

**UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Marcos Henrique Pereira Wondracek

“Síntese e aplicação de sílica modificada na adsorção de Cu(II), Cd(II) e As(V)” em meio aquoso: Pré-concentração em amostras de águas naturais.

Araraquara
2017

Marcos Henrique Pereira Wondracek

“Síntese e aplicação de sílica modificada na adsorção de Cu(II), Cd(II) e As(V)” em meio aquoso: Pré-concentração em amostras de águas naturais.

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro

Araraquara
2017

FICHA CATALOGRÁFICA

W837s Wondracek, Marcos Henrique Pereira
Síntese e aplicação de sílica modificada na adsorção de
Cu(II), Cd(II) e As(V)" em meio aquoso: pré-concentração em
amostras de águas naturais / Marcos Henrique Pereira
Wondracek. – Araraquara : [s.n.], 2017
142 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Gustavo Rocha de Castro

1. Sílica. 2. Sorventes. 3. Adsorção. 4. Ions metálicos.
5. Especiação (Química). I. Título.

MARCOS HENRIQUE PEREIRA WONDRACEK


Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Química.

Araraquara, 05 de outubro de 2017.


BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro (Orientador)
Instituto de Biociências – UNESP, Botucatu - SP



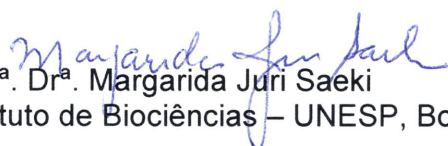
Prof. Dr. Clovis Augusto Ribeiro
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof^a. Dr^a. Mirian Cristina dos Santos
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof^a. Dr^a. Luciana Camargo de Oliveira
Universidade Federal de São Carlos - UFSCAr, Sorocaba - SP



Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki
Instituto de Biociências – UNESP, Botucatu - SP

DADOS CURRICULARES

DADOS PESSOAIS

Nome: Marcos Henrique Pereira Wondracek

Nascimento: 14 de Abril de 1983

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Dourados – MS

Filiação: Guinther Wondracek
Ilda Amélia Pereira Wondracek

Nome em citações Bibliográficas: WONDRACEK, M.H.P

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação em Química

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, UEMS, Brasil.

Título do Trabalho de Conclusão de Curso: Elaboração de banco de dados de Reagentes e de Resíduos nos laboratórios de ensino de química.

Período: 02/2003 – 02/2007

Orientadora: Prof. Dra. Jandira Aparecida Simoneti

Bolsista da: Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, UEMS, Brasil.

Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental

Universidade Federal da Grande Dourados, UFGD, Brasil.

Título: ESPECIAÇÃO REDOX DE ARSÊNIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS: estudos envolvendo a detecção por espectrometria de absorção atômica acoplado a geração de hidretos HG-AAS

Período: 03/2009 - 05/2011

Orientador: Prof Dr. Gian Paulo Giovanni Freschi

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos publicados

1. **WONDRACEK, M. H. P.**, JORGETTO, A. O., SILVA, A. C. P., SAEKI, M. J., PEDROSA, V. A., YOSHITO, W. K., COLAUTO, F., Synthesis of mesoporous sílica-coated magnetic nanoparticles modified with 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole and its application as Cu(II) adsorbent from aqueous samples, *Applied Surface Science*, v. 367, p. 533 – 541, 2016.
2. SILVA, A. C. P., JORGETTO, A. O., **WONDRACEK, M. H. P.**, SAEKI, M. J., SCHNEIDER, J. F., PEDROSA, V. A., MARTINES, M. A. U., CASTRO, G. R. Characterization of Corn (*Zea mays*) Leaf Powder and Its Adsorption Properties Regarding Cu(II) and Cd(II) from Aqueous Samples. *Bioresources* v.10, p.1099 - 1114, 2015.
3. JORGETTO, ALEXANDRE DE O., DA SILVA, ADRIELLI C.P., **WONDRACEK, M. H.P.**, SILVA, RAFAEL I.V., VELINI, EDIVALDO D., SAEKI, MARGARIDA J., PEDROSA, VALBER A., CASTRO, GUSTAVO R. Multilayer adsorption of Cu(II) and Cd(II) over Brazilian Orchid Tree (*Pata-de-vaca*) and its adsorptive properties. *Applied Surface Science*, v.345, p.81 - 89, 2015.

Capítulo de Livro

1. CASTRO, G. R., JORGETTO, A. O., **WONDRACEK, M. H. P.**, SILVA, A. C.P. CASSAVA USE FOR ENVIRONMENTAL PURPOSE: REMOVAL OF METAL SPECIES FROM WATER In: CASSAVA PRODUCTION, NUTRITIONAL PROPERTIES AND HEALTH EFFECTS.1 ed. Nova York : Nova Science Publishers, Inc., 2014, v.1, p. 1-23.

Trabalhos Publicados em anais de eventos (Completo)

1. **WONDRACEK, M. H. P.**; JORGETTO, A. O. ; SILVA, A. C. P. ; CASTRO, G. R. ; SILVA, R. I. V. ; SAEKI, M. J. ; MARTINES, M. A. U. ; JORGE, S. M. A. . Cassava root husks powder as green adsorbent for the removal of Cu(II) from natural river water. In: 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014, Guarujá-SP. eba 10 2014, 2014.
2. JORGETTO, A. O. ; **WONDRACEK, M. H. P.**; SILVA, A. C. P. ; PEREIRA, S. P. ; SILVA, R. I. V. ; SAEKI, M. J. ; MARTINES, M. A. U. ; CASTRO, G. R. . ADSORPTION OF Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) AND Ni(II) BY MESOPOROUS SÍLICA MODIFIED WITH 4-AMINO-2- MERCAPTOPYRIMIDINE.. In: 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014, Guarujá-SP. eba 10 2014, 2014.

3. SILVA, A. C. P. ; JORGETTO, A. O. ; **WONDRACEK, M. H. P.**; SAEKI, M. J. ; SILVA, R. I. V. ; CASTRO, G. R. . Utilização de biomassa (Zea mays triturada na extração de Cu(II) e Cd(II) de meio aquoso. In: 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014, Guarujá-SP. eba 10 2014, 2014.

Trabalhos Publicados em anais de eventos (Resumo)

1. **WONDRACEK, M. H. P.**; FRESCHI, G. P. G. ; RINALDI, A. W. ; DOMINGUES, N. L. C. ; ALVES, V. M. . Especificação redox de arsênio em amostras ambientais: estudos envolvendo a detecção por espectrometria de absorção atômica acoplado a geração de hidretos HG-AAS. In: 16º Encontro Nacional de Química Analítica, 2011, Campos do Jordão - SP. 16º Encontro Nacional de Química Analítica, 2011.
2. **WONDRACEK, M. H. P.** Determinação de Selênio em águas residuárias por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. A Química construindo um futuro melhor, 2010.
3. **WONDRACEK, M. H. P.** Determinação de As, Sb e Sn em águas residuárias da cidade de Dourados-MS por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. A química construindo um futuro melhor, 2010.
4. **WONDRACEK, M. H. P.**; SIMONETI, J. A. ; MASCARELLO, M. . Elaboração de Bancos de Dados de Reagentes e de Resíduos nos Laboratórios de Ensino de Química. In: XLVI Congresso Brasileiro de Química, CBQ, 2006, Salvador/Ba. Química e recursos Hídricos, 2006.
5. **WONDRACEK, M. H. P.**; BENEDETTI FILHO, E. ; SILVA, W. P. ; BOTEGA, B. S. . Concepções sobre visões macroscópicas e microscópicas para alunos recém formados no ensino médio. In: 57ª REUNIÃO ANUAL DA SBPC, 2005, FORTALEZA/CE. PROGRAMA 57ª REUNIÃO ANUAL DA SBPC, 2005.
6. **WONDRACEK, M. H. P.**; BENEDETTI FILHO, E. ; BOTEGA, B. S. ; SILVA, W. P. . Concepções sobre simbologia aplicadas as ciências. In: 57ª Reunião Anual da SBPC, 2005, Fortaleza/CE. Programa, 57ª Reunião Anual da SBPC, 2005.
7. **WONDRACEK, M. H. P.**; BENEDETTI FILHO, E. ; SILVA, W. P. ; BOTEGA, B. S. . Uso de enciclopédias no ensino de Química: Contextualização. In: 57ª Reunião Anual da SBPC, 2005, Fortaleza/CE. Programa, 57ª Reunião Anual da SBPC, 2005.
8. **WONDRACEK, M. H. P.**; BENEDETTI FILHO, E. ; CHIMENEZ, T. A. ; SILVA, W. P. ; BOTEGA, B. S. . Dificuldades da abordagem da História da Química no Ensino Médio: Um estudo de caso. In: 57ª Reunião Anual da SBPC, 2005, Fortaleza/CE. Programa, 57ª Reunião Anual da SBPC, 2005.

9. **WONDRACEK, M. H. P.** Análise de livros didáticos utilizados pelos professores na cidade de Dourados (MS). In: XLIV Congresso Brasileiro de Química - CBQ, 2004, Fortaleza/CE. Química e Humanismo, 2004.
10. **WONDRACEK, M. H. P.** Análise de Ácidos Húmicos de Solos De Dourados - MS com Diferentes Processos De Extração. In: XLIV Congresso Brasileiro de Química - CBQ, 2004, Fortaleza/CE. Química e Humanismo, 2004.
11. **WONDRACEK, M. H. P.** Utilização de. In: XLIV Congresso Brasileiro de Química - CBQ, 2004, Fortaleza/CE. Química e Humanismo, 2004.
12. **WONDRACEK, M. H. P.** Paradigmas no ensino médio: das teorias às práticas pedagógicas. In: XLIV Congresso Brasileiro de Química - CBQ, 2004, Fortaleza/CE. Química e Humanismo, 2004.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

1. 2º Simposio Iberoamericano de Adsorción (IBA-2)
2. 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção
3. 16º Encontro Nacional de Química Analítica
4. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química
5. 1ª Escola de Instrumentação Aplicada e 1º Curso de Introdução às Técnicas Ópticas e Microscópicas
6. XLVI Congresso Brasileiro de Química CBQ
7. 57ª Reunião Anual da SBPC
8. II Semana Acadêmica de Química - II Encontro Científico do Curso de Química
9. I Semana Acadêmica de Química de Dourados
10. XLIV Congresso Brasileiro de Química

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, pela muitas e muitas bênçãos que derramou sobre minha vida em todos esses anos, por me guiar até esse momento e por ter proporcionado todos os meios para que conseguisse chegar até aqui. "... e deu-lhe o nome de Ebenézer; dizendo: até aqui o Senhor nos ajudou" 1 Samuel 7:12b.

Agradeço imensamente a minha amada esposa por todo amor, carinho, dedicação e paciência durante esses anos e por não medir esforços para estar ao meu lado me incentivando sempre a continuar. Por ter me ajudado a dar esse passo tão importante em nossas vidas. Agradeço, também, as minhas filhas Sophia e Hadassa que foram, e sempre será, minha fonte de incentivo a continuar em frente.

Aos meus amados pais pelo amor, carinho e dedicação que mesmo em momentos de dificuldades nunca mediram esforços para me dar uma educação de qualidade e por todo apoio durante esses anos para que eu pudesse chegar até esse nível acadêmico. Aos meus irmãos Rodrigo e Victor por todo apoio amor e carinho!

A minha querida sogra Mercedes e minha cunhada Andréia que nunca mediram esforços para nos ajudar, oferecendo todo tipo de ajuda possível. Não existem palavras que possa demonstrar toda nossa gratidão, sem vocês com certeza não teríamos conseguido.

Ao Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro por ter aceitado ser meu orientador durante a execução desse trabalho e por ter disponibilizado toda a infraestrutura necessária para sua finalização. Além disso, por todo conhecimento transferido ao longo desses anos e, principalmente, pela paciência, amizade e companheirismo. Meu muito obrigado.

A Profa. Margarida por todo apoio e por disponibilizar toda infraestrutura do laboratório que gerencia, não medindo esforços para nos ajudar durante toda etapa de caracterização inclusive contactando parceiros a fim de disponibilizar técnicas menos acessíveis e complexas como, como por exemplo, o LNLS. Muito obrigado por tudo, Profa. Margarida, sua colaboração nessa tese é imensa.

A UFGD, a direção da FACET, ao curso de química e aos professores que deram o apoio necessário para obtenção do meu afastamento, possibilitando assim meu doutoramento.

Ao Prof. Jorge Rapozo por disponibilizar toda a estrutura laboratorial a seu alcance para que pudesse realizar os experimentos finais na UFGD e a Profa. Marcela Corazza pelas valiosas dicas e sugestões durante a elaboração e execução desses experimentos.

Aos meus amigos Felipe, Daniela, James, Evelyn e Bruna, por todo carinho, parceria e paciência e, também, pelo imenso apoio durante minha mudança para Araraquara. Aos amigos que conheci nessa jornada, Bruno Rocha e Felipe Santo, por me abrigarem na casa de vocês por um tempo e pelo apoio durante minha instalação em Botucatu.

Aos meus colegas de trabalho, Wesley, Liriana, Juliano e Maithon por facilitar as coisas no trabalho tendo sempre paciência e compreensão, pegando até uma carga horária de trabalho maior para que pudesse me dedicar a esse trabalho. Muito obrigado por esse apoio tão importante.

A meus colegas de laboratório Alexandre, Adrielli, Vânia, Janaíne e Rafa que não são apenas colegas de curso e laboratório, mas amigos que levarei para sempre. Obrigado pelas discussões, transferências de experiências, ajudas durante a execução da parte experimental, conselhos e simplesmente por nossas conversas fiadas. Esta tese com certeza tem um pouquinho de cada um de vocês.

Aos funcionários do Instituto de Química de Araraquara e do Instituto de Bociências de Botucatu por todo suporte oferecido para que esse projeto fosse finalizado.

Aos amigos e colegas que fiz durante o curso pelo auxílio, companheirismo, incentivo e pela simples amizade, não citarei nomes, pois são muitos.

A Universidade Federal da Grande Dourados por aprovar meu afastamento possibilitando meu sustento e de minha família durante esses anos em busca de mais conhecimento.

EPÍGRAFE

“Prefiram a minha instrução à prata, e o conhecimento ao ouro puro, pois a sabedoria é mais preciosa do que rubis...” Provérbios 8:10,11

RESUMO

Este trabalho relata o desenvolvimento de métodos analíticos que visa à determinação de algumas espécies tóxicas e potencialmente tóxicas de metais e metalóides em níveis ultra-traço em amostra de água naturais, utilizando uma técnica analítica menos sensível, como a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). Essa técnica foi escolhida por ser relativamente simples e possuir baixo custo operacional. A técnica de extração em fase sólida (EFS), utilizando um novo material sorvente, foi utilizada para separar e pré-concentrar os analitos. Este estudo demonstra o procedimento de uma nova rota sintética via co-condensação visando à produção de uma sílica mesoporosa organofuncionalizada com o ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole e, sua utilização como sorvente para pré-concentração/análise de especiação de íons metálicos em amostras de água. O material produzido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), BET, ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si e ^{13}C , dentre outras. As características adsorptivas desse material foram estabelecidas em estudos de batelada, onde se estudou o efeito do pH, cinética de adsorção e capacidade máxima de adsorção. A otimização multivariada foi utilizada para obtenção das melhores condições químicas e de fluxo no sistema de pré-concentração, permitindo avaliar as interações principais e secundárias entre os fatores. Por meio da análise dos espectros obtidos por FTIR foi possível observar bandas de estiramento C–H, C–Cl e (NH₂) oriundos da fração orgânica do material. A área superficial foi de 369,84 m² g⁻¹ com diâmetro médio de poros em 7,1 nm, relacionados a materiais mesoporosos. Os resultados obtidos por RMN de ^{29}Si comprovam a formação do material híbrido, sintetizado por co-condensação, e o RMN de ^{13}C confirma o ancoramento do ligante na matriz.

O pH que favorece a adsorção dos íons foi 5,0 para Cu(II) e 3,0 para Cd(II) e As(V). O modelo cinético de pseudo segunda ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, indicando adsorção química. Os dados de sorção desses íons metálicos mostraram bom ajuste ao modelo de Langmuir, com capacidade máxima de adsorção próxima aos valores obtidos experimentalmente, 0,057, 0,018 e 0,060 mmol g⁻¹ para Cu(II), Cd(II) e As(V), respectivamente, indicando que a sorção ocorre em monocamada. Os parâmetros analíticos encontrados para o Cu(II) foram: fator de pré-concentração de 18,1; intervalo linear de 10,0 – 200,0 µg L⁻¹ (R = 0,999) e LD

de $1,45 \mu\text{g L}^{-1}$. Para o Cd(II): fator de pré-concentração de 15,8; intervalo linear de $2,0 - 100,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ($R = 0,999$) e LD de $0,38 \mu\text{g L}^{-1}$. Para o As(V): fator de pré-concentração de 5,0; intervalo linear de $0,25 - 2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ($R = 0,999$) e LD de $0,039 \mu\text{g L}^{-1}$. A exatidão foi checada pelo método de adição e recuperação e/ou método comparativo com GFAAS ou ICP OES. As recuperações variaram de 97 – 106% (Cu), 100 – 105% (Cd), 88 – 103% (As(V)) e 96 – 106% (As(total)). Os resultados para Cu(II) determinados com os métodos propostos foram concordantes com os obtidos com o método comparativo. Conclui-se que o material produzido apresenta bom potencial para ser aplicado na extração/pré-concentração de cobre, cádmio e análise de especiação inorgânica de arsênio. Provou-se também que baixos limites de detecção e quantificação podem ser obtidos mesmo utilizando uma técnica menos sensível como a FAAS.

Palavras chave: Sílica mesoporosa; Organofuncionalização; 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4 -triazol; Extração em fase sólida; Espécies metálicas; Pré-concentração; Especiação; Amostras de água.

ABSTRACT

This paper reports on the development of analytical methods for the determination of some toxic and potentially toxic species in ultra-trace levels in natural water samples using a less sensitive analytical technique such as flame atomic absorption spectrometry (FAAS). This technique was chosen because it is relatively simple and has a low operating cost. The solid phase extraction technique (SPE) using a new sorbent material was used to separate and preconcentrate the analyte. This study demonstrates the procedure of a new synthetic route using the technique of the co-condensation for the production of a mesoporous organo-functionalised silica with the 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole ligand and its use as a sorbent for preconcentration/analysis of metal ions speciation in water samples. The material produced was characterized by infra-red spectroscopy (FTIR), BET, ^{29}Si and ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR), among others. The adsorptive characteristics of this material were established in batch studies, where the effect of pH, adsorption kinetics and maximum adsorption capacity were studied. Multivariate optimization was used to obtain the best chemical and flow conditions in the preconcentration system, allowing the evaluation of the main and secondary interactions among the factors. By means of the analysis of the spectra obtained by FTIR, it was possible to observe C-H, C-Cl and (NH_2) stretch bands from the organic fraction of the material. The surface area was $369.84 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ with average pore diameter at 7.1 nm related to mesoporous materials. The results obtained by ^{29}Si NMR prove the formation of the hybrid material, synthesized by co-condensation, and the ^{13}C NMR confirms the anchoring of the ligand in the matrix. The pH 5.0 it was favors the adsorption of the ions Cu (II), the pH 3.0 it was favors the adsorption of the Cd (II) and As (V). The kinetic model of pseudo second order showed better adjustment to the experimental data, indicating chemical adsorption. The adsorption data of Cu (II), Cd (II), and As (V) were similar to those of the Langmuir model, with a maximum adsorption capacity of 0.057, 0.018 and 0.060 mmol g^{-1} for Cu (II), Cd(III) and As(V) , respectively, indicating that the sorption occurs in monolayer. The analytical parameters for Cu (II) were: preconcentration factor of 18.1; linear range of 10.0 - 200.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($R = 0.999$) and LD of 1.45 $\mu\text{g L}^{-1}$. For Cd (II): preconcentration factor of 15.8; linear range of 2.0 - 100.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($R = 0.999$) and LD of 0.38 $\mu\text{g L}^{-1}$. For As (V): preconcentration factor of 5.0; linear range of 0.25 - 2.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($R = 0.999$)

and LD of $0.039 \mu\text{g L}^{-1}$. Accuracy was checked by addition and recovery method of the standard and/or comparative method with GFAAS or ICP OES. The recovery ranged from 97-106% Cu(II), 100-105% Cd(II), 88-103% As (V) and 96-106% As (total)). The results for Cu (II) determined with the proposed methods were concordant with those obtained with the comparative. It is concluded that the material produced can be successfully applied in the extraction / preconcentration of copper, cadmium and analysis of inorganic speciation of arsenic and low limits of detection and quantification can be obtained even using a less sensitive technique such as FAAS.

Keywords: Mesoporous sílica; Organofunctionalized; 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole; Solid phase extraction; Metal species; Pre-concentration; Speciation; Water samples.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura da sílica.	41
Figura 2. Três principais etapas reacionais que ocorrem no processo sol-gel do alcoxissilano TEOS.	43
Figura 3 – Representação esquemática da síntese da SBA-15 utilizando a técnica de <i>template</i> , originando mesoporos cilíndricos de arranjo hexagonal.	44
Figura 4 – Esquema gráfico de um cartucho de SPE e foto do cartucho montado. ..	56
Figura 5. Representação esquemática do sistema de pré-concentração (a) etapa de pré-concentração (b) etapa de eluição.	56
Figura 6. Esquema reacional da síntese de sílica pelo método de co-condensação	59
Figura 7. Reação em cadeia originando o material organofuncionalizado.	60
Figura 8 - Reação de modificação da superfície do material com purpald.	61
Figura 9 - Espectro de infravermelho da sílica clorada (Si-Cl) e do agente sililante utilizado (CPTS) (a), do ligante empregado (purpald) e da sílica após reação de modificação com o ligante (Si-Pu) (b).	62
Figura 10 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ da sílica modificada (Si-Pu) e desse material após sua calcinação (Si-Pu _(calc.)).	65
Figura 11 - Distribuição de diâmetro de poros da sílica Si-Pu e do mesmo material após o processo de calcinação Si-Pu (calc.).	67
Figura 12 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da sílica denominada Si-Pu.	68
Figura 13 - Espectro de EDX da Sílica clorada (Si-Cl) da sílica modificada com o ligante (Si-Pu) e da sílica modificada após o processo de adsorção com uma solução de Cu(II) (Si-Pu-Cu).	69
Figura 14- Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹ Si do material modificado (Si-Pu).	71
Figura 15 - Espectros de RMN de ¹³ C da sílica + 3-cloropropiltrietoxissilano (Si-Cl) e modificada com o ligante purpald (Si-Pu).	72
Figura 16 - Determinação do pH no ponto de carga zero e representação da distribuição de carga nos diferentes pHs.	74

Figura 17 - Efeito do pH da solução na adsorção de íons metálicos na superfície do material Si-Pu. (a): Cu(II) e Cd(II); (b): As(V) e As(III).	75
Figura 18 - Estudo cinético da adsorção no material Si-Pu em meio aquoso. (a): Cu(II); (b): Cd(II); (c): As(III); (d): As(V).	77
Figura 19 - Modelo cinético de pseudo segunda ordem para sorção de (a) Cu(II) e (b) Cd(II) na Sílica Si-Pu.....	80
Figura 20 - Modelo cinético de pseudo segunda ordem para sorção de (a) As(V) e (b) As(III) na Sílica Si-Pu.	81
Figura 21 - Isotherma de adsorção dos íons metálicos (a) Cu(II), Cd(II) e As(V) e (b) As(III) na superfície do material Si-Pu em meio aquoso.	82
Figura 22 - Avaliação do tipo de Eluente para a dessorção de Cu(II).	86
Figura 23 - Gráfico de Pareto para as variáveis estudadas no sistema de pré-concentração de Cu(II) quando analisado pela absorbância (a) e pela razão absorbância/tempo de análise (b). Nível de confiança de 95%.	89
Figura 24 - Resposta analítica obtida após cada ciclo de adsorção/dessorção.	92
Figura 25 - Curva de calibração de Cu(II) com e sem etapa de pré-concentração. ...	93
Figura 26 - Avaliação do tipo de Eluente para a dessorção de Cd(II).	98
Figura 27 - Diagrama de Pareto para as variáveis estudadas no sistema de pré-concentração de Cd(II). Nível de confiança de 95%.	100
Figura 28 - Curva de calibração Cd(II) com e sem etapa de pré-concentração.	103
Figura 29 - Gráfico de Pareto das variáveis estudadas na etapa de otimização do sistema HG-AAS para análise de As(V). Nível de confiança de 95%.	109
Figura 30 - Superfície de resposta da Matriz Doehlert na etapa de otimização do sistema HG-AAS par determinação de As (V).....	112
Figura 31 - Gráfico de Pareto dos principais efeitos e suas interações para as variáveis estudadas no sistema de pré-concentração do As(V) quando analisado pela absorbância (a) e resposta analítica em função do tempo de análise (b). Nível de confiança a 95%.	115
Figura 32 – Curva de calibração para As(V) com e sem etapa de pré-concentração.	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições empregadas para experimento de sorção em função do tempo.	54
Tabela 2. Condições empregadas para experimento de capacidade máxima.	55
Tabela 3 - Resultados de adsorção de N ₂ do material antes e após sua calcinação.	66
Tabela 4 - Porcentagem em massa do EDS.	70
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para cada íon metálico.	79
Tabela 6 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich obtidos a partir dos resultados de adsorção de Cu(II), Cd(II), As (V) e As(III) pelo material Si-Pu.	84
Tabela 7 - Capacidade de adsorção de vários adsorventes para Cu(II), Cd(II) e As (V).	85
Tabela 8 - Níveis das variáveis no planejamento fatorial 2 ⁴	87
Tabela 9 - Matriz e resultados do planejamento fatorial 2 ⁴ para determinação de Cu(II) no sistema de pré-concentração.	88
Tabela 10 - Condições empregadas para pré-concentração de Cu(II).	91
Tabela 11 - Influência de íons concomitantes na pré-concentração de Cu(II).	93
Tabela 12 - Principais características analíticas de diferentes métodos de extração em fase sólida aplicados na determinação de Cu(II).	96
Tabela 13 - Determinação de Cu(II) em amostras de água, com e sem adição de padrão, e comparação dos resultados com a técnica de referência.	97
Tabela 14 - Níveis das variáveis no planejamento fatorial 2 ⁴	99
Tabela 15 - Matriz e resultados do planejamento fatorial 2 ⁴ para determinação de Cd(II) no sistema de pré-concentração.	99
Tabela 16 - Condições empregadas para pré-concentração de Cd(II).	101
Tabela 17 - Influência de íons concomitantes na pré-concentração de Cd(II).	102

Tabela 18 - Principais características analíticas de diferentes métodos de extração em fase sólida aplicados na determinação de Cd(II).....	105
Tabela 19 - Determinação de Cd(II) em amostras de água, com e sem adição de padrão, e comparação dos resultados com a técnica de referência.	106
Tabela 20 - Níveis das variáveis no planejamento fatorial 2^{5-1}	107
Tabela 21 - Matriz e resultados do planejamento fatorial 2^{5-1} visando otimizar o sistema HG-AAS para determinação de As(V).....	108
Tabela 22 - Matriz de experimento do planejamento <i>Doehlert</i> de duas variáveis utilizada para estabelecer as condições ótimas do sistema HG-AAS na determinação de As(V).	111
Tabela 23 – Condições experimentais empregadas para determinação de As(V) por HG-AAS.....	113
Tabela 24 - Níveis das variáveis no planejamento fatorial 2^3 , Matriz e os resultados desse planejamento para determinação de As(V) no sistema de pré-concentração.	114
Tabela 25 - Condições empregadas para pré-concentração de As(V).....	116
Tabela 26 - Influência de íons concomitantes na pré-concentração de As(V).	117
Tabela 27 - Principais características analíticas de diferentes métodos de extração em fase sólida aplicados na determinação de arsênio.....	120
Tabela 28 - Determinação de As(V) em amostras de água, com e sem adição de padrão.	121
Tabela 29 - Influência de íons concomitantes na pré-concentração de As(total). ...	123
Tabela 30 - Determinação de As(total) em amostras de água, com e sem adição de padrão.	124
Tabela 31 - Determinação indireta da concentração de As(III) pela diferença de concentração entre o As(total) e As(V).	125

LISTA DE ABREVIATURAS

AAPTES	Do Inglês, <i>N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane</i> , N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxissilano.
AAS	Do Inglês, <i>atomic absorption spectrophotometer</i> , espectrometria de absorção atômica.
AFS	Do Inglês, <i>atomic fluorescence spectrometry</i> , espectrometria de fluorescência atômica.
ANOVA	Análise de variância.
BET	Brunauer, Emmett, Teller.
BJH	Barrett, Joyner e Halenda.
CE	Concentração do eluente.
CE	Do Inglês, <i>capillary electrophoresis</i> , eletroforese capilar.
CG	Cromatografia gasosa.
CPE	Do Inglês, <i>cloud-point extraction</i> , extração no ponto nuvem.
CPTS	3-cloropropiltriétoxisilano.
CT	Concentração do tampão.
DMA	Do Inglês, <i>dimethylarsinic acid</i> , ácido dimetilarsínico.
DMF	Dimetilformamida
DSMA	Do inglês, <i>disodium methyl arsenate</i> , metilarsenato dissódico.
EDS	Do Inglês, <i>energy dispersive spectroscopy</i> , espectroscopia de energia dispersiva.
EDX	Do Inglês, <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> , espectroscopia de

energia dispersiva de raios X.

ELL	Do Inglês, <i>liquid-liquid extraction</i> , extração líquido-líquido.
FAAS	Do Inglês, <i>flame atomic absorption spectrometry</i> , espectrometria de absorção atômica em chama.
FP	Fator de pré-concentração.
FTIR	Do Inglês, <i>Fourier transform-infrared spectroscopy</i> , espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier.
GF AAS	Do Inglês, <i>graphite furnace atomic absorption spectrophotometer</i> , espectrometria de absorção atômica em forno de grafite.
HG-AAS	Do Inglês, <i>hydride generation atomic absorption spectrometry</i> , geração de hidreto acoplado a espectrometria de absorção atômica.
HPLC	Do Inglês, <i>high performance liquid chromatography</i> , cromatografia líquida de alta eficiência.
IARC	Do inglês, <i>international agency for research on cancer</i> , agência internacional de pesquisa sobre câncer.
ICP OES	Do Inglês, <i>inductively coupled plasma atomic emission spectrometry</i> , espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado.
ICP-MS	Do Inglês, <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i> , espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.
IIPs	Do Inglês, <i>Ion Imprinted Polymer</i> , polímero impresso ionicamente.
IUPCA	Do Inglês, <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> , união internacional de química pura e aplicada.
LD	Limite de detecção.
LQ	Limite de quantificação.

