



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

MARCELA ZANETTI CORAZZA

**PREPARO DE FASES SORVENTES BASEADAS EM  
NANOTUBOS DE CARBONO MODIFICADOS E MATRIZES  
POLIMÉRICAS:  
APLICAÇÃO EM ESTUDOS DE PRÉ-  
CONCENTRAÇÃO/ESPECIAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS**

MARCELA ZANETTI CORAZZA

**PREPARO DE FASES SORVENTES BASEADAS EM  
NANOTUBOS DE CARBONO MODIFICADOS E MATRIZES  
POLIMÉRICAS:  
APLICAÇÃO EM ESTUDOS DE PRÉ-  
CONCENTRAÇÃO/ESPECIAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Dr. César Ricardo Teixeira Tarley.

Londrina  
2014

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central  
Universidade Estadual de Londrina**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

C788p Corazza, Marcela Zanetti.

Preparo de fases sorventes baseadas em nanotubos de carbono modificados e matrizes poliméricas : aplicação em estudos de pré-concentração/especiaçãoção de íons metálicos / Marcela Zanetti Corazza. – Londrina, 2014.

152 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, 2014.

Inclui bibliografia.

1. Química analítica – Teses. 2. Nanotubos de carbono – Teses. 3. Íons metálicos – Especiaçãoção química – Teses. 4. Sorventes – Teses. 5. Polímeros – Teses. I. Tarley, César Ricardo Teixeira. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. IV. Universidade Estadual do Centro-Oeste. V. Título.

CDU 543

MARCELA ZANETTI CORAZZA

**PREPARO DE FASES SORVENTES BASEADAS EM NANOTUBOS  
DE CARBONO MODIFICADOS E MATRIZES POLIMÉRICAS:  
APLICAÇÃO EM ESTUDOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO/ESPECIAÇÃO  
DE ÍONS METÁLICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Prof. Dr. Vitor Cinque de Almeida  
Universidade Estadual de Maringá – UEM

---

Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr.  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná -  
UNIOESTE

---

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro  
Universidade Federal do Rio de Janeiro –  
UFRJ

---

Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 10 de fevereiro de 2014.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus pela minha vida, a vida de meu filho João Gabriel e por todas as oportunidades concebidas ao longo da minha vida.

Agradeço de forma especial aos meus pais, Nestor e Maria Cecília, pelo apoio e incentivo constante ao longo da minha vida acadêmica, em especial nesses 3 anos de doutorado. Agradeço em especial minha mãe que sempre se disponibilizou em cuidar do João em todos os momentos que precisei me ausentar para execução deste trabalho. Agradeço à minha irmã Fernanda pelas conversas que mesmo que à distância, sempre me confortaram nos momentos mais difíceis de minha vida.

Agradeço ao meu marido Arthur pelo apoio e incentivo para realização deste trabalho e pelos cuidados com nosso filho nos dias em que eu não pude estar presente.

Agradeço ao prof. César Ricardo Teixeira Tarley por ter me dado a oportunidade de fazer o doutorado na Universidade Estadual de Londrina, por compartilhar toda sua experiência e conhecimento, contribuindo para a minha formação acadêmica e pela sua paciência durante toda a orientação.

Agradeço a todos os companheiros de grupo, que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização e finalização deste trabalho. Em especial agradeço à amizade do Eduardo, da Kristiany, da Débora e da Talita Fogaça que estavam comigo em qualquer circunstância. Agradeço à Bruna pelo companheirismo desde o primeiro capítulo desta tese e por toda sua habilidade com os consertos dos injetores, colunas.....etc, que sempre me salvou nos momentos de mais apuros. Ao Alisson, que mesmo por um tempo curto, me acompanhou e me ajudou muito nos experimentos do segundo capítulo.

Agradeço à Ivanira Moreira pelo auxílio no laboratório e pelo companheirismo ao longo desses 3 anos.

Enfim, agradeço imensamente à todas a pessoas que passaram na minha vida e me deixaram, cada um do seu jeito peculiar, uma lição de vida.

**MUITO OBRIGADA À TODOS!!!**

CORAZZA, Marcela Zanetti. **Preparo de fases sorventes baseadas em nanotubos de carbono modificados e matrizes poliméricas**: aplicação em estudos de pré-concentração/especiação de íons metálicos. 2014. 152f. Tese (Doutorado em química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

## RESUMO

No presente trabalho, nanotubos de carbono modificados com organossilanos e polímeros orgânicos, preparados via polimerização em meio homogêneo foram empregados como sorventes para pré-concentração/especiação de íons metálicos, utilizando sistema FIA acoplado ao FAAS. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, análise térmica e elemental e medidas de sorção/dessorção com nitrogênio. Os parâmetros experimentais dos métodos foram estudados por meio de planejamento fatorial de dois níveis e funções de desejabilidade. No capítulo 1, nanotubos de carbono multicamadas (MWCNT) funcionalizados com 3-mercaptopropil trimetoxissilano (3-MPTMS) foram usados como sorvente para pré-concentração de Cd(II), visando melhorar sua detectabilidade no FAAS. Os parâmetros analíticos encontrados para o método foram: fator de pré-concentração (FP) de 31,5, índice de consumo (IC) de 0,635 mL, eficiência de concentração (EC) de 9,45 min<sup>-1</sup> e frequência analítica de 14 amostras h<sup>-1</sup>. A faixa linear de 1,0 – 60,0 µg L<sup>-1</sup> apresentou coeficiente de correlação de 0,999 e foram obtidos limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) de 0,15 µg L<sup>-1</sup> e 0,62 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente. No capítulo 2, foi desenvolvido um sistema FIA usando mini-colunas empacotadas com poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol para pré-concentração/especiação sequencial de Cr(III) e Cr(VI), respectivamente, com determinação por FAAS. Como estudo complementar de caracterização, isotermas de sorção foram construídas, sob condições otimizadas e os dados de sorção de Cr(III) no poli(ácido metacrílico) mostraram bom ajuste ao modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios, enquanto os dados de sorção de Cr(VI) no polivinilimidazol mostraram bom ajuste ao modelo de Langmuir-Freundlich para um sítio de sorção. Os dados de cinética de sorção foram descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem para ambos os polímeros. A faixa linear para Cr(III) foi de 10 – 170 µg L<sup>-1</sup> (r = 0,997) e o LD e LQ encontrados foram de 0,84 µg L<sup>-1</sup> e 2,81 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Para Cr(VI), a resposta linear foi de 20 – 200 µg L<sup>-1</sup> (r = 0,999) com valores de LOD e LOQ de 1,58 µg L<sup>-1</sup> e 5,26 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os parâmetros FP, IC e EC para Cr(III) e Cr(VI) foram de 47,28 e 8,6, 0,38 mL e 2,1 mL e 7,88 min<sup>-1</sup> e 1,43 min<sup>-1</sup>, respectivamente. A exatidão dos métodos desenvolvidos foi confirmada por meio da análise de materiais certificados no capítulo 1 e testes de adição e recuperação no capítulo 2.

**Palavras-chave:** Nanotubos de carbono modificados. 3-mercaptopropil trimetoxissilano. Polímeros orgânicos. Especiação. Pré-concentração em linha.

CORAZZA, Marcela Zanetti. **Preparation of sorbent phases based on polymeric matrices and modified carbon nanotubes:** application in studies preconcentration/speciation of metal ions. 2014. 152f. Thesis (Ph.D. in chemistry - with an emphasis on analytical chemistry) - State University of Londrina, Londrina, 2014.

## ABSTRACT

In the present study, carbon nanotubes modified with organosilane and organic polymers synthesized by polymerization in homogeneous medium were employed as sorbents for the preconcentration/speciation of metallic ions, using flow injection analysis system coupled to FAAS. Materials were characterized by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, thermal analysis, elemental analysis and nitrogen adsorption-desorption measurements. The experimental parameters were studied by means of multivariate analysis including two-level factorial design and desirability function. In chapter I, multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) grafted with 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (3-MPTMS) were used as sorbent for Cd(II) preconcentration to improve its detectability in FAAS. The analytical parameters for the method were obtained: preconcentration factor (PF) of 31.5, consumption index (CI) of 0.635 mL, concentration efficiency (CE) of 9.45 min<sup>-1</sup> and sample throughput (ST) of 14 h<sup>-1</sup>. The linear range of 1.0 – 60.0 µg L<sup>-1</sup> showed correlation coefficient of 0.999 and limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) of 0.15 µg L<sup>-1</sup> and 0.62 µg L<sup>-1</sup> were obtained, respectively. In chapter II a flow injection system coupled to FAAS using dual mini columns packed with poly(methacrylic acid) and polyvinylimidazole for sequential preconcentration/speciation of Cr(III) and Cr(VI), respectively, was developed. As a complementary study of characterization, adsorption isotherms were constructed under optimized conditions and equilibrium data obtained from Cr(III) adsorption on poly(methacrylic acid) showed good fit to the dual site Langmuir-Freundlich model, while to Cr(VI) adsorption on polyvinylimidazole were fitted very well to the single site Langmuir-Freundlich. The adsorption kinetic data were described by the pseudo-second order for both polymers. The linear range for Cr(III) was found to be 10 – 170 µg L<sup>-1</sup> (r = 0.997) with LOD of 0.84 µg L<sup>-1</sup> and LOQ of 2.81 µg L<sup>-1</sup>. For Cr(VI) the linear range of 20 – 200 µg L<sup>-1</sup> (r = 0.999) and respective LOD and LOQ of 1.58 µg L<sup>-1</sup> and 5.26 µg L<sup>-1</sup> were obtained. FP, IC and CE to Cr(III) and Cr(VI) were 47.28 and 8.6, 0.38 mL and 2.1 mL and 7.88 min<sup>-1</sup> and 1.43 min<sup>-1</sup>, respectively. The accuracy of developed methods was confirmed by means of analysis of certified reference materials in chapter I and addition and recovery tests in chapter II.

**Keywords:** Carbon nanotubes Modified. 3-mercaptopropyl trimethoxysilane. organic polymers. speciation, on-line preconcentration.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANOVA	Análise de variância
APTES	Aminopropil trietoxissilano
BJH	Brunauer-Emmett-Teller
CE	Concentração do eluente
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPE	Extração em Ponto Nuvem (do inglês, Cloud Point Extraction)
CT	Concentração de tampão
DLLME	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (do inglês, Dispersive Liquid-Liquid Microextraction) EC Eficiência de concentração
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva (do inglês, Energy Dispersive Spectrometry)
ELL	Extração líquido-líquido
EPA	Environmental Protection Agency, USA
FAAS	Espectrômetro de absorção atômica por chama (do inglês, Flame Atomic Absorption Spectrometry)
FIA	Análise de injeção em fluxo (do inglês, Flow Injection Analysis)
FP	Fator de pré-concentração
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, Fourier Transform Infrared)
GC – MS	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (do inglês, gas chromatography coupled to mass spectrometry)
GFAAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (do inglês, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, High Performance Liquid Chromatography)
IC	Índice de consumo
ICP – AES	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (do inglês, Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry).
ICP – MS	Espectrometria de emissão atômica em massa por plasma acoplado indutivamente (do inglês, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

ICP – OES	Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (do inglês, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
IIP	Polímero ionicamente impresso (do inglês, Ion Imprinted Polymer)
LD	Limite de detecção
LLME	Microextração Líquido-Líquido (do inglês, Liquid-Liquid Microextraction)
LQ	Limite de quantificação
MIP	Polímero molecularmente impresso (do inglês, Molecular Imprinted Polymer)
NTC	Nanotubos de carbono
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPTMS	Mercaptopropil trimetoxissilano
MWCNT	Nanotubos de carbono multiparedes (do inglês, multiwalled carbon nanotubes)
OMS	Organização Mundial da Saúde (do inglês, World Health Organization)
S <sub>BET</sub>	Análise de área superficial pelo método de Brunauer-Emmett-Teller
SBSE	Extração por agitação em barra magnética (do inglês, Stir-bar Sorptive Extraction)
SPME	Microextração em fase sólida (do inglês, Solid-phase Microextraction)
SWCNT	Nanotubos de carbono camada simples (do inglês, single walled carbon nanotubes)
TFME	Microextração em filmes finos (do inglês, Thin-film Microextraction)
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês, Thermogravimetry analysis)
VP	Vazão de pré-concentração

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 -</b>	Procedimento de microextração líquido-líquido dispersiva.....	25
<b>Figura 2 -</b>	Representação esquemática de um procedimento convencional de extração em ponto nuvem na pré-concentração de íons metálicos .....	28
<b>Figura 3 -</b>	Representação das estruturas de (a) MWCNT e (b) SWCNT .....	36
<b>Figura 4 -</b>	Número de publicações referente ao uso dos nanotubos de carbono como materiais sorventes em extração em fase sólida. Pesquisa realizada no banco de dados do Web of Science com as palavras-chave: carbon nanotube and solid phase extraction .....	38
<b>Figura 5 -</b>	Exemplo de sorção de íons metálicos na superfície dos nanotubos de carbono (NTCs): (a) Sorção de quelantes metálicos (Cu-APDC) em NTCs não modificados; (b) Sorção de íons metálicos em NTCs oxidados; (c) Sorção de íons As(V) em compósito de NTCs com óxidos metálicos (CeO <sub>2</sub> /NTC).....	41
<b>Figura 6 -</b>	Esquema de funcionalização dos NTCs usando métodos não-covalentes: (a) acondicionamento de polímeros (b) sorção de surfactante.....	43
<b>Figura 7 -</b>	Esquema das reações de silanização na superfície do nanotubo de carbono.....	44
<b>Figura 8 -</b>	Reação de polimerização por iniciação radicalar .....	47
<b>Figura 9 -</b>	Estruturas moleculares dos iniciadores radiculares empregados na síntese dos polímeros. (a) 2,2' – azo-bis-issobutironitrila (AIBN); (b) azo-bis-dimetilvaléronitrila (ABDV); (c) dimetilacetal de benzila; (d) peróxido de benzoila (BPO) e (e) ácido 4,4' –azo-bis (4-ciano pentaenólico).....	49
<b>Figura 10 -</b>	Estruturas moleculares dos reagentes de ligação cruzada empregados na síntese dos polímeros. (A) etileno glicol dimetacrilato (EGDMA); (B) N,N'-metileno-bis-acrilamina; (C) N,O-bisacriloíla-L-fenilalaninol; (D) N,N'-fenilendiacrilamida e (E) trimetilpropano trimetacrilato (TRIM) .....	52

<b>Figura 1.1</b> -	Estrutura do organosilano 3-mercaptopropil trimetóxisilano.....	75
<b>Figura 1.2</b> -	Sistema de pré-concentração em fluxo para pré-concentração de íons Cd(II)(a) etapa de pré-concentração (b) etapa de eluição. P = bomba peristáltica, C = minicoluna empacotado com MWCNT 3 – MPT .....	79
<b>Figura 1.3</b> -	Espectro de infravermelho do MWCNT (oxidado) e MWCNT funcionalizado(MWCNT 3 – MP) .....	82
<b>Figura 1.4</b> -	Imagens de MEV do MWCNT com ampliação de 12000: a) <i>in natura</i> b) oxidado e c) funcionalizado.....	84
<b>Figura 1.5</b> -	Imagens de MEV do MWCNT e mapeamento de EDS. (a) MEV do MWCNT funcionalizado, (b) Mapeamento para Si, (c) Mapeamento para S .....	85
<b>Figura 1.6</b> -	Diagrama de Pareto dos efeitos principais e suas interações quando analisados (a) absorvância – altura de pico e (b) pela eficiência de sensibilidade.....	87
<b>Figura 1.7</b> -	Efeito do pH, na presença de tampão fosfato, na pré-concentração de íons Cd(II) na mini-coluna de MWCNT 3-MP .....	89
<b>Figura 1.8</b> -	Mecanismo de formação de complexos metálicos de (a) esfera interna e (b) esfera externa, para cátion hexa-aquo divalente .....	89
<b>Figura 1.9</b> -	Curva de ruptura do MWCNT 3-MP. C é a concentração de Cd(II) no efluente da minicoluna e C <sub>0</sub> é a concentração de Cd(II) inicial (1,0 mg L <sup>-1</sup> ).....	91
<b>Figura 1.10</b> -	Curva analítica de pré-concentração de Cd(II) na coluna de o-MWCNT e MWCNT 3 – MP.....	93
<b>Figura 2.1</b> -	Diagrama do sistema em fluxo para pré-concentração online e especiação de Cr(III) e Cr(VI) usando minicolunas empacotadas com (130 mg) poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol, respectivamente. (a) procedimento de pré-concentração de Cr(VI) e eluição de Cr(III) e (b) procedimento de pré-concentração de Cr(III) e eluição de Cr(VI) usando HNO <sub>3</sub> 2,5 mol L <sup>-1</sup> .....	115
<b>Figura 2.2</b> -	Espectros de infravermelho do poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol .....	118

<b>Figura 2.3</b> - Micrografias do MEV de (a) poli(ácido metacrílico) e (b) polivinilimidazol em ampliação de 12000 vezes .....	121
<b>Figura 2.4</b> - Curvas termogravimétricas (a) e derivadas (b) para o poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol.....	122
<b>Figura 2.5</b> - Distribuição das espécies de Cr(III) (a) e Cr(VI) (b) em ampla faixa de Ph .....	124
<b>Figura 2.6</b> - Efeito do pH na retenção de íons Cr(III) e Cr(VI), respectivamente nas mini-colunas de (a) poli(ácido metacrílico) e (b) de polivinilimidazol com soluções de 200 µg L <sup>-1</sup> sem tamponamento .....	126
<b>Figura 2.7</b> - Efeito do tempo na sorção de (a) Cr(III) no poli(acido metacrílico) e (b) Cr(VI) no polivinilimidazol .....	127
<b>Figura 2.8</b> - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para sorção de (a) Cr(III) no poli(acido metacrílico) e (b) Cr(VI) no polivinilimidazol.....	129
<b>Figura 2.9</b> - Modelo de Elovich para sorção de Cr(III) no poli(ácido metacrílico).....	130
<b>Figura 2.10</b> - Modelo cinético de difusão intrapartícula para sorção de Cr(III) no poli(ácido metacrílico).....	130
<b>Figura 2.11</b> - Isotermas de sorção dos polímeros (a) poli(ácido metacrílico) e (b) polivinilimidazol .....	132
<b>Figura 2.12</b> - Isotermas de sorção para o (a) poli(ácido metacrílico) aplicada ao modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios e para o (b) polivinilimidazol aplicada ao modelo de Langmuir-Freundlich para um sítio de sorção .....	134
<b>Figura 2.13</b> - Diagrama de Pareto obtido a partir do planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> .....	138
<b>Figura 2.14</b> - Curva de ruptura para (a) Cr(III) e (b) Cr(VI) .....	141

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	Monômeros tipicamente usados no preparo dos polímeros com matrizfuncional orgânica .....	50
<b>Tabela 1.1 -</b>	Programa de aquecimento do forno microondas para decomposição das amostras sólidas .....	77
<b>Tabela 1.2 -</b>	Fatores, níveis e respostas analíticas (absorbância e eficiência de sensibilidade) obtidas pelo planejamento fatorial completo $2^4$ .....	86
<b>Tabela 1.3 -</b>	Efeito de íons interferentes na pré-concentração de uma solução de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II).....	90
<b>Tabela 1.4 -</b>	Diferentes sistemas de extração em fase sólida para determinação de Cd(II) por FAAS e suas características analíticas.....	95
<b>Tabela 1.5 -</b>	Determinação de Cd(II) em amostras de água e validação em GFAAS como técnica de referência .....	96
<b>Tabela 1.6 -</b>	Resultados para determinação de Cd(II) em materiais certificados usando sistema de pré-concentração on-line .....	97
<b>Tabela 2.1 -</b>	Níveis dos fatores estudados no planejamento fatorial $2^4$ .....	117
<b>Tabela 2.2 -</b>	Porcentagem molar (%) de ácido metacrílico, 1-vinilimidazol e EGDMA nos polímeros a partir da análise elementar .....	119
<b>Tabela 2.3 -</b>	Parâmetros texturais dos polímeros .....	121
<b>Tabela 2.4 -</b>	Parâmetros cinéticos estimados para sorção de Cr(III) e Cr(VI) no poli(ácido metacrílico) e poli(vinilimidazol), respectivamente usando modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão Intrapartícula.....	131
<b>Tabela 2.5 -</b>	Parâmetros preditos pelos modelos de isoterma não-lineares para sorção de Cr(III) no poli(acido metacrílico) .....	135
<b>Tabela 2.6 -</b>	Parâmetros preditos pelos modelos de isoterma não-lineares para sorção de Cr(VI) no poli(vinilimidazol) .....	136
<b>Tabela 2.7 -</b>	Matriz de resultados do planejamento fatorial $2^4$ .....	137
<b>Tabela 2.8 -</b>	Influência dos íons interferentes na pré-concentração de Cr(III) e Cr(VI) no poli(ácido metacrílico) e poli(vinilimidazol), respectivamente.....	139

<b>Tabela 2.9 -</b>	Comparação de diferentes métodos de pré-concentração/especiação de Cr(III) e Cr(VI).....	143
<b>Tabela 2.10 -</b>	Aplicação do método na pré-concentração de Cr(III) e Cr VI) em amostras de água e a porcentagem de recuperação a partir do teste de adição e recuperação.....	145

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	18
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	20
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	22
<b>1 DIFERENTES ESTRATÉGIAS DE MÉTODOS DE PRÉ- CONCENTRAÇÃO</b> .....	23
1.1 MATERIAIS SORVENTES: CLASSIFICAÇÃO, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES EM SPE .....	30
<b>2 NANOTUBOS DE CARBONO: ESTADO DA ARTE E APLICAÇÕES EM CIÊNCIAS ANALÍTICAS</b> .....	36
2.1 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS NANOTUBOS DE CARBONO (NTCs) VISANDO O DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO .....	40
<b>3 POLÍMEROS ORGÂNICOS CONTENDO MONÔMEROS FUNCIONAIS COMO EXTRATORES EM FASE SÓLIDA</b> .....	46
<b>4 ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA</b> .....	53
4.1 PLANEJAMENTOS FATORIAIS .....	54
4.2 FUNÇÕES DE DESEJABILIDADE .....	54
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	56
<b>CAPITULO 1</b> .....	72
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	73
<b>2 OBJETIVO GERAL</b> .....	75
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	75
<b>3 EXPERIMENTAL</b> .....	76

3.1	REAGENTES E SOLUÇÕES .....	76
3.2	INSTRUMENTAÇÃO .....	76
3.3	FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO MULTIPAREDE COM 3-MPTMS .....	78
3.4	SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM LINHA ACOPLADO AO FAAS PARA DETERMINAÇÃO DE Cd(II) .....	78
3.5	PREPARO DE AMOSTRAS .....	79
3.6	AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE SORÇÃO DO MWCNT 3 – MP SOB CONDIÇÕES DINÂMICAS .....	80
3.7	ESTRATÉGIA DE OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO .....	80
3.8	ESTUDO DE ÍONS INTERFERENTES .....	81
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>82</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO MWCNT 3 - MP .....	82
4.2	USO DE PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO NA OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO .....	86
4.3	ESTUDO DE INTERFERENTES .....	90
4.4	AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE SORÇÃO DO MWCNT 3 – MP SOB CONDIÇÕES DINÂMICAS .....	91
4.5	PARÂMETROS ANALÍTICOS DO SISTEMA DE PRÉCONCENTRAÇÃO ON-LINE DE CÁDMIO .....	92
4.6	DETERMINAÇÃO DE Cd(II) EM AMOSTRAS REAIS .....	96
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>98</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>99</b>
	<b>CAPITULO 2 .....</b>	<b>102</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>103</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO GERAL .....</b>	<b>106</b>
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	106
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTAL .....</b>	<b>107</b>

3.1	REAGENTES E SOLUÇÕES .....	107
3.2	INSTRUMENTAÇÃO .....	107
3.3	SINTESE DO POLI (ÁCIDO METACRÍLICO) E POLIVINILIMIDAZOL.....	107
3.4	ESTUDO CINÉTICO EM BATELADA .....	109
3.4.1	Modelo Pseudo Primeira Ordem.....	110
3.4.2	Modelo Pseudo Segunda Ordem.....	110
3.4.3	Difusão Intrapartícula.....	111
3.4.4	Modelo de Elovich .....	111
3.5	ESTUDOS DE ISOTERMAS DE SORÇÃO .....	112
3.5.1	Modelo de Langmuir .....	113
3.5.2	Modelo de Freundlich .....	113
3.5.3	Modelo Híbrido de Langmuir-Freundlich.....	114
3.6	PREPARO DAS MINICOLUNAS E SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO SEQUENCIAL ONLINE PARA ESPECIAÇÃO DE CR(III) E CR(VI) .....	114
3.7	ESTUDO DA CAPACIDADE EXAUSTIVA DOS POLÍMEROS ORGÂNICOS SOB CONDIÇÕES DINÂMICAS (CURVA DE RUPTURA).....	115
3.8	PREPARO DAS AMOSTRAS .....	116
3.9	ESTUDO DE INTERFERENTES .....	116
3.10	ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÃO.....	117
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>118</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO POLI (ÁCIDO METACRÍLICO) E POLIVINILIMIDAZOL .....	118
4.1.1	Infravermelho com transformada de Fourier.....	118
4.1.2	Análise Elementar.....	119
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura e Área Superficial.....	120
4.1.4	Análise Termogravimétrica .....	121
4.2	INFLUÊNCIA DO PH NA RETENÇÃO DE CR(III) E CR(VI) NO POLI (ÁCIDO METACRÍLICO) E POLIVINILIMIDAZOL.....	123
4.3	CINÉTICA DE SORÇÃO.....	126
4.4	ISOTERMAS DE SORÇÃO .....	131
4.5	OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DO MÉTODO DE ESPECIAÇÃO DE CR(III) E CR(VI) .....	137
4.6	EFEITO DE ÍONS INTERFERENTES NO MÉTODO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO ON-LINE SEQUENCIAL .....	138

4.7	ESTUDO DA CAPACIDADE EXAUSTIVA DOS POLÍMEROS ORGÂNICOS SOB CONDIÇÕES DINÂMICAS (CURVA DE RUPTURA).....	140
4.8	FIGURAS DE MÉRITO DO MÉTODO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO ON-LINE SEQUENCIAL.....	141
4.9	APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS.....	149
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>146</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>147</b>
	<b>CONCLUSÕES GERAIS.....</b>	<b>151</b>

## INTRODUÇÃO GERAL

Os metais pesados potencialmente tóxicos são introduzidos no ambiente por meio de fontes naturais e antrópicas. Atualmente, as principais fontes são as atividades industriais, incluindo, resíduos industriais, poluição, fabricação de metais, plantas de incineração, galvanoplastia, queima de combustíveis, atividades agrícolas, entre outros. Devido aos efeitos tóxicos adversos desses metais na saúde humana, aos animais e ecossistema, o controle e a avaliação dos níveis de diferentes metais em matrizes ambientais, agrícolas, alimentares e clínicas são altamente exigidos pelas autoridades e órgãos reguladores [1,2]. Dentre os metais tóxicos, o Cd(II) possui elevada toxicidade para animais e seres humanos, sendo o principal contaminante de águas superficiais, subterrâneas e solos [3], além de ser classificado como cancerígeno pela Agência Internacional de Pesquisas em Câncer [2]. Já o cromo (Cr), especialmente a espécie hexavalente, é considerada como um dos elementos mais tóxicos definidos pela EPA (U.S. Environmental Protection Agency). Em ambientes aquosos é encontrado majoritariamente como espécie trivalente Cr(III) e hexavalente Cr(VI) [4]. A espécie trivalente é considerada essencial para os mamíferos, pois desempenha importante papel no metabolismo de glicose, lipídeos e proteínas. Mediante o exposto, observa-se que o monitoramento, mesmo em baixas concentrações (em geral  $\leq \mu\text{g L}^{-1}$ ) das espécies químicas supracitadas é de suma importância [5].

A espectrometria de absorção atômica, especialmente a modalidade em chama (FAAS) tem sido amplamente utilizada para determinação de espécies metálicas em função de sua alta simplicidade e baixo custo, frente a outras técnicas como, ICP – MS, ICPOES e GFAAS que exibem complexidade na instrumentação e requer alto custo de operação [6]. Contudo, o principal problema da FAAS é a baixa sensibilidade para metais em concentração na faixa de  $\leq \mu\text{g L}^{-1}$  [7]. Sendo assim, etapas de pré-concentração se fazem necessárias visando melhorar sua detectabilidade, além de garantir seletividade ao sistema em estudo [8].

Dentre os métodos amplamente utilizados na separação/pré-concentração de íons metálicos incluem a extração líquido-líquido (ELL) [9], extração em fase sólida (SPE) [10 – 13], extração por ponto nuvem [14,15], microextração em fase sólida [16] e deposição eletroquímica [17]. Dentre os métodos citados, a SPE tem sido considerada como uma das mais importantes e populares modalidades de

separação/pré-concentração de traços de íons metálicos devido ao elevado fator de pré-concentração, disponibilidade de vários adsorventes, elevada recuperação da fase sólida, baixo consumo de solvente e facilidade de combinação com várias técnicas de detecção usando qualquer modo de operação, on-line ou off-line [2,6,18]. Sendo assim, a escolha apropriada do sorvente é o fator crítico para obter desempenho analítico satisfatório em procedimentos de SPE. Neste sentido, o desenvolvimento de novos materiais sorventes para serem usados como fases extratoras em sistemas de pré-concentração/espeiação é de grande importância nesse contexto. Numerosos sorventes, como por exemplo, sorventes naturais, carbono ativado, resinas poliméricas e sílicas modificadas, têm sido usados para preconcentração de poluentes [6]. Porém, além dos sorventes comercialmente disponíveis, o desenvolvimento de novos materiais sintéticos com propriedades relevantes por meio da variação de sua composição química e/ou dimensões físicas têm atraído a atenção de muitos pesquisadores. Estes sorventes devem possuir preferencialmente matriz insolúvel em água com elevada estabilidade química, elevada área superficial, grupos ativos que permitam a interação com íons metálicos e alta capacidade de sorção. Nanotubos de carbono possuem em parte tais características e tem despertado grande interesse devido às suas propriedades morfológicas únicas como excelente propriedade mecânica e química. Os nanotubos de carbono, quando modificados com grupos funcionais apresentam desempenho mais seletivo e maior capacidade sorviva frente à retenção de diferentes espécies metálicas e poluentes orgânicos [19]. Polímeros orgânicos contendo monômeros com propriedades quelantes, tais como poli(acrilamida), poli(ácido metacrílico), polivinilimidazol, polivinilpiridina, também contemplam uma classe de candidatos a extratores em fase sólida e dependendo da propriedade química do monômero, estudos concernentes à espeiação química podem ser realizados. Mediante o exposto, os trabalhos inseridos nesta tese contemplam a síntese e aplicação de nanotubos de carbono funcionalizados, visando o desenvolvimento de um método de pré-concentração de Cd(II) e polímeros orgânicos [(polivinilimidazol e poli(ácido metacrílico)] para pré-concentração/espeiação de Cr(III) e Cr(VI). Destaca-se também o uso de sistemas de análise de injeção em fluxo (FIA) acoplado ao espectrômetro de absorção atômica por chama (FAAS), resultando em procedimentos de pré-concentração/espeiação com maior detectabilidade, elevada frequência analítica e baixo custo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Latorre, C.H.; Méndez, J.A.; García, J.B.; Martín, S.G.; Crecente, R.M.P. Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 749, p. 16 – 35, 2012.
- [2] Costa, L.M.; Ribeiro, E.S.; Segatelli, M.G.; Nascimento, D.R.; de Oliveira, F.M.; Tarley, C.R.T. Adsorption studies of Cd(II) onto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxide dispersed on silica matrix and its on-line preconcentration and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 66, p. 329 – 337, 2011.
- [3] Kuo, C.; Lin, H. Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multi-walled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment. *Desalination*, v. 249, p. 792 – 796, 2009.
- [4] Maksin, D.D.; Nastasovic, A.B.; Milutinovic-Nikolic, A.D.; Surucic, L.T.; Sandic, Z. P.; Hercigonja, R.V.; Onjia, A.E. Equilibrium and kinetics study on hexavalent chromium adsorption onto diethylene triamine grafted glycidyl methacrylate based copolymers. *Journal of Hazardous Materials*, v. 209 – 210, p. 99 – 110, 2012.
- [5] Marestoni, L.D.; Sotomayor, M.D.P.; Segatelli, M.G.; Sartori, L.R.; Tarley, C.R.T. Polímeros Impressos com íons: Fundamentos, estratégias de preparo e aplicações em Química Analítica. *Química Nova*, v. 36, p. 1194 – 1207, 2013.
- [6] Soyлак, M.; Unsal, Y.E. Chromium and iron determinations in food and herbal plant samples by atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) disk. *Food and Chemical Toxicology*, v. 48, p. 1511–1515, 2010.
- [7] Chamjangali, M.A.; 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.
- [8] Pyrzynska, K. Redox speciation of chromium using sorption-based systems. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 32, p. 100 – 112, 2012.
- [9] Wang, S.M.; Wang, T.C.; Giang, Y.S. Simultaneous determination of amphetamine and methamphetamine enantiomers in urine by simultaneous liquid-liquid extraction and diastereomeric derivatization followed by gas chromatographic-isotope dilution mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, v. 816, p. 131 – 143, 2005.
- [10] Wang, Z.; Fang, D.; Li, Q.; Zhang, L.; Qian, R.; Zhu, Y.; Qu, H.; Du, Y. Modified mesoporous silica materials for on-line separation and preconcentration of hexavalent chromium using a microcolumn coupled with flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 725, p. 81 – 86, 2012.

- [11] Bartyzel, A.; Cukrowska, E.M. Solid phase extraction method for the separation and determination of chromium(III) in the presence of chromium(VI) using silica gel modified by N,N\_-bis-(-methylsalicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediimine. *Analytica Chimica Acta*, v. 707, p. 204 – 209, 2011.
- [12] Martendal, E.; Maltez, H.F.; Carasek, E. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples determined by selective separation and preconcentration on silica gel chemically modified with niobium(V) oxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 450 – 456, 2009.
- [13] Liang, P.; Ding, Q.; Liu, Y. Speciation of chromium by selective separation and preconcentration of Cr(III) on an immobilized nanometer titanium dioxide microcolumn. *Journal of Separation Science*, v. 29, p. 242 – 247, 2006.
- [14] Wang, L.; Wang, J.; Zhen, Z.; Xiao, P. 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.
- [15] Matos, G.D.; dos Reis, E.B.; Costa, A.C.S.; Ferreira, S.L.C. Speciation of chromium in river water samples contaminated with leather effluents by flame atomic absorption spectrometry after separation/preconcentration by cloud point extraction. *Microchemical Journal*, v. 92, p. 135 – 139, 2009.
- [16] Wu, Y.; Zhang, J.; Liu J.; Chen, L.; Deng, Z.; Han, M.; Wei, X.; Yu, A.; Zhang, H. 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.
- [17] Illuminati, S.; Annibaldi, A.; Truzzi, C.; Finale, C.; Scarponi, G. Square-wave anodic-stripping voltammetric determination of Cd, Pb and Cu in wine: Set-up and optimization of sample pre-treatment and instrumental parameters. *Electrochimica Acta*, v. 104, p. 148 – 161, 2013.
- [18] Ferreira, S.L.C.; de Andrade, J.B.; Korn, M.G.A.; Pereira, M.G.; Lemos, V.A.; dos Santos, W.N.L.; Rodrigues, F.M.; Souza, A.S.; Ferreira, H.S.; da Silva, E.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.
- [19] Gao, Z.; Bandosz, T.J.; Zhao, Z.; Han, M.; Qiu, J. Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, p. 357 – 365, 2009.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1 DIFERENTES ESTRATÉGIAS DE MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

A presença de íons metálicos potencialmente tóxicos em baixas concentrações em diferentes amostras de interesse ambiental, alimentício e biológico associada à necessidade de monitoramento de acordo com órgãos legislativos, faz com que as etapas de pré-concentração em procedimentos analíticos sejam cada vez mais importantes para viabilizar a análise.

As modalidades de pré-concentração comumente utilizadas em procedimentos analíticos são: deposição eletroquímica, precipitação e coprecipitação, extração em ponto nuvem (CPE, do inglês, *Cloud Point Extraction*), extração líquido-líquido (ELL, do inglês, *Extraction Liquid-Liquid*) e em fase sólida (SPE, do inglês, *Solid Phase Extraction*) e microextração líquido-líquido (LLME, do inglês, *microextraction liquid-liquid*) e em fase sólida (SPME, do inglês, *solid phase microextraction*).

O método de pré-concentração por deposição eletroquímica consiste na formação de um revestimento metálico fino na superfície ativa de um eletrodo através de reações de redox de uma solução aquosa contendo o íon de interesse ou o seu complexo [1]. Em geral, os métodos por eletrodeposição são métodos simples, requerem baixo volume de amostra, apresentam fator de enriquecimento, além de serem livres de contaminação e interferência de altas concentrações de sódio, potássio, cálcio e magnésio [2]. Bulska e colaboradores [3] preconcentraram íons Cd(II) e Pb(II) na superfície de um eletrodo de carbono vítreo usando uma célula em fluxo acoplada ao espectrômetro de absorção atômica em chama. Neste trabalho, uma pré-concentração seletiva desses íons foi obtida e baixos limites de detecção e elevados fatores de enriquecimento foram alcançados. Outro exemplo de aplicação da eletrodeposição usando um sistema de injeção em fluxo acoplado ao GF AAS pode ser encontrado em Barbosa e colaboradores [2]. Neste trabalho, uma bobina de tungstênio foi utilizada como atomizador eletrotérmico e como cátodo na redução de íons chumbo, enquanto um eletrodo de platina foi utilizado como ânodo proporcionando elevadas tensões entre os eletrodos e conseqüentemente um aumento na taxa de deposição e eficiência da pré-concentração.

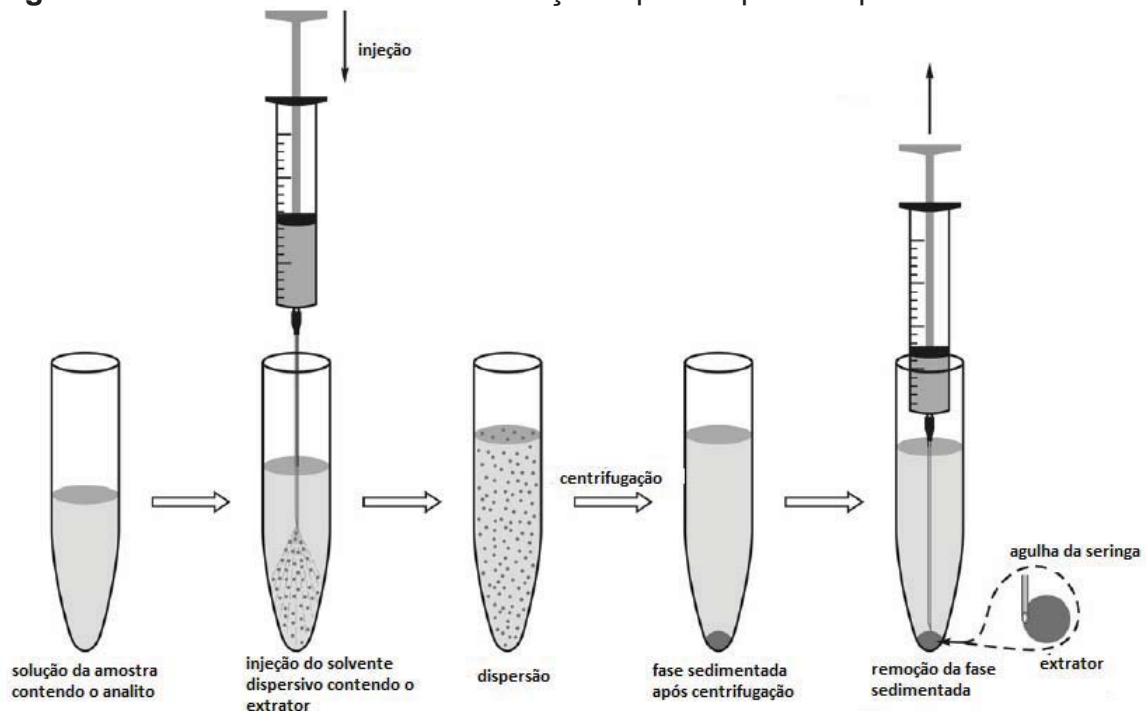
A modalidade de pré-concentração por precipitação compreende a geração de compostos insolúveis do analito através da adição de reagentes como NaOH e NH<sub>3</sub> com posterior dissolução ácida do precipitado [4]. Por outro lado, a

coprecipitação é usada quando o analito de interesse encontra-se em baixas concentrações não permitindo que o produto de solubilidade seja alcançado. Nesta modalidade, as etapas de separação e pré-concentração são realizadas de forma simultânea fazendo-se uso de coprecipitantes orgânicos ou inorgânicos como eficientes carregadores de metais traço. Dessa forma, muitos hidróxidos metálicos tem sido utilizados como coprecipitantes inorgânicos na pré-concentração de metais traço em soluções aquosas. No entanto, alguns íons metálicos dos coprecipitantes causam elevada absorção de fundo em espectrometria atômica durante as análises devido à sua grande quantidade no meio reacional, caracterizando assim, um inconveniente durante as aplicações. Ainda, compostos como 8-hidroxiquinolina, ditiocarbamato de pirrolidina e ácido rubeânico tem sido empregados como coprecipitantes orgânicos nos estudos de separação e pré-concentração. Porém, elementos carregadores como Cu, Ni, Bi, Co, etc devem ser adicionados ao meio para formar precipitados juntamente com os coprecipitantes orgânicos. Até o presente momento, a maioria dos procedimentos de co-precipitação, incluindo coprecipitantes orgânicos ou inorgânicos tem sido empregados utilizando elemento carregador [5]. Recentemente, um novo procedimento de coprecipitação sem uso do elemento carregador foi desenvolvido para contornar as desvantagens como o elevado risco de contaminação e sinal de fundo [6,7].

