

Daiane Cristina Mariano Alegre

Emprego da extração em fase sólida magnética dispersiva na pré-concentração e especiação de íons Cr(VI) utilizando nanotubos de carbono amino-funcionalizados como adsorvente

AGOSTO/2018
DOURADOS – MS

Daiane Cristina Mariano Alegre

Emprego da extração em fase sólida magnética dispersiva na pré-concentração e
especiação de Cr(VI) utilizando nanotubos de carbono amino-funcionalizados
como adsorvente

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação de
Mestrado em Química da
Universidade Federal da Grande
Dourados – UFGD como pré-
requisito para a obtenção do título
de Mestre.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Marcela Zanetti Corazza

Coorientador: Prof. Dr. Willyam Roger Padilha Barros

AGOSTO/2018
DOURADOS-MS

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

A366c Alegre, Daiane Cristina Mariano

Emprego da extração em fase sólida magnética dispersiva na pré-concentração e especiação de íons Cr(VI) utilizando nanotubos de carbono amino-funcionalizados como adsorvente [recurso eletrônico] / Daiane Cristina Mariano Alegre. -- 2019.

Arquivo em formato pdf.

Orientadora: Marcela Zanetti Corazza.

Coorientador: Willyam Roger Padilha Barros.

Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2018.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:

<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. DMSPE. 2. Cr(VI). 3. Nanotubos de carbono. 4. Funcionalização. I. Corazza, Marcela Zanetti. II. Barros, Willyam Roger Padilha. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.



Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: “Emprego da Extração em Fase Sólida Magnética na Pré-Concentração e Especificação de Íons Cr(VI) Utilizando Nanotubos de Carbono Aminofuncionalizados como Adsorvente”, de autoria de Daiane Cristina Mariano Alegre, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

marcela zanetti corazza

Profa. Dra. Marcela Zanetti Corazza (Orientadora-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Jorge Raposo Jr

Prof. Dr. Jorge Luiz Raposo Junior
Membro Examinador (UFMS)

Geraldo Domingues Matos

Prof. Dr. Geraldo Domingues Matos
Membro Examinador (UEMS)

Dourados/MS, 10 de agosto de 2018.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por mais uma jornada concluída, por me conceder muito mais do que mereço e pelas bênçãos, provisão e proteção. Por sempre me guiar e dar força em todos os momentos de minha vida.

Ao meu esposo, Mário Fernandes, pelo amor, paciência inesgotável, por acreditar em mim (até mesmo quando nem eu acredito), incentivar o meu crescimento e por estar sempre ao meu lado. Por se orgulhar e alegrar em cada conquista de minha vida como se fossem suas. E elas são, você é parte de todas elas.

Aos meus pais, principalmente meu pai, nesta etapa, por sempre me apoiar e ajudar.

Ao meu sogro e sogra, Pedro Valmor e Tereza, por incentivarem meu crescimento e também pelo grande apoio financeiro.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Marcela Zanetti Corazza, não somente pela orientação, mas por acreditar em mim e aceitar-me em seu grupo. Agradeço pelas oportunidades concedidas, pelas ideias e ensinamentos e por ter depositado em mim a confiança necessária para o desenvolvimento deste trabalho. Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Willyam Roger Padilha Barros, também pelo auxílio e instrução transmitida.

Aos meus amigos e colegas, por todo carinho e incentivo ao longo dessa caminhada.

Aos membros da banca examinadora, que aceitaram o convite para tal e concederam parte do seu tempo para a avaliação desta pesquisa.

À todo corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Química pelo conhecimento transmitido durante o mestrado.

A Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia pela estrutura oferecida e apoio institucional.

À UEL, UEM e UFBA por possibilitarem a utilização de equipamentos para análises que foram essenciais para o desenvolvimento desta pesquisa.

Enfim, a todos que, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

*“A batalha mais difícil de ser travada
ocorre no teu mundo íntimo. Ninguém a vê, a
aplaude ou a censura. É tua. Vitória ou
derrota, pertencerá a ti em silêncio. ”*

Joanna de Ângelis

RESUMO

No presente estudo, nanotubos de carbono magnéticos impregnados com 3-aminopropiltrimetoxissilano (m-MWCNT-Amino) foram sintetizados e utilizados como material adsorvente na extração em fase sólida magnética dispersiva (DMSPE, do inglês, Dispersive Magnetic Solid Phase Extraction) para a especiação/pré-concentração de íons Cr(VI) em amostras de águas. A morfologia e as propriedades superficiais do adsorvente (m-MWCNT-Amino) foram caracterizadas por espectroscopia vibracional de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X (DRX), enquanto os parâmetros texturais foram estudados pelos métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH) utilizando isotermas de adsorção em nitrogênio. A partir dos estudos cinéticos de adsorção, foi possível verificar que o processo de adsorção segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem com excelente coeficiente de determinação ($R^2=0,9992$). Já as isotermas de adsorção, o modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais ($R^2 = 0,999$) e capacidade máxima adsortiva de $13,27 \text{ mg g}^{-1}$. Todos os parâmetros que afetam a eficiência de extração/pré-concentração de Cr(VI), como pH, tempo de pré-concentração e eluição, quantidade de adsorvente e tipo de eluente foram investigados de forma univariada e as condições otimizadas foram estabelecidas em conformidade. Em condições otimizadas, o fator de pré-concentração, limite de detecção e quantificação e faixa linear do método proposto DMSPE – FAAS para Cr(VI) foram de 11,93, 2,72 ng L^{-1} , 9,06 ng L^{-1} e 0,02 - 0,20 mg L^{-1} , respectivamente. A precisão do método proposto, definida pelo desvio padrão relativo (RSD) ($n = 10$) foi de 0,18% e 0,28% para Cr(VI) utilizando soluções a 0,08 mg L^{-1} e 0,18 mg L^{-1} , respectivamente. Elevada recuperação de íons Cr(VI) na presença de cátions e ânions potencialmente interferentes (91% - 111%) foram observadas para o método proposto. O método foi aplicado satisfatoriamente em amostras de águas naturais e mineral com elevada porcentagem de recuperação (90,19 % -101,78 %) e validado em GF AAS.

Palavras chave: DMSPE, Cr(VI), nanotubos de carbono, funcionalização.

ABSTRACT

In the present study, magnetic nanotubes impregnated with 3-aminopropyltrimethoxysilane (m-MWCNT-Amino) were synthesized and used as adsorbent material in the dispersive magnetic solid phase extraction (DMSPE) for the speciation / preconcentration of Cr(VI) ions in water samples. The morphology and surface properties of the adsorbent (m-MWCNT-Amino) were characterized by infrared vibration spectroscopy with Fourier Transform (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), diffraction (XRD), while textural parameters were studied by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) methods using adsorption isotherms in nitrogen. From the kinetic studies of adsorption, it was possible to verify that the adsorption process follows the kinetic model of pseudo-second order with excellent coefficient of determination ($R^2 = 0.9992$). As for the adsorption isotherms, the Langmuir-Freundlich model for two sites presented the best fit to the experimental data ($R^2 = 0.999$) and the maximum adsorptive capacity of 13.27 mg g^{-1} . All parameters affecting Cr(VI) extraction/preconcentration efficiency, such as pH, preconcentration and elution time, amount of adsorbent and type of eluent were investigated univariate and optimized conditions were established accordingly. Under optimized conditions, the preconcentration factor, limit of detection and quantification and linear range of the proposed DMSPE-FAAS method for Cr(VI) were 11.93, 2.72 ng L^{-1} , 9.06 ng L^{-1} and $0.02\text{-}0.20 \text{ mg L}^{-1}$, respectively. The precision of the proposed method, defined by the relative standard deviation (RSD) ($n = 10$), was 0.18% and 0.28% for Cr(VI) using solutions at 0.08 mg L^{-1} and 0.18 mg L^{-1} , respectively. High recovery of Cr(VI) ions in the presence of potentially interfering cations and anions (91% - 111%) were observed for the proposed method. The method was applied satisfactorily in samples of natural and mineral waters with high recovery percentage (90.19% - 101.78%) and validated in GF AAS.

Keywords: DMSPE, Cr(VI), carbon nanotubes, functionalization.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLA

APTMS	3-aminopropiltrimetoxisilano (do inglês, <i>3-aminopropyltrimethoxysilane</i>)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPE	Extração em Ponto Nuvem (<i>do inglês Cloud Point Extraction</i>)
DMSPE	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (do inglês, <i>Dispersive Liquid-Liquid Microextraction</i>)
DMSPE	Extração em fase sólida magnética dispersiva (do inglês, <i>Dispersive Magnetic Solid Phase Extraction</i>)
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (do inglês, <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
FT-IR	Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Infrared Spectrometer with Fourier Transform</i>)
GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (do inglês, <i>Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace</i>)
ICP-MS	Espectrometria de massas com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica (do inglês, <i>Optical Emission Spectrometry</i>)
JCPDS	Internacional Centre for Diffraction Data (do inglês, <i>International Center for Diffraction Data</i>)
LLE	Extração Líquido-Líquido (do inglês, <i>Liquid-Liquid Extraction</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura (do inglês, <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês, <i>Transmission Electronic Microscopy</i>)
MSPE	Extração em Fase Sólida Magnética (do inglês, <i>Magnetic Solid-Phase Extraction</i>)
MWCNT	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (do inglês, <i>Multiple Wall Carbon Nanotubes</i>)
MWCNT-o	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas Oxidado
NPMs	Nanopartículas Magnéticas
SPE	Extração em Fase sólida convencional (do inglês, <i>Solid Phase Extraction</i>)
TC	Tamanho Médio do Cristalito

USEPA Agência de Proteção Ambiental Americana (do inglês, American Environmental Protection Agency)

WHO Organização Mundial da Saúde (do inglês, *World Health Organization*)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características texturais dos adsorventes: MWCNT-o, MMWCNT e MMWCNT-APTMS.....	44
Tabela 2: Parâmetros Cinéticos preditos pelos modelos para adsorção de íons Cr(VI) no MMWCNT-APTMS. Condições: 10 mL de solução de Cr(VI) 8,0 mg L ⁻¹ , pH 5,00 a temperatura ambiente. Q _e = 1,348 mg g ⁻¹ (experimental).....	49
Tabela 3: Parâmetros preditos pelos modelos de isoterma não-lineares para sorção de MMWCNT-APTMS.....	57
Tabela 4: Comparação dos parâmetros dos modelos lineares de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cr(VI) no MMWCNT-APTMS.....	58
Tabela 5: Parâmetros otimizados de DMSPE na determinação de Cr(VI) em MMWCNT-APTMS.....	63
Tabela 6: Influência de cátions e ânions na pré-concentração de íons Cr(VI) no MMWCNT-APTMS.....	64
Tabela 7: Aplicação do método na pré-concentração de íons Cr(VI) em amostras de água e a porcentagem de recuperação a partir do teste de adição e recuperação.....	67
Tabela 8: Determinação de Cr(VI) em amostras de água e validação em GF AAS como técnica de referência.....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição das espécies de (a) Cr(VI) e (b) Cr(III) em função do pH.....	19
Figura 2: Procedimento de microextração líquido-líquido dispersiva.....	23
Figura 3: Representação esquemática de um procedimento convencional de extração em ponto nuvem na pré-concentração de íons metálicos.....	25
Figura 4: Representação do uso de partículas magnéticas em DMSPE.....	27
Figura 5: Fórmula estrutural do APTMS.....	31
Figura 6: Espectros de infravermelho dos adsorventes: A) MWCNT-o B) Fe ₃ O ₄ . C) MMWCNT D) APTMS E) MMWCNT-APTMS.....	42
Figura 7: Difratomogramas de Raios X de A) MWCNT-o B) Fe ₃ O ₄ . C) MMWCNT e D) MMWCNT-APTMS.....	43
Figura 8: Imagens de MEV A) MWCNT-o B) Fe ₃ O ₄ C) MMWCNT-APTMS após etapa de funcionalização e MET A) MWCNT-o B) Fe ₃ O ₄ C) MMWCNT-APTMS após etapa de funcionalização.....	45
Figura 9: Curvas termogravimétricas dos materiais: MWCNT-o; MMWCNT e MMWCNT-APTMS.....	46
Figura 10: Efeito do pH na retenção de íons Cr(III) e Cr(VI) na superfície do nanocompósito. Condições: 40 mg de nanopartícula; 45 ml de solução de Cr(III) 0,1 mg L ⁻¹ ou Cr(VI) 0,1 mg L ⁻¹ ; Tempo de pré-concentração = 4 minutos; tempo de eluição = 7 minutos e 1 ml de HNO ₃ 2,0 mol L ⁻¹	47
Figura 11: Efeito do tempo de contato na adsorção de íons Cr(VI) no nanocompósito MMWCNT-APTMS.....	48
Figura 12: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para sorção de íons Cr(VI) no nanocompósito MMWCNT-APTMS.....	50
Figura 13: Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para sorção de íons Cr(VI) no nanocompósito MMWCNT-APTMS.....	50
Figura 14: Modelo cinético de Elovich para adsorção de íons Cr(VI) no nanocompósito MMWCNT-APTMS.....	51
Figura 15: Modelo cinético de difusão intrapartícula para sorção de íons Cr(VI) no nanocompósito MMWCNT-APTMS.....	51

Figura 16: Isoterma de adsorção de íons Cr(VI) no nanocompósito (MMWCNT-APTMS). Condições: 20 mg de nanopartícula; 10 ml de solução de Cr(VI) 0,1 mg/L; Tempo de pré-concentração 20 minutos.....	53
Figura 17: Isoterma de adsorção do MMWCNT-APTMS aplicada ao modelo de Langmuir.....	54
Figura 18: Isoterma de adsorção do MMWCNT-APTMS aplicada ao modelo de Freundlich.....	54
Figura 19: Isoterma de adsorção do MMWCNT-APTMS aplicada ao modelo de Langmuir-Freundlich para um sítio de adsorção.....	55
Figura 20: Isoterma de adsorção do MMWCNT-APTMS aplicada ao modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios de adsorção.....	55
Figura 21: Isoterma de adsorção do MMWCNT-APTMS aplicada no modelo linear de Langmuir.....	58
Figura 22: Isoterma de adsorção do MMWCNT-APTMS aplicada no modelo linear de Freundlich.....	59
Figura 23: Efeito da quantidade de adsorvente na adsorção de íons Cr(VI) na superfície do MMWCNT-APTMS. Condições: 20 ml de solução de Cr(VI) 0,1 mg L ⁻¹ ; pH = 5,0; Tempo de pré-concentração = 4 minutos; tempo de eluição = 7 minutos e 1 ml de HNO ₃ 2,0 mol L ⁻¹	60
Figura 24: Efeito do tempo de pré-concentração na extração de Cr(VI) usando a DMSPE. Condições: 40 mg de nanopartícula; 20 ml de solução de Cr(VI) 0,1 mg L ⁻¹ ; pH = 5,0; Eluição = 7 minutos e 1 ml de HNO ₃ 2,0 mol L ⁻¹	61
Figura 25: Efeito do tempo de eluição nos estudos de MSPE para Cr(VI) no MMWCNT-APTMS. Condições: 40 mg de nanopartícula; 20 ml de solução de Cr(VI) 0,1 mg L ⁻¹ ; pH = 5,0; tempo de pré-concentração = 4 minutos e 1 ml de HNO ₃ 2,0 mol/L.....	62
Figura 26: Curva analítica com e sem etapa de pré-concentração de íons Cr(VI) no MMWCNT-APTMS.....	65
Figura 27: Curvas analíticas com etapa de pré-concentração de íons Cr(VI) nos seguintes adsorventes: MMWCNT e MMWCNT-APTMS.....	66

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1 O Cromo	18
2.2 Diferentes estratégias de métodos de pré-concentração	21
2.2.1 Extração líquido-líquido	21
2.2.2 Extração em ponto nuvem	24
2.2.3 Extração em fase sólida	25
2.2.4 Extração em fase sólida magnética dispersiva.....	26
2.3 Núcleos magnéticos e recobrimentos carbonáceos empregados em DMSPE.....	28
2.4 Cinética de adsorção.....	31
2.4.1 Modelo Cinético de Pseudo-primeira ordem	31
2.4.2 Modelo cinético de Pseudo-segunda ordem	32
2.4.3 Modelo cinético de Elovich	32
2.4.4 Modelo cinético de Difusão Intrapartícula	33
2.5 Isotermas de adsorção.....	33
2.5.1 Modelo de adsorção de Langmuir	33
2.5.2 Modelo de adsorção de Freundlich.....	34
2.5.3 Modelo híbrido de adsorção de Langmuir-Freundlich	35
3. OBJETIVO GERAL.....	35
3.1 Objetivos específicos	35
4. EXPERIMENTAL	36
4.1 Equipamentos e acessórios	36
4.2 Reagentes e soluções	37

4.3 Síntese do adsorvente MMWCNT-Amino	38
4.4 Procedimento de extração em fase sólida magnética dispersiva (DMSPE)	38
4.5 Estudo do pH	39
4.6 Cinética de adsorção	39
4.7 Isoterma de adsorção	40
4.8 Estudo de interferentes.....	40
4.9 Preparo de amostras	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 Caracterização das nanopartículas de MMWCNT-APTMS e precursores por FT-IR, DRX, propriedades texturais, MEV, MET e análise termogravimétrica	41
5.2 Estudo de pH na extração em fase sólida magnética dispersiva de Cr(VI).....	46
5.3 Cinética de Adsorção.....	48
5.4 Isoterma de Adsorção	53
5.5 Fatores que influenciam na DMSPE	59
5.5.1 Efeito da quantidade de adsorvente (MMWCNT-APTMS)	59
5.5.2 Estudo do tempo de pré-concentração	60
5.5.3 Estudo do tempo de eluição	61
5.5.4 Efeito do tipo de eluente na extração de Cr(VI) a partir do MMWCNT-APTMS	62
5.6 Efeito de íons potencialmente interferentes na DMSPE	63
5.7 Figuras de Mérito	64
6. CONCLUSÃO.....	69
7. REFERÊNCIAS	70

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, com o rápido crescimento da economia mundial, a presença de cromo no ambiente tem chamado atenção de muitos pesquisadores e órgãos governamentais. O cromo é um dos contaminantes de águas naturais resultante de atividades industriais como, o processamento de minério de cromo, tratamento de superfícies metálicas, curtimento de couro, tingimento e impressão¹. As formas mais comuns e estáveis de cromo são as espécies tri e hexavalentes¹. As espécies trivalentes, encontradas em águas naturais em suas formas hidrolisadas e catiônicas $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^{2+}$, são consideradas um micronutriente essencial aos organismos vivos, uma vez que desempenham importante papel no metabolismo da glicose, de lipídeos e das proteínas nos mamíferos. Por outro lado, a espécie hexavalente é altamente tóxica, cuja presença das espécies CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e HCrO_4^- dependente do pH do meio, exibem propriedades cancerígenas devido as suas propriedades oxidantes, elevada solubilidade e aos efeitos adversos no fígado, rim e pulmão¹⁻⁴. Por esta razão, agências de proteção ambiental como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)⁵, a concentração máxima permitida de Cr(III) em descargas de efluentes é de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto para Cr(VI), a concentração máxima estabelecida é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Para a Organização Mundial da Saúde (do inglês, *World Health Organization* - WHO)⁶ e a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA)⁷ o nível máximo permitido para Cr total em amostras de água potável foi de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

Como pode ser observado, não há uma padronização pelos órgãos reguladores em relação aos valores máximos permitidos de espécies de cromo em corpos d'água. Devido à natureza tóxica de Cr(VI) e da importância de baixas concentrações de Cr(III) para saúde humana, o desenvolvimento de métodos sensíveis e seletivos, capazes de diferenciar as formas inorgânicas de cromo, tem recebido grande atenção, principalmente no que se refere ao uso de diferentes abordagens de extração em fase sólida, acopladas às técnicas instrumentais^{2,8}.

