



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

KRISTIANY MOREIRA DINIZ

**ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS DE ESPECIAÇÃO DE Cr(III) e  
Cr(VI) E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Cd(II) EXPLORANDO  
ADSORVENTES NANOESTRUTURADOS E MICROSISTEMA  
DE EXTRAÇÃO POR PONTO NUVEM**

---

Londrina  
2017

KRISTIANY MOREIRA DINIZ

**ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS DE ESPECIAÇÃO DE Cr(III) e  
Cr(VI) E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Cd(II) EXPLORANDO  
ADSORVENTES NANOESTRUTURADOS E MICROSISTEMA  
DE EXTRAÇÃO POR PONTO NUVEM**

Tese apresentada ao Programa de Pós graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Dr. César Ricardo Teixeira Tarley

Londrina  
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Diniz, Kristiany Moreira.

Estratégias analíticas de especiação de Cr(III) e Cr(VI) e pré-concentração de Cd(II) explorando adsorventes nanoestruturados e microsistema de extração por ponto nuvem / Kristiany Moreira Diniz. - Londrina, 2017.  
147 f. : il.

Orientador: César Ricardo Teixeira Tarley.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.  
Inclui bibliografia.

1. Química Analítica - Tese. 2. Pré-concentração e Especiação - Tese. 3. Íons metálicos - Tese. 4. Nanopartículas - Tese. I. Tarley, César Ricardo Teixeira. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

KRISTIANY MOREIRA DINIZ

**ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS DE ESPECIAÇÃO DE Cr(III) e Cr(VI) E  
PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Cd(II) EXPLORANDO ADSORVENTES  
NANOESTRUTURADOS E MICROSISTEMA DE EXTRAÇÃO POR  
PONTO NUVEM**

Tese apresentada ao Programa de Pós graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dra. Vanessa Egéa dos Anjos  
Universidade Estadual de Ponta Grossa -  
UEPG

---

Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná -  
UNIOESTE

---

Prof. Dr. Rogério Cesar de Lara Silva  
Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul -  
UEMS

Londrina, 10 de Fevereiro de 2017.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, pela minha vida e a vida da minha família, sobretudo pela sabedoria para desfrutar das oportunidades concedidas ao longo dela.

Agradeço a minha família, especialmente aos meus pais Ines M. Diniz e Expedito F. Diniz, pelo apoio, por me proporcionarem condições para chegar até neste momento, por me transmitirem através de seu exemplo os valores de justiça e honestidade, os quais vou levar para sempre em minha vida e carreira profissional.

Agradeço ao meu orientador César Ricardo Teixeira Tarley, pela orientação e pelo incentivo a iniciar o Doutorado na Universidade Estadual de Londrina, agradeço por compartilhar sua experiência e conhecimento ao longo deste tempo.

Agradeço a Universidade Estadual de Londrina, pelo espaço físico e condições de trabalho, ao Programa de Doutorado Associado em Química UEL/UEPG/UNICENTRO pela oportunidade, e a todos os profissionais da Universidade. Em especial aos laboratórios de multiusuários, Laboratório de pesquisa em filmes finos e materiais (FILMAT-UEL), Laboratório de microscopia eletrônica e microanálise (LMEM-UEL), Laboratório de Espectroscopia (ESPEC-UEL) e Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU- UEPG), e aos colegas de laboratório que contribuíram de diversas formas.

Agradeço a CAPES pela bolsa, e aos demais órgãos de fomento que contribuíram com suprimentos para o laboratório.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que passaram pela minha vida e de alguma forma deixaram uma lição a ser aprendida! OBRIGADA A TODOS!

DINIZ, Kristiany Moreira. **Estratégias analítica de especiação de Cr(III) e Cr(VI) e pré-concentração de Cd(II) explorando adsorventes nanoestruturados e microssistema de extração por ponto nuvem.** 2017. 147f. Tese. Doutorado em Química da Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2017.

## RESUMO

No presente trabalho de tese de doutorado foram desenvolvidos dois métodos analíticos voltados à pré-concentração/especiação redox de Cr(III) e Cr(VI) e pré-concentração de Cd(II). O método de pré-concentração/especiação redox de cromo foi baseado na extração de Cr(VI) em fase sólida magnética dispersiva, utilizando  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  funcionalizado com 2-aminoetil-3-aminobutilmetildimetoxissilano associada à extração ponto nuvem de Cr(III) com a formação do complexo metálico com 4-(2-tiazolilazo) resorcinol e posterior determinação por espectrometria de absorção atômica em chama. No segundo método, foi desenvolvido um sistema de pré-concentração *on-line* de íons cádmio acoplado a espectrometria de absorção atômica com forno tubular e aerossol térmico, empregando o nanocompósito de polivinilpiridina/nanotubos de carbono como material adsorvente. Os materiais adsorventes foram caracterizados por Espectroscopia na região Infravermelho com transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Análise Termogravimétrica, Difração de Raio-X e os parâmetros texturais foram avaliados por meio de isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ . A otimização dos métodos foi realizada de forma univariada e multivariada através de planejamento fatorial de dois níveis e matriz de Doehlert. No trabalho relativo à especiação redox de Cr(III) e Cr(VI), em um único pH (5,00) foi possível discriminar as espécies redox e os respectivos fatores de pré-concentração de 16 e 12 vezes para Cr(VI) e Cr(III) foram obtidos. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram de 1,1 e 3,6  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cr(VI) e 3,2 e 10,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o Cr(III), com linearidades até 100,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cr(VI) ( $r=0,9960$ ) e 200,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cr(III) ( $r= 0,9950$ ). A aplicabilidade foi atestada por meio de análise de amostras de água rendendo valores de recuperação de 91 a 103%. O método de pré-concentração de Cd(II) foi realizado com a percolação de 8,8 mL de solução de cádmio tamponada com tampão  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  0,01  $\text{mol L}^{-1}$  (pH 8,0) a uma vazão de 4,4  $\text{mL min}^{-1}$  através da minicoluna contendo 50 mg do nanocompósito. Foram obtidos limites de detecção e quantificação de 36  $\text{ng L}^{-1}$  e 121  $\text{ng L}^{-1}$ , respectivamente, com linearidade até 600  $\text{ng L}^{-1}$  ( $r= 0,9980$ ). O índice de consumo (IC) foi de 0,45 mL, fator de pré-concentração (FP) de 19,5 vezes e frequência analítica (FA) de 15 amostras  $\text{h}^{-1}$ . O método foi aplicado em amostras de águas, cigarro, chocolate em pó e *Ginko Biloba*, com estudos de adição e recuperação apresentando resultados satisfatórios. A exatidão dos dois métodos foi verificada pela análise de material certificado de referência (DORM-3, proteína de peixe), não apresentando diferença significativa nos valores determinados em relação ao valor certificado.

**Palavras-Chave:** Cromo. Cádmio. Pré-concentração. Especiação. Espectrometria de absorção atômica. TS-FF-AAS.

DINIZ, Kristiany Moreira. **Analytical strategies for speciation of Cr(III) and Cr(VI) and preconcentration of Cd(II) exploiting nanostructured adsorbents and microextraction system by cloud point.** 2017. 147p. Thesis. (Ph.D.in chemistry – with emphasis on analytical chemistry) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2017.

## ABSTRACT

In the present thesis, two analytical methods were developed for preconcentration/redox speciation of Cr(III) and Cr(VI) and preconcentration of Cd(II). The chromium preconcentration/redox speciation method was based on the extraction of Cr(VI) on dispersive magnetic solid phase using amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> associated with the cloud point extraction of Cr(III) with the formation of the metal complex with 4-(2-thiazolylazo)resorcinol and further determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. In the second method, and on-line preconcentration system of cadmium ions coupled with Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry was developed using nanocomposite of polyvinylpyridine/carbon nanotubes as adsorbent material. The adsorbent materials were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive Spectroscopy, Transmission Electron Microscopy, Thermogravimetric Analysis, X-ray diffraction and the textural parameter were evaluated by adsorption/desorption isotherms of N<sub>2</sub>. The optimization of the methods was performed in a univariate and multivariate ways, through factorial design of two levels and Doehlert matrix. In the work related to the redox speciation of Cr(III) and Cr(VI), in a single pH (5.00) it was possible to discriminate the redox species and the respective preconcentration factors of 16 and 12 times for Cr(VI) and Cr(III) were obtained. The limits of detection (LD) and qualification (LQ) were 1.1 and 2.6 µg L<sup>-1</sup> for Cr(VI) and 3.2 and 10.5 µg L<sup>-1</sup> for Cr(III) (r = 0.9950). The applicability was attested by analysis of water samples yielding recovery values of 91 to 103%. The Cd(II) preconcentration method was performed by percolating 8.8mL of buffered cadmium solution with 0.01 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> buffer (pH 8.0) at a flow rate of 4.4 mL min<sup>-1</sup> through the minicolumn containing 50 mg of the nanocomposite. Were obtained LD and LQ of 36 ng L<sup>-1</sup> and 121 ng L<sup>-1</sup>, respectively with linearity up to 600 ng L<sup>-1</sup> (r = 0.9980). The consumption index (IC) was 0.45 mL, preconcentration factor (FP) of 19.5 times and analytical frequency (FA) of 15 sample h<sup>-1</sup>. The method was applied in sample of water, cigarette, chocolate powder and *Ginkgo Biloba*, with studies of addition and recovery. The accuracy of the method was also checked by the analysis of certified reference material fish protein DORM-3.

**Key Words:** Chromium. Cadmium. Pre-concentration. Speciation. Atomic absorption spectrometry. TS-FF-AAS.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AIBN	2,2'-azobis-isobutironitrila
AAMDMS	2-aminoetil-3-aminobutilmetildimetoxissilano
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
BJH	Brunauer-Emmentt-Teller
CPE	Extração Ponto Nuvem (do inglês Cloud Point Extration)
DLLME	Microextração Líquido-Líquido dispersiva (do inglês Dispersive Liquid-Liquid Microextraction)
EC	Eficiência de Consumo
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva (do inglês Energy Dispersive Spectrometry)
EPA	Environmental Protection Agency, USA
FA	Frequência Analítica
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (do inglês, <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> )
FIA	Análise por Injeção em Fluxo (do inglês, <i>Flow Injection Analysis</i> )
FP	Fator de Pré-concentração
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês Fourier Transform Infrared)
GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (do inglês, <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> )
IC	Índice de Consumo
ICP OES	Espectrometria de Emissão Atômica por plasma acoplado indutivamente (do inglês Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectrometry)
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> )
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão

MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (do inglês multi walled carbon nanotube)
NTC	Nanotubo de carbono
OMS	Organização Mundial da Saúde (do inglês WHO- World Healthy Organization)
TAR	4,2- Tiazolilazo resorcinol
TGA	Análise Termogravimétrica
SWCNT	Nanotubos de carbono de camadas simples (do inglês single walled carbon nanotube)
VP	Vazão de pré-concentração

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Distribuição das espécies de Cr(VI) (a) e Cr(III) (b) em função do pH.....	24
<b>Figura 2.</b>	Distribuição das espécies de cádmio em relação o pH.....	25
<b>Figura 3.</b>	Representação da montagem do sistema de TS-FF-AAS .....	28
<b>Figura 4.</b>	Procedimento de microextração líquido-líquido dispersiva .....	32
<b>Figura 5.</b>	Procedimento da extração ponto nuvem.....	33
<b>Figura 6.</b>	Representação do processo de extração em fase sólida, F, grupo funcional; TE, elemento traço; MS, solvente na matriz; MI, íons na matriz; ML, matriz ligante; ES, solvente de eluição .....	34
<b>Figura 7.</b>	Diferentes modalidades de micro extração em fase sólida: (A) Fibra; (B) Tubo; (C) filme fino; (D) Magnética; (E) Ponteira; (F) barra de agitação .....	35
<b>Figura 8.</b>	Representação esquemática do uso de partículas magnéticas em DMSPE .....	37
<b>Figura 9.</b>	Esquema da hidrólise e condensação no processo sol-gel.....	44
<b>Figura 10.</b>	Esquema da formação de sílica mesoporosa .....	45
<b>Figura 11.</b>	Formas de organização em que se encontram os materiais de carbono: (a) Grafeno; (B) SWCNT; (C) MWCNT .....	47
<b>Figura 12.</b>	Representação da polimerização in situ de um nanocompósito .....	50
<b>Figura 13.</b>	Distribuição dos pontos experimentais codificados da matriz Doehlert.....	54
<b>Figura 1.1</b>	Síntese do óxido de ferro .....	76
<b>Figura 1.2</b>	Síntese do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> recoberto com SiO <sub>2</sub> .....	76
<b>Figura 1.3</b>	Funcionalização das nanopartículas do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	77
<b>Figura 1.4</b>	Esquema da síntese das partículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> -amino funcionalizadas .....	77
<b>Figura 1.5</b>	Sistema de pré-concentração sequencial das espécies de Cr(III) e Cr(VI) .....	79
<b>Figura 1.6</b>	Espectro de Infravermelho das etapas de síntese das nanopartículas.....	81
<b>Figura 1.7</b>	Difratogramas de Raio-X das etapas de síntese das nanopartículas .....	81

<b>Figura 1.8</b>	Micrografias eletrônicas de transmissão das nanopartículas de (a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> e (c) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> amino funcionalizadas .....	83
<b>Figura 1.9</b>	Micrografias eletrônicas de varredura das nanopartículas de (a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> e (c) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> amino funcionalizada .....	84
<b>Figura 1.10</b>	Imagens de EDS das nanopartículas de (a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> e (b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> amino funcionalizadas.....	84
<b>Figura 1.11</b>	Estudo do pH de adsorção de Cr(VI) e Cr(III) utilizando as nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> amino funcionalizadas.....	85
<b>Figura 1.12</b>	Estudo do pH de adsorção de Cr(VI) e Cr(III) utilizando a extração ponto nuvem.....	86
<b>Figura 1.13</b>	Diagrama de pareto dos efeitos para a pré-concentração de Cr(III).....	89
<b>Figura 1.14</b>	Superfície de resposta obtida para pré-concentração de Cr(III).....	91
<b>Figura 1.15</b>	Diagrama de Pareto dos efeitos para a pré-concentração do Cr(VI).....	93
<b>Figura 1.16</b>	Estudo univariado do tempo de pré-concentração de Cr(VI) .....	94
<b>Figura 1.17</b>	Estudo univariado do tempo de eluição de Cr(VI).....	94
<b>Figura 1.18</b>	Pré-concentração e especiação de Cr(III) e Cr(VI) em sistema individual e binário .....	95
<b>Figura 1.19</b>	Porcentagens de íons interferentes no sistema de pré-concentração de Cr(III) e Cr(VI) .....	98
<b>Figura 1.20</b>	Curvas analíticas com a etapa de pré-concentração de Cr(III) e Cr(VI).....	99
<b>Figura 1.21</b>	Curvas analíticas sem a etapa de pré-concentração de Cr(III) e Cr(VI).....	100
<b>Figura 2.1</b>	Medidas dos acessórios do sistema de pré-concentração de Cd(II) (a) Suporte tubo de níquel; (b) forno tubular de níquel; (c) capilar cerâmico e (d) minicoluna.....	116
<b>Figura 2.2</b>	Esquema da síntese do nanocompósito de MWCNT com polivinilpiridina.....	119

<b>Figura 2.3.</b>	Sistema de pré-concentração de íons Cd(II) no nanocompósito MWCNT-polivinilpiridina. (A): amostra; (E): eluente; (B): bomba peristáltica; (I): injetor; (C): minicoluna; (D):descarte. ....	120
<b>Figura 2.4</b>	Espectro de infravermelho dos nanotubos de carbono com as etapas de oxidação e funcionalização.....	122
<b>Figura 2.5</b>	Espectro de infravermelho do nanocompósito de MWCNT-polivinilpiridina, monômero orgânico 4-vinilpiridina e do polímero de polivinilpiridina .....	122
<b>Figura 2.6</b>	Microscopia eletrônica de varredura (a) MWCNT in natura; (b) MWCNT-oxidado; (c) MWCNT-VTMS.....	123
<b>Figura 2.7</b>	Microscopia eletrônica de varredura (a) nanocompósito MWCNT-Polivinilpiridina; (b) polímero Polivinilpiridina; (c) TEM do MWCNT-Polivinilpiridina.....	124
<b>Figura 2.8</b>	Isoterma de adsorção e dessorção do nanocompósito de MWCNT-polivinilpiridina .....	126
<b>Figura 2.9</b>	Tipos de isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> .....	126
<b>Figura 2.10</b>	Curva da análise termogravimétrica (a) (TG) e (b) (DTG) das etapas do nanocompósito .....	128
<b>Figura 2.11</b>	Pré-concentração de Cd(II) em função do Ph .....	129
<b>Figura 2.12</b>	Curva do pH <sub>pcz</sub> para o nanocompósito MWCNT-polivinilpiridina.....	130
<b>Figura 2.13</b>	Avaliação da influência do tipo de tampão na pré-concentração de Cd(II).....	131
<b>Figura 2.14</b>	Avaliação da concentração do tampão na pré-concentração de Cd(II).....	132
<b>Figura 2.15</b>	Influência da vazão de pré-concentração para íons Cd(II) .....	133
<b>Figura 2.16</b>	Curva de exaustão/ruptura para o nanocompósito de MWCNT-polivinilpiridina.....	134
<b>Figura 2.17</b>	Comparação das curvas analíticas dos materiais.....	136
<b>Figura 2.18</b>	Comparação das curvas analíticas sem pré-concentrar para o Cádmiio utilizando FAAS e TS-FF-AAS.....	137

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Exemplos de trabalhos publicados para a especiação de cromo com diferentes meios de detecção .....	38
<b>Tabela 2.</b>	Exemplos de trabalhos publicados para a pré-concentração de cádmio utilizando extração em fase sólida (SPE) .....	39
<b>Tabela 1.1.</b>	Características texturais das nano partículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> amino funcionalizadas .....	82
<b>Tabela 1.2.</b>	Fatores e ensaios do planejamento fatorial completo 2 <sup>4</sup> para o procedimento de CPE para a extração de Cr(III) .....	87
<b>Tabela 1.3.</b>	Matriz de Doehlert utilizada na otimização da concentração do surfactante e da concentração do ligante em CPE na extração do Cr(III).....	90
<b>Tabela 1.4.</b>	ANOVA obtida para o modelo quadrático gerado pela matriz de Doehlert .....	90
<b>Tabela 1.5.</b>	Fatores e ensaios do planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> para DMSPE para a extração de Cr(VI) .....	92
<b>Tabela 1.6</b>	Níveis de concentrações de íons interferentes .....	96
<b>Tabela 1.7</b>	Comparação de métodos de pré-concentração/especiação de cromo por FAAS .....	101
<b>Tabela 1.8</b>	Aplicação do método em material certificado de referência.....	102
<b>Tabela 1.9</b>	Aplicação do método na determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras de águas .....	103
<b>Tabela 2.1</b>	Características texturais dos materiais obtidos.....	125
<b>Tabela 2.2</b>	Avaliação da influência de íons concomitantes presentes em solução .....	135
<b>Tabela 2.3</b>	Comparação do método proposto para a pré-concentração de Cd(II) com outros presentes na literatura utilizando a determinação por TS-FF-AAS.....	138
<b>Tabela 2.4</b>	Aplicação do método na determinação de Cd(II) em amostras de águas .....	139
<b>Tabela 2.5</b>	Aplicação do método na determinação de Cd(II) em amostras sólidas.....	140

## INTRODUÇÃO GERAL

A contaminação ambiental por elementos tóxicos com propriedades carcinogênicas tem sido de grande preocupação; elementos como cromo e cádmio são substancialmente agravantes devido às suas propriedades não biodegradáveis, elevada solubilidade e o seu forte potencial de acumulação em organismos vivos. O monitoramento em matrizes complexas de interesse alimentício e ambiental tem se tornado um desafio no que diz respeito à análise química, pois apesar de alguns elementos apresentarem essencialidade, em altas concentrações podem causar efeitos tóxicos. Pesquisas têm se concentrado na determinação das espécies destes elementos, que tem seu uso industrial amplamente difundido, e apesar deste benefício, a forma na qual se encontram e o seu nível de concentração determinam sua toxicidade (MAHMOUD *et al.*, 2010; ORAL *et al.*, 2011).

A importância do cromo se dá por sua utilização na indústria, podendo ser encontrado em águas na forma de Cr(III) considerado um elemento vital, no seu estado hexavalente apresenta propriedades tóxicas, dadas a partir do seu potencial oxidativo (LÓPEZ-GARCÍA *et al.*, 2013). Alguns órgãos de regulamentação ambiental estabeleceram quantidades máximas permitidas para efluentes lançados em corpos aquáticos e água potável, como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 1,0 e 0,1 mg L<sup>-1</sup> para o Cr(III) e Cr(VI), respectivamente, em efluentes (CONAMA, 2011). A agência de proteção do meio ambiente dos Estados Unidos (US EPA) estabelece a concentração máxima de cromo total de 0,1 mg L<sup>-1</sup> em água potável, ao passo que a Organização Mundial da Saúde (WHO) preconiza um máximo de até 0,05 mg L<sup>-1</sup> (WHO, 2003), também em água potável. Zou, em 2008, aponta para valores próximos a 50 µg L<sup>-1</sup> para Cr(VI) em água potável, que podem ser considerados elevados quanto ao risco cancerígeno apresentado pela espécie de cromo hexavalente (ZOU *et al.*, 2008).

A exposição ao cádmio pode ser proveniente da fumaça de cigarro e da ingestão de alimentos contaminados por absorção com fertilizantes, não sendo considerado essencial à vida humana, onde se acumula principalmente nos rins, podendo causar a disfunção deste órgão (FERREIRA *et al.*, 2007). Diante destes problemas, órgãos regulamentadores brasileiros e de outros países estabeleceram alguns limites para o cádmio na forma total considerados seguros para água e alimentos. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece o limite máximo

permitido em água doce de classe 1 (salinidade inferior a 0,5%) a quantidade de 0,001 mg L<sup>-1</sup> de cádmio total e em águas salinas (salinidade 0,5 a 30%) e salobras (salinidade igual ou superior a 30%) de classe 1 a quantidade de até 0,005 mg L<sup>-1</sup>. A CETESB (Companhia de Tecnologia em Saneamento Ambiental) estabelece o limite máximo permitido em águas subterrâneas, doces e salinas de classe 1 de até 0,005 mg L<sup>-1</sup> (CETESB, 2011). A ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) permite o beneficiamento de água mineral envasada e gelo com até 0,003 mg L<sup>-1</sup> de cádmio total e a produção de alimentos infantis e para lactantes com 0,01 mg Kg<sup>-1</sup> (ANVISA, 2005). Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) preconiza o limite em águas também de 0,005 mg L<sup>-1</sup>, e a Organização Mundial da Saúde (WHO) indica a ingestão diária inferior a 0,002 mg em água potável e até 0,003 µg em alimentos (WHO, 2011).

As técnicas espectroanalíticas são comumente utilizadas para a determinação destes elementos envolvendo limites de detecção e seletividade satisfatórios, como Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e a Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) (FERREIRA *et al.*, 2007). As técnicas de absorção atômica, tais como Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), e de modo especial a Espectrometria de absorção atômica chama (FAAS), exibem grande aplicabilidade para a determinação de cromo e cádmio com baixa interferência espectral, simplicidade de operação e rapidez nas determinações. Além disso, o uso desta técnica permite a hifenização com técnicas de aprisionamento de íons, oportunizando o incremento no sinal analítico de até uma ordem de grandeza, sem custos adicionais elevados a técnica. Este sistema pode ser aplicado com grande eficiência na determinação principalmente de Cd, e permite ainda o uso de sistemas de análise em fluxo com eluição *on-line* promovendo alta frequência analítica. O uso desta técnica associada a métodos de pré-concentração e especiação fornece limites de detecção  $\leq \mu\text{g L}^{-1}$  e viabiliza a análise de amostras de diferentes matrizes (WEN *et al.*, 2009; GÁSPÁR e BERNDT, 2000). É oportuno mencionar que apesar de ser bastante empregadas para determinação de íons metálicos, as técnicas espectroanalíticas supracitadas não permitem efetuar a especiação química redox, indicando que etapas prévias de separação são fundamentais para tornar a análise do ponto de vista de especiação viável.

O uso de técnicas voltamétricas também pode ser feito para a determinação destes elementos; entre as aplicações pode-se citar o uso de eletrodos de mercúrio, os quais nestas técnicas permite a detectabilidade tanto para cromo, como para cádmio, no entanto a formação de amálgama em sua superfície conduz à grande toxicidade, restringido seu uso em alguns sistemas (AFKHAMI, *et al.*, 2013). As técnicas baseadas em voltametria de redissolução também podem ser utilizadas para minimizar estes inconvenientes. Para estes processos, eletrodos a base de carbono e pastas modificadas de nanotubos de carbono, *black carbon*, grafite, e materiais poliméricos, são usualmente empregados. Estes últimos eletrodos mencionados demonstram grande eficiência para a determinação de diversas espécies, apesar disto, demandam maior tempo de preparo e interferências podem ocorrer durante as determinações. Essas interferências são decorrentes da adsorção destes íons na sua superfície, causando a passivação do analito no eletrodo, exigindo o preparo diário destas pastas para manter a reprodutibilidade (INJANG, *et al.*, 2010; HWANG, *et al.*, 2008). Em relação à especiação química redox por técnicas voltamétricas, sabe-se que os potenciais de oxidação e redução de cada espécie de um mesmo elemento podem estar muito próximos, causando dificuldades na identificação. Em situações onde os potenciais redox possuem acentuada diferença, é possível determinar uma espécie, geralmente aquela com menor número de oxidação. A determinação da espécie com maior número de oxidação é feita por diferença da quantidade total das espécies redox, posterior a um processo de redução da amostra, o que pode causar erros e contaminação (SADEGHI e GARMROODI, 2013).

Considerando que o cromo e o cádmio podem estar presentes em diversas matrizes em concentrações baixas, usualmente inferiores aos limites máximos preconizados pelos órgãos reguladores, métodos de pré-concentração de cádmio e pré-concentração/especiação redox de cromo são reportados na literatura. Para a pré-concentração e especiação destes elementos são empregados métodos baseados em coprecipitação, troca iônica, extração por ponto nuvem (CPE), extração de membrana (ME), extração líquido-líquido (LLE) e suas miniaturizações, como a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) e a microextração com gota única (SDME), a extração em fase sólida (SPE) e suas miniaturizações como a extração em fase sólida magnética dispersiva (DMSPE), entre outras modalidades. A CPE apresenta vantagens sobre extração líquido-líquido convencional realizada com

grandes volumes de solventes orgânicos. Além disso, tanto SPE, CPE e DMSPE são exemplos de métodos miniaturizados, de fácil operação, rápidos e não requerem instrumentos sofisticados para sua implementação (ZHU *et al.*, 2002).

Outro aspecto que deve ser mencionado, está relacionado com os métodos aplicados à pré-concentração e especiação química de Cr(VI) e Cr(III), comumente encontrados na literatura, os quais são baseados na extração seletiva de uma das espécies, seguido de etapas de oxidação ou redução, e/ou alteração do pH, para a determinação da outra espécie desejada. Estes procedimentos são morosos e podem ocasionar erros na quantificação das espécies subsequentes, assim métodos que façam a determinação de diferentes espécies sequencialmente apresentam características interessantes no ponto de vista analítico (TARLEY *et al.* 2012). Embora a determinação sequencial das espécies se mostre interessante, ainda há poucos relatos científicos envolvendo a combinação sequencial de métodos para a especiação de Cr(III) e Cr(VI) no mesmo pH da amostra, sem estas etapas de oxidação ou redução. No que se refere à pré-concentração seletiva de cádmio, sistemas de extração em fase sólida são comumente encontrados, com diversos adsorventes incluindo resinas de troca iônica como Amberlite XAD-2 e Amberlite XAD-16, materiais naturais e resíduos de agroindústrias, como cascas e bagaços de vegetais e sílicas modificadas. Estes materiais não apresentam seletividade ao cádmio, sendo necessário o uso de agentes complexantes durante a extração e solventes orgânicos para eluir, provocando grande consumo de reagentes e geração de resíduos tóxicos (FERREIRA *et al.*, 2007). Assim, o uso de adsorventes contendo grupos funcionais seletivos para superar esta etapa torna-se de grande importância nestes sistemas.

Neste sentido, o aprimoramento de métodos baseados em extração em fase sólida apresenta benefícios inerentes a sua utilização, tais como alto fator de enriquecimento e seletividade. Desta forma, a escolha do sorvente sólido é fundamental para se obter alta performance analítica. A extração em fase sólida dispersiva magnética, por exemplo, possui vantagens, como o uso de materiais em escalas nanométricas, garantindo boa dispersão em meio aquoso, rápida e eficaz extração dos analitos e possibilidade de se trabalhar com fases sólidas mesoporosas com desempenho satisfatório, promovendo a interação com toda a dimensão do sorvente (ABOUFAZELI *et al.*, 2013; GIAKISIKLI, G.; ANTHEMIDIS, 2013). Ademais, a síntese de

nanopartículas magnéticas pode ser feita de forma simples em escala laboratorial por meio da precipitação do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , seguido do recobrimento com organosilanos, os quais diminuem a aglomeração e aumentam a estabilidade química destes materiais, facilitando a ligação com grupos funcionais seletivos para o analito de interesse (BENDICHO, BENDICHO-LAVILLA e LAVILLA, 2016).

Nanomateriais podem ser explorados em química analítica ampliando a visão de métodos de extração em fase sólida comumente conhecidos, caracterizando alternativas de alto rendimento de extração. Neste contexto, uma outra abordagem destes materiais consiste na síntese de polímeros suportados em matrizes de nanotubos de carbono e sílica (KIM *et al.*, 2009), e tem apresentado vantagens no preparo de novos adsorventes, devido à dispersão do polímero nesta matriz com grande área superficial, diferente dos polímeros sintetizados pelo método de “*bulk*”, os quais formam grandes blocos irregulares; estas vantagens incluem principalmente a facilidade de transferência de massa do analito de interesse em todo o volume do material, devido à sua estratégia de síntese favorecer a distribuição uniforme destes materiais na ampla área superficial da matriz. Contudo, as propriedades adsorptivas destes materiais dependem da presença de grupos funcionais específicos e da facilidade de dispersão em meio aquoso. Assim, nanocompósitos baseados em CNTs e polímeros com propriedades quelantes mostram-se uma estratégia analítica promissora para promover maior acessibilidade e rápida cinética de adsorção do analito aos sítios de interesse (SILVA *et al.*, 2012; GHADIMI *et al.*, 2013).

Mediante o exposto, os trabalhos apresentados em dois capítulos nesta tese abordam, inicialmente, o desenvolvimento de um método de pré-concentração e especiação redox não cromatográfico para cromo; no primeiro capítulo, aborda-se a extração do Cr(VI) por DMSPE a partir de uma solução binária em único pH com nanopartículas mesoporosas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  amino funcionalizadas. Após a extração, o sobrenadante contendo os íons de Cr(III) pode ser pré-concentrado seletivamente no mesmo pH por CPE na forma de complexo metálico com 4-(2-tiazolilazo) resorcinol (TAR). O segundo capítulo contempla a síntese e aplicação analítica nanocompósito de MWCNT com polivinilpiridina utilizado na pré-concentração seletiva de Cd(II) com determinação por TS-FF-AAS, incluindo o uso de sistema de análise de injeção em fluxo (FIA), garantindo ao sistema além de grande detectabilidade, alta frequência analítica e baixo custo.

## REFERÊNCIAS

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Consulta Pública nº 209, de 20 de junho de 2016. RDC nº 61, de 3 de fevereiro de 2016. <Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2862128/\(1\)CP+209-2016+-+Proposta+de+norma+em+discuss%C3%A3o.pdf/fbb4af9d-c374-4595-8d6e-097c11d870e1](http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2862128/(1)CP+209-2016+-+Proposta+de+norma+em+discuss%C3%A3o.pdf/fbb4af9d-c374-4595-8d6e-097c11d870e1)>

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **RDC nº 274, de 22 de setembro de 2005**. <Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC\\_274\\_2005.pdf/19d98e61-fa3b-41df-9342-67e0167bf550](http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC_274_2005.pdf/19d98e61-fa3b-41df-9342-67e0167bf550)>

AFKHAMI, Abbas; GHAEDI, Hamed; MADRAKIAN, Tayyeb; REZAEIVALA, Majid. Highly sensitive simultaneous electrochemical determination of trace amounts of Pb(II) and Cd(II) using a carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes and a newly synthesized Schiff base. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 377– 386, 2013.

ABOUFAZELI, Forouzan; ZHAD, Hamid Reza Lotfi Z.; SADEGHI, Omid; KARIMI, Mohammad; NAJAFI, Ezzatollah. Novel ion imprinted polymer magnetic mesoporous silica nano-particles for selective separation and determination of lead ions in food samples. **Food Chemistry**, v.141, p. 3459–3465, 2013.

BENDICHO, C.; BENDICHO-LAVILLA, C.; LAVILLA, I. Nanoparticle-assisted chemical speciation of trace elements. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 77, p. 109–121, 2016.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Portaria 2914/2011**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cadmio.pdf>>

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE RESOLUÇÃO No 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. <Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE RESOLUÇÃO No 430, DE 13 DE MAIO DE 2011. Complemento da resolução 357/2005. <Disponível em: [http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol\\_lanceflue\\_30e31mar11.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf)>

FERREIRA, S. L. C. et al. Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v.145, p. 358–367, 2007

GÁSPÁR, Attila; BERNDT, Harald. Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) - a simple method for trace element determination with microsamples in the µg/L concentration range. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, p. 587- 597, 2000.

GHADIMI, Hanieh; TEHRANI, Ramin M.A.; SALHIN, Abdussalam; ALI, Mohamed; MOHAMED, Norita; GHANI, Sulaiman Ab. Sensitive voltammetric determination of paracetamol by poly (4-vinylpyridine)/multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. **Analytica Chimica Acta**, 765, 70–76, 2013.

GIAKISIKLI, G.; ANTHEMIDIS, A.N. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review. **Analytical Chimica Acta**, v. 789, p. 1-16, 2013.

HWANG, Gil Ho; HAN, Won Kyu; PARK, Joon Shik; KANG Sung Goon. Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using abismuth-modified carbon nanotube electrode. **Talanta**, v. 76, p. 301–308, 2008.

INJANG, Uthaitip; NOYROD, Peeyanun; SIANGPROH, Weena; DUNGCHAI, Wijitar;

MOTOMIZU, Shoji; CHAILAPAKUL, Orawon. Determination of trace heavy metals in herbs by sequential injection analysis-anodic stripping voltammetry using screen-printed carbon nanotubes electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 668, p. 54–60, 2010.

KIM, Myunghun; HONG, Jinho; HONG, Chang Kook; SHIM, Sang Eun. Preparation of silica-layered multi-walled carbon nanotubes activated by grafting of poly(4-vinylpyridine). **Synthetic Metals**, v. 159, p. 62–68, 2009.

LÓPEZ-GARCÍA, Ignacio; BRICEÑO, Marisol; VICENTE-MARTÍNEZ, Yesica, HERNÁNDEZ-CÓRDOBA. Ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction for the speciation of traces of chromium using electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v.115, p. 66–171, 2013.

MAHMOUD, Mohamed E.; HAFEZ, Osama F.; ALREFAAY, Ahmed; OSMAN, Maher M. Performance evaluation of hybrid inorganic/organic adsorbents in removal and preconcentration of heavy metals from drinking and industrial waste water. **Desalination**, v. 253, p. 9–15, 2010.

ORAL, E. V. et al. Preconcentration and determination of copper and cadmium ions with 1,6-bis(2-carboxy aldehyde phenoxy)butane functionalized Amberlite XAD-16 by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous**, v.186, p. 724-730, 2011.

SADEGHI, Susan; GARMROODI, Aziz. A highly sensitive and selective electrochemical sensor for determination of Cr(VI) in the presence of Cr(III) using modified multi-walled carbon nanotubes/querctin screen-printed electrode. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, p. 4972–4977, 2013.

SILVA, Cecília de Carvalho Castro; BREITKREITZ, Márcia Cristina; SANTHIAGO, Murilo; CORRÊA, Cátia Crispilho; KUBOTA, Lauro Tatsuo. Construction of a new functional platform by grafting poly(4-vinylpyridine) in multi-walled carbon nanotubes

for complexing copper ions aiming the amperometric detection of l-cysteine.

**Electrochimica Acta**, 71, 150–158, 2012.

TARLEY, César Ricardo T.; LIMA, Giovana F.; NASCIMENTO, Danielle R.; ASSIS, Allan.R. S.; RIBEIRO, Emerson S.; DINIZ, Kristiany M.; BEZERRA, Marcos, A.; SEGATELLI, Mariana 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.

WEN, Xiaodong; WU, Peng; XU, Kailai; WANG, Junwei; HOU, Xiandeng. On-line precipitation–dissolution in knotted reactor for thermospray flame furnace AAS for determination of ultratrace cadmium. **Microchemical Journal**. v. 91, p.193–196, 2009.

WHO, World Health Organization. Chromium in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality 2003, in: Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva, 1996.

ZHU, Xiashi; HU, Bin; JIANG, Zucheng; WU, Yingliang; XIONG, Song. Speciation of chromium(III) and chromium(VI) by in situ separation and sequential determination with electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.471, p. 121–126, 2002.

ZOU, Ai-Mei; TANG, Xiao-Yan; CHEN, Ming-Li; WANG, Jiang-Hua. Preconcentration and speciation of chromium in a sequential injection system incorporating dual mini-columns coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry.

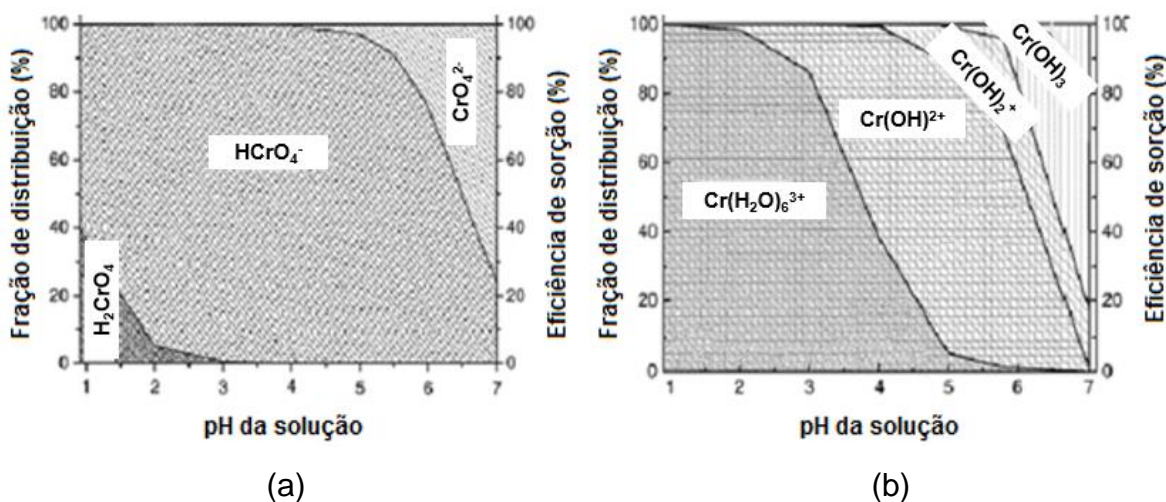
**Spectrochimica Acta Part B**, v.63, p. 607–611, 2008.

## **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 1 CROMO E CÁDMIO

Os elementos cromo e cádmio são de grande importância tecnológica e aplicação industrial. O cromo presente na natureza pode ser proveniente de fontes naturais e atividades humanas, e possui aplicação na indústria metalúrgica e de materiais refratários, na fabricação de corantes têxteis, pigmentos, galvanoplastia e curtimento de couro. Devido à sua ocorrência, inevitavelmente é descarregado no meio ambiente, sendo capaz de entrar na cadeia alimentar a partir da água, do solo e do ar (CHEN *et al.*, 2014). Este elemento pode ser encontrado no ambiente nos estados de oxidação mais estáveis na forma de Cr(III) e Cr(VI). A espécie trivalente em águas, pode estar na forma hidrolisada; esta espécie atua como um micronutriente essencial para os seres humanos associado com várias enzimas para metabolizar açúcares, proteínas e gorduras (SAHAN *et al.*, 2014). A espécie de Cr(VI) podem ser encontradas na forma aniônica como  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , de acordo com o pH do meio (Figura 1). O caráter tóxico do Cr(VI) é originário de sua capacidade oxidante a partir da formação de radicais livres durante a redução de Cr(VI) para Cr(III) no interior das células (SAÇMACI *et al.*, 2012).