A técnica de extração líquido-líquido (LLE) encontra muitas aplicações na determinação de elementos presentes em baixas concentrações em matrizes complexas como amostras biológicas e ambientais. Este método de extração consiste na solubilidade relativa dos analitos presentes na amostra em dois solventes idealmente imiscíveis, visando aumentar a seletividade e sensibilidade do método. Para isso, o analito deve ser extraído da amostra pela ação do solvente, fazendo com que as espécies interferentes permaneçam na fase aquosa. Sendo assim, a eficiência desse processo depende da afinidade do analito pelo solvente extrator, da proporção entre as fases e do número de extrações. Apesar da eficiência em remover os interferentes, a extração líquido-líquido apresenta custo elevado, requer grandes volumes de solventes orgânicos, é de difícil automação, além de apresentar baixa repetibilidade/reprodutibilidade em decorrência das várias etapas envolvendo o analito de interesse [8,4]. Entretanto, os químicos analíticos tem focado no desenvolvimento de novos procedimentos de extração que sejam mais eficientes, rápidos, de baixo custo e que consumam menor volume de

solventes orgânicos, fornecendo dados mais precisos e exatos e com razoáveis limites de detecção. Assim, uma das técnicas que tem atraído especial atenção é a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME, do inglês, *dispersive liquid-liquid microextraction*), introduzida em 2006 por Rezaee e colaboradores [9] para pré-concentração de analitos orgânicos e inorgânicos a partir de soluções aquosas. Esta técnica é uma miniatura da extração líquido líquido na qual microlitros do solvente extrator são utilizados aumentando o fator de enriquecimento. O princípio básico desse método reside na rápida injeção de uma mistura de solvente extrator e dispersor com alta miscibilidade em ambas fases, orgânica e aquosa, em uma solução da amostra. No momento da injeção, uma solução turva é formada contendo gotículas muito finas do solvente extrator dispersas por toda fase aquosa promovendo uma rápida extração do analito a partir dessa fase. A dispersão formada é removida por centrifugação e o solvente extrator contendo o analito é levado para análise com auxílio de uma microseringa. Uma representação esquemática do procedimento de microextração líquido-líquido dispersiva pode ser vista na Figura 1.

**Figura 1** - Procedimento de microextração líquido-líquido dispersiva.



Em geral, alguns requisitos devem ser cumpridos para que o analito seja separado da amostra através da microextração líquido-líquido dispersiva

(DLLME). Como exemplo, a seleção do solvente extrator é a principal tarefa na DLLME, uma vez que pode afetar em grande extensão a eficiência de extração. O solvente extrator, além de ter potencial para extrair os analitos, deve ser miscível no solvente dispersor e ter baixa solubilidade em água. Por fim, a densidade do solvente extrator deve ser suficientemente diferente da água para permitir a separação das fases [10,11,12]. Entre os solventes extratores comumente empregados em procedimentos de DLLME acoplados com espectrometria atômica incluem os hidrocarbonetos halogenados, tais como, o tetracloreto de carbono, clorofórmio, clorobenzeno, diclorobenzeno, tetracloroetileno e tetracloroetano, bem como diversos líquidos iônicos e alguns solventes menos densos que a água, como o dodecanol, octanol, xileno e tolueno [11]. Já o solvente dispersor deve ser completamente solúvel na fase aquosa para promover a formação de gotículas do solvente extrator na fase aquosa, aumentando a superfície interfacial. Usualmente, acetona, acetonitrila e metanol tem sido os solventes mais empregados para este propósito.

Entre as vantagens apresentadas pela DLLME, incluem simplicidade de operação, rapidez, baixo custo, alta recuperação e alto fator de enriquecimento. O Quadro 1 apresenta algumas aplicações da DLLME acoplado à diferentes técnicas analítica na extração e concentração de uma grande variedade de compostos orgânicos e íons metálicos em amostras de água. Cabe ainda ressaltar que o desempenho da DLLME ainda não é adequado para amostras de matrizes complexas, como as amostras biológicas.

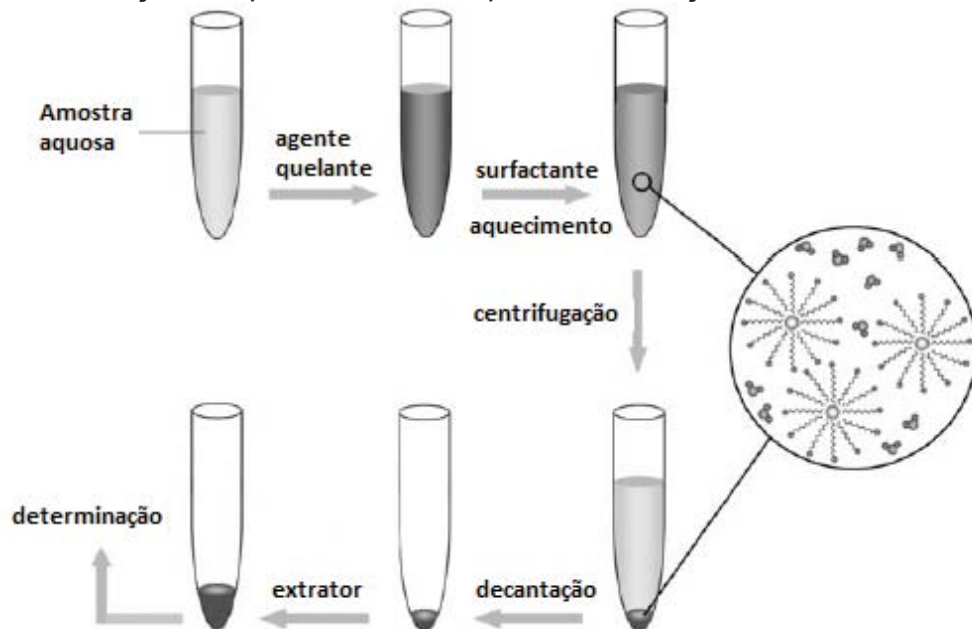
**Quadro 1** - Aplicações da microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) na pré-concentração de analitos pertencentes a diferentes grupos.

Analitos (n° de compostos)	Matriz	Solvente extrator	Solvente dispersor	Técnica analítica	Ref.
Pesticidas organofosforados (13)	5 mL de água	12 µL de clorobenzeno	1 mL de acetona	GC-FPD	13
Inseticidas heterocíclicos (4)	5 mL de água	0.052 g [C <sub>6</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	0,5 mL de metanol	HPLC-UV	14
Pesticidas organoclorados (6)	5 mL de água	10 µL de hexadecano	0,2 mL de acetonitrila	GC-ECD	15
Al	20 mL de água	132 µL de 1-undecanol	2 mL de acetona	ICPOES	16
Cd	5 mL de água	34 µL de CCl <sub>4</sub>	0,5 mL de metanol	GF AAS	17

Atualmente, a separação e pré-concentração de íons metálicos a partir da formação de um complexo insolúvel ou moderadamente solúvel em água, com base em extração em ponto nuvem (CPE), tem sido amplamente empregada como uma técnica alternativa aos procedimentos convencionais de extração líquido-líquido, devido ao baixo custo, toxicidade, elevado fator de pré-concentração e ao menor tempo de extração [4]. A extração em ponto nuvem baseia-se no fenômeno de turvação da solução onde surfactantes não-iônicos ou anfóteros são empregados em concentrações acima da concentração micelar crítica (CMC), promovendo a formação das micelas por meio de alterações nas condições da solução, como pressão e temperatura ou adição de substâncias que agem como eletrólitos alterando a temperatura de formação do ponto nuvem [18,19]. Como exemplo dessas substâncias, destacam-se, os sais, álcoois, polímeros, outros surfactantes e alguns compostos orgânicos ou inorgânicos [18]. A insolubilidade do surfactante, além de provocar a turvação da solução, promove a separação entre a fase rica em surfactante da fase pobre, a qual deve ser descartada, uma vez que o metal é pré-concentrado na fase rica em surfactante. A alta sensibilidade e seletividade do método depende da escolha adequada do ligante e surfactante, pois os íons metálicos são geralmente extraídos na forma de um complexo hidrofóbico capazes de interagir com a cauda de hidrocarbonetos das micelas, sendo assim, extraídos pelo ponto nuvem. Após a etapa de pré-concentração, a fase rica em surfactante é diluída com uma solução contendo etanol e um ácido mineral, e o analito é posteriormente determinado fazendo-se uso de diferentes técnicas espectrais, como a espectrometria de absorção atômica, cromatografia e técnicas eletroquímicas [18,19]. Entre os surfactantes amplamente utilizados na formação do ponto nuvem estão os surfactantes não-iônico do tipo Triton X-114 (polioxietileno – 7,5-octil-fenoxi éter), Triton X-110 (polioxietileno – 9,5-octil fenóxi éter) e o PONPE (polinonilfeniléter). Como já mencionado, a eficiência da extração em ponto nuvem depende da hidrofobicidade do ligante e do complexo, bem como da cinética de formação do complexo e da transferência de massa entre as fases. Desse modo, entre os vários ligantes orgânicos usados na CPE, o 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), o 1-(2-tiazoliazo)-2-naftol (TAN), o 4,(2-piridilazo)resorcinol (PAR) e o 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol (5-Br-PADAP) tem sido amplamente utilizados devido à baixa solubilidade em água e capacidade de formar complexos com extensa variedade de metais [18,20,21]. Um típico procedimento de extração por ponto

nuvem usado para pré-concentração de íons metálicos pode ser representado pela Figura 2.

**Figura 2** - Representação esquemática de um procedimento convencional de extração em ponto nuvem na pré-concentração de íons metálicos.



Entre todas as modalidades de pré-concentração frequentemente utilizadas em procedimentos analíticos, os métodos baseados em extração em fase sólida (SPE) atualmente se figuram majoritários devido à simplicidade, elevados fatores de pré-concentração, fácil regeneração da fase sólida, baixo custo em virtude do baixo consumo de reagentes, além da possibilidade de ser aplicado em sistemas *on-line* ou *off-line* com automação [22,23]. A extração em fase sólida consiste na retenção de espécies metálicas em um sorvente sólido apropriado, podendo o mesmo estar contido em um cartucho, disco ou tubo, colunas ou mini-colunas. Em etapa posterior, o analito sorvido é extraído com baixo volume de eluente, de modo que a recuperação do analito seja quantitativa e de forma que a diluição seja a menor possível [24,25]. Dessa forma, o analito encontra-se concentrado na matriz sorvente e separado dos interferentes e contaminantes da amostra, aumentando assim, a sensibilidade e seletividade na determinação analítica [26,27].

A retenção das espécies químicas na fase extratora em SPE pode ocorrer por sorção, partição, quelação, troca-iônica, bem como par-iônico para retenção de espécies metálicas. Na sorção, os analitos podem ser retidos através de

um processo físico (fisissorção) ou processo químico (quimissorção). A fisissorção é um processo reversível na qual o adsorbato é depositado sobre o sorvente por meio de ligações de hidrogênio, atingindo o equilíbrio rapidamente. Já o processo de quimissorção caracteriza-se por ser um processo irreversível, na qual o sorvato é ligado à superfície do sólido por meio de ligações covalentes ou iônicas [24]. Na partição, ao contrário dos processos de sorção, quando os analitos interagem com os sítios ativos presentes na superfície da fase extratora, os analitos se solubilizam na fase sorvente e a retenção do mesmo ocorre por interações hidrofóbicas [28]. Já o mecanismo de quelação se dá pelo uso de agentes quelantes que possuem grupos funcionais contendo átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre, capazes de se ligar com íons metálicos. O mecanismo de retenção tido como par-iônico consiste no emprego de reagentes contendo porções apolares (longas cadeias alifáticas de hidrocarbonetos) que interagem com a parte apolar do sorvente, enquanto a porção polar (grupos ácidos ou básicos) forma um par-iônico com as espécies iônicas presentes na matriz. Por último, os sorventes de troca-iônica, contêm grupos funcionais catiônicos ou aniônicos que permitem a troca do analito pelo contra-íon do sorvente [24].

Mediante o exposto, e tendo em vista que a retenção do analito no sorvente está intimamente ligada ao tipo de material sorvente, a escolha da fase sólida torna-se uma etapa determinante [8,24,29]. Dessa forma, uma fase sólida torna-se atraente quando apresenta elevada área de superfície, estabilidade química, física, mecânica, rápida cinética de sorção e eluição, além de ter sítios ativos distribuídos na superfície do material aumentando a capacidade de sorção e, conseqüentemente, elevando o enriquecimento do analito e a detectabilidade do método [30,31].

A microextração em fase sólida (SPME) é um método de preparo de amostra eficiente, livre do uso de solvente, na qual integra amostragem, separação, e concentração do analito em uma única etapa. Esta técnica foi introduzida em 1990 por Arthur e Pawliszyn [32] e é considerada como um dos métodos mais atraentes no preparo de amostras em análises ambientais, de alimentos, bioanálises e monitoramento de medicamentos [33]. A SPME é uma técnica na qual o analito é sorvido sobre a superfície de uma fibra de sílica revestida, com posterior dessorção em um instrumento adequado como GC ou HPLC para separação e quantificação do mesmo. A configuração da técnica de SPME desempenha um importante papel na

taxa e eficiência de extração, bem como em suas aplicações. As configurações em SPME podem ser classificadas em estática e dinâmica, na qual os processos estáticos são realizados com a amostra em agitação e incluem SPME em fibras de sílica fundida, microextração em filmes finos (TFME, do inglês, *thin-film microextraction*), extração sortiva em discos rotativos, SPME dispersiva e extração em barra de agitação (SBSE, do inglês, *stir-bar sorptive extraction*), enquanto que as técnicas de microextração capilar são exemplos de processos dinâmicos. Nesses processos, também chamados de SPME no tubo, a sorção do analito ocorre no interior de tubo de sílica fundida revestido da fase extratora ao invés de ocorrer na superfície da fibra de sílica fundida, como no dispositivo convencional de SPME.

As fibras de sílica fundida tem sido empregada desde a introdução da técnica de SPME. No entanto a fragilidade inerente dessas fibras, bem como estabilidade em baixa temperatura de operação e o inchaço na presença de solventes inorgânicos, levou a introdução de metais ou outros fios como substratos a fim de melhorar a durabilidade e a estabilidade térmica das fibras de SPME. Estes fios metálico, além de ter elevada força mecânica facilitando o manuseio, podem ser preparados e suportados nas fibras de SPME por uma grande variedade de métodos. [33-35].

### 1.1 MATERIAIS SORVENTES: CLASSIFICAÇÃO, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES EM SPE

A natureza e as propriedades dos materiais sorventes são de extrema importância para retenção/especificação eficaz de espécies metálicas. Uma ampla variedade de sorventes disponíveis para SPE explica um dos aspectos mais poderosos do método, que é a seletividade. De maneira geral, os sorventes podem ser classificados como materiais orgânicos e inorgânicos. Entre os sorventes orgânicos incluem os polímeros naturais (celulose modificadas [36], casca de arroz [37], bagaço de cana-de-açúcar funcionalizado [38], folha de mamona [39], casca de banana [40], fibras de coco [41]), os polímeros sintéticos (espuma de poliuretano) [42], carvão ativo [43] e as resinas poliméricas [44] e trocadora de íons [45]. Já os materiais inorgânicos comumente empregados em SPE, destacam-se, a sílica-gel [46], as sílicas modificadas com óxidos mistos [47], aluminas [48] e diferentes óxidos metálicos [49].

Dentre os sorventes inorgânicos, a sílica gel ( $\text{SiO}_2$ ) é o suporte inorgânico extensamente usado como fase extratora em SPE, pois apresenta elevada estabilidade mecânica à alta pressão, baixo intumescimento em diferentes solventes e pode ser comercializada com uma grande variedade de tamanho de partículas, formas e tamanhos de poros. Apesar destas características, os materiais à base de sílica apresentam limitações químicas no que se refere à baixa estabilidade química em meio alcalino e ácido, devido a hidrólise dos grupos silanol ( $\text{Si-OH}$ ), bem como pela reduzida seletividade frente aos íons metálicos. Devido a estas características, a modificação da superfície da sílica gel (SG) tem sido uma alternativa para se obter um material sorvente com maior seletividade e estabilidade química. Porém, ainda assim, a estabilidade desses materiais dependem dos agentes modificadores e está intimamente ligada ao pH do meio [24,50].

A modificação da superfície das sílicas refere-se a todos os processos que levam a alterações na sua composição química. Essa alteração pode ser realizada por meio de tratamentos físicos (térmicos ou hidrotérmicos) que levam a mudanças nas proporções de grupos silanol e na concentração de siloxanos presentes na superfície da sílica ou por meio de tratamentos químicos que alteram as características químicas da superfície desse material. A inserção de moléculas quelantes na superfície da sílica promove imobilidade, estabilidade mecânica e insolubilidade em água, aumentando a eficiência, sensibilidade e seletividade desse material em diferentes aplicações analíticas. Desse modo, a superfície da sílica pode ser modificada por dois distintos processos: a organofuncionalização, na qual a superfície da sílica adquire propriedades organofílicas por meio da ligação covalente estabelecida entre o agente modificador contendo grupo funcional orgânico e a superfície da sílica e a inorganofuncionalização, na qual o grupo ancorado na superfície pode ser um composto organometálico ou óxidos metálicos [51].

Os quelantes orgânicos (ligantes), que tem tendência em formar complexos com vários íons metálicos em solução quando sorvidos em um suporte adequado, tem importante papel na pré-concentração bem como separação de analitos. Pérez-Quintanilla e colaboradores [52] utilizou uma sílica mesoporosa SBA-15 quimicamente modificada com o reagente 5-mercapto-1-metiltetrazol para pré-concentração de íons  $\text{Zn(II)}$  em amostras de água. De acordo com os autores, o material mostrou-se bastante eficiente na sorção do íon metálico, uma vez que os estudos realizados em pH 8 permitiram sorção simultânea através dos átomos de

nitrogênio e enxofre presentes na estrutura do reagente modificador. Lembrando que o aumento da capacidade de sorção e a seletividade das sílicas funcionalizadas dependem principalmente da estrutura do ligante orgânico e da natureza dos átomos doadores incorporados na matriz inorgânica, estes materiais tem ganhado grande reconhecimento como sorventes na pré-concentração de íons metálicos. Assim, inúmeros trabalhos tem sido reportados na literatura a respeito do uso de sílicas modificadas com diferentes reagentes orgânicos na retenção de espécies metálicas em diferentes amostras [53-61]. Ainda como exemplo de aplicação de sílica modificada, no trabalho de Ngeontae e colaboradores [62], a retenção dos íons Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) e Cd(II) foi estudada utilizando uma sílica modificada com aminotioamidoantraquinona como sorvente. Segundo os autores, a pré-concentração de Pb(II), Cu(II) e Cd(II) foi realizada em solução de  $\text{pH} \geq 3$ , enquanto para Ni(II) e Co(II) o pH ótimo foi  $\geq 4$ . Este fato pode ser explicado pela desprotonação dos grupos amino aromáticos presentes no aminotioamidoantraquinona.

Cabe ainda ressaltar que as sílicas modificadas por compósitos organometálicos e óxidos mistos tem recebido grande atenção como materiais sorventes na determinação de metais traço em procedimentos analíticos. Os óxidos metálicos, através do processo sol-gel, caracterizado pelas reações de hidrólise e condensação, podem ser uniformemente dispersos ou ancorados na superfície da sílica, aumentando a possibilidade de reuso desse material, capacidade de sorção e estabilidade em maior faixa de pH. Além disso, tais materiais possuem forte atividade química decorrente da presença de sítios de ligação ácidos e básicos de Lewis e Bronsted que permitem alta retenção de espécies metálicas catiônicas e aniônicas. Uma revisão da literatura mostra uma extensa aplicação de sílicas revestidas com óxidos metálicos como, sílica-óxido de manganês ( $\text{SiO}_2/\text{MnO}_x$ ) [63], sílica-óxido de nióbio ( $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) [64], sílica-óxido de titânio ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) [65], sílica-óxido de zircônio ( $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ ) [66], sílica-alumina-óxido de nióbio ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) [67;68], sílica-óxido de nióbio e óxido de zinco ( $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ ) [43] como novos extratores em fase sólida para pré-concentração e determinação de metais.

Com base nas propriedades já mencionadas dos materiais inorgânicos à base de sílica, e visto que estes materiais apresentam características desejáveis à SPE, mas em estreita faixa de pH se comparado às matrizes poliméricas orgânicas, é notável que estas últimas fases extratoras vem ganhando

destaque em estudos de pré-concentração e especiação. Ferreira e colaboradores [4] reportaram uma revisão sobre métodos de pré-concentração para cádmio usando técnicas espectrométricas. De acordo com os autores, os métodos de pré-concentração são majoritariamente realizados com uso de polímeros orgânicos, tais como Amberlite XAD-2, espumas de poliuretano, Amberlyst 36, Amberlite XAD-16 e Chromosorb-106.

Dentre os materiais orgânicos citados, as resinas da série Amberlite XAD (copolímeros de estireno divinilbenzeno) são os suportes sólidos amplamente utilizados para desenvolver diversas resinas quelantes devido às suas atraentes propriedades físicas como porosidade, elevada área de superfície ( $\approx 300 \text{ m}^2/\text{g}$ ), pureza e durabilidade. No entanto, para que essas resinas sejam utilizadas como sorventes em SPE é necessário que sua superfície seja modificada com ligantes específicos de caráter hidrofóbico, para que haja a formação de complexos metálicos seletivos a determinadas espécies químicas [69]. De maneira geral, a modificação química envolve a inserção de grupos funcionais como  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{CH}_2-$  ou  $-\text{N}=\text{C}-$  na superfície do suporte polimérico e conseqüentemente a imobilização de um ligante por meio das reações de condensação ou acoplamento. Resinas de porosidade moderada tem sua área de superfície aumentada possibilitando maior inserção de ligantes e conseqüentemente maior capacidade de retenção de espécies metálicas nos sítios quelantes. Os ligantes complexantes podem ser introduzidos na matriz sorvente por meio de ligação química entre os complexantes e o suporte sólido ou por meio de uma interação física (impregnação) do complexante na matriz sólida. A interação física é a funcionalização mais simples de ser usada na prática, porém a inserção dos complexantes na matriz polimérica por meio da ligação química, permite maior estabilidade do material durante os vários ciclos de pré-concentração/eluição, devido a ligações covalentes estabelecidas entre o ligante e o suporte [4].

Em Kumar e colaboradores [70], o ligante o-aminofenol foi covalentemente ligado ao anel de benzeno da resina Amberlite XAD-2 através do grupo  $-\text{N}=\text{N}-$  para pré-concentrar  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  e  $\text{Pb(II)}$  em diferentes amostras de água. Essa nova resina sintetizada mostrou ter maior capacidade de sorção para todos os metais comparado às resinas Amberlite XAD-2 funcionalizada com outros ligantes. De maneira similar à funcionalização citada em Kumar e colaboradores, outros ligantes como ácido o-aminobenzóico [71], ácido

3,4-dihidróxidobenzóico [72], 5-palmitol-8-hidroxiquinolina [73], 6-(2-tienil)2-piridina carboxialdeído [74] entre outros, tem sido utilizados para funcionalizar a superfície das resinas Amberlite XAD para serem utilizadas como materiais sorventes na pré-concentração de metais traço usando a espectrometria de absorção atômica em chama como técnica de determinação.

Cabe ainda ressaltar que as resinas trocadoras de íons são eficientes sorventes para remoção de ácidos orgânicos, como os ácidos húmicos, fúlvicos, corantes sulfonados e espécies metálicas [75]. As resinas de troca iônica são ácidos ou bases insolúveis que contêm íons fracamente retidos, capazes de serem trocados com outros íons na solução quando em contato [76]. Como resultado disso, Nomngongo e colaboradores [41] utilizou a resina Dowex 50W-x8 e Chelex-100 para pré-concentração multielementar de íons traço com posterior determinação por ICPOES. Neste estudo foi demonstrado que a resina Dowex 50W-x8 apresentou boa capacidade e eficiência de pré-concentração simultânea para os íons Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II), enquanto que a resina Chelex-100 mostrou elevada capacidade de retenção somente para Cu, Fe e Zn. Em Soyak e Tuzen [77], a resina trocadora Diaion SP-850 foi utilizada como sorvente na pré-concentração de alguns metais traço a partir da formação de um complexo com o reagente oxima alfa-benzoína. O método desenvolvido mostrou ser econômico, uma vez que nenhum solvente orgânico foi utilizado e eficiente na remoção de Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Cu(II) e Cd(II) em amostras agrícolas e geológicas, após 200 ciclos de pré-concentração sem perda da capacidade sortiva da resina. Rudner e colaboradores [78] reportou o uso de uma resina aniônica (Dowex) imobilizada com 1,5-bis [(2-piridil)-3-sulfofenil metileno] tiocarbonohidrazina (PSTH) para pré-concentração de mercúrio em amostras de água e amostras biológicas com posterior determinação por ICP AES. O método analítico proposto, mostrou ser mais simples e adequado na determinação de Hg que os procedimentos off-line devido ao fato de combinar enriquecimento do metal traço, derivação e detecção em um único sistema analítico, além da facilidade em automação e relativamente baixa contaminação. Vale ressaltar que a resina mostrou ser estável em ampla faixa de pH (< 0 –13). No entanto, como o pH afeta a extensão da complexação, na qual determina a porcentagem de retenção do analito pela resina, a pré-concentração de Hg foi realizada em pH 4,7.

Embora esses materiais têm sido normalmente utilizados para pré-concentração de metais traço, novas abordagens para obtenção de materiais sorventes de fontes naturais, como fungos, algas e bactérias, têm recebido grande atenção. Estes materiais tem a capacidade de sorver íons metálicos devido aos grupos funcionais presentes nas suas macromoléculas, os quais incluem polissacarídeos, proteínas, lignina entre outros. No entanto, a sorção de espécies metálicas sobre a superfície do substrato ocorre através de reações de complexação ou de troca iônica com os grupos fosfatos, carboxilas, silanol e amino. Outra classe de sorventes naturais, subprodutos agrícolas, como o bagaço da cana, cascas de cebola, arroz, celulose, entre outros, também tem sido usados para sorver íons metálicos devido aos grupos funcionais característicos destes produtos [79]. No entanto, a capacidade de sorção e a seletividade destes sorventes pode ser aumentada através de tratamentos com reagentes químicos como lignina carboximetilada [80], NaOH [79], N,N'-bis (2-aminoetil)-1,2-etilenodiamina [81].

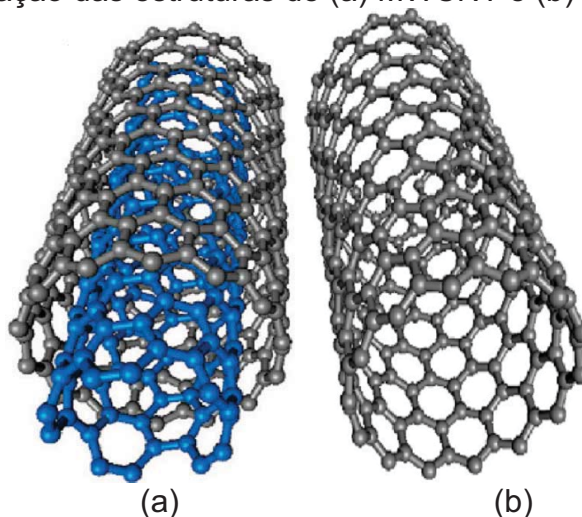
Recentemente, os nanotubos de carbono (NTCs), considerados materiais do século 21, têm sido frequentemente empregados em diferentes aplicações em química analítica devido às suas propriedades sortivas. É importante mencionar que os nanotubos de carbono não modificados podem ser usados como sorventes em extração em fase sólida, especialmente quando os íons metálicos são complexados com agentes quelantes apropriados. No entanto, os nanotubos de carbono *in natura* são insolúveis e dificilmente dispersíveis em solventes devido às fortes interações de van der Waals que dificultam a sorção de íons metálicos. Sendo assim, tratamentos na superfície dos nanotubos de carbono não só aumentam a capacidade de dispersão como também melhoram a sorção e a seletividade na SPE [82].

## 2 NANOTUBOS DE CARBONO: ESTADO DA ARTE E APLICAÇÕES EM CIÊNCIAS ANALÍTICAS

A introdução de novos materiais, em especial os nanomateriais, nos mais variados campos de aplicação é uma das tendências mais importantes no campo da ciência, vista como uma das principais tecnologias do século.

Dentre os nanomateriais de carbono, os nanotubos de carbono (NTCs) vêm ganhando destaque para diferentes finalidades em ciências analíticas, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, óticas, elétricas e magnéticas, bem como sua elevada área superficial ( $150 - 1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) [83,84]. Os nanotubos de carbono são materiais ocos, com átomos de carbono dispostos em um arranjo hexagonal uniforme e definido por uma ou mais camadas cilíndricas de grafeno. Diante disso, os nanotubos de carbono podem ser classificados como SWCNT (do inglês, single-walled carbon nanotubes) ou MWCNT (do inglês, multi-walled carbon nanotubes) e diferenciados pelas suas dimensões (Figura 3). O comprimento desse material pode variar entre centenas de nanômetros a vários microns enquanto o diâmetro para SWCNT pode variar entre 1 – 10 nm e para MWCNT pode variar de 5 a 100 – 200 nm [9,27].

**Figura 3** - Representação das estruturas de (a) MWCNT e (b) SWCNT.



Os nanotubos de carbono multiparedes foram primeiramente observados por Sumio Iijima, em 1991, que descobriu a deposição de nanotubos e de outras nanopartículas sobre um cátodo durante síntese de fulerenos sob

atmosfera inerte de hélio [85]. Mais tarde, em 1993, Lijima e Ichihashi [86] reportaram a síntese dos nanotubos de parede simples.

Como já mencionado anteriormente, os nanotubos de carbono SWCNT e MWCNT apresentam propriedades eletrônicas relevantes. Esta propriedade depende da disposição das folhas de grafeno e do fraco acoplamento entre estruturas de carbono concêntricas. Além disso, suas estruturas são *quasi*-unidimensionais, possibilita a condução de correntes através de grandes extensões do nanotubo, sem espalhamento [87]. Além disso, como as ligações C-C em estruturas gráficas configura-se como uma das mais fortes, os nanotubos de carbono apresentam estruturas bastante robustas, com elevada resistência mecânica, química e à ruptura [88].

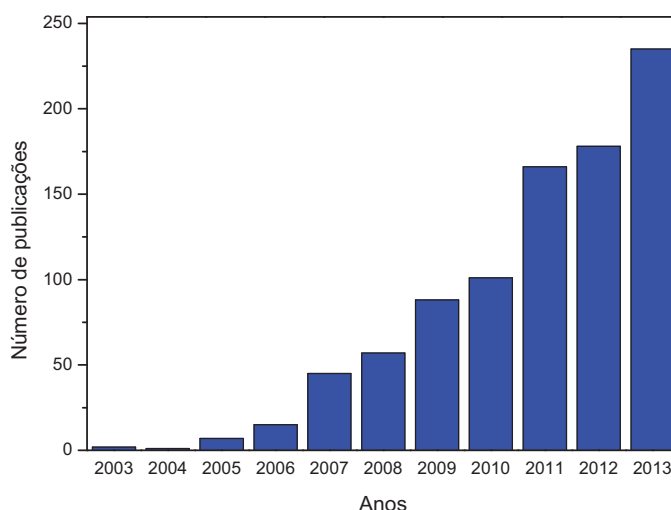
Em face destas características, os nanotubos vem sendo empregados nas mais diversas aplicações, como sensores de gases e biológicos, materiais de reforço em polímeros, catalisadores de reações heterogêneas, novos dispositivos para medicina, entre outras. Não obstante, devido à elevada área superficial, os nanotubos de carbono comportam-se como excelentes materiais sorventes de espécies químicas.

A síntese dos nanotubos de carbono pode ser realizada por meio de deposição química a vapor (CVD, do inglês, chemical vapor deposition), ablação por laser (LA, do inglês, laser ablation) e descarga de arco catalítico (CAD, do inglês, catalytic arc discharge). A técnica ablação por laser e descarga de arco catalítico são técnicas que empregam precursores sólidos para formação dos nanotubos de carbono, obtendo-se materiais com tamanhos diferentes e com grande quantidade de subprodutos. Por outro lado, a deposição química a vapor usa hidrocarbonetos gasosos como fonte de carbono e partículas metálicas como catalisador para formação dos nanotubos de carbono. A deposição química a vapor parece ser o procedimento de síntese mais adequado para aplicações analíticas, uma vez que esta técnica permite a formação de estruturas bem alinhadas, com controle das posições das nanoestruturas e orientação desejada das camadas. Entretanto, em todos os métodos de síntese, produtos secundários indesejados (resíduos carbonáceos, carbono amorfo, impurezas metálicas, entre outros) estão presentes, nos quais se faz necessário purificar os NTCs [26,89]. Diferentes características estruturais entre os SWCNT e MWCNT podem ser observadas e atribuídas ao processo de síntese desses materiais. Embora, os SWCNT apresentem menor

diâmetro, maior área de superfície por unidade de volume e, conseqüentemente, maior eficiência de extração, o mesmo encontra menor aplicação em SPE que os MWCNT. Isto se deve pelo fato de que a síntese para obter nanomaterial com apenas uma camada é complexa, o que exige um controle rigoroso nas condições de síntese e nos materiais catalisadores, evitando que se formem as multicamadas. Além disso, os SWCNT são mais resistentes aos tratamentos ácidos que os MWCNT, o que dificulta a inserção de grupos funcionais na superfície do material desfavorecendo a retenção de íons metálicos em sua superfície. Sendo assim, a maioria das aplicações analíticas destes materiais em extração em fase sólida se dá pelo uso dos MWCNT, que além das vantagens anteriormente citadas, apresentam maior condutividade térmica e elétrica [26].

Diante das características apresentadas dos SWCNT e MWCNT e às suas propriedades excepcionais, o uso dos nanotubos de carbono como materiais sorventes nos estudos de pré-concentração em fase sólida, tem crescido de forma considerável nos últimos 10 anos, como mostra a Figura 4.

**Figura 4** - Número de publicações referente ao uso dos nanotubos de carbono como materiais sorventes em extração em fase sólida. Pesquisa realizada no banco de dados do Web of science com as palavras-chave: carbon nanotube and solid phase extraction.



O primeiro trabalho reportado na literatura com uso de nanotubos de carbono em SPE foi em 2003, por Cai e colaboradores [90]. Neste trabalho o MWCNT foi usado como fase sólida na pré-concentração de bisfenol A, 4-n-

nonilfenol e 4-tert-octilfenol com posterior determinação por HPLC. De acordo com os autores, os MWCNT foram superiores à C-18 na extração de bisfenol A, enquanto que a C-18 mostrou-se mais eficaz na extração de 4-n-nonilfenol e 4-terc-octilfenol. Ainda, os MWCNT foram comparados com copolímero de XAD-2, exibindo melhor propriedade de extração para os três analitos. Além de compostos orgânicos, os nanotubos de carbono podem ser usados como sorventes em SPE para extração de metais em diferentes matrizes [91-94], com resultados satisfatórios quando comparados a outros substratos empregados, tais como o carvão ativado ou a sílica gel [95]. Barbosa e colaboradores [96], investigou o desempenho de MWCNT oxidados para pré-concentração de íons Pb usando sistema FIA acoplado ao FAAS. O método proposto, apresentou bom desempenho do sistema de pré-concentração em linha única incluindo satisfatório fator de enriquecimento e baixo limite de detecção. Além dessas características, a ausência de agentes complexantes, linhas adicionais no sistema em fluxo, bem como o uso de solvente orgânico como eluente, tornaram o método vantajoso e alternativo para a determinação de chumbo em diferentes tipos de amostras.

Neste contexto, cabe ainda ressaltar que nanotubos de carbono *in natura* são insolúveis e de difícil dispersão em solventes orgânicos e soluções aquosas, devido às fortes forças hidrofóbicas entre as camadas de grafeno, levando a formação de agregados, que dificultam a sorção de diferentes poluentes. Sendo assim, tratamentos de superfície dos nanotubos de carbono não só melhoram sua dispersão e eliminam suas impurezas, como também aumentam a capacidade de sorção e seletividade, uma vez que grupos funcionais são inseridos em sua superfície [26,82,84,89,97]. Alguns estudos ainda têm relatado o uso de óxidos metálicos suportados na superfície dos NTCs gerando materiais com maior capacidade de sorção, área de superfície e com maior grau de orientação dos óxidos metálicos. Outra vantagem deste material está relacionada à baixas pressões na minicoluna quando submetidos a análises em sistema em fluxo, mostrando ser um material atraente em procedimentos de pré-concentração em fluxo. Em Amais e colaboradores [98], o compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$  foi empregado como material sorvente para pré-concentração de Ni(II) em amostras de água usando sistema de pré-concentração em fluxo acoplado ao FAAS. A presença das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suportadas no MWCNT foi confirmada pela presença de aglomerados desses óxidos na superfície dos MWCNT, através dos dados de caracterização. Além disso, o

nanocompósito apresentou maior área de superfície quando comparado somente ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , exibindo elevada eficiência na extração de níquel com base no fator de pré-concentração de 20,9. Outros exemplos de aplicação de nanocompósitos na pré-concentração de espécies metálicas foram reportados em Peng et. al. [99], Di et. al. [100] e Li et. al. [101].

Demais aplicações dos nanotubos de carbono em procedimentos de extração em fase sólida podem ser encontradas visando a retenção de compostos orgânicos, incluindo pesticidas [102 - 107], drogas (antibióticos, ansiolíticos, anti-inflamatórios e anti-depressivos) [108 - 112], ftalato de ésteres [113,114] e compostos fenólicos [115 - 118], com posterior determinação por HPLC [119 - 121], CG [122] e em menor extensão, CE [123]. Ainda, em função das suas excelentes propriedades elétricas, os nanotubos de carbono tornam-se adequados para o uso em sensores eletroquímicos [124 - 127].

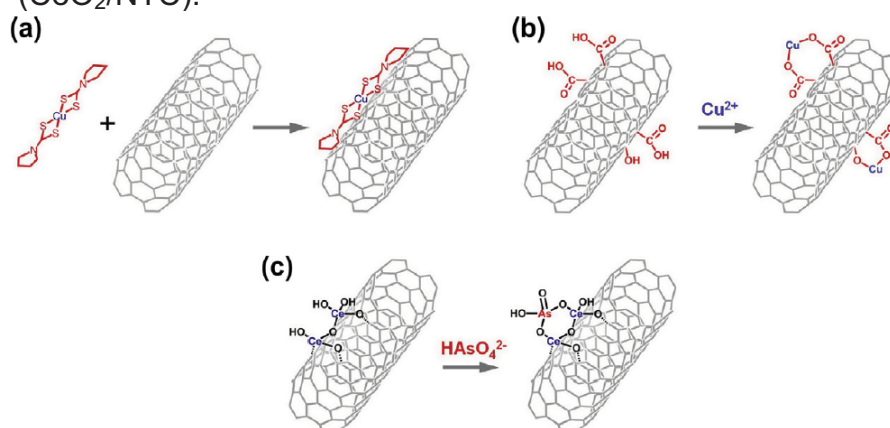
## 2.1 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS NANOTUBOS DE CARBONO (NTCs) VISANDO O DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

A modificação de nanotubos de carbono tem se tornado cada vez mais comum em SPE. Os métodos de purificação e funcionalização dos NTCs tem sido desenvolvidos para obter materiais com teor de pureza desejável e maior seletividade [26,89].

A modificação dos nanotubos de carbono pode ocorrer por meio de sorção física do agente modificador ou através de funcionalização química. No primeiro caso, quelantes metálicos ficam impregnados fisicamente na superfície dos nanotubos (Figura 5a). A impregnação dos agentes quelantes é possível via sorção através de forças de van der Waals, especialmente as interações elétrons –  $\pi$  e interações iônicas decorrentes das ligações de hidrogênio entre os grupos polares do reagente modificador e grupos polares presentes na superfície dos nanotubos de carbono oxidado. No entanto, os nanotubos de carbono modificados por impregnação são difíceis de reutilizar, pois há uma lixiviação parcial do agente quelante durante as etapas de dessorção/eluição [82]. Assim, visando superar essa desvantagem, os nanotubos de carbono podem ser funcionalizados quimicamente fazendo-se uso de reagentes modificadores que contenham átomos com par de elétrons livres capazes de se ligar aos íons metálicos, formando complexos. Os

nanotubos de carbono são, portanto, normalmente modificados com compostos orgânicos que contenham grupos amina e carboxílicos (Figura 5b). Cabe salientar que a funcionalização química dos nanotubos de carbono com os reagentes modificadores baseia-se na ligação covalente entre os grupos funcionais e os átomos de carbono dispostos na rede de grafeno, podendo esta, ocorrer na parte terminal dos tubos ou em suas laterais [26]. Ainda, outra abordagem em relação às modificações na superfície dos nanotubos para sorção de metais, é a formação de compósitos de NCTs com óxidos metálicos ou quelantes poliméricos como mostra a Figura 5c [26,82,89].