A determinação de espécies metálicas tem sido amplamente realizada por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS), em função da relevante simplicidade e baixo custo, frente a outras técnicas como Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), Espectrometria de Emissão Óptica (ICP OES) e Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS), que além de exibir complexidade na instrumentação, requer alto custo de aquisição e manutenção⁹. No entanto, a baixa concentração de cromo presente em amostras de águas e a falta de seletividade por parte da instrumentação analítica convencional na especiação de cromo, constituem as

principais desvantagens da análise direta utilizando o FAAS como técnica de determinação. Com base nisso, a estratégia mais eficiente para especiação de cromo em baixas concentrações (ng L^{-1}), requer a combinação de etapas de separação e pré-concentração, na qual visam melhorar a detectabilidade do método, garantindo seletividade ao sistema em estudo¹⁰.

Dentre os diversos tipos de abordagens de separação/pré-concentração, recentemente, uma nova abordagem, baseada nos princípios da extração em fase sólida convencional (SPE), denominada extração em fase sólida magnética (do inglês, *magnetic solid-phase extraction*, MSPE), foi desenvolvida e vem ganhando destaque na comunidade científica por ser um procedimento rápido e de fácil preparo de amostra, na qual o analito é diretamente separado a partir de grandes volumes de amostra através da aplicação de um campo magnético externo, na ausência de centrifugação e/ou a filtração¹¹. Além disso, este procedimento tem atraído muitos pesquisadores quando aplicado em matrizes complexas ou amostras biológicas contendo sólidos suspensos, uma vez que a maioria das impurezas presentes nessas amostras são diamagnéticas não interferindo, na etapa de separação.

Dentre os adsorventes frequentemente utilizados como fase sólida em MSPE, destaca-se as nanopartículas magnéticas (NPMs), em especial as de tamanho entre 1 – 100 nm. Estes adsorventes, devido à sua natureza superparamagnética, os quais não retêm o magnetismo residual após a remoção do campo magnético, bem como suas excelentes propriedades químicas e físicas, como a alta dispersabilidade em meio aquoso, elevada área de superfície e razão superfície-volume, tem ganhado especial atenção em espectrometria de absorção atômica para análises de traços, resultando em rápida e eficiente cinética de extração, além da elevada capacidade adsortiva.

Entre NPMs frequentemente estudadas em análises ambientais, a magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) tem recebido especial atenção como núcleo magnético em estudos de pré-concentração utilizando a MSPE. No entanto, a falta de seletividade e a possibilidade de oxidação e agregação desses materiais os tornam inadequados para aplicação em amostras complexas e em condições severas de aplicação. Assim, para proteger as NPMs e aumentar a seletividade do material, um revestimento com grupos funcionais ou estrutura denominada “core-shell”, torna-se necessário⁸. Este revestimento, pode ser obtido por meio da inserção de componentes inorgânicos como a sílica, a alumina, MnO , Mn_3O_4 , carvão ativado, etc e/ou componentes orgânicos como moléculas orgânicas poliméricas e não-poliméricas (surfactantes) e materiais nanocarbonáceos, os quais melhoram a estabilidade química das NPs impedindo sua oxidação e aumentam a seletividade para adsorção de íons,

uma vez que tais recobrimentos podem ser posteriormente modificados/funcionalizados por inúmeros agentes modificadores⁸.

Com base nisso, o presente estudo, tem por objetivo desenvolver um novo método analítico de separação/pré-concentração de íons Cr(VI) em amostras de águas ambientais, utilizando nanotubos de carbono magnéticos funcionalizados por 3-aminopropiltrimetóxisilano como adsorvente e FAAS como técnica de determinação. O novo adsorvente sintetizado foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, análise termogravimétrica (TGA), análise textural pelo método de BET e difração de Raio-X. Os parâmetros que afetam a eficiência separação/pré-concentração tais como pH da solução, massa de nanopartículas, tempo de pré-concentração e eluição e tipo de eluente, foram estudados utilizando experimentos univariados em batelada.

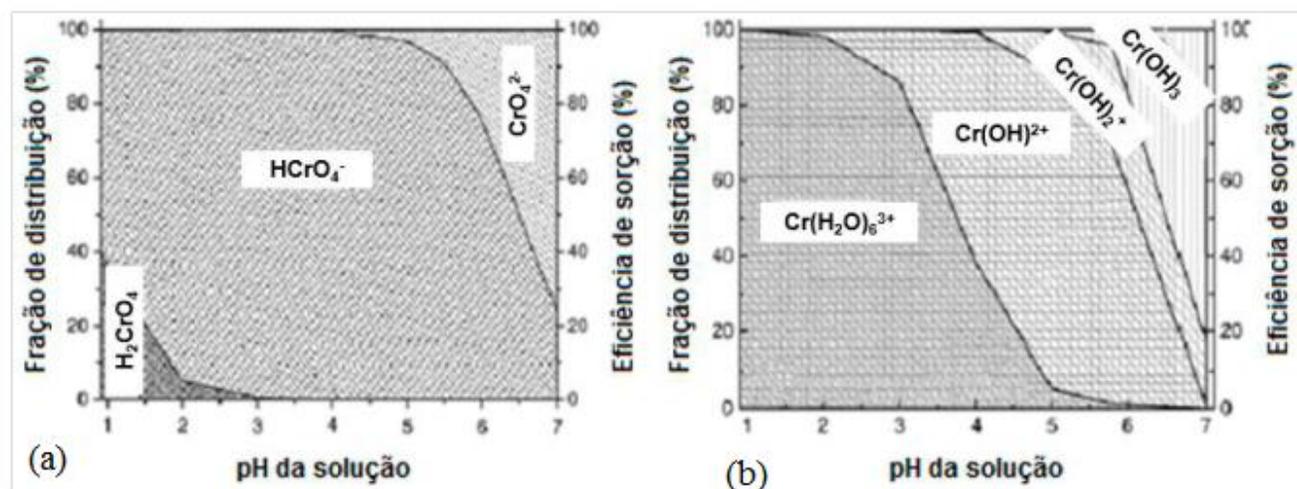
2.REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O Cromo

O elemento químico cromo, descoberto por Louis Nicolas Vauquelin em 1797 e obtido a partir do minério cromita (FeOCr_2O_3), é um metal de transição, frágil, duro, com coloração cinza, resistente a corrosão e seus efeitos ao meio ambiente são dependentes dos seus diferentes estados de oxidação. As espécies de Cr(III) e Cr(VI) são os dois estados de oxidação do cromo comumente encontrados em águas naturais¹¹. No entanto, suas toxicidades diferem significativamente. As espécies de Cr(III) encontram-se naturalmente disponível na natureza e é considerado um micronutriente essencial aos seres vivos, atuando nos mecanismos de manutenção da glicose, lipídeos e proteínas^{13,14}, enquanto as espécies de Cr(VI), considerada 100 vezes mais tóxicas que as espécies de Cr(III) e encontradas na forma aniônica como CrO_4^{2-} , HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, de acordo com o diagrama das distribuições das espécies em função do pH do meio (Figura 1), são introduzidas por atividades antropogênicas e podem atingir o meio ambiente como rios, mares, lagos e lençol freático¹¹. Os compostos de cromo produzem efeitos cutâneos, nasais, bronco-pulmonares, renais, gastrointestinais e carcinogênicos. Os efeitos cutâneos são caracterizados por irritação no dorso das mãos e dos dedos, podendo transformar-se em úlceras. As lesões nasais iniciam-se com um quadro irritativo inflamatório, supuração e formação de

crosta. Em níveis bronco-pulmonares e gastrointestinais, produzem irritação bronquial, alteração da função respiratória e úlceras gastroduodenais. Contudo, seus efeitos nocivos não se restringem apenas aos seres humanos, mas também a todo ecossistema. Como por exemplo, a presença de partículas de cromo na atmosfera, provoca a oxidação do enxofre, formando um aerossol ácido, o qual causa a chuva ácida^{15, 16, 17}. O caráter tóxico do Cr(VI) é originário de sua capacidade oxidante a partir da formação de radicais livres durante a redução de Cr(VI) para Cr(III) no interior das células¹⁸.

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



Fonte: Adaptado de Zou, et al. 2008 (ZOU, et al., 2008²²; CORAZZA, 2014²).

As espécies de Cr(VI) é muito utilizada em atividades industriais voltadas a fabricação de tintas¹⁸, pigmentos e bronzeamento, refinarias de petróleo¹⁹, em atividades metalúrgicas de controle de corrosão²⁰, entre outros. Dentre os inúmeros efeitos prejudiciais ao ambiente que o Cr(VI) pode causar, destaca-se a contaminação de águas naturais causadas pela lixiviação de aterros sanitários, escoamento de águas de torres de resfriamento e dos efluentes das indústrias de eletro-cromagem, tingimento e corantes. Ainda, por ser um metal muito resistente à corrosão, o cromo é utilizado em tubulações de água as quais chegam até as residências, contribuindo significativamente para sua entrada no ambiente. Cabe ainda ressaltar que o emprego de compostos que contem cromo podem gerar contaminação ambiental não somente por vias terrestres, mas também por vias aéreas e aquáticas, devido aos diferentes tipos de rejeitos gerados²¹.

Muitas são as discussões em torno dos limites máximo permitidos de cromo em águas ambientais e alimentos, principalmente para o Cr(VI), as quais todas suas formas são consideradas espécies carcinogênica, uma vez que além de causar diversos efeitos na saúde humana, como mencionado anteriormente, e no ambiente, as mesmas não fazem parte de nenhuma atividade biológica²³. Diante disso, as agências de proteção ambiental como o CONAMA⁵, a Organização Mundial da Saúde (WHO) e a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) estabeleceram limites máximos permitidos tanto as paras espécies tri e hexavalente, como para o Cr total em diferentes águas ambientais. Assim, para o CONAMA, a concentração máxima permitida de Cr(III) em descargas de efluentes é de 1,0 mg L⁻¹, enquanto para Cr(VI) de 0,1 mg L⁻¹, enquanto para a WHO⁶ e a USEPA⁷, estes níveis foram de 0,05 mg L⁻¹ e 0,1 mg L⁻¹, respectivamente, para a presença de Cr total em amostras de água potável. O limite máximo diário para ingestão de alimentos que contenham cromo em sua composição encontra-se entre 0,05 e 0,20 mg/dia, sendo que esse limite varia de acordo com o país e legislação local²⁴.

O cromo é usualmente determinado através de técnicas sensíveis, com limites de detecção satisfatórios, como ICP-MS e ICP OES²⁵. Embora os limites de detecção sejam adequados para a determinação destes elementos, custos envolvidos na rotina de análises tornam-se elevados devido ao alto consumo de gases de alta pureza. Assim, técnicas analíticas relativamente de mais baixo custo, tais como FAAS, também têm sido frequentemente utilizadas neste tipo de investigação.

As técnicas de absorção atômica supracitadas exibem grande aplicabilidade para a determinação de cromo com baixa interferência espectral, simplicidade de operação e rapidez. No entanto, mesmo com as vantagens mencionadas, com o uso do FAAS, por exemplo, limites de detecção na ordem de mg L⁻¹ ainda são obtidos, decorrente do baixo tempo de permanência dos íons atomizados na chama. Dessa forma, cabe ressaltar que mesmo com o uso de técnicas relativamente de baixo custo, como o FAAS, não há detectores específicos que permitem separar as espécies de um mesmo elemento, sendo necessárias etapas de preparo prévio antecedendo sua determinação. Desta forma, considerando a importância industrial e tecnológica do cromo e, conseqüentemente, sua constante presença em efluentes industriais e sua disposição no ambiente, com a coexistência de vários outros íons tóxicos, a separação seletiva deste elemento torna-se um grande desafio em pesquisas de química analítica, considerando os limites permitidos pela legislação supracitados. Assim, o desenvolvimento de métodos de pré-concentração e especiação, além de possibilitar a separação e seletividade das espécies,

transfigura-se uma alternativa a ser investigada para determinação em diferentes matrizes ambientais e alimentícias contendo baixas concentrações.

2.2 Diferentes estratégias de métodos de pré-concentração

Apesar do desenvolvimento da instrumentação analítica ocorrido nas últimas décadas, a determinação de analitos com baixas concentrações em amostras de diferentes matrizes ainda se caracteriza como um grande desafio, pois efeitos de matriz podem diminuir o desempenho analítico da técnica utilizada. Assim, a busca por procedimentos analíticos de separação e pré-concentração eficientes, de abordagem simples e de baixo custo para amostras de diferentes interesses, têm atraído considerável atenção dos pesquisadores. Estes procedimentos consistem principalmente no aumento da razão analito/matriz e garante maior sensibilidade, menores limites de detecção e viabilidade de análises²⁵. É oportuno mencionar que, em se tratando da especiação de cromo, a implementação dos procedimentos de pré-concentração não apenas permite elevar a detectabilidade dos métodos, mas, sobretudo, permite discriminar as espécies redox de cromo. Assim, mesmo para técnicas sensíveis como a GFAAS e ICP-MS, a implementação de procedimentos de pré-concentração e especiação ainda é promissor.

Os procedimentos frequentemente relatados para determinação de cromo baseiam-se em diferentes processos, como por exemplo a extração líquido-líquido, extração por ponto nuvem e extração em fase sólida. Estes procedimentos apresentam grande eficácia de retenção e suas miniaturizações, bem como seu aprimoramento, mostram-se muito promissores para a especiação e pré-concentração de íons em amostras contendo baixas concentrações dos mesmos.

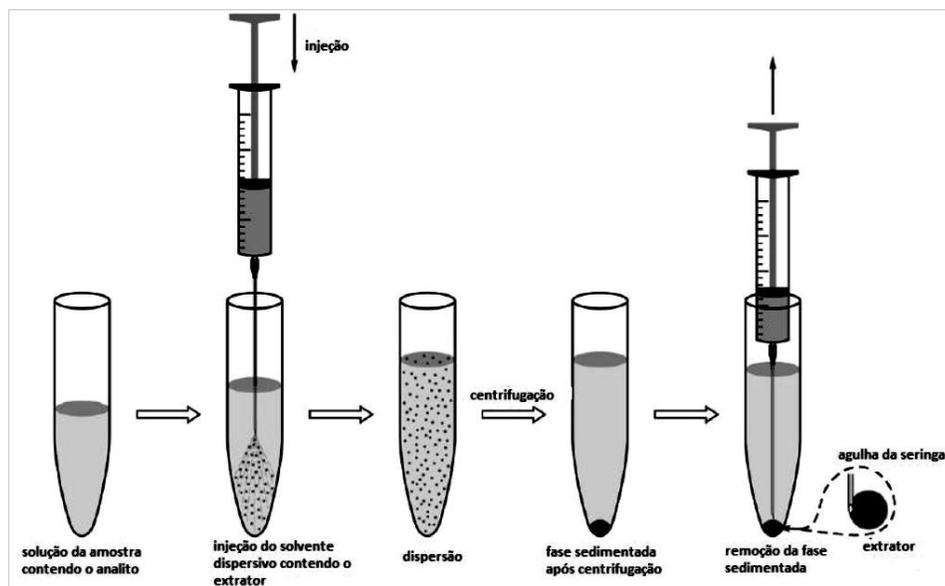
2.2.1 Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido (*LLE*, do inglês *Liquid-Liquid Extraction*) pode ser utilizada para extração de íons e moléculas em diferentes matrizes amostrais. Este método se baseia na extração dos analitos através de dois solventes imiscíveis, na qual o analito de interesse parcialmente solúvel nos dois

solventes, pode ser separado de sua matriz, geralmente aquosa, com adequada seletividade para a fase do solvente extrator. Apesar da LLE apresentar eficiência na extração e na pré-concentração de analitos, apresentando elevado fator de pré-concentração, há dificuldades de automação do procedimento, tornando-o lento e moroso. Além disso, o alto consumo de reagentes encarece o processo e gera elevados níveis de resíduos tóxicos, decorrente do uso de solventes orgânicos²⁶. Ainda, a separação das fases é frequentemente complicada devido a formação de emulsão gerando, conseqüentemente, perdas do analito e ocorrência de contaminação²⁷. Entretanto, para superar estas desvantagens, pesquisas têm sido realizadas partindo-se do mesmo princípio, com intuito de maximizar a extração, torná-la mais simples e de baixo custo, através da miniaturização da LLE. Entre elas, destacam-se as pesquisas que utilizam a extração com microgota solidificada (SDME) e a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME)^{28, 29}.

A DLLME introduzida em 2006 por Rezaee e colaboradores²⁸ para pré-concentração de analitos orgânicos e inorgânicos a partir de soluções aquosas, é uma técnica em miniatura da extração líquido-líquido, onde microlitros do solvente extrator são utilizados aumentando o fator de enriquecimento. Este método baseia-se na rápida injeção de uma mistura de solvente extrator e dispersor com alta miscibilidade em ambas fases, orgânica e aquosa, numa 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 DLLME pode ser vista na Figura 2.

Figura 2: Procedimento de microextração líquido-líquido dispersiva.



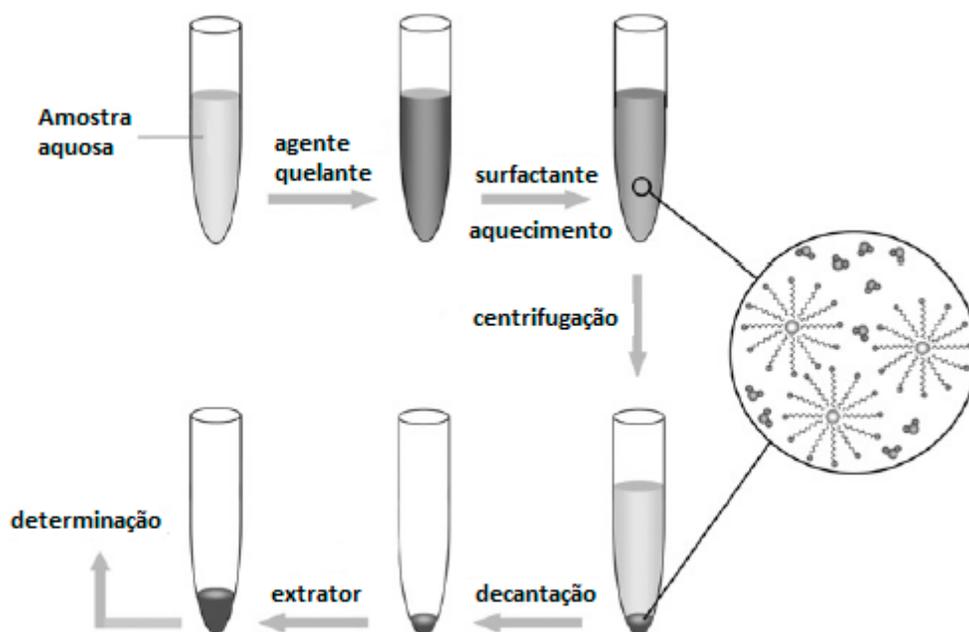
Fonte: Adaptado de Rezaee e colaboradores, 2006.²⁸

Em geral, alguns requisitos devem ser cumpridos para que o analito seja separado da matriz através da 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 fases²⁹⁻³¹. 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 tolueno³⁰. 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. As principais vantagens da DLLME são a utilização de microlitros de solventes, proporcionando menor dano ao meio ambiente, menor tempo de extração, como resultado do rápido estado de equilíbrio e o alto fator de enriquecimento devido à elevada relação de fase^{31,32}.

2.2.2 Extração em ponto nuvem

Os procedimentos envolvendo a Extração em Ponto Nuvem (CPE, *do inglês Cloud Point Extraction*) é uma alternativa à extração líquido-líquido, devido ao baixo custo, toxicidade, elevado fator de pré-concentração, menor tempo de extração, simplicidade, rapidez e alta capacidade de concentrar uma grande variedade de analitos de diferentes naturezas. A CPE é uma metodologia na qual está relacionada com a separação de fases que ocorre em soluções aquosas de agentes tensoativos não iônicos ou anfóteros, que se tornam turvas quando aquecidas a uma temperatura conhecida como o ponto de nuvem, formando um sistema de duas fases: uma fase aquosa com algumas micelas solubilizadas e uma fase rica de alta concentração das micelas formadas entre o surfactante e o analito extraído. Quaisquer espécies que interajam com o sistema de micelas podem ser extraídas a partir da solução inicial, podendo ser igualmente pré-concentrado ^{32,33}. 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 a baixa solubilidade em água e capacidade de formar complexos com extensa variedade de metais ^{34- 36}. Um típico procedimento de extração por ponto nuvem usado para pré-concentração de íons metálicos pode ser representado pela Figura 3.