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

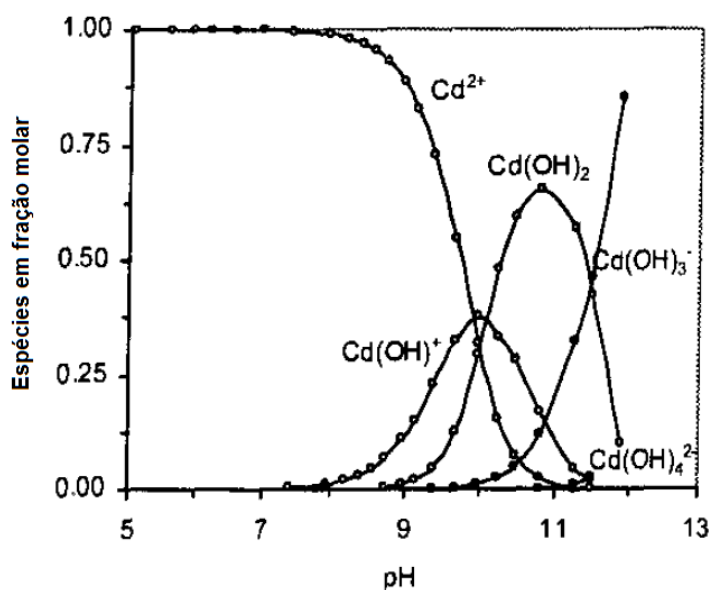


**Fonte:** Adaptado de Zou, et al. 2008 (ZOU, et al., 2008; CORAZZA, 2014)

A importância do cádmio se dá pela produção de baterias níquel-cádmio, pigmentos, fertilizantes, estabilizadores químicos, revestimentos de metais e ligas (ZHAI *et al.*, 2007), e a deposição de resíduos destes produtos são formas

antropogênicas de contaminação do solo, ar e água (MELLO, FERREIRA, SANTELLI, 2000). No ambiente, o cádmio pode estar na forma de  $\text{Cd}^{2+}$  dependendo das condições do meio (Figura 2), e presente, nos alimentos e na água, os quais são as principais fontes humanas de ingestão. A presença do cádmio em matrizes alimentícias decorre da sorção das plantas em solo contaminado e por deposição atmosférica. A ingestão prolongada, mesmo em quantidades baixas, conduz a diversas disfunções no organismo, tais como disfunção renal, irritação gastrointestinal e ataque ao sistema respiratório (AHN *et al*, 2008). Segundo a Agência Internacional de Investigação sobre o Câncer (IARC) (IARC, 1993), o cádmio está entre as espécies mais tóxicas encontradas no ambiente, e pode ser considerado carcinógeno, pois possui a capacidade de ligação com o grupo  $-\text{SH}$  nas proteínas, inibindo-os durante a produção de enzimas (FERREIRA *et al.*, 2007).

**Figura 2.** Distribuição das espécies de cádmio em relação o pH



**Fonte:** Adaptado de Soleimanil, Aghaiel e Gharib, 2008 (SOLEIMANIL, AGHAIEL e GHARIB, 2008).

O cromo e o cádmio são usualmente determinados através de técnicas sensíveis, com limites de detecção satisfatórios, como com a Espectrometria de massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) e Espectrometria de Emissão óptica (ICP OES) (BURHAM, 2009). Embora os limites sejam adequados para a determinação destes elementos, custos envolvidos na rotina de análises tornam-se elevados devido ao alto consumo de gases. Assim, técnicas analíticas relativamente

de mais baixo custo, tais como a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), também têm sido frequentemente utilizadas neste tipo de investigação.

As técnicas de absorção atômica supracitadas exibem grande aplicabilidade para a determinação de cromo e cádmio com baixa interferência espectral, simplicidade de operação e rapidez. No entanto, mesmo com as vantagens mencionadas, com o uso do FAAS, por exemplo, limites de detecção na ordem de  $\text{mg L}^{-1}$  ainda são obtidos, isso decorrente do baixo tempo de permanência dos íons atomizados na chama. Como alternativa para prolongar o tempo de atomização, técnicas que fazem o aprisionamento destes íons em fornos sob a chama garantem maior tempo de permanência durante a detecção, por conseguinte, menores limites de detecção. As melhorias nesta técnica possuem dois principais segmentos: o primeiro consiste em melhorar o transporte e nebulização, conhecido como Espectrometria de absorção atômica com injeção de fluxo na chama (BIFF-AAS) e o segundo o tempo de permanência dos átomos na chama com a Espectrometria de Absorção Atômica com Forno Tubular e Aerossol Térmico (TS-FF-AAS). A diferença principal entre estas duas técnicas está na presença do capilar cerâmico que fica hifenizado ao tubo sob a chama em TS-FF-AAS, formando um gradiente de aerossol, facilitando a nebulização, em BIFF-AAS o jato com a amostras é introduzido na forma líquida e a nebulização ocorre com o impacto com a parede interna do tubo aquecido, esta técnica pode promover um aumento de até duas vezes no sinal analítico (GASPAR e BERNDT, 2002).

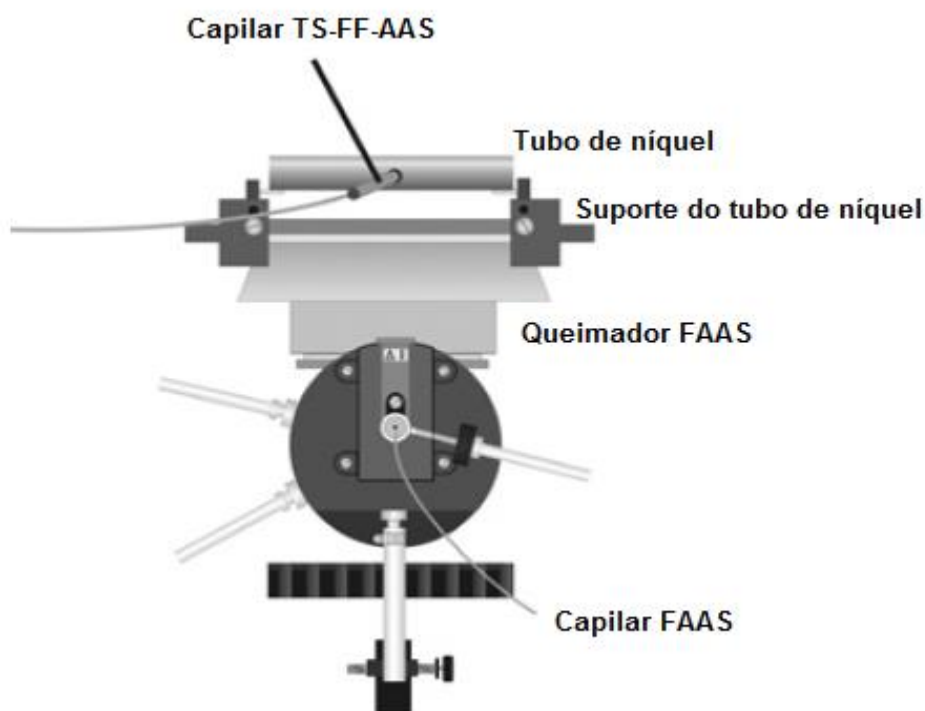
No FAAS, aproximadamente de 5 a 10% do aerossol formado no sistema consegue chegar até a chama e o tempo de permanência dos átomos na chama atinge cerca de 3 a 5 ms. Estes inconvenientes demandam esforços científicos para melhoria da sensibilidade (MELO *et al*, 2000; GASPAR e BERNDT, 2000). O uso do TS-FF-AAS, promove a prolongação do tempo de permanência destes átomos na chama, através do uso de um forno tubular, no qual a solução entra direto no sistema de detecção, sem passar pelo nebulizador (DAVIES e BERNDT, 2003). Nesta técnica, a amostra pode ser introduzida no forno tubular por meio de um capilar de cerâmica, onde o aerossol ou termopulverização (TS) é formado com o gradiente de temperatura ao longo deste capilar, promovendo a inserção total da amostra direto no centro do forno tubular. Esta técnica melhora o limite de detecção e além disso, a completa

introdução da amostra no atomizador favorece o aprisionamento por maior tempo dos átomos na chama (NASCENTES *et al.*, 2005).

A técnica de TS-FF-AAS foi proposta por Bernhat, em 2000 e na Figura 3, apresentam-se os acessórios do sistema, composto pelo forno metálico tubular sobre o queimador do FAAS, ficando sempre alinhado à radiação da lâmpada de cátodo oco, responsável por manter por mais tempo a amostra no caminho óptico e garantir maior sensibilidade. Este forno apresenta pequenos orifícios na parte de baixo para a entrada parcial da chama, e um pequeno orifício central para a entrada da amostra através do capilar cerâmico, sendo a parte principal do sistema responsável pelo aquecimento adequado à atomização bem como à permanência dos íons. Para garantir a resistência e durabilidade deste acessório sob a chama, sua composição pode ser baseada nos elementos níquel, titânio, quartzo e cerâmica não porosa, entretanto os de níquel são usados com mais frequência do que outros materiais devido ao seu custo, eficiência, disponibilidade, vida longa e resistência mecânica (BRANCALION, SABADINI e ARRUDA, 2009).

Além do forno tubular, essencial para o sistema, outros componentes são fundamentais, tais como o capilar cerâmico e o sistema de fluxo. O capilar torna-se responsável pela formação do aerossol térmico ou termo *spray* introduzido direto no centro do forno a um ângulo de 90°. Para a formação do *spray* de forma satisfatória ao longo do capilar, com a ausência da entrada de gotas, as principais características buscadas são a boa relação entre o diâmetro interno pequeno (0,5 mm) e o comprimento do capilar (10 cm) e o controle na vazão do sistema de bombeamento com fluxo constante das amostras líquidas (BEZERRA *et al.*, 2010).

**Figura 3.** Representação da montagem do sistema de TS-FF-AAS



**Fonte:** Adaptado de Brancalion, Sabadini e Arruda (BRANCALION, SABADINI e ARRUDA, 2009)

Bezerra e colaboradores, em 2010, apontam, em sua revisão, o ganho expressivo de duas até cem vezes no limite de detecção de alguns elementos, nomeadamente, Ag, As, Bi, Cd, Cu, Hg, In, Pb, Rb, Sb, Se, Te, Ti e Zn com detecção por TS-FF-AAS comparado com FAAS (BEZERRA *et al.*, 2010). Embora esta técnica permita a determinação de vários elementos, podem-se encontrar com maior frequência na literatura trabalhos envolvendo a determinação de Cd e Pb. Como o trabalho de Miranda *et al.*, em 2012, com a determinação de Cd em amostras de fumaça condensada de cigarro paraguaio, o limite de detecção obtido de 5,8 ng por unidade de cigarro foi comparado com o GFAAS, o qual obteve o limite de 1,5 ng por unidade de cigarro, mostrando a possibilidade de se trabalhar com baixos limites de detecção, muito semelhante a outras técnicas espectroanalíticas muito sensíveis a este elemento (MIRANDA *et al.*, 2012).

No trabalho de Andrade e colaboradores, em 2009, foi desenvolvido um método de pré-concentração de Cd e Pb, usando a extração ponto nuvem com o agente complexante 2-(bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol (Br-PADAP), e a determinação

destes elementos em amostras de tabaco. O fator de pré-concentração foi de 62 e 158, para Cd e Pb, respectivamente, e os limites de detecção atingidos foram de 4,0 e 13  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (ANDRADE, NASCENTES e COSTA *et al.*, 2009). Com este trabalho pode-se notar que no capilar do TS-FF-AAS pode-se hifenar facilmente sistemas de pré-concentração, que serão apresentados na próxima seção, com base em extração em fase sólida *on-line*, por exemplo, obtendo-se métodos com alta frequência analítica, simplicidade de operação, robustez e baixo custo de implementação. O sucesso destes sistemas de pré-concentração consiste no tipo do adsorvente sólido. Desta forma, a escolha do adsorvente é dirigida para os materiais com seletividades adequadas, estabilidade química, elevada área de superfície e baixa resistência à passagem de fluxo (TARLEY *et al.*, 2006)

Mediante ao exposto, cabe ressaltar que mesmo com o uso de técnicas relativamente de baixo custo com modalidades de aprisionamento de íons como TS-FF-AAS, não há detectores específicos que permitem separar as espécies de um mesmo elemento, sendo necessárias etapas de preparo prévio antecedendo a determinação. Desta forma, considerando a importância industrial e tecnológica do cromo e do cádmio, conseqüentemente sua constante presença em efluentes industriais e sua disposição no ambiente com a coexistência de vários outros íons tóxicos, a separação seletiva destes elementos torna-se um grande desafio em pesquisas de química analítica, considerando os limites permitidos pela legislação supracitados. Assim, o desenvolvimento de métodos de pré-concentração e especificação além de possibilitar a separação e seletividade das espécies, transfigura-se uma alternativa a ser investigada para determinação em diferentes matrizes ambientais e alimentícias contendo baixas concentrações.

## **2 MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO E ESPECIAÇÃO**

Conforme mencionado na seção anterior, apesar do desenvolvimento da instrumentação analítica ocorrido nas últimas décadas, a determinação de analitos com baixas concentrações em amostras de diferentes matrizes ainda pode apresentar inconveniências, pois efeitos de matriz podem se fazer presentes e diminuir o desempenho analítico da técnica. Assim, a busca por métodos analíticos de separação e pré-concentração eficientes, de abordagem simples e de baixo custo

para amostras de diferentes interesses têm atraído considerável atenção. A finalidade do uso destes métodos consiste principalmente no aumento da razão analito/matriz e garante maior sensibilidade, menores limites de detecção e viabilidade de análises (FERREIRA *et al.*, 2007). É oportuno mencionar que, em se tratando da especiação de cromo, a implementação dos métodos de pré-concentração não apenas permite incrementar a detectabilidade dos métodos, mas, sobretudo, permite discriminar as espécies redox de cromo. Assim sendo, mesmo para técnicas naturalmente sensíveis como a GFAAS e ICP-MS, a implementação de métodos de pré-concentração e especiação ainda é promissor.

Os métodos frequentemente relatados para cromo e cádmio baseiam-se em diferentes processos, como por exemplo a extração líquido-líquido, extração por ponto nuvem e extração em fase sólida. Estes procedimentos apresentam grande eficácia de retenção e suas miniaturizações bem como seu aprimoramento mostram-se muito promissores para a especiação e pré-concentração de íons em amostras contendo baixas concentrações dos mesmos. A seguir, o princípio básico de alguns destes métodos citados com a aplicação voltada à pré-concentração e especiação redox de cromo e pré-concentração de cádmio será abordado de forma sucinta (FERREIRA *et al.*, 2007).

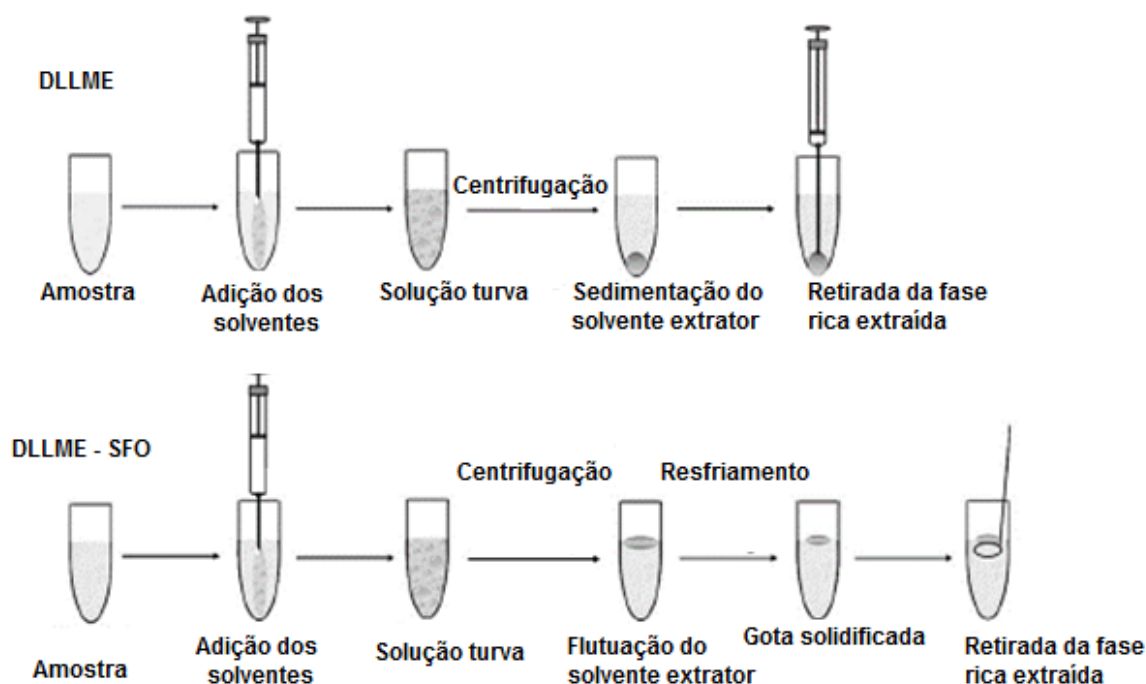
## 2.1 Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido (do inglês, *Liquid-Liquid Extraction-LLE*) pode ser utilizada para a extração de íons e moléculas em diferentes matrizes de amostras. Este método se baseia na extração dos analitos através de dois solventes imiscíveis, na qual o analito de interesse parcialmente solúvel nos dois solventes pode ser separado de sua matriz, geralmente aquosa, com adequada seletividade para a fase do solvente extrator. Embora este tipo de extração apresentar alto fator de pré-concentração, há dificuldades de automação do procedimento, o que o torna lento e moroso. Além disso, o alto consumo de reagentes encarece o processo e gera elevados níveis de resíduos tóxicos, decorrente do uso de solventes orgânicos. Entretanto, em busca de melhorias para este sistema, pesquisas têm sido realizadas partindo do mesmo princípio, com intuito de minimizar a extração, torná-la mais simples e de baixo custo através da miniaturização da ELL como, por exemplo, a

extração com microgota solidificada (SDME) e a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) (REZAEI *et al.*, 2006; ALIZADEH *et al.*, 2013).

A microextração líquido-líquido dispersiva (*Dispersive Liquid-Liquid Microextraction-DLLME*) fundamenta-se na miniaturização da extração líquido-líquido (ELL). Este método foi proposto por Assadi e colaboradores, em 2006, e se baseia na mistura ternária de uma solução aquosa contendo o analito, um solvente extrator e um solvente dispersor (AHMADI *et al.*, 2006; AL-SAIDI e EMARA, 2014). Na Figura 3, pode ser observado que o solvente extrator, ao ser adicionado à solução, não pode ser miscível em meio aquoso e deve apresentar elevada capacidade de extração. O solvente dispersor, por outro lado, precisa ser polar e miscível tanto com o solvente de extração como com a água, de modo a permitir a dispersão das partículas do solvente de extração para a fase aquosa contendo o analito e diminuir a tensão interfacial. A mistura destes dois solventes provoca a turbidez da solução e, por meio do processo de centrifugação, o solvente extrator contendo o analito, também chamado de fase rica, separa-se da solução e pode ser então recolhido para a determinação, a principal diferença da DLLME- SFO (microextração líquido-líquido baseada na solidificação de gotas orgânicas flutuantes) está relacionada com a escolha do solvente extrator que deve apresentar baixa densidade e baixo ponto de fusão, após a etapa de resfriamento, a gota contendo a fase rica pode ser retirada (KOCUROVA, 2012). As principais vantagens da DLLME são a utilização de microlitros de solvente, provocando menos danos ao meio ambiente, menor tempo de extração, como resultado do rápido estado de equilíbrio e o alto fator de enriquecimento devido à elevada relação de fase (ANDRUCH *et al.*, 2012; KHANI *et al.*, 2011).

**Figura 4.** Procedimento de microextração líquido-líquido dispersiva



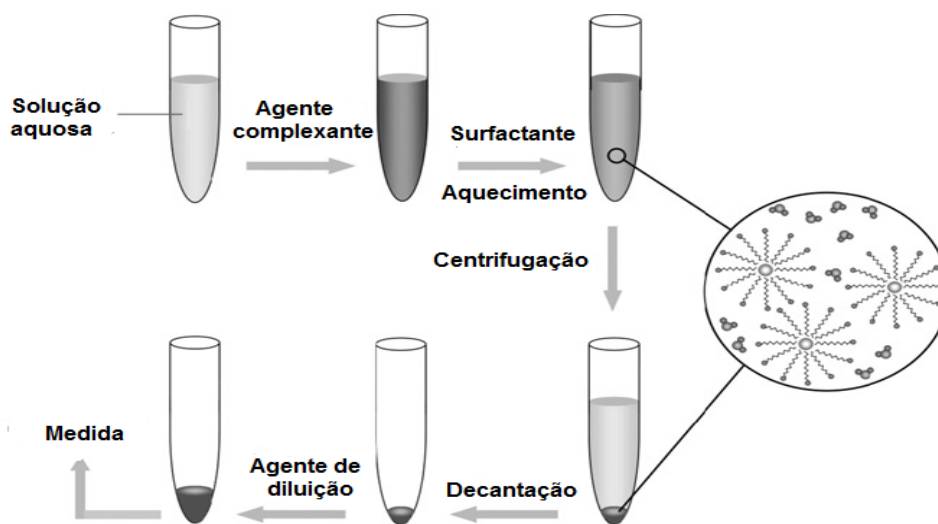
**Fonte:** Adaptado de Zgola-Grzeskowiak e Grzeskowiak, 2011 (ZGOLA-GRZESKOWIAK e GRZESKOWIAK, 2011)

## 2.2 Extração ponto nuvem

A extração por ponto nuvem (do inglês *cloud point extraction-CPE*), quando empregada para a pré-concentração de íons metálicos, usualmente consiste na pré-concentração com a formação de um complexo moderadamente solúvel em água (Figura 5). Esse procedimento oferece conveniência e simplicidade, quando comparado com a ELL, incluindo maiores fatores de extração e pré-concentração, menor custo e menor toxicidade. Com base nas propriedades de agentes tensoativos, as micelas são formadas a partir de moléculas de surfactantes e os analitos são particionados entre a fase aquosa e a fase micelar (REZENDE *et al.*, 2011). Com a CPE, é possível a escolha de um agente complexante ideal para cada analito desejado, favorecendo assim uma maior seletividade. Além disto, a pré-concentração em meio micelar eleva a detectabilidade do método, principalmente quando se empregam medidas espectrofotométricas favorecendo o aumento da absorvidade molar do complexo metálico. Os agentes

complexantes mais comuns na complexação do Cr(III), por exemplo, são 4-(2-benzotiazolilazo)2,2'-bifenildiol; 4-(2-Tiazolilazo)-resorcinol (WUILLLOUD *et al.*, 2003); 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (WANG, 2010); e acetilacetona (SUN e LIANG, 2008).

**Figura 5.** Procedimento da extração por ponto nuvem



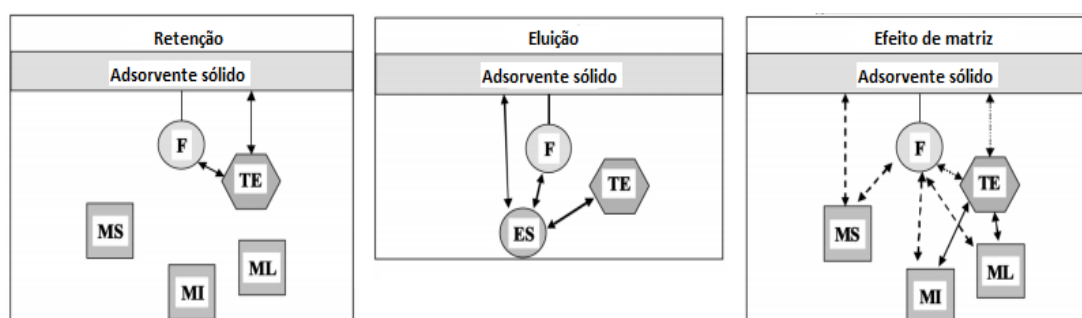
**Fonte:** Adaptado de Pytlakowska, et al., 2013. (PYTLAKOWSKA, et al., 2013).

### 2.3 Extração em fase sólida

A extração em fase sólida (do inglês, *Solid Phase Extraction-SPE*), assim como os outros métodos supracitados, pode ser utilizada para a extração e pré-concentração de íons em baixas concentrações. Na Figura 6, pode-se observar o esquema de como ocorre a extração e os fatores envolvidos no sistema, em que os analitos (TE- elemento traço) são extraídos de um meio aquoso (MS) onde a matriz das amostras (ML) e outros íons (MI), naturalmente presentes, através do contato com o adsorvente sólido e os analitos de interesse podem ficar adsorvidos tanto nos grupos funcionais (F) como na superfície do adsorvente. Em uma segunda etapa, há a eluição do analito (TE) com o solvente (ES) e os íons são determinados. Pode ocorrer o efeito da matriz das amostras, o qual pode interferir na eficiência da extração, assim o preparo adequado da amostra e a escolha do método são parâmetros fundamentais para uma alta capacidade de adsorção. Sabe-se que a extração em fase sólida é o

método mais utilizado em relação à extração líquido-líquido e suas outras modalidades, devido à extração de grande quantidade de elementos traço em ampla faixa de pH, ao número de sorventes naturais e sintéticos disponíveis, ao baixo custo, menor consumo de reagentes, rapidez, facilidade de automação, mecanismos de sorção e desorção cineticamente rápidos e estabilidade e química da fase extratora (SAHAN e SAHIN, 2012).

**Figura 6.** Representação do processo de extração em fase sólida, F, grupo funcional; TE, elemento traço; MS, solvente na matriz; MI, íons na matriz; ML, matriz ligante; ES, solvente de eluição

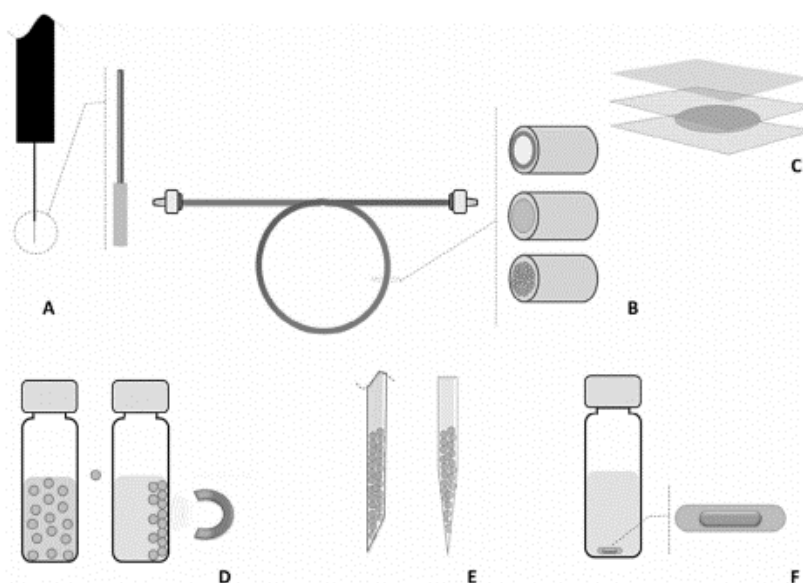


**Fonte:** Adaptado de Camel, 2003 (CAMEL, 2003)

Há um grande número de adsorventes naturais e sintéticos disponíveis para a adsorção de cromo e cádmio, dentre eles alumina, carvão ativado, sílica gel, e materiais rejeitos da indústria alimentícia ricos em celulose como cascas e bagaços (ZELMANOV e SEMIAT, 2013; FERRI e SANGIORGIO, 1996). Estes materiais podem ser empregados em sistemas de batelada e em sistemas automatizados com determinação *on-line* do analito. Neste último caso, usualmente, é feito o emprego de minicolunas, as quais apresentam grande *performance* na pré-concentração de diversos íons, com excelentes resultados, alta capacidade adsortiva e elevada frequência analítica. Considerando os sistemas de injeção em fluxo com minicolunas, devido ao empacotamento, o material adsorvente precisa apresentar características satisfatórias à passagem de fluxo com hidrofobicidade, fácil acesso do analito aos sítios de ligação e alta capacidade adsortiva. Todavia, a fim de ampliar o uso de materiais em fase sólida e miniaturizar o método de extração com baixos volumes de reagentes e menores massas de adsorventes, outras modalidades além das

minicolunas ou cartuchos para a extração em fase sólida são empregadas para a pré-concentração de íons, tais como o uso em filmes finos, extração em ponteira, disposição da fase sólida em barra de agitação e separação magnética, como pode ser observado na Figura 7. Com estes exemplos, pode-se notar que, nestes métodos, a dispersão da fase sólida no meio extrator se configura atraente para elevar os fatores de pré-concentração (SILVA *et al.*, 2015).

**Figura 7.** Diferentes modalidades de micro extração em fase sólida: (A) Fibra; (B) Tubo; (C) filme fino; (D) Magnética; (E) Ponteira; (F) barra de agitação



**Fonte:** Adaptado de Silva *et al.* 2015 (SILVA *et al.*, 2015)

A utilização de partículas magnéticas como fase sólida em DMSPE (do inglês, *Dispersive Magnetic Solid Phase Extraction*) está em constante desenvolvimento, devido as suas propriedades químicas, físicas e a possibilidade de se trabalhar com tamanho nanométrico (1 a 100 nm), o que facilita a maior dispersão em meio aquoso (GENG *et al.*, 2012). Geralmente, essas partículas contêm elementos com características magnéticas, tais como ferro, níquel e cobalto ou seus óxidos com propriedades de atração, quando submetidas a um campo magnético externo, como o de um ímã (SUNDARESAN e RAO, 2009). No processo de DMSPE, Figura 8, ocorre a mistura das partículas magnéticas com a solução contendo o analito e, por meio da vigorosa agitação, espera-se que ele fique adsorvido na superfície do material. Após a adsorção, um ímã pode ser colocado na parede do recipiente para separar estas

partículas contendo o analito adsorvido do restante da solução, e este sobrenadante pode ser descartado. Dessa forma, pequenos volumes de eluente podem ser adicionados neste momento, e quando o ímã for removido da parede, as partículas magnéticas são rapidamente dispersas na solução eluente, após este processo pode ocorrer novamente agitação para facilitar a cinética de dessorção e, com uma nova intervenção do ímã, as partículas são separadas do eluato, o qual é determinado por uma técnica analítica e as partículas podem ser recuperadas e utilizadas em novos ciclos de pré-concentração e eluição com alta estabilidade química.

Em DMSPE, assim como em outras modalidades deste tipo de extração, a seleção da fase sólida com propriedades seletivas consiste na etapa fundamental na elaboração e no desenvolvimento do método analítico. Nestes casos, o material adsorvente precisa apresentar elevada área superficial, sítios de ligação específicos e altamente reativos para o analito, tamanho favorável para a dispersão e baixa à difusão durante o processo de pré-concentração (GIAKISIKLI e ANTHEMIDIS, 2013). As partículas magnéticas baseadas em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como fase sólida magnética ganharam atenção na pesquisa de pré-concentração e especiação devido à sua facilidade de preparo e síntese, bem como a rapidez na separação sob um campo magnético adicional, sobretudo a capacidade de funcionalização com grupos que permitem a interação com analitos específicos, garantindo seletividade na sorção (WU, 2012).

Ainda, nota-se que o emprego de partículas magnéticas tem apresentado resultados bastante promissores, pois a separação entre as fases líquida e sólida pode ser feita com um ímã, sem a necessidade de procedimentos de filtração ou centrifugação das amostras após a extração; rapidez na separação e a eluição com pequenos volumes de reagentes, e não obstante a isso, estes materiais possuem elevada capacidade de reutilização por vários ciclos de análises (GIAKISIKLI e ANTHEMIDIS, 2013; JIANG *et al.*, 2012; FU *et al.*, 2011).

**Figura 8.** Representação do uso de partículas magnéticas em DMSPE



**Fonte:** Adaptado de Giakisiكلي e Anthemidis (GIAKISIKLI e ANTHEMIDIS, 2013)

Na Tabela 1, alguns métodos propostos por diferentes técnicas analíticas para a determinação e especiação de Cr(III) e Cr(VI) estão listados. Com estas abordagens, pode-se notar que foi possível especiar o cromo em diferentes amostras, principalmente de águas, de forma eficiente e com baixos limites de detecção através de métodos tanto de extração em fase sólida, como por métodos de extração líquido-líquido e ponto nuvem, ampliando as possibilidades na escolha do método. No entanto, estes métodos encontrados na literatura abordam a especiação de forma indireta, na qual reações de oxidação ou redução estão envolvidas na determinação das espécies; ademais, os métodos expostos utilizam ligantes auxiliares, os quais podem causar erros devido à diferença de concentração na amostra e tornar o processo lento, provocando erros de determinação. Desta forma, o desenvolvimento de métodos diretos e sequenciais associados visando à especiação para cada uma das espécies individualmente torna-se necessário.

**Tabela 1.** Exemplos de trabalhos publicados para a especiação de cromo com diferentes meios de detecção

Método	LD* ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Deteção	Aplicação	Ref.
Extração Cr(VI) por DLLME e oxidação Cr(III)	Cr(VI):0,002	ETAAS	Águas e amostras de brinquedo	(LÓPEZ-GARCIA, et al., 2013)
Extração de Cr(III) por coprecipitação e redução do Cr(VI)	Cr(III): 1,1	FAAS	Águas	(DURAN, et al., 2011)
Extração de Cr(III) e Cr(VI) por CPE e separação por HPLC	Cr(III): 7,5 Cr(VI): 3,5	HPLC	Sedimento	(WANG, et al., 2010)
Extração de Cr(III) por SPE e redução de Cr(VI)	Cr(III):0,0075	ICP-MS	Folhas de chá	(CHEN, et al., 2014)
Extração Cr(III) por SPE e redução de Cr(VI)	Cr(III): 0,27	FAAS	Águas, efluentes	(DURAN, et al., 2011)
Extração Cr(VI) por DLLME e oxidação do Cr(III)	Cr(III):1,0 Cr(VI): 0,41	FAAS	Águas	(WEN, et al., 2013)
Extração de Cr(VI) por DLLME e determinação do total por alteração do pH	Cr(VI): 0,07 Cr total: 0,08	FAAS	Águas	(HEMMATKHA H, et al., 2009)
Extração de Cr(III) por SPE e alteração pH para Cr(VI)	Cr(III): 0,021 Cr(VI): 0,012	FAAS	Águas	(MOGHIMI, 2013)
Extração Cr(III) por CPE e redução do Cr(VI)	Cr(III): 0,08	FAAS	Águas	(YILDIZ, et al., 2011)
Extração Cr(III) por SPE e redução do Cr(VI)	Cr(III): 0,056	GFAAS	Águas	(GU e ZHU, 2011)

\*LD=Limite de detecção.

Em relação aos métodos de pré-concentração para cádmio encontrados na literatura, envolvem os procedimentos supracitados, mais comumente a SPE, como exposto na Tabela 2, no entanto, pode-se observar que a maioria destes métodos contempla o uso de agentes complexantes para auxiliar na extração e seletividade, sendo necessário o uso de solventes orgânicos para remoção, tornando o processo de mais alto custo e de maior toxicidade; além disso, em sistemas *on-line*, o uso

destes métodos exigiria linhas de passagem de fluxo auxiliares. Com isto, a busca por métodos menos agressivos ao ambiente, sobretudo com alta seletividade, baseados em extração em fase sólida utilizando um adsorvente que permita elevados fatores de pré-concentração sem o uso de agentes complexantes e com alta estabilidade química em ampla faixa de pH são buscados para a extração seletiva de Cd(II).

**Tabela 2.** Exemplos de trabalhos publicados para a pré-concentração de cádmio utilizando extração em fase sólida (SPE)

Adsorvente	LD* ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Deteccção	Aplicação	Ref.
Nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ combinadas surfactante Trinton X-114	0,15	FAAS	Água e solo	(JALBANI e SOYLAK, 2014)
Amberlite XAD-2 modificadas com 2-2-thiazolylazo-5 dimethylaminephenol (TAM)	1,2	FAAS	Materiais certificados	(MELO, <i>et al.</i> , 2000)
Espuma de poliuretano modificada com 2-aminoacetiltiofenol	0,048	FAAS	Folhas de espinafre	(BURHAM, 2009)
Quitosana com agente complexante 8-hidroxiquinolina	0,1	FAAS	Águas	(MARTINS, <i>et al.</i> , 2004)
Quitosana funcionalizada com ácido 2-amino-5-hidroxibenzóico	0,006	ICP-OES	Águas	(SABARUDIN, <i>et al.</i> , 2007)
Nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4$ imobilizadas com difenil carbazona/dodecilsulfato	3,71	FAAS	Águas, tabaco e alimentos	(MIRABI, <i>et al.</i> , 2015)
Sílica funcionalizada com N- (2-aminoetil) -2,3-dihidroxibenzaldimina	0,40	ICP OES	Água e alimentos	(DURDURAN, <i>et al.</i> , 2015)
Zeólita modificada com L-cistina	0,04	FAAS	Água, cigarro e chá preto	(REZVANI e SOLEYMANPOUR, 2016)
Amberlite XAD-1180 impregnada com 2-mercaptobenzotiazol	0,35	FAAS	Águas	(TOKAHOGLU e KARTAL, 2017)
Nanotubos de carbono revestidos com $\text{MnO}_2$	0,0015	ET AAS	Águas	(YANG, <i>et al.</i> , 2011)
MWCNT oxidado	0,010	ET AAS	Urina	(MÉNDEZ, <i>et al.</i> , 2011)

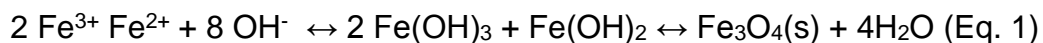
\*LD=Limite de detecccção.

### 3 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES EM PRÉ-CONCENTRAÇÃO E ESPECIAÇÃO DE ÍONS

As partículas com tamanhos próximos a 1 nm desempenham importante função no desenvolvimento da nanociência, devido às suas inerentes propriedades físicas e químicas. Partículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como a magnetita têm sido exploradas em métodos de pré-concentração e especiação, por sua estabilidade química, baixa toxicidade e, principalmente, grande área superficial obtida a partir do seu tamanho. Estes materiais são amplamente explorados na produção de ferrofluidos e aplicações tecnológicas como carregadores de fármacos, nestes casos, para estudos bioquímicos *in vivo* a alta sensibilidade magnética, boa biocompatibilidade e superfície funcional são características necessárias. Além disso, a maioria destas aplicações requer que as nanopartículas sejam quimicamente estáveis, de tamanho uniforme e demonstrem boa dispersão no líquido (JANG e LIM, 2010; SHINKAI, 2002).

As nanopartículas magnéticas mais comuns empregadas em SPE são os óxidos de ferro, as mais estáveis para estes procedimentos são a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e a maghemita ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), equivalente oxidado da magnetita. Para a síntese, vários métodos podem ser usados, tais como o método sol gel, microemulsão, pirólise ou decomposição térmica e coprecipitação, os mais comuns envolvem os dois últimos supracitados, com bom rendimento final, controle uniforme do tamanho das partículas, facilidade de operação em larga escala e rapidez. A decomposição térmica pode ser obtida a partir da decomposição de compostos orgânicos de ferro, tais como oleato de ferro, acetilcetonato de ferro e ferroceno, com propriedades magnéticas e uniformidade consideráveis, no entanto este método pode ser pouco aplicável para a produção em grandes quantidades. Para a coprecipitação, mistura estequiométrica de 2:1 (Fe (III)/Fe (II)) (m/m), obtida a partir de cloretos ou nitratos, sob atmosfera inerte para não ocorrer a oxidação do Fe(II) pelo oxigênio do meio, e a precipitação  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ocorre em meio alcalino com  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  ou  $\text{KOH}$ , com pH entre 8 e 12, em um intervalo de temperatura de 70 e 100°C. A formação do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ocorre quando os cátions de ferro em solução aquosa formam complexos hexacoordenados com a água e sofrem o mecanismo de substituição nucleofílica do hidróxido, com a eliminação de uma molécula de água (GIAKISIKLI e ANTHEMIDIS, 2013; SHINKAI, 2002; AMBASHTA e SILLANPAA, 2010). Apesar deste método ser de extrema eficiência e rendimento, as condições do preparo devem ser rigorosamente avaliadas, para

garantir às partículas características satisfatórias de tamanho e morfologia. A síntese segue a equação 1:



A formação da magnetita ocorre pela cristalização na estrutura espinélio inverso ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ), onde em A os íons apresentam valência (II) e em B valência (III). Os íons de Fe(III) ocupam a posição tetraédrica (T), e na posição octaédrica (O) há a ocupação em proporção igual dos íons de Fe(II) e Fe(III) formando o arranjo cúbico de face centrada com 32  $\text{O}^{2-}$  (GREENWOOD, 1997; SOUZA, 2011). A origem do magnetismo neste óxido está relacionada com a configuração eletrônica, para o Fe(III) a distribuição dos elétrons segundo o princípio da exclusão de Pauli, segue a ordem de  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ , e para o Fe(II)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ , esta configuração no nível d contribui para diferentes momentos magnéticos (CORNEEL e SCHWERTMANN, 2004).