**Figura 5** - Exemplo de sorção de íons metálicos na superfície dos nanotubos de carbono (NCTs): (a) Sorção de quelantes metálicos (Cu-APDC) em NCTs não modificados; (b) Sorção de íons metálicos em NCTs oxidados; (c) Sorção de íons As(V) em compósito de NCTs com óxidos metálicos ( $\text{CeO}_2/\text{NCT}$ ).



A oxidação química é considerada o método mais antigo e popular para funcionalizar superfície de nanotubos de carbono através de ligações covalentes. Este método é conhecido por gerar não somente estruturas com superfícies mais hidrofílicas, mas também por permitir a ligação covalente de grupos funcionais contendo oxigênio ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{COOH}$ ) com capacidade de reter uma variedade de metais em valores de pH adequados [26]. O tratamento químico da superfície é comumente realizado com reagentes como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou uma mistura deles [128 - 131]. No entanto, uma das principais desvantagens do método de oxidação é a fragmentação e a geração de defeitos nas redes de grafeno [89,132]. Esses defeitos podem ser estabilizados por ligações com ácidos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ) e grupos hidroxilas ( $-\text{OH}$ ) que servem como precursores para reações químicas posteriores como silanização[133],

esterificação [134], alquilação e arilação [135], e até mesmo reações com biomoléculas [136].

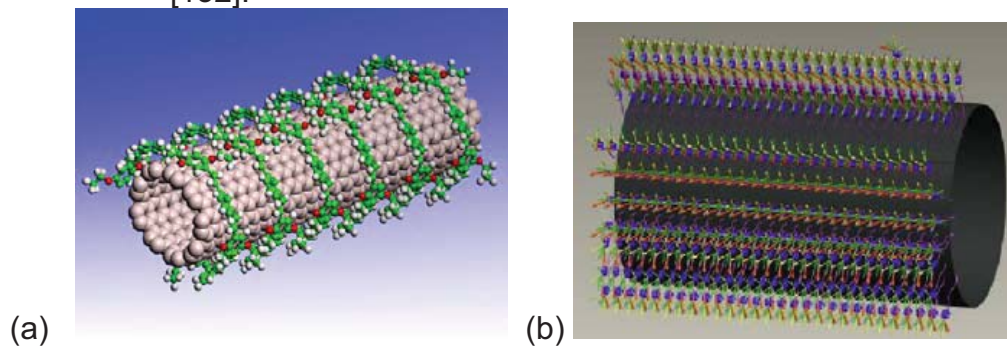
Outra importante abordagem para aumentar a solubilidade e a seletividade dos nanotubos de carbono, é a funcionalização por meio de ligações de uma série de grupos funcionais nas laterais dos NTCs através de diferentes reações químicas ou interações físicas. A funcionalização química envolve a formação de ligações covalentes entre os grupos funcionais e os átomos de carbono dos NTCs. Essa ligação pode ser (i) formada diretamente nas paredes laterais dos NTCs com moléculas de elevada reatividade, como por exemplo, os fluoretos, grupos amino, alquil e hidroxila. A segunda maneira (ii) grupos hidroxila, carbonila e carboxila, gerados na superfície dos NTCs pela oxidação, podem ligar covalentemente os NTCs e os grupos funcionais modificadores. Reações do tipo amidação, esterificação, tiolação e silanização são exemplos de reações de modificação na superfície dos nanotubos de carbono, na qual produz uma grande variedade de NTCs funcionalizados com interessantes aplicações em química analítica [26,133]. Outra reação para funcionalizar NTCs é o uso de óxidos metálicos e polímeros, na qual os óxidos metálicos podem ser ligar aos NTCs gerando nanocompósitos com interessantes propriedades como sorvente em SPE. Devido à grande variedade de reações envolvendo os grupos contendo oxigênio na superfície dos NTCs, a funcionalização por meio de defeitos químicos, é preferida quando comparada às reações que ocorrem nas paredes laterais. Sendo assim, a funcionalização química por meio de defeitos químicos gera uma grande variedade de NTCs funcionalizados com elevada seletividade para espécies metálicas [26,82,132].

A funcionalização física tem demonstrado ser um procedimento atraente para funcionalizar nanotubos de carbono envolvendo ligações não covalentes, uma vez que os métodos envolvendo ligação covalente causam efeitos prejudiciais nas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas dos NTCs. Dentre esses efeitos prejudiciais, destaca-se a fragmentação dos nanotubos, bem como a perturbação no seu sistema elétrons  $\pi$ , prejudicando a condução térmica e elétrica dos mesmos.

O acondicionamento de polímeros é um processo físico típico na qual a união entre os NTCs e o polímero se dá pelas forças de van der Waals, enquanto que a atração entre os nanotubos e a molécula funcional ocorre por interações  $\pi$  (Figura 6a). Outro exemplo de funcionalização física é o uso de

surfactantes iônicos e não-íonicos que previnem a formação de agregados, além de facilitar sua dispersão em solventes polares comumente utilizados (Figura 6b) [26,82,132].

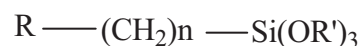
**Figura 6** - Esquema de funcionalização dos NTCs usando métodos não-covalentes: (a) acondicionamento de polímeros (b) sorção de surfactante [132].



No entanto, a estabilidade dos nanomateriais modificados fisicamente é menor quando comparada aos materiais modificados quimicamente, através de reações químicas ocorridas nos defeitos, na qual uma ligação covalente é estabelecida entre os NTCs e os grupos modificadores [26].

Dentre os reagentes amplamente utilizados na modificação/funcionalização da superfície dos nanotubos de carbono, destacam-se os reagentes silanos organofuncionais, que contêm, em parte da molécula, grupos reativos capazes de estabelecer ligação covalente com os NTCs e, em outra parte, grupos funcionais passíveis de formar complexos de metais de transição na superfície dos nanotubos de carbono, tais como grupos sulfidríla e aminas [132,137].

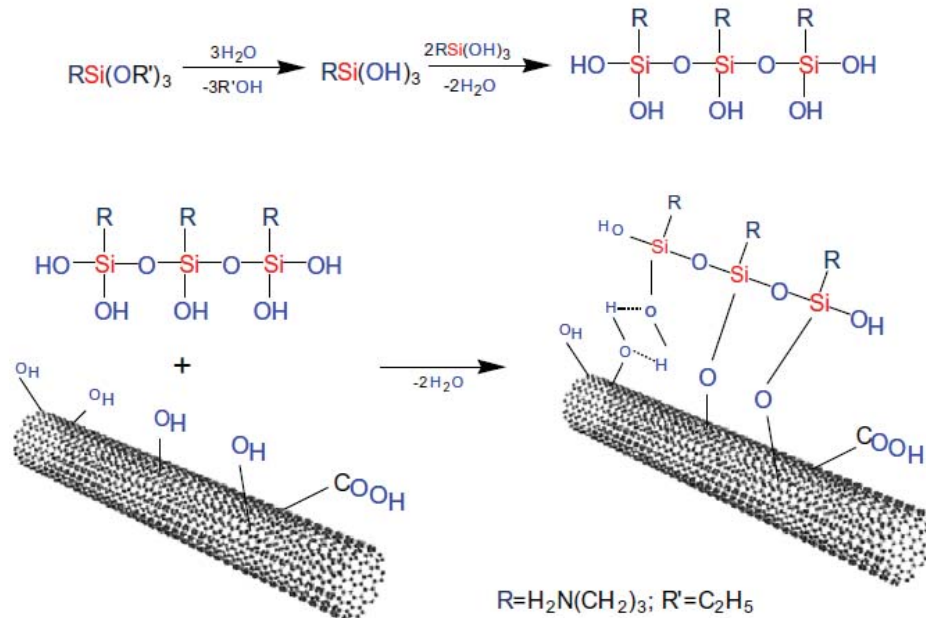
Os organosilanos são representados pela seguinte fórmula:



Onde  $OR'$  é o grupo alcóxido hidrolisável e  $R$  é o grupo orgânico funcional. A seleção do grupo  $R$  depende da matriz a ser utilizada. O  $(OR')_3$  é geralmente trimetóxi  $(OCH_3)_3$  ou trietóxi  $(OC_2H_5)_3$  facilmente hidrolisados para formar um trisilanol. Estes grupos reagem facilmente com grupos hidroxila, os quais são produzidos na superfície do nanotubo de carbono através das reações de

oxidação/redução [138,139]. A representação esquemática do processo de silanização pode ser observada na Figura 7.

**Figura 7** - Esquema das reações de silanização na superfície do nanotubo de carbono [138].



A oxidação de nanotubos de carbono seguido do processo de silanização com organosilanos foi relatada como um reforço para melhorar a adesão interfacial entre nanotubos de carbono com diferentes matrizes. Para este procedimento, organosilanos como aminopropil trietoxissilano (APTES) [138, 140,141], mercaptopropil trimetoxissilano (MPTMS) [137], metacriloxipropiltrimetoxissilano [142,143] e outros [144] foram usados.

A funcionalização de nanotubos de carbono com diferentes reagentes modificadores contendo átomos doadores capazes de se ligar a espécies metálicas em níveis traço tem sido amplamente empregada [138,145 - 148]. Os átomos doadores comumente presentes nesses reagentes são o nitrogênio (presentes em aminas, amidas, nitrilas e grupos azo), oxigênio (presentes nos grupos carboxílicos, hidroxilas, fenol, éter, etc) e o enxofre (presentes em grupos tiols, tiocarbamatos e tioéters). A seletividade dos reagentes modificadores em relação aos íons metálicos está intimamente ligada à natureza do grupo funcional. Sendo assim, segundo a Teoria de Pearson, os cátions inorgânicos podem ser divididos em 3 grupos: Cátions “duros”: formados pelos metais alcalinos e alcalinos terrosos os quais interagem com os ligantes preferencialmente por interações

eletrostáticas devido ao aumento da entropia causado pela mudança na orientação das moléculas de água de hidratação. Cátions de “fronteira”: são cátions como, Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) e Mn(II) que possuem afinidade tanto para ligantes duros como para ligantes macios. Cátions “macios ou moles”: são cátions que tendem a formar ligação covalente com os ligantes. Cátions como Hg(II) e Cd(II), pertencem a esse grupo e possuem forte afinidade à ligantes intermediários (contendo N) e ligantes macios (contendo S) [24,149].

Diante disso, muitos pesquisadores têm estudado os procedimentos de funcionalização/silanização de superfície de nanotubos de carbono fazendo uso de reagentes modificadores contendo átomos doadores, classificados pela Teoria de Pearson. Ma et. al. [150] e Vast et. al. [151] estudaram a silanização de MWCNTs usando, respectivamente, 3-glicidoxipropil trimetoxisilano e tridecafluor -1, 1,2,2-tetrahidrooctil triclorosilano. Em 2008 Kathi e Rhee [139] usou como agente silano o reagente 3-aminopropil trietoxisilano (APTES), um importante aminosilano, amplamente encontrado em compósitos a base de resinas fenólica e grupos epóxi. Vukovic et. al. [94] funcionalizaram a superfície de nanotubos de carbono com etilenodiamina para determinação de cádmio em amostras de água enquanto Yang et. al. [152] utilizaram polivinilimidazol para funcionalizar covalentemente a superfície de nanotubos multicamadas.

Em Wang e colaboradores [153], MWCNT foi funcionalizado covalentemente com ácido iminodiacético e utilizado como fase extratora na determinação simultânea de V(V), Cr(VI), Pb(II), Cd(II), Co(II) e Cu(II) usando um sistema de injeção em fluxo acoplado ao ICP-MS. É importante ressaltar que os NTCs funcionalizados por meio de ligações covalentes tem sido bastante utilizados como materiais sorventes em SPE pois promove maior dispersão dos nanotubos, estabilidade química quando comparados aos NTCs funcionalizados por processos físicos, além de aumentar a seletividade do material [153,154]. Outros exemplos de aplicação de nanotubos de carbono funcionalizados quimicamente e usados como fase extratora na determinação de diversos íons metálicos foram reportados em Zang et al [155], Ghaedi et al [156] e Zhang [157].

### 3 POLÍMEROS ORGÂNICOS CONTENDO MONÔMEROS FUNCIONAIS COMO EXTRATORES EM FASE SÓLIDA.

Com base nas propriedades já mencionadas dos materiais inorgânicos à base de sílica, na qual destaca-se sua estabilidade química em estreita faixa de pH e das resina poliméricas na qual requer presença de agentes complexantes para sorção de espécies metálicas, é notável que as matrizes poliméricas contendo monômeros funcionais vem ganhando destaque em estudos de pré-concentração e especiação.

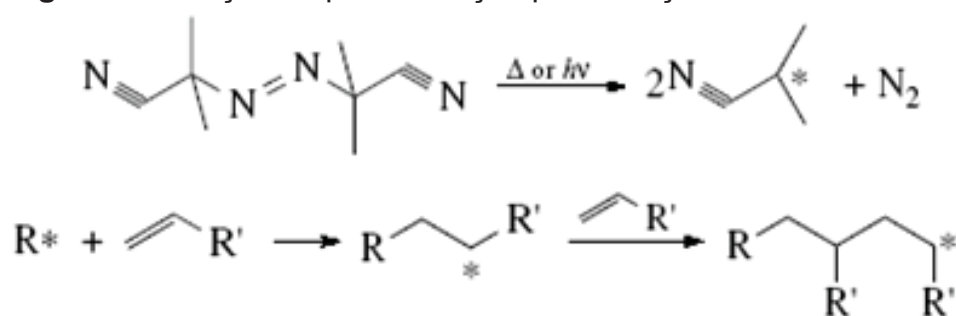
A considerável importância destes polímeros justifica-se tendo em vista algumas vantagens significativas em relação a outros materiais sorventes, como por exemplo, simplicidade na síntese, além da ausência de modificação na sua superfície para torná-los mais seletivos, uma vez que a seletividade nesses materiais se dá pela escolha dos monômeros funcionais. Destaca-se ainda, sua estabilidade química e física em diferentes solventes e em ampla faixa de pH, bem como a elevada estabilidade frente a vários ciclos de extração/eluição [152, 158, 159].

Tendo em vista a importância das propriedades físico-químicas dos polímeros sorventes, a combinação dos constituintes da reação, bem como a escolha do procedimento de síntese empregado, torna-se uma etapa importante para obtenção de um polímero sorvente com características desejáveis no que diz respeito à morfologia e uniformidade de partículas e sítios seletivos [160].

Os polímeros contendo matriz funcional orgânica são preparados convencionalmente pelo método conhecido por polimerização em *bulk* explorando reações radiculares, conforme esquematizado na Figura 8. Nesse procedimento, a síntese é realizada em um sistema homogêneo onde todos os reagentes (monômero, solvente porogênico, reagente de ligação cruzada e iniciador radicalar) são misturados em um frasco selado na ausência de oxigênio e mantidos em reação por 24 h. A polimerização é induzida por aquecimento e/ou radiação UV. O oxigênio deve ser eliminado do meio reacional, pois o mesmo retarda a reação de polimerização radicalar. É importante ressaltar que dependendo do tipo de monômero empregado na síntese, o tempo reacional e a temperatura podem ser alterados. Ao final da síntese, o sólido obtido é moído e peneirado com a finalidade de uniformizar o tamanho de partículas [46,160]. A polimerização em *bulk* é

conhecida por dar origem à uma matriz polimérica rígida com partículas de tamanho relativamente grande e não uniformes e com os sítios de ligação distribuídos de forma heterogênea na matriz polimérica [161]. A fim de se evitar a formação de uma matriz rígida e a consequente etapa de moagem, outras estratégias de síntese tem sido propostas, como por exemplo, a polimerização por suspensão, polimerização em emulsão e polimerização por precipitação. Vale ressaltar que as novas estratégias de síntese, ao contrário do método de polimerização em *bulk*, contemplam reações em sistemas heterogêneos, produzindo partículas com tamanhos uniformes.

**Figura 8** - Reação de polimerização por iniciação radicalar.

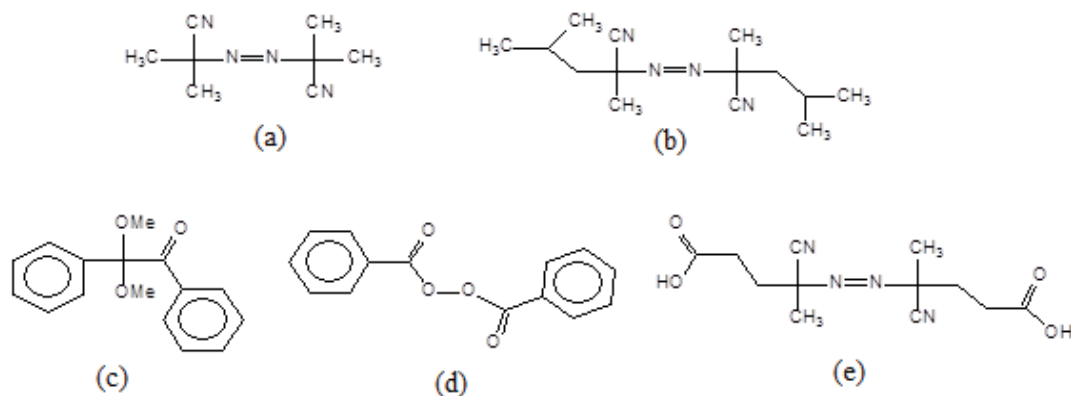


Na polimerização por suspensão, a reação polimérica ocorre dentro das gotas do monômero dispersas num solvente imiscível, geralmente a água. No procedimento em questão, a síntese ocorre em duas etapas, sendo que a primeira consiste em solubilizar todos os constituintes necessários para a reação (monômero, reagente de ligação cruzada e iniciador radicalar) em um solvente orgânico polar. Posteriormente, a mistura reacional é adicionada em água contendo um agente estabilizador, cuja função é evitar a coagulação das gotas dos monômeros durante o processo. Os agentes estabilizadores ficam sorvidos como uma fina camada na superfície das gotas prevenindo a coalescência e diminuindo a tensão interfacial entre as fases. A reação de polimerização ocorre após aquecimento do meio reacional sob agitação, resultando em partículas com tamanho uniforme. Os agentes estabilizadores podem ser de dois tipos: polímeros orgânicos solúveis em água e à base de sais inorgânicos [46,160]. Já a polimerização por precipitação tem sido amplamente utilizada por sua versatilidade em função da fácil operação e da ausência de surfactantes e agentes estabilizadores.

O método de polimerização por precipitação é semelhante ao método de polimerização em *bulk*, porém o volume de solvente empregado é superior, a fim de impedir a formação de uma pasta polimérica. Enquanto na polimerização em *bulk* o volume de solvente utilizado é de 10 mL, no método por precipitação é cerca de 5 vezes maior. Convencionalmente, a formação de partículas poliméricas a partir do método de polimerização por precipitação ocorre devido ao crescimento da cadeia polimérica ao longo da reação, o que torna o polímero menos solúvel no meio. Ainda, a precipitação pode ser explicada pela presença de ligações cruzadas no polímero, tornando-o pouco solúvel no solvente reacional. Ao final do processo, a mistura tem aparência de uma suspensão leitosa e as partículas micrométricas (diâmetro < 1 $\mu$ m) são facilmente obtidas por meio da centrifugação [160 – 163].

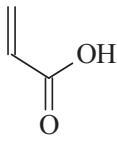
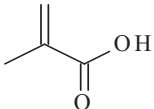
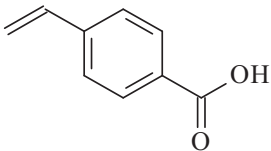
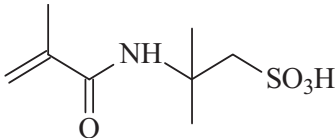
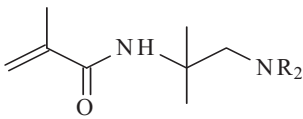
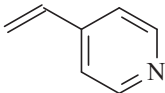
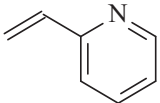
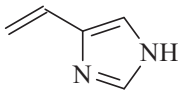
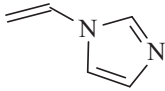
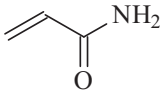
Em uma reação de polimerização, um iniciador radicalar sofre quebra em sua estrutura, ou por radiação ou por aquecimento, gerando radicais responsáveis pelo início da reação de polimerização. O iniciador radicalar 2,2' – azo-bis-*isso*-butironitrila (AIBN) é o mais empregado na síntese dos polímeros, no entanto outros iniciadores também podem ser utilizados (Figura 9). A escolha destes reagentes depende não somente da interação monômero-analito, mas também das condições de síntese empregada. Assim, em reações de polimerização que ocorrem em baixas temperaturas, os iniciadores radicalares ativos fotoquimicamente são os mais indicados.

**Figura 9** - Estruturas moleculares dos iniciadores radiculares empregados na síntese dos polímeros. (a) 2,2' – azo-bis-isobutironitrila (AIBN); (b) azo-bis-dimetilvaléronitrila (ABDV); (c) dimetilacetal de benzila; (d) peróxido de benzoila (BPO) e (e) ácido 4,4' –azo-bis (4-ciano pentaenóico).



É importante ressaltar que a escolha do monômero funcional no preparo dos polímeros orgânicos é de extrema importância, pois o mesmo está diretamente envolvido na formação das ligações químicas (interações intermoleculares) entre o analito e a matriz polimérica, refletindo em sua seletividade. Embora os polímeros preparados pelo método de polimerização em *bulk* apresentem tamanho de partículas irregulares, esse procedimento ainda é muito empregado devido à maior simplicidade do processo de síntese. Alguns dos monômeros orgânicos disponíveis para o preparo desses materiais estão reunidos na Tabela 1, indicando o tipo de interação que pode ocorrer entre analito e grupo funcional.

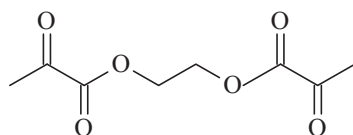
**Tabela 1** - Monômeros tipicamente usados no preparo dos polímeros com matriz funcional orgânica.

Monômero funcional	Nome do monômero	Tipo de interação com o analito
	Ácido acrílico	Interação iônica e ligação de hidrogênio
	Ácido meta-acrílico	Interação iônica e ligação de hidrogênio
	Ácido p-vinilbenzóico	Interação iônica e ligação de hidrogênio
	Ácido acrilamidosulfônico	Interação iônica
	Amino metacrilaminada	Interação iônica
	4-Vinilpiridina	Interação iônica, ligação de hidrogênio e transferência de carga
	2-Vinilpiridina	Interação iônica, ligação de hidrogênio e transferência de carga
	4-Vinilimidazole	Interação iônica, ligação de hidrogênio e coordenação com metais
	1-Vinilimidazole	Interação iônica, ligação de hidrogênio e coordenação com metais
	Acrilamida	Ligação de hidrogênio

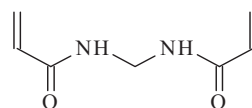
O solvente porogênico é outro importante parâmetro nas características morfológicas dos polímeros. Quando monômeros reacionais apresentam elevada solubilidade na cadeia polimérica e pouca solubilidade no solvente porogênico, obtém-se partículas poliméricas esféricas e, com a evaporação do solvente, há formação de poros na matriz polimérica. Por outro lado, a elevada solubilidade de monômeros reacionais no solvente porogênico leva à formação de uma matriz polimérica mais compacta e, em geral, com menor quantidades de poros.

Além dos parâmetros mencionados anteriormente e das características desejáveis de uma matriz polimérica em estudos de SPE, o grau de reticulação também está relacionado à estabilidade do polímero bem como a rigidez do sítio de ligação formado, pois a presença de ligações cruzadas na matriz polimérica é ajustada variando a quantidade de agente reticulante na solução do monômero. Além disso, os reagentes reticulantes podem ser denotados como monômeros e são responsáveis pela formação de uma estrutura porosa, juntamente com os solventes porogênicos [164]. A porosidade dessas estruturas reduz a resistência à transferência de massa e facilita a difusão dos íons metálicos devido à elevada área superficial interna, o que proporciona maior capacidade de quelação de íons metálicos na rede polimérica. Diante dessas características, os polímeros com ligação cruzada podem ser diferenciados dos polímeros do tipo-gel [165]. O etileno glicol dimetacrilato (EGDMA) tem sido o reagente de ligação cruzada mais utilizado na síntese dos polímeros orgânicos, pois promove a formação de polímeros térmica e mecanicamente estáveis e com rápida transferência de massa. Outros reagentes de ligação cruzada têm sido investigados (Figura 10), como dinilbenzeno, N,N'-metileno-bis-acrilamina, N,O-bisacrilóila-L-fenilalaninol e trimetilpropano trimetacrilato (TRIM).

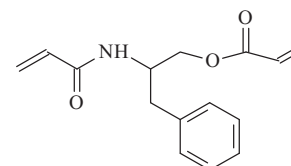
**Figura 10** - Estruturas moleculares dos reagentes de ligação cruzada empregados na síntese dos polímeros. (A) etileno glicol dimetacrilato (EGDMA); (B) N,N'-metileno-bis-acrilamina; (C) N,O-bisacriiloíla-L-fenilalaninol; (D) N,N'-fenilendiacrilamida e (E) trimetilpropano trimetacrilato (TRIM).



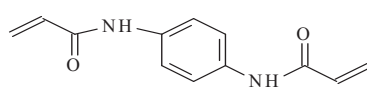
(A)



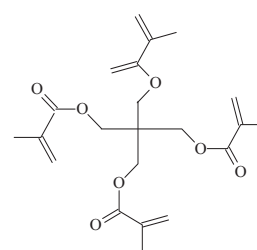
(B)



(C)



(D)



(E)

Até o presente momento, poucos trabalhos têm sido reportados na literatura à respeito do uso de polímeros contendo monômeros funcionais em estudos de pré-concentração e especiação. Em Uguzdogan e colaboradores [166] um copolímero de polietilenoglicolmetacrilato e vinilimidazol (PEGMA-VI, do inglês, *polyethyleneglycolmethacrylate-co-vinylimidazole*) foi sintetizado pelo método de polimerização por suspensão e sua capacidade sortiva para íons metálicos foi investigada usando Cu(II) como íon modelo. O copolímero mostrou ser um material promissor na retenção de metais, uma vez que uma capacidade máxima de sorção de 30 mg de Cu(II)/ g de copolímero foi observada. Com base neste trabalho, Uguzdogan e colaboradores [167] usou este mesmo copolímero na remoção de íons Ni(II) e Cr(VI) a partir de soluções aquosas. A afinidade dos íons metálicos com os sítios de ligação do copolímero foi investigada através de estudos competitivos de sorção e de acordo com os resultados maior capacidade de retenção para os íons Cr(VI) foi observada quando comparado à retenção de íons Ni(II) e Cu(II). Demais exemplos de aplicação de polímero orgânico contendo monômeros funcionais para retenção de espécies metálicas foram reportados em Kara et. al.[159], Uzun et. al.[168], Li et. al. [169] e Kara et. al. [170].

## 4 ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

O desempenho dos sistemas de pré-concentração em linha dependem da adequada otimização de alguns fatores tais como: vazão de pré-concentração e eluição, tipo e concentração do eluente, volume de amostra e pH da amostra. Deste modo, a otimização destes fatores é de extrema importância não somente para a compreensão do comportamento do sistema, mas também para obter condições experimentais adequadas visando um procedimento analítico eficiente e reprodutível.

A otimização univariada é uma das técnicas comumente aplicada na investigação dos fatores de desempenho. Porém, em função dos fatores serem avaliados separadamente, essa técnica não permite avaliar suas interações além de consumir maior tempo de análise e maior volume de reagentes e amostras. Em função disso, a otimização de métodos analíticos usando técnicas multivariadas no delineamento experimental tem ganhado espaço, substituindo os onerosos procedimentos univariados [171-173].

Na otimização multivariada é possível avaliar todas as combinações possíveis dos fatores, o que permite investigar o efeito de suas interações no sistema estudado. Para isso, planejamentos fatoriais com dois níveis completos ou fracionados são utilizados e o efeito dos fatores podem ser avaliados por meio de Análise de Variância (ANOVA) e representados graficamente por um diagrama de Pareto.

Uma vez conhecido o efeito dos fatores, bem como suas interações, a condição ótima do sistema em estudo pode ser determinada por meio de planejamentos mais complexos contendo pontos centrais na matriz experimental, tais como o planejamento composto central e os planejamentos Doehlert e Box-Behnken. Com estes planejamentos modelos estatísticos baseados em funções matemáticas lineares ou quadráticas e validados por ANOVA, podem ser empregados para obtenção de uma condição ótima experimental. Os modelos permitem a construção de superfícies de resposta ou curvas de nível, que permitem obter a visualização da condição experimental ótima [171,174].

Outra estratégia que permite otimizar mais de uma resposta simultaneamente é a função de desejabilidade, na qual a otimização de cada

resposta (desejabilidade individual) pode ser maximizada à uma única resposta (desejabilidade global) [175].

#### 4.1 PLANEJAMENTOS FATORIAIS

Os planejamentos fatoriais de dois níveis são planejamentos que resultam de equações de primeira ordem e são bastante utilizados nos estudos preliminares na etapa inicial da otimização, pois indicam uma tendência do efeito que os fatores e suas interações exercem sobre a resposta analítica. Os experimentos são realizados com base em uma matriz de planejamento composta por uma combinação de fatores relevantes ao desenvolvimento do sistema em estudo. Os níveis superiores e os inferiores são codificados em (+) e (-), respectivamente, e são combinados com os  $k$  fatores a serem estudados, resultando em um planejamento fatorial completo de  $2^k$  experimentos [173,176]. A partir dos resultados do planejamento, é possível conhecer a influência que os efeitos de primeira ordem (causado pelos fatores) e os de segunda ordem ou mais (causado pelas interações) exercem sobre a resposta [176].

É importante ressaltar que o número de experimentos a serem realizados aumenta com o número de  $k$  fatores que descrevem o sistema. Logo, planejamentos  $2^{k=3,4,5,6}$  resultam em 8, 16, 32 e 64 experimentos, respectivamente. Assim, quando há um número muito elevado de fatores a serem otimizados, os planejamentos fatoriais fracionários são os mais indicados, pois o número de experimentos é determinado por  $2^{k-b}$ , em que  $k$  é o número de variáveis e  $b$  é o tamanho da fração que irá influenciar no número de efeitos possíveis a serem estimados e, conseqüentemente, no número de ensaios. De acordo com isso, principalmente para planejamento com  $k > 4$ , os efeitos das interações de ordens elevadas são quase sempre não significativos e irrelevantes, podendo, assim, ser desconsiderados sem prejuízo de informação [173,176].

#### 4.2 FUNÇÕES DE DESEJABILIDADE

As funções de desejabilidade foram propostas por Derringer e Suich em 1980 como uma ferramenta para otimização de experimentos multirespostas. Essas funções convertem cada resposta analítica obtida, denominada  $y_i$  ( $i = 1,2,$

...m) em função da desejabilidade global. Assim, a escala da função de desejabilidade individual pode variar de 0 (resposta inaceitável) a 1 (resposta desejável) e pode ser calculada pela Equação 1 para maximizar as respostas obtidas [174,176],

$$d_i = \left( \frac{y_i - L}{H - L} \right) \quad (1)$$

Onde  $y_i$  é a resposta analítica e os parâmetros L e H são as menores e maiores respostas, respectivamente. No entanto, com o objetivo de obter um único resultado que maximizem ambas as respostas, a função de desejabilidade global (D) pode ser usada e calculada pela média geométrica das funções de desejabilidade individual, como mostra a Equação 2:

$$D = \sqrt[m]{d_1^{P_1} \cdot d_2^{P_2} \cdot \dots \cdot d_n^{P_n}} \quad (2)$$

Onde  $m$  é o número de respostas e  $P_n$  é o peso atribuído a cada uma delas, de acordo com sua importância. Sendo assim, os perfis de desejabilidade podem ser construídos atribuindo-se peso unitário ou pesos diferentes para as funções de desejabilidade individual [176].

## REFERÊNCIAS

- [1] Rao, C.R.K.; Trivedi, D.C. Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 249, p. 613 – 631, 2005.
- [2] Barbosa Jr, F.; Krug, F.J.; Lima, E.C. On-line coupling of electrochemical preconcentration in tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry for determination of lead in natural waters. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 54, p. 1155 – 1166, 1999.
- [3] Bulska, E.; Walcerz, M.; Jedral, W.; Hulanicki, A. On-line preconcentration of lead and cadmium for flame atomic absorption spectrometry using a flow-through electrochemical microcell. *Analytica Chimica Acta*, v. 357, p. 133 – 140, 1997.
- [4] Ferreira, S.L.C.; de Andrade, J.B.; Korn, M.G.; Pereira, M.G.; Lemos, V.A.; dos Santos, W.N.L.; Rodrigues, F.M.; Souza, A.S.; Ferreira, H.S.; da Silva, E.G.P. Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques. *Journal of Hazardous*, v. 145, p. 358 – 367, 2007.
- [5] Duran, C.; Ozdes, D.; Sahin, D.; Bulut, V.N.; Gundogdu, A.; Soylak, M. Preconcentration of Cd(II) and Cu(II) ions by coprecipitation without any carrier element in some food and water samples. *Microchemical Journal*, v. 98, p. 317–322, 2011.
- [6] Bahadir, Z.; Bulut, V.N.; Ozdes, D.; Duran, C.; Bektas, H.; Soylak, M. Separation and preconcentration of lead, chromium and copper by using with the combination coprecipitation-flame atomic absorption spectrometric determination. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, p. 1030 – 1034, 2014.
- [7] Bulut, V.N.; Ozdes, D.; Bekircan, O.; Gundogdu, A.; Dura, C.; Soylak, M. Carrier element-free coprecipitation (CEFC) method for the separation, preconcentration and speciation of chromium using an isatin derivative. *Analytica Chimica Acta*, v. 632, p. 35 – 41, 2009.
- [8] Hennion, M. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography, v. 856, p. 3 - 54, 1999.
- [9] Rezaee, M.; Assadi, Y.; Hosseini, M-R. M.; Aghaee, E.; Ahmadi, F.; Berijani, S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, v. 1116, p. 1 – 9, 2006.
- [10] Al-Saidi, H.M.; Emara, A.A.A. The recent developments in dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration and determination of inorganic analytes. *Journal of Saudi Chemical Society* (2011) xxx, xxx–xxx
- [11] Zgoła-Grzes'kowiak, A.; Grzes'kowiak, T. Dispersive liquid-liquid microextraction. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 30, p. 1382 – 1399, 2011.

- [12] Andruch, V.; Balogh, L.S.; Kocúrová, L.; Sandrejová, J. The present state of coupling of dispersive liquid–liquid microextraction with atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytica Atomic Spectrometry*, v. 28, p. 19 – 32, 2013.
- [13] Berijani, S.; Assadi, Y.; Anbia, M.; Hosseini, M-R.M.; Aghaee, E. Dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water. *Journal of Chromatography A*, v. 1123, p. 1 – 9, 2006.
- [14] Liu, Y.; Zhao, E.; Zhu, W.; Gao, H.; Zhou, Z. Determination of four heterocyclic insecticides by ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction in water samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1216, p. 885 – 891, 2009.
- [15] Leong, M.; Huang, S. Dispersive liquid–liquid microextraction method based on solidification of floating organic drop for extraction of organochlorine pesticides in water samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1216, p. 7645 – 7650, 2009.
- [16] Rezaee, M.; Yamini, Y.; Khanchi, A.; Faraji, M.; Saleh, A. A simple and rapid new dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drop combined with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry for preconcentration and determination of aluminium in water samples. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, p. 766 – 770, 2010.
- [17] Jahromi, E.Z.; Bidari, A.; Assadi, Y.; Hosseini, M-R. M.; Jamali, M.R. Dispersive liquid–liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry ultra trace determination of cadmium in water samples. *Analytica Chimica Acta*, v. 585, p. 305 – 311, 2007.
- [18] 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.
- [19] Godoy, N.V.; Somera, B.F.; Barreto, W.J.; Barreto, S.R.B.; Tarley, C.R.T. Evaluation of DMIT [4,5-Dimercapto-1,3-Dithiol-2-Thionate] as chelating agent in a cloud point extraction procedure for  $Pb^{2+}$  determination in water samples. *Acta Scientiarum Technology*, v. 35, n. 2, p. 379 - 385, 2013.
- [20] Lemos, V.A.; da França, R.S.; Moreira, B.O. Cloud point extraction for Co and Ni determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Separation and Purification Technology*, v. 54, p. 349 – 354, 2007.
- [21] Xiang, G.; Wen, S.; Wu, X.; Jiang, X.; He, L.; Liu, Y. Selective cloud point extraction for the determination of cadmium in food samples by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, v. 132, p. 532 – 536, 2012.
- [22] Kassem, M.A.; Amim, A.S. Spectrophotometric determination of iron in environmental and food samples using solid phase extraction. *Food Chemistry*, v. 141, p. 1941 – 1946, 2013.
- [23] Lanças, F.M. *Extração em fase sólida (SPE)*. São Carlos: RiMa, 2004.
- [24] Camel, V. Solid phase extraction of trace elements, v. 58, p. 1177 – 1233, 2003.

- [25] Rao, T.P.; Kala R.; Daniel, S. Metal ion-imprinted polymers—Novel materials for selective recognition of inorganics. *Analytica Chimica Acta*, v. 578, p. 105 – 116, 2006.
- [26] Latorre, C.H.; Mendez, J.A.; Garcia, J.B.; Martin, S.G.; Crecente, R.M.P. Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 749, p. 16 – 35, 2012.
- [27] Khazaeli, S.; Nezamabadi, N.; Rabani, M.; Panahi, H.A. A new functionalized resin and its application in flame atomic absorption spectrophotometric determination of trace amounts of heavy metal ions after solid phase extraction in water samples. *Microchemical Journal*, v. 106, p. 147 – 153, 2013.
- [28] Chaves A.R.; Queiroz, M.E.C. Extração sortiva em barra de agitação para análise de fármacos em fluidos biológicos. *Química Nova*, v. 31, p. 1814 – 1819, 2008.
- [29] Wells, M.J.M.; Yu, L.Z. Solid-phase extraction of acidic herbicides. *Journal of Chromatography A*, v. 885, p. 217 – 250, 2000.
- [30] Augusto, F.; Hantao, L.W.; Mogollón, N.G.S.; Braga, S.C.G.N. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 43, p. 14 – 23, 2013.
- [31] Nacano, L.R.; Segatelli, M.G.; Tarley, C.R.T. Selective Sorbent Enrichment of Nickel Ions from Aqueous Solutions using a Hierarchically Hybrid Organic-Inorganic Polymer Based on Double Imprinting Concept. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 21, p. 419 – 430, 2010.
- [32] Arthur, C.L.; Pawliszyn, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical chemistry*, v. 62, p. 2145 – 2148, 1990.
- [33] Feng, J.; Qiu, H.; Liu, X.; Jiang, S. The development of solid-phase microextraction fibers with metal wires as supporting substrates. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 46, p. 44 – 58, 2013.
- [34] Mehdinia, A.; Aziz-Zanjani, M.O.; Advances for sensitive, rapid and selective extraction in different configurations of solid-phase microextraction. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 51, p. 13 – 22, 2013.
- [35] Malik, A.K.; Kaur, V.; Verma, N. A review on solid phase microextraction-high performance liquid chromatography as a novel tool for the analysis of toxic metal ions. *Talanta*, v. 68, p. 842 – 849, 2006.
- [36] de Oliveira, F.M.; Somera, B.F.; Corazza, M.Z.; Yabe, M.J.S.; Segatelli, M.G.; Ribeiro, E.S.; Lima, E.C.; Dias, S.L.P.; Tarley, C.R.T. Cellulose microfiber functionalized with N,N\_-bis(2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine as a solid sorbent for the fast preconcentration of Cd(II) in flow system analysis. *Talanta*, v. 85, p. 2417– 2424, 2011.