MAS	Do Inglês, <i>magic angle spinning</i> , rotação em ângulo mágico.
MCM-41	Do Inglês, <i>mobile composition of matter</i> nº 41, materiais mesoporosos sintetizados pela mobil.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
MIP	Do Inglês, <i>molecular imprinted polymer</i> , polímero molecularmente impresso.
MMA	Do Inglês, <i>methylarsonic acid</i> , ácido monometilarsênico.
MSMA	Do inglês, <i>monosodium methanearsonate</i> , metilarsenato monossódico.
MWCNT	Do Inglês, <i>multiwalled carbon nanotube</i> , nanotubo de carbono de parede múltiplas.
OMS	Organização mundial da saúde.
PZC	Do Inglês, <i>point zero charge</i> , ponto de carga zero.
RMN	Do Inglês, <i>nuclear magnetic resonance</i> , ressonância magnética nuclear.
SBA-15	Do Inglês, <i>Santa Barbara amorphous</i> nº 15, Santa Barbara amorfo nº 15.
SBA-16	Do Inglês, <i>Santa Barbara amorphous</i> nº 16, Santa Barbara amorfo nº 16.
SN2	Substituição nucleofílica de segunda ordem
SPE	Do Inglês, <i>solid-phase extraction</i> , extração em fase sólida.
TEOS	Do Inglês, <i>tetraethyl orthosilicate</i> , tetraetilortossilicato.
THF	Tetra hidrofurano.
TMAO	Do Inglês, <i>trimethylarsine oxide</i> , óxido de trimetilarsina.
TMS	Tetrametilsilano

US EPA Do inglês, *United States environmental protection agency*, agência de proteção ambiental dos estados unidos.

VA Vazão de amostragem.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
2.1 METAIS.....	28
2.1.1 Cobre	28
2.1.2 Cádmio.....	29
2.1.3 Arsênio	30
2.2 IMPORTÂNCIA DA DETERMINAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS NO AMBIENTE.	32
2.2.1 Importância da especiação de arsênio no ambiente	33
2.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS DISPONÍVEIS PARA ANÁLISE DE TRAÇO.....	34
2.4 TÉCNICAS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EMPREGADAS NA ANÁLISE DE TRAÇO	35
2.5 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)	38
2.5.1 Materiais sorventes empregados como suportes sólidos em SPE.....	39
2.5.1.1 Sílica: um suporte sólido na pré-concentração de íons metálicos	40
3 OBJETIVOS.....	47
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	47
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
4.1 VIDRARIA.....	49
4.2 REAGENTES, SOLVENTES E SOLUÇÕES.....	49
4.3 SÍNTESE DA SÍLICA MESOPOROSA PELO MÉTODO DE CO-CONDENSAÇÃO	50
4.4 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DO MATERIAL.....	50
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	51
4.5.1 Análise Elementar	51
4.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho	51
4.5.3 Análise de área superficial pelas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio	52
4.5.4 Microscopia Eletrônica de varredura	52
4.5.5 Espectrometria de energia dispersiva de raios X	52
4.5.6 Ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si e ¹³ C	53

4.5.7	<i>Determinação do pH_{PZC} (pH no ponto de carga zero)</i>	53
4.6	CARACTERIZAÇÃO QUANTO ÀS PROPRIEDADES ADSORTIVAS DO MATERIAL	53
4.6.1	<i>Experimentos de sorção/pH</i>	54
4.6.2	<i>Experimentos de sorção/tempo de equilíbrio</i>	54
4.6.3	<i>Experimentos de sorção/capacidade máxima de sorção</i>	55
4.7	PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM FLUXO DE ÍONS METÁLICOS POR SPE EMPREGANDO SI-PU COMO SUPORTE SÓLIDO	55
4.7.1	<i>Otimização do eluente para dessorção do Cu(II), Cd(II) e As(V) no sistema de pré concentração em fluxo</i>	57
4.8	COLETA DE AMOSTRA	57
4.9	ESTUDO DE INTERFERÊNCIA DE ÍONS COEXISTENTES	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1	SÍNTESE DE SÍLICA MESOPOROSA PELO MÉTODO DE CO-CONDENSAÇÃO	59
5.2	MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DO MATERIAL	60
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	61
5.3.1	<i>Análise Elementar</i>	61
5.3.2	<i>Análise de Infravermelho</i>	62
5.3.3	<i>Análise de área superficial específica calculada pelo método BET</i>	64
5.3.4	<i>Microscopia Eletrônica</i>	68
5.3.5	<i>Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{13}C</i>	71
5.3.6	<i>Determinação do pH_{PZC} (pH no ponto de carga zero)</i>	73
5.4	CARACTERIZAÇÃO QUANTO ÀS PROPRIEDADES ADSORTIVAS DO MATERIAL	74
5.4.1	<i>Experimentos de adsorção dos íons metálicos Cu(II), Cd(II) e As(V) em batelada</i>	74
5.4.1.1	<i>Otimização do pH</i>	75
5.4.1.2	<i>Estudo cinético da adsorção</i>	76
5.4.1.3	<i>Estudo da capacidade máxima de Adsorção</i>	81
5.5	SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM FLUXO	86
5.5.1	<i>Otimização do eluente para dessorção do Cu(II) no sistema de pré concentração em fluxo</i>	86
5.5.2	<i>Estudo de resistência da coluna de extração</i>	91
5.5.3	<i>Estudo de interferência de íons coexistentes</i>	92
5.5.4	<i>Parâmetros analíticos do sistema de pré-concentração de Cu(II)</i>	93

5.5.5	Determinação de cobre em amostras reais.....	97
5.5.6	Otimização dos parâmetros do sistema de pré-concentração do Cd(II)....	98
5.5.7	Estudo de interferência de íons coexistentes.....	101
5.5.8	Parâmetros analíticos do sistema de pré-concentração de Cd(II).....	102
5.5.9	Determinação de cádmio em amostras reais.....	106
5.5.10	Otimização dos parâmetros do sistema de pré-concentração As(total)	107
5.5.10.1	Otimização do sistema de detecção por HG-AAS para As(V)	107
5.5.11	Planejamento fatorial visando o aperfeiçoamento do sistema SPE para arsênio	113
5.5.12	Estudo de interferência de íons coexistentes na pré-concentração de As(V)	117
5.5.13	Parâmetros analíticos do sistema de pré-concentração de As(V).....	117
5.5.14	Determinação de As(V) em amostras reais.....	121
5.5.15	Análise de especiação de Arsênio inorgânico.....	121
5.5.15.1.	Estudo de interferência de íons coexistentes na pré-concentração de As(total)	123
5.5.15.2.	Determinação de As(total) em amostras reais.....	123
5.5.15.3.	Análise de especiação de arsênio inorgânico em amostra real..	124
6	CONCLUSÕES.....	126
	REFERÊNCIAS.....	128

1 INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental provocada pelo aporte de substâncias tóxicas, principalmente nos mananciais hídricos, tornou-se assunto de interesse público e da comunidade científica em geral. Não apenas os países desenvolvidos vêm sendo prejudicados por problemas deste tipo, mas também nações em desenvolvimento sofrem impactos da poluição. Uma das causas está relacionada ao crescimento econômico desordenado associado à exploração, igualmente descontrolada, dos recursos naturais para atender a demanda da população cada vez mais numerosa e consumista. Visando atender essa demanda excessiva por produtos e serviços, a grande maioria das indústrias utilizam métodos de beneficiamento não sustentáveis ou parcialmente sustentáveis. Apesar dos grandes benefícios trazidos com a industrialização para a população, os efluentes oriundos desses setores acabam por contaminar os compartimentos ambientais, sendo os recursos hídricos o principal depositário (ASHTARI et al., 2005; GHAEDI; AHMADI; SOYLAK, 2007).

Mesmo sendo conhecidos diversos processos de controle da poluição, causada por resíduos industriais, ainda não se chegou a métodos que atinjam um controle absoluto. Dentro desse contexto, as espécies metálicas tóxicas e potencialmente tóxicas são importantes, pois não podem ser degradadas e, além disso, participam dos ciclos eco biológicos globais nos quais as águas são os principais vetores de distribuição, ocasionando acumulação em plantas e animais ao longo dos seus ciclos de vida (BAGHERI et al., 2012). Portanto, o desenvolvimento de métodos de análises simples, eficazes e sensíveis é de especial importância para a saúde pública e controle da poluição ambiental (ASHTARI et al., 2005). No entanto, para avaliar corretamente o impacto de uma espécie metálica no ambiente, estudos de análise de especiação devem ser desenvolvidos, pois a ação de um íon metálico sobre os organismos vivos depende tanto da forma (espécie) na qual esse elemento se encontra bem como de sua concentração total (MOREIRA; GUSHIKEM, 1985).

Diversas técnicas instrumentais, tais como espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), espectrometria de absorção com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS), espectrometria de fluorescência atômica

(AFS), espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), têm sido amplamente utilizadas na determinação de metais em amostras ambientais. Dentre essas, a técnica de FAAS têm se destacado como a mais utilizada, pois possui simplicidade funcional e, principalmente baixo custo instrumental e operacional. No entanto, algumas dificuldades são esperadas na determinação direta de metais traço em amostras ambientais utilizando essa técnica, devido ao efeito de matriz e, sobretudo, pela sensibilidade instrumental insuficiente (GHAEDI; AHMADI; SOYLAK, 2007). Apesar disso, essas dificuldades podem ser superadas utilizando uma técnica de extração e pré-concentração anteriormente à análise por FAAS, uma vez que esse pré-tratamento permite que o analito fique mais disponível e concentrado, melhorando os limites de detecção e quantificação pela técnica (BAGHERI et al., 2012; HERRERO LATORRE et al., 2012; SOYLAK; UNSAL, 2010; WANG et al., 2013).

A literatura apresenta diversos métodos de extração e pré-concentração de íons metálicos a partir de amostras aquosas, tais como: extração em ponto nuvem, precipitação/coprecipitação, extração líquido-líquido (LLE) e extração em fase sólida (SPE) (MASHHADIZADEH; KARAMI, 2011; SULEIMAN et al., 2009). A técnica de SPE tornou-se mais popular que a técnica de LLE devido a várias vantagens, como: menor produção de resíduos, menor efeito de matriz, possibilidade de reutilização da fase sólida, obtenção de maiores fatores de enriquecimento, menor consumo de solventes orgânicos, possibilidade de acoplamento com diferentes técnicas analíticas e, finalmente, por ser uma técnica que minimiza impactos ambientais (GHAEDI et al., 2009; HUANG et al., 2008; NGEONTAE et al., 2009; SHARMA et al., 2012; XIANG et al., 2013). No entanto, possui como principal desvantagem a falta de seletividade, uma vez que pode ocorrer interferência de espécies metálicas coexistentes na amostra (NGEONTAE; AEUNGMAITREPIROM; TUNTULANI, 2007). Assim, o desenvolvimento de novos materiais adsorventes com o objetivo de aumentar a sensibilidade e seletividade na determinação de íons metálicos tem recebido atenção especial da comunidade científica (MASHHADIZADEH; AMOLIDIVA, 2013). Neste aspecto, a sílica tem sido amplamente utilizada como suporte sólido para a extração de metais por meio da SPE devido a sua hidrofiliabilidade, possibilidade de obtenção de tipos altamente porosos de sílica que podem ser sintetizados utilizando rotas reacionais leves (como sol-gel) e a facilidade de

modificar quimicamente a sua superfície para obter maior seletividade em relação a diferentes analitos. Por tais razões, muitos estudos utilizando sílica quimicamente modificada como fase sólida já foram relatados (KENAWY et al., 2018; LOSEV et al., 2015a; MENDIL et al., 2017; MORI et al., 2014).

Frente ao exposto, o presente trabalho descreve a síntese de uma sílica mesoporosa do tipo (SBA-15), o processo de modificação da superfície desse material com o ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4 -triazol (Purpald) e sua aplicação como suporte sólido em SPE, visando o desenvolvimento de um método de pré-concentração para Cu(II), Cd(II) e pré-concentração/análise de especiação de As(V) e As(total) em meio aquoso. Destaca-se ainda o uso da técnica de SPE utilizando a espectrometria de absorção atômica por chama como técnica de determinação, resultando em procedimento com elevado fator de enriquecimento, elevada frequência analítica e baixo custo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metais

Os metais podem ser classificados como essenciais e não essenciais com relação às funções biológicas que desempenham. Os elementos essenciais desempenham importante papel no metabolismo dos organismos. Dessa forma, quando o suprimento de um metal essencial é insuficiente, ele limita o desenvolvimento do organismo, mas quando está presente em excesso, ele exerce efeitos tóxicos e o desenvolvimento do organismo em questão é novamente inviabilizado. Portanto, existe uma dose ideal para todos os elementos essenciais. Esse nível ideal varia de elemento para elemento (SPIRO; STIGLIANI; YAMAMOTO, 2009), como por exemplo, Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Se, que atuam em importantes rotas metabólicas e fazem parte de algumas proteínas e vitaminas, como por exemplo, a Fe-hemoglobina e vitamina B-12. Por outro lado, os elementos não essenciais, tais como As, Cd, Pb e Hg geralmente são tóxicos, pois não apresentam qualquer função biológica conhecida para qualquer organismo. (MOLINARI, 2014)

Neste contexto, as espécies metálicas tóxicas e potencialmente tóxicas se diferenciam dos compostos orgânicos danosos por não serem degradáveis em formas não tóxicas e, além disso, participam dos ciclos eco biológicos globais nos quais as águas são os principais vetores de distribuição, ocasionando acumulação em microrganismos, plantas, e animais ao longo dos seus ciclos de vida (BAGHERI et al., 2012).

2.1.1 Cobre

O cobre é um metal avermelhado que ocorre naturalmente em rochas, solo, água, sedimentos e até mesmo no ar. Sua concentração média na crosta terrestre é cerca de 50 mg Kg^{-1} . É largamente extraído e processado em diversos países e usado principalmente como metal ou liga na fabricação de fios, chapas metálicas, tubos, conexões e outros produtos metálicos. Os compostos de cobre são regularmente utilizados na agricultura para tratar doenças de plantas, como mofo, no

tratamento de água e como conservantes para madeira, couro e tecidos (AGENCY..., 2004).

A concentração de cobre pode ser alterada no ambiente por meio do descarte inadequado de efluentes durante a mineração desse metal ou de outros metais. Também podem entrar no ambiente pelos lixões, queima de combustíveis fósseis, resíduos industriais, produção de fertilizantes fosfatados e ainda de fontes naturais, sendo encontrado frequentemente perto de minas, fundições, indústrias, aterros sanitários e lixões (AGENCY..., 2004).

O cobre é oriundo de inúmeras fontes e por isso largamente distribuído por todo ambiente, ocorrendo naturalmente em todas as plantas e animais e conseqüentemente encontrado em muitos alimentos e bebidas, incluindo a água potável. É essencial para todos os organismos vivos conhecidos, incluindo os seres humanos. No entanto, a exposição a doses mais elevadas pode ser prejudicial. A exposição prolongada ao pó de cobre, por exemplo, pode irritar o nariz, a boca e os olhos e causar dores de cabeça, tonturas, náuseas e diarreia. A ingestão de água que contém elevados níveis de cobre pode ocasionar vômitos, cólicas no estômago, danos ao fígado e aos rins e até mesmo a morte (AGENCY..., 2004).

2.1.2 *Cádmio*

O cádmio se localiza no mesmo grupo da tabela periódica que o mercúrio e o zinco, no entanto suas propriedades químicas se assemelham mais com as do zinco do que com o mercúrio. Essa semelhança é responsável pela sua larga distribuição no meio ambiente, bem como por seus riscos a saúde, pois o cádmio é sempre encontrado em associação com o zinco na crosta terrestre e é obtido como subproduto da mineração e extração do zinco (SPIRO; STIGLIANI; YAMAMOTO, 2009).

Algumas contaminações ambientais pelo cádmio frequentemente são verificadas nas áreas vizinhas a fundição de zinco, chumbo e cobre. Como é o caso para os outros metais potencialmente tóxicos, a queima de carvão introduz cádmio no ambiente. A disposição por incineração de resíduos de materiais que contêm cádmio é também uma importante fonte de contaminação por este metal no ambiente (BAIRD; CANN, 2011).

A semelhança com o zinco é, provavelmente, a razão pela qual o cádmio é absorvido por muitas plantas, já que o zinco representa um nutriente essencial. A maior parte da absorção de cádmio por seres humanos provém da ingestão de vegetais e grãos que compõem a alimentação. No entanto, os fumantes são expostos a altas doses devido à alta concentração desse elemento nas folhas de tabaco. (SPIRO; STIGLIANI; YAMAMOTO, 2009)

Existe a preocupação de que o acúmulo de cádmio em solos agrícolas possa acarretar concentrações em níveis perigosos nos alimentos. A entrada principal de cádmio no solo se dá principalmente por deposição de partículas suspensas no ar e aplicação de fertilizantes comerciais de fosfato, que contém cádmio como contaminante do minério de fosfato. (SPIRO; STIGLIANI; YAMAMOTO, 2009)

A exposição crônica ao cádmio tem sido relacionada a doenças do coração e do pulmão, supressão do sistema imunológico e doenças do fígado e rins. O cádmio se liga a proteína metalotioneína e, devido à alta concentração dessa proteína nos rins, estes são os primeiros órgãos a serem afetados pelo excesso do cádmio no organismo. Dessa forma, o cádmio se armazena no organismo e se acumula com o passar do tempo, de modo que os danos causados se tornam irreversíveis (SPIRO; STIGLIANI; YAMAMOTO, 2009).

2.1.3 *Arsênio*

O arsênio é um elemento natural que está amplamente distribuído na crosta terrestre e classificado quimicamente como um metalóide, no entanto, é frequentemente referido como um metal. O arsênio elementar é um material sólido com aparência cinza metálico e, geralmente, é encontrado no ambiente combinado com outros elementos como oxigênio, cloro e enxofre (AGENCY..., 2007).

O arsênio inorgânico ocorre naturalmente no solo e em muitos tipos de rocha, especialmente em minerais e minérios que contêm cobre ou chumbo, e pode entrar no ambiente durante a mineração e fundição desses minérios, pois quando estes são aquecidos, a maior parte do arsênio volatiliza e entra em contato com ar e com a poeira fina. Pequenas quantidades de arsênio também podem ser liberadas para a atmosfera a partir de usinas termoelétricas movidas a carvão mineral, pois o carvão geralmente é contaminado com esse elemento (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2001).

Atualmente, cerca de 90% de todo o arsênio produzido é usado como conservante de madeira para torná-la resistente à deterioração. No passado, os compostos inorgânicos de arsênio eram predominantemente utilizados como pesticidas, principalmente em campos de algodão e pomares. Atualmente, esses compostos não podem mais ser utilizados na agricultura. No entanto, os compostos orgânicos de arsênio como ácido cacodílico, metilarsenato dissódico (DSMA) e metilarsenato monossódico (MSMA) ainda são utilizados como pesticidas, principalmente na produção de algodão. Alguns compostos orgânicos de arsênio são utilizados como aditivos na alimentação animal para acelerar o crescimento (AGENCY..., 2007).

O arsênio, assim como outros metais, não pode ser degradado no meio ambiente, sendo possível apenas mudar sua forma química através da reação com oxigênio ou outras moléculas presentes no ar, água ou solo, ou pela ação de bactérias que vivem no solo ou sedimentos (AGENCY..., 2007).

Uma vez que o arsênio está presente no ambiente, os seres humanos estarão expostos a alguma forma de arsênio se alimentando, bebendo água ou respirando. Destes, a alimentação é geralmente a principal fonte de exposição (WHO, [s.d.]).

O arsênio inorgânico foi reconhecido como um veneno humano desde a antiguidade e grandes doses ingeridas oralmente podem levar o indivíduo a morte. A ingestão de doses mais baixas de arsênio inorgânico causa irritação do estômago e intestino, com sintomas como dor, náuseas, vômitos e diarreia; diminui a produção de glóbulos vermelhos e brancos, ocasionando fadiga, disritmia cardíaca, dano nos vasos sanguíneos, resultando em hematomas e deterioração das funções nervosas. No entanto, o efeito mais característico da exposição oral ao arsênio é um padrão de alterações na pele, as quais incluem manchas escurecidas e aparência de pequenos "grãos" ou "verrugas" associadas a alterações nos vasos sanguíneos da pele, além do desenvolvimento de câncer de pele (AGENCY..., 2007).

A ingestão de arsênio aumenta o risco de câncer no fígado, bexiga e pulmão. A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) considerou o arsênio inorgânico como cancerígeno para os seres humanos assim como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) (AGENCY, 2007; SMITH; SMITH, 2004; WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2011)

A contaminação da água pelo arsênio é um problema muito sério em diversos países. Casos de exposição crônica a altas doses de arsênio foram relatados na

Índia, Taiwan, Vietnã, México, Chile, Argentina e outros. (REZENDE; COSTA; WINDMÖLLER, 2015). A Organização Mundial de Saúde (OMS) estimou em 2001 que cerca de 130 milhões de pessoas em todo o mundo estão expostas a concentrações de arsênio acima de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, e os principais países afetados incluem Bangladesh, Índia, China e Estados Unidos (MA et al., 2014).

Embora não seja muito divulgado, no Brasil uma parcela da população também tem sofrido bastante com os danos causados a saúde, provocado pela contaminação com arsênio, que ocorrem principalmente na região de Paracatu – MG, devido à intensa mineração nesse local. Gil Alessi (ALESSI, 2015) relatou em um artigo no El País que a população de Paracatu tem desenvolvido diversos tipos de câncer, diabetes, problemas de pressão arterial, alterações endocrinológicas e vários problemas respiratórios provocados pela presença de arsênio no corpo, proveniente, principalmente, das atividades mineradoras existente no local.

2.2 Importância da determinação de metais potencialmente tóxicos no ambiente.

O nível de conhecimento e conscientização a cerca dos danos ambientais ocasionados pelas atividades humanas tem aumentado progressivamente nas últimas décadas. Dentro desta perspectiva, verificou-se que as atividades antrópicas são causadoras de muitos danos ao ambiente, tanto em suas atividades elementares, realizadas no interior dos lares, quanto nas atividades industriais, que geram resíduos e efluentes sólidos, líquidos e gasosos que, de uma maneira ou de outra, têm seu destino final na atmosfera, nos solos, e nos corpos d'água. Um grande número desses efluentes e resíduos constituem materiais ricos em nutrientes como carbono, nitrogênio e fósforo, bem como em contaminantes orgânicos (incontáveis variedades de produtos) e inorgânicos (metais e metalóides) (MOZETO; JARDIM, 2002).

Os danos causados a saúde humana por contaminantes metálicos são extensos e estão relacionados à concentração e a biodisponibilidade desses elementos no ambiente. Pensando nisso, atualmente, autoridades governamentais de proteção ambiental vêm tomando algumas atitudes, a principal delas é o estabelecimento de limites de tolerância cada vez menores de diversos

contaminantes nos diferentes recursos naturais, com a intenção de minimizar os impactos ambientais causados pelo homem e proteger a saúde pública, o bem estar da sociedade e o equilíbrio ecológico (BRASIL, 2005).

Considerando todos esses fatos, o monitoramento de elementos essenciais e de contaminantes inorgânicos é com certeza de grande interesse e, conseqüentemente, o desenvolvimento de novos métodos analíticos simples, rápidos e eficientes empregando técnicas adequadas mostra-se imprescindível, uma vez que a demanda pelo controle qualitativo e principalmente quantitativo de tais elementos em diferentes amostras ambientais vem aumentando significativamente (BAGHERI et al., 2012; GHAEDI et al., 2015).

2.2.1 Importância da especiação de arsênio no ambiente

Análise de especiação é a determinação da concentração das diferentes formas químicas de um elemento numa matriz, sendo que estas espécies juntas constituem a concentração total do elemento na amostra. Devido ao fato de a toxicidade de um elemento depender, dentre outras coisas, do seu estado de oxidação e da forma como está ligado, a análise de especiação proporciona uma maior e mais ampla obtenção de informações quando comparada à análise total. Embora o conhecimento da concentração total de um elemento ainda seja muito útil, para avaliar corretamente o impacto de uma espécie metálica no ambiente é essencial à determinação das espécies químicas nas quais o elemento está distribuído, pois a ação de um íon metálico sobre os organismos vivos depende tanto da forma na qual esse elemento se encontra bem como de sua concentração. (BARRA et al., 2000; CARVALHO et al., 2004).

A Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR) do Departamento de Saúde dos Estados Unidos classifica bianualmente as substâncias mais perigosas para a saúde humana. Desde 1997, arsênio está no topo da lista. O arsênio pode ser encontrado no ambiente em formas orgânicas e inorgânicas, distribuído em várias formas químicas e pode se transformar por meio da ação de microrganismos, de mudanças nas condições geoquímicas, ou através do envolvimento em outros equilíbrios que são afetados pela presença de outros íons ou compostos no ambiente. As formas inorgânicas são mais tóxicas do que as

espécies orgânicas e o arsenito, As(III), é aproximadamente 100 vezes mais tóxico que o arseniato, As(V). (REZENDE; COSTA; WINDMÖLLER, 2015). As espécies inorgânicas de arsênio são comumente encontradas em águas naturais, enquanto as espécies orgânicas, como o ácido monometilarsênico (MMA) e o ácido dimetilarsínico (DMA) ocorrem em amostras marinhas e biológicas. Entre as duas categorias, as espécies inorgânicas, especialmente o arsenito, são mais tóxicas do que suas contrapartes orgânicas. Portanto, a análise de especiação de arsênio é muito importante e necessária para uma avaliação mais exata e precisa sobre a toxicidade desse elemento no meio ambiente.

Os compostos orgânicos de arsênio como o ácido metilarsênico (também chamado ácido monometilarsínico, MMA), ácido dimetilarsênico (DMA) e óxido de trimetilarsina (TMAO) podem ser produzidos por atividade biológica, principalmente nas águas superficiais, mas raramente são quantitativamente importantes (MA et al., 2014; SMEDLEY; KINNIBURGH, 2001).

A análise de especiação de arsênico tem sido extensivamente revisada cobrindo a extração, separação e detecção. Atualmente, a separação é predominantemente realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), exceto os compostos orgânicos voláteis de arsênio, que geralmente são separados eficazmente por cromatografia gasosa (CG). Visando a diminuição do custo, novas abordagens não cromatográficas de separação e pré-concentração têm sido empregadas para a análise de especiação de arsênio inorgânico, tais como geração de hidreto, extração no ponto nuvem, co-precipitação, eletroforese capilar (CE) e extração em fase sólida (SPE) (CHEN; CHEN, 2014; JITMANEE; OSHIMA; MOTOMIZU, 2005)

2.3 Técnicas analíticas disponíveis para análise de traço

Os rígidos limites de contaminação impostos pelas autoridades reguladoras, como a Resolução do CONAMA 357, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e a organização mundial da saúde (WHO) aliado aos recentes avanços tecnológicos levaram ao desenvolvimento de técnicas analíticas altamente sensíveis com limites de detecção e quantificação muito baixos como, por exemplo, análise eletroquímica, Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite

(GF AAS) e Espectrometria de Massa Acoplada ao Plasma Induzido (ICP-MS) (WONDRACEK et al., 2016).

No entanto, tais técnicas quase sempre exigem altos custos de instalação e operação desses equipamentos, além de demandarem elevada experiência e qualificação do analista para interpretação dos resultados. O resultado disso é que poucos laboratórios contam com essa infraestrutura, principalmente nos países em desenvolvimento. A utilização de técnicas analíticas de baixo custo, precedidas de um procedimento de pré-concentração, podem ser uma alternativa economicamente viável para superar a baixa sensibilidade intrínseca a esses equipamentos de menor porte (MOLINARI, 2014).

Neste contexto, a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) surge como uma técnica alternativa com baixo custo relativo, simples e disseminada, podendo ser utilizada na determinação de conteúdo metálico presente em baixas concentrações em amostras aquosas, desde que os procedimentos de pré-concentração sejam aplicados às amostras antes das análises. Assim, a menor eficiência da técnica FAAS (relacionada ao seu maior limite de detecção/quantificação em comparação com ICP-MS, ICP OES e GFAAS) para analisar elementos traços e ultra traço em amostras de água ou resíduos pode ser contornada e se tornar uma alternativa economicamente viável na detecção de metais tóxicos e potencialmente tóxicos (MOLINARI, 2014; WONDRACEK et al., 2016).

2.4 Técnicas de pré-concentração empregadas na análise de traço

Embora o desenvolvimento da instrumentação tenha possibilitado avanços em muitos aspectos da Química Analítica, a determinação direta de metais em amostras complexas é muitas vezes difícil, devido principalmente as baixas concentrações do analito, interferência da matriz e a baixa seletividade e/ou sensibilidade da técnica disponível. Para contornar tais problemas, alguns procedimentos de preparo de amostra visando à separação e pré-concentração dos íons metálicos em baixas concentrações foram propostos, tais como evaporação de solvente, eletrodeposição, extração líquido-líquido (ELL, do inglês, *Extraction Liquid-Liquid*), precipitação/coprecipitação, extração no ponto nuvem (CPE, do inglês,

Cloud Point Extraction) e extração em fase sólida (SPE, do inglês, *Solid Phase Extraction*). A técnica de SPE tem se destacado entre as demais e vem sendo amplamente utilizada por diversos pesquisadores.

O método de evaporação de solvente é possivelmente a técnica de pré-concentração de um íon em solução líquida mais simples de ser executada. (LUNA, 2003) Os métodos de destilação com base na diferença de temperatura de evaporação (Sublimação) da matriz e dos microcomponentes são amplamente utilizados devido a sua simplicidade, alto coeficiente de concentração absoluta, rapidez e pequeno erro em branco (Pure & Appl. Chem., Vol. 51, pp.1195—1211). A principal desvantagem dessa técnica é a possível perda do analito por volatilização junto com o solvente e, além disso, a elevada concentração dos demais componentes da matriz, resultantes após a evaporação do solvente.

A metodologia de eletrodeposição por voltametria de redissolução anódica é largamente empregada e possivelmente uma das técnicas de pré-concentração mais utilizadas. Ela pode ser empregada na determinação de espécies metálicas, fornecendo alta sensibilidade e precisão com um custo instrumental relativamente baixo (BERGAMINI et al., 2006). Esta técnica combina a eletrodeposição do metal sobre a superfície de um eletrodo (etapa de pré-concentração) com a medida da corrente elétrica. Possui como principal vantagem o uso de pequenas quantidades de reagentes e simplificada instrumentação. No entanto, a eficiência da deposição de uma amostra complexa não é conhecida e conseqüentemente diversos testes devem ser realizados para se determinar o tempo necessário a uma deposição exaustiva. A adição do eletrólito suporte para amostras de águas naturais provoca risco de contaminação. Além disso, a presença da matéria orgânica em análises voltamétricas pode comprometer a determinação da concentração de metais devido à formação de complexos estáveis e inertes à detecção. A matéria orgânica ainda pode competir com a espécie de interesse pela superfície do eletrodo de trabalho, reduzindo assim a sensibilidade da medida e provocando o aparecimento de sinais interferentes (CARVALHO et al., 2008).

A precipitação/coprecipitação é uma técnica de separação/pré-concentração baseada na separação de fases. As separações por precipitação requerem uma alta diferença de solubilidade entre o analito e os potenciais interferentes. Os analitos podem ser precipitados com a combinação de um elemento coprecipitante e um agente quelante adequado. Algumas vantagens da coprecipitação como técnica de

enriquecimento são a fácil obtenção dos reagentes com elevado grau de pureza e rapidez e simplicidade na manipulação do procedimento. (AYDIN; SOYLAK, 2007). Por outro lado, possui como desvantagem a baixa seletividade e, principalmente, a coprecipitação de interferentes que causam elevada absorção de fundo em espectrometria atômica.