Figura 3: Representação esquemática de um procedimento convencional de extração em ponto nuvem na pré-concentração de íons metálicos.



Fonte: Adaptado de Pytlakowska, et al., 2013³⁴.

2.2.3 Extração em fase sólida

A Extração em Fase Sólida (*SPE, do inglês Solid Phase Extraction*) é uma das metodologias mais empregadas para extração e/ou pré-concentração de analitos presentes em matrizes complexas, uma vez que, em relação a outros tipos de extração, esta metodologia se desenvolve de forma simples, requer pouca quantidade de solvente, os riscos de contaminação são minimizados, é de baixo custo e, além disso, apresenta facilidade de automação. A SPE consiste na retenção de espécies metálicas em um adsorvente sólido apropriado, podendo ser o mesmo, um cartucho, disco ou tubo, colunas ou minicolumnas. 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. Dessa forma, o analito encontra-se concentrado na matriz adsorvente e separado dos interferentes e contaminantes da amostra, aumentando assim, a sensibilidade e seletividade na determinação analítica^{37, 38}. Com base nisso, cabe ressaltar que a natureza e as propriedades do adsorvente são variáveis crítica para a

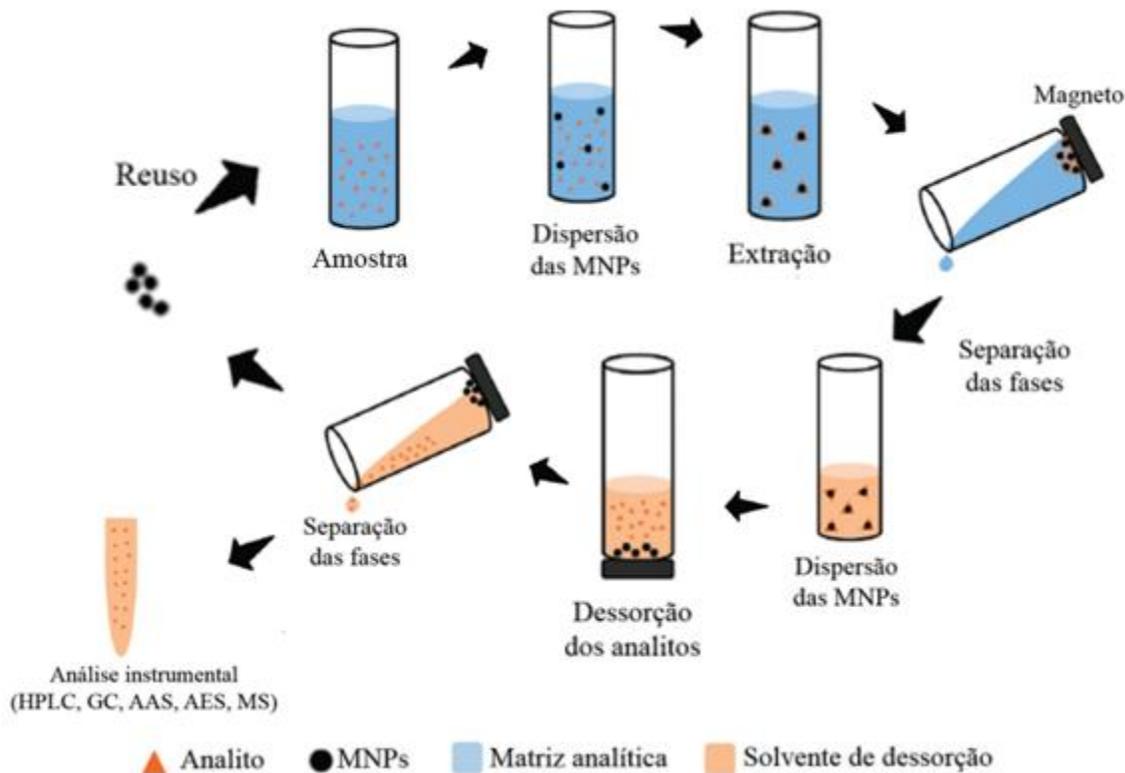
eficiência do procedimento de extração em fase sólida ³⁸. Adsorventes que permitem rápida transferência de massa entre sorvente e soluto, bem como apresentam elevada capacidade adsortiva são muitas vezes os mais empregados ³⁹. Entre as fases sólidas empregadas na SPE, destacam-se as sílicas funcionalizadas, o carvão ativado, alumina e diversos materiais naturais, os quais podem ser empregados em sistemas de batelada e em sistemas automatizados com determinação on-line do analito. No entanto, recentemente alguns óxidos metálicos têm encontrado uma vasta aplicação em processos de adsorção de metais em diversas matrizes biológicas e ambientais.

A fim de ampliar o uso de materiais em fase sólida e miniaturizar o método de extração com baixos volumes de reagentes e menores massas de adsorventes, outras modalidades além das minicolunas ou cartuchos para a extração em fase sólida tem sido empregadas para a pré-concentração de íons, tais como o uso em filmes finos, extração em ponteira, disposição da fase sólida em barra de agitação e separação magnética. Com estes exemplos, pode-se notar que, nestes métodos, a dispersão da fase sólida no meio extrator se configura atraente para elevar os fatores de pré-concentração ³⁹.

2.2.4 Extração em fase sólida magnética dispersiva

A extração em fase sólida magnética dispersiva (DMSPE, *do inglês Dispersive Magnetic Solid Phase Extraction*), introduzida pela primeira vez em 1999 para fins analíticos por Safarikova e Safarik ⁴⁰, empregando nanopartículas magnéticas, tem despertado grande interesse na comunidade científica recentemente, por ser uma alternativa interessante à SPE convencional e devido as propriedades químicas e físicas atraentes das nanopartículas magnéticas ⁴¹. Como pode ser visto na Figura 4, no processo de DMSPE, as nanopartículas magnéticas são dispersas na solução contendo o analito, que por meio de uma agitação vigorosa, ficam retidos na superfície do material. Após etapa de adsorção e com auxílio de um ímã, as partículas magnéticas contendo o analito adsorvido são separadas do restante da solução e agitadas novamente na presença de pequeno volume de eluente. Em seguida, com o auxílio de um ímã (campo magnético) as partículas são novamente separadas da solução do eluente e o mesmo utilizado para posterior determinação do analito, empregando técnicas analíticas instrumentais.

Figura 4: Representação do uso de partículas magnéticas em DMSPE



Fonte: Silva AK *et al*, 2016 ¹¹

Em DMSPE, assim como em outras modalidades deste tipo de extração, a seleção da fase sólida com propriedades seletivas, consiste na etapa fundamental na elaboração e no desenvolvimento do método analítico. Nestes casos, o material adsorvente precisa apresentar elevada área superficial, sítios de ligação específicos e altamente reativos para o analito, tamanho favorável para a dispersão e baixa difusão durante o processo de pré-concentração ⁴². As partículas magnéticas baseadas em Fe_3O_4 como fase sólida magnética ganharam destaque nos métodos de pré-concentração e especiação, devido à sua facilidade de preparo e síntese, bem como, a rapidez na separação sob um campo magnético adicional, sobretudo a capacidade de funcionalização com grupos que permitem a interação com analitos específicos, garantindo seletividade na sorção ⁴. Ainda, nota-se que o emprego de partículas magnéticas tem apresentado resultados bastante promissores, pois a separação entre as fases líquida e sólida pode ser feita com um ímã, sem a necessidade de procedimentos de filtração ou centrifugação das amostras após a extração, tais como rapidez na separação e a eluição com pequenos volumes de reagentes. Não

obstante a isso, estes materiais possuem elevada capacidade de reutilização por vários ciclos de análises⁴²⁻⁴⁵.

Nos últimos anos, uma série de adsorventes magnéticos para DMSPE têm sido reportados na literatura, incluindo o uso direto de nanopartículas magnéticas após a funcionalização de superfície^{40, 46}, ou o uso de partículas magnéticas combinadas com polímeros molecularmente impressos⁴⁷, nanotubos de carbono⁴⁸, ou grafeno⁴⁹, para análise de metais traços em diferentes tipos de matrizes. Em 2009, Suleiman e colaboradores⁴⁰ reportaram o desenvolvimento de um método de separação/pré-concentração de baixas concentrações de Cr, Cu e Pb em amostras ambientais, empregando a extração em fase sólida magnética (MSPE) e nanopartículas magnéticas de sílica imobilizadas com Bismuthiol-II como adsorvente. A separação dos íons metálicos em solução aquosa contendo as nanopartículas magnéticas foi facilmente realizada após aplicação de um campo magnético externo. Após otimização dos fatores que influenciam a MSPE, tais como pH, volume de amostra, concentração e volume de eluente, o método proposto foi aplicado satisfatoriamente na determinação dos analitos em amostras de água de rios e lagos, alcançando elevado fator de enriquecimento, rápida cinética de separação e baixos limites de detecção e quantificação.

Em 2013, uma nova abordagem de MSPE acoplada à espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) foi desenvolvida por Jiang e seus colaboradores¹, para a especiação de Cr(III) e Cr(VI) usando nanopartículas de Fe₃O₄ magnéticas revestidas com sílica imobilizadas com zinco (Zincon- Si-MNPs) como o adsorvente de MSPE. No qual o limite de detecção (LOD) do método foi de 0,016 e 0,011 ng mL⁻¹ para Cr (III) e Cr (VI), respectivamente, com os fatores de enriquecimento de 100 e 150. As precisões desse método (desvio padrão relativo), RSD, n = 7) para Cr(III) e Cr(VI) a 0,1 ng mL⁻¹ foram 6,0% e 6,2%, respectivamente.

2.3 Núcleos magnéticos e recobrimentos carbonáceos empregados em DMSPE

Entre as nanopartículas magnéticas frequentemente empregadas em análises ambientais, envolvendo processos de adsorção, a magnetita (Fe₃O₄) e a maghemita (γ-Fe₂O₃) destacam-se como núcleo magnético em estudos de pré-concentração utilizando a DMSPE. A magnetita (Fe₃O₄), contém em sua estrutura o elemento ferro em seus dois estados de oxidação, Fe²⁺ e Fe³⁺ e, é um dos minerais mais empregados para obtenção desse elemento. Estruturalmente, é representada por [Fe³⁺]{Fe²⁺Fe³⁺}O₄, onde [] denota cátions nos sítios tetraédricos e { } nos octaédricos, dando origem a

estrutura de espinélio inverso⁵⁰. Dentre essas diversas propriedades destaca-se o magnetismo que, na magnetita (Fe_3O_4) é conferido pelos momentos magnéticos de spins dos íons Fe^{3+} situados nos sítios octaédricos acoplados de forma antiparalela com os spins presentes nos sítios tetraédricos, sem nenhum cancelamento. Esses óxidos são materiais ferromagnéticos, os quais apresentam um momento magnético permanente na ausência de um campo magnético externo⁵⁰⁻⁵². No entanto, a falta de seletividade e a possibilidade de oxidação e agregação desses materiais os tornam inadequados para análises em amostras complexas e em condições severas de aplicação. Assim, o uso da magnetita, associada a outros materiais, por meio do recobrimento da superfície, formando materiais do tipo *core shell*, é fundamentalmente necessário para manter as propriedades magnéticas e boa dispersabilidade do novo adsorvente. Além disso, o aumento da estabilidade química e a diminuição do grau de aglomeração dos núcleos magnéticos de Fe_3O_4 , são melhorados. Entre os materiais usualmente utilizados como recobrimento e posteriormente aplicados na extração de íons, destacam-se os revestimentos inorgânicos como a sílica, a alumina, MnO , Mn_3O_4 , zircônio, etc e os revestimentos orgânicos, como moléculas orgânicas poliméricas e não-poliméricas (surfactantes) e os materiais nanocarbonáceos, os quais melhoram a estabilidade química das nanopartículas impedindo sua oxidação, além de aumentar a seletividade para adsorção de íons, uma vez que tais recobrimentos podem ser posteriormente modificados/funcionalizados por inúmeros agentes modificadores⁸.

Dentre os nanomateriais carbonáceos, os nanotubos de carbono (NTCs) vêm ganhando destaque para diferentes finalidades em ciências analíticas, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, óticas e elétricas, bem como sua elevada área superficial ($150 - 1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)^{53,54}. Os nanotubos de carbono são materiais ociosos, 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. 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^{64,55}.

Cabe ainda ressaltar, que nanotubos de carbono *in natura* são insolúveis e de difícil dispersão em solventes orgânicos e soluções aquosas, devido às forças de van der Waals entre os tubos, 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 elimina suas impurezas, como também aumentam a capacidade de sorção e seletividade, uma vez que grupos funcionais são inseridos

em sua superfície⁵⁷⁻⁶⁰. 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 seletividade, uma vez que grupos funcionais são inseridos em sua superfície⁵⁷⁻⁶⁰.

Neste sentido, alguns pesquisadores têm investigado de forma criteriosa estas possibilidades de síntese, e a aplicação em métodos de SPE tem sido satisfatória, rendendo baixos limites de detecção e grande aplicabilidade para diversas matrizes.

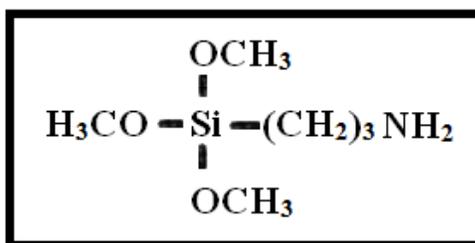
Mohammadi e colaboradores (2010)⁶² avaliaram o potencial dos nanotubos de carbono modificados para separação simultânea e pré-concentração de Pb, Cd, e Ni. O método, utilizando extração em fase sólida, foi aplicado para a determinação de metais traço em amostras biológicas e de água com resultados satisfatórios apresentando limites de detecção de 0,32, 0,17 e 0,04 ng.mL⁻¹ para Pb, Cd e Ni respectivamente e um desvio padrão relativo de até 1,7%. Já Barbosa e colaboradores⁶³, 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, linha 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.

Em Amais e colaboradores 2007⁶⁴, o compósito Al₂O₃/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 Al₂O₃ 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 Al₂O₃, exibindo elevada eficiência na extração de níquel com base no fator de pré-concentração de 20.9.

Os materiais funcionalizados pelo grupo amino (-NH₂), tem se destacado como grupo modificador, uma vez que o grupo funcional citado aumenta a capacidade do material em adsorver íons metálicos⁶¹. Segundo a Teoria de Pearson, os cátions inorgânicos podem ser divididos em 3 grupos: i) Cátions “duro”: 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, ii) Cátions de “fronteira”: são cátions como, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ e Mn²⁺, que possuem afinidade tanto para ligantes duros como para ligantes

macios e por fim iii) Cátions “macios ou moles”: são cátions que tendem a formar ligação covalente com os ligantes. Cátions como Hg^{2+} e Cd^{2+} , pertencem a esse grupo e possuem forte afinidade à ligantes intermediários (contendo N) e ligantes macios (contendo S) ^{65, 66}. Assim, o grupo funcional R-NH₂, classificado como uma base dura, apresenta eficiente interação com cátions classificados como ácidos duros ou intermediários, como por exemplo íons Cr(VI) ⁶⁷. No presente estudo, a incorporação do grupo funcional amino na estrutura das nanopartículas magnéticas decoradas por nanotubos de carbono, se deu com a utilização do 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), conforme estrutura apresentada abaixo (Figura 5).

Figura 5: Fórmula estrutural do APTMS.



Fonte: Própria autora.

2.4 Cinética de adsorção

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.

2.4.1 Modelo Cinético de 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, onde a sorção do íon ocorre em apenas um sítio ativo de ligação na superfície do sorvente ^{28, 55}. O modelo é descrito pela equação (1)

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \text{log} Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde k_1 é a constante de velocidade (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 (mg g^{-1}) e a quantidade

adsorvida em cada tempo t (mg g^{-1}), respectivamente. Esses parâmetros podem ser determinados diretamente a partir da inclinação e do intercepto da relação linear de $\log(Q_e - Q_t)$ versus t .

2.4.2 Modelo cinético de Pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo - segunda ordem sugere 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 ocupado elevado ao quadrado, sendo assim o número de sítios ocupados proporcional à quantidade de íons metálicos adsorvidos ⁷⁰. Na equação 2 está representada a equação cinética de velocidade para este modelo.

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{Eq. 2})$$

Na qual 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 adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}) e a quantidade de íons cromo adsorvida em cada tempo t (mg g^{-1}), respectivamente. Esses parâmetros podem ser determinados diretamente a partir da inclinação e do intercepto da relação linear de t/Q_t versus t .

2.4.3 Modelo cinético de Elovich

O modelo cinético de Elovich é utilizado para descrever os processos de quimissorção em superfícies sólidas com sítios ativos energeticamente heterogêneos ⁶⁹. A equação 3 é utilizada para descrever este modelo, na qual assume que uma distribuição heterogênea varia continuamente com a espessura da camada limite.

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{Eq. 3})$$

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

2.4.4 Modelo cinético de Difusão Intrapartícula

No modelo de difusão intrapartícula 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, enquanto a segunda etapa é atribuída à uma sorção gradativa (difusão intrapartícula) dos íons nos poros mais internos do material ^{68, 69}. Assim, a relação entre Q_t e $t^{1/2}$ é dada pela equação 4:

$$Q_t = K_{id} t^{1/2} + C \quad (Eq. 4)$$

onde, K_{id} é a constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$) e C é a constante relacionada à espessura da camada limite.

2.5 Isotermas de adsorção

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. 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.

2.5.1 Modelo de adsorção de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir preconiza que a adsorção do adsorvato no adsorvente ocorre em monocamadas e em sítios idênticos e energeticamente equivalentes, localizados na superfície do adsorvente, não havendo interação entre as moléculas adsorvidas ^{71, 72}. O modelo de Langmuir é descrito pela Equação 5:

$$Q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (Eq. 5)$$

e sua forma linearizada pela Equação 6:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (Eq. 6)$$

Na qual a variável q_m é a constante relacionada à capacidade de sorção na monocamada (mg g^{-1}), Q_e e C_e representam a quantidade de soluto no adsorvente e no equilíbrio (mg L^{-1}) e a variável b é a constante relacionada à energia livre de sorção.

2.5.2 Modelo de adsorção 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 adsorção de 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 adsorvente⁶¹. Além disso, a função exponencial pressupõe que a entalpia de adsorção diminui de forma logarítmica com o aumento dos sítios ocupados⁶⁷. A equação não-linear é representada pela equação 7:

$$Q_e = K C_e^{1/n} \quad (Eq. 7)$$

Enquanto a forma linear é dada pela equação 8:

$$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (Eq. 8)$$

onde Q_e é a capacidade de sorção no equilíbrio (mg g^{-1}), K é a constante de Freundlich ($\text{mg g}^{-1} \text{L mg}^{-1}$), relacionada a afinidade dos íons com a superfície, C_e é a concentração no tempo de equilíbrio, dada em mg L^{-1} e n é o parâmetro empírico relacionado à heterogeneidade da superfície do adsorvente.

2.5.3 Modelo híbrido de adsorção de Langmuir-Freundlich

O modelo híbrido de Langmuir-Freundlich preconiza que a superfície do material adsorvente pode apresentar diferentes sítios de ligação⁷³. No modelo híbrido de Langmuir-Freundlich para um sítio (Equação 9) os sítios de ligação são energeticamente homogêneos, enquanto no modelo híbrido para dois sítios (Equação 10) os sítios de ligação são considerados energeticamente heterogêneos^{57, 68}. Neste modelo presume-se que em baixas concentrações, a sorção ocorre em multicamadas, respeitando o modelo de Freundlich. Já em maiores concentrações, a sorção segue o modelo de Langmuir, na qual ocorre em monocamadas, prevendo saturação dos sítios de ligação⁷³.

$$Q_e = \frac{b_1(K_1C_e)^{n_1}}{1 + (K_1C_e)^{n_1}} \quad (Eq. 9)$$

$$Q_e = \frac{b_1(K_1C_e)^{n_1}}{1 + (K_1C_e)^{n_1}} + \frac{b_2(K_2C_e)^{n_2}}{1 + (K_2C_e)^{n_2}} \quad (Eq. 10)$$

Para as equações 9 e 10, Q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio, b representa a capacidade máxima de sorção em mg g^{-1} , C_e indica a concentração de adsorvato na fase líquida (mg L^{-1}), $K_{1,2}$ é a constante do modelo para um ou dois sítios de ligação e n representa o grau de afinidade do adsorvato ao adsorvente (L g^{-1}).