- [37] Tarley, C.R.T.; Ferreira, S.L.C.; Arruda, M.A.Z. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. *Microchemical Journal*, v. 77, p. 163 – 175, 2004.
- [38] Gurgel, L.V.A.; Gil, L.F. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine. *Water Research*, v. 43, p. 4479 – 4488, 2009.
- [39] Martins, A.E.; Pereira, M.S.; Jorgetto, A.O.; Martines, M.A.U.; Silva, R.I.V.; Saeki, M.J.; Castro, G.R. The reactive surface of castor leaf [*Ricinus communis* L.] powder as a green adsorbent for the removal of heavy metals from natural river water. *Applied Surface Science*, v. 276, p. 24 – 30, 2013.
- [40] Castro, R.S.D.; Caetano, L.; Ferreira, G.; Padilha, P.M.; Saeki, M.J.; Zara, L.F.; Martines, M.A.U.; Castro, G.R. Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: preconcentration of metals ions with a fruit waste. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 3446 – 3451, 2011.
- [41] Gonzales, M.H.; Araujo, G.C.L.; Pelizaro, C.B.; Menezes, E.A.; Lemos, S.G.; Souza, G.B.; Nogueira, A.R.A. Coconut coir as biosorbent for Cr(VI) removal from laboratory wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 159, p. 252 – 256, 2008.
- [42] Lemos, V.A.; Santos, M.S.; Santos, E.S.; Santos, M.J.S.; dos Santos, W.N.L.; Souza, A.S.; de Jesus, D.S.; das Virgens, C.F.; Carvalho, M.S.; Oleszczuk, N.; Vale, M.G.R.; Welz, B.; Ferreira, S.L.C. Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration — A review *Spectrochimica Acta Part B*, v. 62, p. 4 – 12, 2007.
- [43] Jiménez, J.J. Determination of aminopolycarboxylic acids in river water by solid-phase extraction on activated charcoal cartridges and gas chromatography with mass spectrometric detection. Method performance characteristics and estimation of the uncertainty. *Analytica Chimica Acta*, v. 770, p. 94 – 102, 2013.
- [44] Lemos, V.A.; Baliza, P.X.; Yamaki, R.T.; Rocha, M.E.; Alves, A.P.O. Synthesis and application of a functionalized resin in on-line system for copper preconcentration and determination in foods by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 61, p. 675 – 682, 2003.
- [45] Nomngongo, P.N.; Ngila, J.C.; Msagati, T.A.A.; Moodley, B. Preconcentration of trace multi-elements in water samples using Dowex 50W-x8 and Chelex-100 resins prior to their determination using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES). *Physics and Chemistry of the Earth*. v. 66, p. 83 – 88, 2013.
- [46] Jiang, N.; Chang, X.; Zheng H.; He, Q.; Hu, Z. Selective solid-phase extraction of nickel(II) using a surface-imprinted silica gel sorbent. *Analytica Chimica Acta*, v. 577, p. 225 – 231, 2006.

- [47] Diniz, K.M.; Gorla, F.A.; Ribeiro, E.S.; do Nascimento, M.B.O.; Corrêa, R.J.; Tarley, C.R.T.; Segatelli, M.G. Preparation of  $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$  mixed oxide by sol-gel method and its application for adsorption studies and on-line preconcentration of cobalt ions from aqueous medium. *Chemical Engineering Journal*, v. 239, p. 233 – 241, 2014.
- [48] Yin, J.; Jiang, Z.; Chang, G.; Hu, B. Simultaneous on-line preconcentration and determination of trace metals in environmental samples by flow injection combined with inductively coupled plasma mass spectrometry using a nanometer-sized alumina packed micro-column. *Analytica Chimica Acta*, v. 540, p. 333 – 339, 2005.
- [49] Giakisikli, G.; Anthemidis, A.N. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 789, p. 1 – 16, 2013.
- [50] Marestoni, L.D.; Sotomayor, M.D.P.T.; Segatelli, M.G.; Sartori, L.R.; Tarley, C.R.T. Polímeros impressos com ions: fundamentos, estratégias de preparo e aplicações em química analítica. *Química Nova*, v. 36, p. 1194 – 1207, 2013.
- [51] Jal, P.K.; Patel, S.; Mishra, B.K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta*, v. 62, p. 1005 – 1028, 2004.
- [52] Pérez-Quintanilla, D.; Sánchez, A.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. Preconcentration of Zn(II) in water samples using a new hybrid SBA-15-based material. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, p. 1449 – 1458, 2009.
- [53] Pérez-Quintanilla, D.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. Mesoporous silica functionalized with 2-mercaptopyridine: synthesis, characterization and employment for Hg(II) adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 89, p. 58 – 68, 2006.
- [54] Pérez-Quintanilla, D.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. Preparation of 2-mercaptobenzothiazole-derivated mesoporous silica and removal of Hg(II) from aqueous solution. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 8, p. 214 – 222, 2006.
- [55] Pérez-Quintanilla, D.; del Hierro, I.; Carrillo-Hermosilla, F.; Fajardo, M.; Sierra, I. Adsorption of mercury ions by mercaptofuntionalized amorphous silica. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 384, p. 827 – 838, 2006.
- [56] Pérez-Quintanilla, D.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. Adsorption of cadmium(II) from aqueous media onto a mesoporous silica chemically modified with 2-mercaptopyrimidine. *Journal of Material Chemistry*, v. 16, p. 1757 – 1764, 2006.
- [57] Pérez-Quintanilla, D.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. 2-Mercaptothiazoline modified mesoporous silica for mercury removal from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*, v. 134B, p. 245 – 256, 2006.
- [58] Pérez-Quintanilla, D.; Sánchez, A.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. Functionalized HMS mesoporous silica as solid phase extractant for Pb(II) prior to

- its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Separation Science*, v. 30, p. 1556 – 1567, 2007.
- [59] Pérez-Quintanilla, D.; Sánchez, A.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. Preparation, characterization, and Zn(II) adsorption behaviour of chemically modified MCM-41 with 5-mercapto-1-methyltetrazole. *Journal of Colloids and Interface Science*, v. 313, p. 551 – 562, 2007.
- [60] Jamali, M.R.; Assadi, Y.; Shemirani, F.; Salavati-Niasari, M. Application of thiophene-2-carbaldehyde-modified mesoporous silica as a new sorbent for separation and preconcentration of palladium prior to inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination. *Talanta*, v. 71, p. 1524 – 1529, 2007.
- [61] Yang, H.; Xu, R.; Xue, X.; Li, F.; Li, G. Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its applications for heavy metal removal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 690 – 698, 2008.
- [62] Ngeontae, W.; Aeungmaitrepirom, W.; Tuntulani, T. Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II). *Talanta*, v. 71, p. 1075 – 1082, 2007.
- [63] Lima, G. de F.; Ferreira, V.S.; Godoy, N.V.; Medeiros, R.F.; Garrido, F.M.S.; Ribeiro, E.S.; Nakagaki, S.; Segatelli, M.G.; Bezerra, M.A.; Tarley, C.R.T. Study of silica-manganese oxide hybrid material as a new solid phase for on-line continuous flow enrichment of Cd(II) ions coupled to flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 109, p. 98 – 105, 2013.
- [64] Martendal, E.; Maltez, H.F.; Carasek, E.J. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples determined by selective separation and preconcentration on silica gel chemically modified with niobium (V) oxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 450 – 456, 2009.
- [65] Liu, Y.; Liang, P.; Guo, L. Nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel as sorbent for preconcentration of metal ions prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Talanta*, v. 68, p. 25 – 30, 2005.
- [66] Macarovscha, G.T.; Bortoleto, G.G.; Cadore, S. Silica modified with zirconium oxide for on-line determination of inorganic arsenic using a hydride generation-atomic absorption system, *Talanta*, v. 71, p. 1150 – 1154, 2007.
- [67] Costa, L.M.; Ribeiro, E.S.; Segatelli, M.G.; do Nascimento, D.R.; de Oliveira, F.M.; Tarley, C.R.T. Adsorption studies of Cd(II) onto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxide dispersed on silica matrix and its on-line preconcentration and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 66, p. 329 – 337, 2011.
- [68] Tarley, C.R.T.; de Ávila, T.C.; Segatelli, M.G.; de Lima, G.F.; dos Santos, G.P.; Scheeren, C.W.; Dias, S.L.P.; Ribeiro, E.S. Silica–alumina–niobia (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) matrix obtained by the sol–gel processing method: new

- material for online extraction of zinc ions. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 21, p. 1106 – 1116, 2011.
- [69] Teixeira, V.G.; Coutinho, F.M.B.; Gomes, A.S. Resinas poliméricas para separação e pré-concentração de chumbo. *Quimica Nova*, v. 27, p. 754 – 762, 2004.
- [70] Kumar, M.; Rathore, D.P.S.; Singh, A.K. Amberlite XAD-2 functionalized with *o*-aminophenol: synthesis and applications as extractant for copper(II), cobalt(II), cadmium(II), nickel(II), zinc(II) and lead(II). *Talanta*, v. 51, p. 1187 – 1196, 2000.
- [71] Çekiç, S.D.; Filik, H.; Apak, R. Use of an *o*-aminobenzoic acid-functionalized XAD-4 copolymer resin for the separation and preconcentration of heavy metal(II) ions. *Analytica Chimica Acta*, v. 505, p. 15 – 24, 2004.
- [72] Teixeira, L.S.G.; Bezerra, M.A.; Lemos, V.A.; dos Santos, H.C.; de Jesus, D.S.; Costa, A.C.S. Determination of Copper, Iron, Nickel, and Zinc in Ethanol Fuel by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using On-Line Preconcentration System. *Separation Science and Technology*, v. 40, p. 2555 – 2565, 2005.
- [73] Filik, H. Metal ion preconcentration with amberlite XAD-2 functionalized with 5-palmitoyl-8-hydroxyquinoline and its analytical applications. *Analytical letters*, v. 35, p. 881 – 894, 2002.
- [74] Karadas, C.; Turhan, O.; Kara, D. Synthesis and application of a new functionalized resin for use in an on-line solid phase extraction system for the determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, v. 141, p. 655 – 661, 2013.
- [75] Shuang, C.; Wang, M.; Zhou, Q.; Zhou, W.; Li, A. Enhanced adsorption and antifouling performance of anion-exchange resin by the effect of incorporated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for removing humic acid. *Water Research*, v. 47, p. 6406 – 6414, 2013.
- [76] Şahan, S.; Saçmacı, S.; Kartal, S.; Saçmacı, M.; Şahin, U.; Ülgen, A. 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.
- [77] Soylak, M.; Tuzen, M. Diaion SP-850 resin as a new solid phase extractor for preconcentration-separation of trace metal ions in environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, p. 1496 – 1501, 2006.
- [78] Rudner, C.; de Torres, A.G.; Pavon, J.M.C.; Rojas, F.S. On-line preconcentration of mercury by sorption on an anion-exchange resin loaded with 1,5-bis[(2-pyridyl)-3-sulphophenyl methylene] thiocarbonohydrazide and determination by cold-vapour inductively coupled plasma atomic emission. *Talanta*, v. 46, p. 1095 – 1105, 1998.
- [79] Tarley, C.R.T.; Ferreira, S.L.C.; Arruda, M.A.Z. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. *Microchemical Journal*, v. 77, p. 163 – 175, 2004.

- [80] Peternele, W.S.; Winkler-Hechenleitner, A.A.; Pineda, E.A.G. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 68, p. 95 – 100, 1999.
- [81] de Oliveira, F.M.; Somera, B.F.; Corazza, M.Z.; Yabe, M.J.S.; Segatelli, M.G.; Ribeiro, E.S.; Lima, E.C.; Dias, S.L.P.; Tarley, C.R.T. Cellulose microfiber functionalized with N,N'-bis(2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine as a solid sorbent for the fast preconcentration of Cd(II) in flow system analysis. *Talanta*, v. 85, p. 2417 – 2424, 2011.
- [82] Sitko, R.; Zawisza, B.; Malicka, E. Modification of carbon nanotubes for preconcentration, separation and determination of trace metal ions. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 37, p. 22 – 31, 2012.
- [83] Zhang, B.; Zheng, X.; Fang, H.; Lin, J. Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 784, p. 1 – 17, 2013.
- [84] Ravelo-Pérez, L.M.; Herrera-Herrera, A.V.; Hernández-Borges, J.; Rodríguez-Delgado, M.A. Carbon nanotubes: Solid-phase extraction. *Journal of Chromatography*, v. 1217, p. 2618 – 2641, 2010.
- [85] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, p. 56 – 58, 1991.
- [86] Iijima, S.; Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter. *Nature*, v. 363, p. 603 – 605, 1993.
- [87] Baughman, R.H.; Zakhidov, A.A.; de Heer, W. A. Carbon nanotubes – the route toward applications. *Science*, v. 297, p. 787 – 792, 2002.
- [88] Li, W.Z.; Xie, S.S.; Qian, L.X.; Chang, B.H.; Zou, B.S.; Zhou, W.Y.; Zhao, R.A.; Wang, G. Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes. *Science*, v. 274, p. 1701 – 1703, 1996.
- [89] Pyrzynska, K. Carbon nanostructures for separation, preconcentration and speciation of metal ions. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 29, p. 718 – 727, 2010.
- [90] Cai, Y.; Jiang, G.; Liu, J.; Zhou, Q. Multiwalled carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the determination of bisphenol a, 4-n-nonylphenol, and 4-tert-octylphenol. *Analytical Chemistry*, v. 75, p. 2517 – 2521, 2003.
- [91] Mohammadi, S.Z.; Afzali, D.; Pourtalebi, D. Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of lead, cadmium and nickel in different matrixes after solid phase extraction on modified multiwalled carbon nanotubes. *Central European Journal of Chemistry*, v. 8, p. 662 – 668, 2010.
- [92] Shampsur, T.; Mostafavi, A. Application of modified multiwalled carbon nanotubes as a sorbent for simultaneous separation and preconcentration trace amounts of Au(III) and Mn(II). *Journal of Hazardous*, v. 168, p. 1548 – 1553, 2009.

- [93] Soylak, M.; Ercan, O. Selective separation and preconcentration of copper (II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubos. *Journal of hazardous Materials*, v. 168, p. 1527 – 1531, 2009.
- [94] Vukovic, G.D.; Marinkovic, A.D.; Colic, M.; Ristic, M.D.; Aleksic, R.; Peric-Grujic, A.A.; Uskokovic, P.S. Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubos. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, p. 238 – 248, 2010.
- [95] Peña, Y.P.; Gallego, M.; Valcárcel, M. Preconcentration of copper traces on C60 – C70 fullerenes by formation of ion pairs and chelates. *Analytical Chemistry*, v. 67, p. 2524 – 2529, 1995.
- [96] Barbosa, A.F.; Segatelli, M.G.; Pereira, A.C.; Santos, A.S.; Kubota, L.T.; Luccas, P.O.; Tarley, C.R.T. Solid-phase extraction system for Pb(II) ions enrichment based on multiwall carbon nanotubes coupled on-line to flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 71, p. 1512 – 1519, 2007.
- [97] Valcarcel, M.; Simonet, B.M.; Cardenas, S.; Suárez, B. Present and future applications of carbon nanotubos to analytical science. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 382, p. 1783 – 1790, 2005.
- [98] Amais, R.S.; Ribeiro, J.S.; Segatelli, M.G.; Yoshida, I.V.P.; Luccas, P.O.; Tarley, C.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.
- [99] Peng, X.; Luan, Z.; Ding, J.; Di, Z.; Li, Y.; Tian, B. Ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes for the removal of arsenate from water. *Materials letters*, v. 59, p. 399 – 403, 2005.
- [100] Di, Z.; Ding, J.; Peng, X.; Li, Y.; Luan, Z.; Liang, J. Chromium adsorption by aligned carbon nanotubes supported ceria nanoparticles, *Chemosphere*, v. 62, p. 861 – 865, 2006.
- [101] Li, Y.; Wang, S.; Cao, D.; Zha, D.; Zhang, X.; Xu, C.; Luan, Z.; Ruan, D.; Liang, J.; Wu, D.; Wei, B. Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 350, p. 412 – 416, 2001.
- [102] Ravelo-Pérez, L.M.; Hernández-Borges, J.; Rodríguez-Delgado, M.A. Multi walled carbon nanotubes as solid phase extraction materials for the gas chromatographic determination of organophosphorus pesticides in water. *Journal of Separation Science*, v. 31, p. 3612 – 3619, 2008.
- [103] López-Feria, S.; Cárdenas, S.; Valcárcel, M. One step carbon nanotubes-based solid-phase extraction for the gas chromatographic mass spectrometry multiclass pesticide control in virgin olive oils. *Journal of Chromatography A*, v. 1216, p. 7346 – 7350, 2009.
- [104] El-Sheikh, A.H.; Sweileh, J.A.; Al-Degs, Y.S.; Insisi, A.A.; Al-Rabady, N. Critical evaluation and comparison of enrichment efficiency of multi-walled carbon

nanotubes, C18 silica and activated carbon towards some pesticides from environmental waters. *Talanta*, v. 74, p. 1675 – 1680, 2008.

- [105] Ravelo-Pérez, L.M.; Hernández-Borges, J.; Rodríguez-Delgado, M.A. Multi-walled nanotubes as efficient solid-phase extraction materials of organophosphorus pesticides from apple, grape, orange and pineapple fruit juices. *Journal of Chromatography A*, v. 1211, p. 33 – 42, 2008.
- [106] Al-Degs, Y.S.; Al-Ghouti, M.A.; El-Sheikh, A.H. Simultaneous determination of pesticides at trace levels in water using multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extractant and multivariate calibration. *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, p. 128 – 135, 2009.
- [107] Zhou, Q.; Xiao, J.; Xie, G.; Wang, W.; Ding, Y.; Bai, H. Enrichment of pyrethroid residues in environmental waters using a multiwalled carbon nanotubes cartridge, and analysis in combination with high performance liquid chromatography. *Microchimica Acta*, v. 164, p. 419 – 424, 2009.
- [108] Suárez, B.; Simonet, B.M.; Cárdenas, S.; Valcárcel, M. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in urine by combining an immobilized carboxylated carbon nanotubes minicolumn for solid-phase extraction with capillary electrophoresis-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1159, p. 203 – 207, 2007.
- [109] Zhao, H.; Wang, L.; Qiu, Y. Zhou, Z. Zhong, W. Li, X. Multiwalled carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the determination of three barbiturates in pork by ion trap gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC/MS/MS) following microwave assisted derivatization. *Analytica Chimica Acta*, v. 586, p. 399 – 406, 2007.
- [110] Suárez, B.; Santos, B.; Simonet, B.M.; Cárdenas, S.; Valcárcel, M. Solid-phase extraction-capillary electrophoresis-mass spectrometry for the determination of tetracyclines residues in surface water by using carbon nanotubes as sorbent material *Journal of Chromatography A*, v. 1175, p. 127 – 132, 2007.
- [111] Niu, H.; Cai, Y.; Shi, Y.; Wei, F.; Liu, J.; Mou, S.; Jiang, G. Evaluation of carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the extraction of cephalosporins antibiotics, sulfonamides and phenolic compounds from aqueous solution. *Analytica Chimica acta*, v. 594, p. 81 – 92, 2007.
- [112] Cruz-Vera, M.; Lucena, R.; Cárdenas, S.; Valcárcel, M. Combined use of carbon nanotubes and ionic liquid to improve the determination of antidepressants in urine samples by liquid chromatography. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 391, p. 1139 – 1145, 2008.
- [113] Cai, Y.Q.; Jiang, G.B.; Liu, J.F.; Zhou, Q.X. Multi-walled carbon nanotubes packed cartridge for the solid-phase extraction of several phthalate esters from water samples and their determination by high performance liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, v. 494, p. 149 – 156, 2003.

- [114] Niu, H.Y.; Cai, Y.Q.; Shi, Y.L.; Wei, F.S.; Liu, J.M.; Jiang, G.B. A new solid-phase extraction disk based on a sheet of single-walled carbon nanotubes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 392, p. 927 – 935, 2008.
- [115] Zhu, S.; Niu, W.; Li, H.; Han, S.; Xu, G. Single-walled carbon nanohorn as new solid-phase extraction adsorbent for determination of 4-nitrophenol in water sample. *Talanta*, v. 79, p. 1441 – 1445, 2009.
- [116] Li, Q.; Wang, X.; Yuan, D. Preparation of solid-phase microextraction fiber coated with single-walled carbon nanotubes by electrophoretic deposition and its application in extracting phenols from aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1216, p. 1305 – 1311, 2009.
- [117] Du, W.; Zhao, F.; Zeng, B. Novel multiwalled carbon nanotubes-polyaniline composite film coated platinum wire for headspace solid-phase microextraction and gas chromatographic determination of phenolic compounds. *Journal of Chromatography A*, v. 1216, p. 3751 – 3757, 2009.
- [118] Sae-Khow, O.; Mitra, S. Carbon nanotubes as the sorbent for integrating mu-solid phase extraction within the needle of a syringe *Journal of Chromatography A*, v. 1216, p. 2270 – 2274, 2009.
- [119] Zhou, Q.; Xiao, J.; Wang, W. Using multi-walled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbents to determine dichlorodiphenyltrichloroethane and its metabolites at trace level in water samples by high performance liquid chromatography with UV detection. *Journal of Chromatography A*, v. 1125, p. 152 – 158, 2006.
- [120] Biesaga, M.; Pyrzynska, K. The evaluation of carbon nanotubes as a sorbent for dicamba herbicide. *Journal of Separation Science*, v. 29, p. 2241 – 2244, 2006.
- [121] El-Sheikh, A.H.; Insisi, A.A.; Sweileh, J.A. Effect of oxidation and dimensions of multi-walled carbon nanotubes on solid phase extraction and enrichment of some pesticides from environmental waters prior to their simultaneous determination by high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1164, p. 25 – 32, 2007.
- [122] Lu, J.; Liu, J.; Wei, Y.; Jiang, K.; Fan, S.; Liu, J.; Jiang, G. Preparation of single-walled carbon nanotube fiber coating for solid-phase microextraction of organochlorine pesticides in lake water and wastewater. *Journal of Separation Science*, v. 30, p. 2138 – 2143, 2007.
- [123] Suárez, B. ; Simonet, B.M.; Cárdenas, S.; Valcárcel, M. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in urine by combining an immobilized carboxylated carbon nanotubes minicolumn for solid-phase extraction with capillary electrophoresis-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1159, p. 203 – 207, 2007.
- [124] Hudari, F.F.; Duarte, E.H.; Pereira, A.C.; Dall'Antonia, L.H.; Kubota, L.T.; Tarley, C.R.T. Voltammetric method optimized by multi-response assays for the simultaneous measurements of uric acid and acetaminophen in urine in the

presence of surfactant using MWCNT paste electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 696, p. 52 – 58, 2013.

- [125] Duarte, E.H.; Kubota, L.T.; Tarley, C.R.T. Carbon Nanotube Based Sensor for Simultaneous Determination of Acetaminophen and Ascorbic Acid Exploiting Multiple Response Optimization and Measures in the Presence of Surfactant. *Electroanalysis*, v. 24, p. 1 – 11, 2012.
- [126] Aguí, L.; Yáñez-Sedeno, P.; Pingarrón, J.M. Role of carbon nanotubes in electroanalytical chemistry: A review. *Analytical Chimica Acta*, v. 62, p. 11 – 47, 2008.
- [127] Jacobs, C.S.; Peairs, J.; Venton, B.J. Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules. *Analytica Chimica Acta*, v. 662, p. 105 – 127, 2010.
- [128] Corazza, M.Z.; Somera, B.F.; Segatelli, M.G.; Tarley, C.R.T. Grafting 3-mercaptopropyl trimethoxysilane on multi-walled carbon nanotubes surface for improving on-line cadmium(II) preconcentration from water samples. *Journal of Hazardous Materials*, v. 243, p. 326 – 333, 2012.
- [129] Kuo, C.; Lin, H. Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multi-walled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment. *Desalination*, v. 249, p. 792 – 796, 2009.
- [130] Ren, X.; Chen, C.; Nagatsu, M.; Wang, X. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 170, p. 395 – 410, 2011.
- [131] Gaspar, H.; Pereira, C.; Rebelo, S.L.H.; Pereira, M.F.R.; Figueiredo, J.L.; Freire, C. Understanding the silylation reaction of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, v. 49, p. 3441 – 3453, 2011.
- [132] Ma, P.C.; Siddiqui, N.A.; Marom, G.; Kim, J.K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites: Part A*, v. 41, p. 1345 – 1367, 2010.
- [133] Ma, P.C.; Kim, J.K.; Tang, B.Z. Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent. *Carbon*, v. 44, p. 3232 – 3238, 2006.
- [134] Hamon, M.A.; Hui, H.; Bhowmik, P. Ester-functionalized soluble single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics A: Materials science & Processing*, v. 74, p. 333 – 338, 2002.
- [135] Stephenson, J.J.; Sadana, A.K.; Higginbotham, A.L.; Tour, J.M. Highly functionalized and soluble multiwalled carbon nanotubes by reductive alkylation and arylation: the Billups reaction. *Chemistry of Materials*, v. 18, p. 4658 – 4661, 2006.
- [136] Kim, J.K., Mai, Y.W. *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*. Oxford: Elsevier, p. 1 – 100, 1998.

- [137] Velasco-Santos, C.; Martínez-Hernández, A.L.; Lozada-Cassou, M.; Alvarez-Castillo, A.; Castaño, V.M. Chemical functionalization of carbon nanotubes through an organosilane. *Nanotechnology*, v. 13, p. 495 – 498, 2002.
- [138] Kathi, J.; Rhee, K.; Lee, J.H. Effect of chemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes with 3-aminopropyltriethoxysilane on mechanical and morphological properties of epoxy nanocomposites. *Composites: Part A*, v. 40, p. 800 – 809, 2009.
- [139] Kathi, J.; Rhee, K.Y. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes using 3-aminopropyltriethoxysilane. *Journal Materials Science*, v. 43, p. 33 – 37, 2008.
- [140] Yuen S-M, Ma C-CM, Chiang C-L, Teng C-C. Morphology and properties of aminosilane grafted MWCNT/polyimide nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, v. 2008, p. 1 – 15, 2008.
- [141] Zhang F.; Xia Y.; Xu L.; Gu N. Surface modification and microstructure of single-walled carbon nanotubes for dental resin-based composites. *Journal of Biomedical Materials Research part A*, v. 86, p. 90 – 97, 2008.
- [142] Kim M, Hong J, Hong C.K, Shim S.E. Preparation of silicalayered multi-walled carbon nanotubes activated by grafting of poly(4-vinylpyridine). *Synthetic Metals*, v. 159, p. 62 – 68, 2009.
- [143] Zhou Z.; Wang S.; Lu L.; Zhang Y.; Zhang Y. Functionalization of multi-wall carbon nanotubes with silane and its reinforcement on polypropylene composites. *Composites Science Technology*, v. 68, p. 1727 – 1733, 2008.
- [144] Hemraj-Benny T.; Wong S.S. Silylation of single-walled carbon nanotubes. *Chemical of Materials*, v. 18, p. 4827 – 4839, 2006.
- [145] Chamjangali, M.A.; Farooj, T.; Bahramian, B. Application of chloromethylated polystyrene functionalized with N,N-bis(naphthylideneimino)diethylenetriamine in an on-line preconcentration system for the determination of cadmium by FAAS. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, p. 843 – 850, 2010.
- [146] Nabid, M.R.; Sedghi, R.; Bagheri, A.; Behbahani, M.; Taghizadeh, M.; Oskooie, H.A.; Heravi, M.M. Preparation and application of poly(2-amino thiophenol)/MWCNTs nanocomposite for adsorption and separation of cadmium and lead ions via solid phase extraction. *Journal of Hazardous Materials*, v. 203 – 204, p. 93 – 100, 2012.
- [147] Tobiasz, A.; Walas, S.; Hernández, A.S.; Mrowiec, H. Application of multiwall carbon nanotubes impregnated with 5-dodecylsalicylaldoxime for on-line copper preconcentration and determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 96, p. 89 – 95, 2012.
- [148] Kosa, S.A.; Al-Zhrani, G.; Salam, M.A. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chemical Engineering Journal*, v. 181 – 182, p. 159 – 168, 2012.

- [149] Nakamura, T.; Ohana, T.; Ishihara, M.; Hasegawa, M.; Koga, Y. Chemical modification of single-walled carbon nanotubes with sulfur-containing functionalities. *Diamond & Related Materials*, v. 16, p. 1091 – 1094, 2007.
- [150] Ma, P.C.; Kim, J.K.; Tang, B.Z. Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 67, p. 2965 – 2972, 2007.
- [151] Vast, L.; Philippin, G.; Destree, A.; Moreau, N.; Fonseca, A.; Nagy, J.B. Chemical functionalization by a fluorinated trichlorosilane of multi-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, v. 15, p. 781 – 785, 2004.
- [152] Yang, Z.; Pu, H.; Yin. Covalent functionalization of multiwalled carbon polyvynilimidazole. *Journal Materials Science Letters*, v. 59, p. 2838-2841, 2005.
- [153] Wang, J.; Ma, X.; Fang, G.; Pan, M.; Ye, X.; Wang, S. Preparation of iminodiacetic acid functionalized multi-walled carbon nanotubes and its application as sorbent for separation and preconcentration of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, p. 1985 – 1992, 2011.
- [154] Dai, B.; Cao, M.; Fang, G.; Liu, B.; Dong, X.; Pan, M.; Wang, S. 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.
- [155] Zang, Z.; Hu, Z.; Li, Z.; He, Q.; Chang, X. Synthesis, characterization and application of ethylenediamine-modified multiwalled carbon nanotubes for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p. 958 – 963, 2009.
- [156] Ghaedi, M.; Montazerzohori, M.; Rahimi, N.; Biysreh, M.N. Chemically modified carbon nanotubes as efficient and selective sorbent for enrichment of trace amount of some metal ions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, p. 1477 – 1482, 2013.
- [157] Zhang, J. Preparation, characterization and application of thiosemicarbazide grafted multiwalled carbon nanotubes for solid-phase extraction of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) in environmental samples. *Journal of Environmental Sciences*, v. 25, p. 2331 – 2337, 2013.
- [158] Panic, V.V.; Madzarevic, Z.P.; Volkov-Husovic, T.; Velickovic, S.J. Poly(methacrylic acid) based hydrogels as sorbents for removal of cationic dye basic yellow 28: Kinetics, equilibrium study and image analysis. *Chemical Engineering Journal*, v. 217, p. 192 – 204, 2013.
- [159] Kara, A.; Uzun, L.; Besirli, N.; Denizli, A. Poly(ethylene glycol dimethacrylate-*n*-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 106B, p. 93 – 99, 2004.
- [160] Maskin, D.D.; Nastasovic, A.S.; Milutinovic-Nikoli, A.D.; Sandic, Z.P.; Hercigonjae, R.V.; Onjia, A.E. Equilibrium and kinetics study on hexavalent

- chromium adsorption onto diethylene triamine grafted glycidyl methacrylate based copolymers. *Journal of Hazardous Materials*, v. 209 – 210, p. 99 – 110, 2012.
- [161] Tarley, C.R.T.; Sotomayor, M.D.P.T.; Kubota, L.T. Polímeros Biomiméticos em química analítica. Parte 1 : Preparo e aplicações de MIP (Molecularly imprinted polymers) em técnicas de extração e separação. *Química Nova*, v. 28, p. 1076 – 1086, 2005.
- [162] Turiel, E.; Tadeo, J.L.; Cormack, P.A.G.; Martin-Esteban, A. HPLC imprinted-stationary phase prepared by precipitation polymerization for the determination of thiabendazole in fruit. *Analyst*, v. 130, p. 1601 – 1607, 2005.
- [163] Li, J.; Zu, B.; Zhang, Y.; Guo, X.; Zhang, H. One-Pot Synthesis of Surface-Functionalized Molecularly Imprinted Polymer Microspheres by Iniferter-Induced “Living” Radical Precipitation Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 48, p. 3217 – 3228, 2010.
- [164] Beauvais, R.A.; Alexandratos, S.D. Polymer-supported reagents for the selective complexation metal ions: an overview. *Reactive & Functional Polymers*, v. 36, p. 113 – 123, 1998.
- [165] Gokmen, M.T.; Du Prez, F.E. Porous polymer particles—A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications. *Progress in Polymer Science*, v. 37, p. 365 – 405, 2012.
- [166] Uguzdogan, E.; Denkbaz, E.B.; Ozturk, E.; Tuncel, S.A.; Kabasakal, O.S. Preparation and characterization of poly(ethylene glycol methacrylate (PEGMA)-co-vinylimidazole (VI) microspheres to use in heavy metal removal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 1073 – 1080, 2009.
- [167] Uguzdogan, E.; Denkbaz, E.B.; Kabasakal, O.S. The use of poly(ethylene glycol methacrylate-co-vinylimidazole (PEGMA-co-VI) microspheres for the removal of nickel(II) and chromium(VI) ions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, p. 119 – 125, 2010.
- [168] Uzun, L.; Kara, A.; Tuzmen, N.; Karabakan, A.; Besirli, N.; Denizli, A. Synthesis and Characterization of Poly(ethylene glycol dimethacrylate-1-vinyl-1,2,4-triazole) Copolymer Beads for Heavy-Metal Removal. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102, p. 4276 – 4283, 2006.
- [169] Li, W.; Zhao, H.; Teasdale, P.R.; John, R. Preparation and characterisation of a poly(acrylamidoglycolic acid-coacrylamide) hydrogel for selective binding of  $\text{Cu}^{2+}$  and application to diffusive gradients in thin films measurements. *Polymer*, v. 43, p. 4803 – 4809, 2002.
- [170] Kara, A.; Osman, B.; Yavuz, H.; Besirli, N.; Denizli, A. Immobilization of  $\alpha$ -amylase on  $\text{Cu}^{2+}$  chelated poly(ethylene glycol dimethacrylate-n-vinyl imidazole) matrix via adsorption. *Reactive & Functional Polymers*, v. 62, p. 61 – 68, 2005.

- [171] Ferreira, S.L.C.; dos Santos, W.N.L.; Bezerra, M.A.; Lemos, V.A; Bosque-Sendra, J.M. Use of factorial design and Doehlert matrix for multivariate optimisation of an on-line preconcentration system for lead determination by flame atomic absorption spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 375, p. 443 – 449, 2003.
- [172] Ferreira, S.L.C.; Bezerra, M.A.; dos Santos, W.N.L.; Neto, B.B. Application of Doehlert designs for optimisation of an on-line preconcentration system for copper determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 61, p. 295 – 303, 2003.
- [173] Teófilo, R.F.; Ferreira, M.M.C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, v. 29, p. 338 – 350, 2006.
- [174] Ferreira, S.L.C.; Bruns, R.E.; Ferreira, H.S.; Matos, G.D.; David, J.M.; Brandão, G.C.; da Silva, E.G.P.; Portugal, L.A.; dos Reis, P.S.; Souza, A.S.; dos Santos, W.N.L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*, v. 597, p. 179 – 186, 2007.
- [175] Derringer, G.; Suich, R. Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of Quality Technology*, v. 12, p. 214 – 219, 1980.
- [176] Neto, B.B.; Scarminio, I.S.; Bruns, R.E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4 edição – Porto Alegre: Bookman, 2010.

## **CAPITULO 1**

### **FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO (MWCNT) COM 3-MERCAPTOPROPIL TRIMETOXISILANO VISANDO DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO ON-LINE DE Cd(II)**

## 1 INTRODUÇÃO

O cádmio (Cd), metal cinza prateado, ocorre naturalmente na crosta terrestre como estruturas combinadas com outros elementos como oxigênio, cloro e enxofre. Este elemento foi descoberto em 1817, na Alemanha, por F. Stromeyer e em 1850 o sulfeto de cádmio (CdS) foi usado como pigmento nas tintas amarelas de Vicent Van Gogh. Porém suas primeiras aplicações industriais datam no final do século XIX e início do século 20, sendo amplamente utilizados em indústrias de baterias, pigmentos, revestimentos metálicos e plásticos[1].

O Cd é um elemento não essencial à vida humana e extremamente tóxico para animais, plantas e seres humanos e mesmo em baixas concentrações pode se acumular em diversos órgãos. A contaminação por Cd está associada à deposição atmosférica, à liberação de subprodutos das atividades de mineração, aplicação de fertilizantes e lodos de esgotos contaminados que levam à contaminação de solos agricultáveis, potencializando a contaminação dos alimentos[1,2].

A intoxicação por este elemento nos seres humanos ocorre principalmente pela ingestão dos alimentos contaminados e pela exposição à fumaça de cigarro, sendo acumulado preferencialmente nos rins e no fígado por longo período de tempo, entre 20 e 30 anos [2-7]. Entre os efeitos adversos que o cádmio pode causar nos seres humanos, destacam-se danos no sistema nervoso central, lesões no sistema imunológico, infertilidade, doenças cardíacas coronárias, além de ser considerado um elemento cancerígeno pela agência internacional de pesquisas em câncer (IARC,1993) [3,8,9].

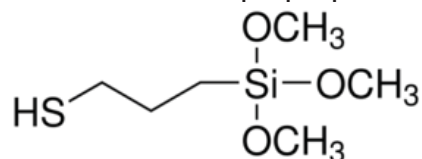
Embora o cádmio esteja presente na maioria dos alimentos, suas concentrações variam de acordo com o tipo de alimento e com o nível de contaminação ambiental. Dessa forma, grande importância tem sido dada ao monitoramento desse metal em amostras de água, uma vez que os níveis máximos permitidos estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA) [10] é de  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  em água potável enquanto que pela Resolução n. 357 e pela Resolução n. 430 do CONAMA [11,12], os níveis máximos de Cd permitidos em água potável e efluentes lançados em corpos aquáticos são de  $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS, do inglês, *World Health Organization – WHO*) e a Organização da Alimentação e Agricultura (FAO, do inglês, *Food and Agriculture Organization*) [13], em amostras de alimentos,

a ingestão diária permitida de cádmio pode variar de 1,0 a 1,2  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Com base nisso e considerando que a contaminação por Cd ocorre mesmo em níveis traços, se faz necessário o desenvolvimento de técnicas analíticas sensíveis e seletivas para determinação de Cd em diferentes amostras alimentícias e ambientais.

## 2 OBJETIVO GERAL

O presente estudo teve como objetivo investigar o desempenho de nanotubos de carbono funcionalizados com 3-mercaptopropil trimetoxisilano (Figura 1.1) na pré-concentração de íons Cd(II) usando sistema FIA acoplado ao FAAS.

**Figura 1.1** - Estrutura do organosilano 3-mercaptopropil trimetoxisilano.



### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Modificar a superfície dos nanotubos de carbono com reagente modificador bifuncional - 3-mercaptopropil trimetóxisilano;
- ✓ Caracterizar o material sorvente por meio de análise de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e avaliação do desempenho sortivo e seletivo do nanotubo modificado (MWCNT – 3-MP) para pré-concentração de Cd(II);
- ✓ Desenvolverum método de préconcentração empregando extração em fase sólida utilizando espectrometria de absorção atômica em chama como técnica de quantificação;
- ✓ Aplicaranálise multivariada na otimização do método visando maximizar as respostas analíticas;
- ✓ Determinaras figuras de mérito (fator de enriquecimento, limite de detecção e quantificação, exatidão, precisão e faixa linear) para o método proposto;
- ✓ Avaliara aplicabilidade do método desenvolvido em amostras reais e a precisão do método utilizando uma técnica de referência – GF AAS;
- ✓

### 3 EXPERIMENTAL

#### 3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as soluções utilizadas neste estudo foram preparadas com água purificada proveniente de um sistema Milli-Q (Millipore®, Bedford, MA, USA), resistividade 18,2 MΩ cm e todos os reagentes utilizados foram de grau analítico PA. Para evitar contaminação, as vidrarias foram mantidas em banho de ácido nítrico 10% (v/v) por 24 h. As soluções de trabalho de 50 µg L<sup>-1</sup> de Cd(II) foram preparadas a partir de diluições de uma solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Merck, Darmstadt, Germany). As soluções de tampão borato e fosfato (Merck) foram preparados a partir de seus respectivos sais enquanto o tampão Tris-HCl foi adquirido pela Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). As soluções de íons metálicos [Pb(II), Zn(II), As(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Sb(III), Fe(III), Mg(II), Ba(II) e Ca(II)] usadas no estudo de interferentes foram preparadas a partir dos respectivos sais e do padrão NIST. Na etapa de oxidação do nanotubo de carbono, foram utilizados ácido nítrico HNO<sub>3</sub> 65% (Sigma-Aldrich) e ácido sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pureza 95 – 99%, Biotec) e na funcionalização da superfície do MWCNT foi utilizado etanol (Panreac) enquanto o reagente 3-mercaptopropil trimetoxisilano foi adquirido da Sigma Aldrich. O pH das soluções de trabalho foram ajustados com o auxílio de soluções de NaOH (Merck) e HNO<sub>3</sub> (FMaia) 0,1 mol L<sup>-1</sup>. As amostras de cigarro e material certificado (NIST SRM 1573a – Folha da planta de Tomate) foram digeridas usando HNO<sub>3</sub> 65% e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, (Sigma-Aldrich). Para as amostras de cigarro, apenas o fumo foram utilizados. Os nanotubos de carbono (pureza 95%, diâmetro 10 - 40 nm, comprimento de 5 - 20 m) foram fornecidos pela CNT Co., Ltd. (Yeonsu-Gu, Incheon, South Korea).

#### 3.2 INSTRUMENTAÇÃO

A determinação de Cd foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica com chama (Shimadzu AA -7000, Tóquio, Japão) equipado com lâmpada de cátodo oco e uma lâmpada de deutério para correção de fundo. A lâmpada de cátodo oco de cádmio foi operada em corrente de 8,0 mA e comprimento de onda de 228,8 nm. A chama foi composta por uma mistura de acetileno e ar, operando em uma vazão de 1,8 L min<sup>-1</sup> e 10,0 L min<sup>-1</sup>,

respectivamente. Um espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite (Shimadzu AA 6601) foi utilizado na etapa de validação do método proposto e operado de acordo com as recomendações do fabricante.

O sistema de pré-concentração foi construído utilizando uma bomba peristáltica ISMATEC, IPC (modelo ISMATEC IPC-08, Suíça), equipada com tubos de Tygon para propulsionar as amostras e os reagentes. Nas etapas de pré-concentração e eluição foi utilizado um injetor de acrílico para suportar uma coluna de polietileno e acoplar o sistema ao FAAS. O pH da amostra foi ajustado em um pHmetro Metrohm 826 mobile (Herisau, Switzerland). Os grupos funcionais que confirmam a modificação da superfície do MWCNT foram identificados por espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier usando um espectrofotômetro - Shimadzu 8300. Os experimentos foram realizados usando pastilhas de KBr para preparar as amostras e a faixa espectral variou de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

A caracterização morfológica dos materiais foi realizada por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Quanta-200 (Philips-FEI) equipado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizado na identificação semiquantitativa elementar. Para essa análise as amostras foram dispersas em uma fita dupla face e revestidas com fina camada de ouro (30 nm) usando o equipamento Bal-Tec SCD Sputter Coater (New York, EUA). As amostras de cigarro e material certificado foram decompostas em sistema fechado utilizando um forno microondas Anton Paar – Multiwave 3000 com o programa de aquecimento [14] apresentado na Tabela 1.1.