Uma das técnicas de pré-concentração mais empregada é a ELL, em que um solvente imiscível com a água é colocado em contato com uma solução aquosa contendo um íon metálico complexado. Normalmente, o agente quelante forma um complexo neutro mais solúvel no solvente orgânico do que na água. Isso resulta na extração do metal da fase aquosa para a fase orgânica. O procedimento é simples, o que torna a técnica muito útil na separação e pré-concentração. A ELL apresenta algumas vantagens, como elevada simplicidade em termos de operação e demanda de equipamentos, e a grande variedade de solventes comercialmente disponíveis, os quais fornecem uma ampla faixa de solubilidade e seletividade. No entanto, também apresenta diversas desvantagens, tais como amostras muito hidrofílicas que promovem apenas uma extração parcial, impurezas de solventes que serão concentradas junto com a amostra, formação de emulsões que elevam significativamente o tempo de análise diminuindo a frequência analítica, elevado volume de amostra, consumo de solventes tóxicos, dificuldade de automação e, talvez uma das mais importantes, a elevada geração de resíduos. Apesar destas desvantagens, a ELL é considerada uma técnica de preparação de amostra clássica e ainda tem sido muito utilizada na separação de diversos tipos de substâncias. (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001).

A extração de ponto de nuvem é um método de pré-concentração e separação que se baseia no fenômeno de turbidez de uma solução aquosa contendo surfactante acima da concentração micelar crítica, ocasionada pela adição de dois componentes básicos (solução de sal e surfactante). Quando a solução se torna turva, diz-se que o surfactante atinge o ponto nuvem devido ao decréscimo de sua solubilidade em meio aquoso, e a solução se separa em duas fases isotrópicas, sendo uma rica em surfactante e de pequeno volume contendo os compostos extraídos da solução original, e outra, de grande volume contendo pequena quantidade de surfactante, denominada de fase pobre, que deve ser descartada. Um analito (inorgânico ou orgânico) que interage com sistemas micelares pode ser concentrado na fase rica. A fase rica em surfactante tem um pequeno volume e

contém o analito concentrado, que pode ser solubilizado no núcleo hidrofóbico das micelas. Este método é amplamente utilizado para vários analitos, orgânicos e inorgânicos, tais como íons metálicos, pesticidas, proteínas e etc. (ANDRADE et al., 2017; SOMERA et al., 2012) . Esta técnica apresenta a grande vantagem de excluir totalmente a intervenção de solventes orgânicos, voláteis ou não. Além disso, destaca-se o emprego de tenso ativo comercial como extratores, os quais apresentam características toxicológicas e ecotoxicológicas aceitáveis e preços relativamente baixos. (DUARTE; CANSELIER, 2005)

2.5 Extração em Fase Sólida (SPE)

A extração em fase sólida (EFS), do inglês *Solid Phase Extraction* (SPE), é uma técnica de separação líquido-sólido baseada nos princípios da cromatografia líquida de baixa pressão. Foi introduzida pela primeira vez em meados da década de 1970 para suprir as desvantagens apresentadas pela LLE, e tem como objetivo a remoção de interferentes da matriz e o isolamento e concentração do analito. Atualmente, consiste no método mais popular de preparo de amostra, pois possui um amplo leque de aplicação em análises ambientais, de fármacos e alimentos e, também, nas áreas de bioquímica e química orgânica (JARDIM, 2010).

Desde então, a SPE ganhou uma ampla aceitação devido às diversas vantagens frente à ELL, tais como o menor consumo de solventes orgânicos, facilidade de automação, altas porcentagens de recuperação dos analitos, reprodutibilidade de extração, capacidade de aumentar a concentração seletiva de analitos, disponibilidade comercial de vários equipamentos e sorventes para SPE e o volume reduzido de resíduos tóxicos e, finalmente, por ser uma técnica amiga do meio ambiente (GHAEDI et al., 2009; HERNÁNDEZ-BORGES et al., 2007; HUANG et al., 2008; NGEONTAE et al., 2009; SHARMA et al., 2012; XIANG et al., 2013).

Por outro lado, a principal desvantagem da SPE é a falta de seletividade, que origina uma relativa interferência de outras espécies metálicas coexistentes na amostra com a espécie de interesse (NGEONTAE; AEUNGMAITREPIROM; TUNTULANI, 2007). Conseqüentemente, o desenvolvimento de novos materiais adsorventes com o objetivo de aumentar a sensibilidade e a seletividade da técnica

na determinação de íons metálicos tem ganhado atenção especial da comunidade científica (MASHHADIZADEH; AMOLI-DIVA, 2013; XIANG et al., 2013).

O mecanismo de sorção depende da natureza do sorvente e pode incluir adsorção, complexação ou troca iônica. A escolha do material sólido para enriquecimento e remoção de íons metálicos deve ser realizada considerando o analito, a matriz e a técnica utilizada para detecção final (PYRZYNSKA; KUBIAK; WYSOCKA, 2016).

2.5.1 Materiais sorventes empregados como suportes sólidos em SPE

Os materiais utilizados como sorventes para SPE podem ser classificados da seguinte maneira: materiais porosos inorgânicos, materiais porosos inorgânicos organofuncionalizados, polímeros sintéticos orgânicos, polímeros naturais orgânicos, dentre outros materiais (SKOOG, 2009). A grande variedade de materiais sorventes e eluentes torna esta técnica muito atraente para o pré-tratamento da amostra.

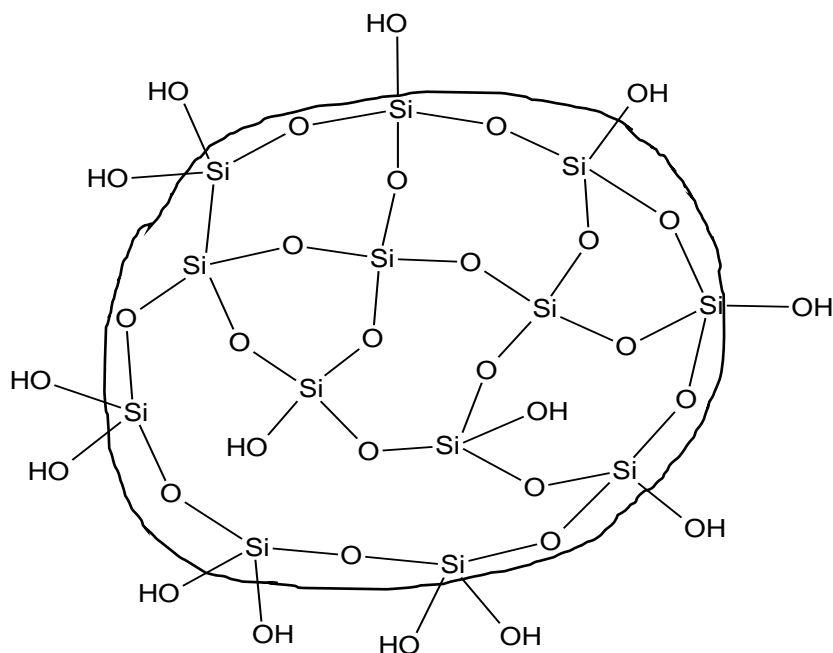
Muitos materiais diferentes podem ser empregados como suportes sólidos na extração em fase sólida, tais como: sílica (ABDEL-FATTAH; HAGGAG; MAHMOUD, 2011; LOSEV et al., 2015b; RADI et al., 2016), carvão ativo (KANG et al., 2008; STARVIN; RAO, 2004), alumina (EZODDIN et al., 2010), nanotubos de carbono (ÁLVAREZ MÉNDEZ et al., 2015; CORAZZA et al., 2012; PENG et al., 2015), resinas quelantes comerciais (RASMUSSEN; QIAN; SLOTH, 2013; ZHANG et al., 2017), materiais magnéticos (MAGODA; NOMNGONGO; MABUBA, 2016; WANG et al., 2015), bioadsorventes (ALVES et al., 2010; CASTRO et al., 2011; TEODORO et al., 2017), polímero impresso ionicamente (IIPS) (OLIVEIRA et al., 2013; GERMINIANO et al., 2014; SHAKERIAN et al., 2016; TARLEY et al., 2015) e outros. Dentre esses, a sílica tem despertado grande interesse dos pesquisadores, pois possui características convenientes para estudo de extração em fase sólida, como estrutura homogênea, elevada área superficial e maior resistência química e mecânica (MENEZES; MOREIRA; CAMPOS, 1996).

2.5.1.1 Sílica: um suporte sólido na pré-concentração de íons metálicos

A sílica gel é utilizada em diversos tipos de aplicações, tais como fase estacionária para cromatografia líquida (UNGER, 2002), extração de cátions de solventes aquosos e (EVANGELISTA et al., 2007) não aquosos (MENEZES; MOREIRA; CAMPOS, 1996), reações catalíticas (FONSECA; AIROLDI, 2003), troca iônica (MICHEL et al., 2017), dentre outros. Uma das mais importantes propriedades está relacionada com a adsorção de íons e moléculas visando a pré-concentração e/ou separação, onde um ou mais elementos podem ser separados de uma matriz e posteriormente determinados quantitativamente (ALCÂNTARA et al., 2004; PRADO; AIROLDI, 2001; ROLDAN et al., 2003). Nos últimos anos, houve uma crescente utilização da sílica sintética em vários processos químicos, devido a sua elevada estabilidade química, térmica e mecânica.

A sílica se apresenta em unidades tetraédricas SiO_4 distribuídas aleatoriamente, possuindo grupos siloxanos, Si-O-Si , no seu interior e possui uma elevada densidade de grupos silanóis, Si-OH , em toda a sua superfície, como mostra a Figura 1. Esses grupos silanóis possuem elevada reatividade e possibilitam a modificação química da matriz de sílica, produzindo novos materiais voltados para diferentes aplicações (VILAR, 2007). Possivelmente uma das aplicações mais importantes seja justamente a utilização como esqueleto na síntese de outros materiais modificados quimicamente.

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura da sílica.



Fonte: Adaptado de PERRY, 2003.

A imobilização de moléculas organofuncionais em sua superfície é relativamente simples, especialmente quando comparada com a imobilização em suportes de polímeros orgânicos. A presença de grupos silanóis, Si-OH, bastante reativos, em sua estrutura permite que sua superfície seja quimicamente modificada por imobilização de grupos funcionais, com características quelantes, aumentando sua capacidade de sorção e/ou troca iônica e também sua especificidade em relação a um analito (GOMES et al., 1998; MENEZES; MOREIRA; CAMPOS, 1996). Esta nova fase sólida quelante é frequentemente aplicada em sistemas de separação e pré-concentração de metais em traço. A sílica possui uma cinética de adsorção rápida, apresenta pequena tendência ao intumescimento em água ou em outros solventes (SILVA, 2004). Outra característica vantajosa da sílica é a possibilidade de sintetizar materiais com elevada área superficial com variados diâmetros de poro, dependendo do objetivo proposto. Todos esses atributos favorecem a obtenção de sílicas quimicamente modificadas com os mais variados grupos funcionais.

O processo sol gel tem sido extensivamente empregado no desenvolvimento de sílicas com características específicas como tamanho da partícula, dureza, transparência óptica, durabilidade química, resistência térmica, volume de poro e

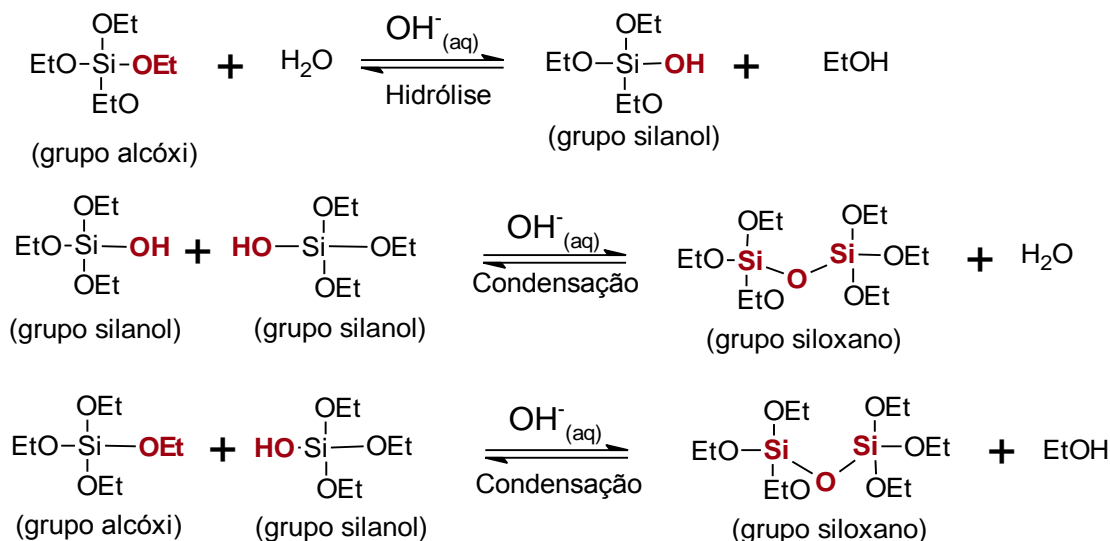
área superficial, pois permite o controle do crescimento das partículas coloidais (HAYRAPETYAN; KHACHATRYAN, 2005; SIOUFFI, 2003).

O processo sol-gel é o nome dado a qualquer um dos vários processos em que a solução sofre uma transição sol-gel. Nesta transição, a solução torna-se uma massa rígida e porosa. Sols são dispersões de partículas coloidais em um líquido. As partículas coloidais são partículas sólidas com diâmetros de 1-100 nm. Um gel é uma rede interconectada e rígida com poros de dimensões submicrométricas e cadeias poliméricas cujo comprimento médio é maior que um micrômetro. (BUCKLEY; GREENBLATT, 1994)

Dependendo da natureza do precursor utilizado, o processo sol-gel pode ser dividido em duas categorias, inorgânico: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc) e orgânico: a dos alcóxidos. A rota que envolve o uso de precursores do tipo alcóxidos é mais versátil e reage mais rapidamente com a água (AIROLDI; FARIAS, 2000). Dois tipos de reações ocorrem na formação de partículas de sílica utilizando o precursor alcoxissilano (TEOS). Primeiramente ocorre a hidrólise do grupo alcoxi formando um grupo silanol mais o respectivo álcool e as pontes de siloxano são formadas por uma reação de polimerização por condensação. A condensação pode ocorrer de duas formas distintas, a primeira entre dois grupos silanóis, formando um grupo siloxano mais água e a segunda, pode ser mista, entre um grupo silanol e um grupo alcoxi formando o grupo siloxano mais o respectivo álcool. As reações de formação da sílica pelo processo Sol-Gel utilizando o (TEOS) como alcoxissilano proposto por Hoffmann e Fröba (HOFFMANN; FRÖBA, 2011), encontram-se ilustradas na Figura 2.

Figura 2. Três principais etapas reacionais que ocorrem no processo sol-gel do alcoxissilano TEOS.

Processo Sol-Gel do alcoxissilano (TEOS)



Fonte: Adaptado de Hoffman e Froba (HOFFMANN; FRÖBA, 2011).

As reações de hidrólise e policondensação iniciam em numerosos locais à medida que a mistura de TEOS e água ocorre. Tanto a hidrólise como a condensação pode ocorrer por reações de substituição nucleófila bimolecular catalisada por ácido ou base. Quando ligações suficientes de Si-O-Si interligadas numa região são formadas, elas respondem cooperativamente como partículas coloidais ou sol. Com o tempo, as partículas coloidais e as espécies de sílica condensada se ligam para formar uma rede tridimensional. Na gelatinização, a viscosidade aumenta acentuadamente e o resultado é um objeto sólido moldado conforme o recipiente. O produto deste processo na transição sol-gel é chamado de alcogel. Após a transição sol-gel, a fase solvente é removida da rede de poros interconectada, originando a sílica. (BUCKLEY; GREENBLATT, 1994).

Os materiais mesoporosos apresentam elevada área superficial e porosidade controlada e devido a essas características têm demonstrado grande potencial para diferentes aplicações em diferentes áreas, tais como: catálise (HAO et al., 2006; LI et al., 2010), luminescência (LI; YAN; WANG, 2011; SHEN; CHENG, 2003),

fármacos (HORCAJADA et al., 2004; MANZANO; VALLET-REGÍ, 2010), suporte para catalisador, nanotecnologia, sorção, dentre outras.

Diferentes pesquisas têm progredido na busca por materiais altamente ordenados e estruturados, como por exemplo, a série de sílicas classicamente denominadas de MCM-41, SBA-15 e SBA-16 (ALMEIDA; PIRES; AIROLDI, 2012). Entre essas sílicas auto-organizadas, a classe SBA tem sido frequentemente escolhida pelos pesquisadores, baseado não só nas condições de síntese, mas também pelas suas habilidades em favorecer arranjos estruturais tridimensionais. A rede 3D de poros formada tem vantagens significativas na tecnologia de catálise e separação, em comparação com sistemas unidimensionais, como o encontrado na classe MCM-41. (ALMEIDA; PIRES; AIROLDI, 2012).

Dentre esses materiais, a sílica denominada SBA-15 tem recebido grande destaque, pois é formada por tubos organizados em arranjo hexagonal, onde os canais podem ser modulados para ter de 15 a 100 Å de diâmetro e uma área superficial superior a $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, cobrindo uma grande parte do intervalo de mesoporosidade. Estas características podem ser alcançadas introduzindo substâncias orgânicas que formam micelas (*templates*) induzindo a polimerização do precursor de sílica ao seu redor durante a condensação, e removidos posteriormente, formando nano tubos, como mostra a Figura 3 (BECK et al., 1992).

Figura 3 – Representação esquemática da síntese da SBA-15 utilizando a técnica de *template*, originando mesoporos cilíndricos de arranjo hexagonal.



Fonte: Adaptado de Hoffman e Froba (HOFFMANN; FRÖBA, 2011).

A sílica mesoporosa pura é uma classe de materiais com funcionalidade bastante limitada, particularmente do ponto de vista químico. No entanto, suas intrigantes propriedades despertaram rapidamente a atenção da comunidade

científica, pois constituem um ponto de partida ideal para ancorar grupos funcionais orgânicos sobre um substrato sólido estável com elevada área superficial e diâmetro de poros definidos. Em outras palavras, as sílicas mesoporosas são candidatos ideais para desenvolver materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, ampliando suas áreas de aplicações, quando comparado à sílica inorgânica pura (HOFFMANN; FRÖBA, 2011).

O interesse geral no desenvolvimento de materiais híbridos decorre da expectativa de que a montagem de blocos de construção orgânicos e inorgânicos em um único material possa combinar as vantagens particulares de cada composto, anteriormente separado, ou seja, a funcionalidade química de um composto orgânico pode ser combinada com a robustez química, mecânica e térmica da parte inorgânica. (HOFFMANN; FRÖBA, 2011).

Uma rota alternativa de síntese visando à elaboração de materiais organofuncionalizados em uma única etapa, também chamado de método de síntese direta, tem se mostrado promissora, pois visa, principalmente, reduzir o tempo de síntese, o consumo de reagentes e a geração de resíduos. Essa rota sintética envolve a co-condensação simultânea dos precursores siloxanos juntamente com um organosiloxano visando à produção de materiais híbridos inorgânico-orgânicos. Nestes materiais, uma fração orgânica é ligada covalentemente, através de uma ligação Si-C não hidrolisável, a uma espécie de siloxano que é hidrolisada para formar um polímero de sílica. Como a formação das paredes de sílica também ocorre através da hidrólise e condensação de siloxano, parece viável que a co-condensação seja uma abordagem sintética viável para uma ampla gama de materiais híbridos funcionalizados com mesoporos ordenados. Foi constatado que além de seus papéis como modificadores de superfície, os organosilanos adotados na síntese por co-condensação influenciam nas propriedades físicas dos materiais formando sílica altamente ordenada, uniformemente porosa e organicamente ordenada (BURKETT; SIMS; MANN, 1996).

Dessa maneira, considerando esses pressupostos, é de se esperar que o material mesoporoso organofuncionalizado por co-condensação apresente uma elevada capacidade de sorção quando aplicado na pré-concentração de íons metálicos, uma vez que as quantidades de grupos funcionais orgânicos que podem ser ancorados na sua superfície, contendo bases de Lewis como nitrogênio, fósforo e enxofre podem ser superiores ao que se consegue utilizando sílicas

convencionais. Deste modo, esses materiais podem apresentar grande aplicabilidade em extração em fase sólida (SPE) e pré-concentração de íons metálicos em matrizes ambientais como água, solo e sedimento, além de alimentos e combustíveis.

3 OBJETIVOS

O presente estudo teve como objetivo a síntese de um novo material a base de sílica mesoporosa organofuncionalizada e sua aplicação como fase sólida na extração e pré-concentração de Cu(II), Cd(II), As(V) e As(total) em águas naturais.

3.1 Objetivos específicos

1. Sintetizar uma sílica mesoporosa utilizando a técnica de co-condensação e realizar a modificação da superfície com o ligante 4-Amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol, também conhecido como purpald.
2. Caracterizar o material sintetizado pela da técnica de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise elementar de C,N e H, medidas de área superficial (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e medidas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) dos núcleos de ^{29}Si e ^{13}C .
3. Aplicar o material organofuncionalizado na adsorção de Cu(II), Cd(II), As(III) e As(V) em meio aquoso, verificando a influencia dos seguintes parâmetros no processo de adsorção: pH, tempo de contato dinâmico e determinação da capacidade máxima do material adsorvente.
4. Aplicar os resultados do experimento tempo de contato dos íons Cu(II), Cd(II), As(III) e As(V) aos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.
5. Comparar os dados de capacidade máxima adsortiva do material para os íons Cu(II), Cd(II), As(III) e As(V) utilizando as isotermas de adsorção dos modelos matemáticos de Langmuir e Freudlich.
6. Desenvolver uma metodologia visando a pré-concentração dos íons Cu(II) e Cd(II) e análise de especiação do As(III) e As(V), empregando SPE utilizando o material sintetizado como fase sólida.
7. Aplicar análise multivariada na otimização do procedimento de pré-concentração/análise de especiação em amostras aquosas, verificando a influência de vários parâmetros, como volume da amostra e do eluente, tipo de eluente e sua concentração, massa de material, dentre outros, visando

maximizar as respostas analíticas, utilizando a técnica de absorção atômica em chama na determinação dos íons Cu(II) e Cd(II) e HGAAS para As(III) e As(V)

8. Avaliar a resistência da coluna frente a vários ciclos de adsorção/dessorção.
9. Avaliar a seletividade do material frente aos possíveis íons co-existent em amostras de águas naturais.
10. Determinar os fatores de pré-concentração e os limites de detecção e quantificação na determinação do Cu(II), Cd(II) e As(V).
11. Avaliar a aplicabilidade do método desenvolvido na pré-concentração dos íons metálicos Cu(II) e Cd(II) e na análise de especiação do As(III) e As(V) em amostras de águas naturais;
12. Avaliar a exatidão do método utilizando a técnica de adição e recuperação do analito e por comparação com a técnica de GFAAS ou ICP OES.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Vidraria

Foi utilizada vidraria convencional de um laboratório de Química Analítica, além de vidrarias específicas para síntese e funcionalização da sílica, como balão de reação, condensador de bolas e conjunto de soxhlet.

4.2 Reagentes, solventes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de alta pureza ou de grau analítico. Ao longo deste trabalho, foi utilizada água deionizada (18,2 MΩ/cm) obtida a partir de um sistema Direct-Q (Millipore, France). As soluções estoque (450 mg L⁻¹) de Cu(II), Cd(II) As(III) e As(V) utilizadas nos experimentos de batelada foram preparadas por dissolução de quantidades apropriadas dos respectivos compostos: Cu(NO₃)₂; Cd(NO₃)₂; (VETC, Brasil), NaAsO₂; HNa₂AsO₄ (Sigma Aldrich, USA) em água deionizada. Os solventes utilizados durante a etapa de síntese foram tetrahidrofurano (THF) e trietilamina. O etanol foi utilizado na etapa de lavagem do material sintetizado. A síntese da sílica e as reações de organofuncionalização foram realizadas com precursor orgânico de sílica tetraetilortossilicato (TEOS), agente sililante 3-cloropropiltriétoxissilano (CPTS) e o ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol (Purpald) (Sigma Aldrich, USA).

As curvas de calibração dos íons metálicos em estudo foram preparadas por diluição das soluções padrões para AAS, 1000 mg L⁻¹ (Specsol). Para ajustar o pH foram utilizadas soluções diluídas de HNO₃ (Carlos Erba, Itália) e NaOH (Sigma Aldrich, USA). Todos os recipientes foram lavados em banho de HNO₃ (10% v v⁻¹) por pelo menos 24 h, enxaguada três vezes com água deionizada de elevada pureza e secos à temperatura ambiente antes do uso.

4.3 Síntese da sílica mesoporosa pelo método de co-condensação

A sílica mesoporosa organofuncionalizada foi preparada por co-condensação do tetraetilortosilicato (TEOS) e do (3-cloropropil)triétoxissilano (CPTS), seguindo o procedimento desenvolvido por Aguado com algumas modificações (AGUADO; ARSUAGA; ARENCIBIA, 2005).

Em um erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 80 mL de água ultra pura, 40 mL de hidróxido de amônio concentrado e 4,0 g de Pluronic P123. A mistura foi homogeneizada e aquecida a 40 °C com auxílio de um agitador magnético com aquecimento. Após dissolução do pluronic, adicionou-se simultaneamente, 5,0 mL de TEOS e 2,1 mL de CPTS. A mistura resultante foi agitada por 24h a fim de dar início a hidrólise e à formação das mesoestruturas. Encerrado esse procedimento, a mistura foi transferida para um frasco fechado e um tratamento hidrotérmico foi aplicado a 100 °C por 24 horas, a fim de promover a condensação da estrutura da sílica. O sólido resultante foi separado do sobrenadante com auxílio de um sistema de filtração a vácuo e na sequência seco em estufa a 70°C. O surfactante (*template*), que dá forma aos poros, foi extraído com uma mistura de etanol/água 1:1, utilizando um sistema soxhlet por 72 horas. Em seguida, o material foi seco em estufa a 50°C.

Essa reação produz cerca de um grama de sílica organofuncionalizada, denominada Si-Cl.

4.4 Modificação química da superfície do material

A reação de modificação do material foi realizada da seguinte forma: em um balão de fundo redondo de duas bocas foram adicionados 20 mL de DMF, 0,3359 g de Purpald e 0,5 mL de trietilamina. A mistura foi agitada e mantida sob aquecimento a 150°C com auxílio de uma manta aquecedora em um sistema de refluxo. Uma alíquota de 0,6 g da sílica clorada, previamente ativada em estufa a vácuo a 100° C por seis horas, sob pressão de -250 mmHg, foi adicionada ao balão de reação sob atmosfera de nitrogênio, com aquecimento e agitação mantidos por 72 horas. Encerrada essa etapa, o material foi filtrado em sistema de filtração a vácuo e lavado três vezes com DMF a 100°C por 30 min, com o objetivo de remover o excesso de ligante que pudesse não ter sido ancorado na superfície do material. Por fim, a

remoção do DMF foi realizada lavando-se o material em sistema soxhlet, empregando uma mistura de etanol/água 1:1 como solvente. O material resultante foi denominado (Si–Pu).

4.5 Caracterização do material

A sílica modificada foi caracterizada pelas técnicas descritas a seguir:

4.5.1 *Análise Elementar*

Realizou-se a análise elementar com o objetivo de determinar a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes na composição da sílica modificada Si-Pu. A leitura foi realizada utilizando analisador elementar Thermo Finnigan Flash 1112 Series, empregando uma massa de 2,0 mg de material.

A quantidade de ligante ancorado na sílica foi determinado a partir do valor de porcentagem obtido para o nitrogênio, pois os demais elementos carbono e hidrogênio também são constituintes encontrados na sílica organofuncionalizada com agente sililante.

4.5.2 *Espectroscopia na região do infravermelho*

A técnica de espectroscopia na região de infravermelho foi utilizada com o objetivo de identificar os grupos funcionais característicos do material em cada etapa da síntese. As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro de infravermelho FTIR, Nicolet Nexus 670 (Thermo, EUA), operando no modo de transmissão. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente em pastilha de KBr contendo 2,0 mg de amostra e 200 mg de KBr prensadas a 2 ton cm^{-2} . Os espectros foram adquiridos com resolução de 4 cm^{-1} e 200 varreduras.

O material calcinado a fim de comparação, foi calcinado a 600°C por seis horas, a fim de eliminar toda a matéria orgânica presente no material.

4.5.3 *Análise de área superficial pelas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio*

A área superficial, volume de poros e distribuição de diâmetro de poros foram determinados por adsorção de N₂ a 77K pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), utilizando o equipamento Micromeritics ASAP2010 (Micromeritics Instrument Corporation) e a distribuição de diâmetro de poros foi calculada pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). As medidas foram realizadas utilizando aproximadamente 0,5 g de amostra previamente tratada a 70°C sob vácuo de -250 mmHg por 24 horas, em estufa a vácuo, para remoção de água e gases presentes no material.

O material calcinado a fim de comparação, foi calcinado a 600°C por seis horas, a fim de eliminar toda a matéria orgânica presente no material.

4.5.4 *Microscopia Eletrônica de varredura*

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para obter informações sobre a morfologia do material como textura e formato das partículas. As imagens foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico modelo FEI Quanta 200 com detector de elétrons secundários, do centro de microscopia eletrônica do IBB-UNESP. A microscopia foi realizada utilizando recobrimento do material com filme de ouro.

4.5.5 *Espectrometria de energia dispersiva de raios X*

Os espectros de energia dispersiva de raios X foram obtidos em conjunto com o MEV, utilizando o acessório EDS (Oxford, INCA, 250P20). Para realizar essa análise o material foi prensado a 2 ton cm⁻² com auxílio de uma prensa hidráulica, visando o aumento da concentração dos elementos estudados. As pastilhas foram fixadas no porta amostra com fita de carbono e analisadas sem recobrimento de ouro.

4.5.6 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C

Espectros de RMN de alta resolução em estado sólido foram obtidos num espectrômetro Agilent DD2 em um campo magnético de 5.9 Tesla. As amostras foram empacotadas em rotores de zircônia de 4 mm de diâmetro. Os experimentos de ^{13}C foram realizados na condição de rotação em ângulo mágico (MAS) com frequência de 5 kHz, utilizando a técnica de polarização cruzada (CP) $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$. Para cada espectro foram coletados a ordem de 20000 sinais com tempo de espera de 5 s. O desvio químico de ^{13}C foi referenciado com relação ao tetrametilsilano (TMS), usando uma amostra sólida de adamantano como padrão secundário, cuja ressonância de CH_2 é observada em 38.6 ppm/TMS.