O uso da magnetita em SPE associada a outros materiais, por meio do revestimento da superfície formando materiais de núcleo casca ou do inglês *core shell*, é fundamentalmente necessário para manter as propriedades magnéticas e boa dispersão; além disso, o aumento da estabilidade química e a diminuição do grau de aglomeração destas partículas são melhorados. Entre os materiais usualmente sintetizados no mesmo processo para extração de íons, podem-se citar revestimentos inorgânicos como sílica, alumina e zircônio, e orgânicos como nanotubos de carbono, quitosana, poliacrilamida e tensoativos. Entretanto, estas nanopartículas não são sorventes específicos, o que se torna a principal característica desejável em sistemas de extração. Desta forma, o recobrimento pode ser explorado não apenas no sentido de favorecer a estabilidade química, como também promover a funcionalização da sua superfície de modo a permitir sítios específicos para o analito de interesse, sobretudo alta capacidade de adsorção. O recobrimento com sílica tem se mostrado promissor, por promover uma maior capacidade de adsorção, devido à elevada área superficial, seletividade, que pode ser obtida a partir da inserção de grupos silanos, permite também o controle no diâmetro de poros, favorecendo a troca de massa. Além disso, a sílica permite a funcionalização com diversos grupos orgânicos e inorgânicos

através da silanização e imobilização (GIAKISIKLI e ANTHEMIDIS, 2013; BENDICHO, BENDICHO-LAVILLA e LAVILLA, 2016).

Neste sentido, alguns pesquisadores têm investigado de forma criteriosa estas possibilidades de síntese, e a aplicação em métodos de SPE tem sido satisfatória, rendendo baixos limites de detecção e grande aplicabilidade para diversas matrizes, como o exemplo do grupo de pesquisa de Wang, em 2010, que sintetizaram  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  recoberto com  $\text{SiO}_2$  e funcionalizado com  $\text{NH}_2$  para estudos de adsorção em batelada de  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  e  $\text{Cd(II)}$ . O método de coprecipitação foi usado para a obtenção do óxido de ferro, seguido de sua dispersão e recobrimento com silicato de sódio e posterior funcionalização com grupo amino. Com a caracterização por diversas técnicas de infravermelho, microscopia de transmissão, isothermas de adsorção de  $\text{N}_2$  e difração de raios-X, conseguiram comprovar que todas as etapas da síntese ocorreram de forma satisfatória, e o tamanho obtido do material final foi entre 13 e 18 nm. Como resultados esperados, o material manteve-se estável para adsorção destes metais em ampla faixa de pH de 3 a 7 e com a sua recuperação pode ser usado em até quatro ciclos de adsorção, mantendo suas propriedades originais de magnetismo e capacidade de adsorção (WANG *et al.*, 2010).

Os cientistas Tavengwa, Cukrowska e Chimuka, em 2013, sintetizaram um polímero orgânico de impressão iônica (IIP) para extração seletiva de  $\text{Cr(VI)}$ , baseado nas partículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtidas com a coprecipitação, revestido com o polímero de polivinilpiridina quaternizado na superfície. O cromo foi extraído seletivamente e comparado com o material sem impressão iônica (NIP), em pH 4, e apresentou rápida cinética de adsorção cerca de 40 minutos. O material mostrou alta capacidade adsorptiva de  $6,20 \text{ mg g}^{-1}$  e alta estabilidade com até seis ciclos de adsorção e dessorção (TAVENGWA, CUKROWSKA e CHIMUKA, 2013).

Jiang e colaboradores, em 2013, fizeram a especiação de  $\text{Cr(III)}$  e  $\text{Cr(VI)}$  em nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , funcionalizadas com a molécula de Zincon. Este material foi seletivo para  $\text{Cr(III)}$ , e a concentração de  $\text{Cr(VI)}$  foi determinada por GFAAS a partir da subtração de  $\text{Cr(III)}$  do cromo total adsorvido. A especiação foi feita em pH6, com aplicação em amostras de água e o eluente usado foi o  $\text{HCl } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Os limites de detecção obtidos foram de  $0,016$  e  $0,011 \text{ ng mL}^{-1}$  para  $\text{Cr(III)}$  e  $\text{Cr(VI)}$ , respectivamente. Este trabalho mostra claramente que o uso da DMSPE pode ser facilmente aplicado na análise de especiação para cromo. Ademais, este método fez

o uso da subtração das espécies, assim a combinação com outros métodos poderia ser uma alternativa ao uso desta etapa, que certamente poderia provocar erros na determinação de Cr(VI) (JIANG *et al.*, 2013).

### 3.1 Sílicas mesoporosas funcionalizadas como extratores em fase sólida

Os materiais porosos são de grande interesse na ciência por possuírem a capacidade de difundir os analitos de interesse em todo volume do material. De acordo com a classificação da IUPAC, os sólidos porosos podem ser divididos em três categorias, dependendo do diâmetro de poros. Os microporosos apresentam poros com tamanho inferior a 2 nm, os mesoporos de 2 nm a 50 nm e os macroporosos diâmetros superiores a 50 nm. A preparação de sílicas porosas ocorre a partir de precursores como alcóxidos metálicos de silício, alumínio, titânio e vanádio, os mais comumente encontrados na literatura são o Tetrametoxisilano (TMOS) e Tetraetoxisilano (TEOS) (XIANG *et al.*, 2010; JOHANSSON *et al.*, 2009).

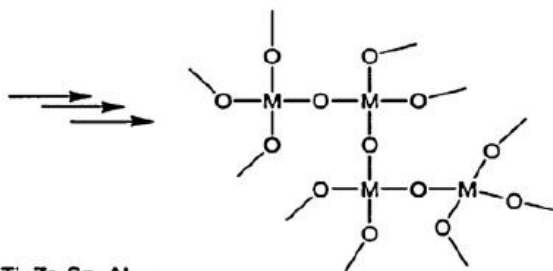
O processo sol-gel, Figura 9, comumente aplicado na síntese destes materiais, favorece o controle no diâmetro dos poros e tamanho das partículas. Este processo se dá inicialmente pela formação do sol, no qual ocorre a dispersão das partículas coloidais com dimensão ente 1 e 100 nm, e gel pode ser definido como a estrutura rígida formada por essas partículas coloidais organizadas. O sol obtido através da reação de hidrólise dos grupos silanos (R-Si-O-Si) leva à formação do grupo silanol (R-Si-OH), polimeriza-se via condensação produzindo um gel, esta transição durante a síntese dá o nome de Sol-gel ao processo, as reações envolvidas seguem o mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular no átomo de silício (SN<sub>2</sub>-Si) com o auxílio de um catalisador ácido ou alcalino. Os catalisadores influenciam fortemente as características finais do material, em meio ácido há a tendência de produção de materiais densos com poros pequenos, enquanto a síntese em meio alcalino produz a liberação de água e de materiais mais porosos, após a secagem deste gel, há a formação do xerogel (ALFAYA e KUBOTA, 2002).

**Figura 9.** Esquema da hidrólise e condensação no processo sol-gel

Hidrólise:



Condensação:

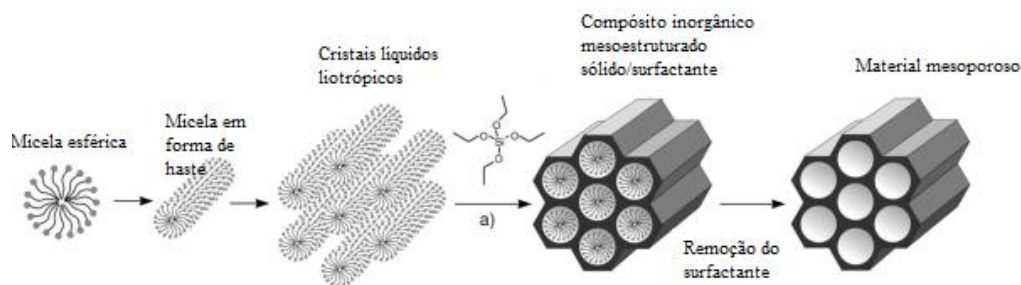


M = Si, Ti, Zr, Sn, Al, ...  
R = Me, Et, <sup>i</sup>Pr, <sup>n</sup>Pr, <sup>n</sup>Bu, <sup>s</sup>Bu, ...

**Fonte:** Adaptado de Kango *et al.*, 2013 (KANGO *et al.*, 2013)

Para auxiliar no controle e na formação de mesoporos durante o processo sol-gel, o emprego de agentes direcionadores de poros tem sido utilizados. Esses agentes podem ser surfactantes, dendrímeros e/ou copolímeros em bloco anfífilicos, que consistem de moléculas volumosas com características polares e apolares e, quando em meio aquoso, formam micelas, em torno das quais ocorre a polimerização da sílica formando uma estrutura mesoporosa, esses agentes então são removidos por calcinação ou extração Soxhlet (ZHAO *et al.*, 1998). A Figura 10 faz a representação esquemática da formação de uma estrutura de sílica com agente direcionador de poros, inicialmente a molécula do tensoativo atinge sua concentração micelar crítica (CMC), a qual se restringe à particularidade de cada surfactante escolhido, com a organização micelar altamente definida, estas micelas se agrupam em cristais líquidos, ao ocorrer o processo de hidrólise e condensação da sílica, que por sua vez polimeriza ao redor destes cristais perfeitos. Após a secagem do material final obtido, o tensoativo usado pode ser removido e o material permanece com o modelo de poros (HOFFMANN *et al.*, 2006).

**Figura 10.** Esquema da formação de sílica mesoporosa



**Fonte:** Adaptado de Hoffmann, 2006 (HOFFMANN *et al.*, 2006)

O tamanho dos poros pode ser definido através do tamanho do modelo formado com o surfactante como, por exemplo, as patentes comerciais de sílicas, de *SBA-15* (Santa Barbara Amorphous) e *MCM-41* (Mobil Composition of Matter No. 41), que utilizam copolímeros triblocos, tais como poli(óxido de alquilenos), poli(óxido de etileno) (PEO), poli(óxido de propileno) (PPO), entre outros; a primeira apresenta tamanho médio de poros em torno de 6,0 nm e a segunda poros 4,6 nm, ambas com áreas superficiais de até 800 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (WANG *et al.*, 2010; LAM, YEUNG e MCKAY, 2006).

Neste sentido, estes materiais podem ser utilizados em processos de adsorção, bem como em métodos de pré-concentração e especiação de íons, justificados por suas relevantes propriedades e características superficiais. Aboufazeli e colaboradores, em 2013, propuseram a síntese de um novo polímero impresso (IIP) magnético revestido com sílica mesoporosa para íons Pb(II). As partículas de óxido de ferro foram coprecipitadas segundo a literatura, e o revestimento obtido a partir do monômero Aliltrimetoxissilano pelo processo sol-gel, no qual foi adicionado o agente direcionador de poros Brometo de trimetilamônio (CTAB). O material aplicado em DMSPE apresentou resultados seletivos para chumbo; ademais, o método mostrou baixo limite de detecção de 1,3 µg L<sup>-1</sup> e elevada área superficial de 359 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (ABOUFAZELI *et al.*, 2013).

Aguado e colaboradores, em 2009, fizeram a síntese da sílica SBA-15 amino funcionalizada, usando o surfactante Pluronic P123, de nome copolímero tribloco poli(óxido de etileno) - poli(óxido de propileno) - poli(óxido de etileno), (PEO<sub>20</sub>PPO<sub>70</sub>PEO<sub>20</sub>) como direcionador da formação de poros, para a remoção dos íons Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II) em solução. Os pesquisadores obtiveram materiais finais com diâmetro de poros entre 7,2 e 9,1 nm e alta capacidade de

adsorção para estes íons, assim como rápida cinética de sorção e dessorção (AGUADO *et al.*, 2009).

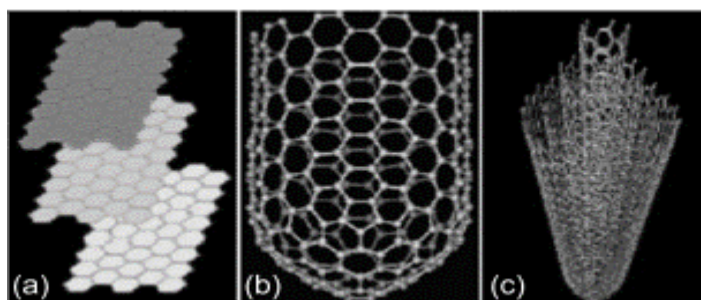
Desta forma, visto que a camada de sílica mesoporosa obtida permite a funcionalização da superfície destes materiais, a fim de aumentar sua seletividade aos íons de interesse, grupos doadores de elétrons com O, N, S e P em baixos valores de pH podem ser utilizados para aumentar a reatividade frente a íons na forma catiônica, tais como Cr(VI) e o Cd(II). Os silanos que comumente fornecem estes grupos podem ser listados, como 3-aminopropiltrimetoxissilano, 3-aminopropildietoxi-metilsilano, fornecendo grupos amino na função orgânica; o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano e 3-mercaptopropilmetildimetoxissilano, grupos tiol e o 3-glicidoxipropildimetiletoxissilano, o anel epóxi. Deste modo, estes materiais funcionalizados têm a capacidade de interação seletiva com o analito de interesse, facilitando o transporte de massa do mesmo não só na superfície, mas no material como um todo, favorecendo assim uma elevada capacidade de retenção (ZHENG e HU, 2009; SAÇMACI *et al.*, 2012).

#### **4 NANOTUBOS DE CARBONO: PROPRIEDADES E POTENCIAL ADSORTIVO DE ÍONS METÁLICOS**

Os nanotubos de carbono, apresentados por Iijima, em 1991 (IJIJIMA, 1991), são considerados materiais de versátil aplicação em diferentes áreas da ciência, devido às suas notórias propriedades relacionadas ao tamanho, à elevada área superficial de até  $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , alta condução elétrica, resistência mecânica por sua composição ser inteiramente de ligações carbono-carbono  $\text{sp}^2$ , formando uma estrutura extremamente forte. A sua condutividade e a estabilidade térmica em sistemas elétricos podem ser comparadas ao diamante, com grande uso na produção de semicondutores. Este material pode ser classificado de acordo com a sua estrutura, em nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT), de múltiplas paredes (MWCNT) e em camadas ou folhas como o grafeno, Figura 11. O comprimento destes materiais pode ser dado em nanômetros (nm), de onde vem a origem do nome, e o seu diâmetro depende das características do arranjo como, por exemplo, os SWCNT (0,2 a 2 nm) e os MWCNT (2 a 100nm) (VALCÁRCEL *et al.*, 2005; MA *et al.*, 2010).

**Figura 11.** Formas de organização em que se encontram os materiais de carbono:

(a) Grafeno; (B) SWCNT; (C) MWCNT



**Fonte:** Adaptado de Ferreira, Nóvoa e Marques (FERREIRA, NÓVOA e MARQUES, 2016)

A obtenção dos nanotubos de carbono contempla quatro principais técnicas, como a descarga de arco catalítico e ablação a laser, usando como fonte de carbono materiais sólidos. Na primeira técnica, uma tensão a partir de cátodos e anodos pode ser aplicada em um arco de grafite, o anodo é consumido e ocorre uma deposição de nanotubos de carbono e outros produtos no cátodo; no segundo caso, o laser vaporiza um alvo de grafite, e o condensado contendo os nanotubos de carbono é arrefecido. Estas técnicas geram produtos com tamanho irregular e baixo rendimento. Outras duas técnicas envolvem a obtenção de nanotubos a partir da decomposição de hidrocarbonetos por um fluxo de gás, e se obtêm produtos mais puros, com aplicação satisfatória em larga escala; estes processos estão relacionados com a deposição química de vapor (CVD) e o catalisador de fase gasosa. Todos estes procedimentos produzem tanto SWCNT quanto MWCNT e formam subprodutos como carbono amorfo, fulerenos e resíduos de catalisadores (THOSTENSON, REN, CHOU, 2001).

Desde o seu conhecimento, as estruturas dos nanotubos de carbono têm atraído interesse, justificado por suas versáteis propriedades, as quais têm sido investigadas em diferentes aplicações ao longo dos anos. O uso em SPE está entre as aplicações mais importantes nas ciências analíticas devido a elevada área superficial e resistência química em ambientes adversos. No entanto, em face dos nanotubos de carbono apresentar propriedades hidrofóbicas e por apresentarem estruturas altamente entrelaçadas, apresentam dificuldades de dispersão em solventes polares. Neste sentido, a modificação ou funcionalização destas estruturas visa amenizar este inconveniente e atribuir maior funcionalidade a este processo através da redução das forças de atração (NIA *et al.*, 2016).

A funcionalização pode ser resumida sob duas abordagens, a covalente envolvendo a ligação covalente direta entre a parede do nanotubo e o grupo funcional, isso alteraria a sua estrutura, o que seria de mais difícil sucesso, pois a hibridização passaria de  $sp^2$  para  $sp^3$  e as propriedades dos nanotubos seriam modificadas. Esta mesma proposta pode ser feita sem a influência na estrutura de carbono, através da ligação covalente com os grupos carboxílicos na sua superfície, obtidos a partir de uma etapa de oxidação ou purificação com reagentes ácidos ou básicos como  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2O_2$ ,  $NaOH$ , entre outros, os quais inserem os grupos de  $-COOH$ ,  $-OH$  ou  $-C=O$ . Para este procedimento, os autores indicam o uso da concentração do ácido de 15 a 70% e os nanotubos de 0,1 a 10  $mg\ mL^{-1}$  com duração do tratamento de 1 a 48 h. Este processo ocorre comumente nos MWCNTs, os SWCNTs são mais sensíveis a ataques ácidos (ROSCA *et al.*, 2005). A funcionalização não covalente baseia-se em forças de Van der Waals, e podem ser rompidas facilmente, este processo apresenta como principal característica menor interação com a superfície mantendo praticamente intacta a estrutura dos CNTs (MENG, FU e LU, 2009; TROJANOWICZ, 2006).

A sua forte afinidade com ampla variedade de compostos forma um conjunto de notáveis propriedades de superfície, que os torna excelentes materiais para SPE. A aplicação de MWCNT como adsorvente na pré-concentração e especiação de vários íons pode ser encontrada na literatura, como o trabalho de Hu e seus colaboradores em 2009, os quais fizeram a síntese de MWCNT, usando a técnica de deposição química de vapor (CVD) com fluxo de hidrogênio a  $760^\circ C$ , com catalisador metálico de Ni-Fe. Após a obtenção dos MWCNTs, a oxidação foi feita com o intuito de purificá-los, este tratamento ácido ocorreu pela mistura com  $HNO_3$  na concentração de 3  $mol\ L^{-1}$  em banho de ultrassom por 24h, conseguinte a esta etapa, o MWCNT foi seco e calcinado a  $450^\circ C$  para remover o carbono amorfo. Este material foi utilizado para SPE de Cr(VI) em batelada e apresentou satisfatória capacidade adsortiva e rápida cinética de adsorção para o íon de interesse (HU *et al.*, 2009). Neste mesmo contexto, o grupo de pesquisa de Kuo e Lin, em 2009, utilizou MWCNTs comerciais com comprimentos de 5 -15  $\mu m$ , com pureza de 90% de carbono, adquiridos a partir do método de CVD com a pirólise de metano e o catalisador de Ni. Estes MWCNTs foram modificados por oxidação com  $H_2SO_4$  e  $KMnO_4$  por micro-ondas e o material foi aplicado em estudos de SPE para a adsorção de Cd(II) (KUO e LIN, 2009).

Além das modificações citadas, as quais permitem elevar a capacidade adsorptiva dos nanotubos de carbono e aumentar sua dispersibilidade em meio aquoso, a obtenção de nanocompósitos baseados em nanotubos de carbono dispersos em matriz polimérica com propriedades quelantes, representa outra alternativa para melhorar o desempenho dos nanotubos de carbono como adsorventes mutuamente com a fase polimérica (MA *et al.*, 2010). Na seção a seguir será apresentada uma visão mais detalhada na obtenção de nanocompósitos a base de nanotubos de carbono e matriz polimérica e algumas aplicações destes materiais na adsorção de íons metálicos.

#### 4.1 Nanocompósitos baseados em nanotubos de carbono e matriz polimérica: aplicação como adsorventes de íons metálicos

Os nanotubos de carbono apresentam notórias propriedades estruturais, e seu uso pode ser amplamente investigado como matriz na obtenção de nanocompósitos com matrizes poliméricas, os quais permitem a formação de novos materiais com características versáteis e de grande aplicação analítica. A definição de nanocompósito engloba a formação de um material com mais de uma fase, onde pelo menos um delas apresenta tamanho inferior a 100 nm, uma constitui a matriz contribuindo com elevada área superficial, e o enchimento ou enxerto, garante resistência mecânica e seletividade. Isto pode ser obtido a partir da combinação de diferentes compostos, mantendo no produto final as mesmas propriedades químicas e físicas de cada componente, além disso, esta combinação proporciona efeito sinérgico, de modo que cada fase individualmente não seria capaz de realizar com a mesma eficiência. Este materiais baseados em CNT/polímero têm emergido rapidamente como uma alternativa de preparo de adsorventes para a pré-concentração de íons (KHAN, SHARMA, SAINI, 2016).

A síntese dos nanocompósitos envolvem diferentes métodos de preparo, com intuito principal de facilitar a dispersão dos nanotubos de carbono e a incorporação da matriz polimérica. A síntese em solução, pode ser citada como uns destes métodos, em que a mistura sob agitação dos CNTs com o polímero em meio de solvente, promove a dispersão dos nanotubos e a incorporação do polímero, neste caso, o polímero não deve ser solúvel no solvente escolhido, e o nanocompósito é obtido após

a evaporação deste solvente formando uma folha ou filme. Este processo apresenta simplicidade, no entanto pode ser de longa duração, pode danificar a estrutura dos CNTs. Outra abordagem importante, consiste no processo de fusão, viável para polímeros termoplásticos, como por exemplo, poliestireno, poliamida e polietileno, em que altas temperaturas são empregadas em um misturador com o polímero e os CNTs, a fim de se formar um líquido viscoso, seguido da extrusão deste fluido. A fusão comparada a síntese em solução consiste de um processo de fácil aplicação em larga escala, todavia, a temperatura e a alta força de cisalhamento, devem ser criteriosamente otimizadas para evitar o rompimentos dos nanotubos de carbono e da cadeia polimérica (KHAN, SHARMA, SAINI, 2016).

Como a síntese de nanocompósitos poliméricos em matriz de nanotubos de carbono apresenta grande área de aplicação, outros métodos podem ser buscados. Nestes dois últimos procedimentos de síntese apresentados, interações químicas de menor intensidade são envolvidas, a polimerização *in situ*, Figura 12, se mostra uma estratégia para a obtenção de nanocompósitos com interface de mais forte ligação entre os nanotubos de carbono e o polímero, com alta estabilidade química e fácil dispersão da matriz de suporte, permitindo maior controle na síntese e a compatibilidade entre as duas fases, oportunizando melhorias consideráveis nas propriedades do nanocompósito formado. Estes materiais aplicados a SPE tem seu uso relacionado a distribuição dos sítios de ligação do polímero na ampla área superficial dos CNTs facilitando o acesso dos íons de interesse, logo favorecendo uma maior capacidade de adsorção (KHAN, SHARMA, SAINI, 2016; MA *et al.*, 2010; WU, *et al.*, 2014).

**Figura 12.** Representação da polimerização *in situ* de um nanocompósito



**Fonte:** Adaptado de Khan, Sharma, Saini (KHAN, SHARMA, SAINI, 2016)

Apesar das vantagens apresentadas sobre o uso de nanocompósitos baseados em nanotubos de carbono com polímeros, estes materiais ainda são pouco explorados em sistemas de adsorção e pré-concentração de íons metálicos. Alguns trabalhos com esta proposta podem ser citados, como, o nanocompósito de quitosana/nanotubos de carbono sintetizados por Popuri e colaboradores em 2014, este material foi utilizado para remoção de Cu(II), com capacidade adsortiva de 454,55 mg g<sup>-1</sup>. Inicialmente foi realizada a oxidação dos MWCNTs com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub>, seguido da síntese em solução com a mistura do MWCNT e quitosana com vigorosa agitação, após a secagem do solvente, as partículas finais apresentaram tamanho médio de 2,02 μm (POPURI *et al.*, 2014). No trabalho do grupo de pesquisa de Kanthapazham, Ayyavu, Mahendiradas em 2015, sintetizaram o nanocompósito de polipirrol e MWCNT, por polimerização *in situ*, este material foi aplicado na remoção de Pb(II), Ni(II) e Cd(II) em soluções aquosas, com alta capacidade adsortiva de 408 mg g<sup>-1</sup>, 409 mg g<sup>-1</sup> e 392 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente (KANTHAPAZHAM, AYYAVU, MAHENDIRADAS, 2015).

Para o desenvolvimento do método de pré-concentração em SPE, o trabalho de Sahmetlioglu e colaboradores em 2014, pode ser citado, com a síntese do nanocompósito polipirrol/MWCNT para pré-concentração de Pb(II) e aplicação analítica em águas, com determinação por FAAS. O limite de detecção e fator de pré-concentração foram de 1,1 μg L<sup>-1</sup> e 200 vezes, respectivamente (SAHMETLIOGLU *et al.*, 2014). Nabid *et al.*, 2012, fizeram a síntese do nanocompósito de Poli(2-aminotiofenol)/MWCNTs e utilizaram no método de SPE para a pré-concentração de Cd(II) e Pb(II), também com determinação por FAAS. Os limites de detecção para o método foram de 0,3 e 1,0 μg L<sup>-1</sup> para Cd(II) e Pb(II), respectivamente, e as amostras de águas, peixe e sedimento foram aplicadas o método para a determinação destes elementos, com satisfatória recuperação (NABID *et al.*, 2012).

Como pode ser observado nestes trabalhos a síntese de nanocompósitos a partir de nanotubos de carbono e matrizes poliméricas, se mostra viável para aplicação na pré-concentração de diversos íons. Estes materiais apresentam facilidade de preparo, grande eficiência e alta capacidade adsortiva. Deste modo, escolha do monômero funcional para constituir a polímero na síntese destes adsorventes garante seletividade quando aplicados na pré-concentração de íons com a ausência de agentes complexantes, assim o uso de polímeros com superfícies que favorecem a interação eletrostática com cátions metálicos são buscados para o

sucesso na aplicação do nanocompósito. Polímeros baseados em polivinilimidazol e polivinilpiridina, podem ser encontrados na literatura para a produção de nanocompósitos e fornecem grupos amino capazes de interagir com íons metálicos (YANG *et al.*, 2005). Entre estes a 4-vinilpiridina consiste em um importante grupo de amina terciária com propriedade de base fraca. Como os grupos de amina terciária podem ser quimicamente transformados em grupos de amina quaternária e conferir propriedades de permuta iônica, polímeros com 4-vinilpiridina podem ser usados como adsorvente de íons, principalmente no que tange a pré-concentração de cádmio (KAVAKLI *et al.*, 2016; LI e SUN, 2014).

## **5 ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÃO UNIVARIADA E MULTIVARIADA EM MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO E ESPECIAÇÃO**

A otimização de um método analítico de pré-concentração e especiação consiste na etapa fundamental para se conhecer as melhores condições do sistema proposto. Neste método, valores de pH, concentração e tipo de reagentes, tais como tampões, agentes complexantes, eluentes, massas de adsorventes, volumes de amostras, entre outros fatores, influenciam diretamente na resposta analítica, assim todos os fatores que exercem influência no sistema precisam ser avaliados criteriosamente. Neste processo, é comum o emprego da otimização univariada, observando a influência de cada fator separadamente, ou seja, um estudo mantendo fixos algumas condições e observando em vários níveis o parâmetro do sistema que se deseja avaliar. Por exemplo, em um estudo de pH, a massa do adsorvente, o volume da amostra e o eluente terão todos o mesmo valor, apenas o pH iria variar. Estes métodos de avaliação são comumente usados quando se tem poucos fatores a ser analisados e fornecem respostas válidas e satisfatórias para os sistemas de pré-concentração e especiação, no entanto a interação entre fatores não pode ser observada. Em métodos, nos quais muitos fatores são envolvidos, para se atingir as respostas ótimas buscadas este tipo de procedimento pode tornar o método moroso, com longas etapas de otimização, consumo de grande quantidade de reagentes e não considera as interações dos fatores (NETO *et al.*, 2010; TARLEY *et al.*, 2009).

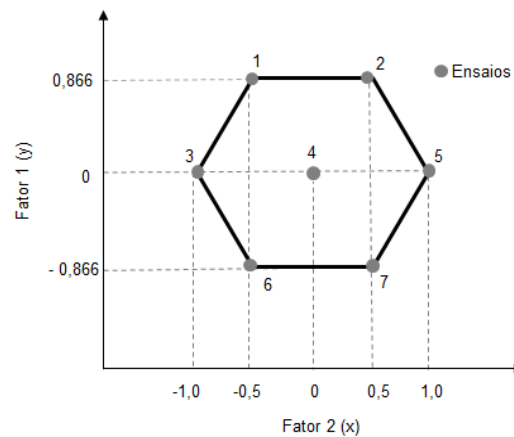
Neste sentido, os métodos de pré-concentração e especiação com muitos fatores, com o intuito de otimizar o sistema de forma rápida e eficaz com menor número de

experimentos e de mais baixo custo, o uso da otimização multivariada tem atraído grande atenção, pois permite que mais de uma variável seja observada simultaneamente, obtendo informações mais precisas sobre a influência de cada variável no sistema. Os planejamentos multivariados têm o objetivo de realizar uma triagem dos fatores, usualmente com dois níveis  $2^k$ , inferior (-) e superior (+), e têm sido usados em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta. O número de ensaios necessários para a execução de um planejamento fatorial aumenta de acordo com o número de fatores  $k$ . Desta forma, um planejamento completo com cinco fatores ( $k$ ) observados em dois níveis (-) e (+), apresentaria 32 ensaios ( $2^5=32$  experimentos) (NETO *et al.*, 2010).

Para os sistemas que apresentam muitas variáveis, os planejamentos completos tornam-se morosos envolvendo muitos experimentos para a triagem, assim planejamentos fracionários podem ser utilizados com a mesma eficiência e qualidade de resposta para avaliar o sistema com um número reduzido de ensaios, então o mesmo planejamento supracitado pode ser reduzido ao total de 16 ensaios ( $2^{5-1}=16$  ensaios) (NETO *et al.*, 2010).

Após o conhecimento da influência das variáveis no sistema, um planejamento mais completo pode ser empregado neste contexto, com o uso da matriz de Doehlert para se determinar as condições ótimas do sistema (FERREIRA *et al.*, 2004). A matriz pode ser montada em função da quantidade de variáveis e a resposta experimental obtida a partir deste planejamento fornece uma função polinomial, que pode ser utilizada para construir superfícies de respostas. Para obter as condições ótimas a partir desta superfície, é necessário derivar a equação obtida do planejamento, em função da variável de interesse, através de *softwares* de estatística. Para duas variáveis estudadas, a distribuição da matriz de Doehlert forma um hexágono, Figura 13 (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

**Figura 13.** Distribuição dos pontos experimentais codificados da matriz Doehlert



## REFERÊNCIAS

AGUADO, José; ARSUAGA, Jesús M.; ARENCIBIA, Amaya; LINDO, Montana; GASCÓN, Victoria. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous sílica. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 213–221, 2009.

AHMADI, F.; ASSADI, Y.; HOSSEINI, S.M.R. Milani; REZAEI, M. Determination of organophosphorus pesticides in water samples by single drop microextraction and gas chromatography-flame photometric detector. **Journal of Chromatography A**, v. 1101, p.307–312, 2006.

AHN, Chi K.; PARK, Donghee; WOO, Seung H., PARK, Jong M. Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants. **Journal of Hazardous Materials**, 164, 1130–1136, 2009.

ALFAYA, Antonio A. S.; KUBOTA, Lauro T. The utilization of materials obtained by sol gel process in biosensors construction. **Química Nova**, v.25, n.5, 2002.

ALIZADEH, Kamal; NEMATI, Hadi; ZOHREVAND, Somaieh; HASHEMI, Payman; KAKANEJADIFARD, Ali; SHAMSIPUR, Mojtaba; GANJALI, Mohammad Reza; FARIDBOD, Farnoush. Selective dispersive liquid–liquid microextraction and

preconcentration of Ni(II) into a micro droplet followed by ETAAS determination using a yellow Schiff's base bisazanyl derivative. **Materials Science and Engineering C**, v.33, p.916–922, 2013.

AL-SAIDI, H.M.; EMARA, Adel A.A. The recent developments in dispersive liquid–liquid microextraction for preconcentration and determination of inorganic analytes. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, p.745–761, 2014.

AMBASHTA, Ritu D.; SILLANPAA, Mika. Water purification using magnetic assistance: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v.180, p. 38–49, 2010.

ANDRADE, Frank P.; NASCENTES, Clésia C.; COSTA, Letícia M. Cadmium and Lead Cloud Point Preconcentration and Determination in Tobacco Samples by Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v.20, p. 1460-1466, 2009.

ANDRUCH, Vasil; ACEBAL, Carolina Cecilia; SKRLIKOVA, Jana; SKLENAROVA, Hana; SOLICH, Petr; BALOGH, Joseph S.; BILLES, Ferenc; KOCUROVA, Lívía. Automated on-line dispersive liquid–liquid microextraction based on a sequential injection system. **Microchemical Journal**, v.100, p. 77–82, 2012.

BENDICHO, C.; BENDICHO-LAVILLA, C.; LAVILLA, I. Nanoparticle-assisted chemical speciation of trace elements. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 77, p. 109–121, 2016.

BEZERRA, Marcos Almeida; LEMOS, Valfredo Azevedo, GARCIA, Jerusa Simone, SILVA, Douglas Gonçalves da; ARAÚJO, André Souza; ARRUDA, Marco Aurélio Zezzi. Thermospray generation directly into a flame furnace - An alternative to improve the detection power in atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v.82, p. 437–443, 2010.

BRANCALION, Marcel Luis; SABADINI, Edvaldo; ARRUDA, Marco Aurélio Zezzi. Thermospray nebulization for flame furnace atomic absorption spectrometry —

Correlations between spray formation and cadmium analytical sensitivity.

**Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, p. 89–94, 2009.

BURHAM, N. Separation and preconcentration system for lead and cadmium determination in natural samples using 2-aminoacetylthiophenol modified polyurethane foam. **Desalination**, v. 249, p. 1199–1205, 2009.

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

CHEN, Shizhong; ZHU, Shengping; HE, Yuanyuan; LU, Dengbo. Speciation of chromium and its distribution in tea leaves and teainfusion using titanium dioxide nanotubes packed microcolumncoupled with inductively coupled plasma mass spectrometry, **Food Chemistry**, v. 150, p. 254–259, 2014.

CHEN, Shizhong; ZHU, Shengping; HE, Yuanyuan; LU, Dengbo. Speciation of chromium and its distribution in tea leaves and teainfusion using titanium dioxide nanotubes packed microcolumncoupled with inductively coupled plasma mass spectrometry, **Food Chemistry**, v. 150, p. 254–259, 2014.

CORAZZA, Marcela Z.; RIBEIRO, Emerson S.; SEGATELLI, Mariana G.; TARLEY, Cesar Ricardo 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.

CORNELL, Rochelle M.; S, Udo SCHWERTMANN. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Second Edition. **British Library Cataloguing-in-Publication**. 2004.

DAVIES, Joanne; BERNDT, Harald. Improvements in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 479, p. 215–223, 2003.

DURAN, Ali; TUZEN, Mustafa; SOYLAK, Mustafa. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in geological and water samples by yttrium(III) hydroxide coprecipitation system and atomic absorption spectrometry. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, p.1633–1637, 2011.

DURAN, Celal; OZDES, Duygu; GUNDOGDU, Ali; IMAMOGLU, Mustafa; SENTURK, Hasan B. Tea-industry waste activated carbon, as a novel adsorbent, for separation, preconcentration and speciation of chromium. **Analytica Chimica Acta**, v. 688, p. 75–83, 2011.

DURDURAN, Esra; ALTUNDAG, Huseyin; IMAMOGLU, Mustafa; YILDIZ, Salih Zeki, Mustafa TUZEN. Simultaneous ICP-OES determination of trace metals in water and food samples after their preconcentration on silica gel functionalized with N-(2-aminoethyl)-2,3-dihydroxybenzalimine. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 27, p. 245–250, 2015.

FERREIRA, Sérgio L.C.; ANDRADE, Jailson B. de; KORN, Maria das Graças A.; PEREIRA, Madson de G.; LEMOS, Valfredo A.; SANTOS, Walter N.L. dos; RODRIGUES, Frederico de Medeiros; SOUZA, Anderson S.; FERREIRA, Hadla S.; SILVA, Erik G.P. Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v.145, p. 358–367, 2007.

FERREIRA, André Duarte B.L.; NÓVOA, Paulo R.O.; MARQUES, Antônio Torres. Multifunctional Material Systems: A state-of-the-art review. **Composite Structures**, v. 151, p. 3–35, 2016.

FERRI, Tommaso; SANGIORGIO, Paola. Determination of selenium speciation in river waters by adsorption on iron(III)-Chelex-100 resin and differential pulse cathodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 321, p.185-193, 1996.

FU, Xucheng; CHEN, Xing; WANG, Jin; LIU, Jinhui. Fabrication of carboxylic functionalized superparamagnetic mesoporous silica microspheres and their

application for removal basic dye pollutants from water. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.13, p. 8–15, 2011.

GASPAR, Attila; BERNDT, Harald Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry TS-FF-AAS - a simple method for trace element determination with microsamples in the  $\mu\text{g L}^{-1}$  Concentration range. **Spectrochimica Acta Part B**, v.55, p. 587- 97, 2000.

GASPAR, Attila; BERNDT, Harald. Beam-injection flame-furnace atomic-absorption spectrometry (BIFF–AAS) with low-pressure sample-jet generation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 372, p. 695–699, 2002.

GENG, Yingying; DING, Mingyu; CHEN, Hui; LI, Hai-Fang; LIN, Jin-Ming. Preparation of hydrophilic carbon-functionalized magnetic microspheres coated with chitosan and application in solid-phase extraction of bisphenol A in aqueous samples. **Talanta**, v. 89, p.189-194, 2012.

GIAKISIKLI, G.; ANTHEMIDIS, A.N. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review. **Analytical Chimica Acta**, v. 789, p. 1-16, 2013.

GREENWOOD, N. N. **Chemistry of the elements**. Betterworth-Heinemann, 2<sup>o</sup> edição, 1997.

GU, Ying Gu, ZHU, Xiashi. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) ions using a  $\beta$ -cyclodextrin-crosslinked-polymer micro-column and graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchim Acta**, v. 173, p.433–438, 2011.

HEMMATKHAH, Payam; BIDARI, Araz; JAFARVAND, Sanaz; REZA, Mohammad; HOSSEINI, Milani, ASSADI, Yaghoob. Speciation of chromium in water samples using dispersive liquid–liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 166, p. 69–75, 2009.

HOFFMANN, Frank; CORNELIUS, Maximilian; MORELL, Jurgen; FROBA, Michael. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3216-3251, 2006.

HU, Jun, CHEN, Changlun; ZHU, Xiaoxiang, WANG, Xiangke. Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 1542–1550, 2009.

IARC, INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS Beryllium, Cadmium, Mercury, and Exposures in the Glass Manufacturing Industry VOLUME 58, February 1993.  
<Disponível em: <https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol58/mono58.pdf>>

IJIMA, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

JANG, J.H.; Lim, H.B. Characterization and analytical application of surface modified magnetic nanoparticles. **Microchemical Journal**, v. 94, p. 148–158, 2010.