**Tabela 1.1** - Programa de aquecimento do forno microondas para digestão das amostras sólidas.

Etapa	Potência Inicial (W)	Potência Final (W)	Tempo (min)
1	100	800	3
2	800	800	5
3	1000	1000	2
4	0	0	8

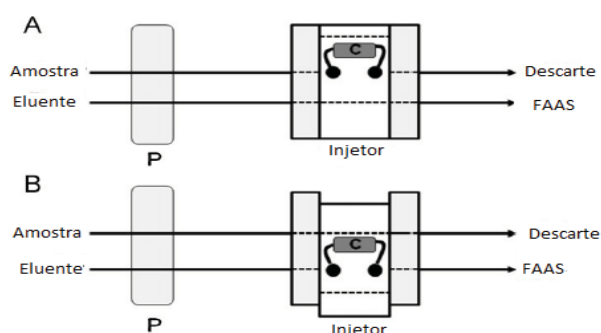
### 3.3 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO MULTIPAREDE COM 3-MPTMS

Antes da etapa de funcionalização, 300 mg de MWCNT *in natura* foram oxidados com 40 mL da mistura  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  (v/v 3:1) durante 2 h sob refluxo a  $65^\circ\text{C}$  [15]. Em seguida, o material foi lavado e centrifugado com água até pH neutro para retirar o excesso de ácido e seco a  $100^\circ\text{C}$ . Posteriormente, aproximadamente 150 mg do MWCNT oxidado (o-MWCNT) foi disperso em 80 mL de etanol e mantido em banho de ultrassom por 30 minutos. Após dispersão do o-MWCNT, 300  $\mu\text{L}$  do reagente modificador 3-MPTMS (3-mercaptopropil trimetóxisilano) foi adicionado e mantido sob-refluxo por 3 h a  $65^\circ\text{C}$ . O material resultante foi seco em estufa a  $50^\circ\text{C}$  durante 12 horas [16].

### 3.4 SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM LINHA ACOPLADO AO FAAS PARA DETERMINAÇÃO DE Cd(II)

O sistema de pré-concentração on-line em linha única (Figura 1.2) foi construído percolando 20,0 mL de soluções tamponadas (tampão fosfato 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ) a pH 7,5 contendo 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Cd(II) por meio de uma mini-coluna (2,0 cm de comprimento x 1,0 cm de diâmetro) contendo 70 mg do MWCNT 3 – MP a uma vazão de 6,0  $\text{mL min}^{-1}$ . Em cada extremidade da minicoluna tecidos de algodão foram colocados para evitar a perda do sorvente durante as etapas de pré-concentração e eluição. Após etapa de pré-concentração, o injetor é comutado manualmente para o modo eluição e os íons Cd(II) retidos na minicoluna são desorvidos com HCl 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  a uma vazão de 4,0  $\text{mL min}^{-1}$  e detectados no FAAS. O valor médio das absorvâncias (altura de pico) de três replicatas foi utilizado como sinal analítico nas análises.

**Figura 1.2** - Sistema de pré-concentração em fluxo para pré-concentração de Cd(II)(a) etapa de pré-concentração (b) etapa de eluição. P = bomba peristáltica, C = minicoluna empacotado com MWCNT 3 – MP.



### 3.5 PREPARO DE AMOSTRAS

Para avaliar a exatidão do método proposto, materiais de referência certificados - SRM 1573a (Folha da planta de tomate) e água certificada NIST SRM 1643e ("Trace elements in natural waters") foram analisados. Para a digestão ácida do SRM 1573a, inicialmente 328 mg foram misturados com 10,0 mL de HNO<sub>3</sub> (65%) e 4,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) e deixados em repouso por 12 h. Após este período de pré-digestão, a amostra foi submetida ao procedimento de digestão em forno microondas de acordo com o programa de aquecimento citado no item 3.2. Em seguida, as amostras foram quantitativamente transferidas para um bequer e aquecidas em uma chapa de aquecimento até próximo à secura. Após serem resfriadas a temperatura ambiente, tamponou-se as amostras com Tris-HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,5). A amostra de cigarro foi preparada da mesma forma, porém usando uma massa de 500 mg. Testes de adição e recuperação foram realizados usando diferentes amostras de água. Amostras de água mineral foram adquiridas em um supermercado local enquanto a água de torneira foi coletada no Campus da Universidade Estadual de Londrina. A água sintética do mar foi preparada com as seguintes concentrações dos sais: 27,9 g L<sup>-1</sup> de NaCl, 14,0 g L<sup>-1</sup> de KCl, 2,8 g L<sup>-1</sup> de MgCl<sub>2</sub>, 0,5 g L<sup>-1</sup> de NaBr, e 2,0 g L<sup>-1</sup> de MgSO<sub>4</sub> [17].

### 3.6 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE SORÇÃO DO MWCNT 3 – MP SOB CONDIÇÕES DINÂMICAS

A determinação da capacidade de sorção de uma colunafrente a um determinado analito sob condições dinâmicas depende da cinética envolvida no processo de sorção e está diretamente relacionado ao tamanho da coluna, tamanho da partícula e vazão de pré-concentração. Para determinar a capacidade máxima de sorção, uma curva de ruptura foi construída, sob as mesmas condições do sistema de pré-concentração em fluxo, percolando sucessivamente alíquotas de 0,5 mL da solução de 1,0 mg L<sup>-1</sup> de Cd(II) nas condições otimizadas (tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> e pH 7,5) através de uma minicoluna recheada com 70 mg de MWCNT 3 – MP. Para cada alíquota percolada, a quantidade de Cd(II) retido no material foi calculada pela Equação (1.1) e determinada por FAAS.

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1.1)$$

Onde Q é a quantidade de Cd(II) adsorvido no material (mg g<sup>-1</sup>), V é o volume de solução percolado pelo MWCNT 3 – MP em L e m é a massa de adsorvente (g), C<sub>0</sub> é a concentração inicial de Cd(II) e C é a concentração de Cd(II) no efluente da coluna. As alíquotas de solução de Cd(II) foram percoladas visando obtenção do volume de ruptura, bem como a saturação da coluna. Dessa forma, conhecendo o volume de ruptura foi possível determinar a quantidade em massa de analito que é retido quantitativamente na coluna, enquanto a saturação da coluna pode ser observada quando C<sub>0</sub> se iguala a C.

### 3.7 ESTRATÉGIA DE OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

A análise multivariada, como os planejamentos fatoriais completos ou fracionários, tem sido comumente aplicados na otimização de métodos analíticos. No presente estudo, um planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup> foi utilizado para otimizar os fatores que desempenham importante papel no sistema de pré-concentração em linha. Entre eles, incluem o pH da amostra, concentração do

tampão (CT), vazão de pré-concentração (VP) e concentração do eluente (CE). Assim como os fatores, seus níveis foram previamente determinados com base na literatura e pesquisas realizadas anteriormente pelo nosso grupo.

Dessa forma, a partir dos resultados da matriz de planejamento, obtidos como valores de absorvância, o diagrama de Pareto [18] foi construído visando encontrar os fatores que afetam significativamente o sistema em estudo, bem como as condições ótimas para experimentos futuros.

### 3.8 ESTUDO DE ÍONS INTERFERENTES

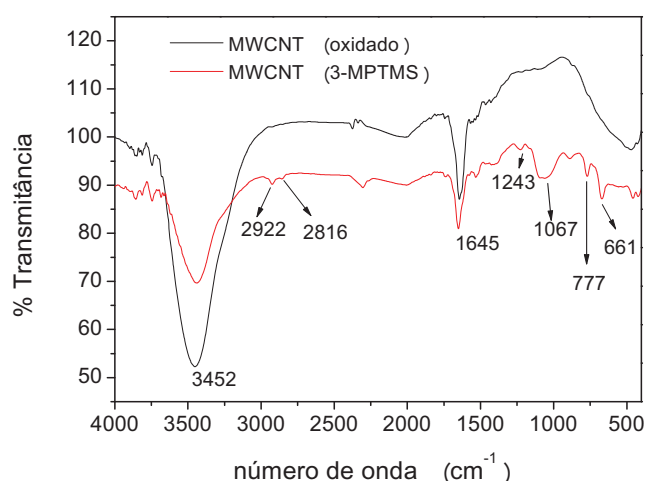
A influência de íons concomitantes na pré-concentração de Cd(II) foi verificada após comparação do sinal analítico de soluções contendo apenas Cd(II) com soluções contendo possíveis interferentes comumente encontrados nas amostras analisadas. O estudo foi realizado pré-concentrando 20 mL de soluções binárias contendo  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cd(II) e íons concomitantes como Pb(II), Zn(II), As(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Sb(III), Fe(III), Mg(II), Ba(II) e Ca(II) nas proporções 1:1, 1:10, 1:40, 1:50, 1:100 e 1:200 (m/m). O limite tolerável de recuperação do sinal analítico na determinação de Cd(II) foi de 10% em relação à resposta analítica obtida .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MWCNT 3 - MP

A presença de grupos funcionais que identificam a modificação na superfície do MWCNT foi confirmada pela espectroscopia de infravermelho, Figura 1.3. Os estiramentos simétricos e assimétricos  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  e  $\nu_s(\text{CH}_2)$  podem ser observados em 2922 e 2816  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, enquanto a banda em 1645  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída às vibrações dos estiramentos de C=O ou O-H [19,20]. O pico em 3452  $\text{cm}^{-1}$  representa as vibrações do estiramento O-H na superfície do MWCNT e uma diminuição em sua intensidade pode ser observada no MWCNT 3 - MP decorrente à modificação dos grupos OH pelo reagente modificador 3 - MPTMS. O pico em 1243  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído à vibração do estiramento C-O no material modificado. A presença dos picos 777 e 661  $\text{cm}^{-1}$ , observados somente no MWCNT 3 - MP são característicos do estiramento Si-O, enquanto o pico em 1067  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído à vibração do estiramento Si-O-Si característico do 3-MPTMS hidrolisado[19].

**Figura 1.3** – Espectros de infravermelhos do MWCNT (oxidado) e MWCNT funcionalizado (3 - MPTMS).

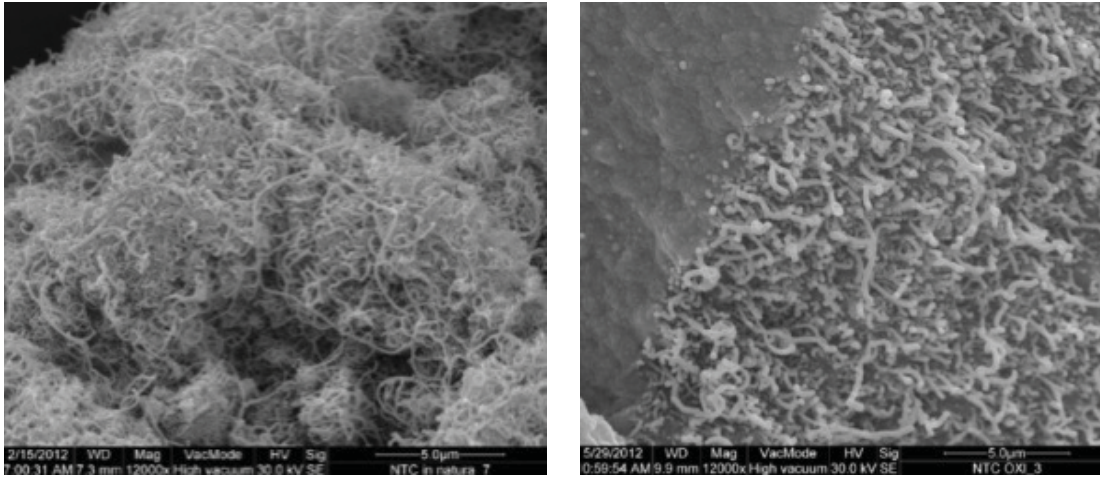


Com base nas imagens de micrografia eletrônica de varredura (MEV), Figura 1.4, pode-se observar um aumento no grau de agregação dos MWCNT após o processo de oxidação e funcionalização. Um menor grau de

agregação pode ser observado para MWCNT *in natura*, uma vez que as forças hidrofóbicas (interações  $\pi - \pi$ ) entre os nanotubos prevalecem, enquanto no MWCNT funcionalizado, as forças intramoleculares como as ligações de hidrogênio decorrentes dos grupos hidroxila, carbonila, carboxila e grupo tiol (3-MPTMS) são responsáveis pelo elevado grau de agregação no material. Além disso, os grupos trimetóxi do reagente modificador podem estar ligados entre si promovendo um aumento na rugosidade do material. Dessa forma, a inserção de grupos funcionais na matriz do nanotubos de carbono pode ser confirmada pelo aumento na rugosidade, o que facilita o transporte em massa de Cd(II) no MWCNT 3 - MP [21]. As micrografias apresentadas na Figura 1.4 para MWCNT *in natura*, oxidado e funcionalizado estão na escala de 5,0  $\mu\text{m}$ .

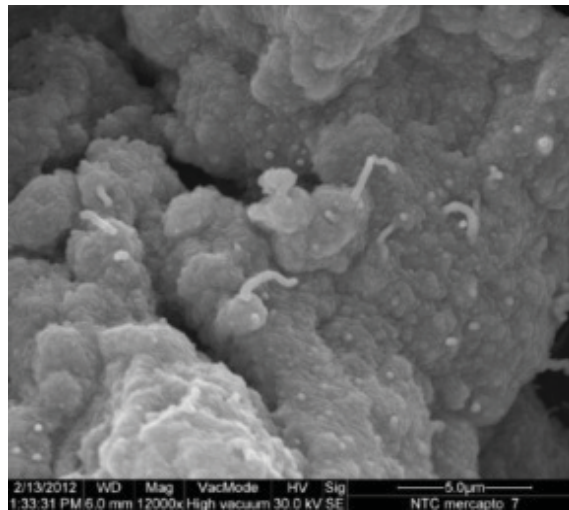
O espectro de energia dispersiva (EDS) também foi realizado a fim de obter informação a respeito da dispersão dos átomos de S e Si na superfície do material. Como pode ser visto na Figura 1.5, a distribuição dos átomos de Si e S na superfície do MWCNT mostrou-se bastante homogênea e uniforme (sem qualquer fase de segregação e agregados) devido às ligações covalentes do 3-MPTMS com os grupos hidroxilas e carboxílicos gerados na superfície do MWCNT após tratamento ácido. Dessa forma pode-se dizer que uma distribuição uniforme dos átomos citados é uma importante característica para aplicação desse material como novo sorvente para íons metálicos em procedimentos de preconcentração.

**Figura 1.4** - Imagens de MEV do MWCNT com ampliação de 12000: a) *in natura* b) oxidado e c) funcionalizado.



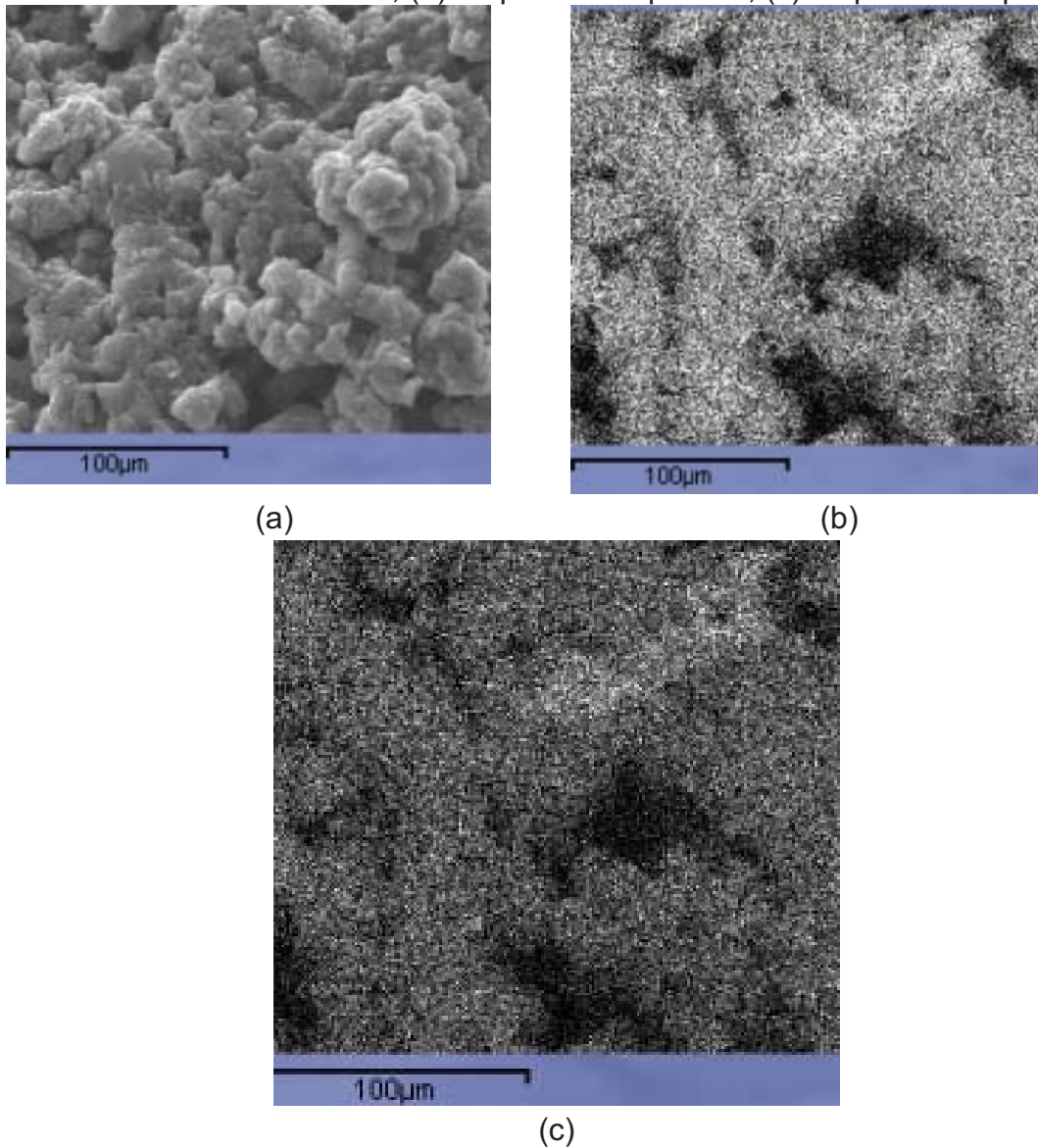
(a)

(b)



(c)

**Figura 1.5** - Imagens de MED e mapeamento de EDS. (a) MEV do MWCNT funcionalizado, (b) Mapeamento para Si, (c) Mapeamento para S.



Com base na porcentagem de concentração dos átomos de C, O, S e Si, obtidas pelos espectros de EDS, foram realizados cálculos estequiométricos que conferem uma porcentagem molar inicial de 47,67 mmol de C, 11,92 mmol de O, 3,8 mmol de S e 4,00 mmol de Si, confirmando a eficiência no processo de funcionalização do MWCNT.

#### 4.2 USO DE PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO NA OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO

Para otimização do método proposto de pré-concentração on-line de Cd(II) em MWCNT 3 - MP foi utilizado um planejamento fatorial completo de dois níveis  $2^4$ , compreendendo 16 experimentos realizados em duplicata, cujo ordem dos ensaios foi realizada de maneira aleatória para eliminar os possíveis erros sistemáticos. Os níveis das variáveis foram selecionados com base em experimentos anteriores e de acordo com a literatura. A Tabela 1.2 mostra os níveis estudados em cada fator no planejamento  $2^4$ , juntamente com os resultados (valor de absorvância) da matriz experimental. Todos os experimentos do planejamento fatorial foram realizados em duplicata.

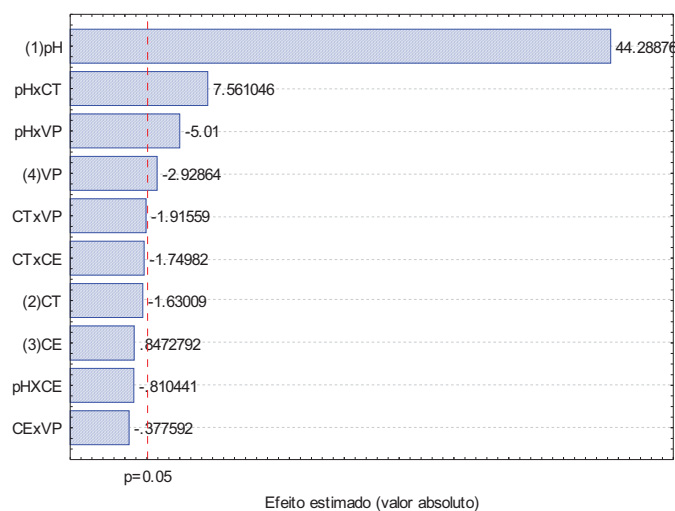
**Tabela 1.2** - Fatores, níveis e respostas analíticas (absorvância e eficiência de sensibilidade) obtidas pelo planejamento fatorial completo  $2^4$ .

Fatores					níveis	
					menor (-)	maior (+)
pH da amostra (1)					4,0 <sup>a</sup>	6,5 <sup>b</sup>
Concentração do tampão (CT) (mol L <sup>-1</sup> ) (2)					0,01	0,1
Concentração do eluente (HCl) (CE) (mol L <sup>-1</sup> ) (3)					0,5	1,0
Vazão de preconcentração (VP) (mL min <sup>-1</sup> ) (4)					2,0	6,0
					Absorvância (altura de pico)	Eficiência de sensibilidade (ES)
ensaios	pH	CT	CE	VP		
1	-	-	-	-	0,151/0,157	0,0151/0,0157
2	+	-	-	-	0,623/0,700	0,0623/0,0700
3	-	+	-	-	0,036/0,035	0,0036/0,0035
4	+	+	-	-	0,824/0,778	0,0824/0,0778
5	-	-	+	-	0,126/0,121	0,0126/0,0121
6	+	-	+	-	0,745/0,732	0,0745/0,0732
7	-	+	+	-	0,035/0,033	0,0035/0,0033
8	+	+	+	-	0,832/0,813	0,0832/0,0813
9	-	-	-	+	0,129/0,125	0,0387/0,0416
10	+	-	-	+	0,610/0,662	0,1831/0,1988
11	-	+	-	+	0,044/0,040	0,0132/0,0120
12	+	+	-	+	0,740/0,675	0,2222/0,2027
13	-	-	+	+	0,248/0,249	0,0744/0,0747
14	+	-	+	+	0,589/0,631	0,1768/0,1894
15	-	+	+	+	0,042/0,043	0,0126/0,0129
16	+	+	+	+	0,663/0,613	0,1990/0,1840

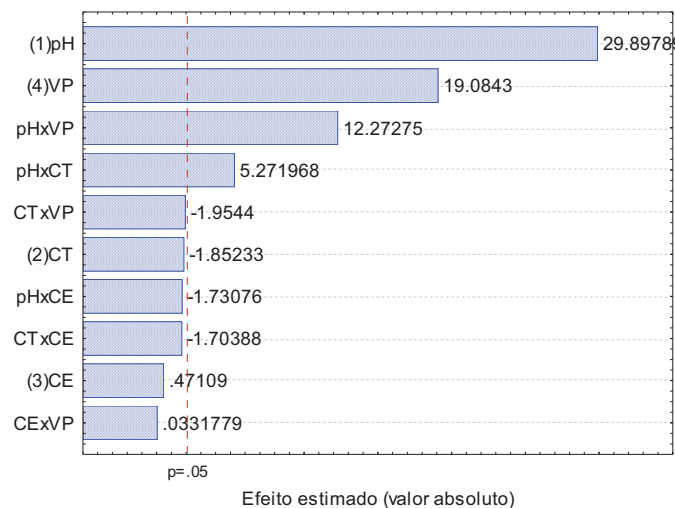
<sup>a</sup> tampão ácido acético/acetate /<sup>b</sup>tampão fosfato.

Todos os experimentos foram realizados percolando 20 mL de amostra, contendo  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cd(II) pela minicoluna. Os dados experimentais foram analisados no software STATISTICA e o valor de absorvância e a eficiência de sensibilidade (razão entre o valor de absorvância e o tempo requerido, em minutos, na etapa de pré-concentração) foram usados como resposta do planejamento (Figura 1.6).

**Figura 1.6** - Diagrama de Pareto dos efeitos principais e suas interações quando analisados (a) pela absorvância – altura de pico e (b) pela eficiência de sensibilidade.



(a)



(b)

Com base no diagrama de Pareto analisado pelo eficiência de sensibilidade, o efeito positivo estimado para pH (29,89) indica que com o aumento do valor de pH dentro do domínio experimental (4,0 – 6,5) aumenta a retenção de

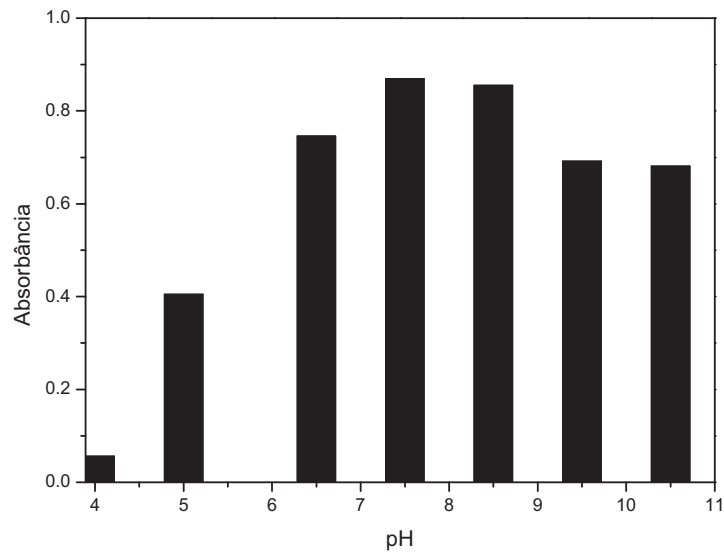
Cd(II) na superfície do MWCNT 3 – MP. O segundo fator mais relevante foi a vazão de pré-concentração (VP), com efeito positivo (19,08), revelando que a resposta analítica, neste caso eficiência de sensibilidade, é aumentada por conta do menor tempo empregado na etapa de pré-concentração e, como consequência, maior frequência analítica. Por outro lado e, como esperado, se considerarmos a absorvância como resposta (Figura 1.6a), um efeito negativo (-2,928) é observado para a vazão de pré-concentração, sugerindo que a taxa de sorção de Cd(II) é menor quando se emprega vazões maiores ( $6,0 \text{ mL min}^{-1}$ ). Sendo assim, estabelecendo um compromisso entre sensibilidade e frequência analítica, a vazão de  $6,0 \text{ mL min}^{-1}$  foi escolhida para os próximos experimentos. Em relação ao fator concentração do tampão (CT), o efeito não foi significativo. Porém, a interação pH x CT apresentou efeito positivo (5,27), o que demonstra que a concentração maior ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) de tampão é necessária para manter o pH da amostra e, por conseguinte, garantir maior taxa de sorção de Cd(II) no material.

A interação pH x VP apresentou efeito positivo (12,27) quando a eficiência de sensibilidade foi aplicada, mostrando que aumento simultâneo nos níveis das variáveis promove um aumento nas respostas analíticas. Por fim, a concentração do eluente (CE) não foi estatisticamente significativa dentro do domínio experimental. Contudo, HCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  foi escolhido como eluente para garantir dessorção quantitativa de Cd(II) a partir da mini-coluna quando vários ciclos de pré-concentração fossem realizados com concentrações mais elevadas.

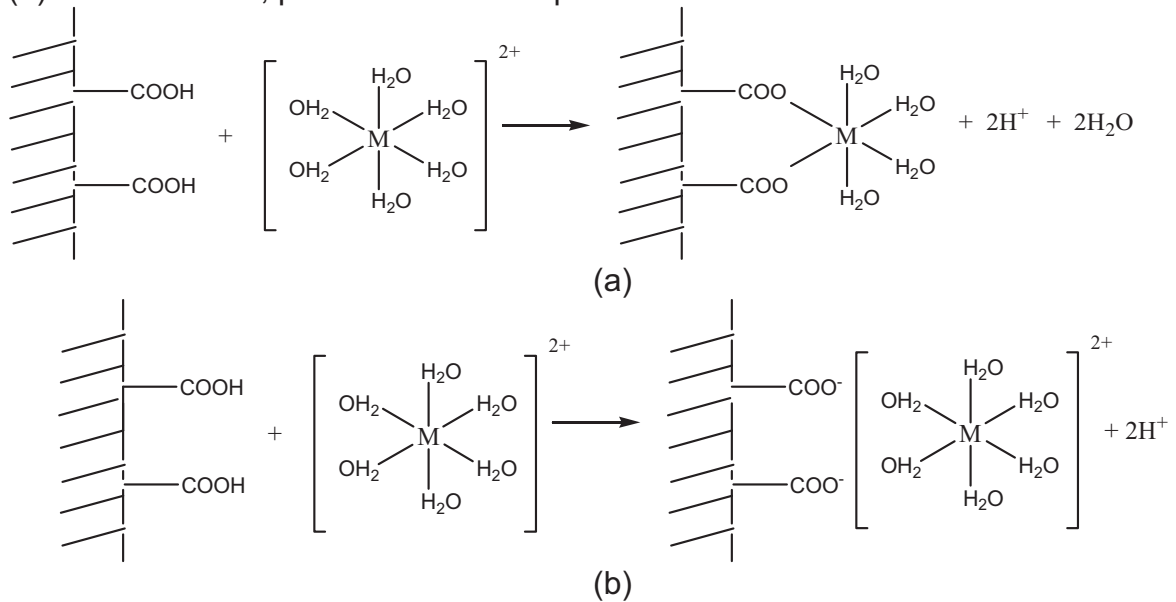
Tendo em vista que os níveis dos fatores VP, CT e CE foram fixados em  $6,0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, a otimização final do pH foi realizada de forma univariada na faixa de (4,0 – 10,0) usando diferentes tipos de tampão (borato, fosfato e tris-HCl). Como pode ser visto na Figura 1.7, a sorção de Cd(II) na superfície do MWCNT 3 – MP mostrou-se altamente dependente do valor de pH, uma vez que as espécies de cádmio presentes em amostras de água estão na forma  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$  e na forma de complexos  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Em pH maiores que 7,0, o grupo tiol do 3 – MPTMS encontra-se desprotonado favorecendo a ligação entre o íon metálico e o átomo enxofre, através da formação de complexos de esfera interna ou externa. O mecanismo de formação desses complexos para cátion divalente está representado pela Figura 1.8a e 1.8b [22,23]. Assim, foi possível notar que maior sorção de íons Cd(II) foi observada em pH 7,5 e tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e esta condição foi escolhida como ótima. Em valores de pH

maiores que 8,5 há uma diminuição na sorção de íons Cd(II) na superfície do MWCNT 3 – MP decorrente à precipitação dos íons Cd(II) em solução.

**Figura 1.7** - Efeito do pH, na presença de tampão fosfato, na pré-concentração de Cd(II) na mini-coluna de MWCNT 3 – MP.



**Figura 1.8** Mecanismo de formação de complexos metálicos de (a) esfera interna e (b) esfera externa, para cátion hexa-aquo divalente.



### 4.3 ESTUDO DE INTERFERENTES

O efeito dos possíveis íons interferentes na preconcentração de Cd(II) foi investigado para avaliar a seletividade de MWCNT 3 – MP. A seletividade é um importante parâmetro a ser investigado nos processos sortivos, pois depende da natureza dos grupos funcionais, seletivos a espécie de interesse, na superfície do material e da interação entre os íons metálicos e o sorvente.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1.3, pode-se inferir que os íons Ca(II), Mg(II), Ba(II), estudados até concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>, e os íons Cu(II), Zn(II), As(III), Ni(II), Co(II) e Fe(III), estudados até 5 mg L<sup>-1</sup> não interferiram na sorção de cádmio no MWCNT 3 – MP. Com base nesse resultado, pode-se observar que o método proposto mostra-se tolerante à presença de outros íons mesmo em elevadas concentrações, permitindo assim análises em amostras de água natural sem efeito de matriz. A interferência de íons Pb(II) e Sb(III), em elevadas proporções (1:40, 1:50, 1:100 e 1:200), é esperada uma vez que estes elementos são classificados como ácidos de fronteira, de acordo com a Teoria de Pearson [24], capazes de se ligar com o átomo de enxofre, classificado como base mole. Em relação a estes elementos, a preconcentração livre de interferências mensuráveis pode ser atribuída à elevada capacidade de sorção dos MWCNT funcionalizados com o grupo 3-mercaptopropilsilano do reagente modificador.

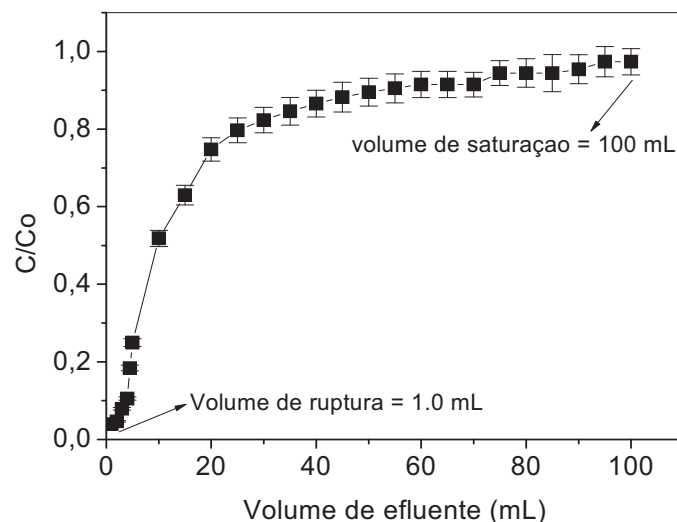
**Tabela 1.3** - Efeito de íons interferentes na preconcentração de uma solução de 50 µg L<sup>-1</sup> Cd(II)

Interferentes	Proporção (m/m)					
	1:1	1:10	1:40	1:50	1:100	1:200
	% Recuperação					
Pb(II)	92,3	96,7	109,8	---	---	---
Zn(II)	104,4	103,6	---	102,2	101,05	---
As(III)	100,3	100,1	---	104,1	108,4	---
Ni(II)	101,9	108,5	---	90,7	102,7	---
Co(II)	90,6	108,4	---	93,8	106,02	---
Cu(II)	104,9	90,5	---	91,8	99,8	---
Sb(III)	96,4	84,1	---	78,3	---	---
Fe(III)	92,5	97,9	---	110,7	96,5	---
Mg(II)	---	---	---	101,88	---	93,23
Ba(II)	---	---	---	96	---	91,8
Ca(II)	---	---	---	109,8	---	91,5

#### 4.4 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE SORÇÃO DO MWCNT 3 – MP SOB CONDIÇÕES DINÂMICAS

A determinação de Cd(II) que pode ser sorvida quantitativamente na mini-coluna de MWCNT 3 – MP é um importante parâmetro para avaliar o volume e a concentração da amostra que pode ser percolada pela mini-coluna sem perdas da eficiência sortiva. Para isto, uma curva de exaustão é obtida e um gráfico de  $C/C_0$  vs volume de efluente é construído onde  $C_0$  é a concentração de Cd(II) inicial e  $C$  é a concentração de Cd(II) no efluente da mini-coluna. Como pode ser visto (Figura 1.9), o volume de ruptura da mini-coluna foi obtido percolando 1,0 mL da solução de Cd(II)  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , representado pelo aumento da razão  $C/C_0$  (0,03988). Neste volume, 0,014 mg de Cd(II) é retida por grama de sorvente, o que corresponde a uma taxa de sorção 97,14%. Após percolados 100 mL da solução de Cd(II)  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , os sítios de sorção do MWNTC funcionalizado com 3-MP são saturados ( $C/C_0 \cong 1,0$ ), refletindo em um valor de capacidade máxima de sorção de  $0,469 \text{ mg g}^{-1}$ . Com base no resultado do volume de ruptura, pode-se inferir que a quantidade de Cd(II) sorvida no material, quando em concentração de  $60 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  (último ponto da curva analítica), foi de  $0,017 \text{ mg de Cd(II)/g de sorvente}$ , o que representa uma sorção de aproximadamente 83%.

**Figura 1.9** - Curva de ruptura do MWCNT 3-MP.  $C$  é a concentração de Cd(II) no efluente da mini-coluna e  $C_0$  é a concentração de Cd(II) inicial ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ).



#### 4.5 PARÂMETROS ANALÍTICOS DO SISTEMA DE PRÉCONCENTRAÇÃO ON-LINE DE CÁDMIO

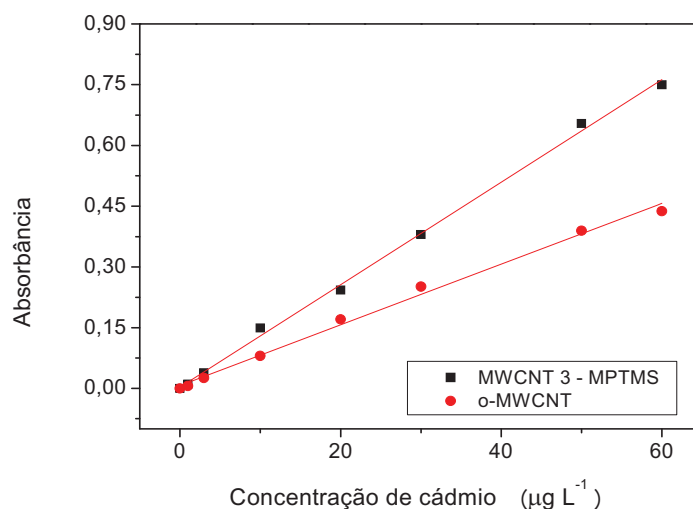
Para avaliar as características analíticas do método proposto, uma curva de calibração foi construída no intervalo de 1,0 a 60  $\mu\text{g L}^{-1}$  obedecendo a equação:  $\text{Abs} = 0,0027 + 0,0126[\text{Cd(II)}, \mu\text{g L}^{-1}]$  com coeficiente de correlação (R) de 0,999 (n=8). A curva de calibração sem a etapa de pré-concentração foi construída na faixa de 100 – 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  e está representada pela equação:  $\text{Abs} = 0,0126 + 0,0004[\text{Cd(II)}, \mu\text{g L}^{-1}]$  (R= 0,997). O fator de pré-concentração (FP) foi calculado pela razão entre as inclinações das curvas analíticas com e sem etapa de pré-concentração (Equação 1.2), resultando em um fator de pré-concentração de 31,5 vezes.

$$FP = \frac{b_p}{b_s} \quad (1.2)$$

Onde  $b_p$  é o coeficiente angular da curva analítica com etapa de pré-concentração e  $b_s$  é o coeficiente angular da curva analítica sem etapa de pré-concentração.

Para avaliar o aumento na sensibilidade do método promovida pela funcionalização do MWCNT, foi construída uma curva de calibração com etapa de pré-concentração para o-MWCNT (1,0 – 60,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Cd(II)) representada pela equação  $\text{Abs} = 0,0069 + 0,0075[\text{Cd(II)}, \mu\text{g L}^{-1}]$  (R = 0,997). A partir da razão entre as inclinações das curvas construídas para MWCNT 3 – MP e o-MWCNT (Figura 1.10), um aumento de 68% no sinal analítico foi observado, atestando a influência do grupo tiol (SH) na pré-concentração de Cd(II) na superfície do nanotubo de carbono funcionalizado.

**Figura 1.10** - Curva analítica de pré-concentração de Cd(II) na coluna de o-MWCNT e MWCNT 3 – MP.



Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram definidos como sendo  $3 \times \text{std}$  (desvio padrão de 10 medições do branco)/ $b$  (inclinação da curva analítica) e  $10 \times \text{std}/b$ , respectivamente. Assim,  $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,62 \mu\text{g L}^{-1}$  foram determinados para LD e LQ, respectivamente. A precisão em termos de repetibilidade do método de preconcentração foi determinada com base no desvio padrão relativo (RSD) ( $n=10$ ) para soluções de Cd(II) com concentrações de  $1,0$  e  $55,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , rendendo valores de RSD de 4,04% e 2,34%, respectivamente.

Parâmetros como eficiência de concentração (EC) e índice de consumo (IC) permitem avaliar a eficiência do sistema de pré-concentração. A eficiência de concentração (EC) define o fator de pré-concentração obtido em um minuto. Assim, em 3,33 minutos de pré-concentração a EC foi de  $9,46 \text{ min}^{-1}$ . Já o IC foi obtido pela razão entre o volume de amostra e o fator de enriquecimento. Dessa forma, o IC encontrado no método proposto foi de  $0,635 \text{ mL}$ .