3. OBJETIVO GERAL

O presente estudo visa avaliar o desempenho das nanopartículas magnéticas de carbono funcionalizadas com 3-aminopropiltrimetóxisilano (APTMS) como fase sólida na pré-concentração seletiva de íons Cr(VI) , empregando a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) como técnica de determinação.

3.1 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar e caracterizar as partículas magnéticas de MMWCNT-APTMS;

- ✓ Aplicar o novo adsorvente (MMWCNT-APTMS) como fase sólida para especiar íons Cr(VI), empregando MSPE como técnica de preparo de amostra;
- ✓ Determinar a capacidade máxima adsortiva do adsorvente por meio dos métodos cinéticos e isotérmicos de adsorção, em modo batelada.
- ✓ Conhecer o mecanismo de adsorção de íons Cr(VI), por meio dos modelos cinéticos e isoterma de adsorção;
- ✓ Otimizar os parâmetros que influenciam a DMSPE na extração/pré-concentração de íons Cr(VI) de forma univariada;
- ✓ Determinar as características analíticas do método proposto e avaliar a aplicabilidade do mesmo em amostras de águas naturais;
- ✓ Validar o método proposto por meio de uma técnica de referência (GF AAS).

4. EXPERIMENTAL

4.1 Equipamentos e acessórios

Um espectrômetro de absorção atômica em chama Varian AA 240FS (*Agilent Technologies*®, Santa Clara, CA, EUA) equipado com lâmpada de cátodo oco de Cromo (*Agilent Technologies*®, Santa Clara, CA, USA) operando a 10,0 mA no comprimento de onda de 357,9 nm e lâmpada de deutério para correção de fundo, foi utilizado em todas as medidas de Cromo. A chama foi composta pela mistura de acetileno e ar, operando em vazões de 2,90 L min⁻¹ e 13,50 L min⁻¹, respectivamente. Para elucidar os grupos funcionais presentes no MMWCNT-APTMS, foi utilizado um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Jasco, modelo FT-IR-4100 typeA, operando em modo transmissão entre 4000 e 400 cm⁻¹. As características morfológicas do nanomaterial adsorvente foram avaliadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (JEOL JEM-1400, Akishima-Shi, TKY, Japão) e um microscópio eletrônico de transmissão (TESCANMira 3 model, Czech Republic). Análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento de TG/DSC (NETZSCH modelo STA 449F3), na faixa de temperatura de 30 - 1000°C e taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera inerte de nitrogênio. A área de superfície foi determinada pelo método de multipontos de Brunauer-Emmett-Teller (BET), enquanto o diâmetro médio e volume de poros foram obtidos pelo método

Barret-Joyner-Halenda (BJH), por meio do método de adsorção física de N_2 , usando um instrumento de adsorção de gás automático Quantachrome Model Nova 1200 (Alemanha). Espectros de difração de raios X foram adquiridos por meio de um difratômetro de raios-X Philips MDR (Holanda) operando com raios X incidentes ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) com o ângulo 2θ variando entre 5 e 80° , corrente de 35 mA e tensão de 40 kV. O pH de todas as soluções foi medido em um pHmetro digital Metrohm 913 (Herisau, Suíça). Um agitador vórtex Biomixer foi utilizado para auxiliar a extração de íons Cr(VI) a partir das amostras/padrão usando MMWCNT-Amino como adsorvente.

4.2 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm} - 25^\circ\text{C}$), obtida a partir do sistema de purificação Osmose Reversa OS10LXE (*Gehaka*®, São Paulo, SP, Brasil). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e todas as vidrarias utilizadas foram descontaminadas empregando solução de HNO_3 a 10% (v/v) durante 24 h antes do uso. A solução estoque de 100 mg L^{-1} de Cr(VI) foi preparada a partir do sal correspondente de dicromato de potássio - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) dissolvido em HCl a 5% (v/v) e as soluções de trabalho de $100 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ foram preparados a partir de diluições da solução estoque de Cr(VI), diariamente, em água ultrapura. Os sais de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ utilizados na síntese da magnetita Fe_3O_4 foram adquiridos da Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA). Ácido nítrico e ácido sulfúrico, utilizados na oxidação dos nanotubos de carbono, foram adquiridos da Vetec (Vetec®, Duque de Caxias, Brasil), enquanto o álcool etílico foi adquirido da Dinâmica (Diadema, Brasil). Os nanotubos de carbono de parede múltipla e o 3-aminopropiltrimetoxisilano também foram adquiridos pela Sigma Aldrich (St. Louis, MO, EUA). Para avaliar as interferências catiônicas de K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Se(IV) e aniônicas de NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} e AsO_2^- , na pré-concentração de íons Cr(VI), soluções estoque de 500 mg L^{-1} desses íons foram preparadas a partir de seus respectivos sais e diluídas em água ultrapura Milli Q.

4.3 Síntese do adsorvente MMWCNT-Amino

Inicialmente, os nanotubos de carbono de parede múltipla foram oxidados de acordo com Wong *et al* (2015) e Li *et al* (2016)^{68,69}, com algumas modificações. Em um balão de fundo redondo foram adicionados 900 mg de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e 100 mL de uma mistura ácida 3:1 (v/v) HNO₃:H₂SO₄, a mistura foi mantida sob refluxo e agitação durante 4 horas a 65 °C em um banho de óleo. Após o término da reação, o material foi lavado com água ultrapura diversas vezes até pH próximo a neutralidade e seco em estufa a 80°C. Para etapa de magnetização dos MWCNT oxidado (MWCNT-o), 740 mg do MWCNT-o foram dispersos em 50,0 mL de água ultrapura em banho de ultrassom durante 30 minutos. Em seguida, em um banho de óleo aquecido a 65°C, 0,044 mg de FeCl₂·4H₂O e 0,123 mg de FeCl₃·6H₂O previamente dissolvidos em 50,0 mL de água ultrapura previamente desaerada, foram adicionados à solução dos MWCNT-o dispersos e 20,0 mL de uma solução de NH₄OH 8,0 mol L⁻¹ foram gotejados lentamente sob agitação à essa solução e mantidos em reação sob atmosfera inerte de N₂ durante 4 horas. O material resultante foi separado da solução utilizando um ímã e lavado diversas vezes com água ultrapura e por último com etanol e seco em estufa a 45°C por 24 horas. Para etapa de funcionalização, 530 mg do MMWCNT (MWCNT-Fe₃O₄) foram dispersos em 50,0 mL de etanol e 5,0 mL de água ultrapura em banho de ultrassom por 1 hora. Em seguida, 1,30 mL de 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) foram adicionados à mistura e essa foi mantida sob refluxo à 60°C em atmosfera de nitrogênio, por 8 horas. O material obtido (MMWCNT-APTMS) foi separado com o auxílio de um ímã, lavado diversas vezes com água ultrapura e por último com etanol e mantido em estufa à 60 °C durante 12 horas⁸.

4.4 Procedimento de extração em fase sólida magnética dispersiva (DMSPE)

Para o sistema de pré-concentração/especiação redox de íons Cr(VI), empregando as nanopartículas magnéticas de MMWCNT-APTMS e determinação por FAAS, alíquotas de 20,0 mL de solução padrão de Cr(VI) 100 µg L⁻¹ e pH 5,0, foram introduzidas em um frasco de polietileno juntamente com 40 mg de MMWCNT-Amino. A mistura foi agitada em um vortex durante 4 minutos. As nanopartículas magnéticas contendo íons Cr(VI) adsorvido seletivamente, foram separadas com

auxílio de um ímã e posteriormente eluídas com 1,0 mL de HNO_3 2,0 mol L^{-1} sob agitação vigorosa em vórtex durante 5 min e a concentração de íons Cr(VI) foi determinada por FAAS.

4.5 Estudo do pH

Para conhecer o pH de adsorção de Cr(VI), bem como garantir a seletividade do MMWCNT-APTMS em relação ao Cr(VI) na presença de Cr(III), experimentos individuais empregando a DMSPE foram realizados, usando alíquotas de 20 mL de Cr(III) ou Cr(VI) 0,1 mg L^{-1} , 40 mg de MMWCNT-APTMS em intervalo de pH entre 2,0 – 8,0. Após tempo de pré-concentração de 4,0 minutos, o adsorvente foi retirado, eluído por 7 minutos com 1,0 mL de HNO_3 2,0 mol L^{-1} e a determinação realizada no FAAS.

4.6 Cinética de adsorção

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. Com base nisso, um estudo cinético foi realizado a fim de se obter uma descrição da taxa de sorção dos íons cromo na nanopartícula magnética (MMWCNT-APTMS) e determinar a etapa limitante da velocidade nos mecanismos de transporte²⁸. Sendo assim, diferentes modelos cinéticos, tais como, pseudo - primeira ordem, pseudo - segunda ordem, difusão intrapartícula e elovich foram utilizados. Este estudo foi realizado em batelada, onde 20 mg de MMWCNT-APTMS foram agitados com 10 mL de uma solução de Cr(VI) 8,0 mg L^{-1} (pH 5,00) no intervalo de 1 min - 60 min, em uma mesa agitadora a 130 rpm. O experimento foi realizado à temperatura ambiente e a quantidade de Cr(VI) foi determinada por FAAS e calculadas de acordo com a Equação 11:

$$Q_e(\text{mg g}^{-1}) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V(L)}{m(g)} \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde C_0 é a concentração inicial (mg L^{-1}) de Cr(VI), C_e é a concentração (mg L^{-1}) de Cr(VI) no equilíbrio, V é o volume de solução em L, e m a massa de adsorvente em gramas (g).

4.7 Isoterma de adsorção

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 analito⁷⁴. 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 adsorptivos⁷³.

Assim, no presente trabalho as isotermas de adsorção foram construídas a partir de experimentos em batelada, onde 10,0 mL de solução de Cr(VI) nas concentrações de 5,0 a 270 mg L⁻¹ (pH 5,00) foram agitados com 20 mg de MMWCNT-APTMS durante 20 minutos. O tempo de agitação foi determinado a partir dos estudos cinéticos. A quantidade máxima de íons adsorvidos no material Q_e (mg g⁻¹) foi determinada pela Equação 11. Os dados obtidos foram aplicados aos modelos não-lineares de Langmuir e Freundlich, bem como nos modelos de Langmuir-Freundlich para um e dois sítios de sorção.

4.8 Estudo de interferentes

Para avaliar a seletividade do adsorvente proposto (MMWCNT-APTMS) na pré-concentração de íons Cr(VI), alguns cátions (Se⁴⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺) e ânions (Cl⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, AsO₂⁻, AsO₄³⁻) comumente presentes em amostras aquosas, foram escolhidos e avaliados como interferentes. Todos os experimentos foram realizados pré-concentrando soluções binárias contendo os possíveis interferentes e 100 µg L⁻¹ de Cr(VI), sob condições otimizadas. O sinal analítico obtido para a mistura binária foi comparado com o sinal da solução contendo somente íons Cr(VI), com base em uma variação de ± 10% na porcentagem de recuperação do analito.

4.9 Preparo de amostras

A aplicabilidade do método proposto foi verificada pela análise de diferentes amostras de água: água de torneira, água mineral e água de poço. A amostra de água de torneira foi coletada no Campus da Universidade Federal da Grande Dourados, enquanto a amostra de água mineral foi adquirida em um supermercado local da cidade de Dourados-MS. As amostras de águas de poço caipira e artesiano,

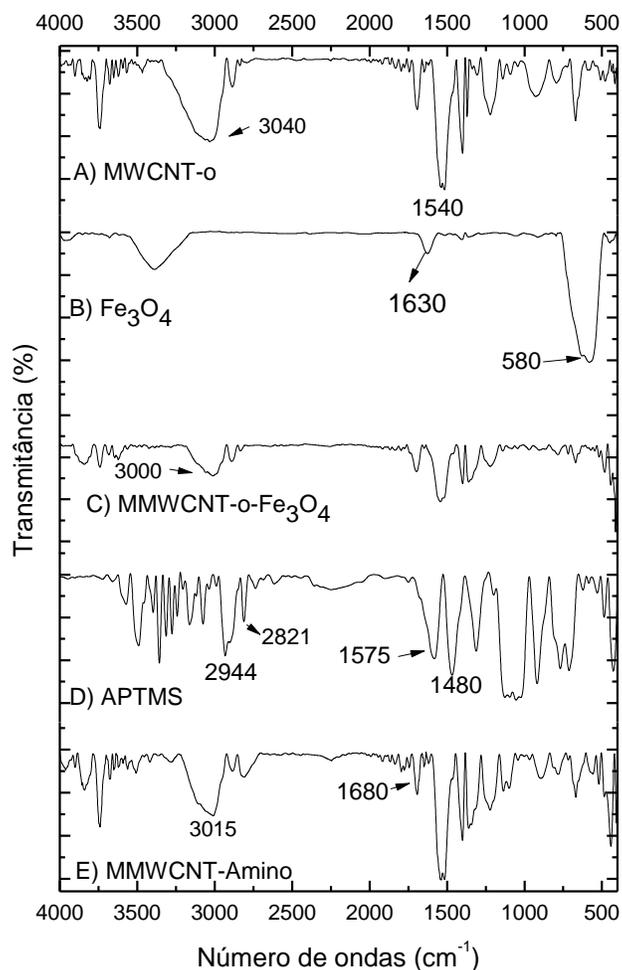
localizado na Avenida Guaicurus, Km 8, Chácara Santa Rita, Zona Rural (Dourados-MS), foram coletadas em um frasco previamente descontaminado e filtrada em uma membrana 0,45 μm , imediatamente antes do uso. Todas as amostras tiveram o pH ajustado para 5,00 com auxílio de soluções de HNO_3 e NaOH 1,0 mol L^{-1} e analisadas imediatamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das nanopartículas de MMWCNT-APTMS e precursores por FT-IR, DRX, propriedades texturais, MEV, MET e análise termogravimétrica

A Figura 6 apresenta os espectros de Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) dos seguintes materiais: nanotubos de carbono oxidado (MWCNT-o), magnetita (Fe_3O_4), MWCNT-o- Fe_3O_4 (MMWCNT), APTMS e do nanocompósito MMWCNT-APTMS. A presença de uma banda próxima a 3000 cm^{-1} , observada em todos os materiais, pode ser atribuída à vibração do grupo -OH. A formação da magnetita foi confirmada pela presença de uma banda próxima a 580 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação Fe-O-Fe ⁷², enquanto a banda em 1630 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação OH das moléculas de água adsorvida no material. A funcionalização do MMWCNT pode ser confirmada pela presença de uma banda em 1680 cm^{-1} e em 1575 cm^{-1} , decorrente da deformação angular simétrica e assimétrica da ligação N-H no NH_2 do modificador organossilano 3-aminopropiltrimetóxisilano, respectivamente. Além disso, as bandas em 2944 e 2821 cm^{-1} , neste mesmo material, podem ser atribuídas à vibração simétrica e assimétrica do estiramento C- CH_2 presentes na molécula do APTMS ⁶¹.

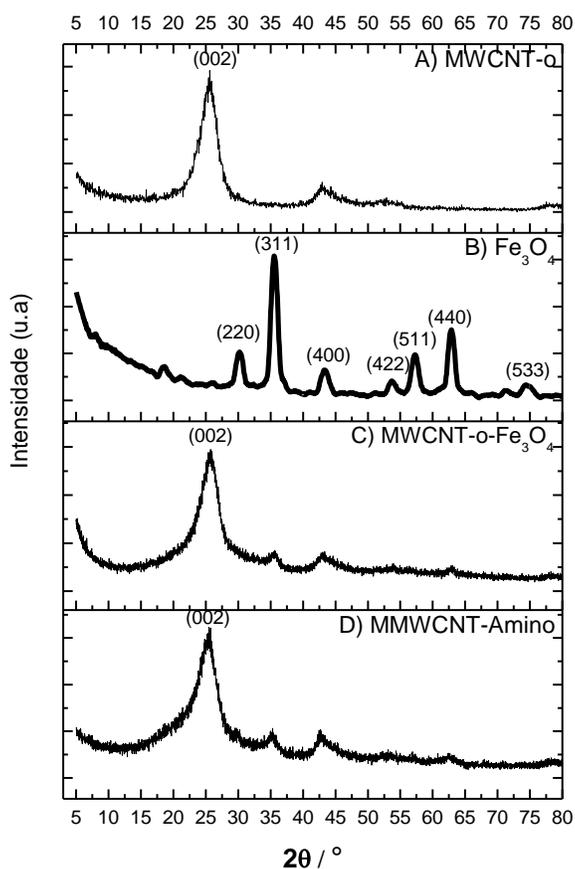
Figura 6: Espectros de infravermelho dos adsorventes: A) MWCNT-o B) Fe_3O_4 . C) MMWCNT D) APTMS E) MMWCNT-APTMS.



A partir dos difratogramas de raios-X apresentados na Figura 7, foi possível observar um pico em $25,8^\circ$, com índice de difração 002, característico da fase cristalina gráfica presente na estrutura dos nanotubos de carbono (MWCNT-o), o qual manteve sem qualquer alteração nos espectros referentes aos materiais MMWCNT e MMWCNT-APTMS, confirmando a decoração dos nanotubos de carbono pela magnetita^{18, 19}. Na figura 7B, seis picos característicos da estrutura cúbica do óxido de ferro (Fe_3O_4) com os respectivos ângulos ($2\theta = 30,3^\circ, 35,5^\circ, 43,2^\circ, 53,6^\circ, 57,4^\circ, 62,8^\circ$ e $74,3^\circ$ e índices de difração: $d(220), d(311), d(400), d(422), d(511), d(440)$ e $d(533)$), foram observados e confirmados pela posição dos picos padrão de Raio-X da magnetita no arquivo JCPDS (Internacional Centre for Diffraction Data) n° 19-0629. Com auxílio dos difratogramas, o tamanho médio do cristalito (TC) foi calculado, sendo o

valor encontrado de 0,60 nm. Este parâmetro exerce influência sobre a capacidade adsorptiva do material e varia de acordo com a influência de vários fatores, como o método de síntese e a pureza dos reagentes. Assim, uma vez que o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto menor o tamanho médio das nanopartículas e maior a superfície de contato, maior será a eficiência de adsorção de íons Cr(VI) na superfície do MMWCNT-APTMS. Além do TC, o parâmetro de malha também foi calculado para a magnetita (8,37Å), sendo muito próximo ao valor tabelado (8,39 Å) no arquivo do JCPDS n° 19-0629, revelando satisfatória formação da estrutura de espinélio inverso da Fe_3O_4 durante o processo de síntese a partir da co-precipitação^{75,76}.

Figura 7: Difratogramas de Raios X de A) MWCNT-o B) Fe_3O_4 . C) MMWCNT e D) MMWCNT-APTMS.



Para obter informações a respeito da porosidade do nanocompósito MMWCNT-APTMS e dos materiais precursores MWCNT-o e Fe_3O_4 , a análise textural foi realizada e os métodos de Brunauer-

Emmett-Teller para determinação da área superficial e Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para determinação do volume e diâmetro médio de poros foram utilizados. Como pode ser visto na Tabela 1, a decoração dos nanotubos de carbono com nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 proporcionou uma diminuição na área superficial ($335,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e no diâmetro de poros (13,4 nm) do MMWCNT, enquanto para o diâmetro de poros um breve aumento foi observado. Contudo, após a funcionalização do MMWCNT com APTMS, observou-se aumento significativo no diâmetro de poros e uma diminuição do volume de poro e da área superficial. Cabe ainda ressaltar que a presença de mesoporos (diâmetro de poros entre 2,0 – 50 nm) e elevada área superficial é considerada uma das características mais relevantes para materiais adsorventes no desenvolvimento de métodos de extração em fase sólida magnética na determinação de espécies poluentes, entre elas íons metálicos.