JALBANI, M. ; SOYLAK, N. Ligandless surfactant mediated solid phase extraction combined with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-particle for the preconcentration and determination of cadmium and lead in water and soil samples followed by flame atomic absorption spectrometry: Multivariate strategy. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 102, p. 174–178, 2014.

JIANG, Hong-mei; YAN, Zhong-peng; ZHAO, Yue; HA, Xin; LIAN, Hong-zhen. Zincon-immobilized silica-coated magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for solid-phase extraction and determination of trace lead in natural and drinking waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 94, p.251– 256, 2012.

JOHANSSON, Emma M.; CÓRDOBA, José M.; ODÉN, Magnus. Synthesis and characterization of large mesoporous silica SBA-15 sheets with ordered accessible 18 nm pores. **Materials Letters**, v. 63, p.2129–2131, 2009.

KANTHAPAZHAM, Rajakumar; AYYAVU, Chandramohan, MAHENDIRADAS, Dharmendirakumar. Removal of Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ions in aqueous media using functionalized MWCNT wrapped polypyrrole nanocomposite. **Desalination and Water Treatment**, p. 1–15, 2015.

KANGO, Sarita; KALIA, Susheel; CELLI, Annamaria; NJUGUNA, James; HABIBI Youssef; KUMAR, Rajesh. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites-A review. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1232–1261, 2013.

KAVAKLI, Pinar Akkas; KAVAKLI, Cengiz; SEKO, Noriaki; TAMADA, Masao; GÜVEN, Olgun. Radiation induced emulsion graft polymerization of 4-vinylpyridine onto PE/PP nonwoven fabric for As(V) adsorption. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 127, p. 13–20, 2016.

KHAN, Waseem; SHARMA, Rahul, SAINI, Parveen. Carbon Nanotube-Based Polymer Composites: Synthesis, Properties and Applications. In: BERBER, Mohamed, Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites, InTech, 2016.

KHANI, Rouhollah; SHEMIRANI, Farzaneh; MAJIDI, Behrooz. Combination of dispersive liquid–liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of copper in water samples. **Desalination**, v.266, p.238–243, 2011.

KOCUROVA, Livia. Automated on-line dispersive liquid–liquid microextraction based on a sequential injection system. **Microchemical Journal**, v.100, p. 77–82, 2012.

KUO, Chao-Yin; LIN, Han-Yu. Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multi-walled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment. **Desalination**, v. 249, p. 792–796, 2009.

LAM, Koon Fung; YEUNG, King Lun; MCKAY, Gordon. A Rational Approach in the Design of Selective Mesoporous Adsorbents. **Langmuir**, v.22, p. 9632-9641, 2006.

LI, Yanying; SUN, Yan. Poly(4-vinylpyridine): a polymeric ligand for mixed-mode protein chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1373, p. 97–105, 2014.

LÓPEZ-GARCÍA, Ignacio; BRICEÑO, Marisol; VICENTE-MARTÍNEZ; Yesica, HERNÁNDEZ-CÓRDOBA. Ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction for the speciation of traces of chromium using electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v.115, p. 66–171, 2013.

LÓPEZ-GARCÍA, Ignacio; BRICEÑO, Marisol; VICENTE-MARTÍNEZ; Yesica, MA, Peng-Cheng; SIDDIQUI, Naveed A.; MAROM, Gad; KIM, Jang-Kyo. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites: Part A**, v.41, p. 1345–1367, 2010.

MA, Peng-Cheng; SIDDIQUI, Naveed A.; MAROM, Gad; KIM, Jang-Kyo. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites: Part A**, v. 41, p. 1345–1367, 2010.

MARTINS, Amarildo Otavio; SILVA, Edson Luiz da; CARASEK, Eduardo; GONÇALVES, Norberto S.; LARANJEIRA, Mauro C. M.; FÁVERE Valfredo T. de. Chelating resin from functionalization of chitosan with complexing agent 8-hydroxyquinoline: application for metal ions online preconcentration system. **Analytica Chimica Acta**, v. 521, p. 157–162, 2004.

MELO, Maria H.A.; FERREIRA, Sergio L.C.; SANTELLI, Ricardo E. Determination of cadmium by FAAS after on-line enrichment using a mini column packed with Amberlite XAD-2 loaded with TAM. **Microchemical Journal**, 65, 59-65, 2000.

MÉNDEZ, Jennifer Álvarez; GARCÍA, Julia Barciela; CRECENTE, Rosa M. Peña; MARTÍN, Sagrario García; LATORRE, Carlos Herrero. A new flow injection

preconcentration method based on multiwalled carbon nanotubes for the ETA-AAS determination of Cd in urine. **Talanta**, v. 85, p. 2361–2367, 2011.

MENG, Lingjie; FU, Chuanlong; LU, Qinghua. Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes. **Progress in Natural Science**, v.19, p. 801–810, 2009.

MIRABI, Ali, Zeina; DALIRANDEH, Ali; RAD, Shokuhi. Preparation of modified magnetic nanoparticles as a sorbent for the preconcentration and determination of cadmium ions in food and environmental water samples prior to flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 381, p. 138–144, 2015.

MIRANDA, Kelber; DIONÍSIO, Amália G.G.; NETO, Osmundo D. Pessoa; GOMES, Marcos S., PEREIRA-FILHO, Edenir R. Determination of Cd levels in smoke condensate of Brazilian and Paraguayan cigarettes by Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry (TS-FF-AAS). **Microchemical Journal**, v.100, p. 27–30, 2012.

MOGHIMI, Ali. Solid phase extraction and determination of Chromium species using multiwalled carbon nanotubes by solid phase extraction: Flame atomic absorption spectrometry (FAAS). **African Journal of Pure and Applied Chemistry**, Vol. 7, p.146-156, 2013.

NABID, Mohammad Reza; SEDGHI, Roya; BAGHERI, Akbar; BEHBAHANI, Mohammad; TAGHIZADEH, Mohsen; OSKOOIE, Hossein Abdi; HERAVI, Majid 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– 204, p. 93 – 100, 2012.

NASCENTES, Clésia C.; KAMOGAWA, Marcos Y.; FERNANDES, Kelly G.; ARRUDA, Marco A.Z.; NOGUEIRA, Ana Rita A.; NÓBREGA, Joaquim A. Direct

determination of Cu, Mn, Pb, and Zn in beer by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica. Acta Part B**, v. 60, p. 749-753, 2005.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4 Ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

NIA, Azadeh Hashem; AMINI, Abbas; TAGHAVI, Sahar; ESHGHI, Hossein; ABNOUS Khalil; RAMEZANI, Mohammad. A facile Friedel–Crafts acylation for the synthesis of polyethylenimine-grafted multi-walled carbon nanotubes as efficient gene delivery vectors. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 502, p. 125–137, 2016.

POPURI, Srinivasa R.; FREDERICK, Rondy; CHANG, Chia-Yuan; FANG, Shing-Shyong; WANGD, Cheng-Chien; LEE, Lien-Chieh. Removal of copper (II) ions from aqueous solutions onto chitosan/carbon nanotubes composite sorbent. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, p. 691–701, 2014.

PYTLAKOWSKA, K.; KOZIK, V.; DABIOCH, M. Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review. **Talanta**, v. 110, p. 202–228, 2013.

REZAEI, Mohammad; ASSADI, Yaghoub; HOSSEINI, Mohammad-Reza Milani; AGHAEE, Elham; AHMADI, Fardin, BERIJANI, Sana. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction. **Journal of ChromatographyA**, v. 1116, p. 1-9, 2006.

REZENDE, H. C.; NASCENTES, C.C.; COELHO, N.M.M. Cloud point extraction for determination of cadmium in soft drinks by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 97, p. 118–121, 2011.

ROSCA, Iosif Daniel; WATARI, Fumio; UO, Motohiro; AKASAKA, Tsukasa. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. **Carbon**, v. 43, p. 3124–3131, 2005.

REZVANI, Seyyed Ahmad; SOLEYMANPOUR, Ahmad. Application of L-cystine modified zeolite for preconcentration and determination of ultra-trace levels of cadmium by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 4, p. 34–41, 2016.

SABARUDIN, Akhmad; LENGHOR, Narong; OSHIMA, Mitsuko; HAKIM, Lukman; TAKAYANAGI, Toshio; GAO, Yun-Hua; MOTOMIZU, Shoji. Sequential-injection on-line preconcentration using chitosan resin functionalized with 2-amino-5-hydroxy benzoic acid for the determination of trace elements in environmental water samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Talanta**, v. 72, p. 1609–1617, 2007.

SAÇMACI, Serife; KARTAL, Senol; YILMAZ, Yakup; SÇMACI, Mustafa; SOYKAN, Cengiz. A new chelating resin: Synthesis, characterization and application for speciation of chromium (III)/(VI) species. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 746–753, 2012.

SAHAN, Serkan; SAÇMACI, Serife; KARTAL, Şenol; SACMACI, Mustafa; SAHIN, Ugur; ULGEN, Ahmet., Development of a new on-line system for the sequential speciation and determination of chromium species in various samples using a combination of chelating and ion exchange resins, **Talanta**, v. 120, p. 391–397, 2014.

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.

SAHMETLIOGLU, Ertugrul; YILMAZ, Erkan; AKTAS, Ece; SOYLAK, Mustafa. Polypyrrole/multi-walled carbon nanotube composite for the solid phase extraction of lead(II) in water samples. **Talanta**, v. 119, p. 447–451, 2014.

SHINKAI, Masashige. Functional Magnetic Particles for Medical Application. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 94, p. 606-613, 2002.

SILVA, Érica A.Souza; JIANG, Ruifen; RODRÍGUEZ-LAFUENTE, Angel; GIONFRIDDO, Emanuela; PAWLISZYN, Janusz. A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices I. Environmental analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 224–235, 2015.

SOLEIMANIL, Farahnaz; AGHAIEL, Hossein; GHARIB, Farrokh. Hydrolysis of cadmium cation in different ionic strength. **Journal of Physical and Theoretical Chemistry**, v.5, p. 73-78, 2008.

SOUZA, Karynne Cristina. **Síntese e caracterização de nanopartículas e nanocompósitos magnéticos para aplicações biomédicas**. 2013. Tese. (Doutorado em Ciências-Química) – Programa de Doutorado em Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

SUN, Zhimei; LIANG, Pei. Determination of Cr(III) and total chromium in water samples by cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 162, p. 121–125, 2008.

SUNDARESAN, A.; RAO, C.N.R. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles. **Nano Today**, v. 4, p. 96-106, 2009.

TARLEY, César Ricardo T.; SILVEIRA, Gustavo; SANTOS, Walter Nei L.; MATOS, Geraldo D.; SILVA, Erik Galvão P.; BEZERRA, Marcos A.; MIRÓ, Manuel; FERREIRA, Sérgio Luis C. Chemometric tools in electroanalytical chemistry: methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. **Microchemical Journal**, v. 92, p. 58–67, 2009.

TARLEY, César Ricardo Teixeira; BARBOSA, Adriano Francisco; SEGATELLI, Mariana Gava, FIGUEIREDO, Eduardo Costa; LUCCAS, Pedro Orival. Highly improved sensitivity of TS-FF-AAS for Cd(II) determination at ng L<sup>-1</sup> levels using a simple flow injection minicolumn preconcentration system with multiwall carbon nanotubes. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 21, p.1305–1313, 2006.

TAVENGWA, Nikita Tawanda; CUKROWSKA, Ewa; CHIMUKA, Luke. Synthesis, adsorption and selectivity studies of N-propyl quaternized magnetic poly(4-vinylpyridine) for hexavalent chromium. **Talanta**, v.116, p. 670–677, 2013.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v.29, n.2, 2006.

THOSTENSON, Erik T.; REN, Zhifeng; CHOU, Tsu-Wei. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1899–1912, 2001.

TROJANOWICZ, Marek. Analytical applications of carbon nanotubes: a review. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, p. 480-489, 2006.

TOKAHOGLU, Serife; PAPAK, Aysel; KARTAL, Senol. Separation/preconcentration of trace Pb(II) and Cd(II) with 2-mercaptobenzothiazole impregnated Amberlite XAD-1180 resin and their determination by flame atomic absorption spectrometry. **Arabian Journal of Chemistry**, v.10, p. 19–23, 2017.

VALCÁRCEL, Miguel; SIMONET, Bartolomé M.; CÁRDENAS, Soledad; SUÁREZ, Beatriz. Present and future applications of carbon nanotubes to analytical science. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 382, p. 1783–1790, 2005.

WANG, Jiahong; ZHENG, Shourong; SHAO, Yun; LIU, Jingliang; XU, Zhaoyi; ZHU, Dongqiang. Amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core–shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, p. 293–299, 2010.

WANG, Lei-Lei; WANG, Jia-Quan; ZHENG, Zhi-Xia; XIAO, Pu. Cloud point extraction combined with high-performance liquid chromatography for speciation of

chromium(III) and chromium(VI) in environmental sediment samples, **Journal of Hazardous Materials**, v.177 p. 114–118, 2010.

WANG, Lei-Lei; WANG, Jia-Quan; ZHENG, Zhi-Xia; XIAO, Pu. Cloud point extraction combined with high-performance liquid chromatography for speciation of chromium(III) and chromium(VI) in environmental sediment samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 114–118, 2010.

WEN, Shengping; WU, Jun; ZHU, Xiashi. Room temperature ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry for the speciation of chromium(III) and chromium(VI). **Journal of Molecular Liquids**, v.180, p. 59–64, 2013.

WU, Yi-Wei; ZHANG, Jing; LIU, Jun-Feng; CHEN, Lin; DENG, Zhen-Li; HAN, Mu-Xian; WEI, Xiao-Shu; YU, Ai-Min; ZHANG, Hai-Li. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZrO<sub>2</sub> nanoparticles magnetic solid phase extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry for chromium(III) speciation in environmental and biological samples. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 6772–6776, 2012.

WU, Xueli; QIU, Jianhui; LIU, Peng; SAKAI, Eiichi. Synergistic effect of MWCNTs and graphite powder on the properties of polymer nanocomposites. **Chemical Engineering Journal**, v. 246, p. 211–216, 2014.

WUILLLOUD, Jorgelina C. A.; WUILLLOUD, Rodolfo G.; SADI, Baki B. M.; CARUSO, Joseph A. Trace humic and fulvic acid determination in natural water by cloud point extraction/preconcentration using non-ionic and cationic surfactants with FI-UV detection, **Analyst**, v. 128, p. 453–458, 2003.

XIANG, D.; YUJUN, W.; JUNQI, Z.; SHENLIN, Z. Effect of Pore-size of Mesoporous SBA-15 on Adsorption of Bovine Serum Albumin and Lysozyme Protein. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.18, p.493-499, 2010.

YANG, Binwu; GONG, Qiaojuan; ZHAO, Liping; SUN, Hong; REN, Ningning; QIN, Jinxin; XU, Jie; YANG, Haiying. Preconcentration and determination of lead and cadmium in water samples with a MnO<sub>2</sub> coated carbon nanotubes by using ETAAS. **Desalination**, v. 278, p. 65–69, 2011.

YANG, Zhenglong; PU, Hongting; YIN, Junlin. Covalent functionalization of multiwalled carbon nanotubes by polyvinylimidazole. **Materials Letters**, v. 59, p. 2838 – 2841, 2005.

YILDIZ, Zeynep, ARSLAN, Gulsin, TOR, Ali. Preconcentrative separation of chromium(III) species from chromium(VI) by cloud point extraction and determination by flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 174, p. 399–405, 2011.

ZELMANOV, Grigori; SEMIAT, Raphael. Selenium removal from water and its recovery using iron (Fe<sup>3+</sup>) oxide/hydroxide-based nanoparticles sol (NanoFe) as an adsorbent. **Separation and Purification Technology**, v. 103, p. 167–172, 2013.

ZGOLA-GRZESKOWIAK, Agnieszka; GRZESKOWIAK, Tomasz. Dispersive liquid-liquid Microextraction. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n.9, p. 1382-1399, 2011.

ZHAI, Yunhui; LIU, Yongwen; CHANG, Xijun; CHEN, Senbin; HUANG, Xiping. Selective solid-phase extraction of trace cadmium (II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer. **Analytica Chimica Acta**, v. 593, p. 123–128, 2007.

ZHAO, Dongyuan; HUO, Qisheng; FENG, Jianglin; CHMELKA, Bradley F.; STUCKY, Galen D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **Journal of the American Chemical Society**. v.120, p.6024-6036, 1998.

ZHENG, Fei; HU, Bin. Dual silica monolithic capillary microextraction (CME) on-line coupled with ICP-MS for sequential determination of inorganic arsenic and selenium species in natural waters. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, p. 1051–1061, 2009.

ZOU, Ai-Mei; TANG, Xiao-Yan; CHEN, Ming-Li; WANG, Jiang-Hua. Preconcentration and speciation of chromium in a sequential injection system incorporating dual mini-columns coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v.63, p. 607–611, 2008.

## **CAPÍTULO I:**

**Especiação redox de Cr(III) e Cr(VI) com a associação dos métodos de extração em fase sólida magnética dispersiva utilizando nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> amino funcionalizadas e extração ponto nuvem**

## 1 INTRODUÇÃO

O conhecimento sobre a quantidade total de alguns elementos que apresentam potencial perigo à saúde e ao ambiente, de modo geral, traz informações importantes, no entanto muito concisas. A determinação de espécies químicas de forma específica, orgânicas e/ou inorgânicas, conduz a referências mais apuradas sobre a toxicidade, a biodisponibilidade e, principalmente, sobre as propriedades de transporte desses contaminantes na matriz estudada (DAVIDSON *et al.*, 1994). Segundo a IUPAC (União Internacional para a Química Pura e Aplicada), a especiação química pode ser definida como o processo de identificação e quantificação das diferentes espécies de um mesmo elemento e/ou suas formas ou fases presentes em uma determinada amostra, ou seja, definir a forma específica de um elemento, com sua composição isotópica e seu estado de oxidação. Outros termos relacionados à especiação podem ser citados, como a análise de especiação, a qual tem relação com as atividades analíticas de identificação e quantificação; especiação de um elemento, como a avaliação da distribuição de um elemento em uma determinada matriz; e o fracionamento, considerando várias classes de espécies, determinando a soma das concentrações de cada classe, que se diferenciam por tamanho, solubilidade e cargas (LATORRE *et al.*, 2013; EBDON *et al.*, 2001).

Com o desenvolvimento da instrumentação analítica ao longo dos anos, a determinação seletiva de espécies por diferentes técnicas ainda é de difícil prática pela ausência de detectores específicos (LÓPEZ-GARCÍA *et al.*, 2015). Assim, há dados na literatura, em que usualmente a separação das espécies pode ser realizada previamente com técnicas cromatográficas hífenadas a técnicas espectroanalíticas, como espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Apesar da eficiente separação, os métodos cromatográficos apresentam algumas limitações no uso contínuo, como o uso de elevados volumes de solventes, longo tempo de análise e, no caso do acoplamento com as técnicas supramencionadas, há o excessivo consumo de gases, tornando o processo de aquisição e manutenção de custo elevado e de difícil réplica e inserção na rotina laboratorial. Mediante o exposto, métodos alternativos a estas técnicas de separação, a fim de se obter sobretudo a mesma eficiência de seletividade, maior rapidez, simplicidade de automação, redução

da utilização de solventes, possibilidade de miniaturização e baixo custo estão em constante desenvolvimento (GONZALVEZ *et al.*, 2010; LÓPEZ-GARCÍA, 2015).

Os métodos de pré-concentração e especiação mais comuns relatados para o cromo, envolvem procedimentos de extração em fase sólida e extração líquido-líquido. De maneira geral, estes métodos apresentam eficiência no tocante aos elevados fatores de pré-concentração, porém a maior parte deles faz abordagem indireta da especiação e são baseados na extração seletiva de uma espécie, e as outras são determinadas via subtração do total quantificado ou envolvendo reações de oxidação ou redução das espécies. Estas etapas diminuem a frequência analítica, podem causar contaminações e a incerteza nas medidas, pois os elementos podem estar em diferentes ordens de magnitude de concentração. Como alternativa a esta questão uma atraente tendência analítica seria a determinação da quantidade de cada íon separadamente e de forma sequencial com a associação de métodos (TARLEY *et al.*, 2012).

Desta forma, a determinação das espécies de um mesmo elemento em uma única etapa mostra-se uma atraente proposta para solucionar este inconveniente. Alguns trabalhos descritos na literatura investigaram esta proposta, tais como a associação de duas fases sólidas como os polímeros sintetizados de poli (ácido metacrílico) para a extração do Cr(III) e polivinilimidazol para o Cr(VI) (CORAZZA *et al.*, 2014); o compósito SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> para a sorção do Cr(III) e a SiO<sub>2</sub>/AAPTMS para a extração seletiva de Cr(VI) (TARLEY *et al.*, 2012), entre outros trabalhos que também fizeram o uso de duas fases extadoras seletivas para cada espécie deste mesmo elemento (FURUSHO *et al.*, 2009; ZOU *et al.*, 2008; SAHAN *et al.*, 2014).

Diante disso, visto que há poucos trabalhos sobre o uso de métodos associados para as espécies de cromo, explorar este procedimento de associação de métodos de extração em fase sólida, e também em meio líquido-líquido com determinação por técnicas espectroanalíticas com a mesma eficiência supracitada, baixa interferência espectral e limites de detecção apropriados, apresenta grandes vantagens do ponto de vista analítico. Com isso, a motivação deste trabalho foi pautada no desenvolvimento do método de pré-concentração e especiação redox de cromo, com a proposta de associação de dois métodos de extração em único pH, com a ausência de reações de oxidação ou redução, com determinação por FAAS. Este método visa à extração a partir da solução binária de cromo, especiar de forma seletiva o Cr(VI)

por DMSPE, utilizando o  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  amino funcionalizadas e, a partir do seu sobrenadante, especiar o Cr(III) na forma de complexo com 4-(2-tiazolilazo) resorcinol (TAR) com o método de CPE.

## 2 OBJETIVO

O presente estudo visa avaliar a especiação e pré-concentração redox não cromatográfica de cromo em único pH com determinação por Espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS). Inicialmente, pretende-se sintetizar e caracterizar as partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  recobertas com sílica mesoporosa e funcionalizadas com 2-aminoetil-3-aminobutilmetildimetoxissilano (AAMDMS) e aplicá-las como fase sólida extratora magnética (DMSPE) no método de pré-concentração seletivo para os íons de Cr(VI). Após a extração, o método propõe que o sobrenadante contendo o Cr(III) seja pré-concentrado na forma do complexo metálico com 4-(2-tiazolilazo)-resorcinol (TAR) por extração por ponto nuvem (CPE).

### 2.1 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar as partículas magnéticas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  amino funcionalizadas para constituir a fase sólida;
- Otimizar os métodos propostos de DMSPE e CPE associados para a determinação sequencial de Cr(VI) e Cr(III) de forma multivariada;
- Determinar as características analíticas do método e avaliar a aplicabilidade do método para a determinação de Cr(III) e Cr(VI) para amostras de água e material certificado de referência.

## 3 EXPERIMENTAL

### 3.1 Equipamentos e acessórios

A determinação dos íons de cromo foi realizada no espectrômetro de absorção atômica com chama modelo AA-7000 (FAAS) (Shimadzu, Tokyo, Japan), equipado com lâmpada de catodo oco de cromo operando a 10,0 mA no comprimento de onda

de 357,9 nm e lâmpada de deutério para correção de fundo. A chama foi composta pela mistura de ar/acetileno na vazão de 10,0 L min<sup>-1</sup> e 2,8 L min<sup>-1</sup>, respectivamente. Para elucidar os grupos funcionais das nanopartículas foi utilizado o espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (8300 Shimadzu, Japão) operado no modo de transmitância com a faixa entre 4000-400 cm<sup>-1</sup>. As características morfológicas das etapas de síntese do material foram determinadas com a microscopia eletrônica de transmissão (MET) JEOL JEM-1400 (Akishima-Shi, TKY, Japão). A microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE SEM) e energia espectroscopia dispersiva (EDS) foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo TESCAN Mira 3 (República Checa). O pH de todas as soluções foi controlado por um Potenciômetro Metrohm 826 digital pH meter (Herisau, Switzerland). A formação do ponto nuvem foi atingida com um banho de aquecimento (Marconi TE 127, Brasil) e a fase rica pré-concentrada foi separada com o auxílio de centrífuga (206 Fanem Mod. BL, Brasil). A pré-concentração e a eluição foram realizadas com um agitador do tipo vortex (50 Hz) (Biomixer, Brasil). Para preparar as soluções a partir de sais foi utilizado um banho de ultrassom (Marconi, Brasil). A área superficial foi determinada pelo método multiponto de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o diâmetro médio e o volume de poros foi obtido pelo método Barrett- Joyner-Halenda (BJH), por meio do método de adsorção física de N<sub>2</sub> com o equipamento Quantachrome Nova Modelo 1200 (Alemanha). Os espectros de difração de raios-X foram obtidos a partir de um Difratorômetro de raios-X Philips MDR (Ho1.54060 Å) com o 2θ ângulo variável entre 5 e 80° com corrente de 35 mA e tensão de 40 kV. O tratamento estatístico dos dados foi feito com o software *STATISTICA* (StatSoft, Tulsa, EUA). A decomposição do material certificado de referência foi realizada em forno de microondas (Sistema Laboratório Microondas Milestone).

### 3.2 Reagentes e soluções

As soluções foram preparadas com água ultrapura obtida a partir do sistema de purificação de Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA), com uma resistividade de 18,2 MΩ cm. Para evitar a contaminação de metais, os reagentes utilizados foram de alto grau analítico e todos os materiais e vidrarias foram mantidos em uma solução de 10% (v/v) HNO<sub>3</sub> por 24 horas antes do uso. As soluções de Cr(III) e Cr(VI) foram preparadas a partir dos sais de cloreto de cromo (CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) (Vetec, Rio de Janeiro) e dicromato

de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA), dissolvidos em 5% (v/v) de HCl e suas diluições foram preparadas diariamente em água ultrapura. Os sais de  $FeCl_3$  e  $FeCl_2$  utilizados para a formação do  $Fe_3O_4$  foram adquiridos da Sigma Aldrich. O agente complexante 4- (2-tiazolilazo) resorcinol (TAR), da marca Vetec-Brasil, foi preparado em etanol (Impex-Brasil) e estocado em frasco âmbar sob refrigeração. Os solventes tolueno, etanol, metanol e acetona de pureza analítica foram adquiridos da Merck e utilizados sem purificação adicional. Os surfactantes Octilfenoxipolietoxietanol (Triton X-114) e o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) foram adquiridos da empresa Acros (EUA). As soluções de ácido clorídrico e nítrico foram preparadas com diluição apropriada a partir dos reagentes concentrados da Merck (Darmstadt, Alemanha). Os precursores inorgânicos Tetraetoxissilano (TEOS, 98%) e 2-aminoetil-3-aminobutilmetildimetoxissilano (AAMDMS) e a L-cisteína foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

### 3.3 Síntese das nanopartículas mesoporosas de $Fe_3O_4/SiO_2$ amino funcionalizadas

A síntese das partículas de  $Fe_3O_4$  foi realizada de acordo com Wang e colaboradores em 2010, pelo método de precipitação, com sucintas modificações (WANG *et al.*, 2010). Como visto na Figura 1.1, a proporção molar de 2:1 de  $FeCl_3$  (6,68g) e  $FeCl_2$  (2,58g) foi dissolvida em 50 mL de HCl na concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em um erlenmeyer de 1000 mL, posteriormente, 500 mL de solução de NaOH na concentração de  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  foram adicionados ao frasco reacional com uma bureta gota a gota até a precipitação das partículas de  $Fe_3O_4$ . A mistura permaneceu em agitação a uma temperatura de  $80^\circ\text{C}$  em atmosfera de  $N_2$  por aproximadamente 4 horas. A massa final de  $Fe_3O_4$  de 4,54 g obtida foi separada do sobrenadante com um ímã, lavada repetidas vezes com água ultrapura e seca a  $50^\circ\text{C}$ .

**Figura 1.1** Síntese do óxido de ferro



A massa de 4,0 g das partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi dispersa na mistura de 160 mL de etanol, 40 mL água ultrapura e 9,6 mL hidróxido de amônia em banho de ultrassom por 1 hora, Figura 1.2. Para o revestimento com a camada de sílica, foi adicionado gota a gota a essa mistura 6,4 mL do precursor inorgânico Tetraetoxisilano (TEOS), a solução foi mantida em agitação vigorosa por 6 horas à temperatura ambiente. Posteriormente, o produto resultante foi lavado com etanol e água deionizada e seco a  $60^\circ\text{C}$  por 8 horas. A síntese da camada de sílica mesoporosa (YUAN *et al.*, 2013) revestindo as partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  foi realizada com a dispersão de 3,0 g de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  em 150 mL de etanol e 36,0 mL de hidróxido de amônia concentrada (28%). A este frasco reacional foram adicionados 10 g de CTAB dissolvidos em 100 mL de água deionizada. A mistura foi mantida sob agitação vigorosa por durante 6 horas com 12 mL de TEOS adicionados gota a gota ao frasco. As partículas mesoporosas obtidas (3,9 g) de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  foram separadas da solução com um ímã e lavadas com água deionizada. Para a retirada do CTAB, as partículas foram dispersas com acetona e mantidas em refluxo a  $85^\circ\text{C}$  por 24 horas, por onze ciclos.

**Figura 1.2** Síntese do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  recoberto com  $\text{SiO}_2$



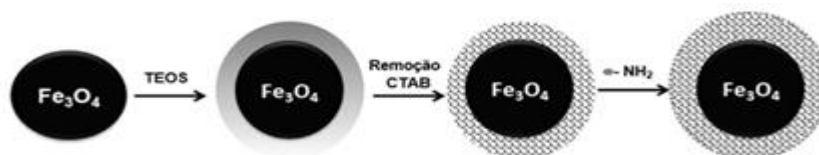
Para a incorporação do grupo amino, 2,5 g das partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  mesoporosas foram dispersas com 50 mL de tolueno em banho de ultrassom, em

seguida 10 mL de 2-aminoetil-3-aminobutilmetildimetoxissilano (AAMDMS) foram adicionados gota a gota. A mistura resultante permaneceu em refluxo a 110°C, com agitação por 24 horas, Figura 1.3. O produto obtido foi separado da solução com o auxílio de um ímã, seguido de repetidas lavagens com etanol e acetona e posterior secagem a 60°C por 12 horas. A Figura 1.4 representa as etapas da síntese das partículas magnéticas, inicialmente com a precipitação do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, seguido do recobrimento com SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> mesoporoso e, por fim, a amino funcionalização. Todas estas etapas foram caracterizadas.

**Figura 1.3** Funcionalização das nanopartículas de do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>



**Figura 1.4** Esquema da síntese das partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-amino funcionalizadas

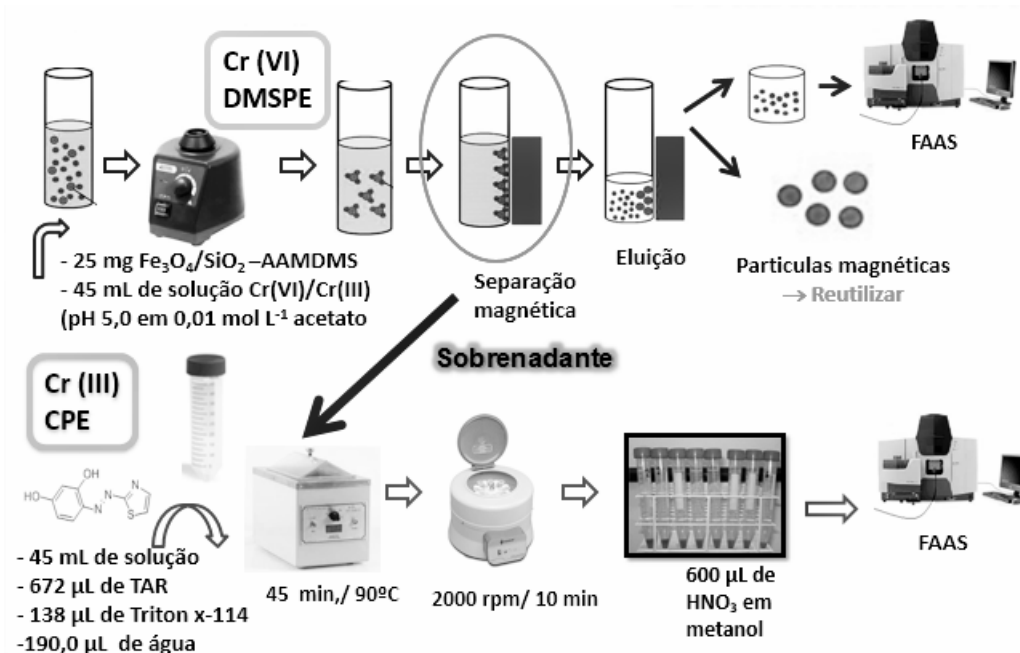


### 3.4 Método de Pré-concentração/Especiação redox de Cr(III) e Cr(VI)

O sistema de pré-concentração/especiação redox de cromo, Figura 1.5, consiste na associação dos métodos de DMSPE utilizando as partículas magnéticas sintetizadas e a extração por ponto nuvem. As condições ótimas obtidas para este sistema foram adquiridas com planejamentos fatoriais e superfícies de resposta, descritos adiante nos resultados. O volume de 45,0 mL da solução contendo Cr(III) e Cr(VI), sob o pH 5,0 com tampão acetato a 0,01 mol L<sup>-1</sup>, foi adicionado a um frasco de vidro com tampa de rosca. Em seguida, 25,0 mg das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> amino funcionalizadas foram adicionados ao tubo e agitou-se em vortex durante 1 minuto. As nanopartículas contendo Cr(VI) seletivamente adsorvido foram separadas

da solução com um ímã e o sobrenadante contendo o Cr(III) foi pré-concentrado por CPE. A eluição de Cr(VI) adsorvido sobre as nanopartículas magnéticas foi realizada com 0,5 mL de HCl 2,5 mol L<sup>-1</sup>, com agitação em vortex durante 5 min, as nanopartículas foram novamente separadas da solução com um ímã, e a concentração no sobrenadante determinada após a separação por FAAS. No sobrenadante contendo o Cr(III) sob pH 5,0, foram adicionados 138,0 µL Triton X-114 a partir do concentrado (concentração final de 0,3%, v/v), 672 µL de TAR na concentração de 3,99x10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> (concentração final de 5,84x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>) e 190,0 µL de água ultrapura. O ponto nuvem foi atingido em banho termostático a 90°C durante 45 min, seguido pela separação das fases em centrífuga durante 10 min a 1200 rpm. A fase rica foi diluída com 600 µL de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> em metanol, para diminuir a viscosidade, e introduzida via nebulizador no FAAS e as soluções em branco foram submetidas ao mesmo procedimento descrito, porém sem a adição das espécies de cromo. Como resposta analítica de todos os experimentos, os sinais de absorbância foram adotados como sendo a altura do pico e antes de cada medida o equipamento foi ajustado para obter as melhores respostas com uma solução padrão de 1 mg L<sup>-1</sup> de cromo total. Este procedimento confere maior rapidez na operação do equipamento e redução no consumo de reagentes, uma vez que para o uso direto dos sinais de absorbância, curvas de calibração não necessitam ser realizadas diariamente.

**Figura 1.5** Sistema de pré-concentração sequencial das espécies de Cr(III) e Cr(VI)



### 3.5 Preparo das amostras de água e material certificado

As amostras denominadas como água da torneira (1) e água mineral (1) e (2) foram obtidas no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina e supermercados locais, respectivamente, enquanto a água da torneira (2) e água mineral (3) e (4) foram obtidas em São José do Rio Preto (Estado de São Paulo, Brasil), todas as diferentes amostras de água mineral foram preparadas em triplicata de um único lote adquirido para cada tipo de amostra. A amostra de água do lago foi coletada no Lago Igapó, localizado na cidade de Londrina-PR, e acidificada com  $\text{HNO}_3$  concentrado em pH 2,0 para evitar o crescimento de micro-organismos. A água do lago foi filtrada em vácuo utilizando membrana de acetato de celulose de  $0,45 \mu\text{m}$  e armazenada em refrigeração (temperatura de  $4,0^\circ\text{C}$ ) até a análise. Antes da pré-concentração/espeiação, todas as amostras foram ajustadas a pH 5,0 com tampão acetato a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Para a digestão do material certificado de referência (DORM-3), 529 mg foram pesados em frascos de Teflon seguidos da adição de 10,0 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e 4,0 mL de 30% (v/v) de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A mistura contendo alto teor de gordura foi mantida em contato de um dia para outro (*overnight*) para pré-digestão, e submetida no dia seguinte ao programa de aquecimento em forno de micro-ondas: etapa 1, 8 min a  $80^\circ\text{C}$ , etapa 2, 8 min a  $120^\circ\text{C}$ , e etapas 3 e 4 foram mantidos durante

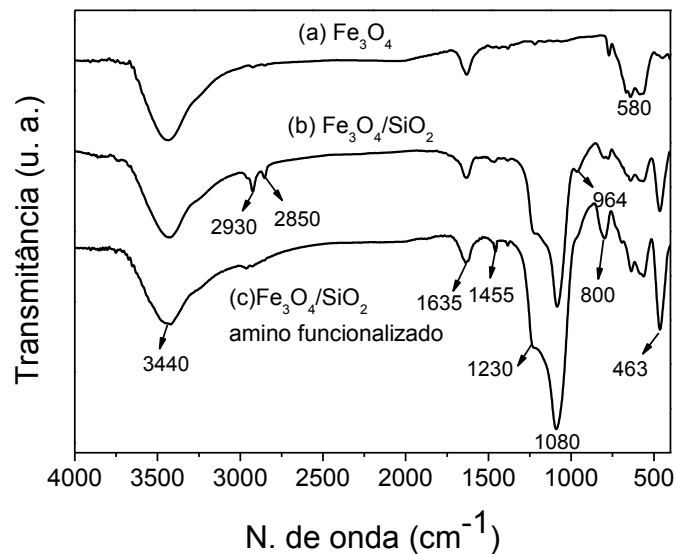
10 min a 200 °C. A potência foi fixada em 500 W nas etapas 1 e 2, aumentada até 600 W para as etapas 3 e 4. Após a decomposição, as amostras foram transferidas para béqueres e aquecidas em uma chapa próximo à secura, o resíduo foi dissolvido em água ultrapura, em seguida transferido para um balão volumétrico de 50,0 mL e o pH ajustado para 5,0 com tampão acetato 0,01 mol L<sup>-1</sup>.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização das nanopartículas mesoporosas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> amino funcionalizadas

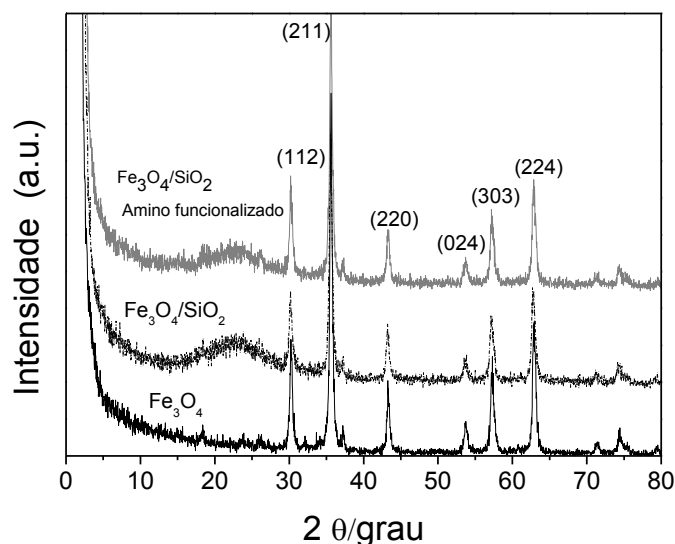
As partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> amino funcionalizadas foram caracterizadas por Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); na Figura 1.6, é possível observar o espectro de infravermelho de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> amino funcionalizado. A presença de uma banda em torno de 3440 cm<sup>-1</sup> é característica da vibração do grupo -OH e a vibração de NH<sub>2</sub> (FAN *et al.*, 2012). A formação da magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) foi confirmada com uma banda em 580 cm<sup>-1</sup> indicando a vibração de Fe-O-Fe, e a banda em 1635 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuído à deformação OH das moléculas de água adsorvida nos materiais (CUNHA *et al.*, 2012). As bandas em 1230, 1080 e 964 cm<sup>-1</sup> no espectro das partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> são atribuídos ao estiramento de Si-O da matriz de sílica (ν-Si-O), Si-O e Si-O-Si linear e o estiramento do grupo silanol (Si-OH), respectivamente (ARONNE *et al.*, 2007; LIMA *et al.*, 2012). Além disto, as bandas em 2930 e 2850 cm<sup>-1</sup>, neste mesmo material, são atribuídos à vibração simétrica e assimétrica do estiramento C-CH<sub>2</sub> da cadeia de metil proveniente das moléculas de CTAB residual na matriz (KUNG, 1993). A banda atribuída à deformação da ligação Si-O-Si (δSi-O-Si) foi observada em 463 cm<sup>-1</sup> (LIMA *et al.*, 2012). As ligações N-H e C-H, que geralmente aparecem em 1637 e 1068 cm<sup>-1</sup>, podem ter sido sobrepostas pelas bandas da matriz de sílica (KUNG, 1993). A funcionalização de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> com grupos amino de 2-amino-etil 3-amino butil metil dimetoxi-silano (AAMDMS) foi confirmada por um sinal a 1455 cm<sup>-1</sup> atribuídas a δ (N-CH<sub>2</sub>) (BOIS *et al.*, 2003).