A elevada estabilidade da coluna durante vários ciclos de preconcentração é um ponto a ser destacado nesse trabalho. Para estimar este parâmetro, todos os estudos concernentes a otimização e aplicação do método foram realizados com apenas uma mini-coluna e, aleatoriamente, uma solução padrão de cádmio era empregada para checar o desempenho sortivo da mini-coluna empregando a absorvância como resposta. Ao longo de 298 ciclos de pré-concentração/eluição, foram realizadas cinco medidas com a solução padrão de cádmio, obtendo-se pouca alteração significativa no sinal analítico (desvio padrão

relativo de 7,9% para  $n = 5$ ). Após as 298 determinações, uma diminuição de 50% no sinal analítico foi observada, provavelmente devido a formação de aglomerados dentro da mini-coluna dando origem a caminhos preferenciais de sorção e inchamento. Para avaliar a possibilidade de usar o mesmo sorvente e a reprodutibilidade no preparo da mini-coluna, o material foi retirado da mini-coluna, disperso em 20 mL de etanol e mantido em banho ultrassom por 30 minutos. Posteriormente, a mini-coluna foi preparada e submetida a 100 ciclos de pré-concentração/eluição. O sinal analítico foi comparado ao sinal anterior sem alteração significativa (desvio padrão de 1,6%). Assim, pode-se inferir que a mini-coluna apresenta reprodutibilidade em seu preparo e satisfatória estabilidade química frente a vários ciclos de pré-concentração/eluição.

A Tabela 1.4 apresenta o desempenho analítico de diferentes métodos de pré-concentração de Cd(II) tendo como fase sólida nanotubos de carbono funcionalizados com diferentes reagentes modificadores. Como pode ser observado, o método proposto apresenta maior fator de pré-concentração quando comparado a outros métodos em termos de índice de consumo e satisfatório limite de detecção tendo em vista o baixo consumo de amostra.

**Tabela 1.4 -** Diferentes sistemas de extração em fase sólida para determinação de Cd(II) por FAAS e suas características analíticas.

Substrato	Modificador	Modalidade	Eluente	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Faixa linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	VP (mL)	FP	IC (mL)	Aplicação	Ref.
MWCNTs	P2AT	Off-line	HNO <sub>3</sub>	0,3	1-100	50	---	---	Peixe, água, sedimento	25
MWNTCs	Oxidado com KMnO <sub>4</sub>	Off-line	HNO <sub>3</sub>	0,15	0,5 – 50	250	---	---	---	20
MWNTCs	<i>Escherichia coli</i>	Off-line	HNO <sub>3</sub>	3,1	---	250	20	12,5	Amostras de água	21
MWNTCs	L-cisteine	On-line	HCl	0,28	5-100	5	33	0,15	Materiais certificados de referência	26
MWNTCs	1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN)	Off-line	HNO <sub>3</sub> em acetona	0,43	5-120	200	40	5,0	Amostras de arroz	27
MWNTCs	Histidina	On-line	HNO <sub>3</sub>	0,20	2-140	15	1,7	0,84	Amostras de água e material certificado	28
MWNTCs	1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN)	Off-line	HCl	0,04	0.17-3000	600	120	5,0	Amostras de água e material certificado	29
MWNTCs	N-fenil-1,2-hidrazinedicarbo tioamida	Off-line	HNO <sub>3</sub>	1,81	20-3500	---	90	---	-	30
MWNTCs	Oxidado	On-line	HCl	0,30	---	8,6	24	0,35	Amostras ambientais e biológicas	31
MWNTCs	3-MPTMS	On-line	HCl	0,15	1-60	20	31,5	0,63	Amostras de água, cigarro e material certificado	este trabalho

#### 4.6 DETERMINAÇÃO DE Cd(II) EM AMOSTRAS REAIS

A aplicabilidade do método proposto em amostras reais foi verificada em amostras de água de torneira, água mineral, água sintética do mar, amostras de cigarro e material certificado (folha de tomate e amostra de água). Os resultados apresentados na Tabela 1.5 atestados pelos valores satisfatórios de recuperação variando de 92 a 110% e para a validação por GF AAS (teste *t* pareado, nível de 95% de confiança), permitem inferir que o método para determinação de Cd(II) é exato e pode ser aplicado em diferentes tipos de amostras. Além disso, a concentração de Cd(II) encontrada nos materiais certificados NIST SRM 1573a (folha de tomate) e NIST SRM 1643e (água certificada) foi estatisticamente igual ao valor certificado em nível de 95% de confiança (teste *t* de student) confirmando assim a precisão do método (Tabela 1.6).

**Tabela 1.5 -** Determinação de Cd(II) em amostras de água e validação em GFAAS como técnica de referência.

Amostras	Cd(II) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )			GF AAS ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
	Concentração adicionada	Concentração encontrada <sup>a</sup>	Recuperação (%)	
Água mineral	0,0	<LD	-----	<LD
	3,0	2,89±0,01	96,3	2,64 ±0,04
	6,0	6,60±0,01	110,0	6,23 ±0,04
Água de torneira	0,0	<LD	-----	<LD
	1,0	0,92±0,05	92,0	0,99 ±0,07
	2,0	1,98±0,05	99,0	2,09 ±0,06
Água sintética do mar	0,0	7,22±0,16	-----	-
	7,22	15,04±0,07	104,1	-
cigarro <sup>b</sup>	0,0	0,36±0,03	-----	0,38±0,02
	0,6	0,92±0,06	95,8	1,00±0,03

<LD –abaixo do limite de detecção; <sup>a</sup>Resultados expressos como valor médio ± desvio padrão com base em triplicate (n=3); <sup>b</sup>unidade em  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

**Tabela 1.6** - Resultados para determinação de Cd(II) em materiais certificados usando sistema de pré-concentração on-line.

Amostras	Valor certificado (mg Kg <sup>-1</sup> )	Concentração encontrada <sup>a</sup> (mg Kg <sup>-1</sup> )
Material certificado de referência NIST SRM 1573a (folha de tomate) (mg Kg <sup>-1</sup> )	1,52 ± 0,04	1,38 ± 0,12
Material certificado de referência NIST SRM 1643e	6,57 ± 0,0073	6,45 ± 0,92

<sup>a</sup> Resultados expressos como valor médio ± desvio padrão com base em triplicata (n=3) no intervalo de confiança de 95% (teste *t-student*).

## 5 CONCLUSÃO

Neste primeiro capítulo foi descrito o desempenho analítico de nanotubos de carbono multicamadas funcionalizados com 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MWCNT 3 – MP) para pré-concentração de Cd(II) em diferentes amostras. Os resultados de caracterização demonstraram que o processo de modificação química na superfície dos nanotubos de carbono com o reagente organosilano (3-MPTMS) foi eficiente, aumentando o desempenho sortivo dos MWCNT na sorção de Cd(II).

A partir das figuras de mérito, o método mostrou bom desempenho analítico, como elevado fator de pré-concentração (31,5) e baixo limite de detecção ( $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$ ), viabilizando sua aplicação em diferentes amostras de água e materiais biológicos, sem interferências de matriz. O material sorvente mostrou ser estável frente a vários ciclos pré-concentração/eluição.

## REFERÊNCIAS

- [1] Ferreira, S.L.C.; de Andrade, J.B.; Korn, M.G.A.; Pereira, M.G.; Lemos, V.A. dos Santos, W.N.L.; Rodrigues, F.M.; Souza, A.S.; Ferreira, H.S.; da Silva, E.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.
- [2] Chamjangali, M.A.; Farooji, S.T.; Bahramian, B. Application of chloromethylated polystyrene functionalized with N,N-bis(naphthylideneimino)diethylenetriamine in an on-line preconcentration system for the determination of cadmium by FAAS. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, p. 843 – 850, 2010.
- [3] Vukovic, G.D.; Marinkovic, A.D.; Colic, M.; Ristic, M. D.; Aleksic, R.; Peric-Grujic, A.A.; Uskokovic, P. S. Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, p. 238 – 248, 2010.
- [4] Jung-Ping, X.; Qing-Xiang, Z.; Hua-hua, B. Application of multiwalled carbon nanotubes treated by potassium permanganate for determination of trace cadmium prior to flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Environmental Sciences*, v. 19, p. 1266 – 1271, 2007.
- [5] Parodi, B.; Savio, M.; Martinez, L.D.; Gil, R.A.; Smichowski, P. Study of carbon nanotubes and functionalized-carbon nanotubes as substrates for flow injection solid phase extraction associated to inductively coupled plasma with ultrasonic nebulization - Application to Cd monitoring in solid environmental samples. *Microchemical Journal*, v. 98, p. 225 – 230, 2011.
- [6] Zhang, N.; Hu, B. Cadmium (II) imprinted 3-mercaptopropyltrimethoxysilane coated stir bar for selective extraction of trace cadmium from environmental water samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Analytica Chimica Acta*, v. 723, p. 54 – 60, 2012.
- [7] Kumar, U.; Bandyopadhyay, M. Fixed bed column study for Cd(II) removal from wastewater using treated rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, v. B129, p. 253 – 259, 2006.
- [8] Méndez, J.A.; Garcia J.B.; Crecente, R.M.P.; Martín, S.G.; Latorre, C.H. A new flow injection preconcentration method based on multiwalled carbon nanotubes for the ETAAS determination of Cd in urine. *Talanta*, v. 85, p. 2361 – 2367, 2011.
- [9] Costa, L.M.; Ribeiro, E.S.; Segatelli, M.G.; do Nascimento, D.R.; de Oliveira, F.M.; Tarley, C.R.T. Adsorption studies of Cd(II) onto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxide dispersed on silica matrix and its on-line preconcentration and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 66, p. 329 – 337, 2011.
- [10] USEPA, National primary drinking water standards, maximum contaminant level, United States Environmental Protection Agency

OfficeofWater.<http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm#List>, 2013  
(accessed 21.06.13).

- [11] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA, 2005. Resolução Conama n. 357. Disponível em <[www.mma.conama.gov.br/conama](http://www.mma.conama.gov.br/conama)>Acesso em 21/06/2013.
- [12] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA, 2011. Resolução Conama n. 430. Disponível em <[www.mma.conama.gov.br/conama](http://www.mma.conama.gov.br/conama)>Acesso em 21/06/2013.
- [13] FAO/WHO joint expert committee on food additives, WHO Tech. Rep. Senal No. 505, p. 32, 1972.
- [14] Filho, V.R.A.; Polito, W.L.; Neto, J.A.G. Comparative Studies of the Sample Decomposition of Green and Roasted Coffee for Determination of Nutrients and Data Exploratory Analysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, p. 47 – 53, 2007.
- [15] Kathi, J.; Rhee, K; Lee, J.H. Effect of chemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes with 3-aminopropyltriethoxysilane on mechanical and morphological properties of epoxy nanocomposites Composites: Part A, v. 40, p. 800 – 809, 2009.
- [16] Velasco-Santos, C.; Martinez-Hernandez, A.L.; Lozada-Cassou, M.; Alvarez-Catillo, A.; Castano, V.M. Chemical functionalization of carbon nanotubes through an organosilane. *Nanotechnology*, v. 13, p. 495 – 498, 2002.
- [17] Zougagh, M.; Rudner, P.C.; de Torres, A.G.; Pavon, J.M.C. Application of Doehlert matrix and factorial designs in the optimization of experimental variables associated with the on-line preconcentration and determination of zinc by flow injection inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 15, p. 1589 – 1594, 2000.
- [18] Neto, B.B; Scarmínio, I.S; Bruns, R.E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 4 edição – Bookman – Porto Alegre, 2010.
- [19] Nacano, L.R.; Segatelli, M.G.; Tarley, C.R.T. Selective Sorbent Enrichment of Nickel Ions from Aqueous Solutions using a Hierarchically Hybrid Organic-Inorganic Polymer Based on Double Imprinting Concept. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 21, p. 419 – 430, 2010.
- [20] Jun-Ping, X.; Qing-Xiang, Z.; Hua-hua, B.J. Application of multiwalled carbon nanotubes treated by potassium permanganate for determination of trace cadmium prior to flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Environmental Sciences*, v. 19, p. 1266 – 1271, 2007.
- [21] Aydemir, N.; Tokman, N.; Akarsubasi, A.T.; Baysal, A.; Suleyman, A. Determination of some trace elements by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration and separation by *Escherichia*

- coli* immobilized on multiwalled carbon nanotubes. *Microchimica Acta*, v. 175, p. 185 – 191, 2011.
- [22] Moreno-Castilla, C.; Álvarez-Merino, M.A.; Pastrana-Martínez, L.M.; López-Ramón, M.V. Adsorption mechanisms of metal cations from water on an oxidized carbon surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 345, p. 461 – 466, 2010.
- [23] Zheng, F.; Zhang, N.; Hu, B. Mn(II) imprinted 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTS)-silica coated capillary microextraction on-line hyphenated with inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace Mn(II) in biological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 26, p. 1521 – 1525, 2006.
- [24] Pearson, R.G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 85, p. 3533, 1963.
- [25] Nabid, M.R.; Sedghi, R.; Bagheria, A.; Behbahania, M.; Taghizadeh, M.; Oskooie, H.A.; Heravi, M.M. Preparation and application of poly(2-amino thiophenol)/MWCNTs nanocomposite for adsorption and separation of cadmium and lead ions via solid phase extraction. *Journal of Hazardous Materials*, v. 203 – 204, p. 93 – 100, 2012.
- [26] Liu, Y.; Li, Y.; Yan, X-P. Preparation, Characterization, and Application of L-Cysteine Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes as a Selective Sorbent for Separation and Preconcentration of Heavy Metals. *Advanced Functional Materials*, v. 18, p. 1536 – 1543, 2008.
- [27] Tavallali, H.; Fakhraee, V. Preconcentration and determination of trace amounts of Cd(II) using multiwalled carbon nanotubes by solid phase extraction-flame atomic absorption spectrometry, *International Journal of ChemTech Research*, v. 3, p.1628 – 1634, 2011.
- [28] Lima, G. de F.; de Oliveira, F.M.; de Ohara, M.; Segatelli, M.G.; Tarley, C.R.T. in: S. Bianco (Ed.), *Carbon Nanotubes – From Research to Applications*, InTech, 2011, ISBN 978-953-307-500-6, pp. 67–80, Available from: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-from-research-toapplications/evaluation-of-histidine-functionalized-multiwalled-carbonnanotubes-for-improvement-in-the-sensitivi>
- [29] Mohammadi, S.Z.; Afzali, D.; Pourtalebi, D. Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of lead, cadmium and nickel in different matrixes after solid phase extraction on modified multiwalled carbon nanotubes. *Central European Journal of Chemistry*, v. 8, p. 662 – 668, 2010.
- [30] Mostafavi, A.; Farzad, E.; Afazali, D.; Khabazzadeh, H. Multi-walled carbons nanotubes modified with N-phenyl-1,2-hydrazinedicarbothioamide as a sorbent for separation and preconcentration of trace amounts of cadmium. *Chemia Analityczna*, v. 54, p. 459 – 469, 2009.
- [31] Liang, H-D.; Han, D-M. Multi-Walled Carbon Nanotubes as Sorbent for Flow Injection On-Line Microcolumn Preconcentration Coupled with Flame Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Cadmium and Copper. *Analytical Letters*, v. 39, p. 2285 – 2295, 2006.

## **CAPITULO 2**

**SÍNTESE E EMPREGO DE POLI(ÁCIDO METACRÍLICO) E POLIVINILIMIDAZOL  
EM ESTUDOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO/ESPECIAÇÃO DE Cr(III) E Cr(VI) E  
DETERMINAÇÃO POR FAAS.**

## 1 INTRODUÇÃO

A presença de cromo (Cr) em águas tem recebido muita atenção nos últimos anos. A contaminação de Cr ocorre a partir de vários processos industriais, como por exemplo, a produção de tintas, pigmentos, curtumes e indústrias metalúrgicas [1]. As espécies de Cr(III) são encontradas em águas naturais na forma hidrolisada  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}^{2+}]$  e seus compostos são fracamente solúveis em meio aquático e menos tóxico que Cr(VI), além de desempenhar importante papel no metabolismo de glicose, lipídeos e proteínas nos mamíferos [2,3,4]. Por outro lado, o Cr(VI) é comumente encontrado nas formas  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  em diferentes valores de pH e exibe propriedades cancerígenas devido à sua propriedade oxidante, à alta solubilidade e aos efeitos adversos no fígado, pulmão e rim [5,6]. Devido à natureza tóxica de Cr(VI) e a importância de baixos níveis de Cr(III) necessários à saúde humana, o desenvolvimento de metodologias analíticas relacionadas à determinação da concentração de cromo e de suas espécies em amostras ambientais e biológicas é de extrema importância para avaliar o grau de toxicidade [6].

As agências de proteção ambiental como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) [7] estabelece a concentração máxima de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(III) e  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(VI) como padrões para descarga de efluentes em corpos aquáticos. Já a Agência de Proteção Ambiental Americana [8] (U.S. Environmental Protection Agency - USEPA) e a Organização Mundial da Saúde [9] (WHO – World Health Organization) estabelecem uma concentração máxima de Cr total de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  em águas potáveis, respectivamente. Assim, o desenvolvimento de métodos sensíveis e seletivos capazes de diferenciar as formas inorgânicas de cromo é muito importante, nos quais o acoplamento de procedimentos de extração em fase sólida (SPE) com técnicas espectroanalíticas tem sido amplamente utilizado para este fim [10, 11].

Diferentes materiais têm sido sugeridos como fase sorvente em SPE nos estudos de especiação de cromo. Rajesh e colaboradores [12] determinaram Cr(VI) após sorção do complexo formado entre Cr(VI) e o ligante difenilcarbazida em uma coluna de sílica gel misturada à montmorilonita ativada. O complexo sorvido foi facilmente eluído usando uma mistura de polietileno glicol e ácido sulfúrico e a concentração de cromo foi determinada usando espectrofotometria molecular na

região visível. Bartyzel e Cukrowska [13] usou sílica gel modificada com N, N-bis-(metilsalicilideno)-2,2-dimetil-1,3-propanodiimina (SBTD) para retenção seletiva de Cr(III) com posterior eluição usando  $\text{HNO}_3$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . Martendal, et. al. [5], avaliou as propriedades da sílica gel modificada com óxido de nióbio como sorvente para Cr(III), sendo a concentração de Cr(VI) calculada por diferença da concentração de cromo total.

Estes métodos e a maioria dos métodos previamente publicados [14 - 16] apresentam como desvantagem a necessidade de efetuar a subtração da concentração de cromo total como meio para a determinação da espécie trivalente ou hexavalente. Este procedimento promove propagação de erros uma vez que a concentração de Cr(III) e Cr(VI) difere em uma ordem de magnitude em amostras de água. Além disso, esses métodos requerem etapa adicional de oxidação ou redução das amostras, o que consome tempo nas análises e aumenta o risco de contaminação [15,4].

Como alternativa, alguns métodos de especiação redox de Cr exploram o uso de sistemas on-line de duas mini-colunas empregando um único sorvente ou de sistemas com eluição sequencial utilizando uma mesma mini-coluna. Chamjangali e colaboradores [17] usaram uma mini-coluna recheada com poliestireno clorometilado funcionalizado com N,N-is(naftilidenoimina) dietilenotriamina (PS-NAPdien) para retenção simultânea de Cr(III) e Cr(VI) em pH 6,7. A eluição sequencial de Cr(III) e Cr(VI) com determinação por FAAS foi realizada usando diferentes eluentes. Um estudo utilizando duas mini-colunas recheadas com uma resina quelante (Muromac A-1) e soluções com o mesmo valor de pH foi realizado por Sumida et. al. [15]. A especiação foi realizada pela retenção de Cr(III) na primeira coluna, enquanto as espécies de Cr(VI) no efluente foram posteriormente reduzidas a Cr(III) com cloridrato de hidroxilamina e preconcentradas na segunda mini-coluna. As espécies de cromo foram eluídas sequencialmente com  $\text{HNO}_3$  2,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e determinadas por ICP OES. Assim, devido ao uso de duas mini-colunas recheadas com a resina quelante (Muromac A-1) esse método requer uma etapa de redução no sistema o que leva a um tempo maior de análise (9,4 min) para pré-concentrar 5,0 mL de amostra.

Apesar desses métodos determinarem separadamente as espécies de Cr em soluções com único valor de pH da amostra, os mesmos consomem tempo devido à etapa de preconcentração e eluição sequencial. No entanto, para minimizar

essas desvantagens, existe uma atual tendência pelo desenvolvimento de métodos de pré-concentração/especação redox de Cr que não contemplem etapas de redução ou oxidação das espécies, bem como a necessidade de ajuste do pH da amostra durante a operação do sistema de pré-concentração. Para isto, recentemente foram desenvolvidos trabalhos utilizando duas mini-colunas com diferentes propriedades de sorção. No trabalho de Furusho et. al., foi utilizada uma quitosana reticulada com ácido 4-hidroxiftálico modificado com etilenoglicol diglicidileter (CCTS-HPA) e uma resina comercial ME-03 para reter seletivamente Cr(VI) e Cr(III) em pH 3,5 [18]. De forma similar, uma resina de troca iônica 717 e um biosorvente (*Chlorella vulgaris*) foram utilizados na especificação Cr(III) e Cr(VI) em pH 6,0 [19]. Mais recentemente, Tarley et. al. desenvolveram um sistema de injeção em fluxo usando duas mini-colunas de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  e sílica modificada com [3-(2-aminoetilamino) propiltrimetoxisilano (AAPTMS) para pré-concentração sequencial de Cr(III) e Cr(VI), respectivamente, em pH 5,0 [4].

Dessa forma, o conhecimento das características dos sorventes tem importante papel na eficiência e na seletividade dos processos de separação. Polímeros orgânicos contendo monômeros funcionais com propriedades quelantes são considerados interessantes fases sólidas para os estudos de especificação, uma vez que estes materiais apresentam alta estabilidade em ampla faixa de pH, além de serem facilmente sintetizados pelo procedimento de polimerização em meio homogêneo, suspensão ou precipitação [20]. Portanto, o principal objetivo desse segundo capítulo foi sintetizar dois polímeros orgânicos – poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol através do método de polimerização em meio homogêneo e avaliar as propriedades seletivas para as espécies de Cr(III) e Cr(VI) em procedimento de pré-concentração on-line sequencial.

## 2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar o desempenho de polímeros orgânicos contendo monômeros funcionais de ácido metacrílico e 1-vinilimidazol para especiação de Cr(III) e Cr(VI) em procedimentos de pré-concentração.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar polímeros orgânicos de ácido metacrílico e 1-vinilimidazol para especiação de íons Cr(III) e Cr(VI), respectivamente;
- ✓ Caracterizar os materiais adsorventes por FT-IR, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG), área superficial (BET) e composição elementar (C:H:N), modelos cinéticos de adsorção e isothermas;
- ✓ Desenvolverum método analítico de préconcentração para especiação de cromo (III) e (VI) utilizando polímeros orgânicos como adsorvente em SPE com determinação por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS);
- ✓ Aplicar análise multivariada na otimização dos parâmetros que afetam o desempenho do método proposto, visando maximizar as respostas analíticas e reduzir o número de experimentos e consumo de reagentes;
- ✓ Correlacionar os dados da caracterização química com as características analíticas do método desenvolvido;
- ✓ Avaliar o desempenho do método analítico proposto por meio das figuras de mérito: fator de enriquecimento, frequência analítica, índice de consumo, limite de quantificação e detecção, faixa linear e precisão analítica;
- ✓ Verificar a aplicabilidade do método proposto em diferentes amostras de água e avaliar sua exatidão por meio de testes de adição e recuperação;

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste estudo foram de grau analítico, assim como todas as soluções e diluições foram preparadas com água ultrapura Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). Para evitar contaminação, todas as vidrarias foram mantidas por 24 h em solução de HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) e posteriormente lavadas com água deionizada. A solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> de cromo (III) e cromo (VI) foram preparadas a partir dos respectivos sais de CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (Vetec, Rio de Janeiro) e dicromato de potássio – K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Sigma-Aldrich, St Louis, MO, USA) dissolvidos em HCl 5% (v/v). O sinal de absorvância de ambas soluções foram comparados com o sinal de absorvância da solução padrão de Cr (NIST). As soluções de trabalho de 200 µg L<sup>-1</sup> foram preparadas a partir de diluições da solução estoque de Cr(III) e Cr(VI). Para a síntese dos polímeros orgânicos foram utilizados os seguintes reagentes: 1-vinilimidazol (pureza 99,0%) e o ácido metacrílico (pureza 99,0%) como monômeros funcionais, etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA) como reagente de ligação cruzada e 2,2'- azobis-isobutironitrila (AIBN) como iniciador radicalar, todos obtidos pela Sigma-Aldrich. Foram empregados como solventes para a síntese dos materiais, o etanol obtido pela (J.T.Baker) e o dimetilsulfóxido (DMSO, P.A) obtido pela (Fmaia). As soluções catiônicas de Fe(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Ca(II), Mg(II) e Ba(II) usadas no estudo de interferentes na mini-coluna de poli(ácido metacrílico) foram preparadas a partir de diluições das soluções estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup>, preparadas a partir de seus respectivos sais de nitrato. Para o estudo de interferentes na mini-coluna de polivinilimidazol foram utilizadas soluções aniônicas de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sendo o sódio o contra-íon, nas proporções 1:5, 1:10 e 1:50 (m/m).

#### 3.2 INSTRUMENTAÇÃO

As medidas de absorvância foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica em chama modelo AA - 7000 (FAAS) (Shimadzu, Tokio, Japan) equipado com lâmpada de cátodo oco para determinação de cromo e lâmpada de deutério para correção de fundo. A lâmpada de cátodo oco para cromo foi operada

em corrente de 10,0 mA e comprimento de onda em 357,9 nm. A chama foi composta de acetileno a uma vazão de 2,8 L min<sup>-1</sup> e ar a uma vazão de 10,0 L min<sup>-1</sup>. As medidas de pH das amostras foram feitas em um pHmetro digital 826 Metrohm (Herisau, Switzerland). O sistema de preconcentração on-line sequencial foi construído usando uma bomba peristáltica de oito canais (ISMATEC, IPC-08, Switzerland) equipada com tubos de tygon e tubos de polietileno (0,5 mm de diâmetro) para impulsionar todas as soluções. As etapas de preconcentração/eluição foram realizadas com o auxílio de um injetor-comutador feito em acrílico e de minicolunas de polietileno (5,0 x 1,0 cm) contendo os polímeros orgânicos para retenção de Cr(III) e Cr(VI).

Para identificação dos grupos funcionais nos polímeros, um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Shimadzu 8300, Tokyo) foi utilizado. Os espectros de infravermelho foram adquiridos em faixa espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> operando em modo de transmissão com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> em pastilhas de KBr. A morfologia da superfície dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscopio JEOL JSM 6360 – LV. Para esta análise, as amostras foram revestidas, sob alto vácuo, com uma camada de ouro para torná-las condutores térmicos e elétricos. Essa camada deve ser espessa o bastante para produzir elétrons responsáveis pela formação da imagem e suficientemente fina para não interferir na resolução da imagem. As propriedades texturais, incluindo área superficial, diâmetro médio de volume de poros dos polímeros em estudo foram obtidos pelo método de adsorção física usando isotermas de nitrogênio em um Quantachrome Model Nova 1200e e os resultados foram determinados pelo método multipontos BET e BJH. A porcentagem molar de carbono, hidrogênio e nitrogênio presente nos polímeros foi determinada usando um Analisador Elementar (Perkin Elmer 2400). A estabilidade térmica dos polímeros orgânicos foi estudada em um TGA 4000 da Perkin Elmer na faixa de temperatura de 30 – 700°C e taxa de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup>.

Para aquisição de dados relacionados à análise multivariada, foi utilizado o programa STATISTICA (versão 7.0) e para a obtenção das isotermas de sorção não lineares foi utilizado o software Matlab 7.7.0.

### 3.3 SÍNTESE DO POLI (ÁCIDO METACRÍLICO) E POLIVINILIMIDAZOL

A síntese do poli(ácido metacrílico) baseou-se no método de polimerização em meio homogêneo de acordo com o procedimento descrito por Segatelli et al. [21] com pequenas modificações. Inicialmente, 42,66 mmol de ácido metacrílico foram misturados com 10,0 mL de etanol juntamente com 15,0 mL do solvente DMSO. Na sequência, foram adicionados 53,08 mmol de EGDMA e 1,83 mmol de AIBN. A seguir, a solução foi purgada com nitrogênio gasoso durante 5 minutos e o frasco reacional foi selado imediatamente. A mistura foi polimerizada em banho de óleo a 65°C por 24 h. Após polimerização, o polímero foi seco em estufa a 50°C e moído com auxílio de um almofariz e subsequentemente peneirado a fim de se obter partículas de tamanho entre  $106 \leq \mu\text{m} \leq 150$ . Para remover o excesso de reagentes incorporado na matriz do adsorvente, foram realizadas lavagens com  $\text{HNO}_3$  2,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . Após a lavagem, o polímero foi lavado com água deionizada para retirar o excesso de ácido e seco a 50°C por 12 h. A síntese do polivinilimidazol ocorreu de maneira similar à do poli(ácido metacrílico) exceto no início da síntese onde 39,74 mmol de 1- vinilimidazol foi dissolvido em 25,0 mL de DMSO.

### 3.4 ESTUDO CINÉTICO EM BATELADA

A cinética do processo de sorção sólido-líquido pode ser controlada por vários processos independentes, que normalmente agem em conjunto e envolve o fenômeno de transporte e reação química. Estudos cinéticos foram realizados a fim de se obter uma descrição da taxa de sorção dos íons cromo nos polímeros sorventes e determinar a etapa limitante da velocidade nos mecanismos de transporte [22]. Assim, diferentes modelos cinéticos, tais como, pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, difusão intrapartícula e elovich foram utilizados e descritos nesse trabalho.

Os estudos cinéticos de sorção de Cr(III) e Cr(VI) no poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol, respectivamente, foram realizados em batelada, na qual 70 mg de polímero foram agitados com 25,0 mL de uma solução individual de Cr(III) e Cr(VI) 1,0 mg  $\text{L}^{-1}$  por diferentes períodos de tempo (20 s a 60 min) em uma mesa agitadora a 130 rpm. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e em pH 4,0. Este valor de pH foi determinado a partir dos estudos com as

mini-colunas, conforme será apresentado na seção 3.6. Em seguida, as suspensões foram centrifugadas a 1600 rpm por 10 minutos e a quantidade de Cr(III) e Cr(VI) foi determinada por FAAS e calculada de acordo com a seguinte equação:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V(L)}{m(g)} \quad (2.1)$$

Onde  $C_o$  é a concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de Cr(III) e Cr(VI),  $C_e$  é a concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) dos íons na solução em equilíbrio,  $V$  é o volume (L) de solução utilizado e  $m$  a massa de adsorvente em gramas (g). Os dados cinéticos obtidos foram aplicados nos modelos lineares de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich e Difusão Intrapartícula.

#### 3.4.1 Modelo Pseudo Primeira Ordem

O modelo cinético de pseudo primeira ordem prediz que a velocidade de ocupação dos sítios adsorptivos é proporcional ao número de sítios não ocupados, sendo que a sorção do íon ocorre em apenas um sítio ativo de ligação na superfície do sorvente [22,23]. O modelo é descrito pela Equação (2.2) onde

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.2)$$

$k_1$  é a constante de velocidade ( $\text{g mg min}^{-1}$ ) de sorção da reação de pseudo primeira ordem e  $Q_e$  e  $Q_t$  são a quantidade de íons cromo adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e a quantidade adsorvida em cada tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente. Esses parâmetros podem ser determinados diretamente da inclinação e do intercepto da relação linear de  $\log(Q_e - Q_t)$  versus  $t$ .

#### 3.4.2 Modelo Pseudo Segunda Ordem

O modelo cinético de pseudo segunda ordem preconiza que a sorção dos íons metálicos nos sítios ativos do material é controlada por um processo de quimissorção. Desse modo, o adsorvato se liga a dois sítios ativos na superfície do adsorvente com uma velocidade de ocupação proporcional ao número de sítios

não ocupados elevado ao quadrado. Sendo assim, o número de sítios ocupados é proporcional à quantidade de íons metálicos adsorvidos [22,24]. A equação cinética de velocidade para este modelo está representada pela Equação 2.3 e os parâmetros  $k$ ,  $Q_e$  e  $Q_t$  são a constante de velocidade ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) de sorção da reação de pseudo segunda ordem, a quantidade de íons cromo adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e a quantidade de íons cromo adsorvida em cada tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente. Esses parâmetros podem ser determinados diretamente da inclinação e do intercepto da relação linear de  $t/Q_t$  versus  $t$ .

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{kQ_e^2} + \frac{1}{Q_e} \quad (2.3)$$

### 3.4.3 Difusão Intrapartícula

Outro modelo matemático que descreve a difusão intrapartícula no processo cinético de sorção é apresentado na Equação 2.4. Nesse modelo dois segmentos de reta caracterizam o processo de sorção em duas etapas. A primeira etapa representa a rápida sorção de íons metálicos sobre a superfície externa do adsorvente. Já a segunda etapa é atribuída à uma sorção gradativa (difusão intrapartícula) dos íons nos poros mais internos do adsorvente [22,23]. A relação entre  $Q_t$  e  $t^{1/2}$  é dada pela seguinte Equação:

$$Q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (2.4)$$

Onde,  $K_{id}$  é a constante e velocidade de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$ ),  $C$  é a constante relacionada à espessura da camada limite e  $t$  é o tempo (min).Esses parâmetros podem ser determinados diretamente da inclinação e do intercepto da relação linear de  $Q_t$  versus  $t^{1/2}$ .

### 3.4.4 Modelo de Elovich

Este modelo é utilizado para descrever os processos de quimissorção em superfícies sólidas com sítios ativos energeticamente heterogêneos [23]. A equação 2.5 assume uma distribuição de sorção heterogênea

que varia continuamente com a cobertura da superfície do material (espessura da camada limite).

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.5)$$

Onde,  $Q_t$  é a quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no tempo  $t$  (min),  $\beta$  está relacionado à espessura da camada limite e à energia de ativação para quimissorção e  $\alpha$  caracteriza a velocidade de sorção inicial.

### 3.5 ESTUDOS DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

O conhecimento dos processos de sorção permite estimar o tipo de interação entre a fase sólida e a líquida no estado em equilíbrio, além de fornecer informação a respeito da capacidade máxima que o material extrator possui frente ao elemento de interesse [25]. Modelos matemáticos como os lineares e não lineares de Langmuir e Freundlich e modelo duplo de Langmuir-Freundlich para um e dois sítios de sorção permitem extrair informações com acurácia acerca da existência de processos adsorptivos.

As isotermas de sorção foram construídas a partir de experimentos em batelada, na qual 25,0 mL de solução individual de Cr(III) e Cr(VI) nas concentrações de 0,5 a 35  $\text{mg L}^{-1}$  foram agitados com 70 mg de poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol durante 10 e 8 min, respectivamente. Os experimentos foram realizados em pH 4,0. Este valor de pH foi determinado a partir dos estudos com as minicolunas, conforme será apresentado na seção 3.6. O tempo de agitação foi determinado a partir dos estudos cinéticos para os dois polímeros. Em seguida, as suspensões foram centrifugadas a 1600 rpm por 10 minutos e a quantidade máxima de íons adsorvidos no material  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) foi determinada pela Equação 2.1. Os dados obtidos foram aplicados aos modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich, bem como no modelo de Langmuir-Freundlich para um sítio e dois sítios de sorção.

### 3.5.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que a sorção ocorre em monocamadas do adsorvente e em sítios ativos de ligação energeticamente homogêneos. Neste modelo o equilíbrio é atingido quando a saturação da monocamada é alcançada [22,25]. O modelo de Langmuir é descrito pela Equação 2.6 e sua forma linearizada pela Equação 2.7.

$$q_e = \frac{bk_1C_e}{1+k_1C_e} \quad (2.6) \qquad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bk_1} + \frac{1}{b}C_e \quad (2.7)$$

A variável  $b$  é a constante relacionada à capacidade de sorção na monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_e$  e  $C_e$  representam a quantidade de soluto no adsorvente e na solução em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente e a variável  $k_1$  é a constante relacionada à energia de interação metal-sorvente.

### 3.5.2 Modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich é um modelo empírico na qual prevê que a sorção ocorre em multicamadas e em sítios de sorção com energias diferentes. Neste modelo uma função exponencial é usada para descrever a relação existente entre a energia de ligação e a cobertura da superfície do adsorvente. Assim, a energia de ligação decresce à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorvato [22,25]. As equações 2.8 e 2.9 representam o modelo não linear e linear de Freundlich, respectivamente.

$$q_e = b \cdot C_e^{1/n} \quad (2.8) \qquad \ln q_e = \ln b + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.9)$$

Na qual  $q_e$  é a quantidade de soluto sorvido após o equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $b$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1} \text{L mg}^{-1}$ ), relacionada com a afinidade dos íons com a superfície.  $C_e$  é a concentração do soluto em solução após atingido o equilíbrio, dada em  $\text{mg L}^{-1}$  e  $n$  é o parâmetro empírico relacionado à heterogeneidade da superfície do sorvente.

### 3.5.3 Modelo híbrido de Langmuir-Freundlich

O modelo híbrido de Langmuir-Freundlich preconiza que a superfície do material sorvente pode apresentar diferentes tipos de sítios de ligação. No modelo híbrido de Langmuir-Freundlich para um sítio (Equação 2.10) os sítios de ligação são energeticamente homogêneos, ao passo que no modelo híbrido para dois sítios (Equação 2.11) os sítios de ligação são energeticamente heterogêneos [22,26]. Neste modelo presume-se que em baixas concentrações, a sorção ocorra em multicamadas, respeitando o modelo de Freundlich. Já em maiores concentrações, a sorção segue o modelo de Langmuir, a qual ocorre em monocamadas, prevendo saturação dos sítios de ligação.

$$Q_e = \frac{b_1[(k_1 \cdot C_e)]^{n_1}}{(1 + [(k_1 \cdot C_e)]^{n_1})} \quad (2.10) \quad Q_e = \frac{b_1[(k_1 \cdot C_e)]^{n_1}}{(1 + [(k_1 \cdot C_e)]^{n_1})} + \frac{b_2[(k_2 \cdot C_e)]^{n_2}}{(1 + [(k_2 \cdot C_e)]^{n_2})} \quad (2.11)$$

Onde  $Q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio,  $b$  representa a capacidade máxima de sorção em  $\text{mg g}^{-1}$ ,  $C_e$  indica a concentração de adsorvato em solução após o equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_{1,2}$  é a constante do modelo para um ou dois sítios de ligação, relativo à energia de interação metal-sorvente e  $n$  representa o grau de afinidade do adsorvato ao adsorvente ( $\text{L g}^{-1}$ ).

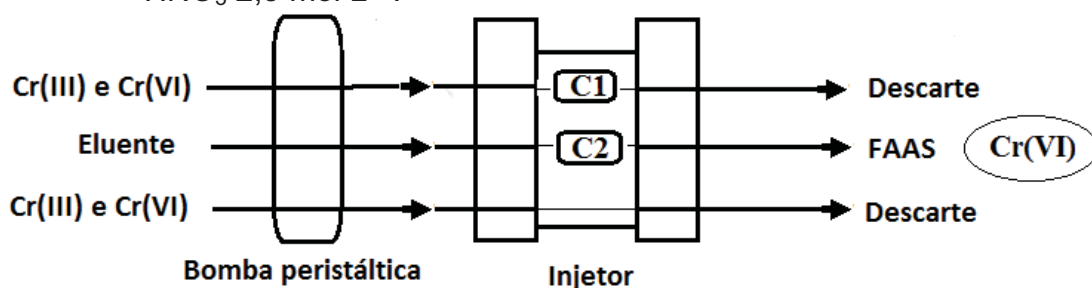
### 3.6 PREPARO DAS MINICOLUNAS E SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO SEQUENCIAL ONLINE PARA ESPECIAÇÃO DE Cr(III) E Cr(VI)

Duas mini-colunas de polietileno (3,0 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro interno) foram recheadas com 130 mg de poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol para pré-concentrar 18,0 mL de solução de Cr(III) e Cr(VI) a  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  em pH 4,0 a uma vazão de  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ . Em cada extremidade da minicoluna foi colocado um pequeno pedaço de tecido de algodão para evitar perdas do adsorvente durante os ciclos de pré-concentração/eluição. As mini-colunas obtidas foram conectadas no local das alças de amostragem do injetor comutador, onde  $C_1$  é a mini-coluna de poli(ácido metacrílico) e  $C_2$  é a mini-coluna de polivinilimidazol.

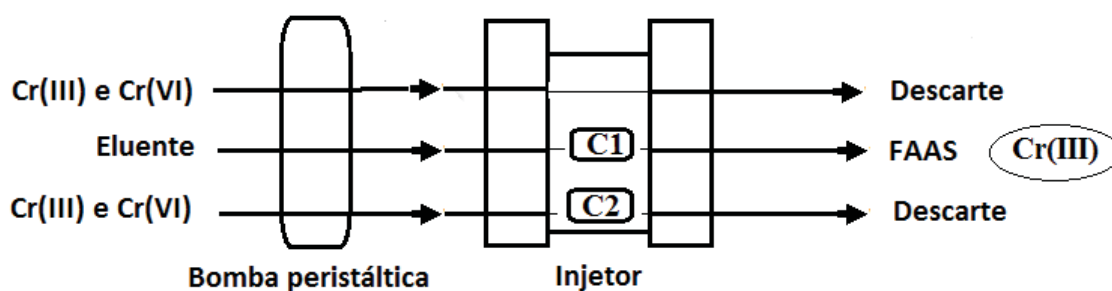
O sistema para especiação/pré-concentração sequencial de Cr(III)/Cr(VI) com determinação por FAAS está representado na Figura 2.1. Na

Figura 2.1a os íons Cr(VI) são pré-concentrados na coluna de polivinilimidazol a uma vazão de  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$  enquanto os íons Cr(III) são eluídos com  $\text{HNO}_3$   $2,5 \text{ mol L}^{-1}$  a uma vazão de  $5,0 \text{ mL min}^{-1}$ . Mediante comutação do injetor (Figura 2.1b) os íons Cr(VI) são eluídos com  $\text{HNO}_3$   $2,5 \text{ mol L}^{-1}$  a uma vazão de  $5,0 \text{ mL min}^{-1}$  enquanto os íons Cr(III) são pré-concentrados novamente na mini-coluna de poli(ácido metacrílico). As respostas analíticas foram avaliadas em termos de absorbância máxima (altura de pico).