Nos experimentos de ^{29}Si foi usada a sequencia de eco de Hahn $\pi/2\text{-}T_r\text{-}\pi$ com pulso de $\pi/2$ de $7.5\mu\text{s}$, $T_r = 200\mu\text{s}$ (um período de rotação), tempo de espera de 30s e 14800 aquisições.

4.5.7 Determinação do pH_{PZC} (pH no ponto de carga zero)

A fim de se obter mais informações sobre a superfície do material, um experimento para investigação do ponto de carga zero (PZC) foi realizado. Alíquotas de 20,0 mg de material foram agitadas com 10,0 mL de solução em diferentes valores de pH (1 – 12) por 24 horas. Após esse período, deixou-se o material decantar e em seguida o pH de cada solução foi medido novamente. O pH pzc é determinado quando o $\text{PH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ (TAN et al., 2008). O pH das soluções foi ajustado utilizando soluções diluídas de HCl e de NaOH.

4.6 Caracterização quanto às propriedades adsorptivas do material

A fim de elucidar as propriedades adsorptivas do material, foram investigados parâmetros importantes como efeito do pH, equilíbrio cinético e a capacidade máxima de adsorção em meio aquoso para cada cátion metálico investigado. Essas informações permitem estimar o tipo de interação que ocorre entre a fase sólida e a líquida no equilíbrio.

Todos os experimentos foram realizados pesando aproximadamente 10 mg do material o qual foi misturado e agitado com 2,0 mL de cada solução contendo os íons metálicos em questão, sob condições controladas. Em seguida a mistura foi filtrada e o sobrenadante coletado para posterior análise utilizando Espectrometria de Absorção Atômica em chama (FAAS) ou Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de hidretos (HG AAS). A capacidade de adsorção para cada condição foi obtida comparando o conteúdo de metal em solução antes e depois de cada experimento.

4.6.1 Experimentos de sorção/pH

As isotermas de sorção em função do pH foram construídas a partir de experimentos em batelada de solução individual de Cu(II) (50 mg L⁻¹), Cd(II) (10 mg L⁻¹), As(III) (1,0 mg L⁻¹) e As(V) (1,0 mg L⁻¹) e agitados por 60 minutos. A faixa de pH estudado foi de 2 - 6, para os íons Cu(II) e Cd(II) e 2 - 12 para os íons As(III) e As(V). O pH de cada solução foi ajustado utilizando soluções diluídas de HCl e NaOH. As misturas foram agitadas utilizando um homogeneizador de soluções (JORGETTO et al., 2015).

4.6.2 Experimentos de sorção/tempo de equilíbrio

Semelhantemente ao estudo de sorção em função do pH da solução, o estudo cinético foi realizado em batelada, no qual o material adsorvente foi agitado, utilizando as condições ótimas obtidas no experimento descrito na seção anterior, por diferentes períodos (1 a 240 min), conforme mostra a Tabela 1. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente.

Tabela 1. Condições empregadas para experimento de sorção em função do tempo.

Metal	Concentração (mg L ⁻¹)	pH
Cu(II)	50	6,0
Cd(II)	10	6,0
As(III)	1,0	3,0
As(V)	1,0	12

Fonte: Próprio autor

A capacidade de adsorção para cada condição foi obtida por comparação do teor de metal na solução antes e após cada experimento. A Equação 1 foi utilizada para calcular a quantidade de íons metálicos retidos por grama do material (N_f).

$$N_f = \frac{n_i - n_s}{m_{(Si-Pu)}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde n_i é a quantidade de íons metálicos (mmol) na solução inicial, n_s é a quantidade de íons metálicos (mmol) no sobrenadante recolhido e m é a massa de material adsorvente utilizado (SILVA et al., 2014).

4.6.3 Experimentos de sorção/capacidade máxima de sorção

As isotermas de sorção para determinação da capacidade máxima do material para os íons estudados foram construídas a partir de experimentos em batelada, utilizando os parâmetros ótimos obtidos nos experimentos de sorção/pH e sorção/tempo de equilíbrio, como mostra a Tabela 2 (WONDRACEK et al., 2016).

Tabela 2. Condições empregadas para experimento de capacidade máxima.

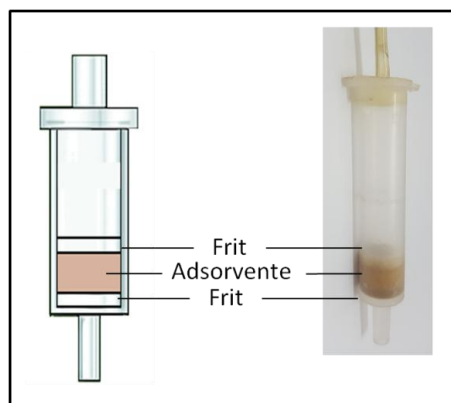
Metal	Faixa de Concentração	pH	Tempo de contato (min)
Cu(II)	1 a 400 mg L ⁻¹	6,0	120
Cd(II)	1 a 400 mg L ⁻¹	6,0	120
As(III)	0,25 a 25 mg L ⁻¹	3,0	120
As(V)	0,25 a 25 mg L ⁻¹	12	30

Fonte: Próprio autor.

4.7 Pré-concentração em fluxo de íons metálicos por SPE empregando Si-Pu como suporte sólido.

Para realização dos experimentos em fluxo utilizou-se um cartucho comercial de SPE com 9,5 mm de diâmetro interno. A coluna de SPE foi preenchida com o adsorvente produzido (Si-Pu) e acomodado entre dois *frits* com porosidade de 20 µm, sob pressão, como mostra a Figura 4.

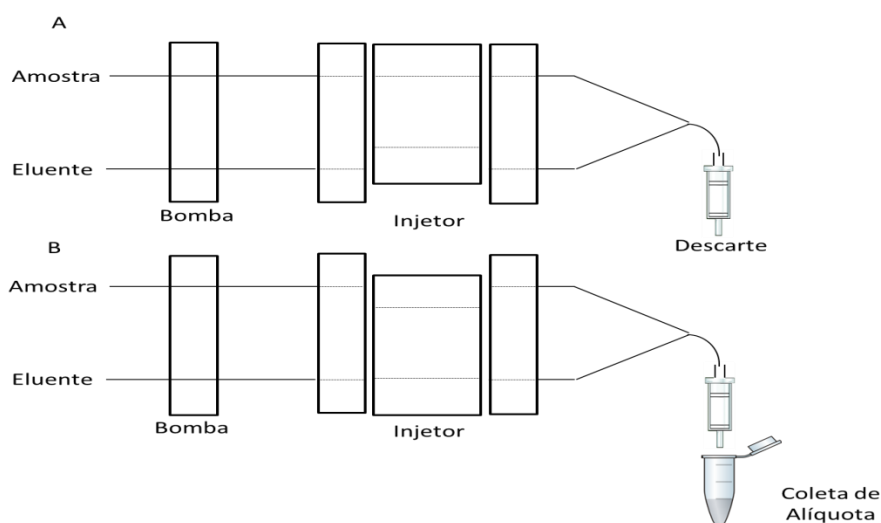
Figura 4 – Esquema gráfico de um cartucho de SPE e foto do cartucho montado.



Fonte: próprio autor.

Alíquotas de 25 mL de amostra tamponada foram percoladas através da coluna com vazão de $5,0 \text{ mL min}^{-1}$. Para cada metal, uma minicoluna foi empregada e as massas de adsorvente utilizadas foram: de 50 mg para Cu(II) e As(V) e 100 mg para Cd(II). Os íons metálicos adsorvidos na coluna foram eluídos com 1,0 mL de eluente. A concentração dos íons metálicos nesse eluato foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica (FAAS) para Cu(II) e Cd(II) e geração de hidreto acoplada à espectrometria de absorção atômica (HG AAS) para determinação de As(V) e As(III). A representação gráfica do sistema em fluxo (*off-line*) desenvolvido para pré-concentração dos íons estudados se encontram ilustrados na Figura 5.

Figura 5. Representação esquemática do sistema de pré-concentração (a) etapa de pré-concentração (b) etapa de eluição.



Fonte: próprio autor

4.7.1 *Otimização do eluente para dessorção do Cu(II), Cd(II) e As(V) no sistema de pré concentração em fluxo*

Para realizar esse estudo, alguns parâmetros foram fixados, como volume da amostra (25 mL), concentração do analito (0,1 mg L⁻¹), pH da amostra (6,0) e concentração do tampão tris/HCl (0,01). A amostra foi percolada a uma vazão de 2,0 mL min⁻¹ e a massa do material (Si–Pu), utilizada no cartucho de SPE, foi 50 mg. Encerrada essa etapa, 1,0 mL do eluente com concentração de 1,0 mol L⁻¹ foi percolado pela coluna, a fim de remover o analito. Os eluentes estudados foram: ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido acético e uma solução mista de HCl (1,0 mol L⁻¹) e tiouréia (0,2 mol L⁻¹).

Semelhante ao estudo do Cu(II) realizou-se o estudo com os mesmos parâmetros com exceção do pH da amostra (8,0) e a massa da coluna que foi de 100 mg.

Para eluição do As(V) os mesmo parâmetros de fluxo foram utilizados. Não foi utilizado tampão para estabilizar o pH. O tipo de eluente empregado foi HCl (1,0 mol L⁻¹), pois a etapa de geração de hidreto é realizada em meio de HCl. Os estudos seguintes foram realizados utilizando o HCl como eluente e a massa de material foi 50 mg.

4.8 Coleta de amostra

O método foi aplicado em quatro diferentes amostras de água: torneira, mineral, água de poço e água do Rio Dourados. A amostra de água de torneira foi coletada em uma residência situada na cidade de Dourados – MS. A amostra de água mineral foi adquirida em um mercado, da mesma cidade. A amostra de água de poço foi coletada em poço semi-artesiano residencial com profundidade aproximada de 40 metros, conforme informação do proprietário. A amostra de água de rio, utilizada para o abastecimento de água da cidade de Dourados, foi coletada na superfície do Rio Dourados em balde de aço inoxidável, em um ponto distante aproximadamente 25 km do centro desta cidade.

Todas as amostras foram transferidas para frascos de polietileno de alta densidade Nalgene, previamente descontaminados em banho de ácido nítrico 10 % (v v⁻¹) e acondicionadas em caixas isotérmicas até o laboratório. As amostras foram

filtradas através de uma membrana milipore com porosidade média de 0,45 μm e, em seguida, foram acidificadas com ácido nítrico ($\text{pH} < 2$) e armazenadas a 4°C em um refrigerador até o momento da análise. As amostras de água mineral foram adquiridas de um mercado na cidade de Dourados-MS, a água de torneira foi coletada em uma residência localizada na cidade de Dourados. As amostras de água de poço foram coletadas de um poço semi artesiano de aproximadamente 40 m de profundidade, conforme as informações fornecidas pelo proprietário, localizado em uma residência no perímetro urbano da cidade de Dourados. Amostras de água do rio Piracicaba, rio Tietê e do rio Dourados foram coletadas em diferentes pontos dos respectivos rios. Testes de adição e recuperação foram realizados usando essas amostras.

4.9 Estudo de interferência de íons coexistentes

Considerando que amostras de águas naturais apresentam diversos íons dissolvidos em diferentes concentrações, realizou-se um estudo a fim de avaliar a seletividade do material na presença de outros íons comuns a esse tipo de amostra.

Os íons investigados foram o Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+3} , Ba^{+2} , SO_4^{-2} , H_2PO_4^- , Cl^- e o efeito desses íons na pré-concentração de Cu(II) foi investigado utilizando soluções binárias contendo o analito ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) e o íon interferente, com concentrações elevadas (1:10 – 1:1500), utilizando os parâmetros otimizados para cada método. A possível interferência desses íons frente à resposta analítica foi avaliado comparando o sinal analítico da solução contendo apenas Cu(II) e o sinal analítico da solução contendo uma mistura do analito e o íon interferente.

Esse mesmo estudo foi realizado na pré-concentração do Cd(II) alterando a concentração do analito ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e dos possíveis íons interferentes (1:5 - 1:500). No estudo do As(V) a concentração do analito foi de $1,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e a concentração dos íons interferentes variou de $1,0 - 80 \text{ mg L}^{-1}$. No estudo para As (total) foi utilizado a mesma concentração do analito ($1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e a concentração dos íons interferentes variou de $25 - 80 \text{ mg L}^{-1}$.

Considerando que a espécie As(V) se apresenta na forma de oxiânions o íon carbonato foi adicionado nesse estudo no sistema de pré-concentração que envolve essa espécie.

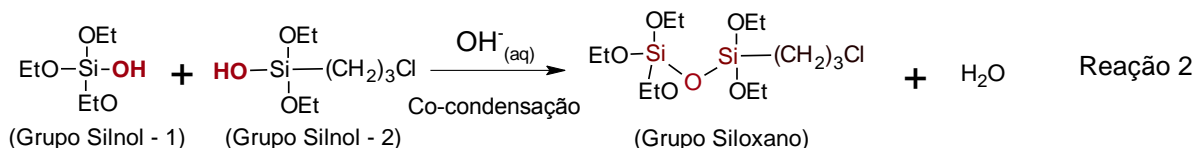
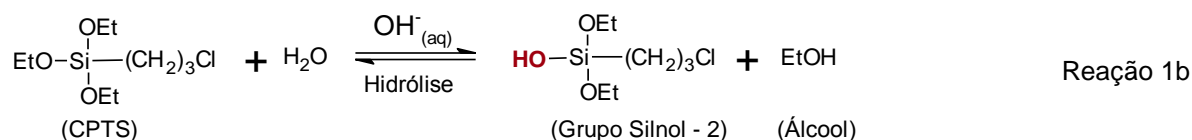
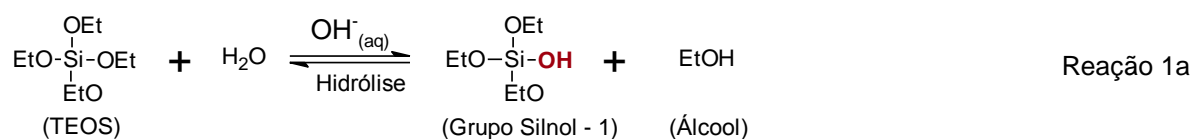
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese de sílica mesoporosa pelo método de co-condensação

A primeira etapa de síntese foi realizada pelo do método de co-condensação, que ocorre quando grupos funcionais orgânicos são inseridos juntamente com a fonte de sílica em uma síntese direta. Este procedimento visa reduzir o tempo de síntese, o consumo de reagentes e a geração de resíduos.

A co-condensação acontece em duas etapas, a primeira delas consiste na hidrólise dos grupos alcóxidos presentes tanto no precursor de sílica (TEOS) como no agente sililante (CPTS), formando grupos silanóis nas duas estruturas, como mostra as Reações 1a, 1b e 2 ilustradas na Figura 6.

Figura 6. Esquema reacional da síntese de sílica pelo método de co-condensação



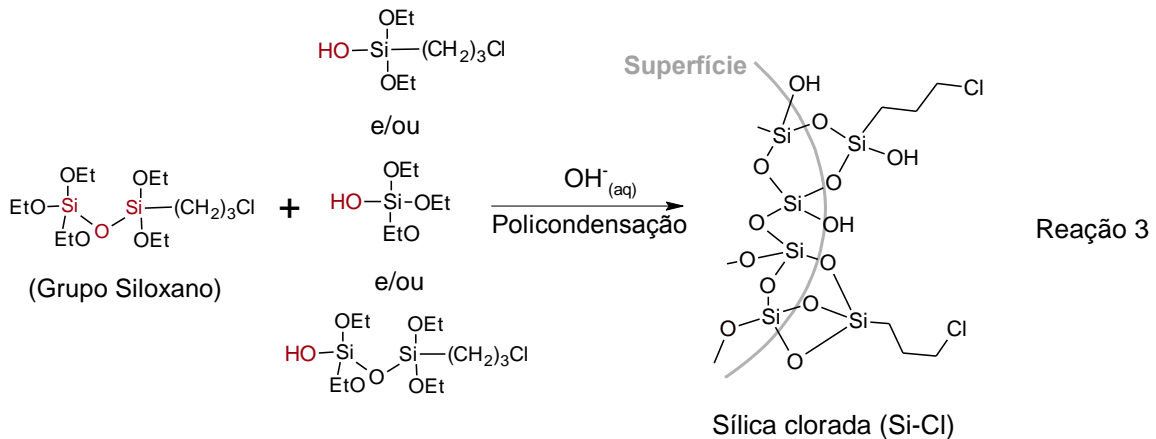
Fonte: próprio autor.

Na segunda etapa ocorre a co-condensação dos grupos silanóis oriundos das duas moléculas, produzindo grupos siloxanos ligados a uma cadeia carbônica proveniente do agente sililante (CPTS), como ilustra a Reação 2.

Posteriormente, começa a ocorrer a policondensação entre os grupos siloxanos e os grupos silanóis formados na primeira etapa e com outros grupos

siloxanos que possuem grupos alcóxidos hidrolisados, resultando assim, nas estruturas poliméricas que originam a sílica organofuncionalizada, como mostra a Reação 3 na Figura 7.

Figura 7. Reação em cadeia originando o material organofuncionalizado.



Fonte: próprio autor.

5.2 Modificação química da superfície do material

A sílica organofuncionalizada formada nessa síntese, utilizando o CPTS como agente sililante, foi denominada de sílica clorada devido ao átomo de cloro presente no extremo da cadeia carbônica desse organosilano.

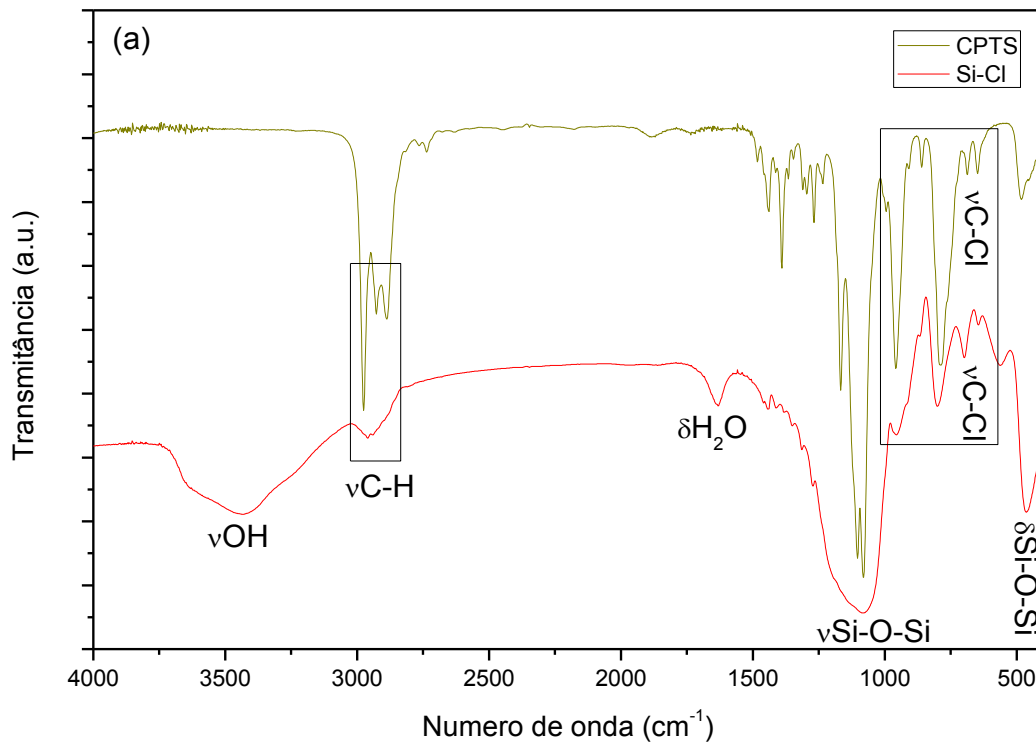
Esse material ainda pode ser quimicamente modificado, substituindo o átomo de cloro presente no extremo da molécula do agente sililante, ancorado na sílica, pela molécula do ligante 4-Amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol (purpald), por meio de uma reação de substituição nucleofílica de segunda ordem (SN_2), ilustrada na reação 4 (Figura 8).

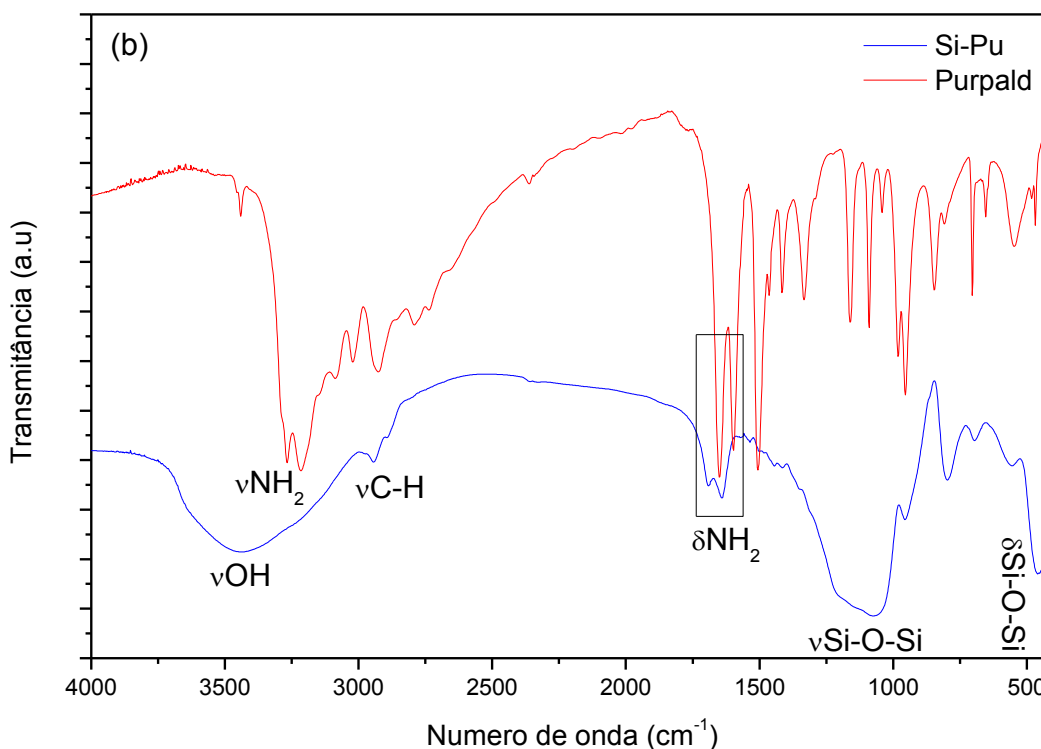
considerando os seis átomos de N que constituem o ligante. Esse resultado indica que nem todas as moléculas de CPTS ficaram disponíveis para reagir com o agente quelante.

5.3.2 Análise de Infravermelho

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada para verificar os grupos funcionais presentes no material produzido, durante as duas etapas de síntese. A fim de facilitar a visualização das bandas referentes aos grupos funcionais nos materiais produzidos os espectros de infravermelho foram agrupados dois a dois da seguinte maneira: espectro do agente sililante (CPTS) junto com o da sílica clorada Si-Cl e o do ligante puro juntamente com o material modificado Si-Pu. Por último são apresentados os espectros da sílica calcinada, da sílica clorada e o da sílica modificada. (Figura 9).

Figura 9 - Espectro de infravermelho da sílica clorada (Si-Cl) e do agente sililante utilizado (CPTS) (a), do ligante empregado (purpald) e da sílica após reação de modificação com o ligante (Si-Pu) (b).





Fonte: próprio autor.

A intensa banda observada na região de 3400 cm^{-1} é correspondente ao estiramento de ligação O–H, proveniente dos grupos silanóis Si–O–H e da água adsorvida na sílica HO–H (ADAM; OSMAN; HELLO, 2009; EVANGELISTA et al., 2007). Também é possível verificar outras bandas comuns atribuídas a sílica, como a banda muito intensa em torno de 1100 cm^{-1} relativa aos estiramentos $\nu\text{Si-O-Si}$ e as bandas em 805 e 457 cm^{-1} correspondentes ao dobramento das ligações $\delta\text{Si-O-Si}$ (GUITON; PANTANO, 1993). Comparando o espectro de infravermelho do agente sililante com o espectro da sílica produzida (Si–Cl) (Figura 9), é possível perceber três bandas características oriundas da moléculas de CPTS, uma em 2950 cm^{-1} relacionada a vibração de estiramento das ligações C–H, outra em 645 cm^{-1} atribuído a ligação de Si–CH₂ e ainda outra em 698 cm^{-1} atribuída a ligação C–Cl (ADAM; OSMAN; HELLO, 2009). Esses resultados indicam que a reação de organofuncionalização entre a sílica e o agente sililante de fato ocorreu.

O espectro do material modificado (Si–Pu) apresentou duas diferenças significativas quando comparado ao da sílica clorada (Si–Cl) (Figura 9). A primeira consiste em um aumento na absorvância na região de $1635\text{--}1643\text{ cm}^{-1}$, indicando que a reação de modificação realmente ocorreu, pois é possível observar

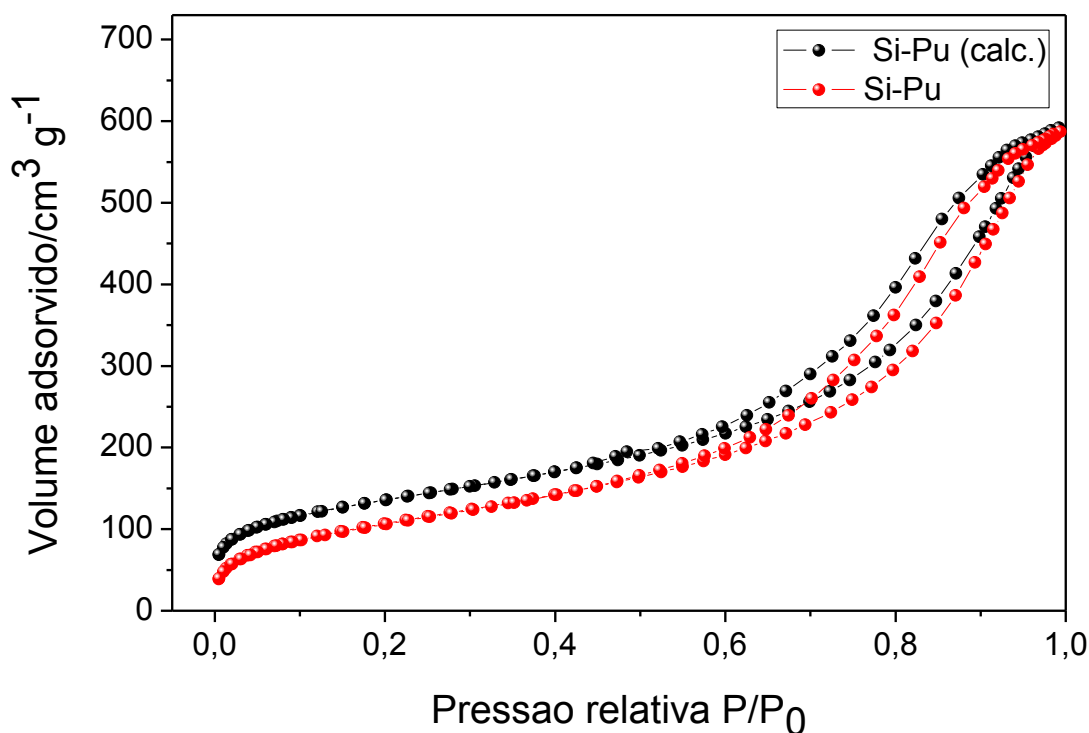
claramente uma mudança de intensidade e no perfil de absorvância, uma vez que essa não corresponde somente a vibrações de deformação angular da água (H₂O) (MENDES et al., 2013), mas também da deformação angular simétrica de N–H (DOBROWOLSKI et al., 2013) oriundo do ligante. Portanto, é possível concluir que a molécula do ligante ficou ancorada na superfície do material. A outra diferença está relacionada ao desaparecimento da banda em 645 cm⁻¹, atribuída a ligação C–Cl, indicando que ocorreu a reação entre o material (Si-Cl) e o ligante. A banda forte de estiramento de grupos N–H normalmente localizada na região de ~3300-3500 cm⁻¹ não pode ser observada por estar sobreposta a banda larga de estiramento dos grupos O–H presentes na sílica (DOBROWOLSKI et al., 2013; HUANG et al., 2011).

5.3.3 *Análise de área superficial específica calculada pelo método BET*

A adsorção gasosa é uma técnica muito importante para a caracterização das propriedades texturais das amostras. Ela traz algumas informações, como área superficial, volume de poros e distribuição de diâmetro médio de poros.

A Figura 10 ilustra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para sílica organofuncionalizada (Si-Pu) e desse mesmo material após sua calcinação, denominado de Si-Pu_(calc.).

Figura 10 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ da sílica modificada (Si-Pu) e desse material após sua calcinação (Si-Pu_(calc.)).



Fonte: próprio autor

Como pode ser observado na Figura 10, tanto o material calcinado quanto o não calcinado apresentaram isotermas do tipo IV e histerese do tipo HI. Segundo classificação da IUPAC (SING, 1985) essas características estão relacionados a materiais mesoporosos com poros em forma de cilindro. Observando as isotermas de adsorção de nitrogênio, também é possível observar que as isotermas do material modificado não calcinado (Si-Pu) apresentaram menor volume de N₂ adsorvido, para todas as pressões relativas, quando comparado com as isotermas do material calcinado (Si-Pu_(calc.)). Essa diferença evidencia a organofuncionalização da estrutura da sílica, pois reduziu o volume de poros, uma vez que as moléculas orgânicas que antes ocupavam os poros do material foram eliminadas após a calcinação (PÉREZ-QUINTANILLA et al., 2009).

Os valores da área superficial obtidos por meio do método BET, distribuição de diâmetro de poros pelo método BJH e o volume de poros da sílica modificada com o agente quelante, antes da calcinação (Si-Pu) e após a calcinação (Si-Pu_(calc.)), estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados de adsorção de N₂ do material antes e após sua calcinação.

Amostra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	D _{BJH} (nm)	V (cm ³ g ⁻¹)
Si-Pu (calcinação)	489,24 ± 1,12	7,1	0,893648
Si-Pu	369,84 ± 1,15	7,1	0,855938

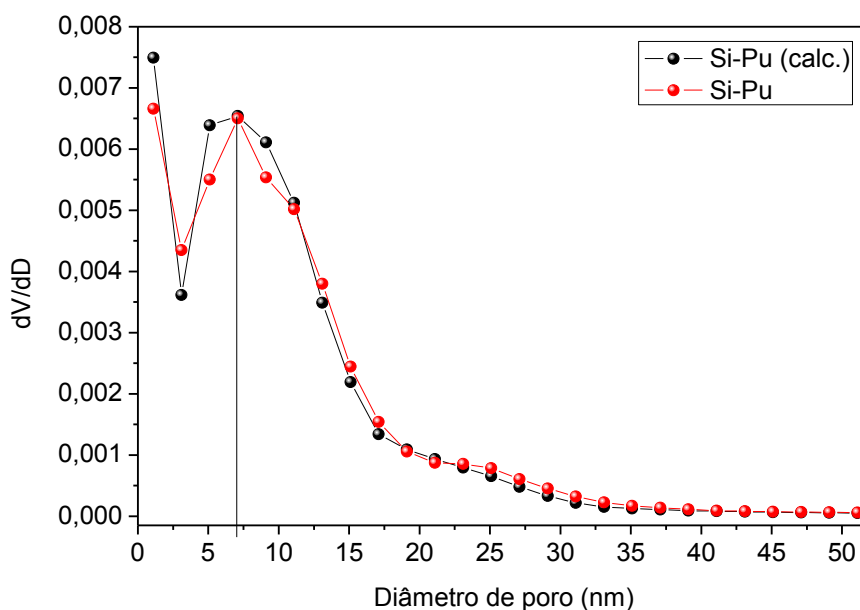
S_{BET} = Área superficial específica calculada pelo método BET, D_{BJH} = Diâmetro de poros calculado pelo método BJH; V = Volume de poros.