**Figura 1.6** Espectro de Infravermelho das etapas de síntese das nanopartículas



Com os difratogramas de raios-X dos materiais de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> amino funcionalizado, Figura 1.7, foi observado que os picos de difração do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> estão de acordo com o JCPDS arquivo 19-0629 para magnetita e apresentam uma estrutura cristalina, que se manteve estável mesmo nos materiais modificados nas etapas seguintes do recobrimento e funcionalização (ZHANG *et al.*, 2011). Um halo em torno 2θ = 23° típico da camada de sílica amorfa foi observado nas partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> amino funcionalizada (LIMA *et al.*, 2013).

**Figura 1.7** Difratogramas de Raio-X das etapas de síntese das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> amino funcionalizadas



As características texturais das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> amino funcionalizadas foram avaliadas com as isotermas de Brunette-Emmet- Teller (BET). Na Tabela 1.1, pode ser observado o maior diâmetro médio de poros para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, comparado ao Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> amino funcionalizado e o volume de poros inferior em relação ao Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, indicando a formação de estruturas mesoporosas no material final como resultado da ação do agente direcionador de poros CTAB (OLIVEIRA *et al.*, 2013). Ainda, uma área superficial inferior nestas partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> pode ser atribuída à presença de CTAB remanescente no material como também foi observado a partir de dados de FT-IR, o qual preenche o espaço da mesoestrutura.

Contudo, com a funcionalização das partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> com grupos amino (AAMDMS) e a remoção do CTAB presente, houve o aumento na porosidade do material como consequência do aumento da área superficial (119,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), e a redução do diâmetro médio de poros (3,36 nm). Isto pode ser atribuído à ligação da cadeia de AAMDMS nas paredes das estruturas mesoporosas. A nanopartícula de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> funcionalizada com 2-aminoetil-3-aminobutilmetildimetoxissilano foi considerada um material mesoporoso (diâmetro de poro de 2-50 nm) (CORMA, 1997) com elevada área superficial, sendo uma característica muito interessante para o desenvolvimento de procedimentos de extração em fase sólida magnético- dispersiva.

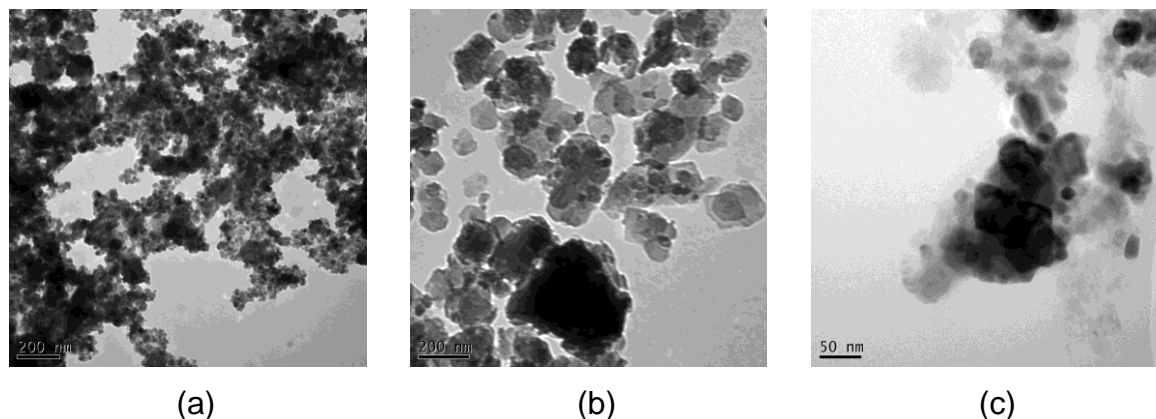
**Tabela 1.1.** Características texturais das nano partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> amino funcionalizadas

<b>Materiais</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro médio de poros (nm)</b>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	41,69	0,330	81,40
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	28,51	0,152	25,86
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> amino funcionalizada	119,8	0,063	3,36

O tamanho e a morfologia das nanopartículas foram obtidos com a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), Figura 1.8, onde o tamanho das nanopartículas esféricas variou de 20 a 100 nm. As imagens também mostraram que os materiais estavam muito agregados devido a interações dipolares magnéticas entre as nanopartículas de magnetita. As amostras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> recobertas com sílica

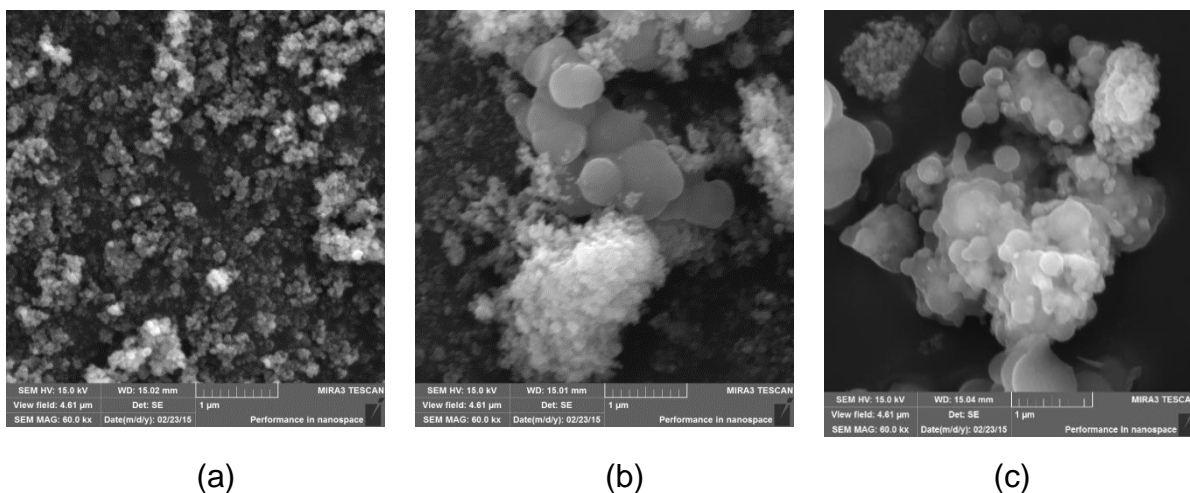
apresentaram estruturas muito semelhantes de núcleo/revestimento (*core shell*), que é comparável com os resultados obtidos por Wang *et al.* 2010 (WANG *et al.*, 2010).

**Figura 1.8** Micrografias eletrônicas de transmissão das nanopartículas de (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  e (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  amino funcionalizada

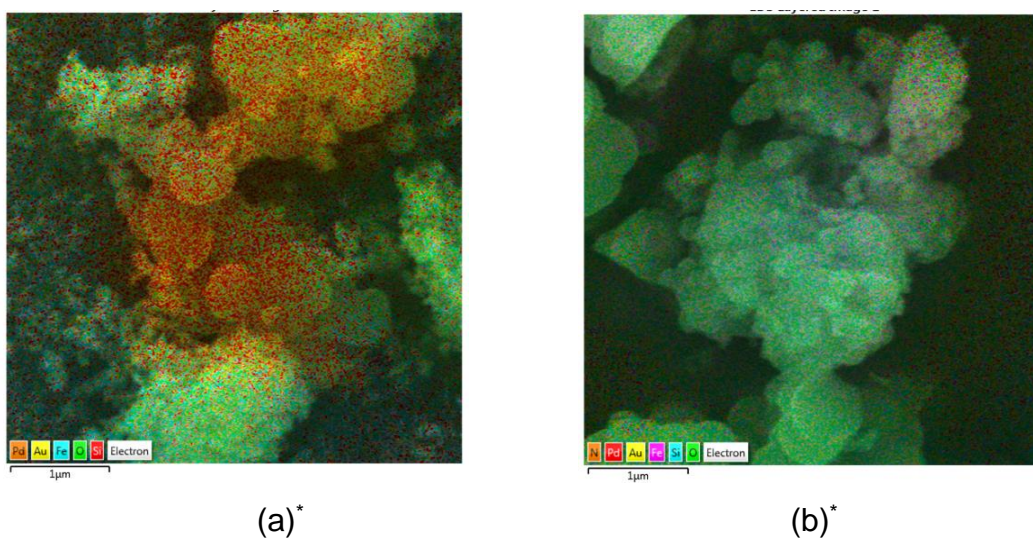


Com as micrografias eletrônicas (SEM FE), as características como o aumento na dimensão das partículas esféricas, devido ao processo de recobrimento com a matriz de sílica, elevado grau de agregação e diâmetro em nanoescala foram observadas, Figura 1.9. A partir das imagens EDS, Figura 1.10, foi possível observar que o ferro estava altamente disperso na matriz devido a uma forte interação da ligação covalente com os grupos siloxanos. A quantidade de Fe determinado a partir do espectro de EDS no material de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi de 23,09% (porcentagem atômica), enquanto nas partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  os valores de Fe e Si foram de 28,76 e 19,22%, respectivamente, e para as nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  amino funcionalizadas, os resultados mostraram 10,55% de N, 17,75% de Si e 6,26% de Fe. O valor de N obtido de aproximadamente 10%, foi superior ao comparado com os dados da literatura de cerca de 3%, para o mesmo tipo de síntese, demonstrando assim sucesso na síntese adotada (BOYACI *et al.*, 2011).

**Figura 1.9** Micrografias eletrônicas de varredura das nanopartículas de (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  e (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  amino funcionalizada



**Figura 1.10** Imagens de EDS das nanopartículas de (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  e (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  amino funcionalizada



\*Nota: Na sequência em cores os elementos (a) Pd, Au, Fe, O e Si; (b) N, Pd, Au, Fe, Si e O

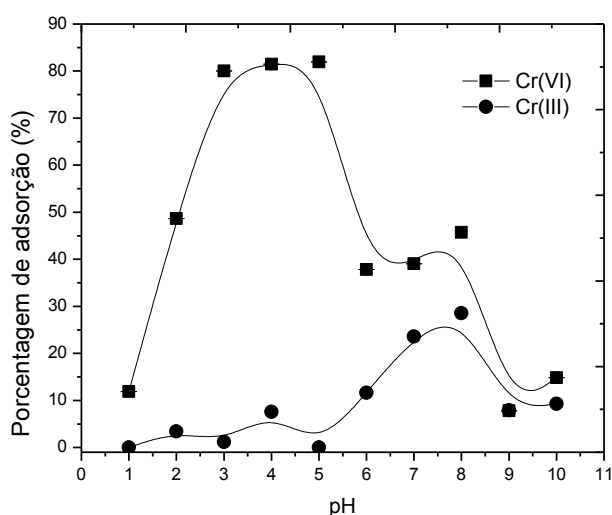
#### 4.2 Efeito do pH na extração em fase sólida magnética dispersiva e extração por ponto nuvem de Cr(VI) e Cr (III)

O estudo de pH foi realizado a fim de se determinar um valor comum para a extração seletiva das espécies de Cr(III) e Cr(VI) pelos métodos de extração em fase sólida magnética dispersiva e por ponto de nuvem. Inicialmente, alíquotas de 10,0 mL de Cr(III) ou Cr(VI) na concentração de  $500,0 \mu\text{g L}^{-1}$  foram submetidas ao procedimento DMSPE usando 50,0 mg da fase sólida magnética no intervalo de pH

1-10. Após a agitação, as partículas foram separadas da solução aquosa com o auxílio de um ímã e o sobrenadante foi recolhido e analisado por aspiração direta no FAAS, a porcentagem de extração foi calculada, sem a etapa de eluição das partículas no processo, a qual foi otimizada subsequentemente.

Como pode ser observado na Figura 1.11, a maior adsorção de Cr(VI) foi obtida entre a faixa de pH 2,5-5,0, na qual a adsorção de Cr(III) foi insignificante. O Cr(VI) apresenta-se, principalmente, nas formas de  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  e a concentração de cada espécie depende do valor de pH. A espécie molecular  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  é predominante em meio ácido forte, na faixa de pH 2,5-5,0, a espécie aniônica de  $\text{HCrO}_4^-$  se sobressai (CORAZZA *et al.*, 2014), assim, considerando os valores de  $\text{pK}_{a1}$  (10,0) e  $\text{pK}_{a2}$  (7,0) dos átomos de nitrogênio do grupo diamina ( $\text{R-NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), é possível compreender que a adsorção de  $\text{HCrO}_4^-$  seja mais provável nos átomos de nitrogênio protonados no intervalo de pH 2,5-5,0 (TARLEY *et al.*, 2011). Por outro lado, o Cr(III), sendo uma espécie catiônica, sofre repulsão eletrostática com átomos de nitrogênio protonados, justificando a sua baixa adsorção em meio ácido.

**Figura 1.11** Estudo do pH de adsorção de Cr(VI) e Cr(III) utilizando as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  amino funcionalizadas

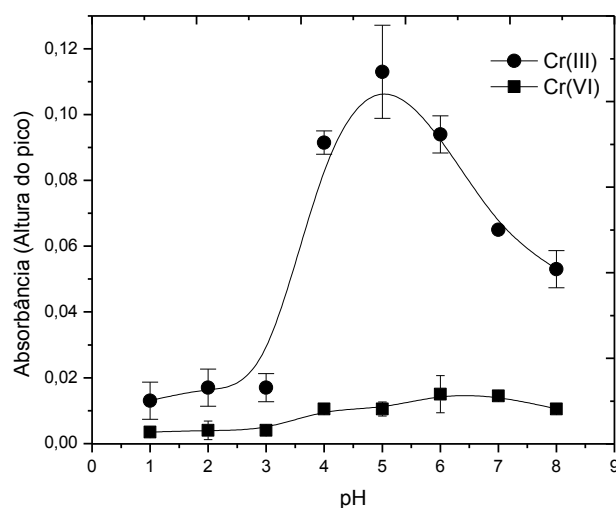


No procedimento de CPE, o volume de 10,0 mL de Cr(III) e Cr(VI) na concentração de  $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$  foi pré-concentrado sob a faixa de pH (1-8) (Figura 1.12). A CPE foi realizada utilizando 200  $\mu\text{L}$  de  $0,034 \text{ mol L}^{-1}$  de 4-(2-tiazolilazo) resorcinol (TAR) e 500  $\mu\text{L}$  de 2,14% (v/v) de Triton X-114, mantidos por 45 minutos em banho

de aquecimento a uma temperatura 90°C. Após a formação do ponto nuvem, a separação das fases foi realizada em uma centrífuga a 1200 rpm durante 10 min. A fase rica foi diluída com 200 µL de 0,1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> em metanol, introduzido no nebulizador do FAAS para a determinação do cromo.

Como pode ser observado, o melhor sinal analítico para o Cr(III) foi obtido em pH 5,0, e o sinal de Cr(VI) foi insignificante em toda a faixa de pH estudada. A seletividade deste processo foi alcançada em CPE devido às propriedades do ligante 4-(2-tiazolilazo) resorcinol (TAR), que reage com Cr(III), sob as condições submetidas de tempo e de temperatura, e não reage com a espécie de Cr(VI) (CARVALHO *et al.*, 2004). Desta forma, levando em consideração os resultados obtidos na extração em fase sólida magnética dispersiva com pH ótimo na faixa de 3 a 5 e a extração por ponto nuvem, o valor de pH comum as duas espécies adotado foi de 5,0 devido o maior sinal analítico para a extração e pré-concentração seletiva das espécies de Cr(III) e Cr(VI) nos próximos estudos.

**Figura 1.12** Estudo do pH de adsorção de Cr(VI) e Cr(III) utilizando a extração ponto nuvem



#### 4.3 Otimização multivariada da extração de Cr(III) por ponto nuvem

Os fatores que desempenham importante função durante a extração de Cr(III) por ponto nuvem foram avaliados por meio de um planejamento fatorial 2<sup>4</sup> totalizando 16 ensaios com ponto central. A Tabela 1.2 mostra os fatores estudados, bem como

seus níveis e as respostas de cada experimento. Os ensaios foram realizados com a pré-concentração de 45,0 mL de uma solução de Cr(III) na concentração de 200,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  em pH 5,0, com a adição de 250  $\mu\text{L}$  de Triton X-114 e 750  $\mu\text{L}$  de TAR, de acordo com a concentração de cada nível proposto. O ponto nuvem foi atingido com temperatura de 90°C em um banho termostático durante 45 minutos, seguido da separação das fases com uma centrífuga com rotação de 1200 rpm durante 10 min. O sobrenadante foi descartado e a fase rica foi diluída com a solução de 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  em metanol e introduzida no nebulizador do FAAS para a determinação do Cr(III). A temperatura e o tempo de banho usados basearam-se em dados da literatura, de acordo com a formação do complexo (SUBRAHMANYAM *et al.*, 1976).

**Tabela 1.2** Fatores e ensaios do planejamento fatorial completo  $2^4$  para o procedimento de CPE para a extração de Cr(III)

Fatores		Níveis		
		(-)	(0)	(+)
Concentração Tampão (mol $\text{L}^{-1}$ ) (CT)		0,01	0,055	0,10
Concentração Ligante ( $10^{-4}$ mol $\text{L}^{-1}$ ) (CL)		1,92	4,80	7,69
Concentração Surfactante (% v/v) (CS)		0,05	0,10	0,15
Volume diluente ( $\mu\text{L}$ ) (VD)		600	900	1200

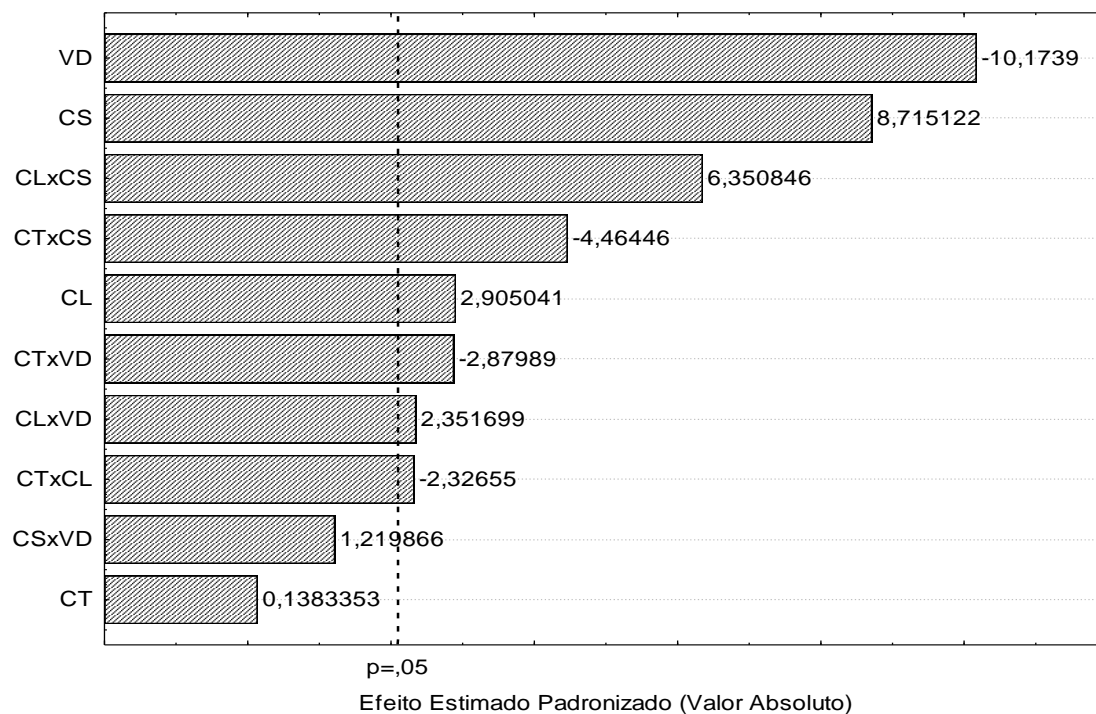
Ensaio	CT	CL	CS	VD	Absorbância			
1	-	-	-	-	0,098	0,091		
2	+	-	-	-	0,187	0,135		
3	-	+	-	-	0,064	0,098		
4	+	+	-	-	0,116	0,098		
5	-	-	+	-	0,126	0,135		
6	+	-	+	-	0,12	0,133		
7	-	+	+	-	0,192	0,172		
8	+	+	+	-	0,149	0,158		
9	-	-	-	+	0,043	0,059		
10	+	-	-	+	0,054	0,062		
11	-	+	-	+	0,056	0,060		
12	+	+	-	+	0,058	0,042		
13	-	-	+	+	0,076	0,099		
14	+	-	+	+	0,07	0,064		
15	-	+	+	+	0,155	0,138		
16	+	+	+	+	0,119	0,108		
17	0	0	0	0	0,126	0,135	0,109	0,137

A influência de cada fator na extração por ponto nuvem foi avaliada por meio da análise de variância (ANOVA) em um intervalo de confiança de 95%, representada

graficamente por um diagrama de Pareto obtido com o *Software Statistica 8.0* (TARLEY *et al.*, 2009).

Observou-se, na Figura 1.13, que todos os fatores estudados foram estatisticamente significativos, exceto a concentração de tampão acetato (CT). Portanto, para evitar o alto consumo de reagente, o nível mais baixo ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi escolhido para os próximos estudos. O volume do diluente (VD) afetou negativamente a resposta (efeito de  $-10,17$ ), indicando que o sinal diminui com o aumento do volume do diluente; isso ocorre devido à diluição da fase rica diminuir a resposta analítica, assim o volume menor estudado de  $600 \mu\text{L}$  foi escolhido para os demais experimentos. A concentração do surfactante (CS) apresentou o segundo efeito mais importante no sistema de pré-concentração com efeito positivo de  $8,71$ , mostrando que a pré-concentração de Cr(III) aumenta com o aumento da concentração de surfactante. Pode ser observado que a resposta analítica também depende do ligante, a sua concentração (CL) foi o terceiro fator mais importante com o efeito positivo de  $2,90$ , o que mostra que o aumento da concentração de TAR proporciona o aumento na extração de Cr(III). As interações da concentração do ligante e concentração do surfactante e concentração do surfactante e tampão foram também muito significativas, a primeira (CL)x(CS) contribuiu de forma positiva ( $+6,35$ ), isso pode ser explicado pelo aumento ou uso do maior nível de concentração de ambos, assim há uma maior formação da fase rica, logo uma maior pré-concentração e extração dos íons em solução. A segunda interação mais importante foi de (CT)x(CS), que obteve um efeito negativo de  $-4,46$ , a CS foi o segundo fator de maior efeito e a CT não houve significância no sistema. Isso ocorre, provavelmente, devido à adição de maior concentração do tampão, ou seja, mais sais dissolvidos no meio provoca a diminuição da solubilidade dos analitos na fase aquosa e melhora a sua partição para a fase orgânica do surfactante, com o efeito chamado de *salting-out*, o contrário também pode ocorrer no meio, com a redução de sais (efeito *salting in*), o qual se observa maior miscibilidade dos íons nas duas fases, diminuindo a capacidade de extração (ANDRUCH *et al.*, 2013).

**Figura 1.13** Diagrama de pareto dos efeitos para a pré-concentração de Cr(III)



\*VD = Volume diluente; CS = concentração do surfactante; CL = concentração do ligante;  
CT= concentração do tampão.

Os valores ótimos para as concentrações do ligante e do surfactante foram determinados com a matriz Doehlert, Tabela 1.3. A partir da matriz, o modelo quadrático obtido estabeleceu a relação entre os dois fatores e a resposta analítica (absorbância como altura do pico); o modelo foi descrito como  $\text{Absorbância} = -0,0674 (\pm 0,03) + 1,223\text{CS} (\pm 0,10) - 1,742\text{SCS}^2 (\pm 0,12) + 250\text{CL} (\pm 94,1) - 136111\text{LC}^2 (\pm 72,302) - 302\text{CS} \times \text{CL} (\pm 119,5)$  e não apresentou falta de ajuste, pois o valor de MS falta de ajuste de erro/MS erro puro (6,20) foi inferior ao valor tabelado de  $F_{1,2}$  igual 18,51 em um intervalo de confiança de 95%, Tabela 1.4 (MONTGOMERY, 2010).

**Tabela 1.3** Matriz de Doehlert utilizada na otimização da concentração do surfactante e da concentração do ligante em CPE na extração do Cr(III)

Fatores				
Ensaio	Concentração do Surfactante (v/v, %)	Concentração do Ligante (mol L <sup>-1</sup> )	Absorbância (Altura do pico)	Valores previstos pelo modelo quadrático
1	0,2750 (0)	6,0x10 <sup>-4</sup> (0)	0,188	0,188
2	0,2750 (0)	6,0x10 <sup>-4</sup> (0)	0,198	0,188
3	0,2570(0)	6,0x10 <sup>-4</sup> (0)	0,179	0,188
4	0,5400 (1)	6,0x10 <sup>-4</sup> (0)	0,098	0,088
5	0,4075 (0,5)	9,0x10 <sup>-4</sup> (0,866)	0,136	0,145
6	0,0100 (-1)	6,0x10 <sup>-4</sup> (0)	0,034	0,043
7	0,1425 (-0,5)	3,0x10 <sup>-4</sup> (-0,866)	0,131	0,121
8	0,4075 (0,5)	3,0x10 <sup>-4</sup> (-0,866)	0,158	0,167
9	0,1425 (-0,5)	9,0x10 <sup>-4</sup> (0,866)	0,157	0,147

\*Os números entre parênteses representam os valores codificados da matriz de Doehlert (TEÓFILO; DEPECKER, 2006). Condições: Concentração de Cr(III) 200 µg L<sup>-1</sup> em pH 5,0 com tampão acetato em 0,01 mol L<sup>-1</sup> e 600 µL do diluente (0,1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> em metanol)

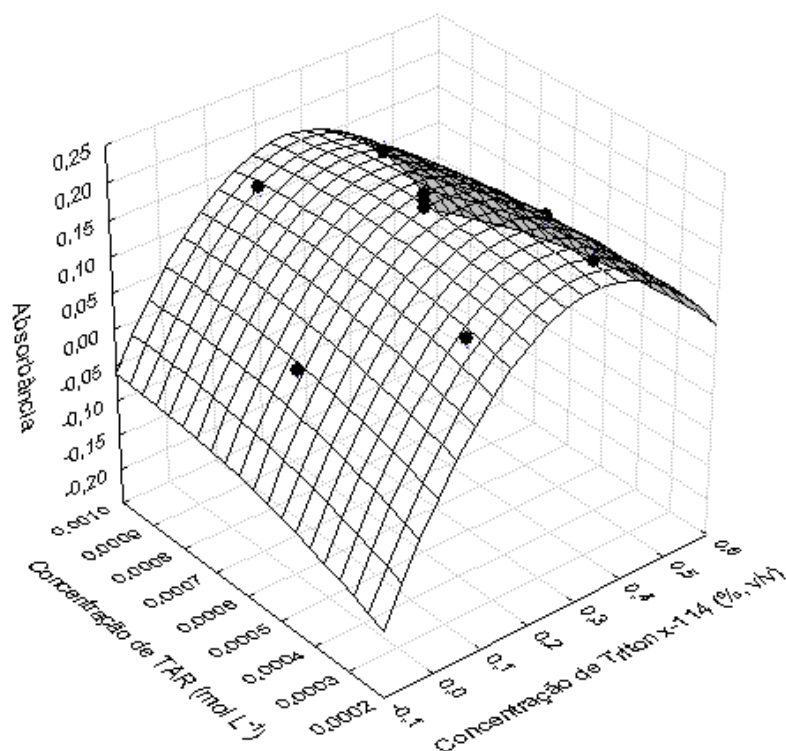
A partir do modelo, uma superfície de resposta foi construída, Figura 1.14, e os valores ótimos observados para a CS e CL foram de 0,3% (v/v) e 5,84x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os valores previstos pelo modelo quadrático, Tabela 1.4, são muito próximos aos obtidos experimentalmente, o que mostra que o modelo pode ser utilizado para prever as condições ótimas de resposta para o sistema proposto.

**Tabela 1.4** ANOVA obtida para o modelo quadrático gerado pela matriz de Doehlert

ANOVA	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Teste F	Nível de probabilidade
CS*	0,001496	1	0,001496	16,5646	0,055401
CS <sup>2</sup>	0,017959	1	0,017959	198,8030	0,004992
CL	0,000004	1	0,000004	0,0443	0,852824
CL <sup>2</sup>	0,000320	1	0,000320	3,5439	0,200473
CSxCL	0,000576	1	0,000576	6,3764	0,127513
Falta de ajuste	0,000561	1	0,000561	6,2066	0,130348
Erro puro	0,000181	2			
Total SQ	0,020859	8			

\*CS= concentração do surfactante; CL= concentração do ligante; SQ= soma quadrática.

**Figura 1.14** Superfície de resposta obtida para pré-concentração de Cr(III)



#### 4.4 Otimização multivariada da extração de Cr(VI) em fase sólida magnética dispersiva

Após a otimização dos parâmetros envolvidos na pré-concentração de Cr(III) por ponto nuvem, a pré-concentração de Cr(VI) por extração em fase sólida magnética dispersiva foi otimizada por meio de um planejamento fatorial  $2^4$ , com 16 experimentos, Tabela 1.5. A alíquota de 45,0 mL de uma solução de Cr(VI) na concentração de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  em pH 5,0 foi adicionada a um tubo de vidro e submetida à extração por 1 min com a eluição por 5 min no agitador do tipo vortex. O diagrama de Pareto, Figura 1.12, foi utilizado com o intervalo de confiança de 95% para a interpretação dos dados, o volume do eluente e a massa do adsorvente apresentaram efeito significativo de -29,48 e 19,00, respectivamente. Isso significa que o volume de eluente inferior ( $500 \mu\text{L}$ ) e uma massa de adsorvente mais elevada (25 mg) podem ser utilizados para melhorar o desempenho do método e favorecer o aumento na resposta analítica, portanto, estes valores foram escolhidos como ótimos para extração de Cr(VI).

**Tabela 1.5** Fatores e ensaios do planejamento fatorial 2<sup>4</sup> para DMSPE para a extração de Cr(VI)

	Fatores		Níveis	
			(-)	(+)
Massa do Adsorvente (MA) (mg)	10	25		
Volume do Eluente (VE) (mL)	0,5	1,5		
Tipo do Eluente (TE) (mol L <sup>-1</sup> )	HCl 2,5	HCl 2,5 + L-cis. 5%		
Tempo de Pré-concentração (TP) (min)	1	5		

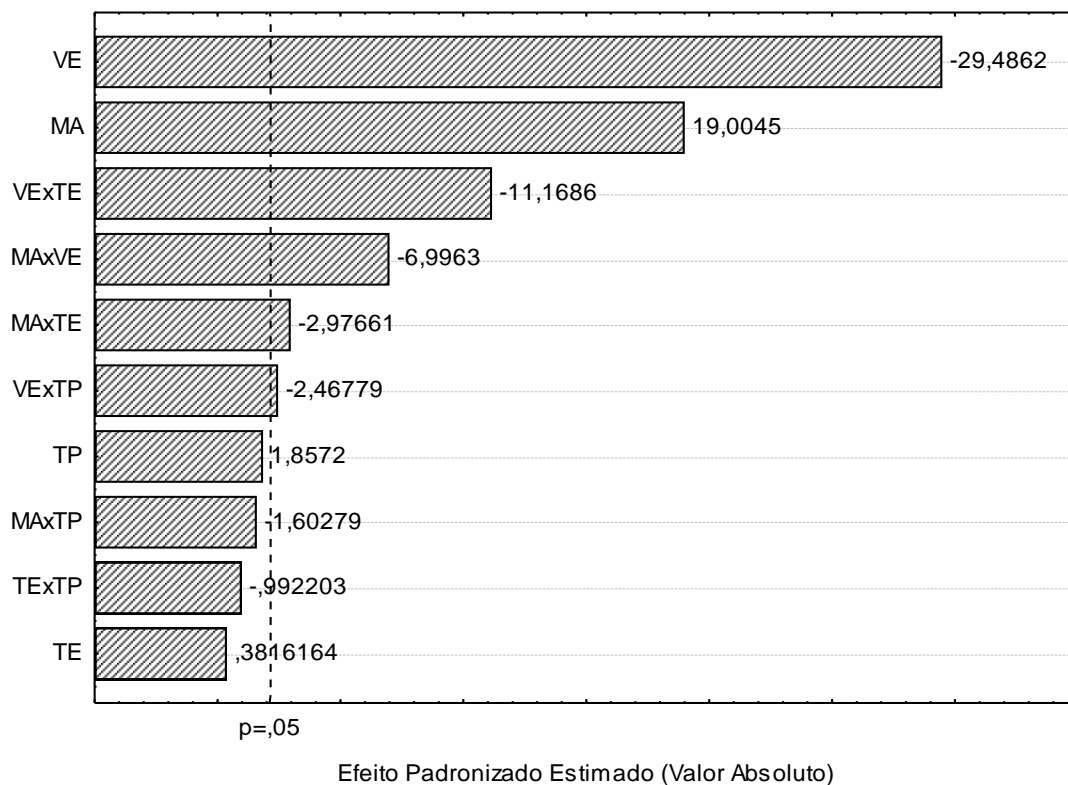
  

Ensaio	MA	VE	TE	TP	Absorbância	
1	-	-	-	-	0,092	0,094
2	+	-	-	-	0,153	0,159
3	-	+	-	-	0,069	0,069
4	+	+	-	-	0,122	0,115
5	-	-	+	-	0,135	0,126
6	+	-	+	-	0,188	0,205
7	-	+	+	-	0,049	0,050
8	+	+	+	-	0,072	0,075
9	-	-	-	+	0,097	0,109
10	+	-	-	+	0,191	0,186
11	-	+	-	+	0,071	0,084
12	+	+	-	+	0,094	0,097
13	-	-	+	+	0,151	0,135
14	+	-	+	+	0,175	0,193
15	-	+	+	+	0,049	0,056
16	+	+	+	+	0,074	0,084

Apesar destes fatores mostrarem o efeito de interação significativo de -6,99, uma maior otimização não foi necessária, porque o volume do eluente de 500 µL é o mínimo necessário para introduzir no nebulizador do FAAS. Dentro dos experimentos realizados, o tipo do eluente (2,5 mol L<sup>-1</sup> de HCl ou 2,5 HCl mol L<sup>-1</sup> + 5% de L-cisteína) e o tempo de pré-concentração (1 ou 5 min) não exerceram influência na resposta analítica. Portanto, o HCl 2,5 mol L<sup>-1</sup> como eluente na ausência de 5% de L-cisteína foi selecionado para os experimentos, a investigação do uso da L-cisteína tinha a função de verificar se havia complexação com Cr(VI) a fim de melhorar o efeito da eluição, porém o efeito neste reagente não influenciou na melhoria da resposta. O tempo de pré-concentração não teve nenhum efeito significativo sobre a extração,

indicando uma rápida adsorção, provavelmente devido à grande área superficial e à facilidade de dispersão do adsorvente.

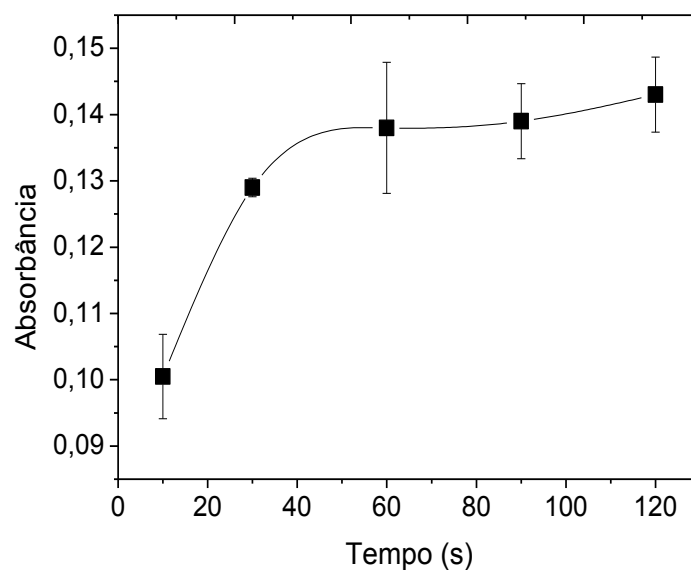
**Figura 1.15** Diagrama de Pareto dos efeitos para a pré-concentração do Cr(VI)



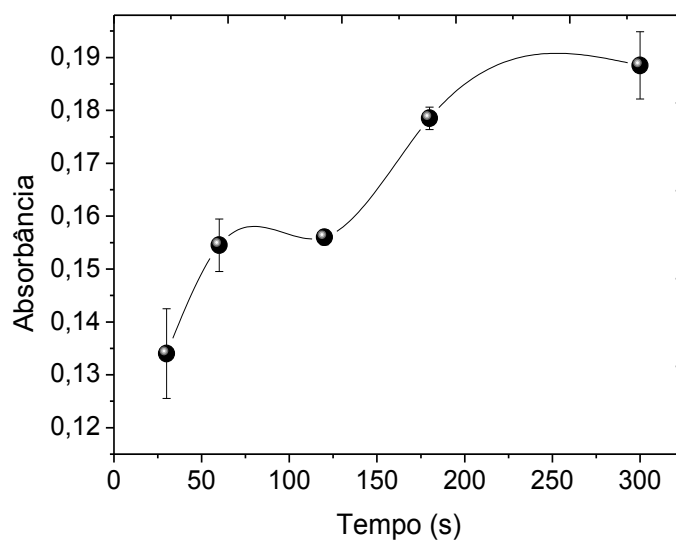
\*VE= volume do eluente; MA = massa de adsorvente; VE= volume do eluente; TE = tipo do eluente; TP= tempo de pré-concentração

O tempo de pré-concentração e de eluição foram estudados de forma univariada, e os melhores sinais analíticos foram observados com o aumento do tempo de pré-concentração, que estabilizou após 60s, Figura 1.16, provavelmente, por atingir o equilíbrio de adsorção na condição experimental estudada. Assim, o tempo de pré-concentração ótimo de 60s foi fixado para estudos posteriores. Com o estudo do tempo de eluição, Figura 1.17, observou-se que 300s foram suficientes para eluir as partículas magnéticas.