**Figura 2.1** - Diagrama do sistema em fluxo para préconcentração online e especiação de Cr(III) e Cr(VI) usando minicolunas empacotadas com (130 mg) Poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol, respectivamente. (a) procedimento de preconcentração de Cr(VI) e eluição de Cr(III) e (b) procedimento de preconcentração de Cr(III) e eluição de Cr(VI) usando  $\text{HNO}_3$   $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ .



(a)



(b)

### 3.7 ESTUDO DA CAPACIDADE EXAUSTIVA DOS POLÍMEROS ORGÂNICOS SOB CONDIÇÕES DINÂMICAS (CURVA DE RUPTURA)

A capacidade máxima de sorção de Cr(III) e Cr(VI) nas respectivas mini-colunas de poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol, foram determinadas utilizando o sistema de pré-concentração em fluxo, sob condições otimizadas. Para

isto, o experimento foi realizado percolando alíquotas de 3,0 mL de uma solução de Cr(III) 0,5 mg L<sup>-1</sup> em pH 4,0 através de uma minicoluna de 130 mg de poli(ácido metacrílico) a uma vazão de 3,0 mL min<sup>-1</sup>, até alcançar saturação. As alíquotas foram recolhidas e a quantidade de Cr(III) foi determinada por FAAS. Para a mini-coluna de polivinilimidazol, o mesmo procedimento foi adotado. Porém, foram percoladas alíquotas de 18,0 mL de uma solução de Cr(VI) 4,0 mg L<sup>-1</sup> através da mini-coluna.

### 3.8 PREPARO DAS AMOSTRAS

A aplicabilidade do método proposto foi verificada pela análise de diferentes amostras de água: água de torneira, água mineral e água de lago. As amostras de água de torneira foram coletadas no Campus da Universidade Estadual de Londrina (água de torneira 1) e em um bebedouro na cidade de São José do Rio Preto (SP) (água de toneira 2). De maneira similar, as amostras de água mineral 1 e 3 foram adquiridas em um supermercado localizado na cidade de São José do Rio Preto, enquanto a amostra de água mineral 2 foi adquirida em um supermercado local (Londrina/PR). A água do lago Igapó, localizado na cidade de Londrina/PR, foi coletada em um frasco previamente descontaminado e filtrada em uma membrana 0,45 µm imediatamente antes do uso. Todas as amostras tiveram o pH ajustado para 4,00 com auxílio de soluções de HNO<sub>3</sub> e NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> e foram analisadas imediatamente.

### 3.9 ESTUDO DE INTERFERENTES

Para avaliar a seletividade da mini-coluna de poli(ácido metacrílico) na pré-concentração das espécies catiônicas de Cr(III), alguns cátions metálicos [Pb(II), Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Mg(II), e Ca(II)], comumente presentes em amostras reais, foram escolhidos como interferentes e avaliados nas seguintes proporções 1:1, 1:5, 1:10 (m/m). Já para avaliar a seletividade das espécies aniônicas de Cr(VI) na mini-coluna de polivinilimidazol, alguns ânions (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) foram escolhidos e estudados nas proporções 1:1, 1:5, 1:10 e 1:50 (m/m). Todos os experimentos foram realizados pré-concentrando soluções binárias contendo os possíveis

interferentes e  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cr(III) ou Cr(VI), sob condições otimizadas. O sinal analítico obtido para a mistura binária foi comparado com o sinal da solução contendo somente o analito de interesse e uma variação de  $\pm 10\%$  na porcentagem de recuperação dos analitos na mistura binária foi considerado dentro do erro experimental.

### 3.10 ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÃO

Como estratégia de otimização, a análise multivariada também foi empregada neste capítulo a fim de se obter o melhor desempenho analítico para o método proposto, bem como encontrar a melhor condição experimental para especiação/pré-concentração de Cr(III) e Cr(VI), nos seus respectivos polímeros. Para isto, um planejamento fatorial  $2^4$  foi empregado e considerando que neste sistema duas respostas são obtidas (Absorbância de Cr(III) e Cr(VI)) e que as mesmas devem ser analisadas de forma simultânea, foi utilizado as funções de desejabilidade na otimização multiresposta. A Tabela 2.1 apresenta os níveis estabelecidos para cada fator estudado, lembrando que a escolha destes foi realizada com base na literatura e em estudos anteriormente realizados pelo grupo. Todos os dados foram processados usando o programa STATISTICA (Statsoft, Tulsa, EUA).

**Tabela 2.1** - Níveis dos fatores estudados no planejamento fatorial  $2^4$ .

Variáveis	Níveis	
	(-)	(+)
Vazão de pré-concentração/ $\text{mL min}^{-1}$ (VP)	3	6
Tipo de eluente (TE)	HCl	$\text{HNO}_3$
Concentração do eluente $\text{mol L}^{-1}$ (CE)	1,5	2,5
Massa de adsorvente ( $m_{\text{ads}}$ /mg)	130	200

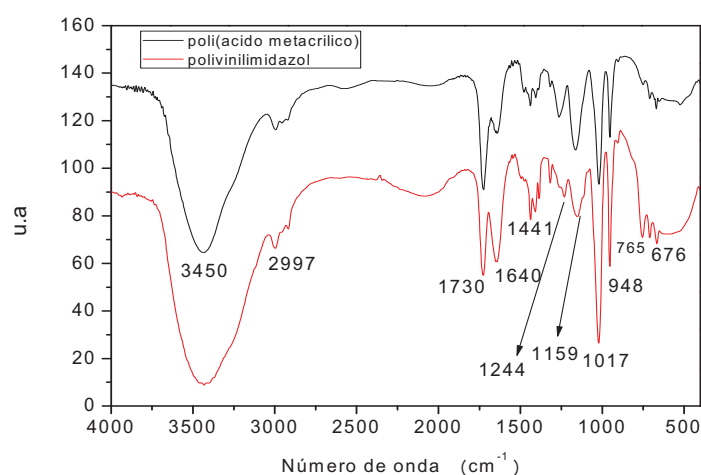
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO POLI (ÁCIDO METACRÍLICO) E POLIVINILIMIDAZOL

#### 4.1.1 Infravermelho com Transformada de Fourier

A presença dos grupos funcionais do poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol foi confirmada pelo espectro de infravermelho, apresentado na Figura 2.2. Um intenso pico em  $3450\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações do grupo OH de moléculas de água adsorvida e da molécula do monômero ácido metacrílico. Duas bandas de baixa intensidade próximas a  $3000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações dos estiramentos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  da cadeia polimérica do poli(ácido metacrílico), polivinilimidazol e do reagente de ligação cruzada EGDMA [21,27]. Uma intensa banda observada em  $1730\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento  $\text{C}=\text{O}$  do EGDMA presente em ambos os polímeros ou ao grupo carbonila do ácido metacrílico, enquanto o estiramento assimétrico do grupo éster ( $\text{C}-\text{O}$ ) do EGDMA corresponde aos picos  $1266/1161\text{ cm}^{-1}$  no poli(ácido metacrílico) e aos picos  $1244/1159\text{ cm}^{-1}$  no polivinilimidazol. O pico em  $1640\text{ cm}^{-1}$  indica a presença do grupos vinílicos  $\text{C}=\text{C}$  ainda presentes na matriz polimérica [21,28], enquanto os picos em  $1441$  e  $1645\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao estiramento  $\text{C}=\text{C}$  e  $\text{C}=\text{N}$  do anel de imidazol, respectivamente. Devido à proximidade dos números de onda, os sinais em  $1640$  e  $1645\text{ cm}^{-1}$ , podem estar sobrepostos.

**Figura 2.2** - Espectros de infravermelho do poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol.



#### 4.1.2 Análise Elementar

Para avaliar o grau de incorporação dos monômeros no poli(ácido metacrílico) e no polivinilimidazol, a composição dos polímeros foi analisada em relação à quantidade de carbono, hidrogênio e nitrogênio, usando um analisador elementar (Perkin Elmer 2400). Os resultados mostraram que a porcentagem molar de C, H e N para o poli(ácido metacrílico) foi de 50,38, 7,28 e 0,88%, respectivamente, enquanto que para o polivinilimidazol a porcentagem obtida foi de 43,64 de C, 6,12 de H e 8,42% de N. A partir dos cálculos estequiométricos, concluiu-se que a porcentagem molar encontrada para o monômero de ácido metacrílico foi de 76,9% e para o EGDMA foi de 23,1%. Para o polivinilimidazol a porcentagem molar obtida para o monômero 1-vinilimidazol foi de 41,5% e para o EGDMA foi de 58,5%. Ainda, com base nos cálculos estequiométricos, a porcentagem molar inicial dos monômeros usados na síntese do poli(ácido metacrílico) foi de 44,6% para o ácido metacrílico e 55,4% para o reagente de ligação cruzada (EGDMA). Já para o polivinilimidazol a porcentagem de 1-vinilimidazol foi de 42,8% e de 57,2% para o EGDMA. Estes dados estão apresentados na Tabela 2.2 e como pode ser observado, a composição do polivinilimidazol é muito próxima à porcentagem molar inicial, sugerindo que as reações de polimerização procederam de maneira similar entre o EGDMA e o 1-vinilimidazol. Por outro lado, foi observado para o poli(ácido metacrílico) que o monômero de ácido metacrílico foi mais reativo que o reagente de ligação cruzada.

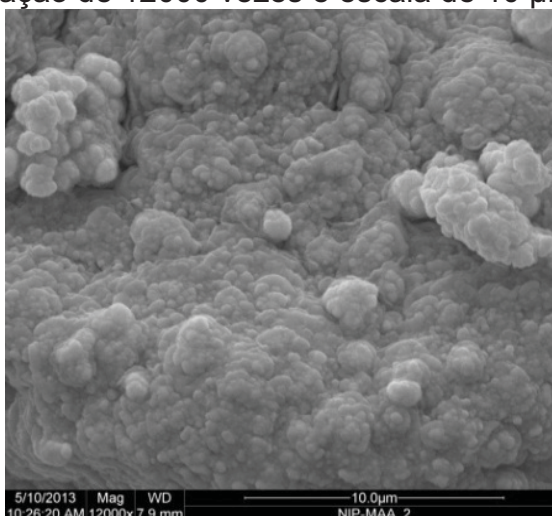
**Tabela 2.2** - Porcentagem molar (%) de ácido metacrílico, 1-vinilimidazol e EGDMA nos polímeros a partir da análise elementar.

Monômero	polivinilimidazol (mol %)	
	Antes polimerização	Após polimerização
1-vinilimidazol	42,8	41,5
EGDMA	57,2	58,5
Monômero	poli(ácido metacrílico) (mol %)	
	Antes polimerização	Após polimerização
Ácido metacrílico	44,6	76,9
EGDMA	55,4	23,1

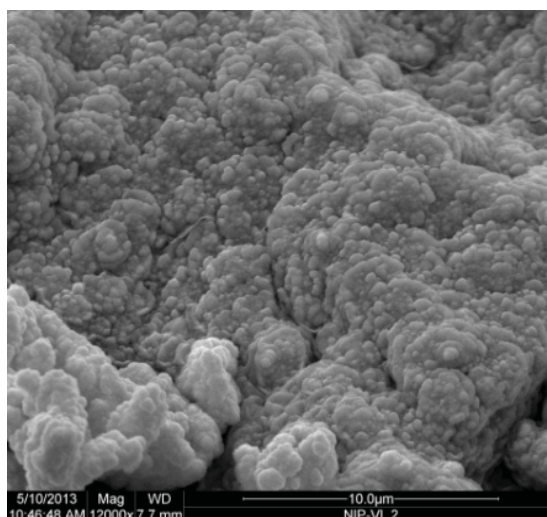
#### 4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Área Superficial

As micrografias eletrônicas de varredura dos polímeros poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol estão apresentadas na Figura 2.3 e indicam que a morfologia dos polímeros são muito semelhantes, decorrente da presença de poros na superfície e do elevado grau de agregação dos mesmos, favorecendo a formação de uma superfície rugosa. Observa-se que o poli(ácido metacrílico) possui microporos ( $< 2$  nm), ao passo que o polivinilimidazol possui mesoporos (2-50 nm) [29]. Um maior grau de agregação e menor rugosidade foi observada para o poli(ácido metacrílico), uma vez que esse material apresentou menor volume e tamanho médio de poros quando comparado ao polivinilimidazol (Tabela 2.3). O maior grau de agregação das partículas e menor rugosidade observado para o poli(ácido metacrílico) também pode estar associado à maior solubilidade do monômero no crescimento da cadeia polimérica, corroborando os dados de análise elementar, na qual o ácido metacrílico mostrou-se mais reativo que o 1-vinilimidazol.

**Figura 2.3** - Micrografias do MEV de (a) poli(ácido metacrílico) e (b) polivinilimidazol em ampliação de 12000 vezes e escala de 10  $\mu\text{m}$ .



(a)



(b)

**Tabela 2.3** - Parâmetros texturais dos polímeros.

Polímeros	Área superficial específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volume de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Diâmetro médio dos poros (nm)
Poli(ácido metacrílico)	98,56	0,175	1,50
Polivinilimidazol	94,52	0,245	3,24

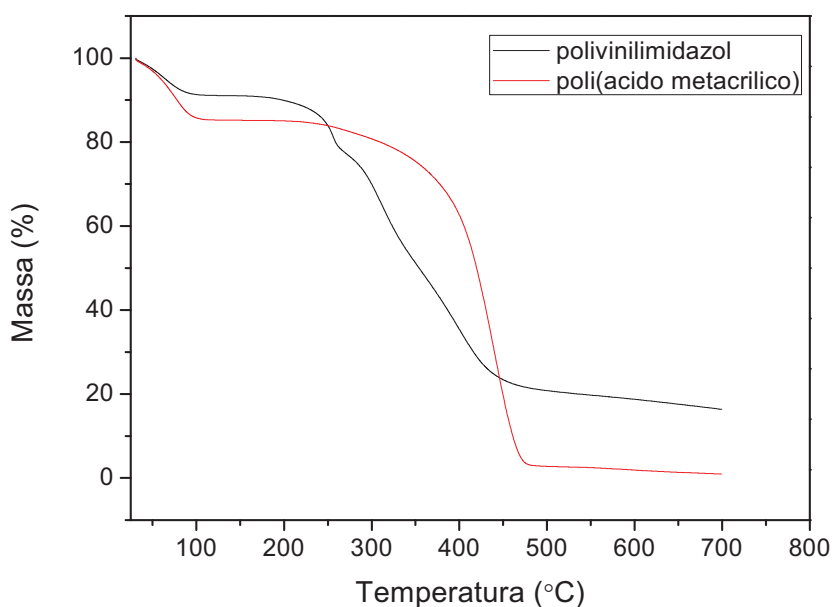
#### 4.1.4 Análise termogravimétrica

A partir da análise termogravimétrica foi possível estudar a estabilidade térmica dos polímeros, bem como complementar a análise elementar em relação ao grau de incorporação dos monômeros nos polímeros. A Figura 2.4 mostra os termogramas e suas derivadas na qual foi possível observar diferente

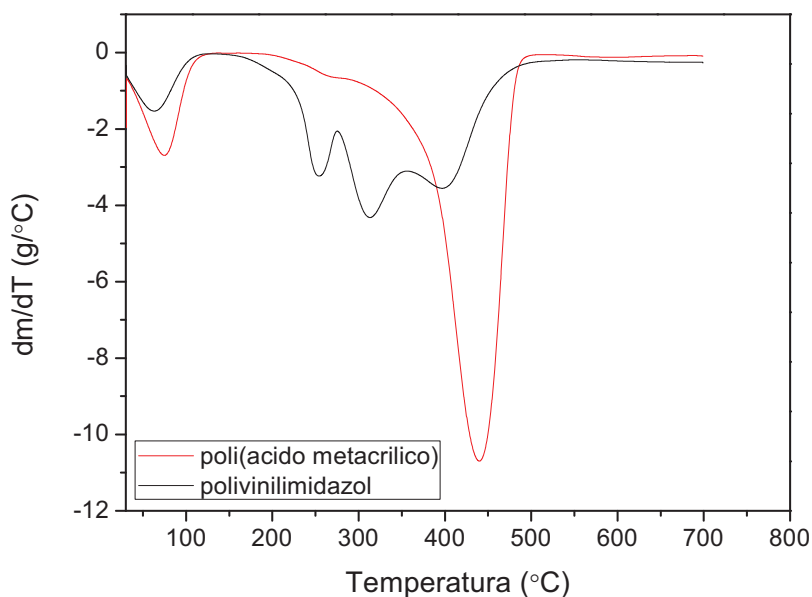
perfil térmico entre os polímeros. O primeiro evento observado no intervalo de temperatura de 30 - 120°C pode ser atribuído a remoção de água fisicamente adsorvida nos polímeros, com perda de massa de 10,5 e 8,89% para o poli(ácido metacrílico) e para o polivinilimidazol, respectivamente. Para o poli(vinilimidazol), um segundo evento com perda de massa de 14,31% ocorre na temperatura de 254,35°C e é atribuída à decomposição do segmento de EGDMA. O terceiro e quarto eventos apresentam uma significativa perda de massa de 56,3% e pode ser atribuído à decomposição do segmento de 1-vinilimidazol [30 – 32]. Um segundo evento bem definido no poli(ácido metacrílico) foi observado entre 350 – 500°C, com perda de massa de 75,2% e pode ser atribuído à decomposição do ácido metacrílico [33]. A maior estabilidade térmica demonstrada pelo poli(vinilimidazol) em comparação ao poli(ácido metacrílico) pode ser explicada pela maior composição do reagente de ligação cruzada EGDMA, como mostra a análise elementar.

**Figura 2.4** - Curvas termogravimétricas (a) e derivadas (b) para o poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol.

(a)



(b)



#### 4.2 INFLUÊNCIA DO PH NA RETENÇÃO DE CR(III) E CR(VI) NO POLI (ÁCIDO METACRÍLICO) E POLIVINILIMIDAZOL

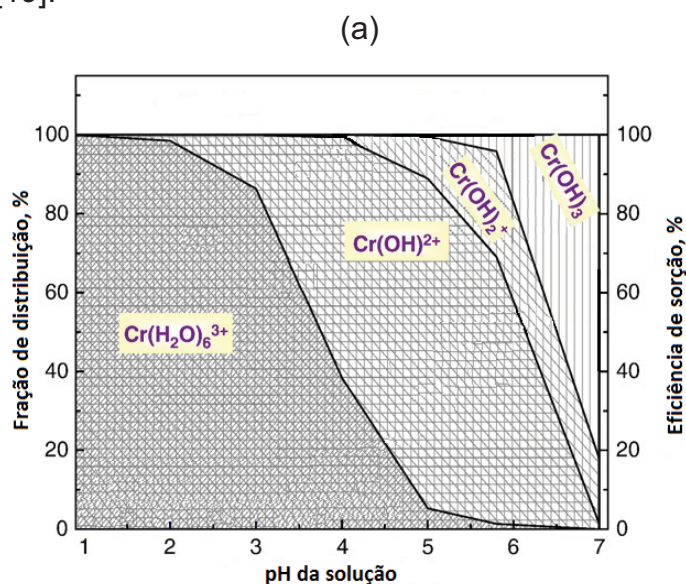
Nos estudos de extração em fase sólida, os mecanismos de sorção dos íons metálicos na superfície dos sorventes são de extrema importância e estão intimamente relacionados aos valores de pH da solução. Em valores baixos de pH, há uma competição entre os íons  $H^+$  da solução e os cátions metálicos pelos sítios de ligação na superfície do sorvente. Porém, em valores mais elevados de pH, a concentração de íons  $H^+$  na solução é menor, diminuindo a competição destes com os cátions metálicos. Sendo assim, os processos de sorção devem ocorrer em valores de pH nos quais menor grau de protonação dos sítios de ligação do sorvente é observado.

Entre as espécies de Cr(III) e Cr(VI) comumente encontradas no ambiente, a espécie de Cr(III) é a mais estável em função da considerável energia necessária para sofrer processos de oxidação ou redução e da ausência de oxidantes naturais capazes de oxidá-lo. A forma e a concentração das espécies de cromo no ambiente dependem de processos químicos e físicos, como as reações de hidrólise, de complexação, redox e sorção. O Cr(III) é um forte oxidante e exibe forte tendência em formar complexos octaédricos hexacoordenados na presença de  $H_2O$  e  $OH^-$ . As espécies hexaaquocoordenadas  $Cr(H_2O)_6^{3+}$  encontram-se

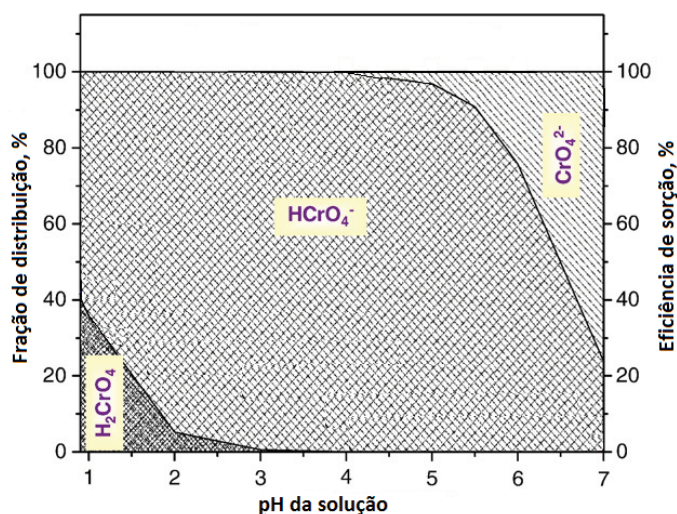
predominantemente em valores de pH 4,0 – 10,0, assim como suas formas desprotonadas  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  e  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

As formas e as proporções das espécies de Cr(VI) dependem do pH e da concentração total de Cr(VI), que através das reações de hidrólise podem produzir espécies aniônicas ou neutras. Assim, em  $\text{pH} < 1$ , a espécie neutra  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  pertence à classe de ácidos fortes e é a espécie predominante; já na faixa de pH de 1 – 6,  $\text{HCrO}_4^-$  é a espécie predominante e somente em concentrações maiores que  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  encontra-se em equilíbrio com as espécies  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Os oxiânions,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , presentes em águas naturais, constituem muitos dos compostos de Cr(VI) os quais são solúveis e móveis no ambiente. Embora as espécies aniônicas  $\text{CrO}_4^{2-}$  sejam predominantes em pH neutro e facilitem os processos de sorção de Cr(VI) em superfícies positivamente carregadas, os oxiânions podem ser facilmente reduzidos a Cr(III) por substâncias doadoras de elétrons, como matéria orgânica ou espécies redutoras inorgânicas [34]. A figura 2.5 mostra as diferentes formas Cr(III) e Cr(VI) em ampla faixa de pH.

**Figura 2.5** - Distribuição das espécies de Cr(III) (a) e Cr(VI) (b) em ampla faixa de pH [19].

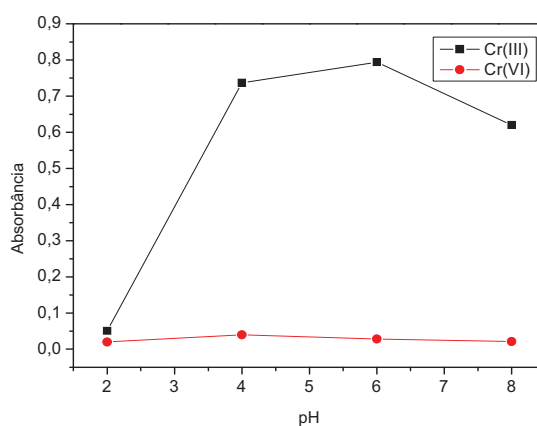


(b)

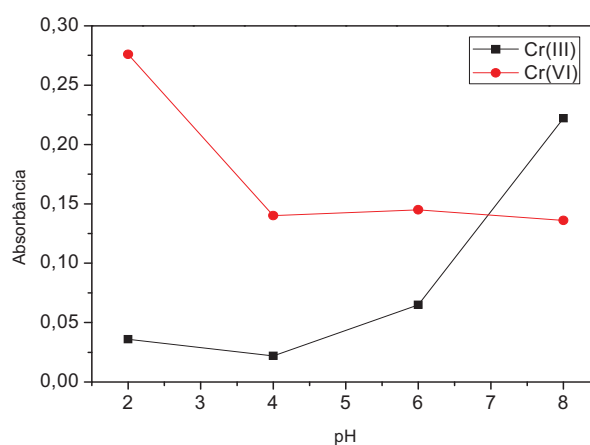


Desse modo, visando avaliar a retenção seletiva de íons Cr(III) e Cr(VI) nos polímeros orgânicos, alíquotas de 18,0 mL de soluções individuais de Cr(III) e Cr(VI) na concentração de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $1,92 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ) foram submetidas ao procedimento de preconcentração nas duas mini-colunas, variando o pH de 2,0 – 8,0. Como observado na Figura 2.6, o Cr(III) é quantitativamente adsorvido no poli(ácido metacrílico) em valores de pH 4,0 – 8,0. No entanto, um menor sinal analítico é observado em pH 4,0 uma vez que o  $pK_a$  do monômero é 4,66 e a fração de ácido metacrílico desprotonada neste valor de pH é menor que em pH 6,0. Porém, a adsorção satisfatória de Cr(III) no poli(ácido metacrílico) pode ser explicada pela grande quantidade de sítios de ligação disponíveis na rede polimérica, resultando em quantidade adequada de sítios ativos ácido metacrílico desprotonados capazes de reter as espécies catiônicas de Cr(III),  $\text{Cr}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Por outro lado, a retenção de íons Cr(III) no polivinilimidazol ( $pK_a = 6,26$ ) é insignificante em baixos valores de pH (2,0 e 4,0). Dessa forma, foi possível sorver seletivamente o Cr(III) e Cr(VI) em pH 4,0 empregando as duas mini-colunas. Neste pH as espécies de Cr(VI) encontram-se na forma  $\text{HCrO}_4^-$  capazes de interagir com os átomos de nitrogênio protonados do anel de vinimidazol, enquanto as espécies catiônicas de Cr(III) são repelidas.

**Figura 2.6** - Efeito do pH na retenção de íons Cr(III) e Cr(VI), respectivamente nas mini-colunas de (a) poli(ácido metacrílico) e (b) de polivinilimidazol com soluções de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  sem tamponamento.



(a)



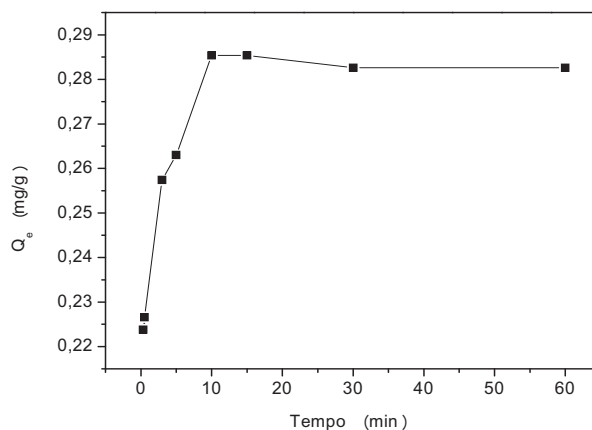
(b)

### 4.3 CINÉTICA DE SORÇÃO

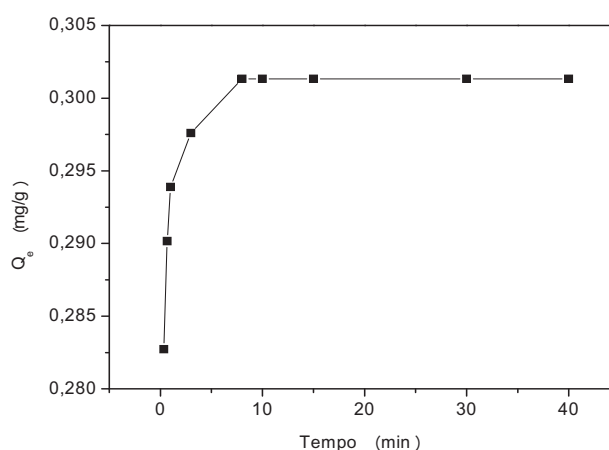
O perfil de sorção dos íons Cr(III) e Cr(VI) no poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol, respectivamente, foram avaliados em função do tempo no intervalo de 20 segundos a 60 minutos. Como pode ser visto na Figura 2.7a e 2.7b, a sorção mostrou ser muito rápida e um tempo de equilíbrio de 10 e 8 min foi alcançado para poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol, respectivamente.

**Figura 2.7** - Efeito do tempo na sorção de (a) Cr(III) no poli(acido metacrílico) e (b) Cr(VI) no polivinilimidazol.

(a)



(b)



Os dados de sorção dos íons Cr(III) e Cr(VI) na superfície dos polímeros foram interpretados pelos modelos cinéticos descritos na seção 3.4.

De acordo com os valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), apresentados na Tabela 2.4 e com grande diferença entre os valores de  $Q_e$  (mg/g) medido experimentalmente (0,280 para Cr(III) e 0,300 para Cr(VI)) e  $Q_e$  (mg/g) calculado pelo modelo (1,049 para Cr(III) e 0,0548 para Cr(VI)), foi possível observar que o modelo de pseudo-primeira ordem não apresentou ajuste aos dados cinéticos de sorção de Cr(III) e Cr(VI) nos respectivos polímeros. Por outro lado, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou bom ajuste aos dados de sorção de Cr(III) (Figura 2.8a) e Cr(VI) (Figura 2.8b), com capacidade de sorção predita ( $Q_e = 0,300$  mg/g para Cr(III) e 0,350 mg/g para Cr(VI)) similar ao valor experimental ( $Q_e =$

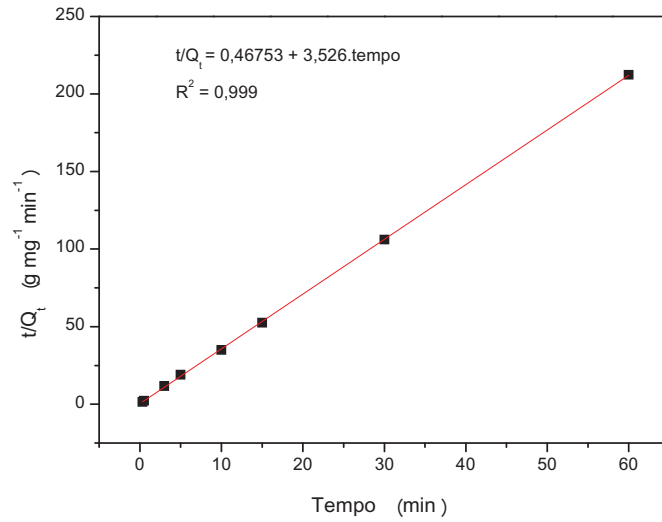
0,280 mg/g para Cr(III) e 0,300 mg/g para Cr(VI)). Este modelo cinético prediz que a sorção dos íons metálicos ocorre em dois sítios ativos com energia de ligação diferente na superfície dos polímeros, indicando um processo de quimissorção. Além disso, a velocidade de ocupação dos sítios é proporcional ao quadrado do número de sítios desocupados [22]. Os sítios de ligação no poli(ácido metacrílico) podem ser atribuídos ao grupo carbonila proveniente do ácido metacrílico e do EGDMA, enquanto que para o polivinilimidazol os sítios de ligação podem ser atribuídos aos átomos de nitrogênio presente no anel de vinilimidazol, bem como os grupos carbonilas do EGDMA.

Também foi possível observar um bom ajuste ao modelo de Elovich (Figura 2.9) e difusão intrapartícula (Figura 2.10) para sorção de Cr(III) no poli(ácido metacrílico). O modelo de Elovich, assim como o modelo de pseudo-segunda ordem, descrevem o processo de quimissorção, na qual o adsorbato interage com uma superfície sólida energeticamente heterogênea com diferentes sítios de ligação. Logo, estes dados corroboram com a descrição do modelo de pseudo-segunda ordem.

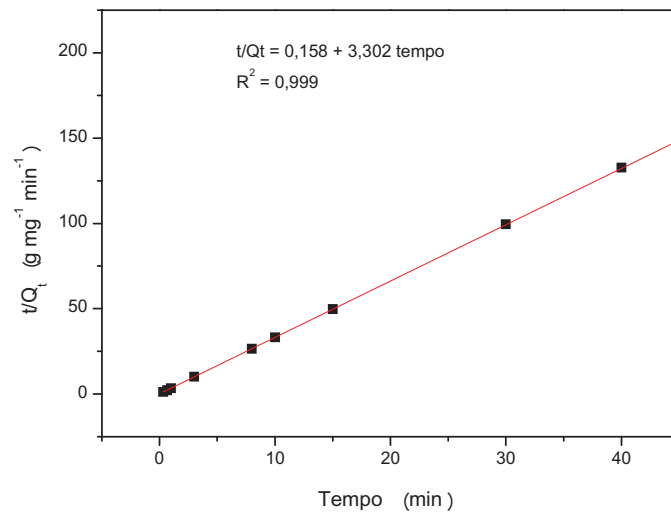
O modelo cinético de difusão intrapartícula descreve a natureza do transporte de massa do analito em direção ao sorvente. Como pode ser observado na Tabela 2.4 e na Figura 2.10, observou-se um bom ajuste ( $R^2 = 0,968$ ) apenas para o primeiro segmento de reta, na qual o processo de sorção é limitado pela difusão no filme disposto na superfície externa do sorvente [25] e não pela difusão dentro do poros do material.

**Figura 2.8** - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para sorção de (a) Cr(III) no poli(acido metacrílico) e (b) Cr(VI) no polivinilimidazol.

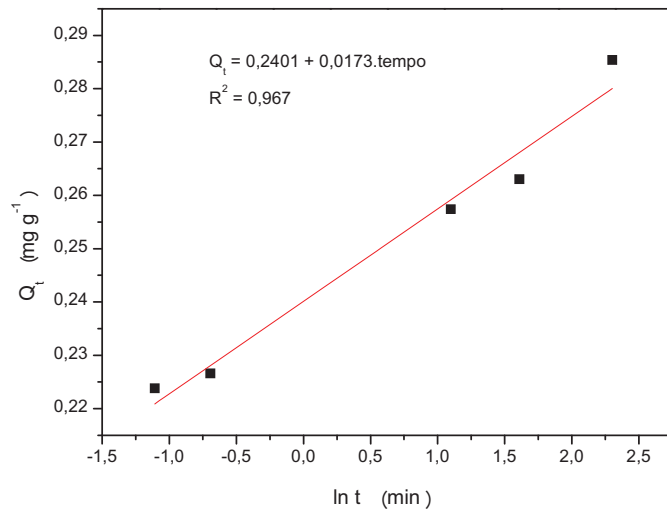
(a)



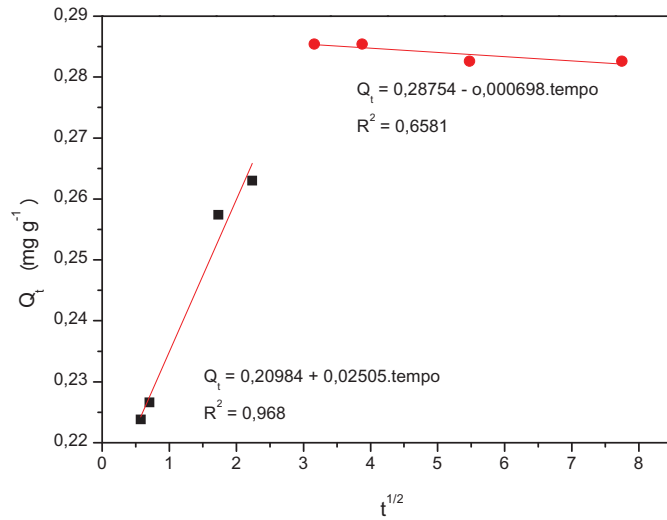
(b)



**Figura 2.9 - Modelo de Elovich para sorção de Cr(III) no poli(ácido metacrílico)**



**Figura 2.10 - Modelo cinético de difusão intrapartícula para sorção de Cr(III) no poli(ácido metacrílico)**



**Tabela 2.4** - Parâmetros Cinéticos estimados para sorção de Cr(III) e Cr(VI) no poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol, respectivamente usando modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão Intrapartícula.

Adsorvente	Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª ordem		
	$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303}t$			$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e}t$		
	$K_1$	$Q_e$	$R^2$	$K_2$	$Q_e$	$R^2$
Poli(ácido metacrílico)	0,021	1,049	0,273	26,59	0,284	0,999
Polivinilimidazol	$3,68 \times 10^{-3}$	0,055	0,335	69,03	0,303	0,999
	Elovich			Difusão Intrapartícula		
	$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$			$Q_t = k_{id} t^{1/2} + C$		
	$\beta$	A	$R^2$	$K_{id}$	C	$R^2$
Poli(ácido metacrílico)	57,80	18.416,6	0,967	0,02505 $6,98 \times 10^{-4}$	0,2098 0,2875	0,968 0,658
Polivinilimidazol	183,82	$9,99 \times 10^{20}$	0,895	0,01136 $6,90 \times 10^{-6}$	0,279 0,3014	0,696 -0,325

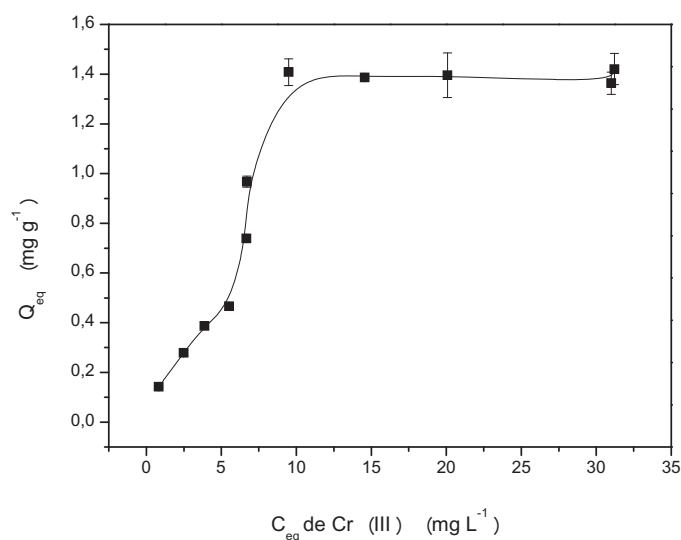
$K_1$ —Constante de velocidade de pseudo primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  $K_2$ — constante de velocidade de pseudo segunda ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  $\beta$  - parâmetro relacionado a extensão da camada de cobertura e energia de ativação para quimiossorção ( $\text{g mg}^{-1}$ );  $\alpha$  - constante de velocidade de sorção inicial ( $\text{min}^{-1} \text{mg g}^{-1}$ );  $K_{id}$  – coeficiente de difusão interno ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ); C – constante relacionada à espessura da camada limite.

#### 4.4 ISOTERMAS DE SORÇÃO

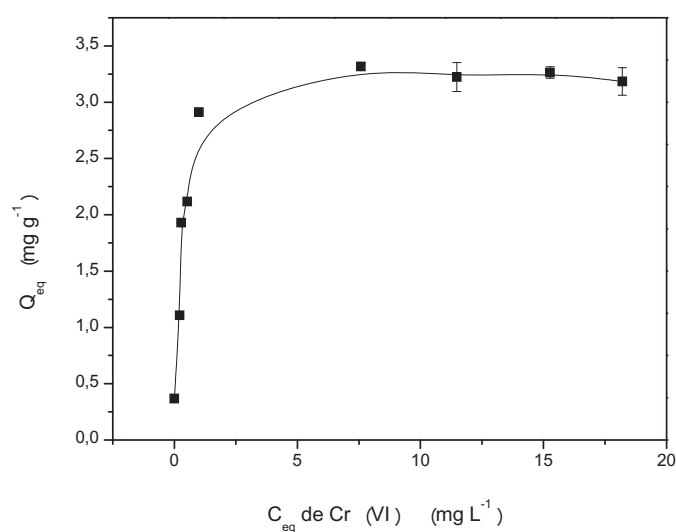
A capacidade máxima de sorção de Cr(III) e Cr(VI) nos polímeros poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol, respectivamente, foram obtidas com base nas isotermas de sorção, representadas nas Figuras 2.11a e 2.11b.

**Figura 2.11** - Isotermas de sorção dos polímeros (a) poli(ácido metacrílico) e (b) polivinilimidazol

(a)



(b)



A partir das isotermas de sorção construídas para ambos os polímeros, os dados experimentais foram aplicados nos modelos não lineares de Langmuir e Freundlich e nos modelos duplos de Langmuir-Freundlich para um sítio de sorção e Langmuir-Freundlich para dois sítios de sorção. Os valores dos parâmetros obtidos pelos modelos estão apresentados nas Tabelas 2.5 e 2.6.