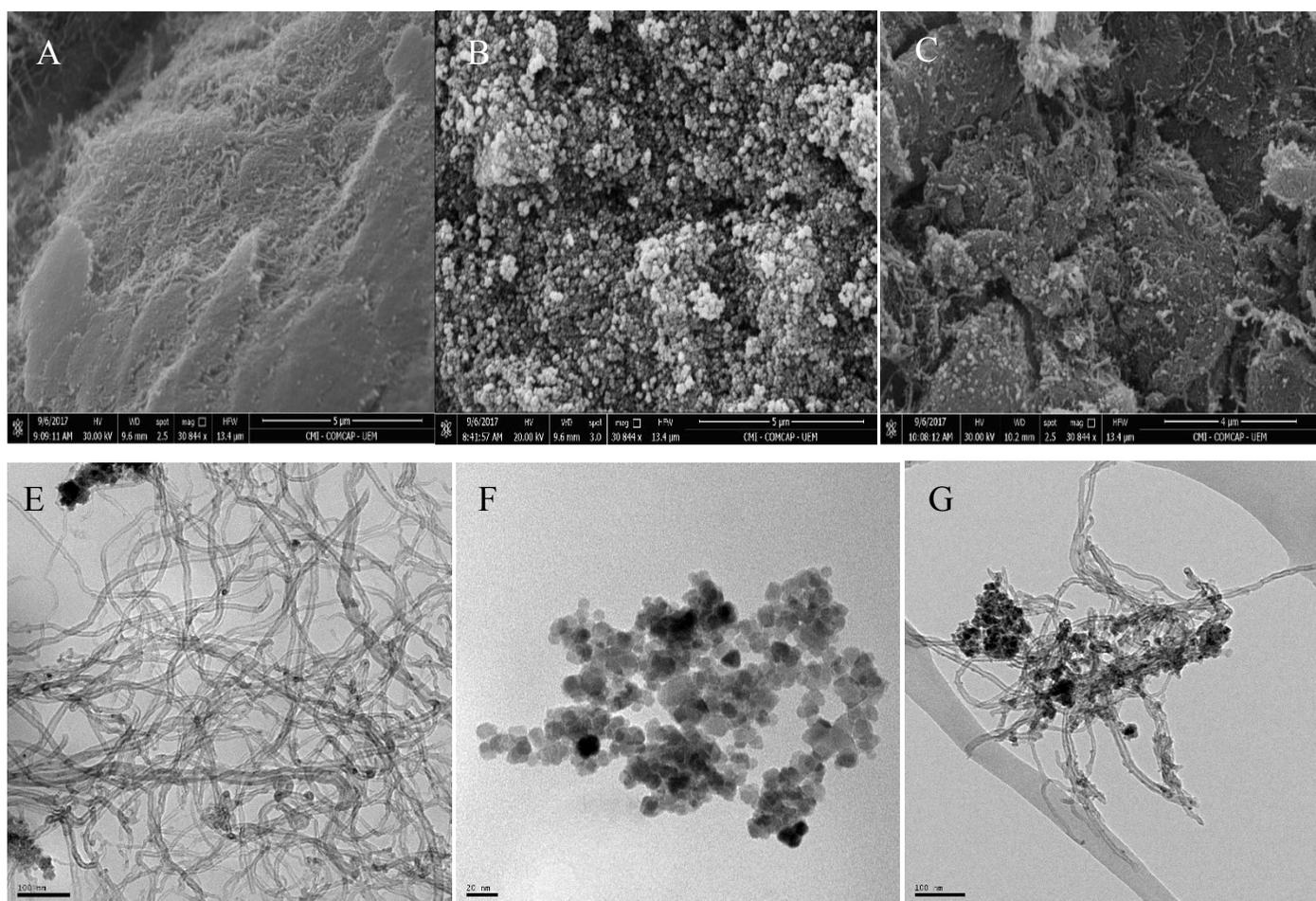
Tabela 1: Características texturais dos adsorventes: MWCNT-o, MMWCNT e MMWCNT-APTMS.

Materiais	Área de superfície ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume de poro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poro (nm)
MWCNT-o	381,4	2,165	27,2
MMWCNT	335,8	2,250	13,4
MMWCNT-Amino	205,6	1,713	33,3

A morfologia dos materiais foi estudada através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 8A-C) e de transmissão (MET) (Figura 8D-F). Como pode ser visto nas Figuras 8A-C, a decoração dos nanotubos de carbono com nanopartículas esféricas da magnetita (Fe_3O_4) mostrou-se eficiente, uma vez que as estruturas tubulares dos nanotubos de carbono mantiveram-se uniformemente disposta com maior grau de agregação após a inserção do 3-aminopropil trimetoxisilano (Figura 8C). As imagens também mostraram que os materiais apresentam elevado grau de agregação devido às interações dipolares magnéticas entre as nanopartículas contendo a magnetita. Uma vez que a microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada de forma complementar ao MEV, foi possível observar que após a etapa de magnetização e funcionalização com o modificador APTMS, o nanocompósito resultante (MMWCNT-APTMS) exibiu estruturas tubulares dos nanotubos de carbono com pontos de magnetita distribuídos de forma heterogênea ao redor e dentro dos filamentos de

MWCNT-o e maior grau de agregação, confirmando o processo de funcionalização e magnetização dos nanotubos de carbono.

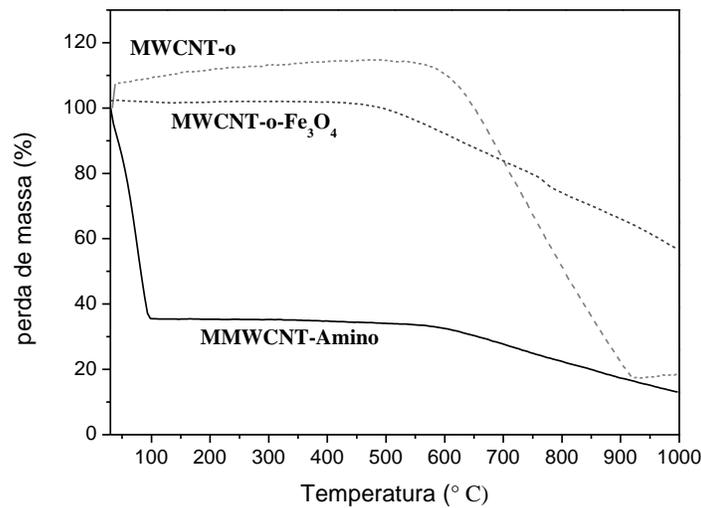
Figura 8: Imagens de MEV A) MWCNT-o B) Fe_3O_4 C) MMWCNT-APTMS após etapa de funcionalização e MET A) MWCNT-o B) Fe_3O_4 C) MMWCNT-APTMS após etapa de funcionalização:



Para conhecer a estabilidade térmica do nanocompósito MMWCNT-Amino e dos precursores (MWCNT-o e Fe_3O_4), análise termogravimétrica foi realizada a uma faixa de temperatura entre 30 °C e 1000 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/minuto, sob atmosfera inerte de nitrogênio. O nanocompósito MMWCNT-APTMS, como pode ser visto na Figura 9, apresentou menor estabilidade térmica em relação aos MWCNT-o e ao MMWCNT. O primeiro estágio de decomposição do nanocompósito, em temperatura menor que 100 °C, pode ser

atribuído a evaporação de água adsorvida no material. Ainda, é possível observar que a presença do óxido de ferro no material favorece à decomposição dos nanotubos de carbono, devido a um processo catalítico causado pela magnetita²¹. Para o MWCNT-o, uma significativa perda de massa entre 600 e 900 °C pode ser atribuída aos grupos carboxílicos e hidroxilas inseridos na estrutura dos nanotubos pelo processo de oxidação.

Figura 9: Curvas termogravimétricas dos materiais: MWCNT-o; MMWCNT e MMWCNT-APTMS.

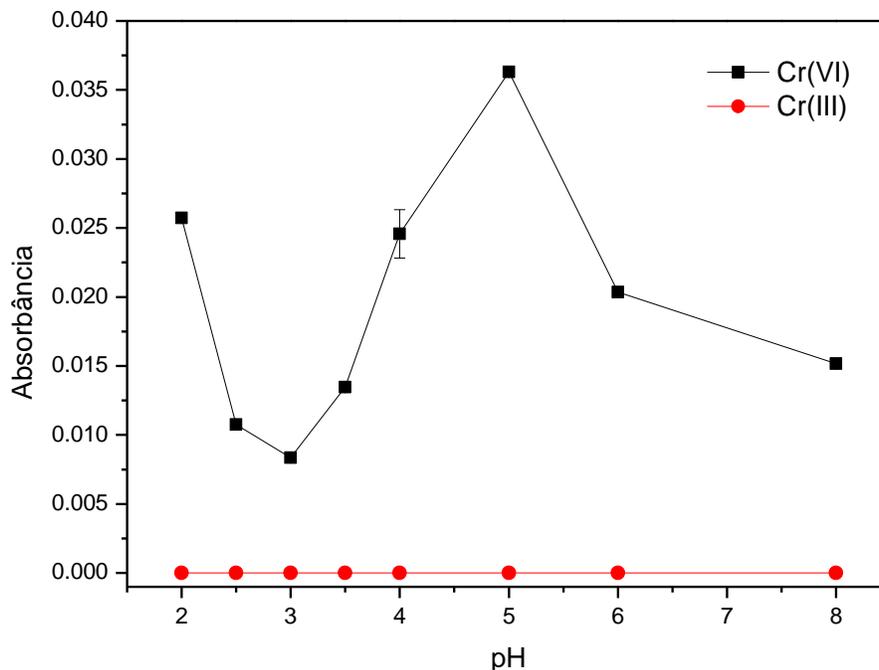


5.2 Estudo de pH na extração em fase sólida magnética dispersiva de Cr(VI)

O pH da solução é um dos parâmetros mais importantes que influenciam de forma significativa no processo de adsorção de íons. A dependência do pH na adsorção de íons está diretamente relacionada ao tipo e ao grau de protonação dos grupos funcionais na superfície dos adsorventes, bem como à conversão de espécies de íons metálicos em solução^{14,77}. Para conhecer o pH de adsorção de íons Cr(VI), bem como garantir a seletividade do MMWCNT-APTMS em relação a íons Cr(VI) na presença de Cr(III), experimentos individuais empregando a DMSPE foram realizados, usando alíquotas de 20 mL de Cr(III) ou Cr(VI) 0,1 mg L⁻¹, 40 mg de MMWCNT-APTMS em intervalo de pH entre 2,0 – 8,0. Após tempo de pré-concentração de 4,0 minutos, o adsorvente foi retirado, eluído por 7 minutos com 1,0 mL de HNO₃ 2,0 mol L⁻¹ e a determinação realizada no FAAS. Como pode ser visto na Figura 10, maior adsorção de íons Cr(VI) foi observada em pH 5,0, enquanto a adsorção de íons Cr(III) neste valor de pH foi

insignificante. Este comportamento se deve ao fato das espécies de Cr(VI) existirem predominantemente em baixos valores de pH na forma aniônica monovalente, HCrO_4^- , a qual é gradativamente convertida nas espécies CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ à medida que o valor de pH da solução aumenta. Conhecendo o valor de pK_a (10,0) do átomo de nitrogênio do grupo amino do reagente modificador (3-aminopropiltrimetóxisilano) é viável compreender a adsorção das espécies de Cr(VI) em pH 5,0, devido a protonação dos átomos de nitrogênio em valores de pH menores ao valor pK_a . Já para as espécies de Cr(III), observa-se menor interação com os sítios ativos do nanocompósito, uma vez que na faixa de pH estudado, íons Cr(III) encontram-se como espécies catiônicas $\text{Cr}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, as quais sofrem repulsão eletrostática pelos átomos de nitrogênio protonados, justificando menor adsorção em meio ácido no adsorvente magnético MMWCNT-APTMS. A redução da eficiência de adsorção de íons Cr(VI) em maiores valores de pH (6,0-8,0) pode ser atribuída à competição entre os íons hidroxila (OH^-) e as espécies aniônicas de CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pelos mesmos sítios de ligação na superfície do MMWCNT-APTMS ^{8, 78}.

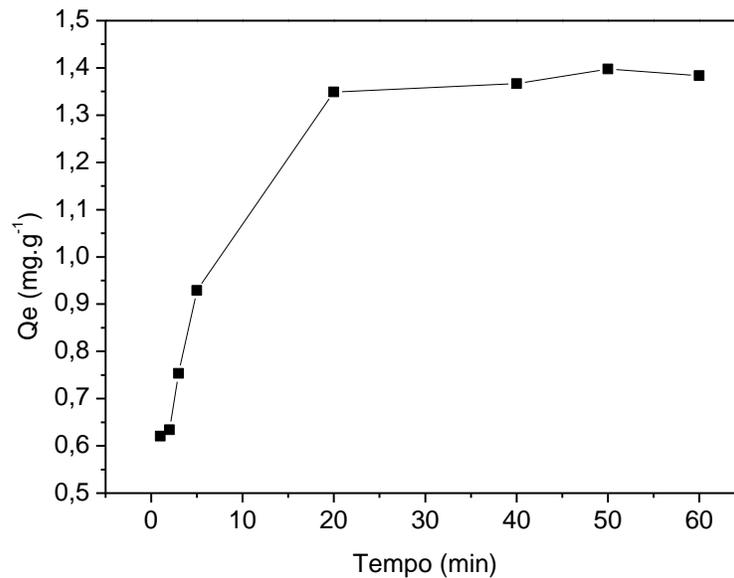
Figura 10: Efeito do pH na retenção de íons Cr(III) e Cr(VI) na superfície do nanocompósito. Condições: 40 mg de nanopartícula; 45 ml de solução de Cr(III) $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ou Cr(VI) $0,1 \text{ mg L}^{-1}$; Tempo de pré-concentração = 4 minutos; tempo de eluição = 7 minutos e 1 ml de HNO_3 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$.



5.3 Cinética de Adsorção

Como mostra a Figura 11, a capacidade de adsorção aumenta significativamente com o aumento do tempo de contato de 1 a 20 minutos, demonstrando elevada afinidade entre os íons Cr(VI) e o nanocompósito MMWCNT-APTMS. Uma vez que a taxa de adsorção no equilíbrio foi alcançada, o tempo de equilíbrio de 20 minutos foi adotado para os próximos experimentos e uma capacidade máxima adsortiva de $1,348 \text{ mg g}^{-1}$ para a concentração de $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ foi obtida.

Figura 11: Efeito do tempo de contato na adsorção de íons Cr(VI) no nanocompósito MMWCNT-APTMS.



Para melhor compreender o mecanismo de adsorção de Cr(VI) na superfície da nanopartícula de MMWCNT-APTMS, os dados cinéticos foram interpretados pelos modelos cinéticos pseudo - primeira ordem, pseudo - segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula e estão representados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros Cinéticos preditos pelos modelos para adsorção de íons Cr(VI) no MMWCNT-APTMS. Condições: 10 mL de solução de Cr(VI) 8,0 mg L⁻¹, pH 5,00 a temperatura ambiente. Q_e = 1,348 mg g⁻¹ (experimental).

Pseudo 1° ordem			Pseudo 2° ordem		
$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2,303} t$			$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$		
K ₁	Q _e	R ²	K ₂	Q _e	R ²
0,037	0,715	0,8206	0,314	1,446	0,9992
Elovich			Difusão Intrapartícula		
$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$			$Q_t = K_{id} t^2 + C$		
β	α	R ²	K _{id}	C	R ²
5,2345	187,78	0,90978	0,26088	0,3179	0,9536
26,08	546103,88	0,8708	0,01299	1,29101	0,86647

K₁—Constante de velocidade de pseudo primeira ordem (min⁻¹); K₂— constante de velocidade de pseudo segunda ordem (min⁻¹); β - parâmetro relacionado a extensão da camada de cobertura e energia de ativação para quimiossorção (g mg⁻¹); α - constante de velocidade de sorção inicial (min⁻¹ mg g⁻¹); K_{id} – coeficiente de difusão interno (mg g⁻¹ min^{-1/2}); C – constante relacionada à espessura da camada limite.

A viabilidade dos modelos foi avaliada por meio do ajuste dos dados experimentais com base nos coeficientes de regressão, bem como na similaridade da adsorção experimental (Q_{e, exp}) com os valores preditos pelos modelos (Q_e), como representado nas Figuras 12-15.

Figura 12: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para sorção de íons Cr(VI) no nanocompósito MMWCNT-APTMS.

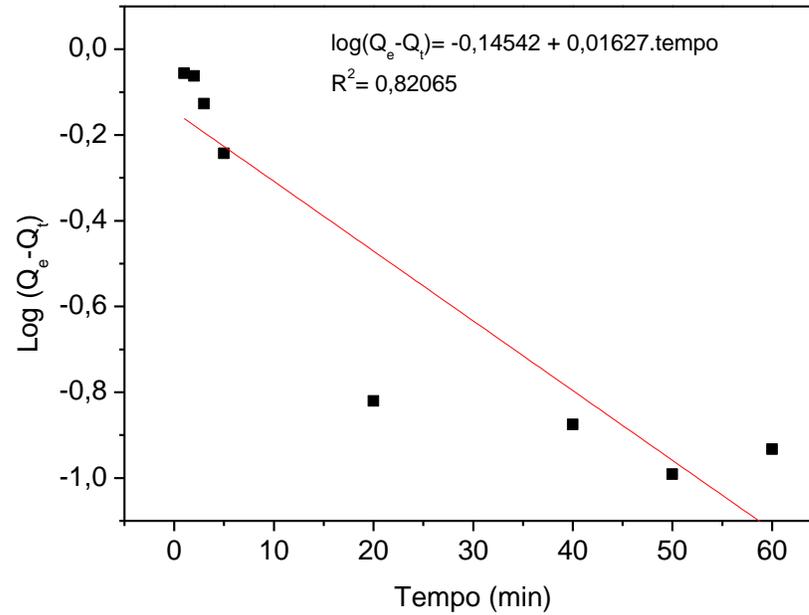


Figura 13: Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para sorção de íons Cr(VI) no nanocompósito MMWCNT-APTMS.

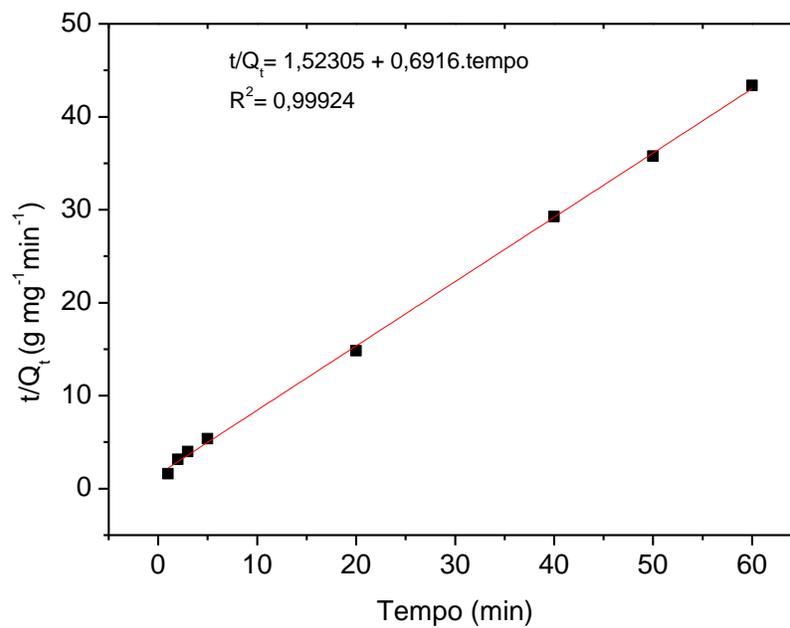


Figura 14: Modelo cinético de Elovich para adsorção de íons Cr(VI) no nanocompósito MMWCNT-APTMS.