**Figura 1.16** Estudo univariado do tempo de pré-concentração de Cr(VI)



**Figura 1.17** Estudo univariado do tempo de eluição de Cr(VI)

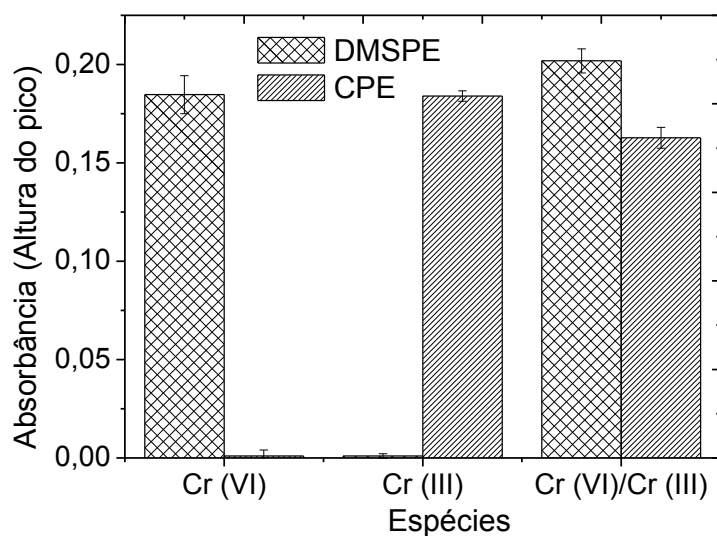


#### 4.5 Pré-concentração/espeiação sequencial de Cr(III) e Cr(VI)

A viabilidade do método proposto na determinação de Cr(III) e Cr(VI) utilizando os métodos sequencialmente foi verificada com a pré-concentração de uma solução binária de  $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cr(III) e  $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cr(VI), submetida à extração em fase sólida magnética dispersiva, seguida da extração por ponto nuvem sob as

condições otimizadas. As concentrações de Cr(III) e Cr(VI) foram escolhidas de acordo com a detectabilidade do FAAS para cada espécie, como poderá ser observado com a construção das curvas analíticas. Os resultados obtidos a partir de soluções binárias foram comparados com as soluções contendo individualmente as espécies de Cr(III) e Cr(VI), com o sistema proposto. Como pode ser visto na Figura 1.18, os sinais de Cr(VI) e Cr(III) obtidos para soluções binárias são muito próximos aos valores obtidos com a pré-concentração da solução individual, com as diferenças de 7,6 e 4,8% para Cr(III) e Cr(VI), respectivamente, o que permite que cada uma das espécies de cromo possa ser pré-concentrada e determinada sem causar a interferência entre as próprias espécies.

**Figura 1.18** Pré-concentração e especiação de Cr(III) e Cr(VI) em sistema individual e binário



#### 4.6 Estudo com íons potencialmente interferentes

O estudo com íons interferentes com intuito de simular o sistema de amostras reais foi realizado de forma multivariada em pH 5, com a pré-concentração de Cr(VI) e Cr(III) na concentração fixa de 75 e 165  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Os níveis dos íons potencialmente interferentes utilizados no planejamento fatorial, Tabela 1.6, foram escolhidos de acordo com os níveis máximos superestimados e permitidos em diferentes tipos de águas (Classe 1 - água doce, Classe 3 - água doce, Classe 1 - água salina, Classe 2 - água salina e Classe 1 - água salobra), definidos pelo

CONAMA (CONAMA, 2011). Os íons de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Na}^+$  foram utilizados como contra íons para os cátions e ânions avaliados. O planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$  foi utilizado nos ensaios para metais tóxicos (Al(III), Ba(II), Cd(II), Co(II) e Pb(II)) e micronutrientes (Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II) e Zn(II)), enquanto um planejamento fatorial completo  $2^3$  foi utilizado para macronutrientes (Ca(II), Mg(II), K(I)). As espécies aniônicas ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  e  $\text{SeO}_4^{2-}$ ) foram avaliadas a partir de um planejamento fatorial fracionário  $2^{6-2}$ . As absorvâncias obtidas para cada ensaio foram comparadas com a obtida para as soluções que tinham apenas o Cr(VI) ou Cr(III) sem a presença de interferentes, nas concentrações de 75,0 e 165,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

**Tabela 1.6** Níveis de concentrações de íons interferentes

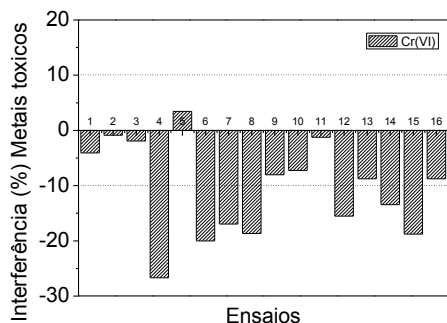
Níveis	Níveis de concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )					
	Metais tóxicos ( $2^{5-1}$ )					
	Al(III)	Ba(II)	Cd(II)	Co(II)	Pb(II)	
-1	54	12,2	12	33	86	
1	650	250	500	125	200	
	Macronutrientes ( $2^3$ )					
	Ca(II)	Mg(II)		K(I)		
-1	6200	1600		680		
1	175000	450000		125000		
	Micronutrientes ( $2^{5-1}$ )					
	Cu(II)	Fe(III)	Mn(II)	Ni(II)	Zn(II)	
-1	181	100	33,7	67	93	
1	1000	5000	200	300	350	
	Ânions ( $2^{6-2}$ )					
	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{AsO}_4^{3-}$	$\text{SeO}_4^{2-}$
-1	1300	100	100	4400	68	46
1	150000	1000	1000	150000	480	460

O limite de tolerância adotado foi de  $\pm 10\%$ , quando a pré-concentração na presença de íons coexistentes altera significativamente o sinal analítico tanto do Cr(VI) como o da espécie de Cr(III). Como observado na Figura 1.19, as linhas horizontais limitam os valores de  $\pm 10\%$  e, de modo geral, a presença de cátions e ânions pode causar alterações no sinal analítico de Cr(VI) e Cr(III), dentro do limite estabelecido. Em alguns casos, a interferência foi maior do que  $\pm 10\%$  em relação à pré-concentração de Cr(VI), principalmente para os metais tóxicos, como visto na Figura 24 (a), no Ensaio número 4. Neste experimento, a concentração de Al(III), Ba(II), Cd(II), Co(II) e Pb(II) é 650,0, 250,0, 12,0, 125,0 e 200,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Apesar deste resultado, é importante ressaltar que essas condições escolhidas

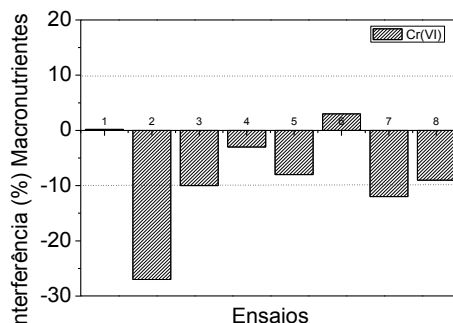
apresentam concentrações muito elevadas, o que possivelmente não iria ocorrer em amostras de água naturais, tornando possível afirmar que a pré-concentração/especação de Cr(III) e Cr(VI) não foi afetada pelos cátions e ânions coexistentes.

O efeito do ácido húmico comercial simulando a matéria orgânica dissolvida na natureza também foi avaliado. A pré-concentração de Cr(III) e Cr(VI) foi realizada na presença de 1,0 mg L<sup>-1</sup> de ácido húmico, representando a concentração de substâncias húmicas presentes em amostras de água naturais (WUILLOUD *et al.*, 2003). Os valores obtidos de recuperação de 96,3 e 96,1% para Cr(III) e Cr(VI), respectivamente, indicam que o desempenho seletivo do método proposto não foi afetado pela presença deste possível interferente.

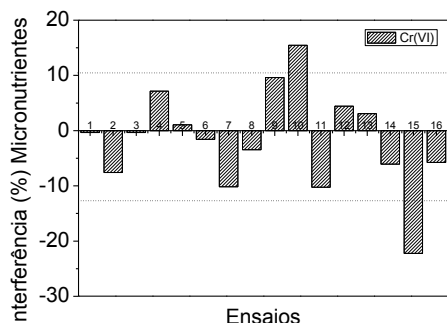
**Figura 1.19** Porcentagens de íons interferentes no sistema de pré-concentração



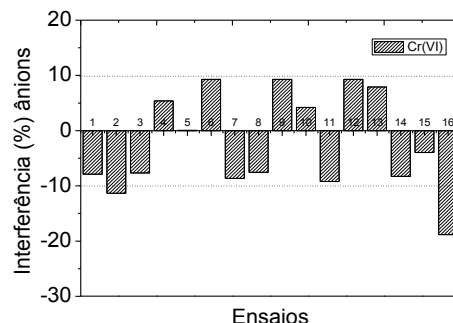
(a)



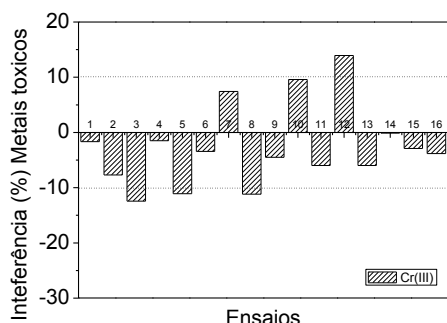
(b)



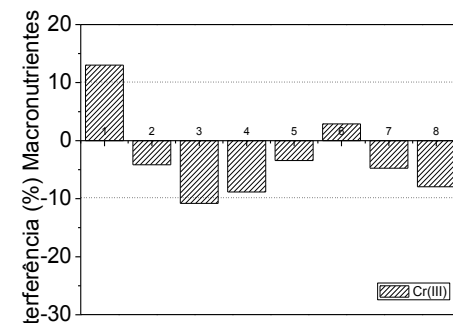
(c)



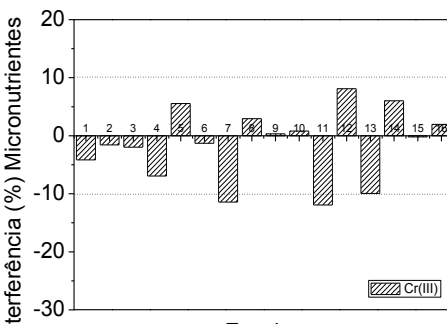
(d)



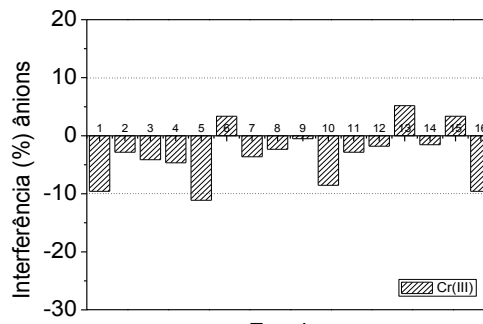
(e)



(f)



(g)

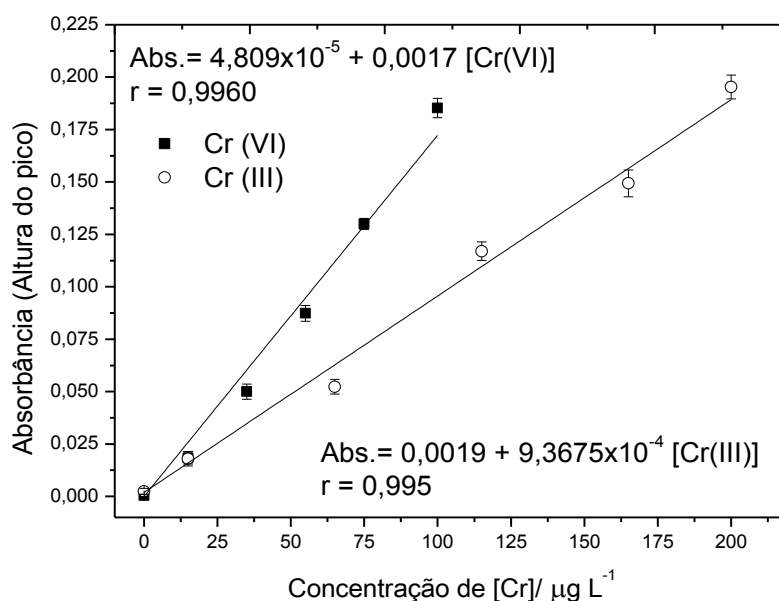


(h)

#### 4.7 Desempenho analítico da pré-concentração/especiaçãoção de Cr(III) e Cr(VI)

As características analíticas do método foram determinadas a partir de curvas analíticas construídas com e sem a etapa de pré-concentração em triplicata. Com as curvas pré-concentrando as espécies de Cr(VI) e Cr(III), Figura 1.20, a linearidade obtida para o Cr(III) com uma faixa linear de 0 a 200,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  foi 0,9950 e Cr(VI) e para o Cr(VI) com concentrações de 0 até 100,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  foi de 0,996. Para as curvas analíticas sem a etapa de pré-concentração, Figura 1.21, foram usados os sais de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , obtendo as seguintes equações lineares: (Absorbância =  $0,0019 + 7,94 \times 10^{-5} [\text{Cr(III)}]$ ,  $r = 0,998$ ) e (Absorbância =  $0,0078 + 1,07 \times 10^{-4} [\text{Cr(VI)}]$ ,  $r = 0,997$ ). Com isso, os fatores de pré-concentração obtidos através da razão entre o coeficiente angular da curva com e sem a etapa de pré-concentração foram de 12 vezes para Cr(III) e 16 vezes para o Cr(VI) (LONG e WINEFORDNER, 1983).

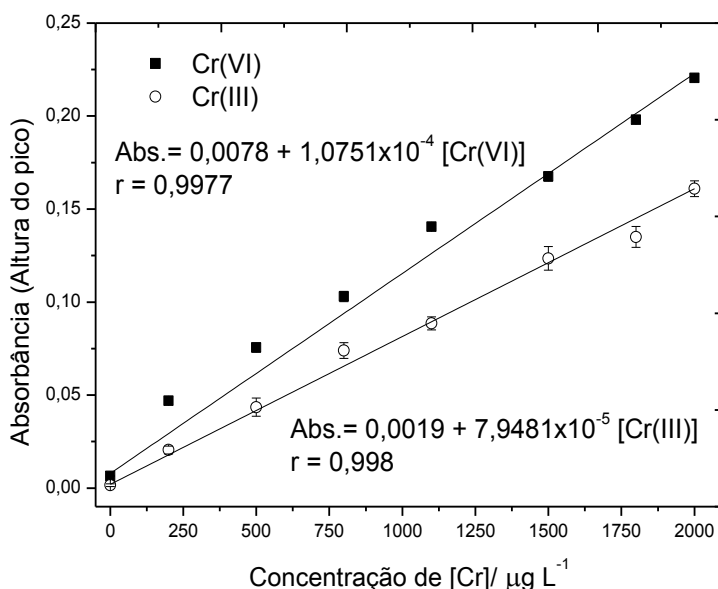
**Figura 1.20** Curvas analíticas com a etapa de pré-concentração de Cr(III) e Cr(VI)



Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), definidos pela IUPAC (LONG e WINEFORDNER, 1983), foram estimados em  $\text{LD} = 3 \times \text{Std} \times b^{-1}$  e  $\text{LQ} = 10 \times \text{Std} \times b^{-1}$ , respectivamente, em que *Std* é o desvio padrão das 10 medições do branco e *b* é a inclinação da curva. Os limites de detecção foram 3,2 e 1,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o Cr(III) e Cr(VI), respectivamente. Os limites de quantificação (LQ) encontrados para

o método foram de  $10,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para o Cr(III) e  $3,6 \mu\text{g L}^{-1}$  para Cr(VI). A precisão do procedimento foi avaliada em termos de repetibilidade interdia, adotando como resposta o desvio padrão relativo (RSD) que foi de 5,8% e 3,7% para Cr(III), utilizando soluções nas concentrações de  $15,0$  e  $165,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Com as soluções de Cr(VI) com a concentração de  $15,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , a precisão de 5,5 % e com  $75,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , o desvio padrão relativo foi de 3,7%.

**Figura 1.21** Curvas analíticas sem a etapa de pré-concentração de Cr(III) e Cr(VI)



A comparação do desempenho analítico do método de especiação de Cr(III) e Cr(VI) com alguns métodos publicados com determinação por FAAS, Tabela 1.7, revela que o método proposto apresenta vantagens sobre os outros descritos, como baixos limites de detecção e o não uso de reações de redução ou oxidação ou alterações no pH ao longo da extração, o que poderia provocar erros nas concentrações de Cr(III) e Cr(VI). É importante salientar que ao longo da otimização do método, as nanopartículas magnéticas foram reutilizadas com boa estabilidade por pelo menos 20 ciclos de pré-concentração/eluição, sem a perda das propriedades químicas de adsorção do Cr(VI).

**Tabela 1.7** Comparação de métodos de pré-concentração/especação de cromo por FAAS

Sistema de pré-concentração	Método	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	pH	FP	Aplicação	Ref.
Sorção de Cr(III) e redução de Cr(VI)	Extração em fase sólida com $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ nanopartículas	Cr(III) 0,69	8,0-9,0	Cr(III) 25	Ambiental e biológica	(WU <i>et al.</i> , 2012)
Sorção de Cr(III) e Cr(VI)	Extração em fase sólida com PS-NAPdien	Cr(III) 0,60 Cr(VI) 2,50	6,7	Cr(III) 70,0 Cr(VI) 30,0	Águas	(CHAMJANGALI <i>et al.</i> , 2011)
Sorção de Cr(III) e redução de Cr(VI)	Extração por ponto nuvem com acetil acetona	Cr(III) 0,32	2,0	Cr(III) 35	Águas	(SUN e LIANG, 2008)
Sorção de Cr(VI) e oxidação de Cr(III)	Extração em fase sólida com resina quelante Dowex M 4195	Cr(VI) 1,94	2,0	Cr(VI) 31	Águas, sedimento e chá preto	(SAYGI <i>et al.</i> , 2008)
Sorção de Cr(VI) e oxidação de Cr(III)	Extração em fase sólida com 1,5 difenil carbazona complexo em resina amberlite XAD-16	Cr(VI) 45	1,0	Cr(VI) 25	Águas	(TUNÇELI e TURKER, 2002)
Sorção de Cr(III) e redução de Cr(VI)	Coprecipitação of $\text{Ni}^{2+}$ /2-Nitroso-1-naftol-4-sulfônico ácido	Cr(III) 1,33	8,0	Cr (III) 50	Águas	(ULUOZLU <i>et al.</i> , 2009)
Sorção de Cr(III) e redução de Cr(VI)	Extração em fase sólida com moss ( <i>Funaria hygrometrica</i> ), imobilizados numa matriz de polissilicato	Cr(III) 145	4,0	Cr(III) 20	Água, efluente de curtume, indústria farmacêutica	(KRISHNA <i>et al.</i> , 2005)
Sorção de Cr(III) e Cr(VI)	Extração em fase sólida com Poli(ácido metacrilico) e polivinilimidazol	Cr(III) 0,88 Cr(VI) 1,58	4,0	Cr(III) 47,3 Cr(VI) 8,6	Águas	(CORAZZA <i>et al.</i> , 2014)
Sorção de Cr(III) e Cr(VI)	Extração em fase sólida com resina Amberlite XAD-16 modificada com acetilacetona	Cr(III) 20 Cr(VI) 14	5-7 e 1	Cr(III) 100 Cr(VI) 40	Efluentes	(MEMON <i>et al.</i> , 2009)
Sorção de Cr(III) e Cr(VI)	Extração em fase sólida com <i>Moringa oleifera husks</i>	Cr(III) 1,92 Cr(VI) 2,45	7-9 e 1-2	Cr(III) Cr(VI)	Águas	(ALVES e COELHO, 2013)
Sorção de Cr(III) e Cr(VI)	Extração em fase sólida com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -AAMDMS e extração por ponto nuvem TAR	Cr(III) 3,2 Cr(VI) 1,1	5,0	Cr(III) 12 Cr(VI) 16	Águas	Este trabalho

Nota: LD= limite de detecção; FP = fator de pré-concentração

#### 4.8 Aplicação do método de pré-concentração/especificação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras reais

A exatidão do método foi avaliada a partir da análise do material certificado de referência para análise de metais em nível traço DORM-3 (*Fish Protein*). Devido ao preparo da amostra por meio de digestão ácida provocar a oxidação das espécies, o cromo total foi determinado como Cr(VI) pelo método de extração em fase sólida magnética dispersiva. O valor obtido foi de  $1,92 \pm 0,08 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $n = 3$ ). Este valor estava de acordo com o valor certificado para cromo total de  $1,89 \pm 0,17 \mu\text{g L}^{-1}$ , utilizando o *Test-T student* no intervalo de confiança de 95%, confirmando assim a confiabilidade do método para amostras biológicas, Tabela 1.8. Para esta aplicação, a eluição de Cr(VI) adsorvido nas nanopartículas magnéticas foi conseguida através de duas etapas de eluição.

**Tabela 1.8** Aplicação do método em material certificado de referência

<b>Amostra</b>	<b>Valor Certificado Cr total (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Cr(VI) Encontrado<sup>a</sup> (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Cr(III) Determinado<sup>a</sup> (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
DORM-3 (Material Certificado de referência para metais traço – Proteína de peixe)	$1,89 \pm 0,17$	$1,92 \pm 0,08$	< LD *

< LD = abaixo do limite de detecção; a: Resultado expresso em média  $\pm$  desvio padrão, em triplicata ( $n=3$ ).

O método proposto foi aplicado em amostras de diferentes águas para a determinação de Cr(III) e Cr(VI) e o estudo de adição e recuperação com concentrações conhecidas dentro da linearidade estudada de cromo nas amostras foi realizado, como visto na Tabela 1.9 Em apenas duas amostras o Cr(VI) foi determinado, enquanto as concentrações de Cr(III) estavam abaixo do limite de detecção. A presença de Cr(VI) nestas amostras de água (torneira 2 e mineral 3) pode estar associada à presença de indústrias de couro perto de São José do Rio Preto ou devido a algum fenômeno geológico local, de onde as amostras foram obtidas, neste caso, é importante salientar que os níveis estão muito próximos aos valores máximos permitidos de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ . Os valores de recuperação obtidos variaram entre 91,4 e

103,5% e o método demonstrou, assim, a aplicabilidade em diferentes tipos de amostras de água.

**Tabela 1.9** Aplicação do método na determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras de águas

Amostras		Cr adicionado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Cr encontrado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )**	Recuperação (%)
Água de torneira 1	Cr(III)	0,00	< LD*	-
		45,00	$44,13 \pm 1,12$	98,00
	Cr(VI)	0,00	< LD	-
		45,00	$45,67 \pm 1,41$	101,50
Água de torneira 2	Cr (III)	0,00	< LD	-
		45,00	$43,92 \pm 2,30$	97,60
	Cr(VI)	0,00	$16,46 \pm 0,89$	-
		45,00	$58,28 \pm 3,89$	97,14
Água Mineral 1	Cr(III)	0,00	< LD	-
		45,00	$45,65 \pm 1,63$	101,00
	Cr(VI)	0,00	< LD	-
		45,00	$44,85 \pm 0,70$	99,60
Água Mineral 2	Cr(III)	0,00	< LD	-
		45,00	$44,31 \pm 1,76$	98,46
	Cr(VI)	0,00	< LD	-
		45,00	$44,26 \pm 1,91$	98,30
Água Mineral 3	Cr (III)	0,00	< LD	-
		45,00	$46,61 \pm 2,39$	103,50
	Cr(VI)	0,00	$29,44 \pm 1,22$	-
		45,00	$72,74 \pm 3,09$	96,90
Água Mineral 4	Cr (III)	0,00	< LD	-
		45,00	$42,77 \pm 1,15$	95,00
	Cr(VI)	0,00	< LD	-
		45,00	$42,65 \pm 0,89$	94,70
Água de Lago	Cr (III)	0,00	< LD	-
		45,00	$42,68 \pm 2,72$	94,80
	Cr(VI)	0,00	< LD	-
		45,00	$41,15 \pm 1,59$	91,40

\* < LD = abaixo do limite de detecção de  $3,2 \mu\text{g L}^{-1}$  para Cr(III) e  $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$  para Cr(VI)

\*\* Resultados expressos em valor médio  $\pm$  desvio padrão com base em triplicata (n=3).

## 5. CONCLUSÃO

O método para a especiação redox de cromo abordou inicialmente a proposta de associação e combinação da extração em fase sólida magnética dispersiva (DMSPE) e extração no ponto nuvem (CPE) e se mostrou uma excelente ferramenta analítica para a especiação de cromo de forma sequencial. Com a caracterização das partículas sintetizadas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  amino funcionalizadas, foram identificados tamanhos nanométricos, o que é de grande importância para proporcionar boa dispersão da fase sólida, com rápida e seletiva extração para espécie de Cr(VI). A extração de Cr(III) com a extração por ponto nuvem (CPE) foi conseguida, utilizando o ligante seletivo 4-(2-tiazolilazo) resorcinol (TAR). O método apresentou bom desempenho analítico, quando comparado com outros métodos relatados na literatura e pode ser considerado simples, de baixo custo e seletivo para pré-concentração de Cr(III) e Cr(VI), sem a necessidade de especiação indireta envolvendo reações de redução e oxidação ou alterações de pH da amostra durante a análise, que pode provocar a contaminação e erros, ainda o método mostrou boa tolerância a cátions, ânions e ácidos orgânicos, com bons resultados de recuperação em amostras de água.

## REFERÊNCIAS

ALVES, Vanessa N.; COELHO, Nívia M.M. Selective extraction and preconcentration of chromium using *Moringa oleifera* husks as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 16–22, 2013.

ANDRUCH, Vasil; ACEBAL, Carolina Cecilia; SKRLIKOVA, Jana; SKLENAROVA, Hana; SOLICH, Petr; BALOGH, Joseph S.; BILLES, Ferenc; KOCUROVA, Lívía. Automated on-line dispersive liquid–liquid microextraction based on a sequential injection system. **Microchemical Journal**, v.100, p. 77–82, 2012.

ARONNE, Antonio; MARENNA, Elisa; CALIFANO, Valeria; FANELLI, Esther; PERNICE, TRIFUOGGI, Marco; VERGARA, Alessandro. Sol–gel synthesis and

structural characterization of niobium-silicon mixed-oxide nanocomposites. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 43, p 193-204, 2007.

BOIS, Laurence; BONHOMMÉ, Anne; RIBES, Annie; PAIS, Bernadette; RAFFIN, Guy; TESSIER, Franck. Functionalized silica for heavy metal ions adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 221, p. 221–230, 2003.

BOYACI, Ezel; CAGIR, Ali; SHAHWAN, Talal; EROGLU, Ahmet E. Synthesis, characterization and application of a novel mercapto-and-amine-bifunctionalized silica for speciation/sorption of inorganic arsenic prior to inductively coupled plasma mass spectrometric determination, **Talanta**, v. 85, p. 1517–1525, 2011.

CARVALHO, Luciene S.; COSTA, Antônio Celso S.; FERREIRA, Sérgio L. C.; TEIXEIRA, Leonardo S. G. Spectrophotometric determination of chromium in steel with 4-(2-thiazolylazo)-resorcinol (TAR) using microwave radiation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, p. 153–157, 2004.

CHAMJANGALI, Arab M.; GOUDARZI, N.; MIRHEIDARI, M.; BAHRAMIAN, B. 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, p. 813–821, 2011.

CORAZZA, Marcela Z.; RIBEIRO, Emerson S.; SEGATELLI, Mariana G.; TARLEY, Cesar Ricardo 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.

CORMA, Avelino. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, p. 2373–2419, 1997.

CUNHA, C.; PANSERI, S.; IANNAZZO, D. ; PIPERNO, A.; PISTONE, A.; FAZIO, M.; RUSSO, A.; MARCACCI, M.; GALVAGNO, S. Hybrid composites made of

multiwalled carbon nanotubes functionalized with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for tissue engineering applications. **Nanotechnology**, v. 23, p. 465102, 2012.

DAVIDSON, Christine M.; THOMAS, Rhodri P.; MCVEY, Sharon E.; PERALA, Reijo; LITTLEJOHN, David; URE, Allan M. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 291, p. 277-286, 1994.

EBDON, Les; PITTS, Les; CORNELIS, Rita; CREWS, Helen; DONARD O. F. X., QUEVAUVILLER, Philippe. **Trace Element Speciation: For Environment, Food and Health Edited**. Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2001.

FAN, Hong-Tao; FAN, Xuelei; LI, Jing Li; GUO, Mengmeng; ZHANG, Dongsheng; YAN, Feng; SUN, Ting Sun. Selective removal of arsenic(V) from aqueous solution using a surface-ion-imprinted aminefunctionalized silica gel sorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 5216–5223, 2012.

FURUSHO, Yoshiaki.; SABARUDIN, Akhmad.; HAKIM, Lukman; OSHITA, Koji; OSHIMA, Mitsuko; MOTOMIZU, Shoji. Automated pretreatment system for the speciation of Cr(III) and Cr(VI) using dual minicolumns packed with newly synthesized chitosan resin and ME-03 resin. **Analytical Science**, v. 25, p. 51–56, 2009.

GONZALVEZ, A.; ARMENTA, S.; CERVERA, M.L. GUARDIA, M. Non-chromatographic speciation. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, p. 260-268, 2010.

KRISHNA, Balarama M. V.; CHANDRASEKARAN, K.; RAO, S. V.; KARUNASAGAR, D.; ARUNACHALAM, J. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in waters using immobilized moss and determination by ICP-MS and FAAS. **Talanta**, v. 65, p. 135–143, 2005.

KUNG, King Hsi S.; HAYES, Kim F. Fourier transform infrared spectroscopy study of the adsorption of cetyltrimethylammonium bromide and cetylpyridinium chloride on silica. **Langmuir**, v. 9, p. 263–267, 1993.

LATORRE, C. Herrero; GARCÍA, J. Barciela; MARTÍN, S. García; CRECENTE, R.M. Peña. Solid phase extraction for the speciation and preconcentration of inorganic selenium in water samples: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 804, p. 37–49, 2013.

LIMA, Giovana de F.; FERREIRA, Vitor Sottero F.; GODOY, Naiara V.; MEDEIROS, Rafael F.; GARRIDO, Francisco Manoel dos S.; RIBEIRO, Emerson S.; NAKAGAKI, Shirley; SEGATELLI, Mariana G.; BEZERRA, Marcos A.; TARLEY, César Ricardo 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.

LIMA, Giovana F.; OHARA, Maikow O.; CLAUSEN, Débora N.; NASCIMENTO, Danielle R.; RIBEIRO, Emerson S.; SEGATELLI, Mariana G.; BEZERRA, Marcos A.; TARLEY, César R. T. Flow injection on-line minicolumn preconcentration and determination of trace copper ions using an alumina/titanium oxide grafted silica matrix and FAAS. **Microchimica Acta**, v. 178, p. 61–70, 2012.

LONG, Gary L.; WINEFORDNER, J.D. Limit of detection, a closer look at the IUPAC definition. **Analytical Chemistry**, v. 55, p. 712–724, 1983.

LÓPEZ-GARCÍA, Ignácio; BRICEÑO, Marisol; VICENTE-MARTÍNEZ, Yesica, HERNÁNDEZ-CÓRDOBA. Ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction for the speciation of traces of chromium using electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v.115, p. 66–171, 2013

MEMON, Jamil-ur-Rahman; MENON, Saima Q.; BHANGER, M.I.; KHUHAWAR, M.Y. Use of modified sorbent for the separation and preconcentration of chromium species

from industrial waste water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 511–516, 2009.

MONTGOMERY, Douglas C. **Design and Analysis of Experiments**. 7 ed. New York: Wiley, 2010.

OLIVEIRA, Fernanda M.; SOMERA, Bruna F.; RIBEIRO, Emerson S.; SEGATELLI, Mariana G.; YABE, Maria Josefa S.; GALUNIN, Evgeny.; TARLEY, César Ricardo T. Kinetic and isotherm studies of Ni<sup>2+</sup> adsorption on poly(methacrylic acid) synthesized through a hierarchical double-imprinting method using a Ni<sup>2+</sup> ion and cationic surfactant as templates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 8550–8557, 2013.

SAHAN, Serkan; SAÇMACI, Serife; KARTAL, Şenol; SACMACI, Mustafa; SAHIN, Ugur; ULGEN, Ahmet., Development of a new on-line system for the sequential speciation and determination of chromium species in various samples using a combination of chelating and ion exchange resins, **Talanta**, v. 120, p. 391–397, 2014.

SAYGI, Kadriye O.; TUZEN, Mustafa; SOYLAK, Mustafa; ELCI, Latif. Chromium speciation by solid phase extraction on Dowex M 4195 chelating resin and determination by atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 1009–1014, 2008.

SUBRAHMANYAM, B.; ESHWAR, M. C. Spectrophotometric determination of chromium(III) with 4-(2-thiazolylazo)-resorcinol. **Microchimica Acta II**, p. 579–584, 1976.

SUN, Zhimei; LIANG, Pei. Determination of Cr(III) and total chromium in water samples by cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 162, p. 121–125, 2008.

TARLEY, César Ricardo T.; FERNANDES, Fernanda F.; LUCCAS, Pedro O.; SEGATELLI, Mariana G. Enhanced selectivity and sensitivity for flow injection spectrophotometric determination of cobalt using solid phase extraction with a 2D ion-imprinted adsorbent. **Analytical Letters**, v. 44, p. 216–231, 2011.

TARLEY, César Ricardo T.; LIMA, Giovana F.; NASCIMENTO, Danielle R.; ASSIS, Allan.R. S.; RIBEIRO, Emerson S.; DINIZ, Kristiany M.; BEZERRA, Marcos, A.; SEGATELLI, Mariana 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.

TARLEY, César Ricardo T.; SILVEIRA, Gustavo; SANTOS, Walter Nei L.; MATOS, Geraldo D.; SILVA, Erik Galvão P.; BEZERRA, Marcos A.; MIRÓ, Manuel; FERREIRA, Sérgio Luis C. Chemometric tools in electroanalytical chemistry: methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. **Microchemical Journal**, v. 92, p. 58–67, 2009.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v.29, n.2, 2006.

TUNÇELI, Adalet; TURKER, A. Rehber. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water after preconcentration of its 1,5-diphenylcarbazone complex on amberlite XAD-16 resin and determination by FAAS, **Talanta**, v. 57, p. 1199–1204, 2002.

ULUOZLU, Ozgur D.; TUZEN, Mustafa; SOYLAK, Mustafa. Speciation and separation of Cr(VI) and Cr(III) using coprecipitation with Ni<sup>2+</sup>/2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and determination by FAAS in water and food samples. **Food and Chemical Toxicology**, v. 47, p. 2601–2605, 2009.

WANG, Jiahong; ZHENG, Shourong; SHAO, Yun; LIU, Jingliang; XU, Zhaoyi; ZHU, Dongqiang. Amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell magnetic

nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, p. 293–299, 2010.

WU, Yi-Wei; ZHANG, Jing; LIU, Jun-Feng; CHEN, Lin; DENG, Zhen-Li; HAN, Mu-Xian; WEI, Xiao-Shu; YU, Ai-Min; ZHANG, Hai-Li. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZrO<sub>2</sub> nanoparticles magnetic solid phase extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry for chromium(III) speciation in environmental and biological samples. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 6772– 6776, 2012.

WUILLLOUD, Jorgelina C. A.; WUILLLOUD, Rodolfo G.; SADI, Baki B. M.; CARUSO, Joseph A. Trace humic and fulvic acid determination in natural water by cloud point extraction/preconcentration using non-ionic and cationic surfactants with FI-UV detection, **Analyst**, v. 128, p. 453–458, 2003.

YUAN, Qing; LI, Nan; CHI, Yue; GENG, Wangchang; YAN, Wenfu; ZHAO, Ying; LI, Xiaotian; DONG, Bin. Effect of large pore size of multifunctional mesoporous microsphere on removal of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 254– 255, p. 157– 165, 2013.

ZHANG, Yong-Xing; YU, Xin-Yao; JIN, Zhen; JI, Yong; XU, Wei-Hong; LUO, Tao; ZHU, Bang-Jing; LIU, Jin-Huai; HUANG, Xing-Jiu. Ultra high adsorption capacity of fried egg jellyfish-like g-AlOOH(Boehmite)@SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> porous magnetic microspheres for aqueous Pb(II) removal. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 16550–16557, 2011.

ZOU, Ai-Mei; TANG, Xiao-Yan; CHEN, Ming-Li; WANG, Jiang-Hua. Preconcentration and speciation of chromium in a sequential injection system incorporating dual mini-columns coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v.63, p. 607–611, 2008.

**Capítulo II:**  
**Desenvolvimento do método de pré-concentração de Cd(II) baseado na síntese e aplicação do nanocompósito MWCNT/polivinilpiridina com determinação *on-line* por TS-FF-AAS**

## 1 INTRODUÇÃO

Os metais desempenham importante função no metabolismo humano e o seu excesso ou deficiência no organismo pode causar diversos problemas à saúde, como danos renais e no sistema nervoso (MONDAL *et al.*, 2002). O Cádmiio (Cd) é um elemento considerado tóxico para animais e humanos, mesmo em baixas concentrações, sendo considerado um agente carcinógeno (FAN *et al.*, 2012; ZHAI *et al.*, 2007). As principais fontes de exposição são alimentos, água potável e o ar (LIU *et al.*, 2004), assim o monitoramento nestas amostras torna-se fundamental. Além disso, o conhecimento da concentração de Cd pode fornecer informações sobre a contaminação do ambiente, bem como a sua distribuição na cadeia alimentar e avaliar seu potencial de toxicidade (WEN *et al.*, 2009). No entanto, a concentração de cádmio encontrada em várias dessas matrizes citadas é muito baixa, sendo necessárias técnicas sensíveis para sua determinação (MELO *et al.*, 2000).

Algumas técnicas analíticas podem ser utilizadas com limite de detecção satisfatório para a determinação de cádmio, incluindo Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS), Espectrometria de Absorção Atômica Eletrotérmica (ETAAS), Espectrometria de massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) e Espectrometria de Emissão óptica (ICP-OES) (BURHAM, 2009). Dentre estas técnicas, o FAAS mostra-se uma técnica de mais baixo custo de manutenção e com alta seletividade, entretanto o seu limite de detecção fica na ordem  $\text{mg L}^{-1}$ . Para melhorar a detectabilidade do cádmio com o uso desta mesma técnica, os sistemas de aprisionamento de íons na chama, baseados em termopulverização, podem ser hifenados ao FAAS visando aumentar a eficiência na atomização, tais como a Espectrometria de Absorção Atômica com Forno Tubular e Aerossol Térmico (TS-FF-AAS) (GASPAR e BERNDT, 2000), e apresentam vantagens como melhorar o tempo de residência dos átomos na chama e, conseqüentemente, se obter menores limites de detecção (DAVIES e BERNDT, 2003).

A determinação de cádmio realizada em diferentes tipos de amostras utilizando estas técnicas tem o intuito principalmente de controle de qualidade e monitoramento ambiental. No entanto, devido à baixa concentração de cádmio encontrada nestas amostras, o uso de métodos capazes de realizar a análise direta do cádmio em diferentes tipos de amostras torna-se um desafio. Sistemas de extração em fase sólida *on-line* exibem alta eficiência para a pré-concentração de íons metálicos e, para se

obter sucesso neste procedimento, o adsorvente deve apresentar características favoráveis à passagem de fluxo, elevada capacidade de adsorção, estabilidade química e seletividade ao analito (TARLEY *et al.*, 2006). Neste contexto, há uma grande gama de materiais adsorventes comerciais utilizados para a pré-concentração do cádmio, tais como octadecil-C18-sílica, Amberlite XAD-2, espuma de poliuretano, Amberlyst 36, Amberlite XAD-16, Chromosorb-106 bem como sílica gel (FERREIRA *et al.*, 2007). Embora amplamente utilizados, estes adsorventes podem sofrer alguns inconvenientes, tais como a falta de seletividade, o que requer a utilização de agentes quelantes auxiliares, baixa estabilidade química numa grande gama de pH, e a necessidade de solvente orgânicos tóxicos como eluente. Assim, materiais de versátil aplicação podem ser vastamente explorados, tais como polímeros ionicamente impressos (IIP), óxidos mistos nanoestruturados, adsorventes magnéticos e nanocompósitos baseados em material nanocarbonado com polímeros representam uma classe de materiais que tem sido amplamente investigada para a adsorção de íons metálicos. Dentre estes materiais citados, os nanotubos de carbono (CNTs) possuem elevada área superficial, baixa densidade e permitem a modificação de suas paredes laterais com grupos funcionais específicos, polímeros e surfactantes (TARIGH e SHEMIRANI, 2013).

O interesse analítico na inserção de polímeros na superfície destes materiais têm o propósito de diminuir a força de coesão dos CNTs e facilitar a sua dispersão, e assim melhorar significativamente a capacidade adsortiva e a seletividade (MENG, FU, LU, 2009). Duas abordagens podem ser utilizadas: não covalente com o uso de tensoativos ou copolímeros em bloco, e covalentes com grupos funcionais como COOH, aminas e silanos (AL-KAWAZ *et al.*, 2016).