Fonte: próprio autor

Os resultados apresentados demonstram que os valores de área da sílica calcinada são significativamente superiores aos da sílica modificada. Esse comportamento é esperado pois as moléculas orgânicas ancoradas sobre a superfície foram eliminadas após o processo de calcinação, logo, um aumento da área e do volume de poros é esperada após esse tratamento (SHARMA et al., 2012). Ainda é possível perceber que a distribuição de diâmetros de poros não foi alterada após a modificação do material, permanecendo na faixa de 7,1 nm. Esse resultado indica que a quantidade de ligante ancorado na superfície da sílica não foi suficiente para diminuir os diâmetros dos poros significativamente, no entanto isso pode ser considerado favorável, pois os poros ficam mais acessíveis aos íons metálicos em um processo de adsorção.

A distribuição de tamanhos de poro é um parâmetro importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionado à área total do sólido. A Figura 11 apresenta os gráficos de distribuição de diâmetros de poros obtidos por meio do método BJH para o material organofuncionalizado e após sua calcinação.

Figura 11 - Distribuição de diâmetro de poros da sílica Si-Pu e do mesmo material após o processo de calcinação Si-Pu (calc.).



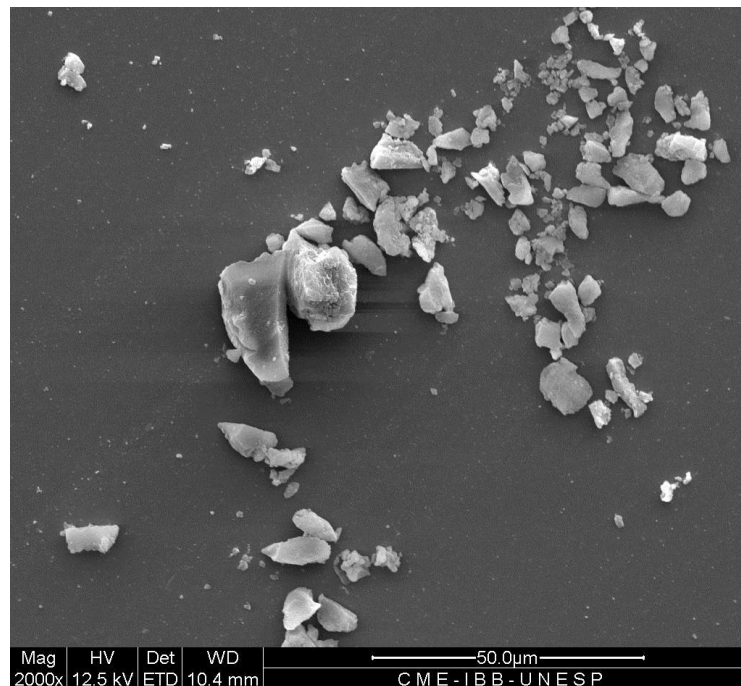
Fonte: Próprio autor

Os resultados demonstraram que o novo material produzido pelo método de co-condensação utilizando hidróxido de amônio como catalisador, apresenta duas diferenças quando comparado com a sílica SBA-15 clássica. A primeira diferença consiste na ampla faixa de distribuição de diâmetro de poros, de 3,0 à 15 nm, característica de material com arranjo estrutural menos ordenado, enquanto a SBA-15 apresenta uma faixa bastante estreita. É possível perceber um leve estreitamento na distribuição de diâmetro de poro na faixa de 5,1 à 9,1nm na sílica organofuncionalizada, indicativo da presença de ligante na estrutura dos poros. A segunda diferença consiste no valor obtido de diâmetro de poro, pois esse material, mesmo estando organofuncionalizado, obteve diâmetro médio de poros de 7,1 nm, enquanto que a sílica SBA-15, não funcionalizada, relatada na literatura, possui diâmetro de poros na faixa de 6,4 nm (SOUZA et al., 2014; JIN; WANG; CUI, 2008; SHENG et al., 2014).

5.3.4 Microscopia Eletrônica

Técnicas de microscopia eletrônica são ferramentas ideais para a investigação da morfologia superficial, como textura, tamanho e formato das partículas. A Figura 12 mostra a imagem da sílica organofuncionalizada (Si-Pu) obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). É possível verificar nessa imagem que o material não apresenta uma regularidade quanto ao diâmetro das partículas, ou seja, apresenta uma distribuição de tamanho de partículas. Além disso, elas não apresentam uma forma predominante, possuindo uma superfície irregular e amorfa.

Figura 12 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da sílica denominada Si-Pu.



Fonte: Próprio autor

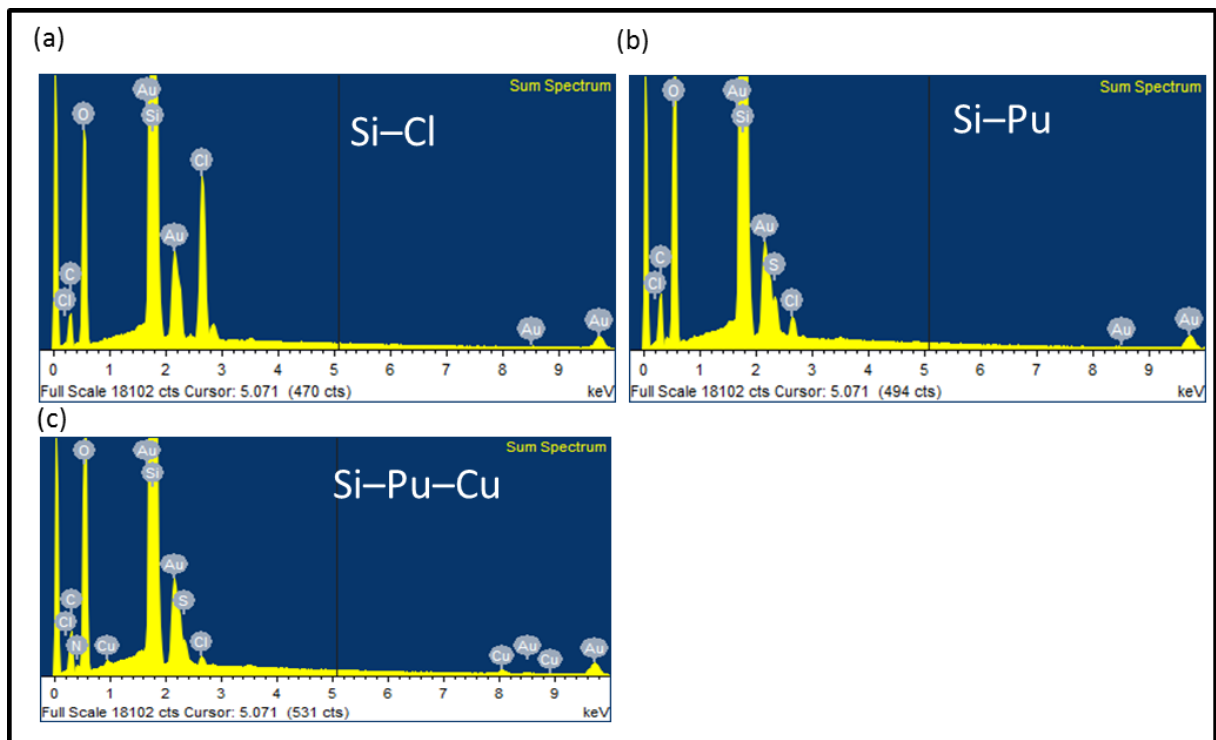
A energia dispersiva de raios X (EDX) ou espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é uma ferramenta essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais, pois quando o feixe de elétrons incide sobre a superfície de um material, os elétrons mais internos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem, liberam a energia adquirida, a qual é emitida em comprimento de onda característico do elemento no

espectro de raios X. Um detector mede a energia associada a essa transição eletrônica e, como os níveis de energia de um determinado átomo são característico para cada elemento, é possível determinar quais os elementos químicos estão presentes na amostra em questão. O uso em conjunto do EDS com o MEV é de grande importância na caracterização de materiais pois permite a identificação imediata dos elementos químicos e ainda o mapeamento da distribuição de elementos químicos na amostra, gerando mapas composicionais dos elementos químicos desejados.

Cada material foi analisado em triplicata por meio da leitura de três pastilhas diferentes da mesma amostra. As pastilhas foram produzidas compactando o material em uma prensa hidráulica.

A Figura 13 agrupa os espectros de EDS da sílica clorada (Si-Cl), após sua síntese, da sílica já modificada com ligante (Si-Pu) e desse material após o processo de adsorção com íons cobre, denominado Si-Pu-Cu.

Figura 13 - Espectro de EDX da Sílica clorada (SI-Cl) da sílica modificada com o ligante (Si-Pu) e da sílica modificada após o processo de adsorção com uma solução de Cu(II) (Si-Pu-Cu).



Fonte: próprio autor

Comparando os três espectros pode-se perceber algumas diferenças entre eles. No primeiro espectro é possível visualizar os elementos comuns de uma sílica organofuncionalizada com agente sililante (CPTS), como o silício e o oxigênio, presentes na matriz inorgânica da sílica. Além desses, também é possível verificar a presença de carbono e cloro, oriundos da parte orgânica ancorada na sílica. No espectro referente a sílica modificada com purpald, podemos distinguir duas diferenças importantes, uma quanto a diminuição acentuada do pico referente ao cloro e outra quanto ao surgimento de um pico relativo ao enxofre. Esse resultado indica que o cloro presente na extremidade da cadeia carbônica foi eficientemente substituído pelo ligante. Os demais elementos permaneceram inalterados. No terceiro espectro é possível observar apenas uma diferença em comparação ao segundo, que é o surgimento do pico relativo ao cobre, indicando que o elemento foi adsorvido pelo material após contato com a solução de cobre.

Ainda é possível verificar relativa abundância do elemento ouro, fenômeno que ocorre devido a contaminação desse elemento no interior da câmara de vácuo do MEV pois o ouro é utilizado no processo de metalização das amostras, muitas vezes necessário para realização das análises de MEV.

A Tabela 4 mostra, os resultados em % de massa de cada elemento obtidos pela técnica de EDS, os quais reforçam o que foi discutido anteriormente, ou seja, a presença de cloro na sílica organofuncionalizada indica que ocorreu a reação de organofuncionalização. A diminuição na porcentagem de cloro e o aumento da porcentagem de enxofre, após a reação de substituição, mostra que a reação final de modificação do material foi bem sucedida. E por fim, a presença de cobre indica a adsorção deste elemento pelo material, que pode então vir a ser utilizado como adsorvente em extração de fase sólida.

Tabela 4 - Porcentagem em massa do EDS.

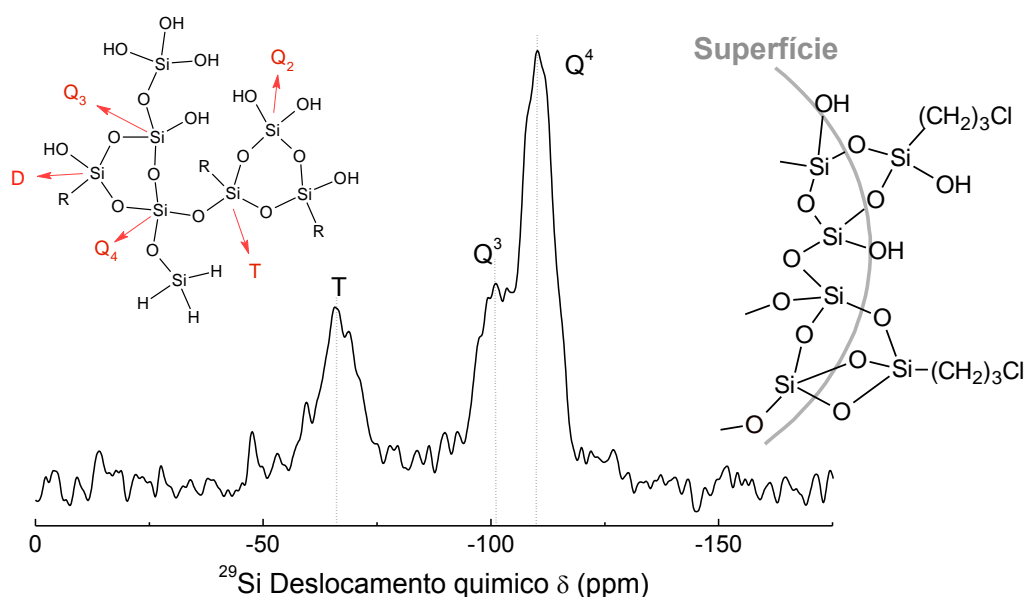
Material	(%) em massa					
	Carbono	Oxigênio	Silício	Cloro	Enxofre	Cobre
Si-Cl	19,44	37,02	36,50	6,20	-----	-----
Si-Pu	21,44	40,37	35,49	0,70	1,19	-----
Si-Pu-Cu	18,86	39,60	38,64	0,37	1,00	0,41

Fonte: próprio autor

5.3.5 Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{13}C .

O material também foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de ^{29}Si com a finalidade de comprovar a formação do material híbrido sílica/CPTS (Si-Cl). O espectro gerado por essa técnica está ilustrado na Figura 14.

Figura 14- Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si do material modificado (Si-Cl).

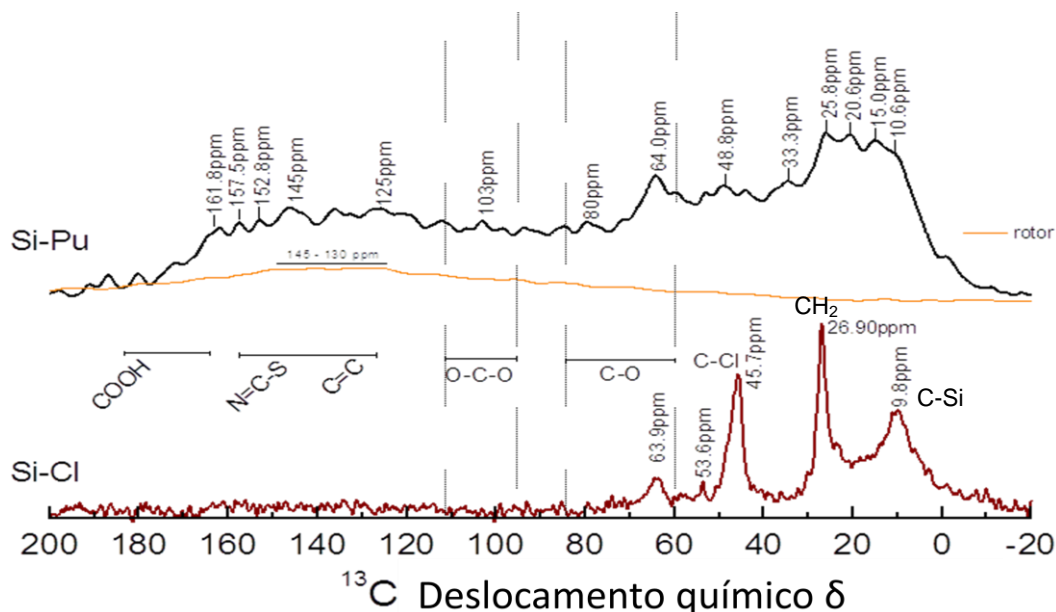


Fonte: próprio autor

No espectro de ^{29}Si -RMN se observa ressonâncias correspondentes a espécies SiO_4 do tipo Q^4 (53%), $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ tipo Q^3 (21%) e grupos $(\text{SiO})_3\text{Si-R}$ (26%), identificados como T^3 (EVANGELISTA et al., 2007; PÉREZ-ESTEVE et al., 2016; PÉREZ-QUINTANILLA et al., 2009; SINDORF; MACIEL, 1982). Este último grupo pode estar incluindo sítios do tipo T^2 $(\text{SiO})_2\text{Si-R(OH)}$ pouco resolvidos no espectro (SÁNCHEZ-VICENTE et al., 2014).

A sílica clorada (Si-Cl) e a modificada (Si-Pu) foram submetidas a análise por ressonância magnética nuclear de ^{13}C , com a finalidade de comprovar a formação do material híbrido sílica/CPTS por co-condensação e a modificação com o ligante de interesse (Purpald). Os espectros gerados por essa técnica estão ilustrados na Figura 15.

Figura 15 - Espectros de RMN de ^{13}C da sílica + 3-cloropropiltrietoxissilano (Si-Cl) e modificada com o ligante purpald (Si-Pu).



Fonte: próprio autor

Com os resultados ilustrados no gráfico, é possível comprovar a formação do material organo funcionalizado com agente sililante, pois o deslocamento químico em 9,8 ppm é característico de ligações do tipo Si–C. Já os deslocamentos em 45,7 e 53,6 ppm podem ser relacionados as ligações do tipo Si–Cl. A ressonância em torno de 26,9 ppm é característica de ligação CH₂ ou seja, todas as ligações que estão presentes na estrutura do agente sililante (CPTS).

No espectro da amostra Si-Pu as ligações N=C-S, oriundo da estrutura do ligante, são compatíveis com o espectro medido. A intensidade do pico referente as ligações C–Cl reduziu, no entanto, não podem ser excluídas, pois há linhas na região de 44 a 50ppm, o alargamento das linhas no espectro é grande e pode corresponder a CH₂. Os sinais entre 1,0 e 10ppm podem corresponder a Si–C. Entre 20 e 30ppm teria CH₂ e entre 30 e 40ppm SCH₂. O N=C-S estaria ao redor de 150ppm e N₂C=C ao redor de 170ppm.

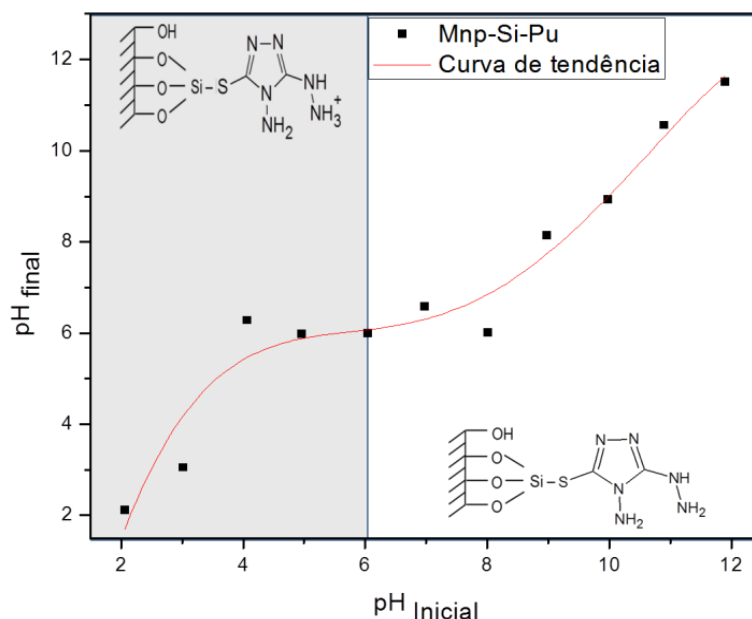
O traço laranja corresponde ao sinal de fundo de C¹³ do sistema porta-amostras vazio (sinal entre 145 e 130ppm). Na amostra Si-Pu, onde o sinal é um pouco mais fraco, esta linha de base pode distorcer um pouco o espectro, mas não há possibilidade de ser confundido com um sinal da amostra.

5.3.6 Determinação do pH_{PZC} (pH no ponto de carga zero)

Em uma suspensão, o balanço de cargas elétricas pode ser negativo, positivo ou nulo, dependendo do pH do meio. Quando o balanço é nulo temos o PZC (ponto de carga zero) e o pH nesse ponto é denominado de pH_{PZC} . O pH_{PZC} do adsorvente, permite prever a carga superficial predominante na superfície do material em diferentes condições, sendo positiva se $pH < pH_{PZC}$, ou negativa se $pH > pH_{PZC}$ (JORGETTO et al., 2014).

Em processos de extração em fase sólida de cátions metálicos, a adsorção pode ser prejudicada ou favorecida dependendo do pH do meio. De forma geral, se o pH do meio for menor que o pH_{PZC} ($pH < pH_{PZC}$) a adsorção é diminuída, pois haverá concorrência entre os íons positivos H^+ e os cátions metálicos (M^+) de interesse, podendo ainda haver forças de repulsão eletrostáticas entre a superfície protonada do material e os cátions metálicos. No entanto, se o pH do meio for igual ou levemente maior que o do pH_{PZC} ($pH =$ ou $> pH_{PZC}$) a adsorção é favorecida, pois haverá atração eletrostática entre a superfície do material, carregada negativamente, e os cátions metálicos positivos, conforme ilustra a Figura 16. No entanto, se o meio for fortemente alcalino, pode haver a formação de oxiânions, influenciando negativamente na adsorção devido à repulsão eletrostática entre a espécie metálica e o ligante. O pH_{PZC} desse material foi 6,17, ou seja, próximo do pH da água, o que é favorável em processo de extração em meio aquoso.

Figura 16 - Determinação do pH no ponto de carga zero e representação da distribuição de carga nos diferentes pHs.



Fonte: (WONDRACEK et al., 2016)

5.4 Caracterização quanto às propriedades adsorptivas do material

5.4.1 Experimentos de adsorção dos íons metálicos Cu(II), Cd(II) e As(V) em batelada

A fim de elucidar as propriedades adsorptivas do material Si-Pu, foram investigados parâmetros importantes, tais como efeito do pH, equilíbrio cinético e capacidade máxima de adsorção desse material para cada espécie metálica.

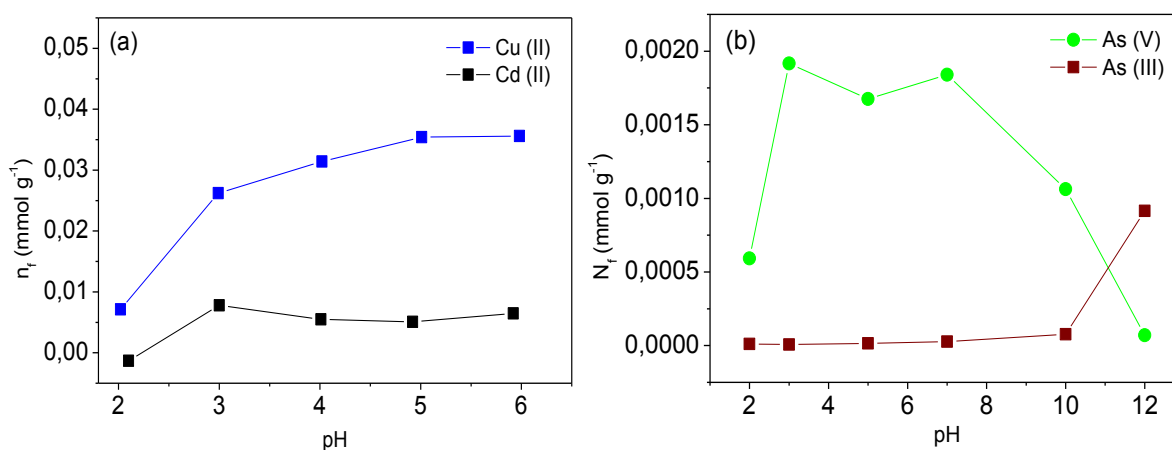
Todos os experimentos foram realizados com aproximadamente 20 mg de material adsorvente em contato com 1,8 mL das soluções de metal, sob condições controladas. Em seguida, o sobrenadante foi separado por centrifugação e recolhido para posterior análise em espectrômetro de absorção atômica operando com módulo chama (FAAS) para Cu(II) e Cd(II) e com gerador de hidretos acoplado ao espectrometro (HG-AAS) para As(III) e As(V). Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente de aproximadamente 25 ° C.

A capacidade de adsorção para cada condição foi obtida por comparação do teor de metal na solução antes e após cada experimento, calculada utilizando-se a Equação 1.

5.4.1.1 Otimização do pH

Como já discutido anteriormente, o pH da solução é um dos fatores que mais influenciam na adsorção de íons metálicos em processos de extração em fase sólida, pois a concentração da espécie H^+ afeta o equilíbrio da reação, devido à protonação dos sítios de adsorção. A influência do pH nos processos de adsorção do Cu(II), Cd(II), As(III) e As(V), foi investigada utilizando soluções aquosas com valores de pH variando de 2 à 6 para Cu(II) e Cd(II) e de 2 à 12 para As(III) e As(V) (Figura 17).

Figura 17 - Efeito do pH da solução na adsorção de íons metálicos na superfície do material Si-Pu. (a): Cu(II) e Cd(II); (b): As(V) e As(III).



Fonte: próprio autor.

A Figura 17(a) demonstra que a adsorção atinge o ponto máximo a partir do pH 5 para o íon cobre e 3 para o cádmio. Acima destes valores as capacidades de adsorção mantêm-se praticamente constantes, indicativo de que a espécie H^+ não exerce mais influência sobre o equilíbrio de adsorção dessas espécies. Abaixo de pH 3, os sítios de adsorção estão protonados devido à alta concentração de H^+ , reduzindo a capacidade de adsorção do material. Valores de pH maiores que 6 não

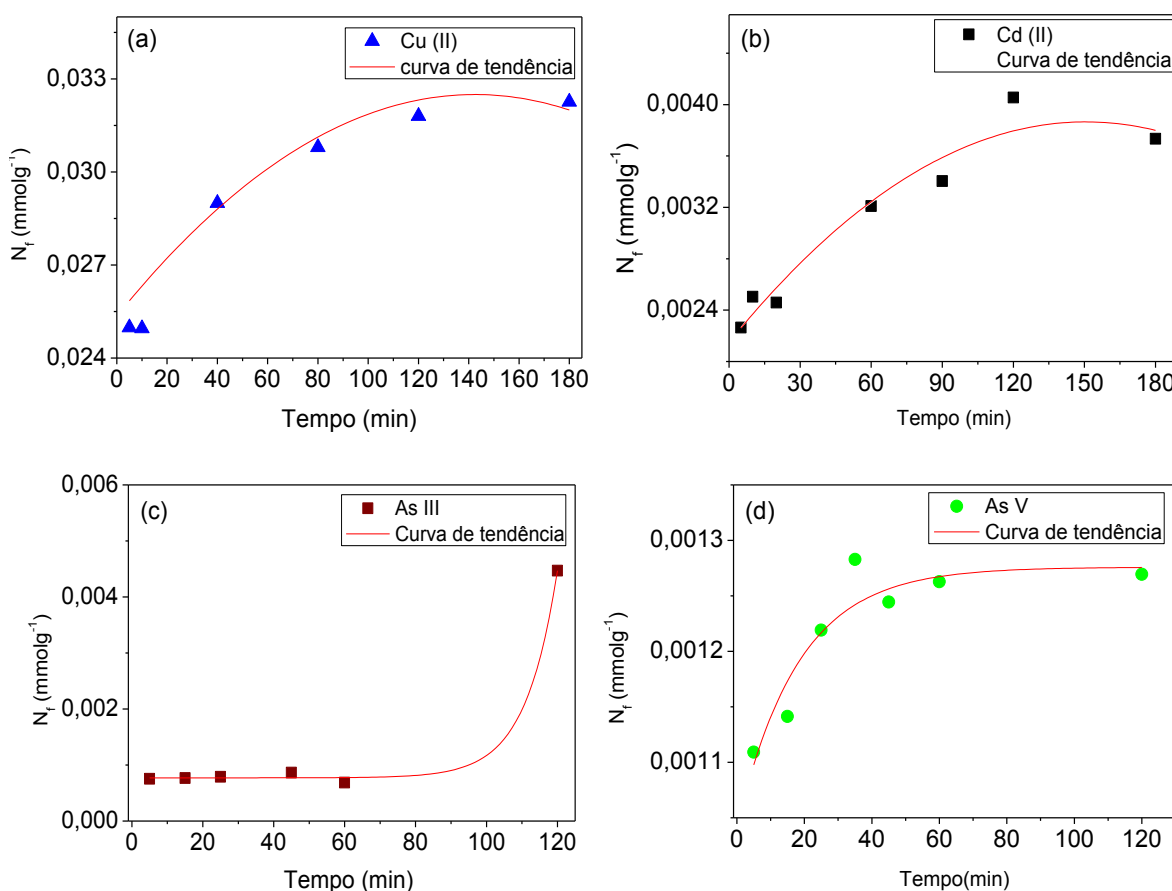
foram investigados nos estudos dos íons Cu(II) e Cd(II), pois os íons metálicos começam a precipitar na forma de hidróxidos, prejudicando a investigação.

A Figura 17 (b) ilustra os resultados da adsorção do As(V) e As (III) em função do pH. É possível verificar que esse material adsorveu As (V) a partir do pH três, se manteve relativamente constante até o pH 7 e então decresce gradualmente até ficar próximo de zero em pH 12. Esse fenômeno possivelmente ocorre pois o As(V) se apresenta na forma de oxianions (H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-}) em pH maiores que 2,3 (CHEN et al., 2009; ISSA et al., 2011) essas espécies podem ser atraídas pela presença de carga positiva na superfície do material nesse intervalo de pH, favorecendo o processo de adsorção. No intervalo de pH maior que 7 o material apresenta uma densidade de carga negativa, desfavorecendo o processo de adsorção de um oxianion como o As(V). O material não adsorveu a espécie As(III) em um amplo intervalo de pH (2 – 10) e apenas uma pequena fração é adsorvida em pH 12. Isso possivelmente ocorre pois o As(III) se apresenta de forma neutra (CHEN et al., 2009; ISSA et al., 2011) e, dessa maneira, não há interação com os componentes da sílica modificada nesse intervalo de pH. Sendo assim, quando empregado na SPE de arsênio, o material se mostrou seletivo a espécie As(V).

5.4.1.2 Estudo cinético da adsorção

A cinética de adsorção dos metais pelo novo material adsorvente foi investigada utilizando o pH ótimo de adsorção de cada metal. O perfil de sorção dos íons Cu(II), Cd(II), As(III) e As(V) foi avaliado em função do tempo no intervalo de 1 a 180 minutos, a fim de descobrir o tempo de contato dinâmico mínimo necessário para que o material atinja o equilíbrio. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 18 e revelam sorção lenta para todos os íons. O tempo de equilíbrio foi atingido somente após 120 minutos de contato, com as respectivas soluções. No entanto, na Figura 18 (d) é possível observar que a cinética de adsorção do íon As(V) é mais rápida, mantendo-se constante após 30 min de contato dinâmico. Contudo, a variação do n_f , ao longo do tempo, é relativamente pequena para todos os íons.