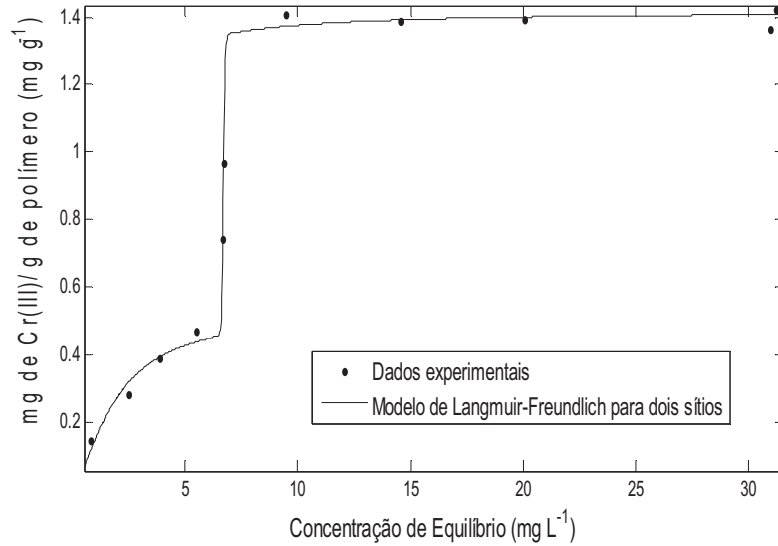
De acordo com a Tabela 2.5 e Figura 2.12a, o modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios apresentou melhor ajuste ( $R^2 = 0,998$ ) aos dados de

sorção de Cr(III) no poli(ácido metacrílico). Este modelo consiste na combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich e sugere diferentes classes de sítios ativos na superfície do sorvente, com energia de ligação diferente em relação à afinidade dos íons Cr(III) no poli(ácido metacrílico). Dessa forma, pode-se inferir que, em baixas concentrações a sorção dos íons Cr(III) ocorre essencialmente nos sítios homogêneos de ligação de alta afinidade do sorvente, seguindo o modelo de Freundlich. No entanto, em altas concentrações, o modelo de Langmuir assume que a sorção ocorre em monocamadas e em sítios de ligação com baixa afinidade. Assim, presume-se que os grupos carbonila provenientes do monômero de ácido metacrílico são os sítios ativos de alta afinidade, responsáveis pela retenção de baixas concentrações de Cr(III), enquanto que os grupos carbonila proveniente do reagente de ligação cruzada (EGDMA) são os sítios de menor afinidade, sendo responsáveis pela sorção de Cr(III) em maiores concentrações. A capacidade máxima de sorção estimada por este modelo é a somatória dos parâmetros  $b_1$  e  $b_2$  e igual a  $1,42 \text{ mg g}^{-1}$ .

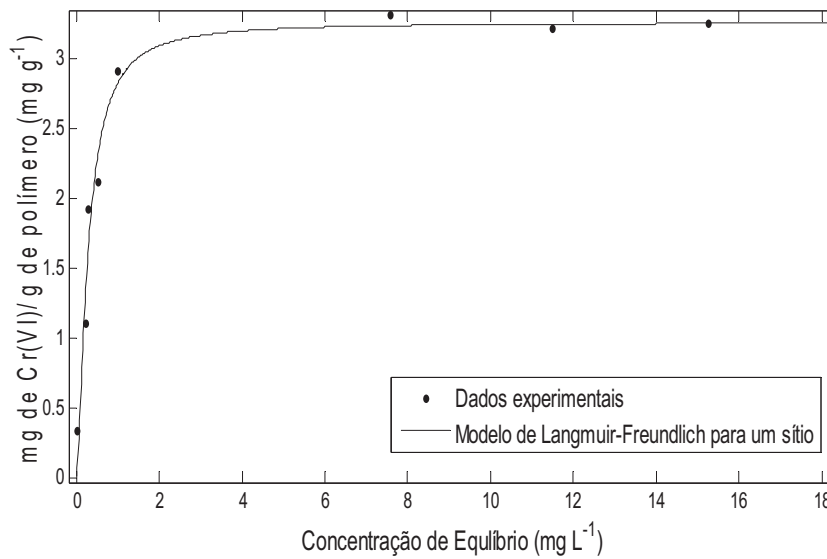
Os dados de sorção de Cr(VI) no polivinilimidazol mostraram bom ajuste ( $R^2=0,967$ ) ao modelo duplo de Langmuir-Freundlich para um sítio de ligação (Figura 2.12b). Uma interpretação semelhante ao modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios de ligação pode ser dada a este modelo, no entanto, com base na capacidade máxima de sorção ( $b_1 = 3,26 \text{ mg g}^{-1}$ ) apresentada pelo polivinilimidazol, foi possível inferir que a retenção dos íons Cr(VI) ocorre preferencialmente nos átomos de nitrogênio do anel de vinilimidazol que, sob condição otimizada (pH 4,0), encontram-se protonados favorecendo a sorção das espécies aniônicas de Cr(VI).

**Figura 2.12** - Isotermas de sorção para o (a) poli(ácido metacrílico) aplicada ao modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios e para o (b) polivinilimidazol aplicada ao modelo de Langmuir-Freundlich para um sítio de sorção.

(a)



(b)



**Tabela 2.5 - Parâmetros preditos pelos modelos de isoterma não-lineares para sorção de Cr(III) no poli(acido metacrílico).**

Modelos	Equação	$K_1^*$	$K_2$	$b_1^*$	$b_2$	$n_1^*$	$n_2$	SSE	$R^2$
Langmuir	$Q_{eq} = Kbc_{eq} / (1 + Kc_{eq})$	0,254	----	0,282	----	----	----	0,617	0,769
Freundlich	$Q_{eq} = Kc_{eq}^{1/n}$	0,326	----	----	----	0,458	----	0,617	0,769
Langmuir-Freundlich para um sítio de sorção	$Q_{eq} = b(Kc_{eq})^{n_1} / (1 + (Kc_{eq})^n)$	0,171	----	1,444	----	3,257	----	0,178	0,933
Langmuir-Freundlich para dois sítios de sorção	$Q_{eq} = \frac{b_1(K_1C_{eq})^{n_1}}{1 + (K_1C_{eq})^{n_1}} + \frac{b_2(K_2C_{eq})^{n_2}}{1 + (K_2C_{eq})^{n_2}}$	0,536	0,149	0,523	0,891	1,507	191,6	0,006	0,998

\* $K_{1,2}$ (Langmuir) ( $L g^{-1}$ ),  $K_{1,2}$  (Freundlich) ( $mg g^{-1}$ ) ( $L g^{-1}$ ) – parâmetro relacionado a afinidade do adsorvato-adsorvente,  $b_{1,2}$  - constante relacionada à capacidade máxima de sorção ( $mg g^{-1}$ );  $n_{1,2}$  - constante relacionada a intensidade de sorção ou grau de heterogeneidade.

**Tabela 2.6 -** Parâmetros preditos pelos modelos de isoterma não-lineares para sorção de Cr(VI) no polivinilimidazol.

Modelo	Equação	K <sub>1</sub> <sup>*</sup>	K <sub>2</sub>	b <sub>1</sub> <sup>*</sup>	b <sub>2</sub>	n <sub>1</sub> <sup>*</sup>	n <sub>2</sub>	SSE	R <sup>2</sup>
Langmuir	$Q_{eq} = KbC_{eq} / (1 + KC_{eq})$	0,8184	----	1,767	----	----	----	1,196	0,872
Freundlich	$Q_{eq} = KC_{eq}^{1/n}$	2,264	----	----	----	0,145	----	1,196	0,872
Langmuir-Freundlich para um sítio de sorção	$Q_{eq} = b(KC_{eq})^{n_1} / (1 + (KC_{eq})^n)$	3,498	----	3,261	----	1,495	----	0,312	0,967
Langmuir-Freundlich para dois sítios de sorção	$Q_{eq} = \frac{b_1(K_1C_{eq})^{n_1}}{1 + (K_1C_{eq})^{n_1}} + \frac{b_2(K_2C_{eq})^{n_2}}{1 + (K_2C_{eq})^{n_2}}$	3,498	2,2x10 <sup>-4</sup>	3,261	2,55x10 <sup>-12</sup>	1,495	0,004978	0,312	0,967

\*K<sub>1,2</sub>(Langmuir) (L g<sup>-1</sup>), K<sub>1,2</sub> (Freundlich) (mg g<sup>-1</sup>) (L g<sup>-1</sup>) – parâmetro relacionado a afinidade do adsorvato-adsorvente, b<sub>1,2</sub> - constante relacionada à capacidade máxima de sorção (mg g<sup>-1</sup>); n<sub>1,2</sub> - constante relacionada a intensidade de sorção ou grau de heterogeneidade.

#### 4.5 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DO MÉTODO DE ESPECIAÇÃO DE CR(III) E CR(VI)

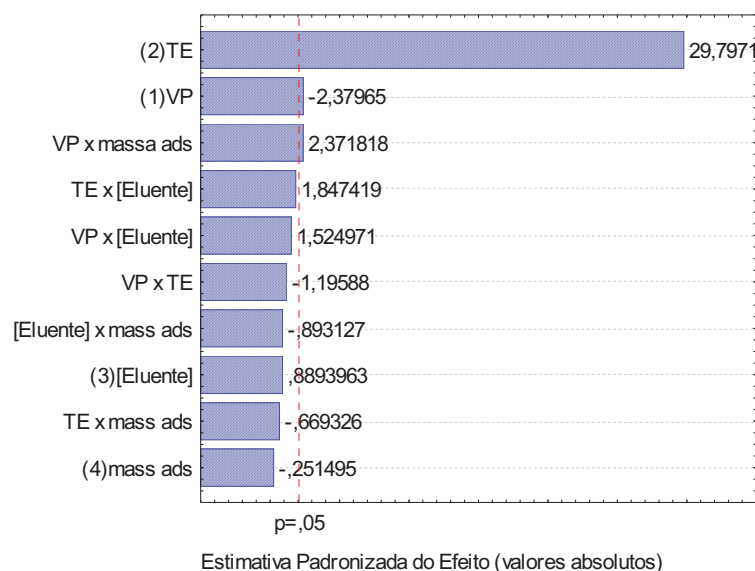
O procedimento de pré-concentração sequencial on-line foi otimizado usando um planejamento fatorial  $2^4$  e os resultados obtidos para desejabilidades individuais de Cr(III) e Cr(VI) bem como os perfis de desejabilidade global estão apresentados na Tabela 2.7. Com base na análise do diagrama de Pareto (Figura 2.13), foi possível notar que apenas o fator tipo de eluente (TE) exerce importante papel no sistema em estudo, definindo o  $\text{HNO}_3$  2,5 mol  $\text{L}^{-1}$  como eluente para dessorção de Cr(III) e Cr(VI) evitando os possíveis efeitos de memória após vários ciclos de pré-concentração/eluição. A vazão de pré-concentração (VP) foi um fator significativo, porém apresentou efeito negativo (-2,37) indicando que a taxa de sorção de Cr(III) e Cr(VI) na superfície dos polímeros foi maior no menor nível de vazão estudado (3,0 mL  $\text{min}^{-1}$ ). A massa de sorvente (massa ads) não foi significativa, porém uma massa de 130 mg de cada polímero foi utilizada nos experimentos futuros, uma vez que massas maiores levam a um maior tempo de eluição e conseqüentemente a um alargamento de pico. Sob essas condições, os valores ótimos escolhidos para TE, VP e massa ads foram,  $\text{HNO}_3$  2,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , 3,0 mL  $\text{min}^{-1}$  e 130 mg, respectivamente.

**Tabela 2.7** - Matriz de resultados do planejamento fatorial  $2^4$ .

Ensaio	pH	VP	TE	CT	Absorbância		Desejabilidade global
					Cr(III)	Cr(VI)	
1	-	-	-	-	1,145	0,020	0,0532
2	+	-	-	-	0,847	0,018	0
3	-	+	-	-	0,756	0,177	0,766
4	+	+	-	-	0,546	0,150	0,499
5	-	-	+	-	0,731	0,018	0
6	+	-	+	-	0,406	0,018	0
7	-	+	+	-	0,735	0,181	0,763
8	+	+	+	-	0,731	0,151	0,664
9	-	-	-	+	0,920	0,021	0,062

10	+	-	-	+	0,885	0,019	0,029
11	-	+	-	+	0,834	0,122	0,617
12	+	+	-	+	0,885	0,130	0,674
13	-	-	+	+	1,057	0,018	0
14	+	-	+	+	0,930	0,020	0,047
15	-	+	+	+	0,870	0,119	0,622
16	+	+	+	+	0,726	0,136	0,610

**Figura 2.13** - Diagrama de Pareto obtido a partir do planejamento fatorial 2<sup>4</sup>.



#### 4.6 EFEITO DE ÍONS INTERFERENTES NO MÉTODO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO ON-LINE SEQUENCIAL

Para avaliar a seletividade da mini-coluna de poli(ácido metacrílico), cátions metálicos [Pb(II), Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Mg(II), e Ca(II)] foram estudados, em diferentes proporções, tendo como contra-íon o nitrato. Para a mini-coluna de polivinilimidazol, as espécies ânionicas investigadas ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  e  $\text{SeO}_4^{2-}$ ) foram estudadas em elevadas concentrações e tinham como contra-íon o sódio. A partir dos resultados da Tabela 2.8, foi possível observar que a seletividade do poli(ácido metacrílico) aos íons Cr(III) não é afetada quando na presença de elevadas concentrações ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) dos cátions estudados

e as porcentagens de recuperação do sinal analítico para Cr(III), em mistura binária, variaram de 92 – 112,5%. Devido às concentrações elevadas de ânions como  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$  presentes em amostras de água naturais, as concentrações estudadas variaram de 1,0 – 10  $\text{mg L}^{-1}$ , para as quais alto nível de tolerância foi observado com base nas porcentagens de recuperação de 90,0 – 113,9% para o sinal analítico de Cr(VI) no polivinilimidazol, quando em mistura binária.

A baixa interferência observada para alguns cátions e ânions no sistema de especiação/pré-concentração de íons cromo pode ser explicada com base nas propriedades texturais desejáveis dos materiais na quantidade de sítios de ligação disponíveis, associados à técnica seletiva de absorção atômica em chama.

**Tabela 2.8 -** Influência dos íons interferentes na preconcentração de Cr(III) e Cr(VI) no poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol, respectivamente.

	Proporção	(1:1)	(1:5)	(1:10)	(1:50)
	% Recuperação				
Cr(III)	$\text{Fe}^{2+}$	94,33	----	----	
	$\text{Cd}^{2+}$	102,3	102,7	----	
	$\text{Zn}^{2+}$	107	----	----	
	$\text{Pb}^{2+}$	92	93	----	
	$\text{Co}^{2+}$	107,9	89,99	----	
	$\text{Ni}^{2+}$	99,3	112,5	93,6	
	$\text{Cu}^{2+}$	92,09	100	----	
	$\text{Ca}^{2+}$	97,7	88,0	----	
	$\text{Mg}^{2+}$	92,7	105,9	----	
	Cr(VI)	$\text{NO}_3^-$	----	103,13	107,9
$\text{CO}_3^{2-}$		----	96,77	105,6	113,1
$\text{Br}^-$		----	98,8	113,9	113,4
$\text{Cl}^-$		----	94,6	98,0	87,7
$\text{HCO}_3^-$		----	90,9	107,3	94,3
$\text{SO}_4^{2-}$		----	95,65	96,2	110,5
$\text{AsO}_4^{3-}$		92,0	91,1	----	
$\text{SeO}_4^{2-}$		97,0	75,9	----	

#### 4.7 ESTUDO DA CAPACIDADE EXAUSTIVA DOS POLÍMEROS ORGÂNICOS SOB CONDIÇÕES DINÂMICAS (CURVA DE RUPTURA)

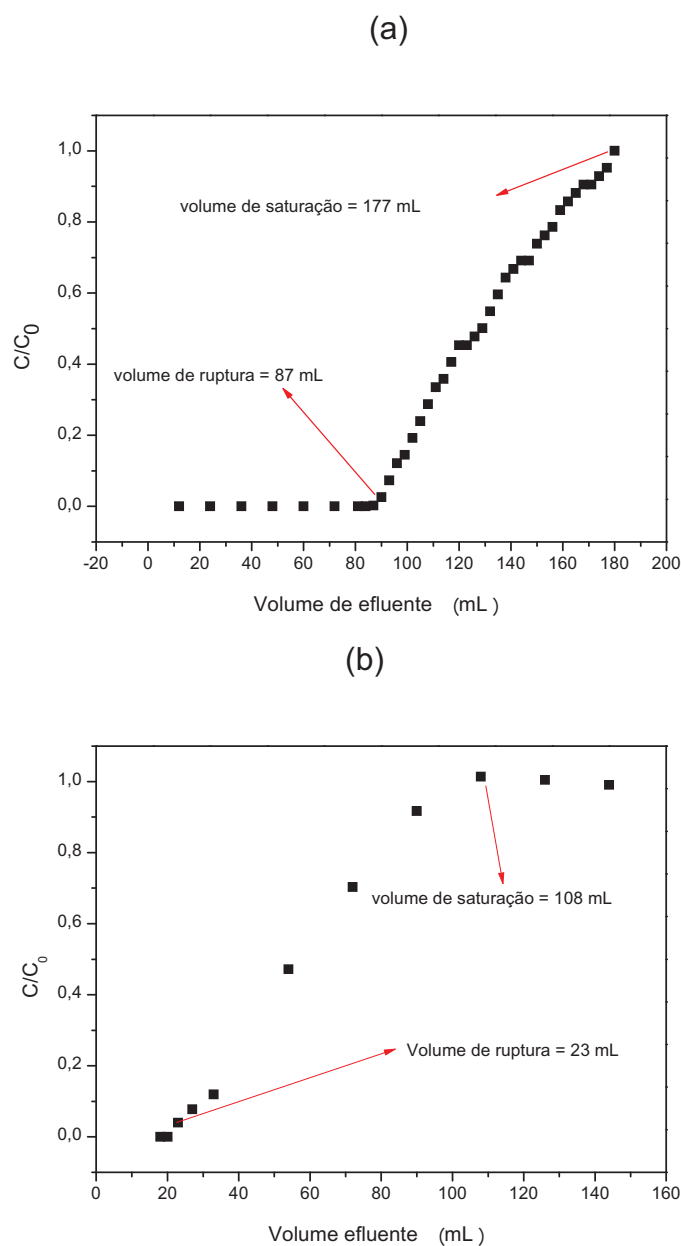
O estudo da capacidade exaustiva dos polímeros foi realizado para determinar a capacidade máxima de sorção dos íons cromo nos polímeros orgânicos, além de avaliar a possibilidade de melhorar os limites de detecção do método, pré-concentrando volumes maiores de solução. A quantidade em massa adsorvida de Cr(III) e Cr(VI) nos polímeros poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol, respectivamente, foram determinadas pela Equação 2.12.

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (2.12)$$

Onde Q é a massa de Cr(III) e Cr(VI) adsorvida na mini-coluna de poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol, em mg g<sup>-1</sup>. C<sub>0</sub> e C, respectivamente, a concentração inicial e concentração de cromo no efluente após passar pela mini-coluna (mg L<sup>-1</sup>), V é o volume percolado pela mini-coluna em L e m é a massa de adsorvente em g.

A Figura 2.14a mostra que o volume de ruptura para sorção de íons Cr(III) foi de 87 mL e a taxa de sorção de Cr(III) por grama de polímero nesse volume foi de 0,343 mg g<sup>-1</sup>. A capacidade máxima de sorção, condição obtida quando C/C<sub>0</sub> = 1, foi de 0,503 mg g<sup>-1</sup> encontrada percolando 177 mL de solução. Com base nesses dados, uma quantitativa sorção de 0,0235 mg de Cr(III) por grama de polímero foi encontrada quando 18 mL da solução de Cr(III) 170 µg L<sup>-1</sup> (último ponto da curva de calibração) foram pré-concentrados no poli(ácido metacrílico). Assim, conclui-se que maiores volumes de pré-concentração podem ser utilizados a fim de diminuir os limites de detecção do método proposto. Uma interpretação semelhante pode ser dada à curva de ruptura para Cr(VI) (Figura 2.14b), porém a capacidade máxima de sorção de 3,06 mg g<sup>-1</sup> foi obtida quando 108 mL da solução de Cr(VI) 4,0 mg L<sup>-1</sup> foram percolados pela mini-coluna de polivinilimidazol.

Figura 2.14 - Curva de ruptura para (a) Cr(III) e (b) Cr(VI).



#### 4.8 FIGURAS DE MÉRITO DO MÉTODO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO ON-LINE SEQUENCIAL

O desempenho analítico do método de especiação/pré-concentração de cromo foi avaliado a partir dos cálculos das figuras de mérito. Para isso, uma curva de calibração para íons Cr(VI) no polivinilimidazol foi construída a partir de soluções binárias de Cr(III) e Cr(VI), na faixa de concentração de 20 – 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  obtendo-se a equação  $\text{Abs} = 0,0029 + 0,0006[\text{Cr(VI)}, (\mu\text{g L}^{-1})]$  com coeficiente de correlação linear de 0,999. Da mesma forma, uma curva de calibração foi construída para íons Cr(III)

na faixa de concentração de 10 – 170  $\mu\text{g L}^{-1}$  obtendo-se a equação  $\text{Abs} = 0,0143 + 0,0018[\text{Cr(III)}, (\mu\text{g L}^{-1})]$  com coeficiente de correlação linear de 0,997. As curvas de calibração foram construídas usando soluções binárias de Cr(III) e Cr(VI) com o intuito de avaliar a concentração máxima de Cr(III) e Cr(VI) que não promova a interferência mútua no sinal analítico. De acordo com a definição da IUPAC, os limites de detecção (LD) definidos como três vezes o desvio padrão do sinal analítico do branco foram de 0,84  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 1,58  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cr(III) e Cr(VI) e o limite de quantificação (LQ) definidos como dez vezes o desvio padrão do sinal analítico do branco, foram de 2,81  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 5,26  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cr(III) e Cr(VI), respectivamente. A precisão do método foi avaliada em termos da repetibilidade ( $n=10$ ) da pré-concentração de soluções binárias de Cr(III) 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  e Cr(VI) 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  com desvio padrão relativo de 2,34% e 7,66% e de soluções binárias de Cr(III) 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  e Cr(VI) 150  $\mu\text{g L}^{-1}$  com desvio padrão relativo de 2,34% e 2,0%. Os parâmetros como fator de pré-concentração (FP), eficiência de concentração (EC) e índice de consumo (IC) foram calculados de maneira similar ao procedimento descrito na seção 4.5 do capítulo 1 e os valores obtidos foram 47,28 e 8,6, 7,88 e 1,43  $\text{min}^{-1}$  e 0,38 e 2,1 mL para Cr(III) e Cr(VI), respectivamente. A curva de calibração sem a etapa de pré-concentração usada no cálculo do fator de pré-concentração, foi construída na faixa de concentração de 0,5 – 10  $\text{mg L}^{-1}$ , sob condições otimizadas. A frequência analítica (FA) obtida para este método foi 9 determinações por hora.

A Tabela 2.9 apresenta uma breve comparação do método proposto com os métodos descritos na literatura para pré-concentração/especificação de Cr(III) e Cr(VI). Com base nos valores apresentados pela tabela, os limites de detecção bem como o fator de pré-concentração para o método proposto foram satisfatórios quando comparados a outros métodos. É importante ressaltar que o método aqui desenvolvido permite determinar as espécies de Cr(III) e Cr(VI) de forma sequencial em um mesmo valor de pH, sem a necessidade de etapas adicionais de oxidação ou redução, evitando possíveis contaminações.

Embora nenhum estudo específico tenha sido realizado para avaliar a estabilidade mecânica e a capacidade de reutilização das mini-colunas, essas vantagens foram constatadas uma vez que a mesma mini-coluna de poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol foram utilizadas ao longo de todos os estudos de desenvolvimento do método e na aplicação do método proposto, sem perda da capacidade sortiva.

**Tabela 2.9 - Comparação de diferentes métodos de pré-concentração/especação de Cr(III) e Cr(VI).**

Sistema	Deteção	Modalidade de pré-concentração	Modo	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	FP	Aplicação	Ref.
Sorção de Cr(III)	GFAAS	Silica gel modificada com SBTD	Off line	Cr(III) 0,024	25	Amostras de água	13
Sorção de Cr(III) e Cr(VI)	FAAS	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ; SiO <sub>2</sub> /AAPTMS	On line	Cr(III) 0,66 Cr(VI) 0,27	17,62 32,98	Amostras de água, solução parenteral e soro fisiológico	4
Sorção de Cr(III) e Cr(VI)	FAAS	Resina Amberlite XAD-16 modificada com acetilcetona	Off line	Cr(III) 20 Cr(VI) 14	100 140	Efluente	35
Sorção de Cr(VI) e oxidação de Cr(III)	FAAS	Resina quelante Dowex M4195	Off line	Cr(VI) 1,94	31	Amostras de água de rio, torneira e galvanoplastia	36
Sorção de Cr(III) e redução de Cr(VI)	FAAS	Resina quelantes poli(amino acido fosfonico)	On line	Cr(III) e Cr total 0,2	35	Amostras de água	37
Sorção de Cr(VI) e oxidação de Cr(III)	FAAS	Fibras de origem animal	On line	Cr(III) e Cr(VI) 0,3	32	Água potável	38
Sorção de Cr(III) e redução de Cr(VI)	ICP-AES	Nanopartículas de TiO <sub>2</sub> em	Off line	Cr(III) 0,22	50	Amostras de água	3

sílica gel						
Sorção de Cr(III) e redução de Cr(VI)	FAAS	Matriz de musgo imobilizada com polissilicato Amberlite IRA-910; sílica gel funcionalizada com DPTH-gel	Off line	Cr(III) 145	20	Amostras de águas residuais 39
Sorção de Cr(III) and Cr(VI)	ICP-MS		On line	Cr(III) 0,03 Cr(VI) 0,009	Cr(III) 2,4 Cr(VI) 3,7	Amostras de água 14
Sorção de Cr(III)	ETAAS	Polímero impresso Cr(III)-PDC	Off line	0,018	10	Amostras de água 16
Sorção de Cr(III) e Cr(VI)	FAAS	Polímeros orgânicos	On line	Cr(III) 0,84 Cr(VI) 1,58	Cr(III) 47,3 Cr(VI) 8,6	Amostras de água Este trabalho

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

## 4.9 APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS

Para avaliar a exatidão analítica e a aplicabilidade do método proposto, amostras reais de água, incluindo água potável de torneira, mineral e água de lago foram analisadas por meio de testes de adição e recuperação e os resultados estão apresentados na Tabela 2.10. Como pode ser observado, o método foi capaz de detectar baixas concentrações de Cr(VI) nas amostras de água de torneira e água mineral provenientes da cidade de São José do Rio Preto/SP. A contaminação de cromo nessas amostras pode estar associada às atividades industriais próximas a cidade, bem como sua própria formação geológica. As porcentagens de recuperação de Cr(III) e Cr(VI) variaram de 89,9 – 108,3%.

**Tabela 2.10** - Aplicação do método na pré-concentração de Cr(III) e Cr(VI) em amostras de água e a porcentagem de recuperação a partir do teste de adição e recuperação.

Amostras		Cr adicionado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Cr encontrado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	Recuperação (%)
Água de torneira 1	Cr(III)	0	ND	----
		20	21,10±0,86	105,9
		40	38,28±1,41	95,7
	Cr(VI)	0	ND	----
		20	19,63±0,67	98,1
		40	37,33±1,15	93,3
Água de torneira 2	Cr(III)	0	ND	----
		40	40,22±3,31	100,5
	Cr(VI)	0	75,98±2,03	----
		40	104,27±1,33	89,9
Água mineral 1	Cr(III)	0	ND	----
		5	4,75±0,18	94,9
		40	43,33±0,47	108,3
	Cr(VI)	0	45,09±1,91	----
		40	80,52±4,31	94,7
Água do lago Igapó	Cr(III)	0	ND	----
		40	36,21±0,79	90,5
	Cr(VI)	0	ND	----
		40	39,62±2,33	99,1
Água mineral 2	Cr(III)	0	ND	----
		20	18,2±0,59	91,1
		40	39,4±0,85	98,6
	Cr(VI)	0	ND	----
		20	21,3±1,45	106,3
		40	38,2±2,22	95,5
Água mineral 3	Cr (III)	0	ND	----
		40	39,62±2,02	99,05
	Cr (VI)	0	50,54±2,76	----
		40	83,13±0,92	91,86

ND – abaixo do limite de detecção; <sup>a</sup>Resultados expressos como valor médio ± desvio padrão com base em triplicata (n=3).

## 5 CONCLUSÃO

No presente estudo, foi descrito o desempenho analítico de um método de preconcentração on-line sequencial para especiação de Cr(III) e Cr(VI), usando polímeros orgânicos de ácido metacrílico e vinilimidazol como fase extratora. Os polímeros orgânicos permitiram determinar separadamente as espécies de Cr(III) e Cr(VI) em diferentes amostras de água naturais, em um mesmo valor de pH (pH 4,0) sem fazer uso de agentes complexantes auxiliares e sem tratamento químico (procedimentos de oxidação/redução) das amostras para determinação de Cr total. Além disso, os polímeros além de facilmente sintetizados, mostraram alta estabilidade química e sortiva, uma vez que as mesmas mini-colunas foram utilizadas durante todos os estudos, sem perda da capacidade sortiva.

## REFERÊNCIAS

- [1] Zhang, N.; Suleiman, J.S.; He, M.; Hu, B. Chromium(III)-imprinted silica gel for speciation analysis of chromium in environmental water samples with ICP-MS detection. *Talanta*, v. 75, p. 536 – 543, 2008.
- [2] Pyrzynska, K. Redox speciation of chromium using sorption-based systems. *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 32, p. 100 – 112, 2012.
- [3] Liang, P.; Ding, Q.; Liu, Y. Speciation of chromium by selective separation and preconcentration of Cr(III) on an immobilized nanometer titanium dioxide microcolumn. *Journal of Separation Science*, v. 29, p. 242 – 247, 2006.
- [4] Tarley, C.R.T.; Lima, G.F.; Nascimento, D.R.; Assis, A.R.S.; Ribeiro, E.S.; Diniz, K. M.; Bezerra, M.A.; Segatelli, M.G. Novel on-line sequential preconcentration system of Cr(III) and Cr(VI) hyphenated with flame atomic absorption spectrometry exploiting sorbents based on chemically modified silica. *Talanta*, v. 100, p. 71 – 19, 2012.
- [5] Martendal, E.; Maltez, H.F.; Carasek, E. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples determined by selective separation and preconcentration on silica gel chemically modified with niobium(V) oxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 450 – 456, 2009.
- [6] Bayramoglu, G. and Arica, M.Y. Synthesis of Cr(VI)-imprinted poly(4-vinyl pyridine-co-hydroxyethylmethacrylate) particles: Its adsorption propensity to Cr(VI). *Journal of hazardous Materials*, v. 187, p. 213 – 221, 2011.
- [7] CONAMA National Council for the Environment. Resolution number 357. <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>, 2005 (accessed 21.06.13)
- [8] USEPA, National primary drinking water standards, maximum contaminant level, United States Environmental Protection Agency Office of Water. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm#List>, 2013 (accessed 21.06.13).
- [9] World Health Organization, Chromium in Drinking-Water, Guidelines for Drinking-Water Quality, fourth edition, Health Criteria and Other Supporting Information, 2nd ed., World Health Organization, Geneva, 1996.
- [10] Wang, Z.; Fang, D.; Li, Q.; Zhang, L.; Qian, R.; Zhu, Y.; Qu, H.; Du, Y. Modified mesoporous silica materials for on-line separation and preconcentration of hexavalent chromium using a microcolumn coupled with flame atomic absorption. *Analytica Chimica Acta*, v. 725, p. 81 – 86, 2012.
- [11] Matos, G.D.; dos Reis, E.B.; Costa, A.C.S.; Ferreira, S.L.C. Speciation of chromium in river water samples contaminated with leather effluents by flame atomic absorption spectrometry after separation/preconcentration by cloud point extraction. *Microchemical Journal*, v. 92, p. 135 – 139, 2009.

- [12] Rajesh, N.; Jalan, R.K.; Hotwany, P. Solid phase extraction of chromium(VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazide complex on an Amberlite XAD-4 resin column. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 723 – 727, 2008.
- [13] Bartyzel, A. and Cukrowska, E.M. Solid phase extraction method for the separation and determination of chromium(III) in the presence of chromium(VI) using silica gel modified by N,N\_bis(\_methylsalicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediimine. *Analytica Chimica Acta*, v. 707, p. 204 – 209, 2011.
- [14] Guerrero, M.M.L.; Alonso, E.V.; Pavón, J.M.C.; Cordero, M.T.S.; de Torres, A.G. On-line preconcentration using chelating and ion-exchange minicolumns for the speciation of chromium(III) and chromium(VI) and their quantitative determination in natural waters by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 27, p. 682 – 688, 2012.
- [15] Sumida, T.; Ikenoue, T.; Hamada, K.; Sabarudin, A.; Oshima, M.; Motomizu, S. On-line preconcentration using dual mini-columns for the speciation of chromium(III) and chromium(VI) and its application to water samples as studied by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Talanta*, v. 68, p. 388 – 393, 2005.
- [16] Lesniewska, B.; Godlewska-Zylkiewicz, B.; Wilczewska, A.Z. Separation and preconcentration of trace amounts of Cr(III) ions on ion imprinted polymer for atomic absorption determinations in surface water and sewage samples. *Microchemical Journal*, v.105, p. 88 – 93, 2012.
- [17] Chamjangali, M.A.; 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.
- [18] Furusho, Y.; Sabarudin, A.; Hakim, L.; Oshita, K.; Oshima, M.; Motomizu, S. Automated Pretreatment System for the Speciation of Cr(III) and Cr(VI) Using Dual Mini-Columns Packed with Newly Synthesized Chitosan Resin and ME-03 Resin. *Analytical Science*, v. 25, p. 51 – 56, 2009.
- [19] Zou, A-M.; Tang, X-Y.; Chen, J-H.; Wang, J-H. Preconcentration and speciation of chromium in a sequential injection system incorporating dual mini-columns coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 63, p. 607 – 611, 2008.
- [20] Uguzdogan, E.; Denkbaz, E.B.; Kabasakal, O.S. The use of polyethyleneglycolmethacrylate-co-vinylimidazole (PEGMA-co-VI) microspheres for the removal of nickel(II) and chromium(VI) ions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, p. 119 – 125, 2010.
- [21] Segatelli, M.G.; Santos, V.S.; Presotto, A.B.T.; Yoshida, I.V.P.; Tarley, C.R.T. Cadmium ion-selective sorbent preconcentration method using ion imprinted poly(ethylene glycol dimethacrylate-co-vinylimidazole). *Reactive & Functional Polymers*, v. 70, p. 325 – 333, 2010.

- [22] Miretzky, P.; Munoz, C.; Carrillo-Chavez, A. Cd (II) removal from aqueous solution by *Eleocharis acicularis* biomass, equilibrium and kinetic studies. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 2637 – 2642, 2010.
- [23] Caceres, L.; Escudey, M.; Fuentes, E.; Baez, M.E. Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisols and Ultisols volcanic ash-derived soils: Kinetics parameters and solute transport mechanisms. *Journal of hazardous materials*, v. 179, p. 795 – 803, 2010.
- [24] Plazinski, W.; Rudzinski, W.; Plazinsk, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 152, p. 2 – 13, 2009.
- [25] Arasteh, R.; Masoumi, M.; Rashidi, A.M.; Moradi, L.; Samimi, V.; Mostafavi, S.T. Adsorption of 2-nitrophenol by multi-wall carbon nanotubes from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, v. 256, p. 4447 – 4455, 2010.
- [26] Galunin, E.; Ferreti, J.; Zapelini, I.; Vieira, I.; Tarley, C.R.T.; Abrão, T.; Santos, M.J.Y. Cadmium mobility in sediments and soils from a coal mining area on Tibagi River watershed: Environmental risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 265, p. 280 - 287, 2014.
- [27] de Oliveira, T.F.; Ribeiro, E.S.; Segatelli, M.G.; Tarley, C.R.T. Enhanced sorption of Mn(II) ions from aqueous medium by inserting protoporphyrin as a pendant group in poly(vinylpyridine) network. *Chemical Engineering Journal*, v. 221, p. 275 – 282, 2013.
- [28] Liu, Z.; Lv, Y.; Gao, J.; Li X.; Zhai, X.; Zhao, J.; Xu, X. Molecularly Imprinted Poly(MAA-co-AM) Composite Membranes for Selective Recognition of Nicosulfuron Herbicide. *Journal of Applied Polymers Science*, v. 126, p. 1247 – 1256, 2012.
- [29] Corma, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.*, v. 97, p. 2373 – 2419, 1997.
- [30] Bozkurt, A.; Karadedeli, B. Copolymers of 4(5)-vinylimidazole and ethyleneglycol methacrylate phosphate: Synthesis and proton conductivity properties *Reactive & Functional Polymers*, v. 67, p. 348 – 354, 2007.
- [31] Rufino, E.S.; Monteiro, E.E.C. Characterisation of lithium and sodium salts of poly(methacrylic acid) by FTIR and thermal analysis. *Polymer*, v. 41, p. 4213 – 4222, 2000.
- [32] Rutkaite, R.; Buika, G.; Kreiveniene, N.; Grazulevicius, J.V. The thermal degradation of copolymers of carbazolylethyl(meth)acrylates and methacrylic acid. *Polymer Degradation and Stability*, v. 78, p. 143 – 147, 2002.
- [33] Jamieson, A.; Mcneill, I.C. The thermal degradation of copolymers of methyl methacrylate with methacrylic acid. *European Polymer Journal*, v. 10, p. 217 – 225, 1974.
- [34] Kotas, J.; Stasicka, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of

its speciation. *Environmental Pollution*, v. 107, p. 263 – 283, 2000.

- [35] Memon J-R., Memon, S.Q.; Bhangar, 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.
- [36] Saygi, K.O.; Tuzen, M.; Soylak, M.; Elci, L. 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.
- [37] Cespon-Romero, R.M.; Yebra-Biurrun, M.C.; Bermejo-Barrera, M.P.; Preconcentration and speciation of chromium by the determination of total chromium and chromium(III) in natural waters by flame atomic absorption spectrometry with a chelating ion-exchange flow injection system. *Analytica Chimica Acta*, v. 327, p. 37 – 45, 1996.
- [38] Monasterio, R.P.; Altamirano, J.C.; Martínez, L.D.; Wuilloud, R.G. A novel fiber-packed column for on-line preconcentration and speciation analysis of chromium in drinking water with flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 77, p. 1290 – 1294, 2009.
- [39] Krishna, M.V.B.; 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.

## CONCLUSÕES GERAIS

Como descrito ao longo desta tese, a funcionalização química da superfície dos nanotubos de carbono multicamadas com o reagente modificador organossilano 3- mercaptopropil trimetóxisilano mostrou-se eficiente após processo de oxidação da superfície dos NTCs, conferindo maior capacidade sorviva e seletividade aos NTCs frente aos íons Cd(II) quando comparado à NTCs somente oxidados. Em adição aos efeitos positivos da funcionalização do NTC, o material mostrou ser muito estável frente à vários ciclos de pré-concentração e eluição, além de ser aplicado com sucesso como fase sorvente na determinação de Cd(II) em diversas amostras de água e materiais biológicos.

Além da excelente aplicabilidade dos nanotubos de carbono modificados como sorventes em extração em fase sólida, destaca-se também neste trabalho o uso de polímeros orgânicos de ácido metacrílico e 1-vinilimidazol, sintetizados pela polimerização em meio homogêneo, para especificação sequencial de íons Cr(III) e Cr(VI), respectivamente. Tais polímeros além de facilmente sintetizados, permitiram especiar/pré-concentrar Cr(III) e Cr(VI) separadamente em cada mini-coluna sem fazer uso de agentes complexantes, etapas adicionais de oxidação/redução no sistema de análise em fluxo e sem fazer ajuste de pH das soluções.

No entanto, o bom desempenho dos métodos analíticos não está somente atrelado à seletividade do material sorvente, mas também às etapas de otimização dos métodos desenvolvidos, uma vez que melhores condições experimentais geram melhores respostas analíticas e conseqüentemente menores limite de detecção. A análise multivariada, como os planejamentos fatoriais de dois níveis, foi utilizada na otimização dos fatores no capítulo 1 e 2 dessa Tese e mostraram bons resultados no que se refere à maximização das respostas analíticas. No capítulo 2 destacou-se o uso das funções de desejabilidade global a fim de otimizar simultaneamente as respostas analíticas para Cr(III) e Cr(VI) nas diferentes mini-colunas.

Cabe ainda ressaltar que os materiais sorventes sintetizados e utilizados nesse estudo apresentaram elevada estabilidade química e física em meios ácidos e alcalinos, permitindo o uso de uma mesma mini-coluna durante quase todos os estudos de pré-concentração/eluição.

Por fim, conclui-se que tanto os nanotubos de carbono modificados como os polímeros orgânicos contendo monômero funcional, figuram-se como fases extratoras interessantes no que se refere à determinação/especação de espécies metálicas, pois conferem aumento significativo na detectabilidade de técnicas analíticas pouco sensíveis a níveis traços como o absorção atômica em chama.