O processo de incorporação de polímeros utilizando como matriz adsorventes carbonáceos mostra-se uma estratégia promissora para a formação de nanocompósitos, melhorando a dispersão da fase carbonácea e aumentando a razão de sítio/volume de ligação do polímero devido à nanoescala do polímero sintetizado na superfície da fase carbonosa. Além disso, este procedimento favorece a dispersão dos nanotubos de carbono, reduzindo sua natural aglomeração e permite, ainda, a dispersão do polímero sob a elevada área superficial da matriz. Dentre as vantagens na síntese destes nanocompósitos, pode-se citar a facilidade de acesso, mobilidade e transporte do analito em todo o volume do material, estabilidade química para vários

ciclos de pré-concentração e eluição, com alta retenção de íons (FALCO *et al.*, 2012; GHADIMI *et al.*, 2013). Na literatura, podem ser encontradas algumas aplicações analíticas dos CNTs com polímeros, principalmente na produção de sensores, devido as suas propriedades condutoras de elétrons (SILVA *et al.*, 2012; GHAMIDI *et al.*, 2013; DAI *et al.*, 2012). Desta forma, outras aplicações para estes materiais, como em extração em fase sólida para íons com determinação espectroanalítica, figuram como uma importante alternativa analítica para os métodos até então explorados. Nesta área, alguns estudos podem ser citados para a pré-concentração de íons, como o uso do nanocompósito de CNT/PAMAN para níquel, zinco e arsênio e Cobalto (KANTHAPAZHAM, AYYAVU, MAHENDIRADAS, 2015); CNT/poli (2-aminotiofenol) para a adsorção de cádmio e chumbo e CNT/polipirrol para a adsorção de chumbo, níquel e cádmio (SAHMETLIOGLU *et al.*, 2014). Além disso, não há evidências do uso destes materiais em sistemas de injeção em fluxo para a pré-concentração de cádmio.

Assim, o intuito deste trabalho está em sintetizar e caracterizar o nanocompósito de MWCNT com polivinilpiridina, o qual apresenta o anel piridínico contendo átomos de nitrogênio capazes de reagir de forma seletiva com cátions metálicos como o Cd(II), e investigar a aplicabilidade deste material como fase sólida extratora para o cádmio dentro de minicolunas com determinação por TS-FF-AAS.

## **2 OBJETIVO GERAL**

Sintetizar o nanocompósito de nanotubo de carbono de paredes múltiplas com polivinilpiridina (MWCNT-polivinilpiridina) e avaliar sua aplicação analítica no desenvolvimento do método de pré-concentração de cádmio, utilizando sistema de análise em fluxo (FIA) acoplado à determinação por Espectrometria de Absorção Atômica com forno tubular e aerossol térmico (TS-FF-AAS).

### **2.1 Objetivos específicos**

- Sintetizar e caracterizar o nanocompósito de nanotubo de carbono com polivinilpiridina;
- Otimizar o método de pré-concentração de cádmio, avaliando os fatores que exercem influência no sistema;

- Avaliar as características analíticas e a aplicabilidade em amostras de águas, alimentos e material certificado.

### 3 EXPERIMENTAL

#### 3.1 Equipamentos e acessórios

A determinação dos íons de Cd(II) foi realizada no Espectrômetro de absorção atômica com chama modelo AA-7000 (FAAS) (Shimadzu, Tokyo, Japan), equipado com lâmpada de cátodo oco de cádmio operando a 8,0 mA no comprimento de onda de 229,0 nm e lâmpada de deutério para correção de fundo. A chama foi composta pela mistura de ar/acetileno na vazão de 10,0 L min<sup>-1</sup> e 2,0 L min<sup>-1</sup>, respectivamente. O sistema de pré-concentração foi montado com uma bomba peristáltica da marca Gilson, modelo Minipuls evolution (Middleton, USA), que foi usada para impulsionar as amostras e soluções através de tubos de Tygon® e polietileno. A minicoluna foi construída de forma manual, feita de polietileno (7,0 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro interno) com 50,0 mg do nanocompósito e suas extremidades foram vedadas com tecido de algodão para evitar a saída do material; esta minicoluna foi acoplada ao injetor comutador de acrílico, o qual foi responsável por alternar as etapas de pré-concentração e eluição. Após a eluição, o eluato contendo os íons Cd(II) foi impulsionado para o sistema de detecção. Os acessórios do TS-FF-AAS, Figura 2.1, incluem o capilar de 10 cm, de cerâmica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não porosa (Friatec, Mannheim, Alemanha), por onde se forma o gradiente de aerossol e insere diretamente no forno tubular de níquel (tubo Inconel 600 com 72% de Ni, 14% de Fe, 0,15% de C, 1% de Mn e 0,5% de Si, Camacam, Brasil), com 10 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro, contendo 6 orifícios para a entrada da chama, posicionado sobre o suporte (15 cm) sob o queimador do FAAS. Os grupos funcionais do nanocompósito foram elucidados com o Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (8300 Shimadzu, Japão), operado no modo de transmitância com a faixa entre 4000-400 cm<sup>-1</sup>. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no microscópio Modelo Quanta 200-Philips-FEI (Amsterdão, Holanda), e as amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro, para minimizar o feixe incidente de elétrons. As características morfológicas foram determinadas com a microscopia de

transmissão de eletrônica (TEM), no Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 1200EX-II e, para o tratamento da amostra, os materiais foram previamente dispersos em etanol em ultrassom durante 20 min, a suspensão foi depositada em grids de cobre e secas a vácuo. A área superficial foi determinada pelo método multiponto de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o diâmetro médio e o volume de poros foram obtidos pelo método Barrett- Joyner-Halenda (BJH), por meio do método de adsorção física de N<sub>2</sub> com o equipamento Quantachrome Nova Modelo 1200e (Boynton Beach, FL, EUA). A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando a termo balança TGA 4000 Perkin Elmer (Waltham, EUA). Para a análise, foram pesados aproximadamente 10 mg de amostra, aquecida de 30 a 900 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de nitrogênio de 20 mL min<sup>-1</sup>. O pH de todas as soluções foi controlado por um Potenciômetro Metrohm 826 digital pH meter (Herisau, Switzerland). A decomposição do material certificado de referência foi realizada em forno de micro-ondas (Sistema Laboratório Microondas Milestone).

**Figura 2.1** Medidas dos acessórios do sistema de pré-concentração (a) Suporte tubo de níquel; (b) forno tubular de níquel; (c) capilar cerâmico e (d) minicoluna



### 3.2 Reagentes e soluções

As soluções foram preparadas com água ultrapura obtida a partir do sistema de purificação de Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA), com uma resistividade de 18,2 MΩ cm. Para evitar a contaminação de metais, todos os materiais e vidrarias foram mantidos em uma solução de 10% (v/v) de HNO<sub>3</sub> por 24 horas antes do uso. As soluções de ácido clorídrico e nítrico foram preparadas com diluição apropriada a partir dos reagentes concentrados da Sigma-Aldrich. Os reagentes utilizados na síntese foram Trimetacrilato de trimetilolpropano (TRIM, 99,9%), 2,20-azoisobutironitrila (AIBN, 98%), Viniltrimetoxisilano (VTMS) (≥ 97,5%), Tolueno (grau de HPLC ≥ 99,9%) e dimetilformamida (DMF) (≥ 99,8%), hidroquinona (≥ 99%), todos adquiridos da Sigma Aldrich (Steinheim, Alemanha). Os MWCNTs foram fornecidos pela CNT Co. Ltd. Yeonsu-Gu, Incheon, Coreia 93% com diâmetro de 10-40 nm e comprimento de 5-20 μm. As soluções de tampão (fosfato, Tris-HCl e cloreto de amônio) (F. Maia, Cotia, São Paulo, Brasil e Merck, Darmstadt, Alemanha) foram usadas sem purificação prévia. O pH foi ajustado com hidróxido de sódio ou soluções de ácido clorídrico. A solução padrão de Cd de 5,0 μg L<sup>-1</sup> foi preparada a partir de um estoque padrão de Cd(II), a partir da solução de 1000,0 mg L<sup>-1</sup> (Spec sol, Jacareí, São Paulo, Brasil), utilizando as diluições apropriadas para os experimentos. Foram preparadas diariamente soluções padrão de Co(II), Cu(II), Fe(III), Pb(II), Mn(II), Zn(II) e Ca(II), utilizadas no experimento de interferentes, a partir de diluição apropriada a partir de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Vetec e Specsol, Brasil). O ácido húmico em pó foi adquirido da Sigma-Aldrich, que foi dissolvido em solução de KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Os ácidos, bases e sais HNO<sub>3</sub>, NaOH, NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e KCl obtidos de Sigma-Aldrich foram utilizados sem purificação prévia.

### 3.3 Síntese do nanocompósito MWCNT-polivinilpiridina

Para a síntese do nanocompósito, Figura 2.2, inicialmente, a oxidação dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) foi realizada de acordo com a metodologia utilizada por CORAZZA e colaboradores, em 2012 (CORAZZA *et. al.* 2012), na qual 1000,0 mg de MWCNT foram transferidos para um balão de fundo

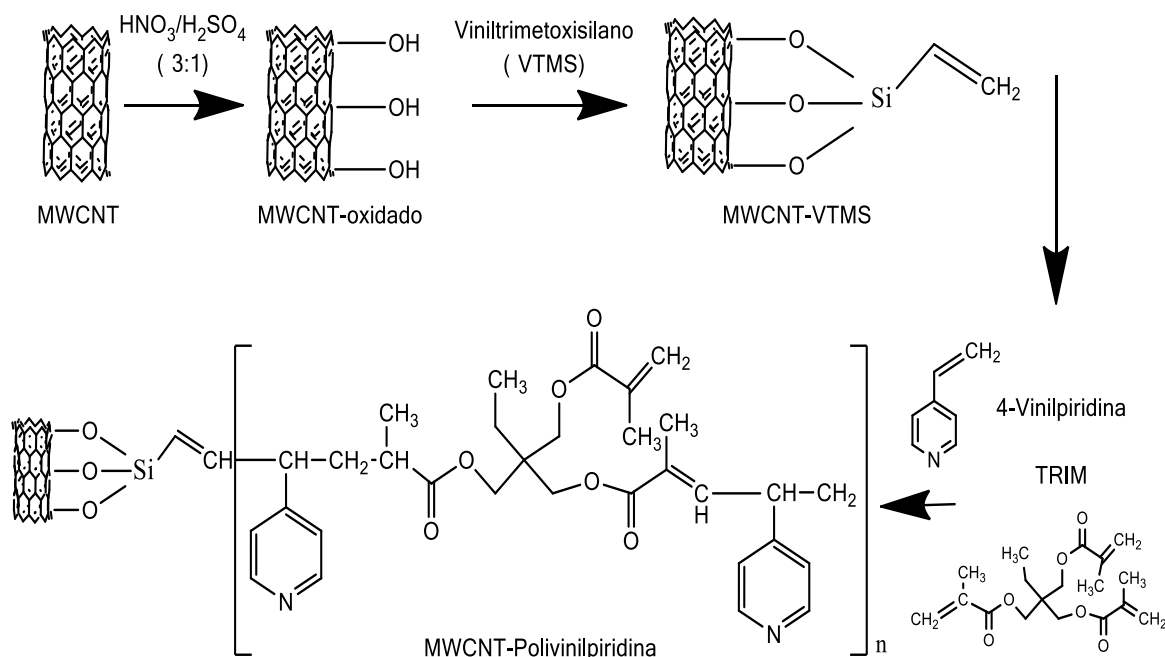
redondo, juntamente com 133,3 mL de uma mistura de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 3:1 (v:v). A mistura foi deixada em refluxo e em banho de óleo a 65°C por 2 horas. Após o período supracitado, os MWCNTs oxidados foram retirados do frasco reacional e lavados com água ultrapura em centrífuga para retirar o excesso do ácido até pH próximo de neutro. Posteriormente, foram transferidos para placas de Petri e mantidos em estufa a 60°C até a total secagem. Após a secagem do material, a massa obtida foi de 0,963g.

Para a funcionalização dos nanotubos de carbono em um balão de três vias com fundo redondo de 500 mL, foram adicionados 500,0 mg de nanotubos de carbono oxidados e 100 mL de tolueno e dispersos em banho de ultrassom por 20 minutos. Simultaneamente, em outro recipiente 12,4 g de viniltrimetoxisilano (VTMS) com 0,12 g de hidroquinona (m:m), foram dispersos em 67 mL de tolueno por 20 minutos em banho de ultrassom. A hidroquinona foi inserida no meio reacional para evitar a oxidação dos grupos vinílicos provenientes do VTMS. Essa mistura foi adicionada ao frasco reacional e na via central do balão foi colocado um condensador de refluxo. Uma das vias laterais foi selada com rolha, sendo a outra via fechada com uma rolha perfurada, utilizada para borbulhar gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) por 10 minutos, tornando a atmosfera reacional inerte. Posteriormente, a saída superior do condensador e a rolha perfurada foram vedadas. Após o preparo, o sistema foi mantido em banho de óleo a 100 °C por 6 horas. Finalizadas as 6 horas de reação, os MWCNT funcionalizados obtidos na síntese foram lavados com etanol e separados em centrífuga para retirar o excesso de reagentes, e secos em estufa a 60° por 12 horas em placas de petri (MORETTI *et al.*, 2016). Após a secagem, foram macerados e estocados até o uso, e sua massa resultante foi de 525,0 mg.

Para a síntese do nanocompósito MWCNT e polivinilpiridina, 40,0 mg do MWCNT-VTMS foram dispersos em 15 mL de DMF por 30 minutos em banho de ultrassom. A essa dispersão foram adicionados 800 µL do monômero funcional 4-vinilpiridina (7,42 mmol), 800 µL de agente de ligação cruzada, (2,51 mmol) e 80 mg do iniciador radicalar AIBN (0,48 mmol). A mistura foi transferida para um balão de fundo redondo e purgado N<sub>2</sub> por 10 minutos, vedada e aquecida sob 60°C durante 24 horas sob agitação constante. Após a síntese, o material final foi retirado do frasco, lavado com água ultrapura para retirar o excesso de reagente e seco em estufa a 50°C por 24 horas, obtendo a massa final de 1970,0 mg do nanocompósito. O polímero de

polivinilpiridina foi sintetizado da mesma forma, sem a adição da matriz de MWCNT-VTMS.

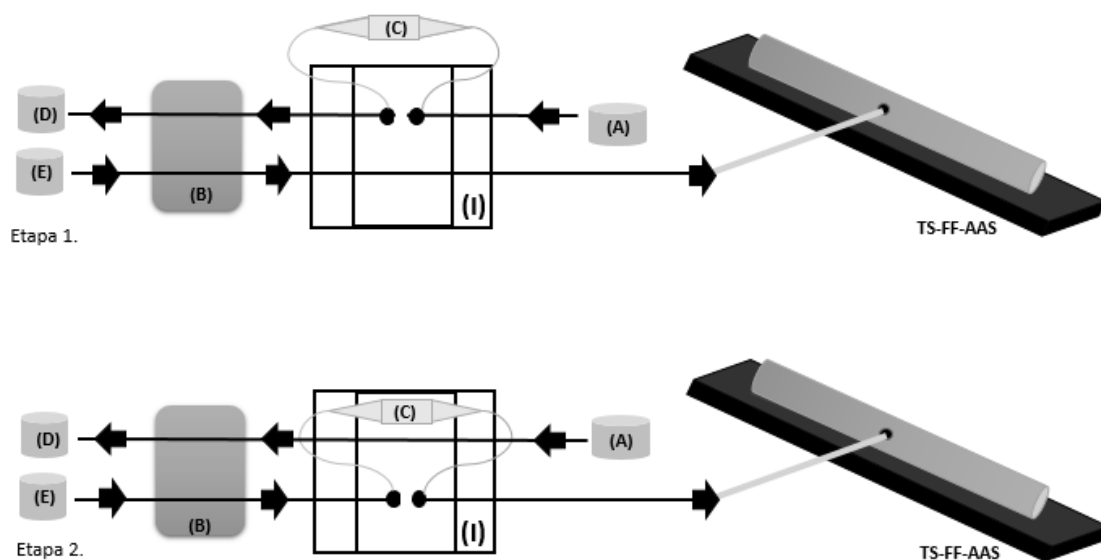
**Figura 2.2** Esquema da síntese do nanocompósito de MWCNT- polivinilpiridina



### 3.4 Sistema de pré-concentração

O sistema de pré-concentração do método proposto (Figura 2.3) foi montado de modo *on-line*, na Etapa 1, percolando-se 8,8 mL da amostra na minicoluna (C), onde os íons de  $\text{Cd}(\text{II})$  ficam retidos no material e o excesso da solução seguindo para o descarte (D). A solução contendo o analito (A) foi preparada com o pH ajustado para 8,0 e a vazão de pré-concentração foi de  $4,4 \text{ mL min}^{-1}$ . Simultaneamente à pré-concentração na Etapa 2, a via do eluente (E) foi mantida em constante percolação em sentido contrário ao de pré-concentração, assim, após a pré-concentração, o injetor (I) foi comutado na posição do eluente ( $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) a uma vazão  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  e impulsionado para dentro do sistema de detecção do TS-FF-AAS.

**Figura 2.3** Sistema de pré-concentração de íons Cd(II) no nanocompósito MWCNT-polivinilpiridina. (A): amostra; (E): eluente; (B): bomba peristáltica; (I): injetor; (C): minicoluna; (D):descarte.



### 3.5 Preparo das amostras

As águas de torneira e mineral foram adquiridas no Campus da Universidade Estadual de Londrina e em supermercado local, respectivamente. Estas amostras foram preparadas em triplicata a partir de um mesmo lote, com o pH ajustado para 8,0, tamponadas com 0,01 mol L<sup>-1</sup> de tampão cloreto de amônio e em seguida, pré-concentradas. As amostras sólidas de cigarro (500 mg), chocolate em pó (700 mg), *ginkgo biloba* (210 mg) e o material Certificado Dorm-3 (173 mg) foram pesadas e transferidas para frascos de Teflon, seguidas da adição de 10,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 4,0 mL de 30% (v/v) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; a mistura foi mantida durante a noite, seguida da digestão com forno de microondas no programa de aquecimento de 0 a 80°C por 6 minutos e permaneceu nesta temperatura por mais 6 minutos, de 80°C-120°C por 7 minutos e permaneceu em 120°C por 5 minutos, aquecimento até 210°C por 15 minutos e permanência por 20 minutos, a exaustão do equipamento foi de 30 minutos. Em seguida, as amostras foram imediatamente evaporadas em chapa de aquecimento até próximo da secura, em seguida, arrefecidas à temperatura ambiente

e transferidas para balões volumétricos de 100,0 mL com tampão cloreto de amônio e o pH ajustado para 8,0. As amostras foram submetidas à pré-concentração no mesmo dia do preparo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

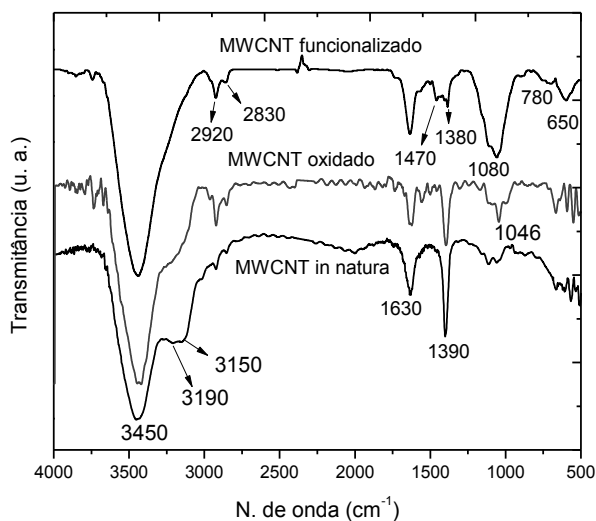
### 4.1 Caracterização

#### 4.1.2 Espectroscopia de infravermelho FT-IR

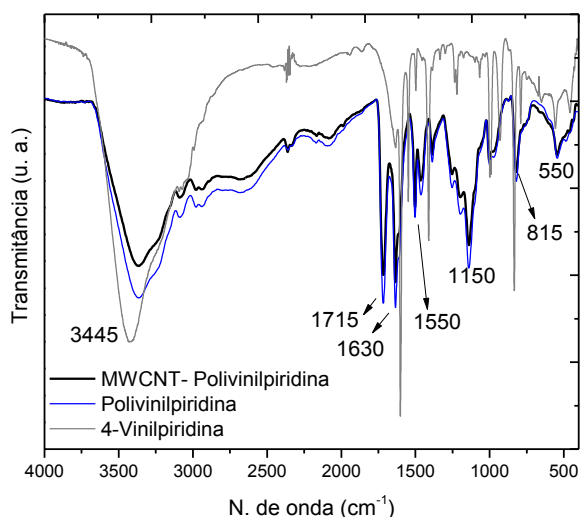
Com o espectro de infravermelho, Figura 2.4, foi possível observar os grupos funcionais presentes nas etapas de oxidação e funcionalização dos MWCNTS. Nas bandas em  $3450\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de MWCNT *in natura* e oxidado, há a presença das vibrações do estiramento O-H e os estiramentos simétrico e assimétrico de C-H presentes em  $2920$  e  $2830\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, a banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$  pode ser associada à ligação C=C da matriz de nanotubos de carbono e a banda em  $1390\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-C (CORAZZA *et al.*, 2012; GHAEI *et al.*, 2014). No espectro do MWCNT oxidado, a banda em  $1046\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento C-H e no espectro do MWCNT-VTMS a presença da banda em  $1080\text{ cm}^{-1}$  caracteriza o estiramento Si-O-Si, as bandas a  $780$  e  $650\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao grupo Si-O, comprovando o processo de funcionalização dos nanotubos de carbono (AHMED, HAIDER e MOHAMMAD 2013). Na Figura 2.5, formação do nanocompósito comparado ao polímero sintetizado sem a matriz de MWCNT, pode-se observar a presença dos grupos semelhantes às etapas anteriores, com a presença da banda em  $1715\text{ cm}^{-1}$ , a qual pode ser atribuída ao estiramento C=O, proveniente do reagente de ligação cruzada (TRIM). Em  $1630\text{ cm}^{-1}$ , pode haver a ocorrência de bandas sobrepostas de C=C dos grupos vinílicos e a deformação de OH de possíveis moléculas de água na estrutura ou, ainda, da ligação C=N do anel da piridina. A banda a  $1380\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à ligação C-N que se faz presente no anel de piridina, o que comprova a presença de monômero orgânico 4-vinilpiridina na matriz polimérica, além disso, há a banda em  $1460\text{ cm}^{-1}$  atribuída à ligação C=C, também presente neste tipo de estrutura (MAKSIN *et al.*, 2012; MORETTI *et al.*, 2016). A banda

intensa em 1150 é atribuída ao alongamento de C-O do grupo éster na estrutura TRIM (TAVENGWA, CUKROWSKA e CHIMUKA, 2013).

**Figura 2.4** Espectro de infravermelho dos nanotubos de carbono com as etapas de oxidação e funcionalização



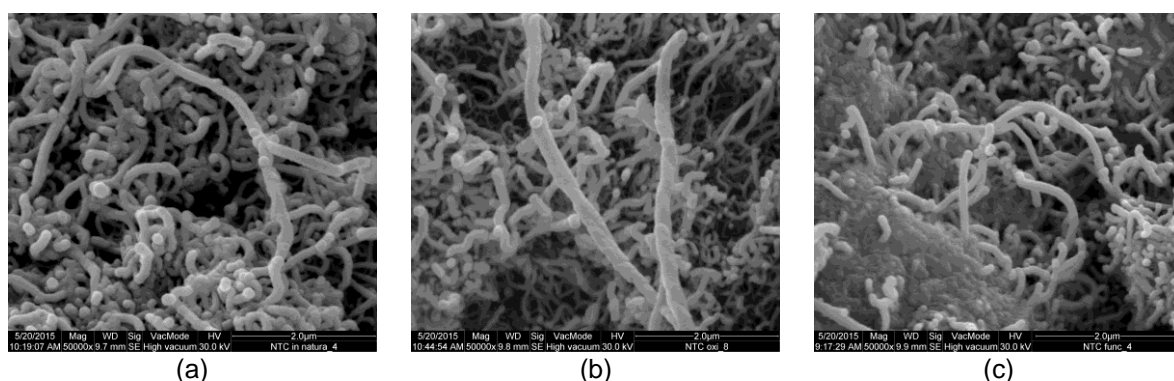
**Figura 2.5** Espectro de infravermelho do nanocompósito de MWCNT-polivinilpiridina, monômero orgânico 4-vinilpiridina e do polímero de polivinilpiridina



#### 4.1.3 Características morfológicas

Com a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a morfologia do material foi observada, na Figura 2.6, em (a) os nanotubos podem ser observados entrelaçados e seu grau de agregação aumenta nas etapas de oxidação (b) e funcionalização (c), isso ocorre devido às forças das ligações de hidrogênio presentes na superfície (CORAZZA *et al.*, 2012). Para o MWCNT *in natura* e oxidado, superfícies semelhantes foram observadas, com nanotubos fortemente entrelaçados e sem fragmentação das estruturadas cilíndricas, esta semelhança de estrutura foi comprovada pelos dados de FT-IR, e este resultado foi esperado devido ao tratamento com agentes oxidantes inserir grupos hidroxilas nos nanotubos de carbono. Para o MWCNT-VTMS, houve maior agregação destas estruturas de MWCNT que pode ser atribuída à presença dos grupos vinílicos.

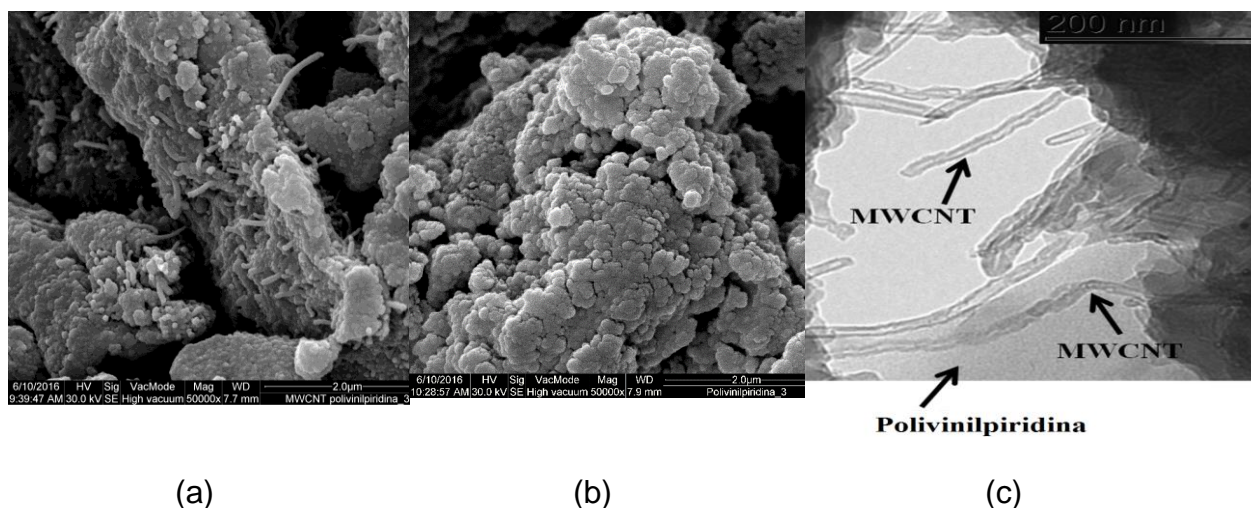
**Figura 2.6** Microscopia eletrônica de varredura (a) MWCNT *in natura*; (b) MWCNT-oxidado; (c) MWCNT-VTMS



Na Figura 2.7, nas imagens do nanocompósito MWCNT-Polivinilpiridina (a), observa-se a forma tubular com diâmetro maior em relação às modificações anteriores, os nanotubos de carbono se mostram dispersos na rede polimérica da polivinilpiridina, indicando que houve a presença do polímero nestes materiais nas frações dispersas. Nesta mesma figura, em (b), na imagem do polímero de polivinilpiridina, verificou-se a presença de partículas coesas com alto grau de agregação, o que não seria uma característica favorável para o processo de adsorção. Esta relação da superfície do nanocompósito comparada ao do polímero foi observada por imagens de TEM, e foi possível confirmar a ligação favorecida de polivinilpiridina com MWCNT, cuja matriz polimérica envolve algumas frações de MWCNT (Figura 2.7(c)). Adicionalmente, pode ser observado que a reação de polimerização da

polivinilpiridina também ocorreu em solução e não apenas por polimerização superficial no MWCNT.

**Figura 2.7** Microscopia eletrônica de varredura (a) nanocompósito MWCNT-Polivinilpiridina; (b) polímero Polivinilpiridina; (c) TEM do MWCNT-Polivinilpiridina



#### 4.1.3 Parâmetros texturais

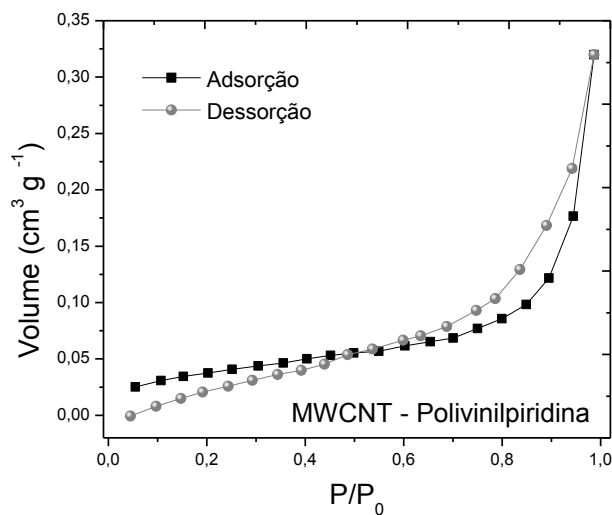
As características texturais das etapas de funcionalização do MWCNT, da síntese do nanocompósito de MWCNT-Polivinilpiridina e do polímero de polivinilpiridina foram avaliadas com as isotermas de Brunauer - Emmet - Teller (BET). Na Tabela 2.1, como esperado, os nanotubos de carbono apresentam área superficial mais elevada dos que os outros materiais; no nanocompósito, a área superficial inferior é resultante do baixo volume de poros obtidos através da incorporação da polivinilpiridina na matriz de nanotubos de carbono, ocupando assim os poros no interior deste material. O polímero de polivinilpiridina apresentou características texturais semelhantes a outros polímeros sintetizados pelo mesmo método em “*bulk*” encontrados na literatura, nos quais as partículas apresentam formatos irregulares com superfícies rugosas (TARLEY *et al.*, 2015, 2017). Além disso, o polivinilpiridina apresentou maior área superficial em relação ao nanocompósito de MWCNT-polivinilpiridina, no entanto, mesmo com este resultado durante a aplicação analítica posteriormente apresentada, foi possível observar maior adsorção de íons de Cd(II) no nanocompósito, e isso ocorreu devido a sua maior disponibilidade de locais de ligação dispersos na superfície.

**Tabela 2.1** Características texturais dos materiais obtidos

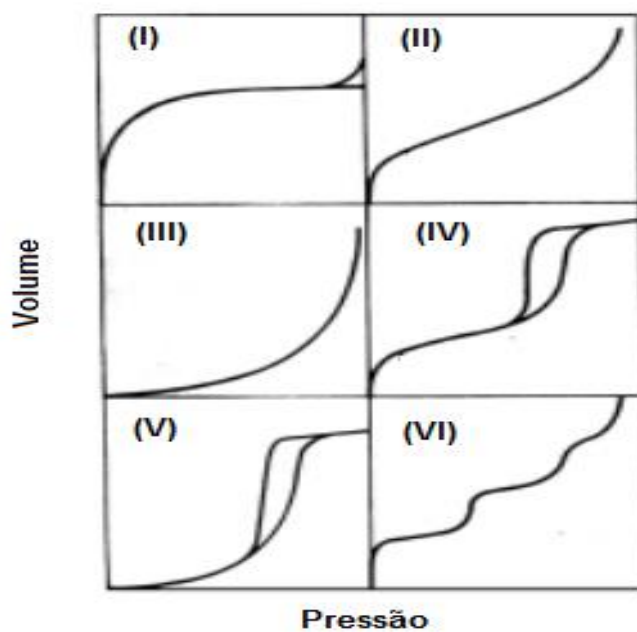
<b>Materiais</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro médio de poros (nm)</b>
<b>MWCNT in natura</b>	203,38	1,31	26,34
<b>MWCNT-VTMS</b>	239,46	2,09	34,16
<b>MWCNT – polivinilpiridina</b>	1,71	5,75 x 10 <sup>-3</sup>	14,20
<b>Polivinilpiridina</b>	56,70	0,08	7,54

As características observadas de porosidade para cada material estão relacionadas com o perfil formado por suas respectivas isotermas de adsorção, Figura 2.8, e estas foram comparadas com os perfis da Figura 2.9, propostos por Brunauer. A isoterma do tipo (I) caracteriza sólidos microporosos, a do tipo (II) e (IV) não são porosos ou possuem poros muito grandes, o tipo (III) e (V) indicam que o adsorvato tem mais interação entre si do que com a superfície e o tipo (VI) está relacionado com sólidos não porosos de superfícies quase uniformes. Os tipos (IV) e (V) apresentam leve histerese, quando a dessorção ocorre por poros diferentes da adsorção, e são considerados sólidos meso e macroporosos (TEIXEIRA, COUTINHO e GOMES, 2001). A adsorção do MWCNT-polivinilpiridina segue perfil semelhante a estes dois últimos tipos de isotermas citados, corroborando com os dados obtidos de tamanho de poros de 14,20 nm, os sólidos mesoporos apresentam tamanho médio de poros na faixa de 2 a 50 nm.

**Figura 2.8** Isoterma de adsorção e dessorção do nanocompósito de MWCNT-polivinilpiridina



**Figura 2.9** Tipos de isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>

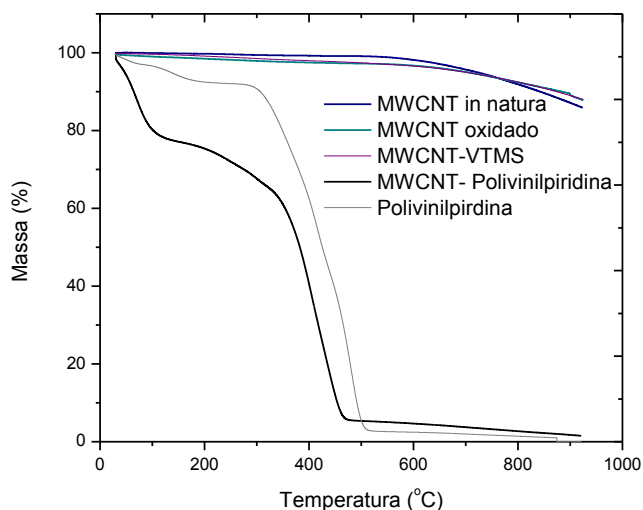


**Fonte:** Adaptado de Teixeira, Coutinho e Gomes, 2001 (TEIXEIRA, COUTINHO e GOMES, 2001)

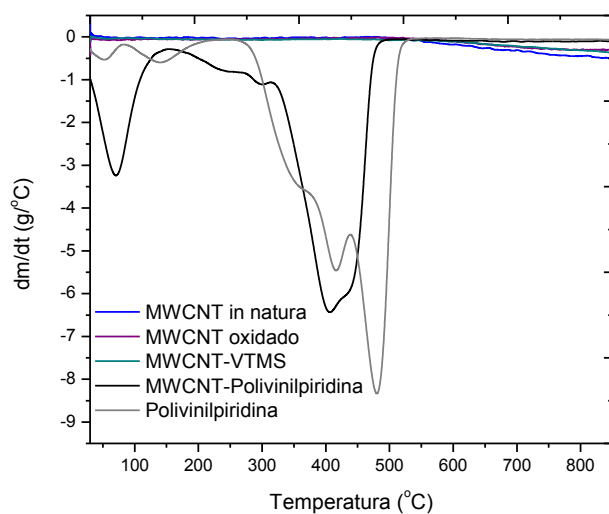
#### 4.1.4 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) e (DTG) (Figura 2.10) foi realizada a fim de se obter informações sobre a estabilidade térmica dos materiais com o aumento da temperatura. De acordo com a literatura, estruturas de carbono podem comportar-se de diferentes formas quando expostas a altas temperaturas, de acordo com as modificações realizadas em sua superfície, estruturas contendo átomos de carbono amorfo podem ser decompostas em cerca de 500 °C, estruturas bem grafitadas podem começar a degradação em torno de 600 a 700 °C (DATSYUK *et al.*, 2008). De acordo com os dados obtidos, observou-se semelhança entre os MWCNTs *in natura*, oxidado e funcionalizado com VTMS, os quais até 900 °C houve a perda de massa de aproximadamente 13%, o que pode indicar que houve um processo de enxerto do VTMS e não uma reação de polimerização. Para o nanocompósito de MWCNT-polivinilpiridina, as perdas de massa que ocorreram entre as temperaturas de 30 e 100 °C correspondem a 20% e 4%, respectivamente, e são atribuídas à perda de umidade. A curva para o polímero de polivinilpiridina mostrou-se estável até a temperatura de 294 °C, após esta temperatura pode ocorrer a degradação da cadeia polimérica contendo a polivinilpiridina e o agente de ligação cruzada TRIM; no nanocompósito, esta degradação iniciou-se em torno de 347 °C e isto pode estar relacionado ao efeito protetor da matriz dos nanotubos de carbono, conferindo maior estabilidade térmica a cadeia polimérica do nanocompósito (AMAIS *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2012; YUAN *et al.*, 2011).

**Figura 2.10** Curva da análise termogravimétrica (a) (TG) e (b) (DTG) das etapas do nanocompósito



(a)



(b)

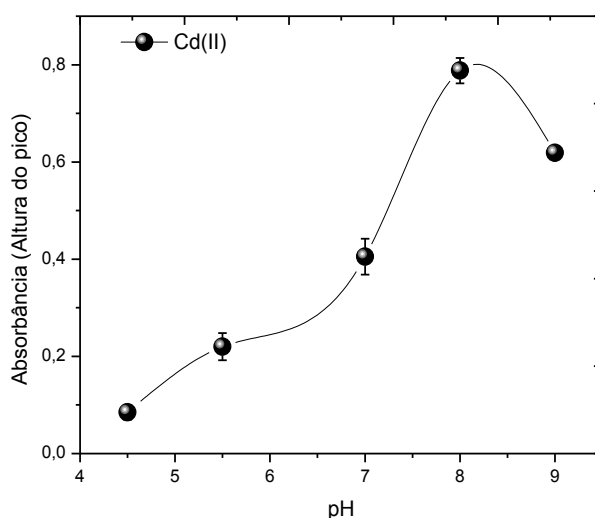
## 4.2 Aplicação analítica

### 4.2.1 Efeito do pH na pré-concentração de Cd(II) e determinação do pH<sub>pcz</sub>

O estudo do pH de adsorção de Cd(II) no nanocompósito de MWNTC-polivinilpiridina foi realizado com a pré-concentração de 26,8 mL da solução na

concentração de  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , no intervalo de pH de 3,0 a 9,0 tamponadas com  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de sódio para pH 4,5 e 6; Tris-HCl para pH 7,0 e cloreto de amônio para pH 8,0 e 9,0. A vazão de pré-concentração foi de  $6,7 \text{ mL min}^{-1}$  e a de eluição  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$  com o eluente HCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Como pode ser observado na Figura 2.11, o maior sinal de absorvância para a pré-concentração de Cd(II) foi em pH 8,0, isto pode ser explicado pela presença de sítios desprotonados da vinilpiridina, os quais apresentam pKa de 5,4640, enquanto que o pKa da polivinilpiridina determinado por titulação potenciométrica é 4,0 (SATOH *et al.*, 1989). Em pH abaixo de 3,0, o anel de piridina está protonado conduzindo a uma repulsão eletrostática, enquanto que em pH superior a 9,0 pode ocorrer a precipitação dos íons de Cd(II) na forma de hidróxidos. Desta forma, o pH 8,0 foi adotado como a condição ótima para todos os experimentos subsequentes (AHN *et al.*, 2009; SOLEIMANI *et al.*, 2008).