Figura 18 - Estudo cinético da adsorção no material Si-Pu em meio aquoso. (a): Cu(II); (b): Cd(II); (c): As(III); (d): As(V).



Fonte: próprio autor.

Com a finalidade de examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção das espécies metálicas, tais como transferência de massa na solução e reação química, dois modelos cinéticos foram aplicados para interpretar os resultados experimentais, considerando que, segundo SPINELLI et al (SPINELLI, et al, 2005), uma boa correlação dos dados cinéticos revela o mecanismo de adsorção. As cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorbato.

O modelo cinético de pseudo primeira ordem considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos de adsorção é proporcional ao número de sítios desocupados (SAEED; AKHTER; IQBAL, 2005). A forma linear da equação de pseudo primeira ordem está representado pela Equação 2. (AKSU, 2001; CÁCERES et al., 2010)

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad \text{Equação 2}$$

Onde q_e e q_t são as concentrações de íons metálicos adsorvidos (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente e k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção, calculada a partir da inclinação da reta $\log(q_e - q_t)$ versus t .

O modelo cinético de pseudo segunda ordem assume que o processo de adsorção dos íons metálicos nos sítios ativos do material é de natureza química (quimissorção), envolvendo a participação de forças de valência através do compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato (HO, 2006)

A equação linear do modelo cinético de pseudo segunda ordem é representado pela Equação 3:

$$\frac{t}{N_{ft}} = \frac{1}{K_2 N_e^2} + \frac{1}{N_e} \quad \text{Equação 3}$$

Onde N_{ft} representa a capacidade de adsorção em um determinado tempo (mmol g^{-1}); N_e corresponde à capacidade de adsorção no equilíbrio (mmol g^{-1}); K_2 é a constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$), e t é o tempo de contato para cada experimento (min). A aplicabilidade do modelo cinético de pseudo segunda ordem será verdadeira se a curva t/ N_{ft} versus t for linear (DA'NA; DE SILVA; SAYARI, 2011; JORGETTO et al., 2015a).

A Tabela 5 apresenta as constantes dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, a taxa de adsorção de cada espécie metálica, calculadas a partir das isotermas cinéticas lineares, juntamente com os coeficientes de correlação (r^2) e N_f obtido experimentalmente.

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para cada íon metálico.

Metal	N_f (exp) (mmol g ⁻¹)	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem		
		K_1 (min ⁻¹)	q_e (cal.) (mmol g ⁻¹)	R^2	K_2 (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)	N_f (cal.) (mmol g ⁻¹)	R^2
Cu(II)	0,032	$-2,6 \times 10^{-4}$	0,0304	0,708	10,1	0,0326	0,999
Cd(II)	0,0031	$-1,3 \times 10^{-5}$	0,029	0,519	60,5	0,00305	0,992
As(V)	0,0013	$-1,3 \times 10^{-5}$	0,047	0,727	746,6	0,00128	0,999
As(III)	0,0044	$1,3 \times 10^{-4}$	0,048	0,766	-835,2	0,00072	0,972

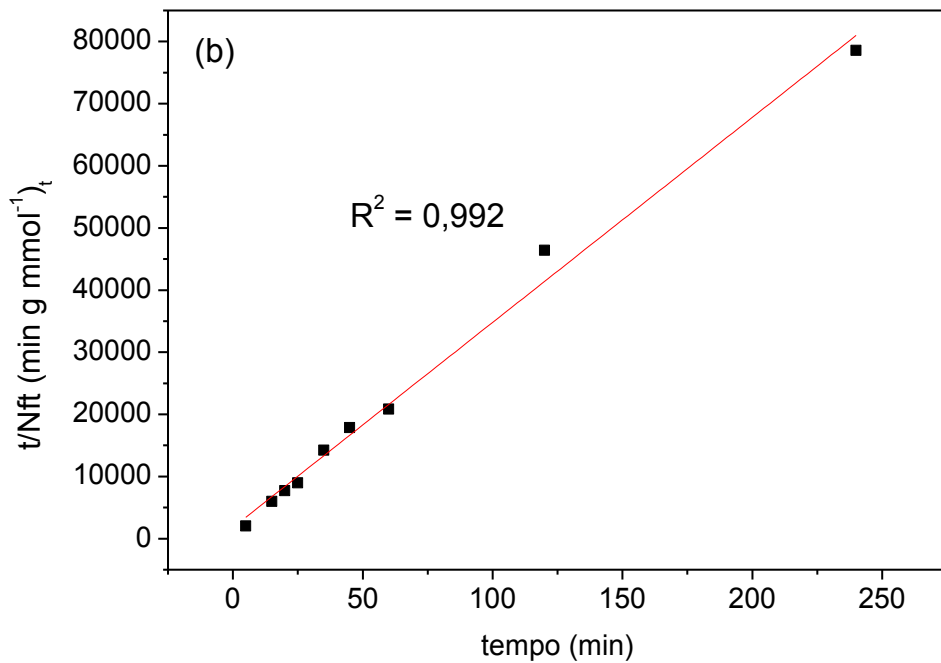
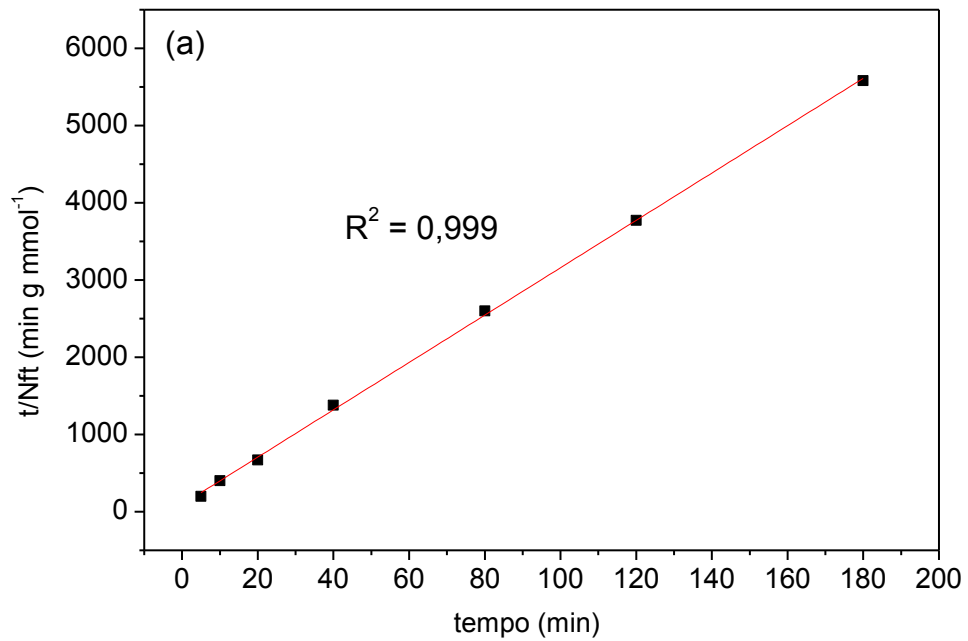
Fonte: próprio autor

É possível observar que o modelo de pseudo primeira ordem não apresentou ajuste aos dados cinéticos de sorção dos íons em estudo na sílica Si-Pu. Isso é evidenciado pela baixa linearidade (R^2) e a grande diferença entre os valores de N_f (mmol g⁻¹) medidos experimentalmente e o q_e calculado por esse modelo (FENG; GUO; LIANG, 2009).

Por outro lado, verificou-se que o modelo cinético de pseudo segunda ordem apresentou bom ajuste aos dados de sorção para todos os íons examinados, pois as curvas t/N_{ft} versus t (Figura 19a e 19b; Figura 20a e 20b) apresentaram elevada linearidade (R^2), além da grande semelhança entre os valores teóricos de N_f e os valores obtidos experimentalmente, com exceção do As(III).

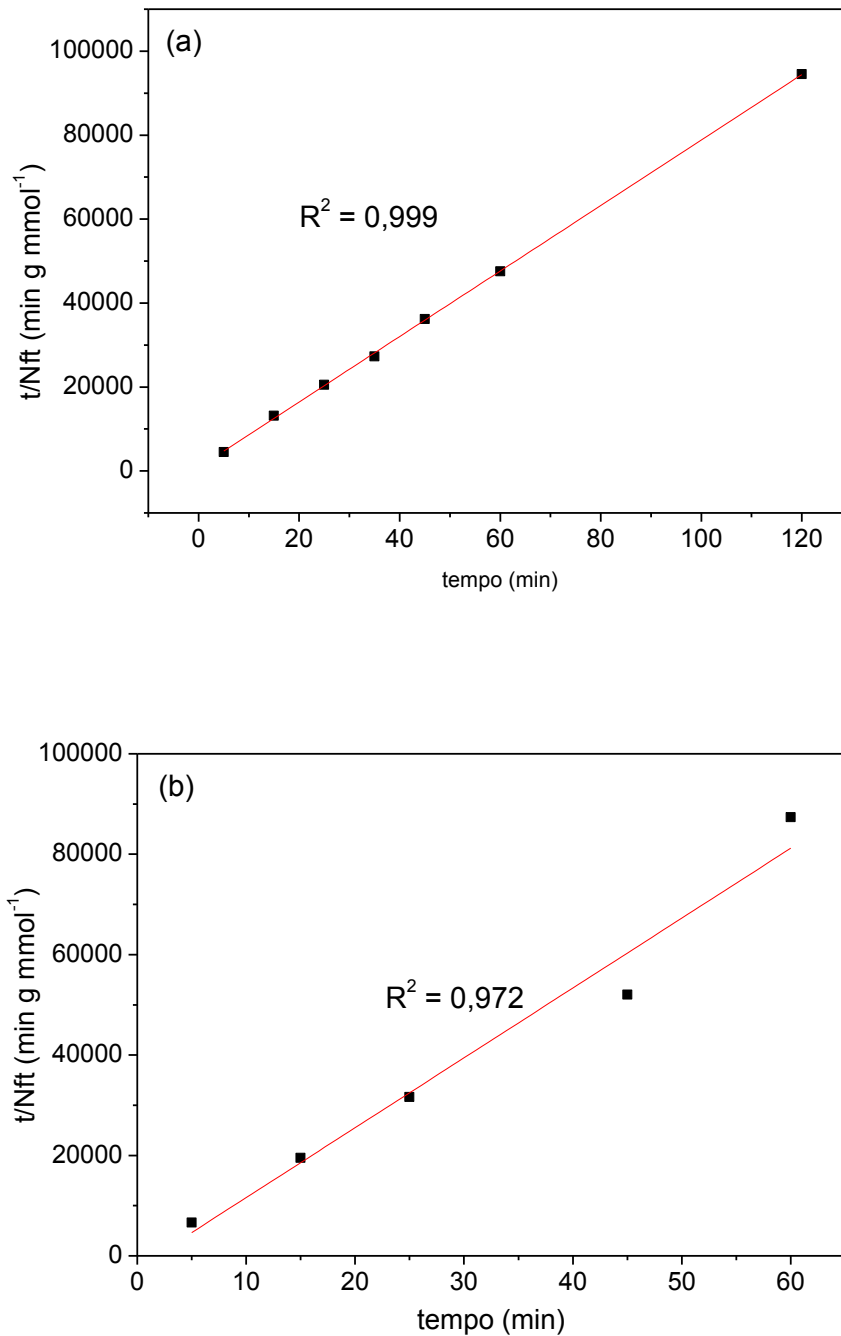
Este modelo cinético sugere que a sorção dos íons metálicos ocorre por um processo de quimissorção. (FENG; GUO; LIANG, 2009).

Figura 19 - Modelo cinético de pseudo segunda ordem para sorção de (a) Cu(II) e (b) Cd(II) na Sílica Si-Pu.



Fonte: Próprio autor

Figura 20 - Modelo cinético de pseudo segunda ordem para sorção de (a) As(V) e (b) As(III) na Sílica Si-Pu.



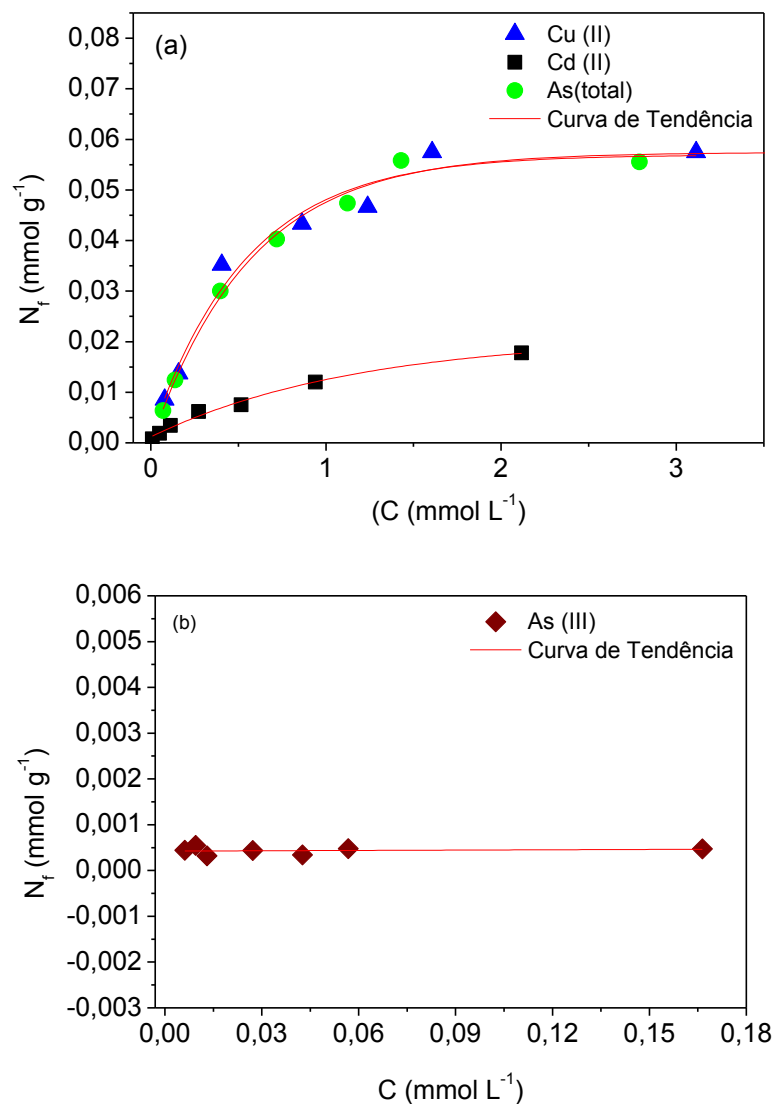
Fonte: próprio autor

5.4.1.3 Estudo da capacidade máxima de Adsorção

Os experimentos de capacidade máxima de adsorção foram realizados em batelada utilizando os parâmetros otimizados de pH e tempo de contato para cada metal. A partir dos valores de concentração dos metais foi gerado um valor de N_f

para cada condição. Plotando os valores das concentrações (em mmol L^{-1}) *versus* seu respectivo N_f , foi possível construir as isotermas de adsorção de cada metal, ilustradas na Figura 21. O gráfico mostra a quantidade de íons metálicos adsorvidos na superfície do adsorvente e a concentração destes íons na fase aquosa em equilíbrio. Esta relação mostra que a capacidade de adsorção aumenta com a concentração dos íons na fase aquosa, alcançando progressivamente a saturação em altas concentrações.

Figura 21 - Isoterma de adsorção dos íons metálicos (a) Cu(II), Cd(II) e As(V) e (b) As(III) na superfície do material Si-Pu em meio aquoso.



Fonte: próprio autor.

Os valores de N_f podem variar conforme a natureza do adsorvente, do íon metálico em questão e do meio.

Nesse trabalho, foram utilizados dois modelos de isoterma para interpretar o equilíbrio de adsorção, Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir supõe que a superfície do adsorvente possua sítios energéticos idênticos à adsorção e cada espécie do adsorbato ocupe um único sítio e, conseqüentemente, prevê a formação de monocamada na superfície do adsorvente (SPINELLI et al., 2005).

A quantidade de metal adsorvido sobre a superfície do material, N_f (mmol g^{-1}), em uma solução com determinada concentração de metal (mmol L^{-1}) no equilíbrio, pode ser definido pela equação de Langmuir, Equação 4.

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{bN_s} \quad \text{Equação 4}$$

Onde, C_s é a concentração da solução em equilíbrio (mmol L^{-1}), N_f é a concentração de íons metálicos adsorvidos sobre a superfície (mmol g^{-1}), N_s a quantidade máxima de íons de metal adsorvido na monocamada por grama de adsorvente (mmol g^{-1}), que depende do número de sítios de adsorção, e b é uma constante de adsorção que está relacionada à afinidade do adsorbato com esses sítios de ligação. De acordo com a equação linearizada de Langmuir, os resultados obtidos com base na determinação do coeficiente angular ($1/N_s$), permitem estimar a capacidade máxima de adsorção do material (N_s). Um alto valor de b sugere fortes ligações entre os íons metálicos da solução e o agente quelante ancorado na superfície da sílica.

Por outro lado, o modelo de Freundlich descreve uma adsorção reversível em uma superfície heterogênea, com uma distribuição de energia de adsorção não uniforme sobre a superfície e uma adsorção em multicamadas (SPINELLI et al., 2005). A equação de Freundlich (Equação 5) pode ser expressa como:

$$\log N_f = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_s \quad \text{Equação 5}$$

Onde K_f e $1/n$ são constantes de Freundlich relacionadas com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente.

As constantes de adsorção de Langmuir e Freundlich determinadas a partir das isotermas e os coeficientes de correlação estão listados na Tabela 6. Essas constantes foram utilizadas para comparar a capacidade de adsorção do material para cada íon metálico investigado.

Tabela 6 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich obtidos a partir dos resultados de adsorção de Cu(II), Cd(II), As (V) e As(III) pelo material Si-Pu.

Metal	$n_f(\text{exp})$	Langmuir			Freundlich		
		$N_s (\text{mmol g}^{-1})$	$b (\text{L mmol}^{-1})$	R^2	$K_f (\text{mg g}^{-1})$	$1/n$	R^2
Cu(II)	0,057	0,064	3,334	0,993	0,382	0,549	0,946
Cd(II)	0,018	0,022	45,70	0,601	0,039	0,825	0,985
As(V)	0,060	0,058	17,36	0,996	0,914	0,310	0,907
As (III)	0,00048	0,00048	297,8	0,989	0,322	0,534	0,003

Fonte: próprio autor.

Para o sistema em estudo, a isoterma de Langmuir forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais de adsorção, pois apresentou os maiores valores de coeficientes de correlação (linearidade), e, além disso, as taxas de adsorção calculadas por esse modelo matemático foram bastante semelhantes aos resultados obtidos experimentalmente.

Como pode ser visto a partir dos valores de $n_f(\text{exp})$, esse material se mostrou seletivo a espécie As(V) quando utilizado na extração de arsênio, uma vez que a quantidade de As(III) adsorvido foi muito pequena quando comparado com a capacidade de As(V). Essa característica é muito importante para realização da especiação de arsênio, pois torna possível a separação das duas espécies.

Considerando a baixa capacidade de adsorção do material pela espécie As(III) e o elevado valor de pH para se obter uma pequena resposta, constatou-se que a continuidade dos estudos com essa espécie não era viável.

Para fim de comparação, a Tabela 7 apresenta os valores de capacidade máxima de sorção desse material para os íons Cu(II), Cd(II) e As(V), calculados experimentalmente, com a capacidade de adsorção de outros adsorventes relatados na literatura, com esses mesmos íons.

Tabela 7 - Capacidade de adsorção de vários adsorventes para Cu(II), Cd(II) e As (V).

Adsorvente	Capacidade de Adsorção (mmol g ⁻¹)			Referência
	Cu(II)	Cd(II)	As(total)	
Folha de árvore (pata de vaca)	0,14	-----	-----	(JORGETTO et al., 2015b)
Grão de café desengordurado	-----	0,0598	-----	(KAIKAKE et al., 2007)
Borra de café sem tratamento	-----	0,139	-----	(AZOUAOU et al., 2010)
Casca de Café	0,118	0,0614	-----	(OLIVEIRA et al., 2008)
Biossorvente: <i>Uncaria gambir</i>	0,156	-----	-----	(TONG; KASSIM; AZRAA, 2011)
Resíduo industrial de café	1,101	-----	-----	(KYZAS, 2012)
Folha de milho em pó	0,089	-----	-----	(SILVA et al., 2014)
Sílica modificada com 4-amino-2-Mercaptopirimidina	0,0123	0,0006	-----	(JORGETTO et al., 2015a)
Sílica modificada com Calix[4]arene	0,026	-----	-----	(MEMON et al., 2015)
Sílica gel modificada com dietilenotriamina-alginato de cálcio	0,123	-----	-----	(MORI et al., 2014)
Sílica gel com adsorventes contendo grupos carboxílicos	0,740	0,369	-----	(LI et al., 2014)
Sílica mesoporosa modificada com AAPTES	1,047	-----	-----	(YANG et al., 2013)
Sílica modificada com polihexametileno guanidina	0,06	-----	-----	(LOSEV et al., 2015b)
Sílica mesoporosa modificada com APMS	-----	1,69	-----	(EL-TONI et al., 2014)
Nanocompósito de polipirrole polimérico/sílica	0,02	0,01	-----	(LIM; SONG; KIM, 2012)
Material de SPE modificado com compostos macrociclos	-----	-----	0,4	(RAHMAN et al., 2011)
Sílica magnética modificada com APTS	-----	-----	0,17	(HUANG et al., 2011)
Microcoluna embalado com APTS-MWCNTs	-----	-----	0,11	(PENG et al., 2015)
Resina de troca aniônica de base forte tratada com AgNO ₃	-----	-----	0,020	(ISSA et al., 2011)
Sílica mesoporosa modificada com purpald	0,057	0,018	0,055	Esse trabalho

Fonte: próprio autor.

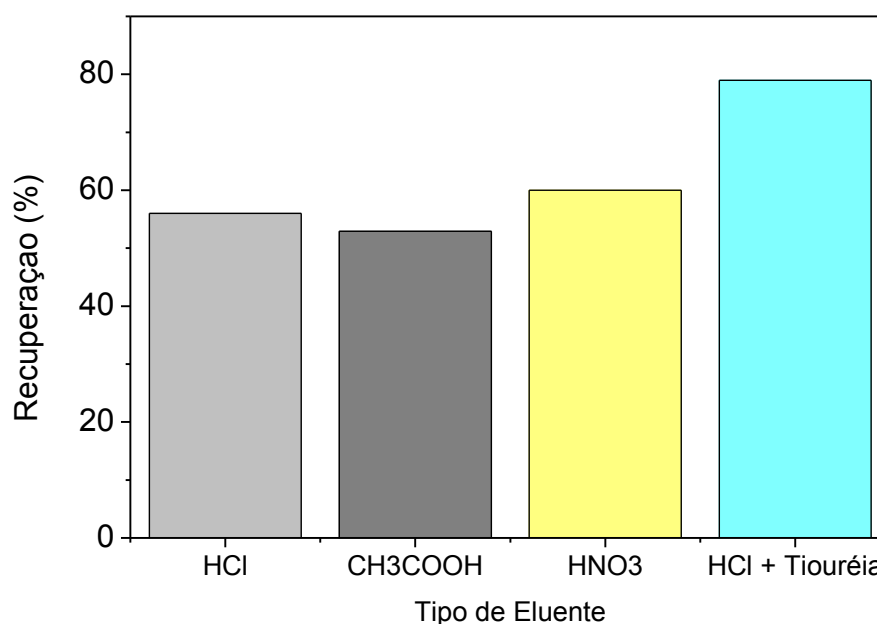
5.5 Sistema de pré-concentração em fluxo

5.5.1 Otimização do eluente para dessorção do Cu(II) no sistema de pré-concentração em fluxo

O processo de pré-concentração em fluxo é realizado em três etapas: primeiramente uma alíquota da amostra é percolada pela coluna com vazão fixa, com auxílio de uma bomba peristáltica, separando o analito do restante da matriz. Em seguida o eluente é percolado pela coluna, extraindo o analito da fase sólida. Na etapa seguinte, a coluna é lavada com água a fim de remover vestígios do eluente aderido à coluna. Por fim, um novo ciclo de adsorção/dessorção é iniciado.

Nesse trabalho, alguns fatores que influenciam o sistema de pré-concentração, como tipo do eluente e sua concentração, pH do meio, concentração do tampão e vazão da amostra foram investigados utilizando planejamento fatorial multivariado. No entanto, visando reduzir o número de variáveis estudadas por esse método, o tipo de eluente foi otimizado utilizando o método univariado. As condições empregadas na realização desse estudo encontram-se descrita na seção 4.7.1. A Figura 22 apresenta os resultados obtidos neste estudo.

Figura 22 - Avaliação do tipo de Eluente para a dessorção de Cu(II).



Fonte: próprio autor.

O eluente que apresentou melhor eficiência de recuperação foi a solução de tiouréia em meio de ácido clorídrico. Isso ocorre porque, em meio ácido, a tiouréia complexa os íons Cu(II) (ABRÃO, 1971).

Após ensaios preliminares e consulta criteriosa da literatura, um planejamento fatorial 2^4 foi desenvolvido para avaliar a influência dos demais parâmetros a serem estudados, tais como vazão da amostra, pH do meio, concentração do tampão e a concentração do eluente bem como suas interações, no sistema de pré-concentração. A Tabela 8 apresenta as variáveis e os níveis empregados no planejamento fatorial. A massa de adsorvente na coluna foi fixada em 50 mg e o volume de amostra em 25 mL. Além disso, quanto ao eluente, o que varia é a concentração de HCl, enquanto a concentração de tiouréia é mantida constante em $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. A Tabela 9 mostra a matriz de planejamento experimental e os resultados obtidos em duplicata expressa em absorbância e resposta analítica em função do tempo.

Tabela 8 - Níveis das variáveis no planejamento fatorial 2^4 .

Variável	Abreviação	Menor nível (-)	Maior nível (+)
pH	pH	4,0	8,0
Concentração Tampão (mol L^{-1})	CT	0,01	0,1
Concentração do Eluente (mol L^{-1})	CE	0,5	2,0
Vazão da amostra (mL min^{-1})	VA	2,0	5,0

Fonte: próprio autor.

Tabela 9 - Matriz e resultados do planejamento fatorial 2^4 para determinação de Cu(II) no sistema de pré-concentração.

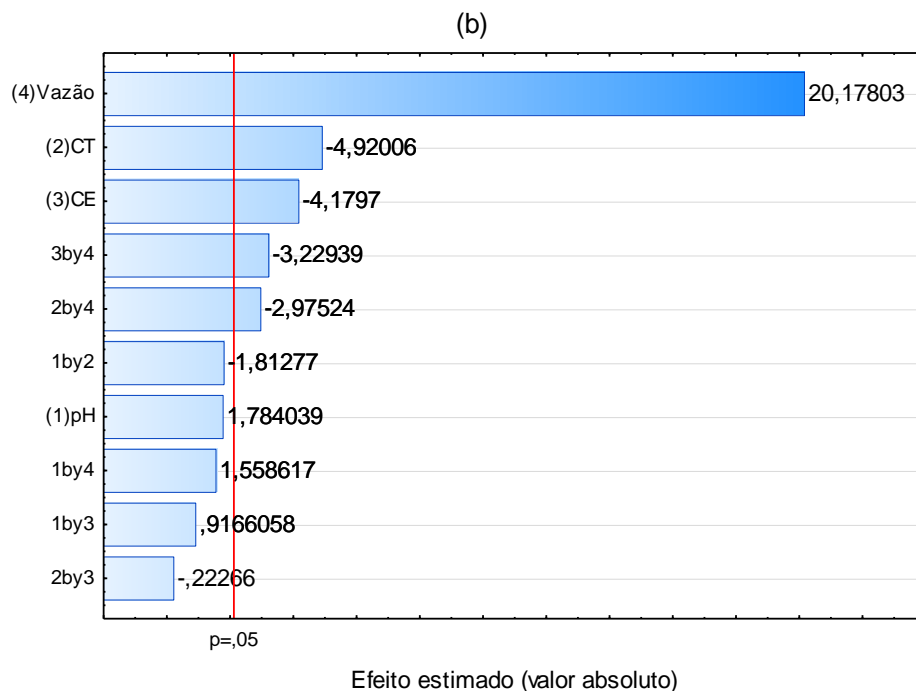
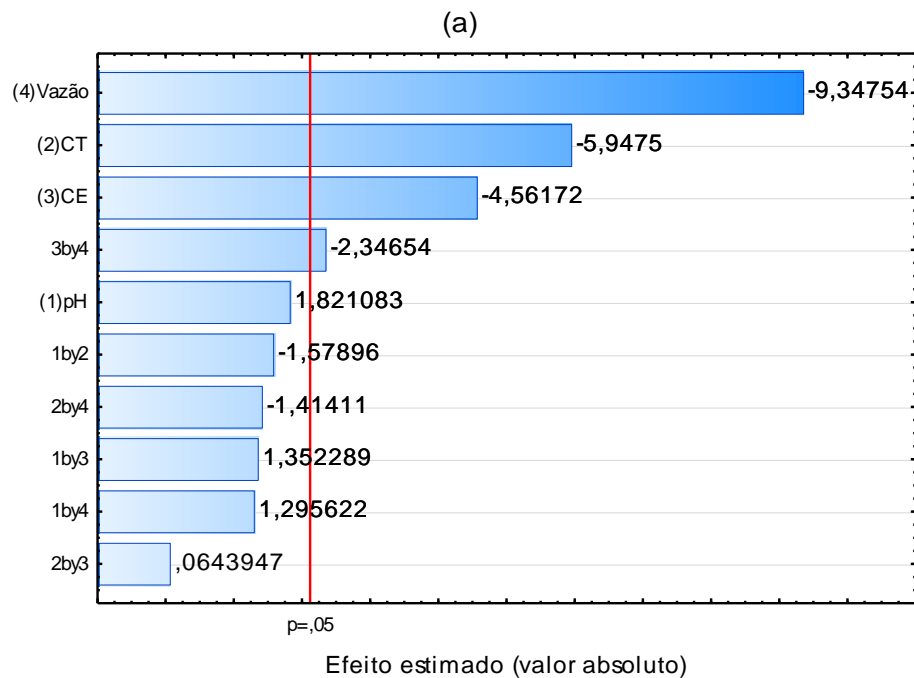
Experimento	pH	CT	CE	VA	Absorbância	Resposta/tempo
01	-	-	-	-	0,125	0,01
02	+	-	-	-	0,121	0,0097
03	-	+	-	-	0,111	0,0089
04	+	+	-	-	0,109	0,0087
05	-	-	+	-	0,113	0,0091
06	+	-	+	-	0,118	0,0094
07	-	+	+	-	0,104	0,0083
08	+	+	+	-	0,109	0,0088
09	-	-	-	+	0,099	0,0199
10	+	-	-	+	0,115	0,0231
11	-	+	-	+	0,094	0,0189
12	+	+	-	+	0,088	0,0177
13	-	-	+	+	0,084	0,0169
14	+	-	+	+	0,101	0,0202
15	-	+	+	+	0,071	0,0142
16	+	+	+	+	0,075	0,015

Fonte: próprio autor.