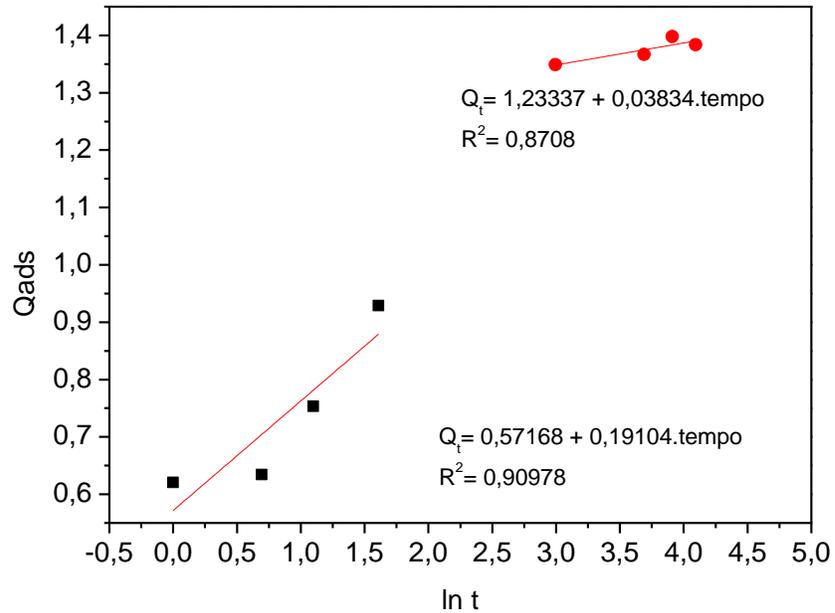
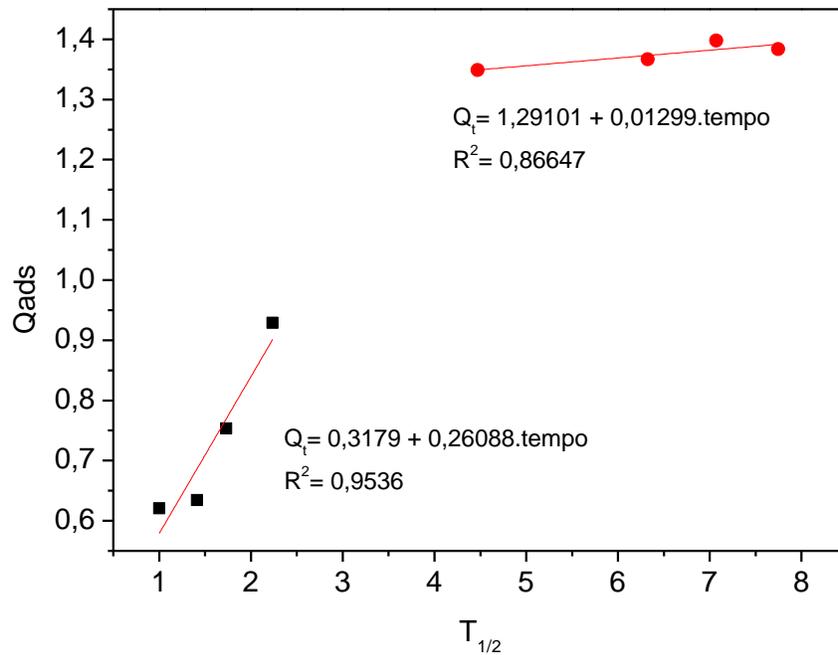


Figura 15: Modelo cinético de difusão intrapartícula para sorção de íons Cr(VI) no nanocompósito MMWCNT-APTMS.

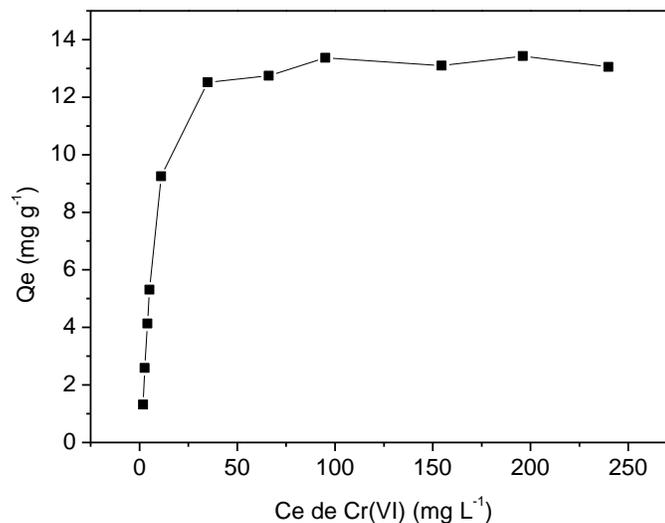


Como pode ser visto na Tabela 2 e nas Figuras 12-15, o modelo pseudo - segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de adsorção de Cr(VI) no MMWCNT-APTMS, sendo confirmado pelo elevado coeficiente de determinação de 0,9992 e similaridade entre os valores de Q_e calculado pelo modelo ($1,446 \text{ mg g}^{-1}$) e o Q_e obtido experimentalmente ($1,348 \text{ mg g}^{-1}$). Este modelo reconhece que a velocidade de reação depende da concentração de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e a taxa de ocupação dos sítios ativos ocorre de forma proporcional ao quadrado do número de sítios desocupados. Além disso, o modelo pseudo - segunda ordem assume que há sítios de ligação com diferentes energias e pressupõe que a adsorção do adsorvato no adsorvente é controlado por um processo de natureza química envolvendo compartilhamento ou troca de elétrons entre Cr(VI) e o adsorvente (MMWCNT-APTMS)¹⁹⁻²³. De forma complementar ao modelo de pseudo - segunda ordem, o modelo cinético de Elovich também assume que a superfície do adsorvente é energeticamente heterogênea e que a adsorção é um processo de quimissorção. Conforme apresentado na Tabela 2, este modelo oferece um ajuste razoável descrito pelos coeficientes de determinação entre Q_t e $\ln t$ ($R^2=0,90978$ e $R^2=0,8708$) para os dois segmentos de reta, respectivamente. No entanto, observa-se um melhor ajuste para os primeiros tempos de contato (antes de atingir o equilíbrio), o que indica que a etapa limitante da velocidade é a difusão no filme ao redor do adsorvente, controlada pela espessura da camada limite do adsorvente. Ainda, quando o processo de adsorção é também influenciado pelo fenômeno de difusão, a dependência da taxa de adsorção pode ser matematicamente descrita pelo modelo de difusão intrapartícula, onde os valores de C (mg g^{-1}), obtidos pelo modelo (Tabela 2), representam a espessura da camada limite, sendo que o maior valor demonstra maior efeito no processo de difusão. Ainda, a presença de dois segmentos de reta no modelo, preconiza que o processo de adsorção ocorre em dois estágios, na qual o primeiro segmento representa a adsorção de Cr(VI) nos sítios ativos da superfície externa do adsorvente, sendo limitada pela espessura da camada limite, enquanto o segundo segmento descreve a difusão dos íons Cr(VI) nos mesoporos do adsorvente. Como pode ser visto na Tabela 2, um melhor ajuste ($R^2=0,9536$) e maior valor de C (diferente de zero), foram observados para o primeiro segmento de reta, confirmando que o transporte de íons Cr(VI) em direção à superfície externa do MMWCNT-APTMS, através do filme de difusão, desempenha um papel mais importante na etapa limitante da velocidade em comparação a etapa de difusão intrapartícula.

5.4 Isoterma de Adsorção

A capacidade máxima de adsorção é um parâmetro importante na qual descreve a adsorção quantitativa do analito de uma determinada solução. A capacidade de adsorção depende de características físico-químicas do adsorvente, quantidade de adsorvente em solução, temperatura, pH da solução e tempo de contato ⁷⁹. Como pode ser visto na Figura 16, a capacidade de adsorção aumenta significativamente com o aumento da concentração de Cr(VI) (5,0 a 45 mg L⁻¹), sendo a capacidade máxima adsortiva do nanocompósito MMWCNT-Amino é igual a 13,37 mg g⁻¹.

Figura 16: Isoterma de adsorção de íons Cr(VI) no nanocompósito (MMWCNT-APTMS). Condições: 20 mg de nanopartícula; 10 ml de solução de Cr(VI) 0,1 mg/L; Tempo de pré-concentração 20 minutos.



A partir das isotermas de adsorção construídas para o MMWCNT-APTMS, 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 (Figuras 17-20). Os valores dos parâmetros obtidos pelos modelos estão apresentados nas Tabela 3.

Figura 17: Isoterma de adsorção do MMWCNT-APTMS aplicada ao modelo de Langmuir.

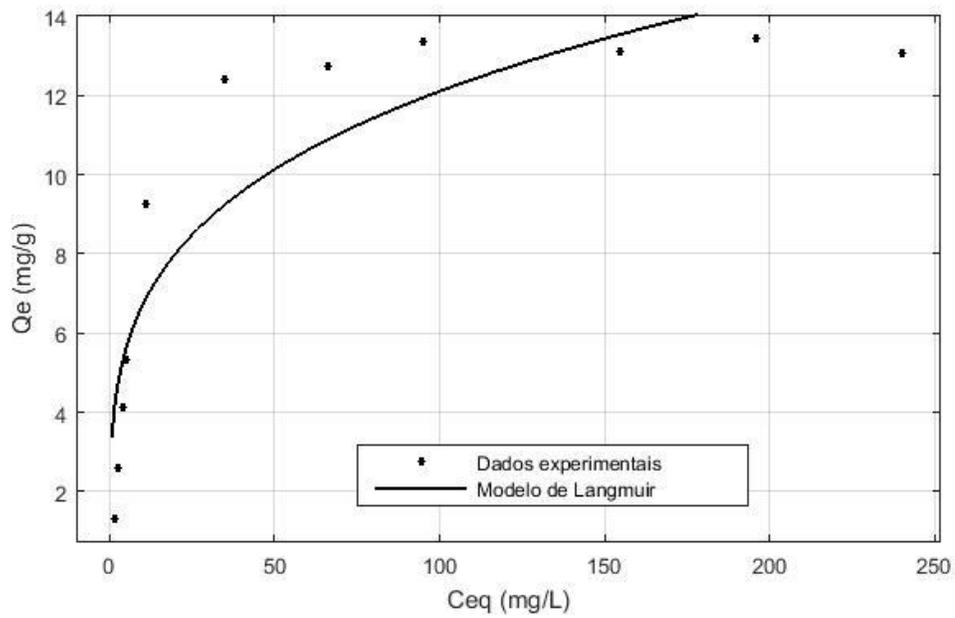


Figura 18: Isoterma de adsorção do MMWCNT-APTMS aplicada ao modelo de Freundlich.

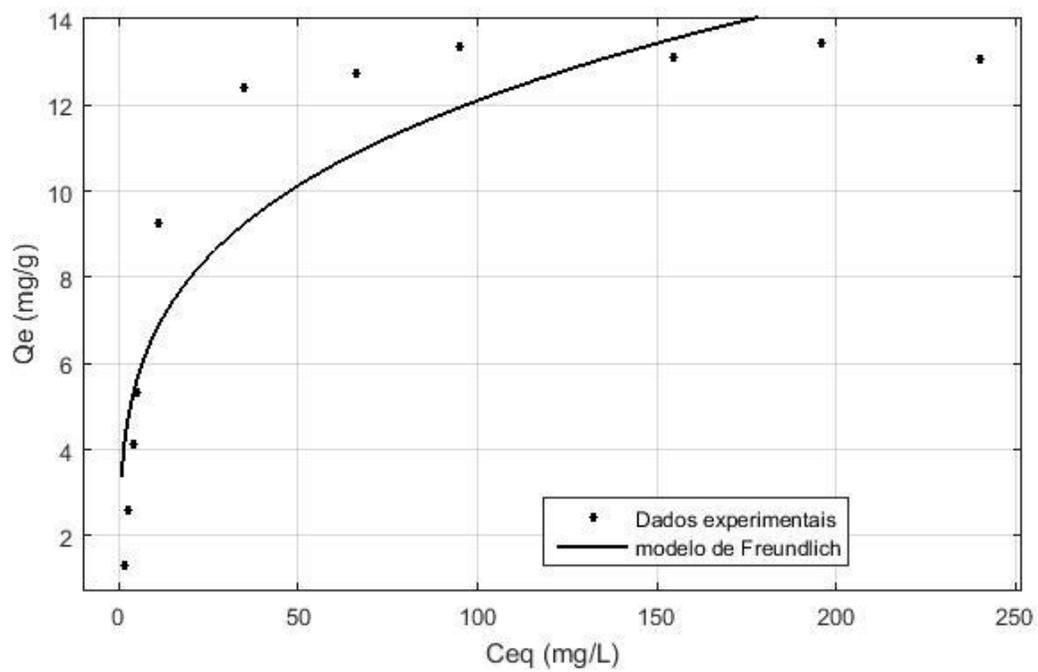


Figura 19: Isoterma de adsorção do MMWCNT-APTMS aplicada ao modelo de Langmuir-Freundlich para um sítio de adsorção.

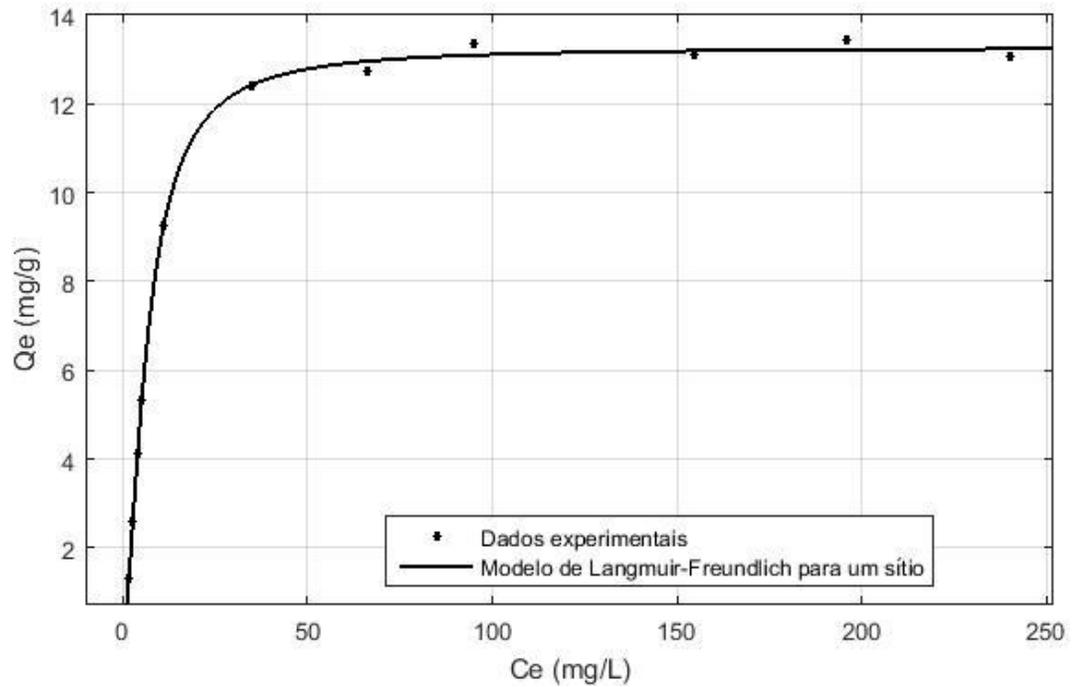
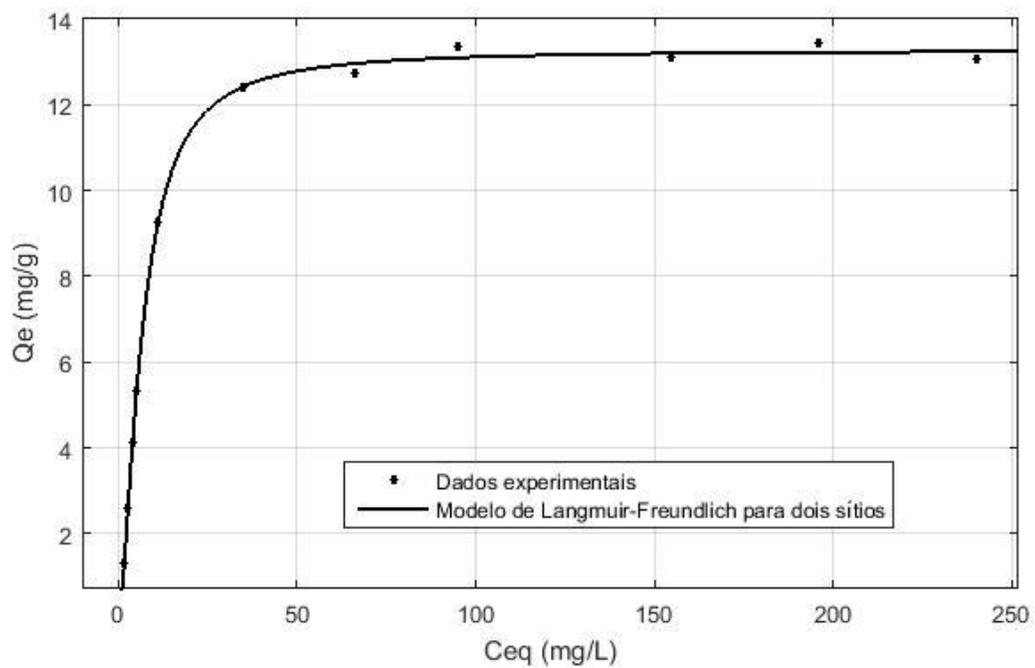


Figura 20: Isoterma de adsorção do MMWCNT-APTMS aplicada ao modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios de adsorção.



De acordo com a Tabela 3 e Figura 20, o modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios apresentou melhor ajuste ($R^2 = 0,999$) aos dados de adsorção de Cr(VI) no MMWCNT-APTMS. Este modelo consiste na combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich e sugere diferentes classes de sítios ativos na superfície do adsorvente, com energia de ligação diferente em relação à afinidade dos íons Cr(VI) no MMWCNT-APTMS. Dessa forma, pode-se inferir que, em baixas concentrações a adsorção dos íons Cr(VI) ocorre essencialmente nos sítios homogêneos de ligação de alta afinidade do MMWCNT-APTMS, seguindo o modelo de Freundlich. No entanto, em altas concentrações, o modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamadas e em sítios de ligação com baixa afinidade. Assim, presume-se que provavelmente os grupos carboxílicos e hidroxilas inseridos na estrutura dos nanotubos de carbono pelo processo de oxidação, são os sítios ativos de alta afinidade, responsáveis pela retenção de baixas concentrações de Cr(VI), enquanto que os sítios ativos do APTMS são os sítios de menor afinidade, sendo responsáveis pela sorção de Cr(VI) em maiores concentrações, uma vez que pela síntese realizada os átomos de nitrogênio estão na parte externa do material e sob condição otimizada (pH 5,00), encontram-se protonados favorecendo a sorção das espécies aniônicas de Cr(VI). A capacidade máxima de sorção estimada por este modelo é a somatória dos parâmetros b_1 e b_2 e igual a $13,27 \text{ mg g}^{-1}$.

Os resultados obtidos na isoterma de adsorção corroboram com os resultados cinéticos, uma vez que, pelos parâmetros cinéticos há presença de dois segmentos de reta, e preconiza que o processo de adsorção ocorre em dois estágios, na qual o primeiro segmento representa a adsorção de Cr(VI) nos sítios ativos da superfície externa do adsorvente, sendo limitada pela espessura da camada limite, enquanto o segundo segmento descreve a difusão dos íons Cr(VI) nos mesoporos do adsorvente, assim como já discutido anteriormente em Cinética de Adsorção.

Tabela 3: Parâmetros preditos pelos modelos de isoterma não-lineares para sorção de MMWCNT-APTMS.

Modelo	Equação	K_1^*	K_2	b_1^*	b_2	n_1^*	n_2	SSE	R^2
Langmuir	$Q_{eq} = KbC_{eq}/(1 + KC_{eq})$	1,614	-	1,298	-	-	-	42	0,8211
Freundlich	$Q_{eq} = KC_{eq}^{1/n}$	3,71	-	-	-	0,2567	-	42	0,8012
Langmuir-Freundlich para um sítio de sorção	$Q_{eq} = b(KC_{eq})(KC_{eq})^{n_1}/1 + (KC_{eq})^{n_2}$	0,1512	-	13,27	-	1,612	-	0,2513	0,9989
Langmuir-Freundlich para dois sítios de sorção	$Q_{eq} = \frac{b_1(KC_{eq})^{n_1}}{1 + (KC_{eq})^{n_1}} + \frac{b_2(KC_{eq})^{n_2}}{1 + (KC_{eq})^{n_2}}$	0,4092	0,148	0,2006	13,07	9,29	1,618	0,2289	0,999

* $K_{1,2}$ (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.