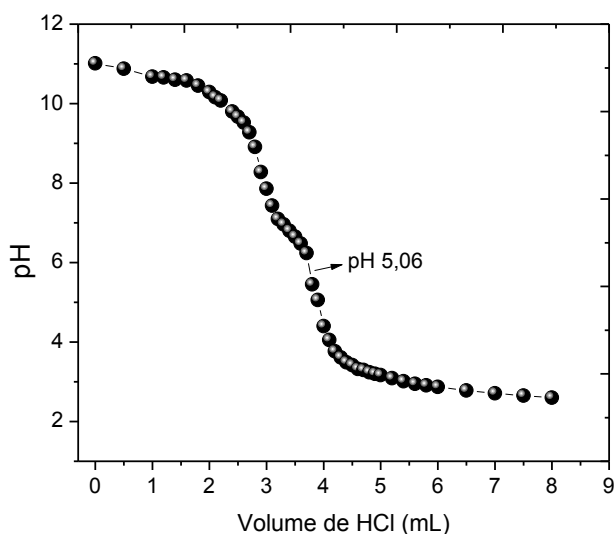
**Figura 2.11** Pré-concentração de Cd(II) em função do pH



O estudo do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  (ponto de carga zero) foi utilizado para observar o ponto de densidade de cargas na superfície do nanocompósito. O estudo foi realizado pelo método de titulação potenciométrica, em que inicialmente as soluções de NaOH e HCl, ambas na concentração  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , foram padronizadas, seguido pela titulação com HCl do MWCNT-polivinilpiridina disperso em NaOH até o pH permanecer constante. Com a obtenção destes valores, foram calculadas. Na Figura 2.12, observa-se a variação do pH e de acordo com o volume de HCl gasto para a neutralização, a

primeira inflexão observada indica o pH que ocorre a neutralização do NaOH presente na superfície do nanocompósito e a segunda está relacionada com o pH onde há a neutralização na superfície do material. Com o calculo da variação de  $dpH/dV_{HCl}$  o  $pH_{pcz}$  determinado foi 5,06, ou seja, acima deste pH o nanocompósito apresenta cargas negativas em sua superfície, podendo interagir com espécies aniônicas, e abaixo deste valor a presença de cargas positivas pode interferir nesta adsorção. Estes dados estão de acordo com o estudo de pH realizado, o qual pode-se observar que a partir do pH 5 há o ganho no sinal analítico, permanecendo crescente até pH 8, quando provavelmente ocorre a precipitação do cádmio de acordo com o diagrama de distribuição das espécies supramencionado.

**Figura 2.12** Curva do  $pH_{pcz}$  para o nanocompósito MWCNT-polivinilpiridina

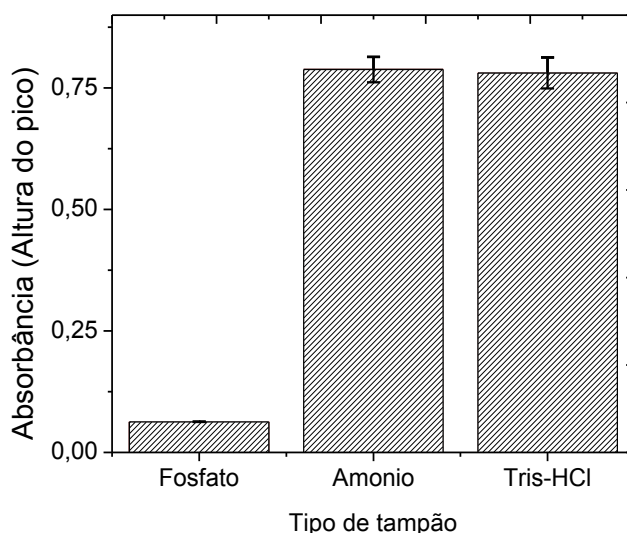


#### 4.2.2 Efeito do tipo do tampão

A avaliação da influência do tipo de tampão na pré-concentração de Cd(II), foi estudada em triplicata com a pré-concentração de 8,8 mL de solução na concentração de  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , em pH 8,0 utilizando os tampões fosfato de sódio, cloreto de amônio ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ) e Tris-HCl na concentração de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . O tipo de tampão pode apresentar efeitos importantes na pré-concentração Cd(II); o tampão pode agir como um ligante potencial e competitivo com o cádmio, portanto sua influência deve ser

investigada (INCE, AKMAN e KOKLU, 1992). O procedimento foi realizado em triplicata para cada tipo de tampão e, como pode ser visto na Figura 2.13, a absorvância para a pré-concentração de cádmio quando se utiliza o tampão fosfato, foi menor em relação aos outros dois tampões estudados, isto pode ser explicado com base na forte interação dos sais de fosfato com o cádmio. Para os tampões cloreto de amônio e Tris-HCl, observaram-se sinais analíticos superiores e pouca diferença entre si, assim o tampão cloreto de amônio foi escolhido para os demais estudos, devido ao seu menor custo.

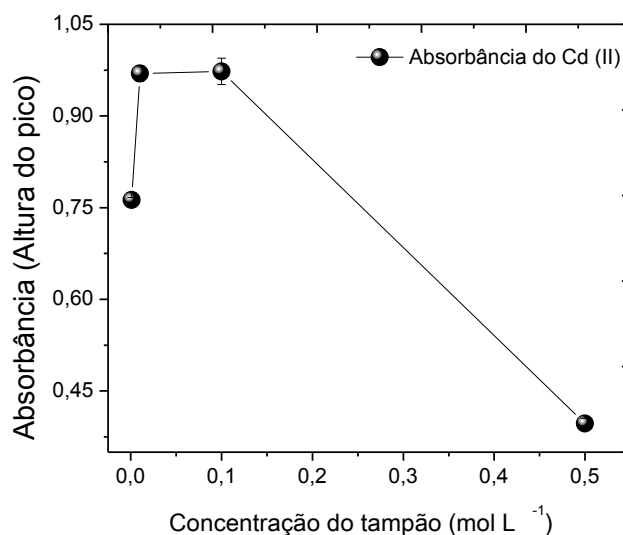
**Figura 2.13** Avaliação da influência do tipo de tampão na pré-concentração de Cd(II)



A concentração do tampão também pode exercer influência na pré-concentração de cádmio, assim o estudo para avaliar a melhor concentração tamponante foi realizado com a pré-concentração em triplicata de 8,8 mL de solução na concentração de  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , em pH 8,0 e as concentrações do tampão cloreto de amônio variaram entre  $0,001$ - $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Na Figura 2.14 pode ser observado que em concentrações muito baixas como  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  pode não ter proporcionado a capacidade tamponante adequada aos ciclos de pré-concentração e à eluição do cádmio, com valores próximos a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  houve uma diminuição significativa no sinal analítico, podendo ter ocorrido forte interação do tampão cloreto de amônio com íons de Cd(II). Desta forma, o uso de concentrações entre  $0,01$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  demonstraram maior sinal analítico, indicando a maior pré-concentração de cádmio,

assim a concentração de 0,01 mol L<sup>-1</sup> foi escolhida visando menor consumo de reagentes.

**Figura 2.14** Avaliação da concentração do tampão na pré-concentração de Cd(II)

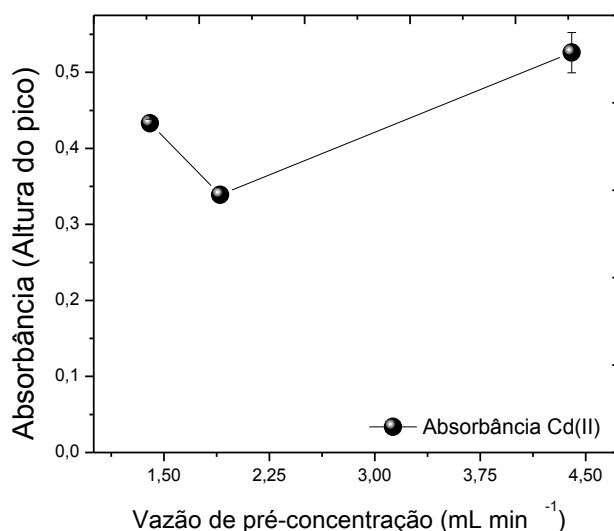


#### 4.2.3 Avaliação da variação da vazão de pré-concentração na absorbância de Cd(II) e construção da curva de exaustão

A vazão de pré-concentração é um dos fatores que exerce grande influência no ganho de sinal analítico; assim, um estudo com o intuito de se obter as melhores condições foi realizado em triplicata em diferentes vazões de 1,4; 1,9 e 4,4 mL min<sup>-1</sup> durante dois minutos, com a vazão de eluição de 0,6 mL min<sup>-1</sup> com o eluente HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. A pré-concentração foi realizada em triplicata com 5,0 µg L<sup>-1</sup> de Cd(II) em pH 8,0, tamponada com cloreto de amônio 0,01 mol L<sup>-1</sup>. Na Figura 2.15, nota-se que com o aumento da vazão de pré-concentração há também uma maior resposta, isso pode estar associado a uma rápida cinética de adsorção de íons Cd(II) no nanocompósito. Nas vazões de 1,4 e 2,8 mL min<sup>-1</sup>, a baixa acessibilidade aos íons de cádmio por uma limitação hidrodinâmica pode ter ocorrido, ao passo que em 4,4 mL L<sup>-1</sup> favorece a rápida cinética de transferência de massa de cádmio para a superfície adsorvente. Desta forma, como busca-se desenvolver métodos com alta frequência analítica, a vazão de pré-concentração de 4,4 mL min<sup>-1</sup> foi escolhida para os demais

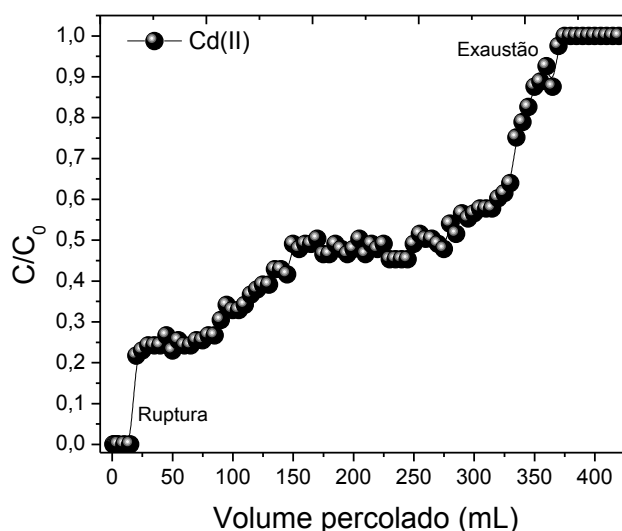
experimentos. É importante ressaltar que a vazão de eluição foi escolhida como sendo  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$  devido a melhor formação do aerossol térmico.

**Figura 2.15** Influência da vazão de pré-concentração para íons Cd(II)



A curva de exaustão foi construída na vazão de pré-concentração de  $4,4 \text{ mL min}^{-1}$  escolhida para os experimentos, com o intuito de se determinar o volume de ruptura, o qual o nanocompósito deixa de adsorver 100% dos íons percolados pela coluna e o volume de exaustão, quando todos os sítios do material adsorvente estão saturados. Os valores foram obtidos percolando-se alíquotas de 5 mL de uma solução de  $250 \mu\text{g L}^{-1}$  tamponada com  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão cloreto de amônio, através da minicoluna contendo 50 mg de nanocompósito, cada alíquota foi coletada e a concentração de Cd(II) determinada por FAAS. Como observado na Figura 2.16, o volume de ruptura determinado foi de 20 mL, e o volume de saturação de 370 mL e a capacidade máxima adsortiva do material determinada em condições dinâmicas para o nanocompósito foi de  $0,81 \text{ mg g}^{-1}$ .

**Figura 2.16** Curva de exaustão/ruptura para o nanocompósito de MWCNT-polinivilpiridina



#### 4.2.4 Estudo de íons interferentes

Os íons concomitantes que poderiam exercer influência na pré-concentração de cádmio foram estudados em três níveis, nos quais a solução binária contendo Cd(II) foram submetidas à pré-concentração na presença dos íons Ca(II), Mg(II), Zn(II), Pb(II), Cu(II), Fe(II), Hg(II) e Co(II), as concentrações foram estudadas em razão analito:interferente, fixando a concentração de cádmio em  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , e dos interferentes de 1:1, 1:5 e 1:50 (m/m). Para o Ca(II) e Mg(II), as proporções foram de 1:10, 1:100 e 1:500 (m/m). Os sinais de absorvância da pré-concentração apenas do cádmio foram comparados com os sinais na presença de cada íon e calculou-se a recuperação em porcentagem (%), assumindo-se como interferência a variação de  $\pm 10\%$  no sinal analítico. A Tabela 2.2 apresenta a porcentagem de recuperação em função de cada combinação, e foi possível observar que não houve interferência significativa de nenhum dos íons estudados. O ácido húmico comercial representando a interferência de natureza orgânica dissolvida em água foi submetido ao mesmo procedimento em três concentrações diferentes, e até  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  não houve diminuição no sinal de absorvância do cádmio, acima deste valor a recuperação ficou abaixo do limite de tolerância adotado. Nestes casos, torna-se importante ressaltar que esta

concentração foi superestimada, podendo não ocorrer nas amostras posteriormente utilizadas para a aplicação.

**Tabela 2.2** Avaliação da influência de íons concomitantes presentes em solução

Íons Concomitantes	Recuperação do sinal do Cd(II) (%)		
	(1:1)	(1:5)	(1:50)
Pb(II)	96,65	97,27	98,54
Cu(II)	103,71	100,69	91,94
Co(II)	101,86	91,77	100,48
Fe(III)	96,77	99,52	109,89
Zn(II)	98,41	99,36	93,33
Hg (II)	97,33	99,64	101,09
	(1:10)	(1:100)	(1:500)
Ca(II)	86,48	100,82	103,70
Mg(II)	102,60	107,94	108,07
	(1,00 mg L <sup>-1</sup> )	(5,00 mg L <sup>-1</sup> )	(10,00 mg L <sup>-1</sup> )
Ácido húmico	106,07	92,00	68,00

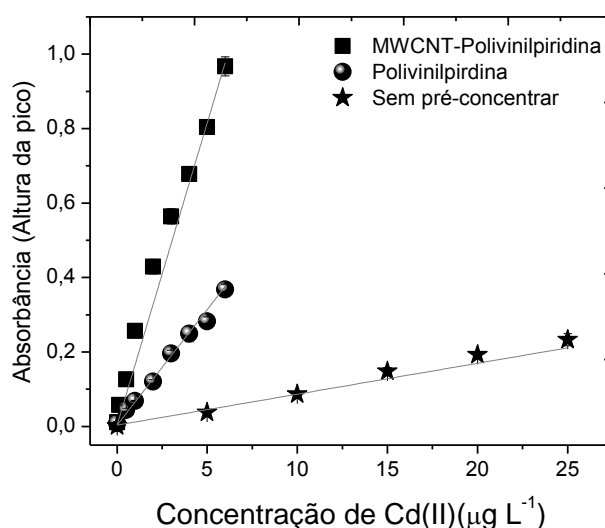
\*Concentração de Cd(II) de 5,00 µg L<sup>-1</sup>, tamponada com 0,01 mol L<sup>-1</sup> com cloreto de amônio.

#### 4.2.5 Características analíticas do método proposto

Para avaliar as características analíticas do método de pré-concentração de Cd(II), curvas analíticas foram construídas, como pode ser observado na Figura 2.17. A comparação entre as curvas mostra o aumento na sensibilidade do método com as etapas de pré-concentração, principalmente com o uso do nanocompósito de MWCNT-Polivinilpiridina como adsorvente. Os limites de detecção e quantificação, bem como as figuras de mérito do sistema como frequência analítica, fator de pré-concentração, índice de consumo, eficiência de concentração e precisão foram calculados de acordo com a literatura (LONG e WINEFORDNER, 1983). Os fatores de pré-concentração foram determinados como a razão das inclinações nas curvas analíticas construídas com e sem etapa de pré-concentração. Deste modo, verificou-se que o fator de pré-concentração obtido utilizando nanocompósito de MWCNT-

Polivinilpiridina e polivinilpiridina foram 19,53 e 7,46 vezes, respectivamente. Estes resultados mostram que a inserção dos nanotubos de carbono na rede polimérica de polivinilpiridina melhora a sensibilidade para a determinação do cádmio em até 2,6 vezes. Assim, para a pré-concentração de 8,8 mL de solução no nanocompósito, o limite de detecção de  $36,0 \text{ ng L}^{-1}$  foi obtido com razão de três vezes o desvio padrão do branco analítico pelo coeficiente angular da curva pré-concentrando, e o limite de quantificação de  $121,0 \text{ ng L}^{-1}$  com a razão de dez vezes o desvio padrão do branco analítico pelo coeficiente angular da curva pré-concentrando. O índice de consumo, definido como o volume necessário para atingir uma unidade do fator de pré-concentração, foi de  $0,409 \text{ mL}$ , a eficiência de concentração definida como o fator de pré-concentração obtido pelo sistema de pré-concentração em  $1 \text{ min}$  foi de  $9,76 \text{ mL min}^{-1}$  e a frequência analítica foi de  $15 \text{ h}^{-1}$ . A precisão intradia ( $n=10$ ) foi baseada na pré-concentração de duas concentrações de  $1,0$  e  $5,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , e os valores do desvio padrão relativo foram de  $2,97\%$  e  $1,88\%$ , respectivamente. Enquanto que a precisão interdia, realizada em três dias não consecutivos, foi de  $2,89\%$  e  $0,63\%$ , respectivamente, ( $n=10$ ). A curva sem a etapa de pré-concentração do TS-FF-AAS foi comparada à curva no FAAS por aspiração via nebulizador, em concentrações que atingiram absorbâncias próximas da linearidade para cada técnica; na Figura 2.18, nota-se que há maior sensibilidade para o Cd(II) no TS-FF-AAS com um ganho de sinal de aproximadamente dez vezes.

**Figura 2.17** Comparação das curvas analíticas dos materiais

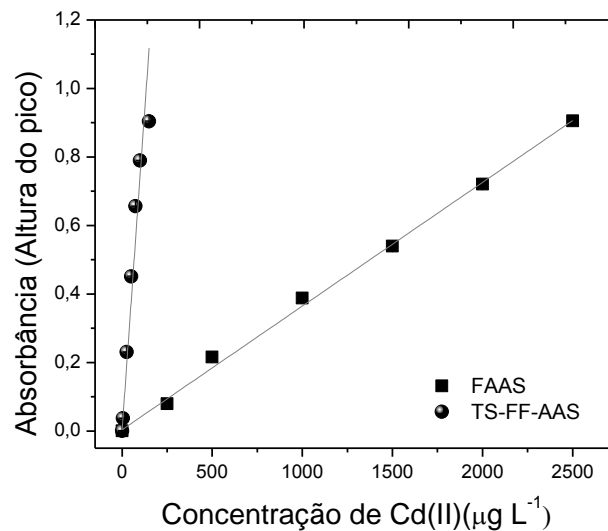


Sem pré-concentração:  $0,0037+0,0083 [\text{Cd(II)}]$ ;  $r=0,9851$  (Eq.2.1)

Pré-concentração com MWCNT-Polivinilpiridina:  $\text{Abs.}=0,0037+0,1621 [\text{Cd(II)}]$ ;  
 $r=0,9989$  (Eq. 2.2)

Pré-concentração com Polivinilpiridina:  $\text{Abs.}=0,0037+0,0620 [\text{Cd(II)}]$ ;  $r= 0,9901$  (Eq. 2.3)

**Figura 2.18** Comparação das curvas analíticas sem pré-concentrar para o Cádmiu utilizando FAAS e TS-FF-AAS



Sem pré-concentração FAAS:  $\text{Abs.}=0,0037+3,6101 \times 10^{-4} [\text{Cd(II)}]$ ;  $r=0,9985$  (Eq. 4)

Sem pré-concentração TS-FF-AAS:  $\text{Abs.}= 0,0037 +0,0074 [\text{Cd(II)}]$ ;  $r=0,9894$  (Eq.5)

Com o dados obtidos a partir das curvas analíticas para o método proposto, este foi comparado a outros métodos descritos na literatura, Tabela 2.3, para a pré-concentração de cádmio com determinação por TS-FF-AAS, e mostrou um dos mais baixos limites de detecção, baixo índice de consumo e alta frequência analítica.

**Tabela 2.3** Comparação do método proposto para a pré-concentração de Cd(II) com outros presentes na literatura utilizando a determinação por TS-FF-AAS

Material adsorvente ou Ligante	Método	Modalidade de pré-concentração	VA* (mL)	FP	LD (ng L <sup>-1</sup> )	Aplicação	Ref.
Amberlite XAD-4 com ácido 3,4-dihidroxibenzóico	SPE	On-line	7,0	102,0	28,0	Biological samples	(LEMOS <i>et al.</i> , 2008)
Fuleroeno com Pirrolidinaditiocarbamat o de amônio (APDC)	SPE	On-line	1,5	-	100,0	Water	(PEREIRA, <i>et al.</i> , 2004)
Espuma de poliuretano com O,O-dietilditiofosfato (DDTC)	SPE	On-line	2,0	5,2	120,0	Água, soro fisiológico	(TARLEY e ARRUDA, 2004)
Amberlite XAD-2 com 2-(2-thiazolilazo)-5-dimetilaminofenol (TAM)	SPE	On-line	75,0	24,2	8,0	Repolho	(AMORIM e BEZERRA, 2007)
2-(bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol (Br-PADAP)	CPE	Off-line	10,0	62,0	80,0	Tabaco	(ANDRAD E <i>et al.</i> , 2009)
Precipitação com amônia em reator dissolução HNO <sub>3</sub>	Precipitação-dissolução	On-line	4,0	34,0	40,0	Água e arroz	(WEN <i>et al.</i> , 2009)
Pirrolidinaditiocarbamat o de amônio (APDC)	CPE	Off-line	10,0	13,0	40,0	Água e urina	(WU <i>et al.</i> , 2006)
MWCNT-Polivinilpiridina	SPE	On-line	8,8	19,5	36,0	Águas, alimentos	Este trabalho

\*VA =volume de amostra pré-concentrada; FP=fator de pré-concentração; LD= limite de detecção

#### 4.2.6 Aplicação do método em amostras reais

As amostras de águas de torneira, mineral, de lago e do mar sintéticas foram aplicadas no método de pré-concentração para a determinação de Cd(II), e o estudo de adição e recuperação com concentrações conhecidas foi realizado. Como visto na Tabela 2.4, as amostras sem adição estavam abaixo do limite de detecção de 36 ng L<sup>-1</sup> e os valores de recuperação obtidos adotando o limite de  $\pm 10\%$  de aceitabilidade variaram de 91,64 - 109,73%; o método demonstrou, assim, a aplicabilidade em diferentes tipos de amostras de água. A aplicação em amostras sólidas e fontes de absorção de cádmio por seres humanos como cigarro, alimento (chocolate em pó) e erva medicinal (*Ginkgo Biloba*), foram realizadas, e como esperado cádmio foi detectado em todas estas amostras e a mesma concentração encontrada foi adicionada para verificar possíveis efeitos de matriz. Na Tabela 2.5, as porcentagens

de recuperação foram satisfatórias para todas as aplicações, incluindo o material certificado para avaliar a exatidão do método, o qual não houve diferença significativa em um intervalo de confiança de 95% do valor certificado comparado ao valor determinado, desta forma, o método demonstrou grande aplicabilidade para diferentes tipos de matrizes.

**Tabela 2.4** Aplicação do método na determinação de Cd(II) em amostras de águas

<b>Amostras</b>	<b>[Cd] adicionado (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>[Cd] determinado (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)**</b>	<b>Recuperação (%)</b>
<b>Água de torneira</b>	0,00	< LD*	-
	1,00	1,09 $\pm$ 0,09	109,73
	3,00	3,04 $\pm$ 0,07	101,62
<b>Água de Lago</b>	0,00	< LD	-
	1,00	1,00 $\pm$ 0,08	100,07
	3,00	2,74 $\pm$ 0,09	91,64
<b>Água Mineral 1</b>	0,00	< LD	-
	1,00	0,97 $\pm$ 0,09	97,96
	3,00	2,75 $\pm$ 0,09	91,82
<b>Água Mineral 2</b>	0,00	< LD	-
	1,00	0,96 $\pm$ 0,02	96,64
	3,00	2,83 $\pm$ 0,16	94,37
<b>Água do mar sintética</b>	0,00	< LD	-
	1,00	0,90 $\pm$ 0,03	90,68
	3,00	2,82 $\pm$ 0,04	94,13

\*< LD = abaixo do limite de detecção de LD = 0,036  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; \*\* Resultados expressos em valor médio  $\pm$  desvio padrão com base em triplicata (n=3); [Cd] = concentração de cádmio.

**Tabela 2.5** Aplicação do método na determinação de Cd(II) em amostras sólidas

Amostras	[Cd] adicionado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	[Cd] determinado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Recuperação (%)
Cigarro Paraguaio 1	0,00	$0,16 \pm 0,20 \times 10^{-2}$	-
	0,15	$0,27 \pm 0,01$	91,55
Cigarro Paraguaio 2	0,00	$0,32 \pm 0,03$	-
	0,30	$0,65 \pm 0,01$	105,13
Chocolate em pó	0,00	$0,11 \pm 0,60 \times 10^{-2}$	-
	0,10	$0,19 \pm 0,40 \times 10^{-2}$	91,34
Gingko Biloba	0,00	$0,10 \pm 2,00 \times 10^{-2}$	-
	0,10	$0,18 \pm 7,00 \times 10^{-2}$	90,15
<b>Material Certificado Dorm-3</b>	<b>[Cd] tabelado (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>[Cd] determinado (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)*</b>	
	$0,29 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,02$	

\* Resultados expressos em valor médio  $\pm$  desvio padrão com base em triplicata (n=3); [Cd] = concentração de cádmio. LD =  $0,036 \mu\text{g g}^{-1}$ .

## 5 CONCLUSÃO

O estudo apresentou a síntese, caracterização e aplicação analítica do nanocompósito de MWCNT com Polivinilpiridina (MWCNT-Polivinilpiridina) como fase sólida extratora para íons Cd(II) com determinação por TS-FF-AAS. A síntese deste material mostrou-se eficiente, com alta estabilidade química e, principalmente, alta capacidade adsorviva devido às características morfológicas do adsorvente. O uso do adsorvente no desenvolvimento do método de pré-concentração mostrou alto desempenho analítico, com o fator de pré-concentração e baixos limites de detecção e de quantificação em comparação com outros métodos. Além disso, o método mostrou seletividade para a determinação de Cd(II) em diferentes tipos de amostras sem quaisquer efeitos de interferência, mesmo em valores de baixas concentrações.

## REFERÊNCIAS

AHMEDA, D. S.; HAIDERB, A. J.; MOHAMMAD, M. R. Comparison of Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Treated by Oil Olive and Nitric Acid and their Characterization. **Energy Procedia**, v. 36, p. 1111-1118, 2013.

AHN, Chi K.; PARK, Donghee; WOO, Seung H., PARK, Jong M. Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants. **Journal of Hazardous Materials**, 164, 1130–1136, 2009.

ANDRADE, Frank P.; NASCENTES, Clésia C.; COSTA, Letícia M. Cadmium and Lead Cloud Point Preconcentration and Determination in Tobacco Samples by Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v.20, p. 1460-1466, 2009.

AL-KAWAZ, A.; RUBIN, A.; BADI, N.; BLANCK, C.; JACOMINE, L.; JANOWSKA, I.; PHAM-HUU, C.; GAUTHIER, C. Tribological and mechanical investigation of acrylic-based nanocomposite coatings reinforced with PMMA-grafted-MWCNT. **Materials Chemistry and Physics**, v.175, p. 206- 214, 2016.

AMAIS, Renata S.; RIBEIRO, Juliana S.; SEGATELLI, Mariana G.; YOSHIDA, Inez V.P.; LUCCAS, Pedro O.; TARLEY, Cesar R. T. Assessment of nanocomposite alumina supported on multi-wall carbon nanotubes as sorbent for on-line nickel preconcentration in water samples. **Separation and Purification Technology**, V. 58, P. 122–128, 2007.

AMORIM, Fábio Alan Carqueija; BEZERRA, Marcos Almeida. Online preconcentration system for determining ultratrace amounts of Cd in vegetal samples using thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, 159: 183–189, 2007.

BURHAM, N. Separation and preconcentration system for lead and cadmium determination in natural samples using 2-aminoacetylthiophenol modified polyurethane foam. **Desalination**, v. 249, p. 1199–1205, 2009.

CORAZZA, Marcela Zanetti; SOMERA, Bruna Fabrin; SEGATELLI, Mariana Gava; TARLEY, Cesar Ricardo Teixeira. 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.

DAI, Bingye; Cao, Meirong; FANG, Guozhen; LIU, Bing; Dong, Xv; PAN, Mingfei; WANG, Shuo. Schiff base-chitosan grafted multiwalled carbon nanotubes as a novel solid-phase extraction adsorbent for determination of heavy metal by ICP-MS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 219–220, p. 103–110, 2012.

DATSYUK, V.; KALYVA, M.; PAPAGELIS, K.; PARTHENIOS, J.; TASISB, D.; SIOKOU, A.; KALLITSIS, I.; GALIOTIS, C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **CARBON**, v. 46, p. 833 – 840, 2008.

DAVIES, Joanne; BERNDT, Harald. Improvements in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 479, p. 215–223, 2003.

FALCO, A.; LAMANNA M.; GOYANES S.; D'ACCORSO, N.B.; FASCIO, M.L. Thermomechanical behavior of SBR reinforced with nanotubes functionalized with polyvinylpyridine. **Physica B**, v. 407, p. 3175–3177, 2012.

FAN, Hong-Tao; LI, Jing; LI, Zhan-Chao; SUN, Ting. An ion-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent prepared by hydrothermal assisted surface imprinting technique for selective removal of cadmium (II) from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 3815–3822, 2012.

FERREIRA, S. L. C. et al. Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v.145, p. 358–367, 2007.

GASPAR, Attila; BERNDT, Harald Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry TS-FF-AAS - a simple method for trace element determination with microsamples in the  $\mu\text{g L}^{-1}$  Concentration range. **SPECTROCHIMICA ACTA PART B**, v. 55, p. 587- 97, 2000.

GHADIMI, Hanieh; TEHRANI, Ramin M.A.; SALHIN, Abdussalam; ALI, Mohamed; MOHAMED, Norita; GHANI, Sulaiman Ab. Sensitive voltammetric determination of paracetamol by poly (4-vinylpyridine)/multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 765, p. 70–76, 2013.

GHAEDI, M.; NADERI, S.; MONTAZEROZOHORI, M.; TAGHIZADEH, F.; ASGHAR, A. Chemically modified multiwalled carbon nanotube carbon paste electrode for copper determination. **Arabian Journal of Chemistry**, in press, 2014.

INCE, Hurrem; AKMAN, Suleyman; KOKLU, Unel. Sorption and preconcentration of copper and cadmium on silica gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 342, p. 560-562, 1992.

KANTHAPAZHAM, Rajakumar; AYYAVU, Chandramohan, MAHENDIRADAS, Dharmendirakumar. Removal of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  ions in aqueous media using functionalized MWCNT wrapped polypyrrole nanocomposite. **Desalination and Water Treatment**, p. 1–15, 2015.

LEMOS, Valfredo A.; BEZERRA, Marcos A.; AMORIM, Fabio A.C. On-line preconcentration using a resin functionalized with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the determination of trace elements in biological samples by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, 157, 613–619, 2008.

LI, Lu; HUANG, Yuming; WANG, Yan; WANG, Weidong. Hemimicelle capped functionalized carbon nanotubes-based nanosized solid-phase extraction of arsenic from environmental water samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 631, p.182–188, 2009.

LI, Na; HE, Bo; XU, Shaoya; YUANA, Junhua; MIAO, Jigen; NIU, Li; SONG, Jixia. In site formation and growth of Prussian blue nanoparticles anchored to multiwalled carbon nanotubes with poly(4-vinylpyridine) linker by layer-by-layer assembly. **Materials Chemistry and Physics**, v. 133, p. 726–734, 2012.

LIU, Yongwen; XIJUN, Chang; WANG, Sui; GUO, Yong; DIN, Bingjun; MENG, Shuangming. Solid-phase extraction and preconcentration of cadmium(II) in aqueous solution with Cd(II)-imprinted resin (poly-Cd(II)-DAAB-VP) packed columns. **Analytica Chimica Acta**, v. 519, p.173–179, 2004.

MAKSIN, Danijela D.; KLJAJEVIC, Slađana O.; DOLIC, Maja B.; MARKOVIC, Jelena P.; EKMESCIC, Bojana M.; ONJIA, Antonije E.; NASTASOVIC, Aleksandra B.. Kinetic modeling of heavy metal sorption by vinyl pyridine based copolymer. **Hemijska industrija**, v. 66, p. 795–804, 2012.

MELO, Maria H.A.; FERREIRA, Sergio L.C.; SANTELLI, Ricardo E. Determination of cadmium by FAAS after on-line enrichment using a mini column packed with Amberlite XAD-2 loaded with TAM. **Microchemical Journal**, v. 65, p. 59-65, 2000.

MENG, Lingjie; FU, Chuanlong; LU, Qinghua. Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes. **Progress in Natural Science**, v.19, p. 801–810, 2009.

MONDAL, Bhim C.; DAS, Debasis; DAS, Arabinda K. Preconcentration and separation of copper, zinc and cadmium by the use of 6-mercapto purinylazo resin and their application in microwave .digested certified biological samples followed by AAS determination of the metal ions. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**. v. 16, p. 145-148, 2002.

MORETTI, Ederson dos Santos; GIAROLA, Juliana de Fátima; KUCEKI, Michele; PRETE, Maiyara Carolyne; PEREIRA, Arnaldo César; TARLEY, César Ricardo Teixeira. A nanocomposite based on multi-walled carbon nanotubes grafted by molecularly imprinted poly(methacrylic acid–hemin) as a peroxidase-like catalyst for biomimetic sensing of acetaminophen. **RSC Advances - Royal Society of Chemistry**, v. 6, p. 28751–28760, 2016.

PEREIRA, M.G.; PEREIRA-FILHO, E.R.; BERNDT, H.; ARRUDA, M.A.Z. Determination of cadmium and lead at low levels by using preconcentration at fullerene coupled to thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 59, p. 515–521, 2004.

SAHMETLIOGLU, Ertugrul; YILMAZ, Erkan; AKTAS, Ece; SOYLAK, Mustafa. Polypyrrole/multi-walled carbon nanotube composite for the solid phase extraction of lead(II) in water samples. **Talanta**, v. 119, p. 447–451, 2014.

SILVA, Cecília de Carvalho Castro; BREITKREITZ, Márcia Cristina; SANTHIAGO, Murilo; CORRÊA, Cátia Crispilho; KUBOTA, Lauro Tatsuo. Construction of a new functional platform by grafting poly(4-vinylpyridine) in multi-walled carbon nanotubes for complexing copper ions aiming the amperometric detection of L-cysteine. **Electrochimica Acta**, v. 71, p. 150–158, 2012.

SITKO, Rafal; ZAWISZA, Beata; MALICKA, Ewa. Modification of carbon nanotubes for preconcentration, separation and determination of trace-metal ions. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 37, p. 22–31, 2012.

SOLEIMANIL, Farahnaz; AGHAIEL, Hossein; GHARIB, Farrokh. Hydrolysis of cadmium cation in different ionic strength. **Journal of Physical and Theoretical Chemistry**, v.5 (2), p. 73–78, 2008.

TARIGH, Ghazale Daneshvar; SHEMIRANI, Farzaneh. Magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as an adsorbent for preconcentration and determination of lead(II) and manganese(II) in various matrices. **Talanta**, v. 115, p. 744–750, 2013.

TARLEY, César Ricardo Teixeira; BARBOSA, Adriano Francisco; SEGATELLI, Mariana Gava, FIGUEIREDO, Eduardo Costa; LUCCAS, Pedro Orival. Highly improved sensitivity of TS-FF-AAS for Cd(II) determination at ng L<sup>-1</sup> levels using a simple flow injection minicolumn preconcentration system with multiwall carbon nanotubes. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 21, p.1305–1313, 2006.

TARLEY, Cesar Ricardo T.; ARRUDA, Marco A. A sensitive method for cadmium determination using an on-line polyurethane foam preconcentration system and thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Sciences**, 6, 961-966, 2004.

TARLEY, César Ricardo Teixeira; CORAZZA, Marcela Zanetti; SOMERA, Bruna Fabrin; SEGATELLI, Mariana Gava. Preparation of new ion-selective cross-linked poly(vinylimidazole-coethylene glycol dimethacrylate) using a double-imprinting process for the preconcentration of Pb<sup>2+</sup> ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 450, p. 254–263, 2015.

TARLEY, César Ricardo Teixeira; CORAZZA, Marcela Zanetti; OLIVEIRA, Fernanda Midori de; SOMERA, Bruna Fabrin; NASCENTES, Clésia Cristina; SEGATELLI, Mariana Gava. On-line micro-solid phase preconcentration of Cd<sup>2+</sup> coupled to TS-FF-AAS using a novel ion-selective bifunctional hybrid imprinted adsorbent. **Microchemical Journal**, v. 131, p. 57–69, 2017.

TAVENGWA, Nikita Tawanda; CUKROWSKA, Ewa; CHIMUKA, Luke. Synthesis, adsorption and selectivity studies of N-propyl quaternized magnetic poly(4-vinylpyridine) for hexavalent chromium. **Talanta**, v. 116, p. 670–677, 2013.

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda M. B.; GOMES, Ailton S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v.24, p. 808-818, 2001.

WEN, Xiaodong; WU, Peng; XU, Kailai; WANG, Junwei; HOU, Xiandeng. On-line precipitation–dissolution in knotted reactor for thermospray flame furnace AAS for

determination of ultratrace cadmium. **Microchemical Journal**, v. 91, p.193–196, 2009.

WU, Peng; ZHANG, Yunchang; LV, Yi; HOU, Xiandeng. Cloud point extraction–thermospray flame quartz furnace atomic absorption spectrometry for determination of ultratrace cadmium in water and urine. **Spectrochimica Acta Part B**, v.61, p.1310–1314, 2006.

YUAN, Junhua; JIN, Xiaoli; LI, Na; CHEN, Jianrong; MIAO, Jigen; ZHANG, Qixian; NIU, Li; SONG, Jixia. Large scale load of phosphotungstic acid on multiwalled carbon nanotubes with a grafted poly(4-vinylpyridine) linker. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 10069– 10076, 2011.

ZHAI, Yunhui; LIU, Yongwen; CHANG Xijun; CHEN, Senbin; HUANG, Xinping. Selective solid-phase extraction of trace cadmium(II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer. **Analytica Chimica Acta**, 593, 123–128, 2007.

## CONSIDERAÇÕES GERAIS

A tese descrita em dois capítulos, mostrou estratégias analíticas de pré-concentração de Cd(II) e especiação de Cr(III) e Cr(VI), explorando a síntese dos adsorventes nanoestruturados  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  amino funcionalizado e MWCNT-polivinilpiridina, bem como o uso da extração por ponto nuvem. Os quais se mostraram métodos de baixo custo, com simplicidade de automação e implementação e ausência de equipamentos sofisticados no preparo. No capítulo I, a associação da extração em fase sólida magnética dispersiva (DMSPE) e a extração ponto nuvem (CPE) para a pré-concentração e especiação redox de Cr(VI) e Cr(III) de forma sequencial, sem a necessidade de especiação envolvendo reações de redução e oxidação ou alterações de pH da amostra durante a análise. Além disso, a síntese das nanopartículas magnéticas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  amino funcionalizadas, apresentaram eficiência na extração seletiva do Cr(VI), bem como facilidade de dispersão meio aquoso, decorrentes do seu tamanho nanométrico, comprovado por meio das técnicas de caracterização. A espécie de Cr(III) foi separada de forma seletiva por extração ponto nuvem (CPE), e a associação dos métodos mostrou excelentes resultados de recuperação no sinal analítico durante a pré-concentração na presença de cátions, ânions e ácidos orgânicos. Em relação a síntese do nanocompósito MWCNT-polivinilpiridina, o material demonstrou grande eficiência na pré-concentração de Cd(II), alta estabilidade química por vários ciclos de pré-concentração e eluição, e esta capacidade adsortiva foi obtida através da sua morfologia, comprovada através das caracterizações obtidas, as quais mostraram que a incorporação do polímero ocorreu de forma eficaz na matriz de MWCNT. Além disso, o emprego do nanocompósito não necessitou do uso de agentes complexantes para a pré-concentração, sendo seletivo ao cádmio. Como considerações finais, os métodos apresentaram baixos limites de detecção e quantificação, e excelente desempenho analítico quando comparado com outros métodos relatados na literatura e podem ser considerados métodos simples, de baixo custo e seletivos para pré-concentração e/ou especiação de cromo e cádmio. Considerando, a aplicação analítica em diferentes tipos de amostras de águas, alimentos e ervas medicinais, os métodos expostos apresentaram recuperação satisfatória e a exatidão de cada método foi obtida com material certificado, sem

diferença significativa comprovada com testes estatísticos entre os valores certificados e determinados.