A fim de comparação as respostas são dadas em Absorbância e Resposta analítica em razão do tempo de análise. É possível observar de forma geral que os oito primeiros experimentos obtiveram as maiores respostas em termos de absorbância, e a partir do nono experimento a resposta diminui. Esse resultado é esperado, pois quanto menor a vazão maior o tempo de contato entre o analito e a coluna, que favorece a adsorção. No entanto, quando observamos os valores da resposta em razão do tempo, é possível verificar o inverso. A única diferença entre a primeira metade dos experimentos e a segunda é a variável vazão da amostra (VA). Dessa forma, a absorbância em razão do tempo como resposta do planejamento indica que a vazões de amostragem altas podem ser benéficas para o sistema de pré-concentração, pois ainda que a resposta do equipamento seja menor, essa perda pode ser compensada através do ganho na frequência de amostragem.

A importância dos efeitos foi avaliada pela análise de Variância (ANOVA) e pelo nível de significância p-valores, utilizando como resposta do planejamento a leitura do equipamento em absorbância e a absorbância dividida pelo tempo de análise. Os resultados estão apresentados como Gráfico de Pareto, ilustrado na Figura 23(a) e (b).

Figura 23 - Gráfico de Pareto para as variáveis estudadas no sistema de pré-concentração de Cu(II) quando analisado pela absorbância (a) e pela razão absorbância/tempo de análise (b). Nível de confiança de 95%.



Fonte: próprio autor.

Nos dois gráficos é possível observar que a variável vazão de amostragem (VA), concentração do tampão (CT) e concentração do eluente (CE) possuem efeito significativo no intervalo estudado. Porém, a variável pH não obteve efeito significativo nesse planejamento.

Nos dois gráficos a variável VA mostrou-se a mais significativa. Esse comportamento é esperado uma vez que essa variável controla o tempo de residência que o analito permanece na coluna, controlando o tempo de interação entre o analito e o ligante presente na fase sólida. Na Figura 23(a), o valor negativo indica que quanto menor a vazão maior o tempo de interação entre as duas fases e, conseqüentemente, maior a resposta analítica. No gráfico da Figura 23(b), em que a resposta utilizada é absorvância em função do tempo, essa tendência se inverte, pois a resposta é dada em função do tempo de análise, ou seja, quanto maior a variável VA, maior o número de análises realizadas, aumentando a frequência analítica.

A variável CT é a segunda mais significativa, pois tem a função de manter o pH constante; sua concentração deve ser a menor possível, porém suficiente para suportar a variação de pH após a etapa de eluição. O valor negativo indica que a resposta analítica tende a ser maior quando essa variável estiver em seu menor nível, ou seja, a menor concentração de tampão estipulada foi suficiente para estabilizar o pH durante a pré concentração. Esse resultado é bastante interessante, pois assim uma menor quantidade de íons é adicionada a amostra, os quais poderiam prejudicar o processo de adsorção do analito.

A variável CE também apresentou um efeito significativo dentro da faixa de pesquisa. Essa variável é responsável pela eficiência na etapa de extração do analito da fase sólida. O valor negativo indica que a resposta analítica tende a ser maior quando essa variável estiver em seu menor nível. Esse resultado também é bastante interessante, pois deste modo o pH ideal é rapidamente reestabelecido quando uma nova amostra é utilizada. Além disso, a vida útil da coluna será prolongada, uma vez que quanto mais diluído for o eluente menor serão os efeitos do ácido na coluna durante a etapa de extração, além de evitar desperdícios e diminuir a quantidade de resíduos.

A variável pH não apresentou efeito significativo dentro do intervalo estudado uma vez que a coluna mostrou-se capaz de suportar essa variação de pH sem

perder capacidade de adsorção. No entanto, o valor positivo indica que a resposta analítica tende a ser maior quando empregado o nível máximo.

Analisando esses gráficos é possível concluir que não há necessidade de realizar um planejamento Doehlert a fim de buscar os melhores valores de cada variável, pois a variável pH não mostrou ser significativa no intervalo de estudo. Os parâmetros CT e CE se mostraram significativos quando utilizados nos menores níveis, além disso, buscando um compromisso na relação entre o sinal analítico/frequência analítica, optou-se por utilizar a vazão da amostra VA no nível mais alto.

Desse modo, as condições estabelecidas para a pré-concentração de Cu(II) utilizando SPE, encontram-se ilustradas na Tabela 10.

Tabela 10 - Condições empregadas para pré-concentração de Cu(II).

Parâmetro	Valor
Volume da amostra (mL)	25
Massa de adsorvente (mg)	50
Vazão da amostra (mL min ⁻¹)	5,0
Tipo do Eluente	HCl + tiouréia
Concentração do Eluente (mol L ⁻¹)	0,5 de HCl + 0,2 de tiouréia
Concentração do Tampão (mol L ⁻¹)	0,01
pH do meio	8,0

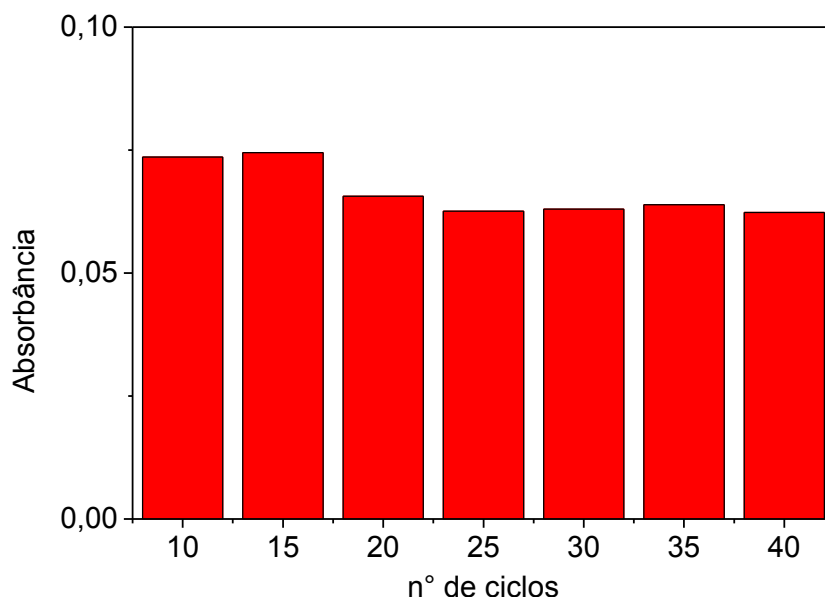
Fonte: próprio autor.

5.5.2 Estudo de resistência da coluna de extração

Para a realização de cada experimento fatorial foram necessários aproximadamente 40 ciclos de adsorção/dessorção. Dessa forma, um estudo de reutilização do material utilizando uma mesma coluna de SPE, uma única solução de cobre e o mesmo eluente foram utilizados a fim de avaliar a estabilidade da mini-coluna frente a vários ciclos de pré-concentração/eluição (Figura 24).

Não houve alteração significativa no sinal analítico durante este estudo, provando que o material manteve sua capacidade de adsorção por pelo menos 40 ciclos de adsorção/dessorção.

Figura 24 - Resposta analítica obtida após cada ciclo de adsorção/dessorção.



Fonte: próprio autor.

5.5.3 Estudo de interferência de íons coexistentes

Considerando que amostras de águas naturais apresentam diversos íons dissolvidos em diferentes concentrações e que estes íons variam dependendo do tipo da amostra, do local da amostragem e das condições de coleta, um estudo foi realizado a fim de avaliar a seletividade da mini-coluna quando existem elevadas concentrações de íons concomitantes. Essa investigação foi realizada utilizando os parâmetros otimizados descritos na Tabela 10.

Com base nos dados apresentados na Tabela 11 é possível verificar que os íons Na^+ , Ca^{+2} , e SO_4^{-2} estudados até a concentração de 100 mg L^{-1} , e os íons K^+ , Mg^{+2} , Ba^{+2} e H_2PO_4^- , estudados até a concentração de 50 mg L^{-1} , e o íon Fe^{+3} estudado até a concentração de 5 mg L^{-1} , não interferiram na determinação de Cu(II) e as porcentagens de recuperação do sinal analítico variaram de 96,1 a 105%. Com base nesses resultados é possível concluir que o método proposto se mostra bastante robusto quanto à presença de outros íons concomitantes, mesmo em elevadas concentrações, possivelmente superando os efeitos de matriz quando utilizado amostras de águas naturais.

Tabela 11 - Influência de íons concomitantes na pré-concentração de Cu(II).

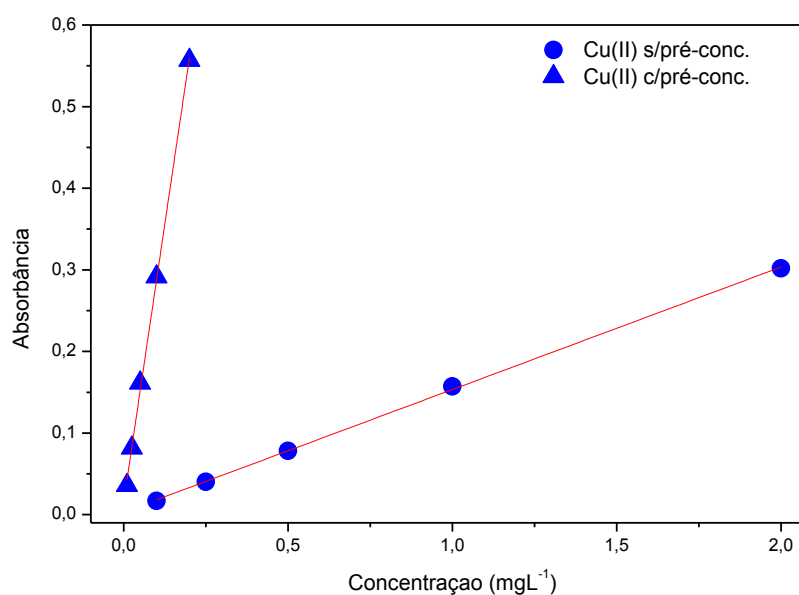
Íon concomitante	Proporção				
	1:10	1:50	1:500	1:1000	1:1500
	(%) Recuperação				
Na ⁺	-----	-----	-----	100,5	-----
K ⁺	-----	-----	102,4	-----	-----
Ca ⁺²	-----	-----	-----	105,5	-----
Mg ⁺²	-----	-----	98,0	-----	-----
Fe ⁺³	101,7	92,3	-----	-----	-----
Ba ⁺²	-----	-----	96,1	-----	-----
SO ₄ ⁻²	-----	-----	-----	99,4	-----
H ₂ PO ₄ ⁻	-----	-----	100,4	-----	-----
Cl ⁻	-----	-----	-----	-----	100,5

Fonte: próprio autor

5.5.4 Parâmetros analíticos do sistema de pré-concentração de Cu(II)

O desempenho analítico do método de pré-concentração proposto foi avaliado sob as condições otimizadas descritas na Tabela 10. Para este fim, duas curvas analíticas, com e sem etapa de pré-concentração, foram construídas visando à determinação do fator de pré-concentração e dos limites de detecção e quantificação. A Figura 25 apresenta as curvas analíticas obtidas com e sem a etapa de pré-concentração para o Cu(II).

Figura 25 - Curva de calibração de Cu(II) com e sem etapa de pré-concentração.



Fonte: próprio autor

A partir das equações das retas obtidas pelas curvas de calibração e com sucessivas leituras do branco é possível calcular o fator de pré-concentração e os limites de detecção e quantificação. A curva de calibração sem etapa de pré-concentração foi construída no intervalo de 100 - 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ obedecendo à equação: $\text{Abs} = 0,1501\text{Cu(II)} + 0,0033$ com coeficiente de correlação ($R = 0,9996$) ($n = 5$). A curva de calibração com etapa de pré-concentração foi construída no intervalo de 10 - 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ obedecendo à equação: $\text{Abs} = 2,7221\text{Cu(II)} + 0,0157$ com coeficiente de correlação ($R = 0,999$) ($n = 5$). O fator de pré-concentração (FP) foi calculado pela razão entre as inclinações das curvas analíticas com e sem etapa de pré-concentração, conforme a Equação 6 (CORAZZA et al., 2012; TARLEY et al., 2017), que foi de 18,1 vezes.

$$FP = \frac{b_p}{b_s} \quad \text{Equação 6}$$

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

A sensibilidade do método foi determinada por meio dos limites de detecção e quantificação. O LD é a quantidade mínima de analito que pode ser detectada por um método. De acordo com a IUPAC (LONG; WINEFORDNER, 1983) o limite de detecção é determinado multiplicando por três o desvio padrão de 10 leituras do branco, dividido pelo coeficiente angular da reta de calibração. O limite de quantificação LQ é a menor quantidade medida com determinado grau de confiança, e é obtido multiplicando por 10 o desvio padrão de 10 leituras do branco dividido pelo coeficiente angular da curva analítica (LONG; WINEFORDNER, 1983). Os limites de detecção e quantificação do Cu(II) obtidos a partir do método proposto foram respectivamente 1,45 e 4,8 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A Tabela 12 apresenta o desempenho analítico de diferentes métodos de SPE aplicados na pré-concentração de Cu(II), bem como as principais variáveis envolvidas nesse processo. Como pode ser observado, o método proposto apresentou limite de detecção abaixo do encontrado na literatura, no entanto, o fator de pré-concentração determinado não foi muito elevado frente aos encontrados na literatura. Todavia, os trabalhos que possuem elevados fatores de pré-concentração

estão associados a elevados volumes de amostra, comprometendo muitas vezes, a viabilidade do método. Dessa maneira, considerando a técnica de detecção empregada (FAAS), o pequeno volume de amostra e a elevada frequência analítica obtida (10 ciclos adsorção-dessorção/h) é possível concluir que os valores obtidos, referente ao limite de detecção e fator de pré-concentração, são considerados excelentes.

O pequeno volume de amostra adotado tem como principal objetivo obter elevada frequência analítica.

Tabela 12 - Principais características analíticas de diferentes métodos de extração em fase sólida aplicados na determinação de Cu(II).

Material	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FP ¹	Volume da amostra (mL)	Técnica analítica	Referência
Nanotubos de carbono	1,46	60	600	FAAS	(SOYLAK; ERCAN, 2009)
Sílica gel funcionalizada com N- (2-aminoetil) -2,3-di-hidroxibenzaldimina	0,098	100	500	ICP OES	(DURDURAN et al., 2015)
Resinas de copolímero Amberlite XAD funcionalizadas com base de Schiff	2,86	13,3	0,4	FI-AAS	(KARA; FISHER; HILL, 2009)
Nano-TiO ₂ - modificado com 2-mercaptobenzotiazole	0,15	83,3	250	FAAS	(POURREZA; RASTEGARZADEH; LARKI, 2014)
Alumina revestida com dodecil sulfato de sódio modificado	1,6	625	1250	FAAS	(JAMSHIDI et al., 2011)
Sílica modificada com dimetilglioxima	6,0	5,0	50	FAAS	(ANILAN; GEDIKBAY; TUNALI AKAR, 2010)
Acetato de vinil etileno (EVA)	0,26	54	25	ICP-OES	(ESCUDEIRO et al., 2010)
Grafeno modificado	0,06	280	1400	FAAS	(POURJAVID et al., 2016)
Sílica modificada com 4-amino-2-mercaptopirimidina	7,9	20	20	FAAS	(PEREIRA et al., 2010)
Sílica organofuncionalizada	1,45	18,1	25	FAAS	Este trabalho

¹Fator de pré-concentração

Fonte: próprio autor

5.5.5 Determinação de cobre em amostras reais

O método proposto foi aplicado em diferentes amostras de água, incluindo água do Rio Tietê, do Rio Piraciaba, água de torneira e água mineral. A exatidão do método foi avaliada por meio do teste de adição e recuperação de analito na amostra, cujos resultados estão apresentados na Tabela 13. Como pode ser observado, o método foi capaz de detectar baixas concentrações de Cu(II) nas amostras de água do Rio Tietê e do Rio Piracicaba, enquanto que nas amostras de água de torneira e água mineral os valores ficaram abaixo do limite de detecção. A contaminação de cobre nas amostras de água de rios pode estar relacionada a grande quantidade de efluentes industriais e esgoto doméstico despejados diariamente nesses rios, uma vez que os mesmos estão situados numa região de elevada densidade demográfica e grande industrialização. Também é possível constatar bons valores de recuperação quando o padrão foi adicionado na amostra, variando de 96,6 á 105%.

As amostras também foram analisadas por GFAAS, a fim de validar os valores obtidos por este método (Tabela 13). Os resultados permitem concluir que o método proposto é confiável e pode ser aplicado em diferentes tipos de amostras.

Tabela 13 - Determinação de Cu(II) em amostras de água, com e sem adição de padrão, e comparação dos resultados com a técnica de referência.

Amostra	[Cu(II)] ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Recuperação (%)	Avaliação da exatidão por GFAAS ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	Adicionada	Encontrada		
Água do rio Tietê	0,0	19,79 \pm 3,03	-----	19,42 \pm 1,52
	50,0	67,86 \pm 1,62	97,3	
Água do rio Piracicaba	0,0	69,76 \pm 1,77	-----	71,45 \pm 0,52
	50,0	115,70 \pm 1,94	96,6	
Água de torneira	0,0	<LD	-----	<LD
	100,0	105,37 \pm 2,13	105,4	
Água mineral	0,0	<LD	-----	<LD
	100,0	105,83 \pm 3,71	105,8	

<LD – abaixo do limite de detecção; Resultados expressos com o valor médio \pm desvio padrão com base em triplicata (n = 3)

Fonte: próprio autor.

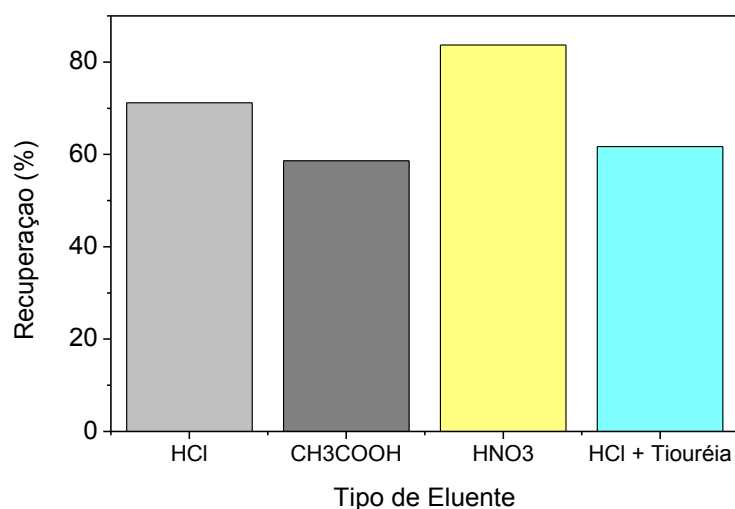
5.5.6 Otimização dos parâmetros do sistema de pré-concentração do Cd(II)

Neste estudo, alguns fatores que influenciam o sistema de pré-concentração, como tipo do eluente e sua concentração, pH do meio, concentração do tampão e vazão da amostra foram investigados, utilizando planejamento fatorial multivariado. No entanto, visando reduzir o número de experimentos utilizados por essa metodologia, o tipo do eluente foi otimizado utilizando o método univariado.

Inicialmente, os parâmetros tipo e concentração do eluente, vazão da amostra, pH do meio e concentração do tampão foram estudados, uma vez que podem interferir no processo de adsorção/dessorção do Cd(II).

Os resultados obtidos por meio deste estudo, apresentados na Figura 26, demonstram que o eluente de melhor eficiência de recuperação é a solução de ácido nítrico.

Figura 26 - Avaliação do tipo de Eluente para a dessorção de Cd(II).



Fonte: próprio autor.

Após ensaios preliminares e consulta criteriosa da literatura um planejamento fatorial completo de dois níveis 2^4 foi realizado para avaliar a influência dos demais fatores, como pH do meio, concentração do tampão e do eluente e a vazão da amostra, bem como suas interações no sistema de pré-concentração. A Tabela 14 apresenta as variáveis e os níveis empregados no planejamento.

Tabela 14 - Níveis das variáveis no planejamento fatorial 2⁴.

Variável	Abreviação	Nível Baixo (-)	Nível Alto (+)
pH	pH	5,1	8,0
Concentração do Tampão (mol L ⁻¹)	CT	0,01	0,1
Concentração do Eluente (mol L ⁻¹)	CE	0,5	2,0
Vazão da amostra (mL min ⁻¹)	VA	2,0	5,0

Fonte: próprio autor.

A Tabela 15 mostra a matriz de planejamento experimental e os resultados obtidos em duplicata expressa em absorbância e resposta analítica em função do tempo.

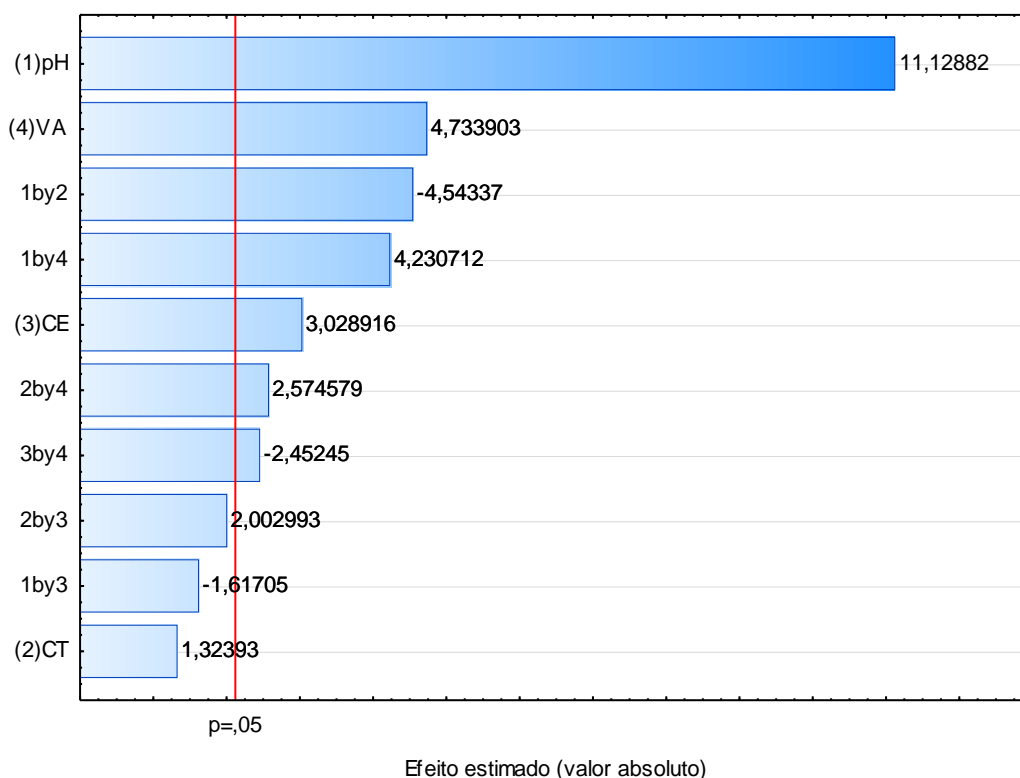
Tabela 15 - Matriz e resultados do planejamento fatorial 2⁴ para determinação de Cd(II) no sistema de pré-concentração.

Experimento	pH	CT	CE	VA	Absorbância	Resposta/tempo
01	-	-	-	-	0,0262/0,0329	0,002096/0,002632
02	+	-	-	-	0,0700/0,0528	0,0056/0,004224
03	-	+	-	-	0,0261/0,0406	0,002088/0,003248
04	+	+	-	-	0,0391/0,0393	0,003128/0,003144
05	-	-	+	-	0,0404/0,0378	0,003232/0,003024
06	+	-	+	-	0,0658/0,0700	0,005264/0,0056
07	-	+	+	-	0,0478/0,0607	0,003824/0,004856
08	+	+	+	-	0,0561/0,0606	0,004488/0,004848
09	-	-	-	+	0,0356/0,0297	0,00712/0,00594
10	+	-	-	+	0,0840/0,0763	0,0168/0,01526
11	-	+	-	+	0,0321/0,0469	0,00642/0,00938
12	+	+	-	+	0,0952/0,0743	0,01904/0,1486
13	-	-	+	+	0,0265/0,0285	0,0053/0,0057
14	+	-	+	+	0,0793/0,0802	0,01586/0,01604
15	-	+	+	+	0,05760,0659	0,01152/0,01318
16	+	+	+	+	0,0787/0,0692	0,01574/0,01384

Fonte: próprio autor.

Com base na resposta analítica em absorbância, a importância dos efeitos relacionados às variáveis estudadas foi avaliada pela análise de Variância (ANOVA) e pelo nível de significância p-valores. Os resultados estão apresentados como diagrama de Pareto, ilustrado na Figura 27.

Figura 27 - Diagrama de Pareto para as variáveis estudadas no sistema de pré-concentração de Cd(II). Nível de confiança de 95%.



Fonte: próprio autor

É possível verificar pelo gráfico de Pareto que as três variáveis estudadas apresentaram significância superior a 95%. A variável pH foi a que apresentou maior significância. O valor positivo indica que a resposta analítica do método tende a ser maior quando a variável pH está em seu maior nível dentro do intervalo de pH estudado, o que se deve ao fato de que, em pH's maiores que 7, o grupo tiol do ligante funcionalizado na sílica encontra-se desprotonado, favorecendo a interação entre o íon metálico e o átomo de enxofre oriundo do ligante. A variável vazão (VA) também apresentou forte significância. O valor positivo indica que a adsorção é favorecida quando a vazão é utilizada no maior nível, ou seja, 5 mL min^{-1} . A variável concentração do eluente (CE) também foi significativa, no entanto com menor intensidade. O valor positivo deste parâmetro indica que a eluição do analito é favorecida com o aumento da concentração do eluente dentro do intervalo estudado. Já a variável concentração do tampão (CT) não apresentou significância, ou seja, mesmo que a concentração do tampão esteja em seu menor nível, ela é suficiente para manter o pH no intervalo desejado após a eluição com ácido nítrico.

Deste modo, as condições estabelecidas para a pré-concentração de Cd(II) utilizando SPE, encontram-se resumidas na Tabela 16.

Tabela 16 - Condições empregadas para pré-concentração de Cd(II).

Parâmetro	Valor
Volume da amostra (mL)	25
Massa de adsorvente (mg)	100
Vazão da amostra (mL min ⁻¹)	5,0
Tipo do Eluente	HNO ₃
Concentração do Eluente (mol L ⁻¹)	2,0
Concentração do Tampão (mol L ⁻¹)	0,01
pH do meio	8,0

Fonte: próprio autor.

5.5.7 Estudo de interferência de íons coexistentes

Empregando os parâmetros otimizados descritos na Tabela 16, os efeitos dos íons interferentes foram investigados utilizando soluções binárias contendo o analito e o possível íon interferente em concentrações elevadas (5 a 500 vezes maiores que a concentração do analito). Comparando o sinal analítico da solução contendo apenas o íon Cd(II) (0,05 mg L⁻¹) e o sinal analítico da solução contendo o analito mais o íon interferente, uma variação de 10% na porcentagem de recuperação dos analitos na mistura binária foi considerada dentro do erro experimental. A Tabela 17 mostra os íons investigados, a proporção em massa entre a quantidade de íon interferente e o analito e os resultados obtidos.

Tabela 17 - Influência de íons concomitantes na pré-concentração de Cd(II).

Íon concomitante	Proporção				
	1:5	1:10	1:25	1:100	1:500
	(%) Recuperação				
Na ⁺	104,1	101,5	-----	-----	-----
K ⁺	-----	-----	-----	-----	101,8
Ca ⁺²	109,8	-----	-----	-----	-----
Mg ⁺²	-----	-----	94,0	-----	-----
Fe ⁺³	103,6	97,6	-----	-----	-----
Ba ⁺²	-----	-----	102,9	-----	-----
SO ₄ ⁻²	-----	-----	-----	94,5	-----
H ₂ PO ₄ ⁻	-----	-----	102,0	-----	-----

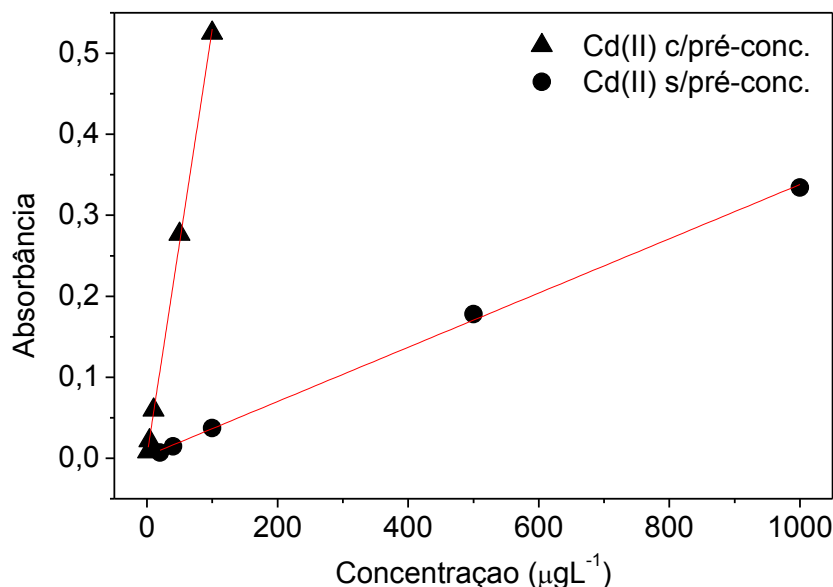
Fonte: próprio autor

É possível verificar que o íon K⁺ até a concentração de 50 mg L⁻¹; o íon SO₄⁻², até a concentração de 10 mg L⁻¹; os íons Mg⁺², Ba⁺² e H₂PO₄⁻ até a concentração de 2,5 mg L⁻¹; os íons Na⁺ e Fe⁺³ até a concentração de 1 mg L⁻¹ e o íon Ca⁺² até a concentração de 0,5 mg L⁻¹ não interferem na determinação de Cd(II). As porcentagens de recuperação do sinal analítico variaram de 94,0 a 109,8%, dentro de um intervalo tolerável, considerando uma variação de ±10% de erro experimental. Esses resultados mostram que o método proposto é robusto mesmo quando há elevadas concentrações de íons concomitantes na amostra, permitindo assim a análise de Cd(II) em amostras reais de água natural sem sofrer os efeitos de matriz.

5.5.8 Parâmetros analíticos do sistema de pré-concentração de Cd(II)

O desempenho analítico do método de pré-concentração proposto foi avaliado sob as condições otimizadas, descritas na Tabela 16. Duas curvas analíticas, com e sem etapa de pré-concentração, foram construídas visando à determinação do fator de pré-concentração e dos limites de detecção e quantificação. A Figura 28 mostra as curvas analíticas obtidas com e sem a etapa de pré-concentração para o Cd(II).