Os dados experimentais obtidos nas isotermas de adsorção construídas para MMWCNT-APTMS também foram aplicados nos modelos lineares de Langmuir e Freundlich (Figura 21-22) e os valores dos parâmetros obtidos pelos modelos estão apresentados nas Tabela 4. Observa-se um bom ajuste para o modelo linear de Langmuir ($R^2 = 0,9986$) e uma elevada capacidade máxima de adsorção ($Q_m = 13,83 \text{ mg g}^{-1}$), assim como no modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios como mencionado anteriormente, indicando que a adsorção dos íons Cr(VI) está ocorrendo na forma de monocamada e em sítios ativos idênticos.

Tabela 4: Comparação dos parâmetros dos modelos lineares de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cr(VI) no MMWCNT-APTMS.

Langmuir			Freundlich		
$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e$			$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$		
K_L	Q_m	R^2	$\frac{1}{N}$	K_F	R^2
0,1181	13,83	0,9986	0,3931	2,109	0,8972

K_L : Constante de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$); Q_m : Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); $1/N$: Intensidade de adsorção; K_F : Constante do sistema ou constante de dessorção (mg g^{-1}).

Figura 21: Isoterma de adsorção do MMWCNT-APTMS aplicada no modelo linear de Langmuir.

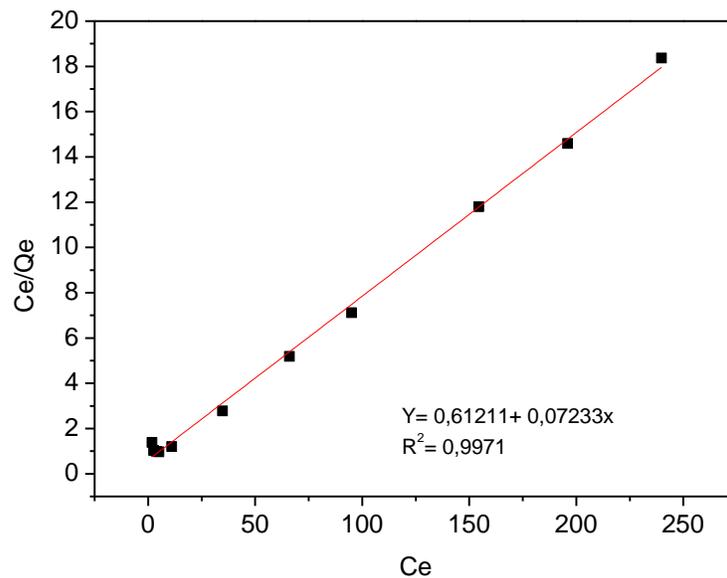
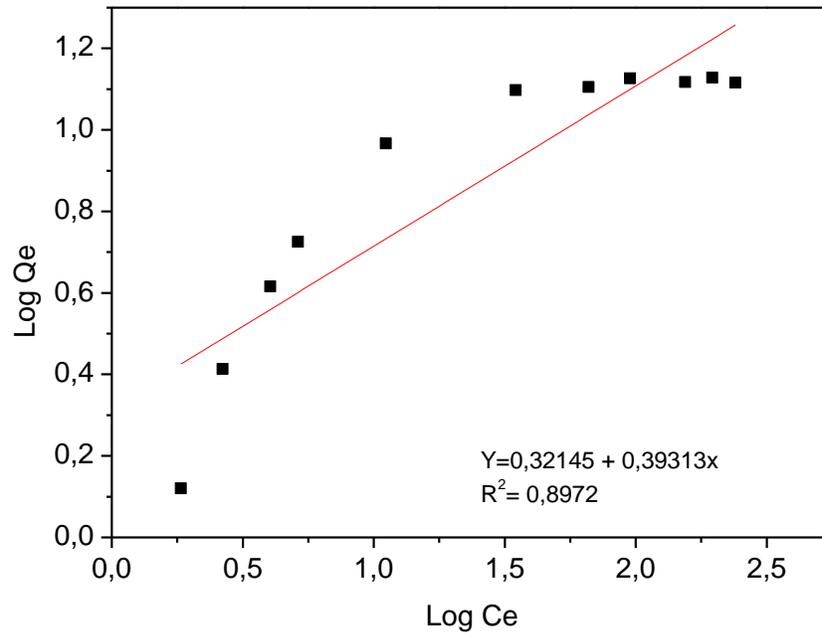


Figura 22: Isoterma de adsorção do MMWCNT-APTMS aplicada no modelo linear de Freundlich.

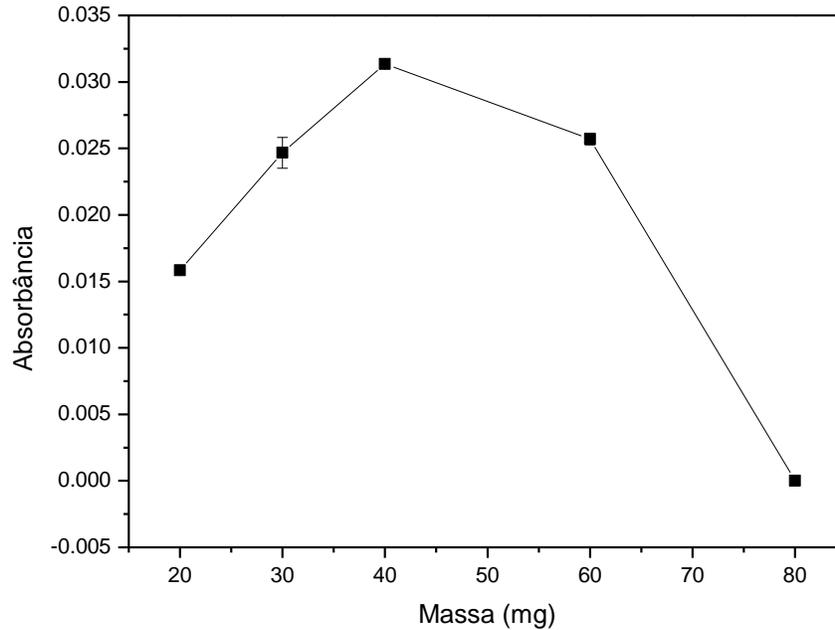


5.5 Fatores que influenciam na DMSPE

5.5.1 Efeito da quantidade de adsorvente (MMWCNT-APTMS)

Para determinar a capacidade máxima de adsorção do nanocompósito MMWCNT-APTMS, utilizando o procedimento de DMSPE, diferentes quantidades do adsorvente variando entre 20 – 80 mg e 20,0 mL de solução de Cr(VI) $100 \mu\text{g L}^{-1}$ foram empregadas (Figura 23). Como pode ser visto, os resultados obtidos demonstram que o aumento na quantidade de nanopartículas (20 – 40 mg) aumenta a retenção de íons Cr(VI) na superfície do adsorvente, devido à maior quantidade de sítios ativos para ligação. Maiores quantidades de adsorvente também podem causar efeitos adversos na extração de Cr(VI), uma vez que a etapa de eluição passa a ser não quantitativa.

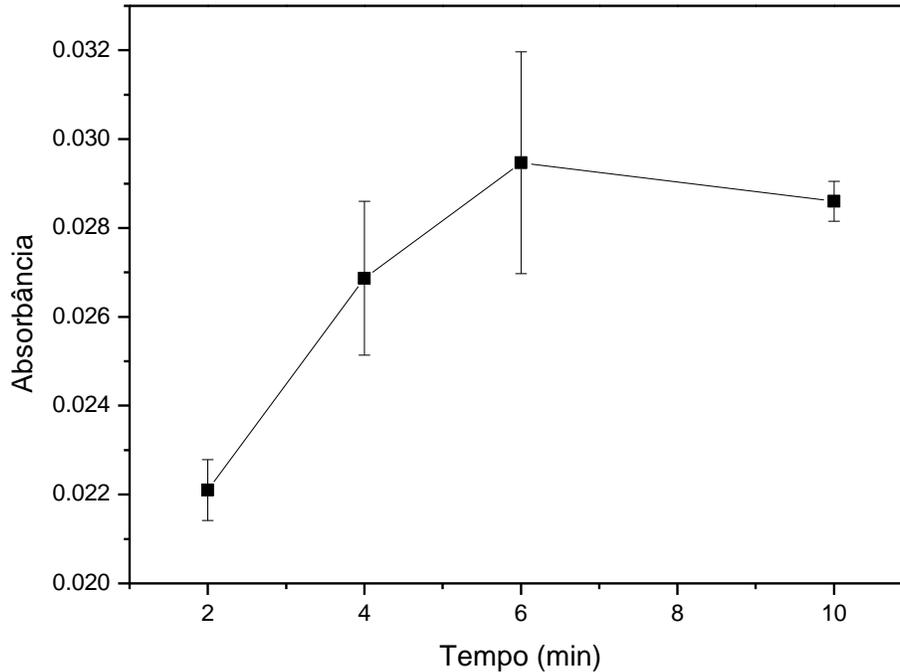
Figura 23: Efeito da quantidade de adsorvente na adsorção de íons Cr(VI) na superfície do MMWCNT-APTMS. Condições: 20 ml de solução de Cr(VI) $0,1 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 5,0; Tempo de pré-concentração = 4 minutos; tempo de eluição = 7 minutos e 1 ml de HNO_3 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$



5.5.2 Estudo do tempo de pré-concentração

O efeito do tempo de contato entre íons Cr(VI) e as nanopartículas magnéticas foi estudado agitando $20,0 \text{ mL}$ de uma solução de Cr(VI) $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (pH 5,0), por um intervalo de 2 a 10 minutos. A etapa de eluição foi realizada empregando $1,0 \text{ mL}$ de HNO_3 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, acompanhada de agitação vigorosa em vortex por $7,0$ minutos. Como pode ser visto na Figura 24, embora um aumento na resposta analítica (absorbância) tenha sido observado entre os tempos de 2 a 6 minutos, a diferença de resposta entre os tempos 4 e 6 minutos mostrou ser muito sutil, optando-se assim por preconcentrar em 4 minutos, aumentando a frequência analítica do procedimento proposto. Além disso, maiores erros entre as réplicas foram observadas para o tempo de 6 min, inviabilizando o emprego do tempo de pré-concentração extração de 6 minutos, como condição otimizada.

Figura 24: Efeito do tempo de pré-concentração na extração de Cr(VI) usando a DMSPE. Condições: 40 mg de nanopartícula; 20 ml de solução de Cr(VI) $0,1 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 5,0; Eluição = 7 minutos e 1 ml de HNO_3 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$.

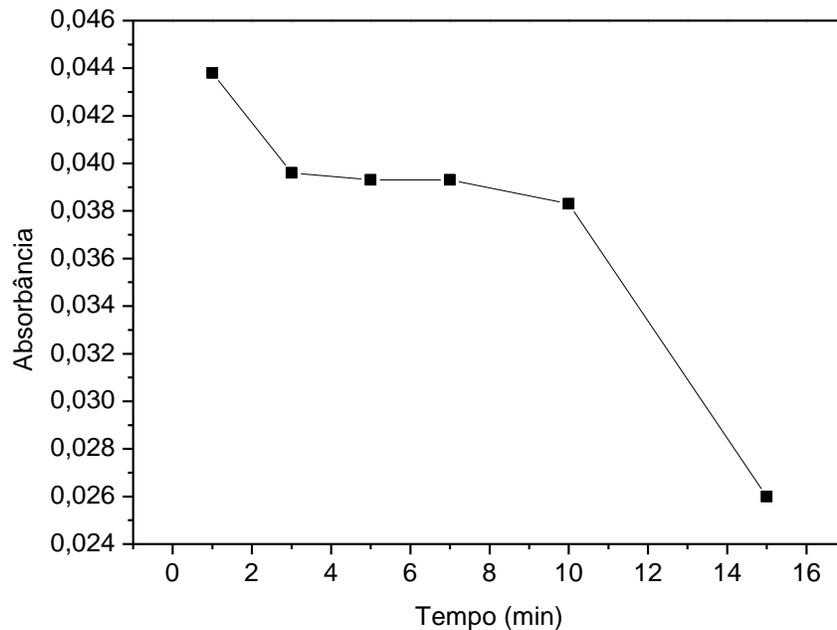


5.5.3 Estudo do tempo de eluição

Um dos fatores que afetam a DMSPE é o tempo de eluição, acompanhado do tipo, volume e concentração do eluente utilizado para extração dos íons a partir do adsorvente. Em estudos preliminares, o volume e a concentração do eluente foi avaliado e otimizado, observando-se que em maiores volumes de eluente, há uma diminuição do sinal analítico em função do efeito de diluição dos Cr(VI) em solução, enquanto a utilização de volumes menores, dificulta a eluição/separação dos íons a partir do adsorvente. Assim, um volume de 1,0 mL de eluente foi escolhido e utilizado nos demais estudos de DMSPE. Para avaliar o efeito do tempo de eluição, experimentos univariados foram realizados, agitando-se 40 mg de MMWCNT-APTMS com 20,0 mL de uma solução de Cr(VI) $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (pH 5,0) durante 4 minutos. A etapa de eluição foi estudada nos seguintes tempos: 3, 5, 7, 10 e 15 minutos. Como pode ser visto na Figura 25, o

melhor tempo de eluição entre os estudados foi de 1 minuto, confirmando a rápida cinética de adsorção do MMWCNT-APTMS em relação a Cr(VI) e garantindo elevada frequência analítica.

Figura 25: Efeito do tempo de eluição nos estudos de MSPE para Cr(VI) no MMWCNT-APTMS. Condições: 40 mg de nanopartícula; 20 ml de solução de Cr(VI) 0,1 mg L⁻¹; pH = 5,0; tempo de pré-concentração = 4 minutos e 1 ml de HNO₃ 2,0 mol/L



5.5.4 Efeito do tipo de eluente na extração de Cr(VI) a partir do MMWCNT-APTMS

Com base em trabalhos de especificação reportados na literatura e nos grupos funcionais do adsorvente do método proposto, o efeito do tipo de eluente foi avaliado utilizando ácido nítrico 2,0 mol L⁻¹ e clorídrico 2,5 mol L⁻¹. Com base nos resultados obtidos, maior sinal analítico (absorbância, altura de pico) foi observado quando 1,0 mL de HNO₃ 2,0 mol L⁻¹ foi utilizado na etapa de extração.

A Tabela 5 apresenta um breve resumo dos parâmetros da DMSPE otimizados a partir dos estudos univariados.

Tabela 5: Parâmetros otimizados de DMSPE na determinação de Cr(VI) em MMWCNT-APTMS.

Parâmetros estudados	Valores otimizados
Quantidade de adsorvente (mg)	40
Tempo de pré-concentração (min)	4,0
Tempo de eluição (min)	1,0
Tipo de eluente (mol L ⁻¹)	HNO ₃ 2,0 mol L ⁻¹
pH	5,0

5.6 Efeito de íons potencialmente interferentes na DMSPE

Efeitos de matriz são problemas relevantes em FAAS para determinação de íons metálicos em amostras reais, uma vez que a presença de íons concomitantes aos íons Cr(VI) pode competir pelos sítios ativos do adsorvente, reduzindo significativamente a pré-concentração de Cr(VI) na superfície do nanocompósito MMWCNT-APTMS^{14,26}. Para isso, sob condições otimizadas dos parâmetros da DMSPE, experimentos foram realizados com soluções binárias de Cr(VI) 0,1 mg L⁻¹ e diferentes concentrações de íons interferentes (Tabela 6). A escolha dos interferentes foi realizada pela análise dos rótulos de diversas marcas de água mineral e a partir dos dados selecionados foram realizados os experimentos. A influência dos íons interferentes estudados foi consideravelmente insignificante, indicando que esses íons não competiram pelos sítios ativos de adsorção com os íons Cr(VI), uma vez que as porcentagens de recuperação do sinal analítico para Cr(VI), em mistura binária, variaram entre 91 - 111%. A baixa interferência observada para esses cátions e ânions no sistema de pré-concentração de íons cromo pode ser explicada com base na elevada área de superfície do material e na quantidade de sítios de ligação disponíveis, associados à técnica seletiva de absorção atômica em chama.

Tabela 6: Influência de cátions e ânions na pré-concentração de íons Cr(VI) no MMWCNT-APTMS.

Interferentes	Concentração estudada (mg L⁻¹)	% Recuperação
Cl ⁻	4,0	100,97
NO ₃ ⁻	3,0	99,04
CO ₃ ²⁻	0,5	93,18
HCO ₃ ⁻	0,08	111
SO ₄ ²⁻	3,0	105,19
PO ₄ ³⁻	2,0	108,4
AsO ₂ ⁻	0,25	93,5
AsO ₄ ³⁻	0,4	106,16
Se ⁴⁺	0,4	95
Ca ²⁺	8,0	94,6
Mg ²⁺	1,0	91
K ⁺	10,0	93,18

5.7 Figuras de Mérito

Para avaliar a aplicabilidade do método proposto para determinação de íons Cr(VI), linearidade, reprodutibilidade e limites de detecção e quantificação foram obtidos utilizando soluções padrão de Cr(VI) em água deionizada. Inicialmente para calcular os seguintes parâmetros, uma curva analítica (Figura 26), utilizando o procedimento de DMSPE, foi construída na faixa de concentração de 0,02 – 0,20 mg L⁻¹. Da mesma forma, uma curva de calibração sem a etapa de pré-concentração foi construída na faixa de concentração de 0,1 – 10 mg L⁻¹. Para avaliar a eficiência na funcionalização do adsorvente MMWCNT, uma curva analítica foi construída na faixa de concentração de 0,06 – 0,15 mg L⁻¹ empregando etapa de pré-concentração de Cr(VI) e DMSPE. Como pode ser visto na Figura 27, a eficiência da funcionalização pode ser comprovada, uma vez que houve um aumento de 5,93 vezes na pré-concentração de íons Cr(VI) quando utilizado o nanocompósito MMWCNT-APTMS como adsorvente. Satisfatório fator de pré-concentração (11,93) foi determinado através da razão entre os coeficientes angulares da curva com e sem pré-concentração. De acordo com a definição da

IUPAC, o limite de detecção (LD), definido como três vezes o desvio padrão do sinal analítico do branco, foi de $2,72 \text{ ng L}^{-1}$, enquanto o limite de quantificação (LQ), definido como dez vezes o desvio padrão do sinal analítico do branco, foi igual a $9,06 \text{ ng L}^{-1}$. A precisão do método foi avaliada em termos da repetibilidade ($n=10$) da pré-concentração de soluções de Cr(VI) $0,08 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,18 \text{ mg L}^{-1}$ e o desvio padrão relativo de $0,18\%$ e $0,28\%$ foram obtidos, respectivamente.

Figura 26: Curva analítica com e sem etapa de pré-concentração de íons Cr(VI) no MMWCNT-APTMS.

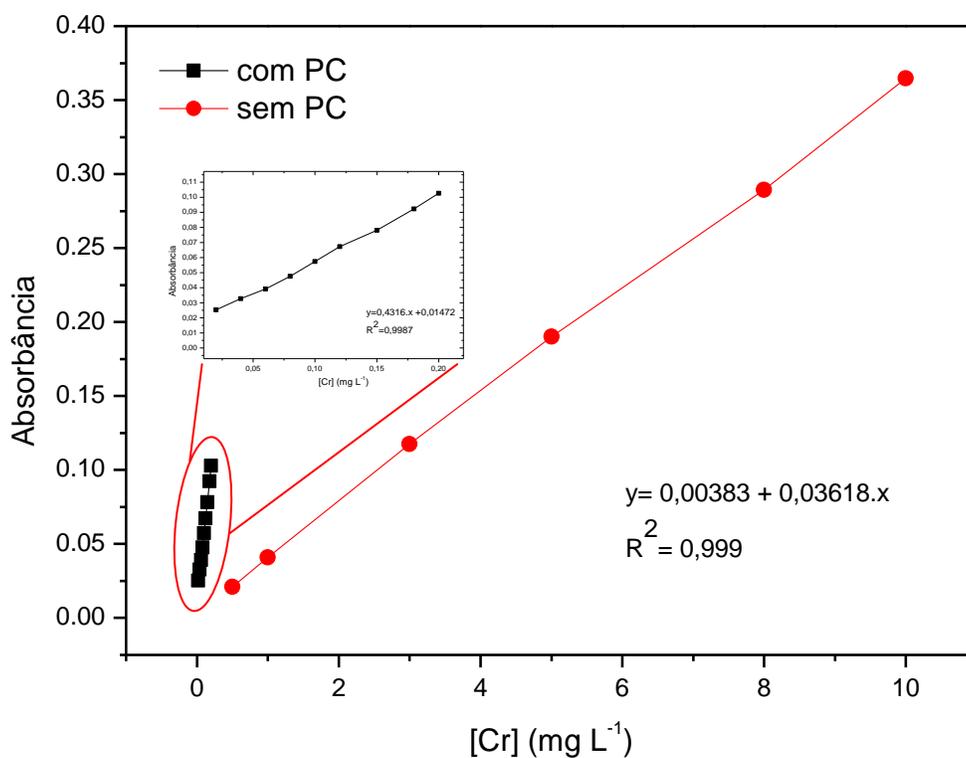
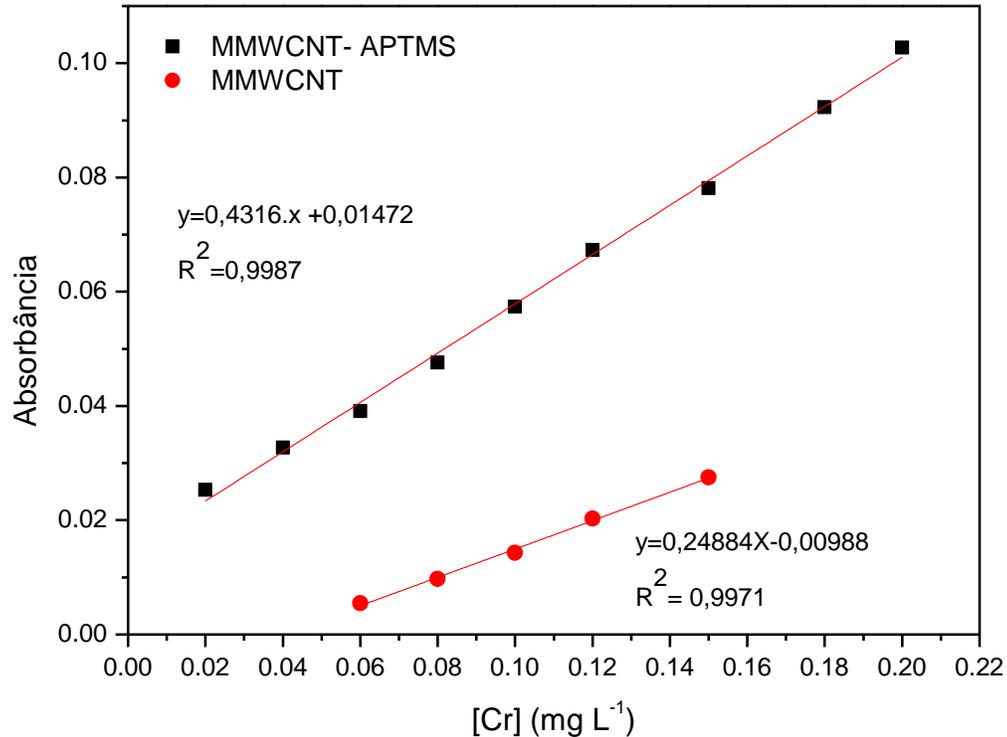


Figura 27: Curvas analíticas com etapa de pré-concentração de íons Cr(VI) nos seguintes adsorventes: MMWCNT e MMWCNT-APTMS.



5.8 Aplicabilidade do método proposto

Para avaliar a exatidão analítica e a aplicabilidade do método proposto, amostras de água potável de torneira, mineral e água de poço foram analisadas por meio de testes de adição e recuperação e os resultados estão apresentados na Tabela 7-8. Como pode ser observado, o método foi capaz de detectar baixas concentrações de Cr(VI) em amostras de água de torneira, água mineral e de poço, rendendo porcentagens de recuperação de Cr(VI) entre 90,19 – 101,78%.

Tabela 7: Aplicação do método na pré-concentração de íons 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 ($\mu\text{g L}^{-1}$)^a	Recuperação (%)
Água mineral 1	0	ND	ND
	20	20,35 \pm 0,30	101,78
Água mineral 2	0	ND	ND
	20	18,03 \pm 0,42	90,19
Água mineral 3	0	ND	ND
	20	18,27 \pm 0,50	91,35
Água de Torneira	0	ND	ND
	20	19,20 \pm 0,13	95,99
Poço caipira	0	ND	ND
	20	20,13 \pm 0,46	100,62
Poço artesiano	0	ND	ND
	20	18,04 \pm 0,68	90,19

ND – Abaixo do limite de detecção; ^aResultados expressos como valor médio \pm desvio padrão com base em triplicata (n=3).

Tabela 8: Determinação de Cr(VI) em amostras de água e validação em GF AAS como técnica de referência.

Amostras	[Cr] Adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Cr] Encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)^a	% Recuperação
Água mineral 1	0	1,04 \pm 0,64	ND
	20	23,14 \pm 0,11	109,97
Água mineral 2	0	2,27 \pm 0,92	ND
	20	22,05 \pm 0,42	99,00
Água mineral 3	0	1,38 \pm 1,08	ND
	20	19,27 \pm 1,94	90,13
Água de Torneira	0	1,54 \pm 0,48	ND
	20	23,01 \pm 0,68	106,87
Poço caipira	0	0,91 \pm 0,08	ND
	20	22,35 \pm 0,62	106,88
Poço artesiano	0	2,30 \pm 0,10	ND
	20	24,02 \pm 0,14	107,74

ND – Abaixo do limite de detecção; ^aResultados expressos como valor médio \pm desvio padrão com base em triplicata (n=3).

6. CONCLUSÃO

Os resultados dos experimentos realizados utilizando o material sintetizado MMWCNT-APTMS e empregando a DMSPE para especiação/pré-concentração de íons Cr(VI) em amostras de águas, mostrou-se eficiente. Os resultados de caracterização demonstraram que o processo de modificação química na superfície dos nanotubos de carbono com o reagente APTMS foi eficiente, aumentando o desempenho sortivo dos MWCNT na sorção de Cr(VI).

Quanto aos parâmetros avaliados, o método apresentou baixos limites de detecção e quantificação para análise de água. Os testes de recuperação aplicados nas amostras de água mineral, água de torneira e água de poço indicam uma boa exatidão do método proposto. O método mostrou boa tolerância a cátions e ânions potencialmente interferentes, apresentando elevada recuperação de íons Cr(VI) (91% - 111%). A baixa interferência observada para cátions e ânions no sistema de pré-concentração de íons cromo se deve a elevada área de superfície do material e a quantidade de sítios de ligação disponíveis, associados à técnica seletiva de absorção atômica em chama.

O material sorvente mostrou ser bastante estável frente a vários ciclos pré-concentração/eluição.

De modo geral, os resultados obtidos apontam um bom potencial para a utilização do nanocompósito MMWCNT-APTMS no desenvolvimento de métodos analíticos visando a pré-concentração de íons Cr(VI) e sua consequente determinação em matrizes aquosas.

7. REFERÊNCIAS

- (1) Jiang, H.; Yang, T.; Wang, Y.; Lian, H.; Hu, X. Magnetic solid-phase extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental waters. *Talanta* 2013, 116, 361.
- (2) Corazza, M.Z.; Ribeiro, E.S.; Segatelli, M.G.; Tarley, C.R.T. Study of cross-linked poly(methacrylic acid) and polyvinylimidazole as selective adsorbents for on-line preconcentration and redox speciation of chromium with flame atomic absorption spectrometry determination. *Microchem. J.* 2014, 117, 18.
- (3) Bahadir, Z.; Bulut, V.N.; Hidalgo, M.; Soylak, M.; Determination of trace amounts of hexavalent chromium in drinking waters by dispersive microsolid-phase extraction using modified multiwalled carbon nanotubes combined with total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 2015, 107, 170.
- (4) Wu, Y. W.; Zhang, J.; Liu, J-F.; Chen, L.; Deng, Z. L.; Han, M. X.; Wei, X. S.; Yu, A. M.; Zhang, H. L. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ nanoparticles magnetic solid phase extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry for chromium(III) speciation in environmental and biological samples. *Appl. Surf. Sci.* 2012, 258, 6772.
- (5) CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 357 <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459> 2005 (acesso 15.05.18).
- (6) World Health Organization, Chromium in drinking-water, guidelines for drinkingwater quality, fourth edition, Health Criteria and Other Supporting Information, 2nd ed., World Health Organization, Geneva, 1996.
- (7) USEPA, National Primary Drinking Water Standards, Maximum Contaminant Level, United States Environmental Protection Agency Office of Water, 2017. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm#List> , (acesso 15.05.18).
- (8) Diniz, K.M.; Tarley, C.R.T. Speciation analysis of chromium in water samples through sequential combination of dispersive magnetic solid phase extraction using mesoporous amino-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles and cloud point extraction. *Microchem. J.* 2015, 123, 185.

- (9) Soylak, 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* 2010, 48, 1511.
- (10) Pyrzynska, K. Redox speciation of chromium using sorption based systems. *Trends in Analytical Chemistry* 2012, 32, 100.
- (11) Silva, A.K., Neto, E.S., Viana, L.H., Lanças, F.M., Nazario, C.E.D. Extração em fase sólida magnética (MSPE): Fundamentos e aplicações. *Scientia Chromatographica* 2016, 239, 256.
- (12) Shanker, A. K. *et al.* Chromium toxicity in plants. *Environment International*, v. 31, n. 5, p. 739-753, 2005/07/01/ 2005. ISSN 0160-4120.
- (13) Manzoori*, J. L.; Sorouraddin, M. H.; Shemiran, F. Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Chromium (VI) and Total Chromium in Drinking Water by the Sorption of Chromium Diphenylcarbazone with Surfactant Coated Alumina. *Analytical Letters*, v. 29, n. 11, p. 2007-2014
- (14) Frois, S. R. *et al.* Pré-concentração de Cr(III) e análise de especiação de cromo empregando montmorilonita saturada com íons potássio. *Química Nova*, v. 34, p. 462-467, 2011.
- (15) Ferreira, R.J.S.; Determinação de metais traço em sedimentos de rios: caso da bacia do baixo Itajaí-açu. Dissertação de Mestrado em Química Analítica, UFSC-FURB, 2001.
- (16) Ferreira, A. D. Q.; O impacto do crômio nos sistema biológicos, *Química Nova*, vol. 25, No.4,572-578, 2002.
- (17) Golonka, M. C.; Toxic and mutagenic effects of chromium (VI). A Review. *Polyhedron*, v 15, no 21, 3667-3689, 1995.
- (18) Hwang, J. D.; Wang, W.J. Determination of Hexavalent Chromium in Environmental Fly Ash Samples by an Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer with Ammonium Ion Complexation. *Applied Spectroscopy*, v. 48, n. 9, p. 1111-1117, 1994.
- (19) Sussulini, A.; Arruda, M. A. Z. Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto nuvem. *Eclética Química*, v. 31, p. 73-80, 2006. ISSN 0100-4670.
- (20) Kumar, A. R.; Riyazuddin, P. Comparative study of analytical methods for the determination of chromium in groundwater samples containing iron. *Microchemical Journal*, v. 93, n. 2, p. 236-241, 2009.

- (21) Kumar, S. J.; Ostapczuk, P.; Emons, H. Determination of total chromium in terrestrial and marine samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after pressure digestion. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, v. 359, n. 2, p. 171-175, 1997.
- (22) 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.
- (23) Ezoddin, M.; Shemirani, F.; Khani, R. Application of mixed-micelle cloud point extraction for speciation analysis of chromium in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Desalination*, v. 262, n. 1, p. 183-187, 2010/11/15/ 2010. ISSN 0011-9164.
- (24) Cetesb, 2012. *Crômio e seus compostos*, São Paulo: s.n.
- (25) 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.
- (26) Hidayah, N. N.; Abidin, S. Z. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review. *Minerals Engineering*. Vol. 121, p. 146–157, 2018.
- (27) Carasek, E., Pré-concentração de chumbo e cádmio em um sistema de micro extração líquido-líquido e determinação por espectroscopia de absorção atômica por chama. *Química Nova*, Vol. 25, No.5, p. 748-752, 2002.
- (28) Rezaee, M.; Assadi, Y.; Hosseini, M-R. M.; Aghae, 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.
- (29) 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.
- (30) Zgoła-Grzeskowiak, A.; Grzeskowiak, T. Dispersive liquid-liquid microextraction. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 30, 2011.

- (31) 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 Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28, 19–32.
- (32) Ojeda, B. C.; Rojas, S. F.; Pavón, C. M.J.; Preconcentration of Cadmium in Environmental Samples by Cloud Point Extraction and Determination by FAAS. *American Journal of Analytical Chemistry*, p. 127-134, 2010.
- (33) Carvalho, R. N. C. S., Desenvolvimento de método de pré-concentração empregando 1-(2-Piridilazo)-2-Naftol imobilizado em sílica funcionalizada C18 para determinação de metais em águas naturais por ICP OES. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Bahia, 2013.
- (34) 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.
- (35) 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.
- (36) 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.
- (37) Queiroz, S. C. N.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F. Methods of extraction and/or concentration of compounds found in biological fluids for subsequent chromatographic determination. *Química Nova*, Vol. 24.1, p. 68-76, 2001.
- (38) Alves, V. N.; Simone, S. O.; Coelho, N. M. M. Direct Zinc Determination in Brazilian Sugar Cane Spirit by Solid-Phase Extraction Using *Moringa oleifera* Husks in a Flow System with Detection by FAAS. *International Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 2011, p. 1-8, 2011.
- (39) 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*, Vol. 62, p. 1005-1028, 2004.
- (40) Safarikova, M.; Safarik, I.; Magnetic solid-phase extraction, *J. Magn. Mater.* Vol. 194, p. 108-112, 1999.
- (41) Lemos, V. A. *et al.* New materials for solid-phase extraction of trace elements. *Appl. Spectrosc. Rev.* Vol. 43, p. 303-334, 2008.

- (42) Giakisikli, G.; Anthemidis, A.N. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review. *Anal. Chim. Acta* 2013, 789, 1.
- (43) Jiang, H. M.; Yan, Z. P.; Zhao, Y.; Hu, X.; Lian, H. Z. Zincon-immobilized silica-coated magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for solid-phase extraction and determination of trace lead in natural and drinking waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta* 2012, 94, 251.
- (44) Maya, F.; Cabello, P. C.; Frizzarin, M. R.; Estela, M. J.; Palomino, T. P.; Cerdà, V.; Magnetic solid-phase extraction using metal-organic frameworks (MOFs) and their derived carbons. *Trends in Analytical Chemistry* Vol. 90, p. 142-152, 2017.
- (45) Arteaga, A. K.; Rodriguez, A. J.; Barrado, E. Magnetic solids in analytical chemistry: A review. *Analytical Chemistry. Acta.* Vol. 674, p. 157-165, 2010.
- (46) Liu, Y.; Li, H.; Lin, J. M.; Magnetic solid-phase extraction based on octadecyl functionalization of monodisperse magnetic ferrite microspheres for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples coupled with gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta*. Vol. 77, p. 1037-1042, 2009.
- (47) Xiao, D.; Dramou, P.; Xiong, N.; Li, H.; Yuan, D.; Dai, H.; Development of novel molecularly imprinted magnetic solid-phase extraction materials based on magnetic carbon nanotubes and their application for the determination of gatifloxacin in serum samples coupled with high performance liquid chromatography, *J. Chromatogr.* Vol. 1274, p. 44-53, 2013.
- (48) Ding, J.; Gao, Q.; Li, S. X.; Huang, W.; Shi, Z. G.; Feng, Y. Q.; Magnetic solid-phase extraction based on magnetic carbon nanotube for the determination of estrogens in milk, *J. Sep. Sci.* Vol. 34, p. 2498-2504, 2011.
- (49) Sun, J.; Liang, Q.; Han, Q.; Zhang, X.; Ding, M.; One-step synthesis of magnetic graphene oxide nanocomposite and its application in magnetic solid phase extraction of heavy metal ions from biological samples, *Talanta*. Vol. 132, p. 557-563, 2015.
- (50) Santana, G. P.; Ramos, A. M.; Fabris, J. D.; Uma estratégia adaptada para a síntese de magnetita. *Química Nova*. Vol. 31, No. 2, p. 430-432, 2008.
- (51) Antonio, S. G., Aplicação do Método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio Ni_{1-δ}Co_δFe₂O₄ preparado por Reação de Combustão. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista, 2006.

- (52) Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C.; Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão. *Química Nova*. Vol. 36, No. 1, p. 123-130, 2013.
- (53) 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.
- (54) 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.
- (55) 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.
- (57) 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.
- (58) 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.
- (59) Pyrzynska, K. Carbon nanostructures for separation, preconcentration and speciation of metal ions. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 29, p.718 - 727, 2010.
- (60) Valcarcel, M.; Simonet, B.M.; Cardenas, S.; Suárez, B. Present and future applications of carbon nanotubes to analytical science. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 382, p. 1783 – 1790, 2005.
- (61) Ko, Y. G. et al. Cu²⁺ sequestration by amine-functionalized silica nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 260, p. 489–497, set. 2013.
- (63) 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.
- (64) 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, 122–128, 2007.

(65) Camel, V. Solid phase extraction of trace elements, v. 58, p. 1177 – 1233, 2003

(66) Nakamura, T.; Ohana, T.; Ishihara, M.; Hasegawa, M.; Koga, Y. Chemical modification of single-walled carbon nanotubos with sulfur-containing functionalities. *Diamond & Related Materials*, v. 16, p. 1091 – 1094, 2007.

(67) Yang, G.-X.; Jiang, H. Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from synthetic wastewater. *Water Research*, v. 48, n. 2001, p. 396–405, 2014.

(68) Wong, A.; Foguel, M. V.; Khan, S.; Oliveira, F. M. de; Tarley, C. R. T.; Sotomayor, M. D. P. T. *Electrochimica Acta* 2015, 182, 122–130.

(69) Li, X.; Zhou, H.; Fu, C.; Wang, F.; Ding, Y.; Kuang, Y. *Sens. Actuators B Chem.* 2016, 236, 144–152.

(70) Kassem, M.A.; Amim, A.S. Spectrophotometric determination of iron in environmental and food samples using solid phase extraction, v. 141, p. 1941 – 1946, 2013.

(71) Corazza, M. Z. Preparo de fases sorventes baseadas em nanotubos de carbono modificados e matrizes poliméricas: aplicação em estudos de pré-concentração/especiação de íons metálicos. Tese de Doutorado. UEL, 2014, p. 156-178.

(72) Lu, W. ; Li, J.; Sheng, Y.; Zhang, X.; You, J.; Chen, L. *Journal of Colloid and Interface Science* (2017).

(73) 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. *Appl. Surf. Sci.* v.256, p.4447–4455, 2010.

(74) 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.

(75) Aqel, A.; El-nour, K. M. M. A.; Ammar, R. A. A.; Al-warthan, A. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 5, p. 1-23, 2012.

(76) Ungár, T.; Gubicza, J.; Ribárik, G.; Pantea, C.; Zerda, T. W. Microstructure of carbon blacks determined by X-ray diffraction profile analysis. *Carbon*, v. 40, p. 929 – 937, 2002.

(77) 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.

(78) 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.

(79) Rafael Ferreira Godoy. Remediação de Cromo Hexavalente Utilizando Polissulfeto de Cálcio – Estudo de Caso: Dissertação de mestrado Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 04 de Dezembro de 2014. p. 39.