Figura 28 - Curva de calibração Cd(II) com e sem etapa de pré-concentração.



Fonte: próprio autor

A partir das equações das retas obtidas através das curvas de calibração e com sucessivas leituras do branco é possível calcular o fator de pré-concentração e os limites de detecção e quantificação. A curva de calibração sem etapa de pré-concentração foi construída no intervalo de $0,02 - 1,0 \text{ mg L}^{-1}$ obedecendo à equação: $\text{Abs} = 0,3349\text{Cd(II)} + 0,0031$ com coeficiente de correlação ($R = 0,999$) ($n = 5$). A curva de calibração com etapa de pré-concentração foi construída no intervalo de $2,0 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$ obedecendo à equação: $\text{Abs} = 5,2676\text{Cd(II)} + 0,0032$ com coeficiente de correlação ($R = 0,9991$) ($n = 5$). O fator de pré-concentração (FP) foi calculado pela razão entre os coeficientes angulares das curvas analíticas com e sem etapa de pré-concentração, conforme a Equação 6 (CORAZZA et al., 2012; TARLEY et al., 2017), resultando em um fator de pré-concentração de 15,8 vezes.

Os limites de detecção e quantificação do Cd(II) obtidos a partir do método proposto foram respectivamente $0,38$ e $1,27 \mu\text{g L}^{-1}$.

A Tabela 18 apresenta diferentes metodologias de extração em fase sólida aplicados na pré-concentração de cádmio, bem como as principais variáveis envolvidas nesse processo. Da mesma forma que o método proposto para pré-concentração de Cu(II), o método apresentou baixo limite de detecção, no entanto, o fator de pré-concentração determinado não foi muito elevado. Semelhantemente ao discutido na Tabela 12, os trabalhos que possuem elevados fatores de pré-

concentração estão associados a elevados volume de amostra. Dessa maneira, considerando a técnica de detecção empregada (FAAS), o pequeno volume de amostra e a elevada frequência analítica obtida (10 ciclos adsorção-dessorção/h) é possível concluir que os valores obtidos, referente ao limite de detecção e fator de pré-concentração, são considerados excelentes.

Tabela 18 - Principais características analíticas de diferentes métodos de extração em fase sólida aplicados na determinação de Cd(II).

Material	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FP ¹	Volume de amostra (mL)	Técnica analítica	Referência
Sílica com núcleo magnético amino-funcionalizada	4,25	2,5	25	FAAS	(XU et al., 2013)
Nanopartículas magnéticas	0,12	200	400	FAAS	(DAVUDABADI; FARAHANI; SHEMIRANI, 2012)
Zeólita modificada com L-cisteína	0,04	400	800	FAAS	(REZVANI; SOLEYMANPOUR, 2016)
Nanopartículas magnéticas modificadas com surfactante	3,71	100	100	FAAS	(MIRABI; DALIRANDEH; RAD, 2015)
Sílica modificada com unitiol	0,3	100	500	FAAS	(YABLOKOV; ISHCHENKO; ALEKSEEV, 2013)
Sílica gel modificada com quitosana	6,1	280	1400	FAAS	(LÜ et al., 2013)
Nanopartículas magnéticas	0,3	136	50	ICP OES	(FARAJI et al., 2010)
Silsesquioxano modificado com 2,2'-dipiridilamina	0,38	133	400	FAAS	(VIEIRA et al., 2012)
Nanopartículas magnéticas modificadas com 2-amino-5-mercaptop-1,3,4-tiadiazole	0,12	200	200	ICP OES	(MASHHADIZADEH; KARAMI, 2011)
Nanopartículas impressa por íons	0,3	14	10	FAAS	(TARLEY et al., 2017)
Sílica mesoporosa organofuncionalizada	0,38	15,8	25	FAAS	Este trabalho

¹Fator de pré-concentração

5.5.9 Determinação de cádmio em amostras reais

A exatidão do método, aplicado em diferentes amostras de água, foi avaliada por meio de teste de adição e recuperação de analito na amostra e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 19. O método foi capaz de detectar baixas concentrações de Cd(II) em todas as amostras ainda que, em algumas delas, as concentrações tenham ficado abaixo do limite de quantificação. Também é possível constatar bons valores de recuperação quando o padrão foi adicionado na amostra, variando de 100,5 á 105,6%.

A fim de validar o método proposto, as amostras também foram analisadas por GFAAS (Tabela 19). Os resultados permitiram concluir a exatidão do método que pode, portanto, ser aplicado em diferentes amostras de água para determinação de Cd(II).

Tabela 19 - Determinação de Cd(II) em amostras de água, com e sem adição de padrão, e comparação dos resultados com a técnica de referência.

Amostra	[Cd(II)] ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Recuperação (%)
	Adicionada	Encontrada	
Água rio Tietê	-----	5,42 \pm 0,69	-----
	10	16,05 \pm 0,91	104,1
Água rio Dourados	-----	0,64 \pm 0,21	-----
	10	11,24 \pm 0,63	105,6
Água de torneira	-----	1,91 \pm 0,22	-----
	10	12,29 \pm 0,57	103,2
Água mineral	-----	0,55 \pm 0,22	-----
	10	11,29 \pm 0,61	103,2
Água de Poço	-----	3,18 \pm 1,58	-----
	10	13,24 \pm 2,27	100,5

Resultados expresso com o valor médio \pm desvio padrão com base em triplicata (n = 3)

Fonte: próprio autor.

5.5.10 Otimização dos parâmetros do sistema de pré-concentração As(total)

5.5.10.1 Otimização do sistema de detecção por HG-AAS para As(V)

Não é adequado realizar a determinação direta da espécie As(V) por HG-AAS uma vez que essa espécie apresenta baixa cinética de reação com o borohidreto de sódio para formar arsina. Portanto, anteriormente à determinação, é necessário acrescentar uma etapa de pré-redução empregando um agente redutor auxiliar, a fim de reduzir o As(V) para As(III), antes da reação com NaBH₄ (BARRA et al., 2000).

Para realizar essa etapa de pré-redução, uma condição fortemente ácida é requerida. Além disso, outras variáveis estão envolvidas nessa etapa, como concentração do redutor auxiliar, concentração de ácido na amostra, concentração de NaBH₄, concentração do carregador e o comprimento da bobina reacional.

Considerando essas variáveis, um planejamento fatorial fracionado 2⁵⁻¹ foi desenvolvido para otimizar os fatores que desempenham papel importante no sistema de geração de hidreto. A Tabela 20 apresenta as variáveis e os níveis empregados nesse planejamento. A Tabela 21 apresenta a matriz de planejamento experimental e os resultados obtidos em duplicata expresso em absorbância.

Tabela 20 - Níveis das variáveis no planejamento fatorial 2⁵⁻¹.

Variável	Abreviação	Nível Baixo (-)	Nível Alto (+)
Concentração do carregador (mol L ⁻¹)	HCl	1,0	5,0
Concentração do redutor (%)	NaBH ₄	0,15	1,5
Comprimento da Bobina reacional (cm)	Bobina	30	100
Concentração de HCl na amostra (mol L ⁻¹)	HCl amostra	0,5	3,5
Concentração de KI na amostra (%)	KI	0,2	1,0

Fonte: próprio autor.

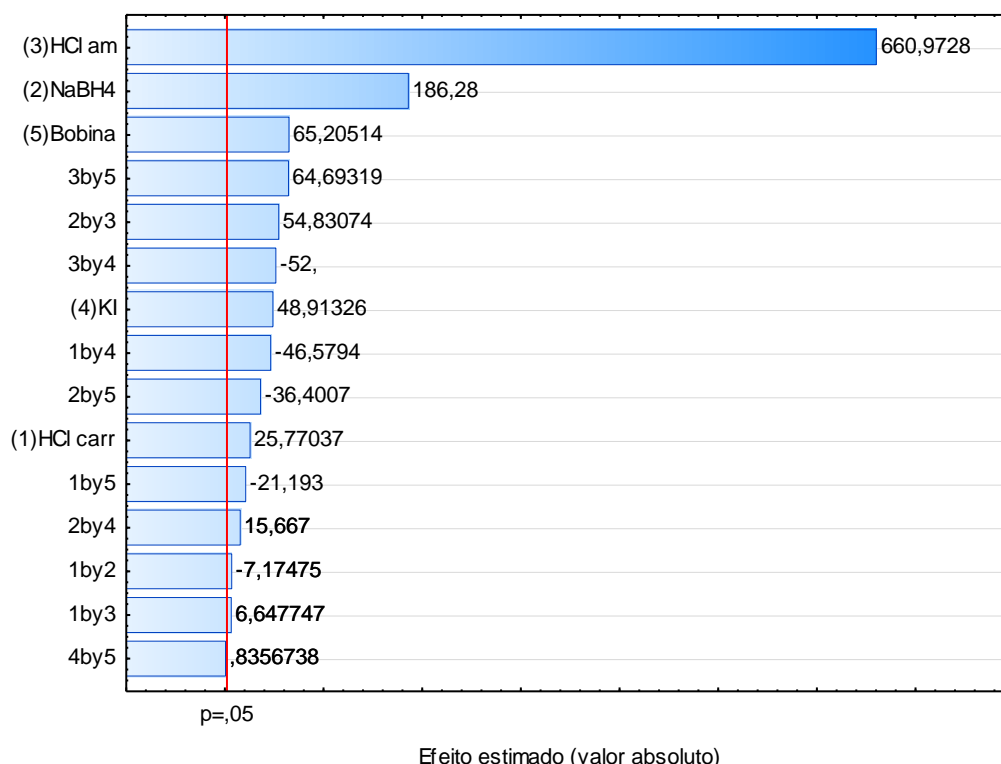
Tabela 21 - Matriz e resultados do planejamento fatorial 2^{5-1} visando otimizar o sistema HG-AAS para determinação de As(V).

Experimento	HCl	NaBH ₄	HCl amostra	KI	Bobina	Resposta em absorvância
1	0,1 (-)	0,1 (-)	0,5 (-)	0,2 (-)	100 (+)	0,0187
2	3,5 (+)	0,1 (-)	0,5 (-)	0,2 (-)	30 (-)	0,0465
3	0,1 (-)	0,3 (+)	0,5 (-)	0,2 (-)	30 (-)	0,1016
4	3,5 (+)	0,3 (+)	0,5 (-)	0,2 (-)	100 (+)	0,1217
5	0,1 (-)	0,1 (-)	3,5 (+)	0,2 (-)	30 (-)	0,4589
6	3,5 (+)	0,1 (-)	3,5 (+)	0,2 (-)	100 (+)	0,6693
7	0,1 (-)	0,3 (+)	3,5 (+)	0,2 (-)	100 (+)	0,7762
8	3,5 (+)	0,3 (+)	3,5 (+)	0,2 (-)	30 (-)	0,7601
9	0,1 (-)	0,1 (-)	0,5 (-)	1,0 (+)	30 (-)	0,0772
10	3,5 (+)	0,1 (-)	0,5 (-)	1,0 (+)	100 (+)	0,0926
11	0,1 (-)	0,3 (+)	0,5 (-)	1,0 (+)	100 (+)	0,2267
12	3,5 (+)	0,3 (+)	0,5 (-)	1,0 (+)	30 (-)	0,2274
13	0,1 (-)	0,1 (-)	3,5 (+)	1,0 (+)	100 (+)	0,6366
14	3,5 (+)	0,1 (-)	3,5 (+)	1,0 (+)	30 (-)	0,4905
15	0,1 (-)	0,3 (+)	3,5 (+)	1,0 (+)	30 (-)	0,727
16	3,5 (+)	0,3 (+)	3,5 (+)	1,0 (+)	100 (+)	0,7898

Fonte: próprio autor

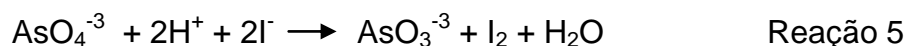
Baseando-se na absorvância como resposta analítica, a importância dos efeitos relacionados às variáveis estudadas foi avaliada pela Análise de Variância (ANOVA) e pelo nível de significância p-valores. Os resultados estão apresentados como Gráfico de Pareto, ilustrado na Figura 29.

Figura 29 - Gráfico de Pareto das variáveis estudadas na etapa de otimização do sistema HG-AAS para análise de As(V). Nível de confiança de 95%.

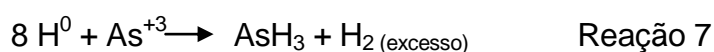
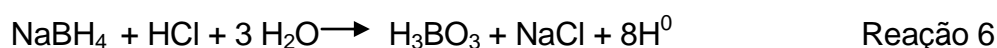


Fonte: próprio autor.

É possível observar que todas as variáveis examinadas possuem efeito significativo no intervalo de estudo. A variável HCl na amostra, que estuda a quantidade de HCl acrescentado à amostra, mostrou-se a mais significativa. Este resultado deve-se ao fato de o ácido presente no meio favorecer a formação da espécie As(III), como pode ser visto na Reação 5 (VOGEL; SVEHLA, 1996).

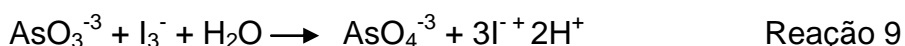


A variável NaBH₄ também mostrou efeito bastante significativo. Este resultado é esperado, pois a quantidade de boro hidreto de sódio é diretamente proporcional à quantidade de hidreto de arsênio (arsina) produzido, como mostram as reações descritas nas Reações 6 e 7 (TAKASE et al., 2002).



A variável HCl do carregador apresentou efeito significativo, embora com menor intensidade que as variáveis já discutidas. Este resultado indica que o ácido presente na amostra também participa da reação de formação da arsina, como mencionado anteriormente.

A variável KI também se mostrou significativa, mas em uma intensidade menor que o HCl adicionado à amostra, possivelmente porque o menor nível proposto seja suficiente para promover a reação de redução de todo As(V) para As(III). A redução de significância dessa variável também pode estar relacionada ao excesso de iodeto, que ao reagir com o iodo produzido anteriormente, forma o íon triiodeto. Esse íon oxida o As(III) que retorna para forma As(V), prejudicando assim a formação da arsina, como mostram as reações descritas nas Reações 8 e 9 (VOGEL; SVEHLA, 1996).



A oxidação do As(III) ocasionada pelo I_2 pode ser evitada pela adição de ácido ascórbico ao meio (SANTOS et al., 2017). Ao reagir com o iodo, gerado na pré-redução (Reação 5), o ácido ascórbico inibe a formação do íon triiodeto (Reação 9) e conseqüentemente evita a oxidação do As(III) (Equação 11)(CHEN; CHEN, 2014).

Considerando esses resultados, construiu-se uma superfície de resposta utilizando um planejamento Doehlert, buscando os valores ótimos de cada variável estudada. Algumas variáveis foram fixadas a fim de simplificar a construção dessa matriz. A variável NaBH_4 foi fixada em 0,3 % pois, embora uma maior concentração dessa variável tende a aumentar a resposta, uma concentração muito elevada pode levar a formação de hidrogênio em excesso, prejudicando a análise. Percebeu-se, por meio de estudos preliminares, que baixa concentração de carregador são suficientes para esse tipo de análise. Portanto, a concentração do carregador (HCl) foi fixada em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, uma vez que o HCl adicionado a amostra também participa da reação de formação do hidreto. Devido a alta concentração de HCl adicionado à amostra, buscou-se diminuir ao máximo a quantidade de HCl no carregador de modo a minimizar o consumo de reagente e a quantidade de resíduo produzido. A

bobina reacional foi fixada em 100 cm, já que o valor positivo indica que a resposta analítica tende a ser maior quando empregado o nível mais alto.

Os sete experimentos necessários para a realização do planejamento Doehlert estão descrito na Tabela 22, bem como os resultados obtidos em cada experimento. A concentração de HCl na amostra variou de 1,75 à 4,75mol L⁻¹ e a concentração de iodeto de potássio variou de 0,2 à 1,0 % (m v⁻¹).

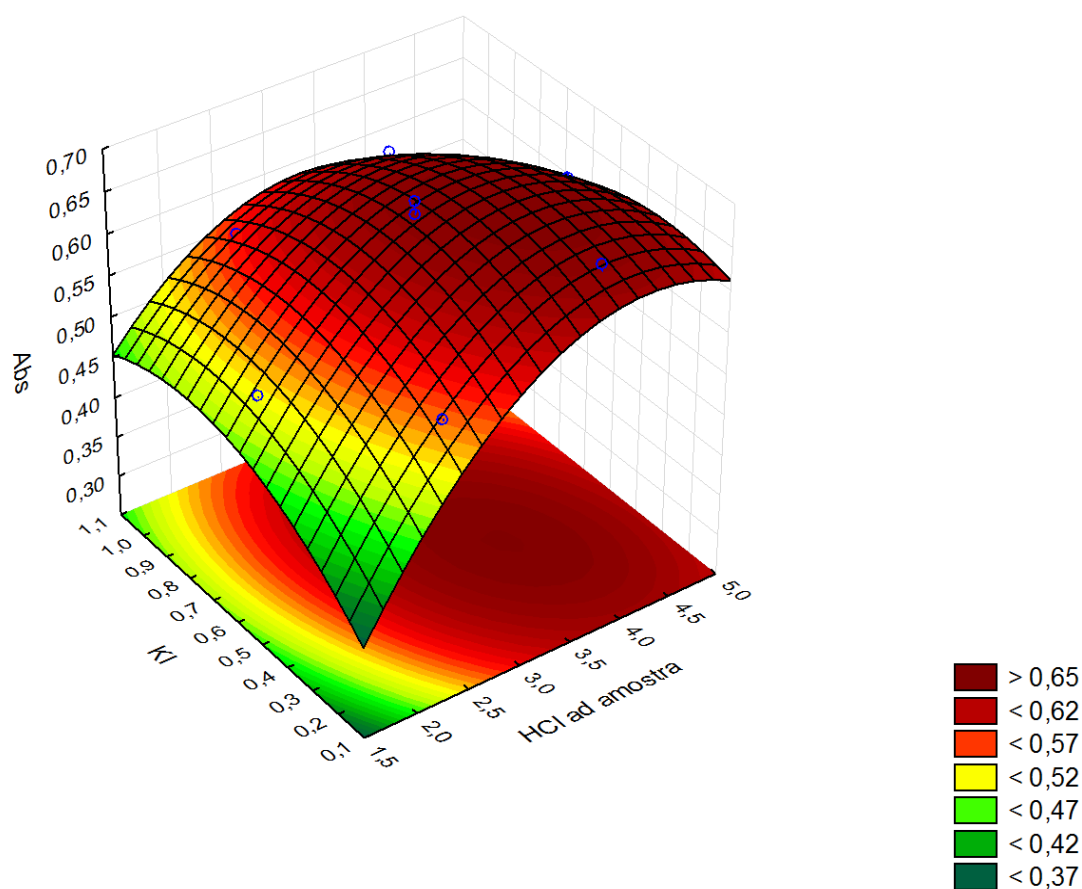
Tabela 22 - Matriz de experimento do planejamento *Doehlert* de duas variáveis utilizada para estabelecer as condições ótimas do sistema HG-AAS na determinação de As(V).

Experimento	[HCl] na amostra		[KI]		Absorbância
1	(0)	3,25	(0)	0,6	0,6460
1	(0)	3,25	(0)	0,6	0,6560
1	(0)	3,25	(0)	0,6	0,6712
2	(1)	4,75	(0)	0,6	0,6277
3	(0,5)	4,00	(0,866)	1	0,6011
4	(-1)	1,75	(0)	0,6	0,5149
5	(-0,5)	2,50	(-0,866)	0,2	0,5518
6	(0,5)	4,00	(-0,866)	0,2	0,6548
7	(-0,5)	2,50	(0,866)	1	0,5743

Fonte: próprio autor.

A partir dos resultado desses experimentos uma superfície de resposta foi construída (Figura 30).

Figura 30 - Superfície de resposta da Matriz Doehlert na etapa de otimização do sistema HG-AAS par determinação de As (V).



Fonte: próprio autor.

De acordo com os resultados obtidos por meio deste planejamento, os valores críticos encontrados foram: concentração do HCl na amostra $3,85 \text{ mol L}^{-1}$ e concentração de KI $0,48 \text{ \% (m v}^{-1}\text{)}$.

Ácido ascórbico foi adicionado em todas amostras para evitar que o As(III) oxide a As(V) (CHEN; CHEN, 2014). A Tabela 23 apresenta os parâmetros ótimos encontrados para a determinação de As(V) por HG-AAS.

Tabela 23 – Condições experimentais empregadas para determinação de As(V) por HG-AAS.

Parâmetros	Valor
Comprimento de onda (nm)	193,7
Largura de Fenda (nm)	0,5
Tempo para leitura (s)	30
Chama (Ar/Acetileno)	13,5/1,5 L min ⁻¹
Fluxo do gás de arraste (Argônio)	0,1 L min ⁻¹
Redutor NaBH ₄ (%)/fluxo (mL min ⁻¹)	0,3/1,0
Carregador (mol L ⁻¹)/fluxo (mL min ⁻¹)	0,1/1,0
Bobina reacional (cm)	100
Fluxo da amostra (mL min ⁻¹)	8,0
Sistema de pré-redução	
Agente pré-redutor (% de KI)	0,48
HCl ad. a amostra (mol L ⁻¹)	3,85

Fonte: próprio autor

5.5.11 Planejamento fatorial visando o aperfeiçoamento do sistema SPE para arsênio

Encerrada a fase de otimização do sistema de detecção por HG-AAS para o As(V), iniciou-se a etapa de otimização do sistema de pré-concentração utilizado SPE.

Após experimentos preliminares verificou-se que o uso de tampão inibe a adsorção de arsênio, dessa forma nenhum tampão foi utilizado para estabilizar o pH. Outro fator a ser considerado é o tipo de eluente. Considerando que o sistema de detecção escolhido é o HG-AAS, o tipo de eluente mais indicado será o HCl, pois tem elevado poder de eluição e, além disso, participa diretamente das reações envolvidas no processo de formação da arsina (Equação 8).

Considerando essas informações, um planejamento fatorial completo de dois níveis 2³ foi desenvolvido para estudar os fatores que influenciam a adsorção de As(V) no material Si-Pu, assim como seus efeitos sobre a resposta analítica. Esse planejamento compreende oito experimentos realizados em duplicatas, cujas

variáveis estudadas são massa de adsorvente, concentração do eluente e vazão da amostra.

A Tabela 24 apresenta as variáveis e os níveis empregados neste estudo, bem como a matriz de planejamento experimental e os resultados obtidos em duplicata expressa em absorvância e resposta analítica em função do tempo de análise.

Tabela 24 - Níveis das variáveis no planejamento fatorial 2^3 , Matriz e os resultados desse planejamento para determinação de As(V) no sistema de pré-concentração.

Variável	Abreviação	Nível	
		Baixo (-)	Alto (+)
Massa do adsorvente (mg)	MA	50	100
Concentração Eluente (mol L^{-1})	CE	0,5	2,0
Vazão da amostra (mL min^{-1})	VA	2,0	5,0

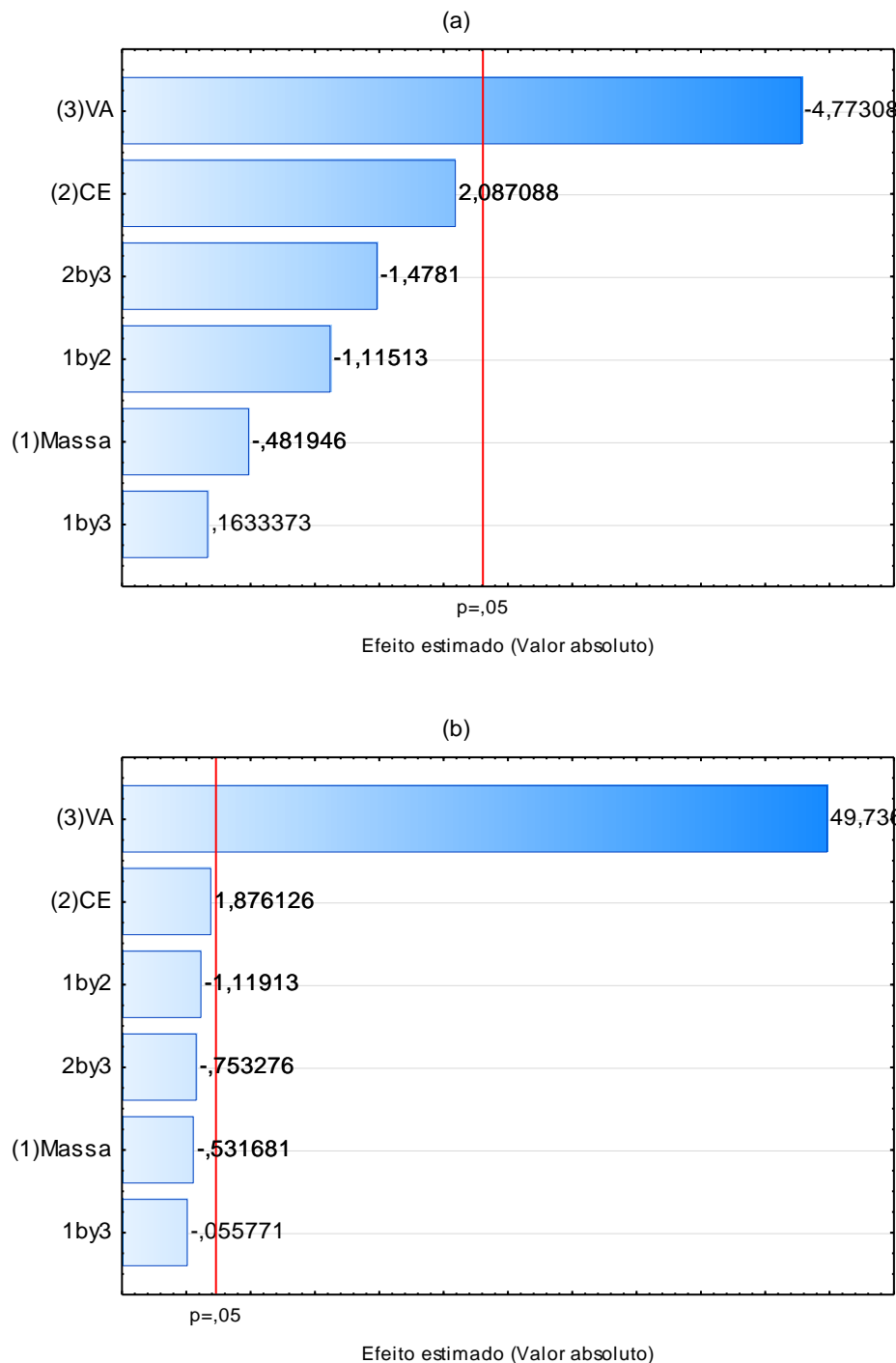
Experimento	MA	CE	VA	Absorvância	Resposta/tempo
01	-	-	-	0,3189/0,3085	0,025512/0,02468
02	+	-	-	0,3187/0,3217	0,025496/0,02574
03	-	+	-	0,3676/0,3250	0,029408/0,02600
04	+	+	-	0,3376/0,3260	0,027008/0,02608
05	-	-	+	0,2930/0,2987	0,0586/0,05974
06	+	-	+	0,2996/0,2948	0,05992/0,05896
07	-	+	+	0,3045/0,3014	0,0609/0,06028
08	+	+	+	0,3067/0,2886	0,06134/0,05772

Fonte: próprio autor.

Todos os experimentos foram realizados utilizando 25 mL de volume de amostra. O pH da amostra foi ajustado para 3,0 (seção 5.2.1.1) utilizando soluções diluídas de HCl e NaOH. A concentração do analito foi $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(V) e 1,0 mL de HCl ($1,0 \text{mol L}^{-1}$) foi utilizado como eluente.

Para fins de comparação, as respostas são dadas em Absorvância e resposta analítica em razão do tempo de análise e os efeitos relacionados às variáveis estudadas foram avaliados pela análise de Variância (ANOVA). As Figuras 31(a) e 30(b) ilustram os diagramas de Pareto gerados neste planejamento fatorial.

Figura 31 - Gráfico de Pareto dos principais efeitos e suas interações para as variáveis estudadas no sistema de pré-concentração do As(V) quando analisado pela absorvância (a) e resposta analítica em função do tempo de análise (b). Nível de confiança a 95%.



Fonte: Próprio autor

Com base no diagrama de Pareto analisado pela absorvância, somente a variável vazão apresentou significância. Esse resultado é esperado, pois quando a vazão da amostra está em seu menor nível, o tempo de residência do analito no interior da coluna é maior, ou seja, o tempo de interação entre os cátions metálicos e a molécula do ligante é maior, favorecendo a adsorção. A variável CE não se mostrou significativa, mas seu valor positivo indica que a extração do analito é levemente mais eficaz quando a concentração do eluente está no seu maior nível. A variável massa de adsorvente não apresentou significância, no entanto, o valor negativo indica que a recuperação do analito é maior quando a massa de adsorvente é menor. Esse acontecimento pode estar relacionado com o pequeno volume de eluente e com o intervalo de concentração empregado, pois quanto maior a massa de adsorvente, maior quantidade de eluente será necessária para a extração do analito.

No diagrama de Pareto analisado pela razão entre a resposta analítica e o tempo de análise, somente a variável VA apresentou significância, no entanto, com maior intensidade que o diagrama anterior e com valor positivo. Este resultado revela que a resposta (resposta analítica/tempo) é maior devido ao menor tempo empregado na etapa de pré-concentração e conseqüentemente uma maior frequência analítica é obtida.

Considerando estes resultados, os parâmetros estabelecidos para realização da pré-concentração de As(V) utilizando SPE, encontram-se ilustradas na Tabela 25.

Tabela 25 - Condições empregadas para pré-concentração de As(V).

Parâmetro	Valor
Volume da amostra (mL)	25
Massa de adsorvente (mg)	50
Vazão da amostra (mL min ⁻¹)	5,0
Tipo do Eluente	HCl
Concentração do Eluente (mol L ⁻¹)	2,0
pH do meio	3,0

Fonte: próprio autor.

5.5.12 Estudo de interferência de íons coexistentes na pré-concentração de As(V)

Um estudo foi realizado a fim de avaliar a seletividade da mini-coluna na análise de arsênio, quando existem elevadas concentrações de íons concomitantes. O efeito desses íons na pré-concentração de As(V) foi investigado em soluções binárias contendo o analito e o possível íon interferente em concentrações elevadas (1,0 – 80 mg L⁻¹), comparando o sinal analítico da solução contendo apenas o analito e o sinal analítico da solução contendo o analito mais o íon interferente. Os resultados apresentados na Tabela 26 demonstram que o método proposto possui elevado nível de tolerância, com base nas porcentagens de recuperação de 89,0 – 106,2% para o sinal analítico de As(V), quando em mistura binária.

Tabela 26 - Influência de íons concomitantes na pré-concentração de As(V).

Íon concomitante	Concentração (mg L ⁻¹)						
	1,0	2,5	5	10	25	50	80
	(%) Recuperação						
Na ⁺	-----	-----	-----	-----	106,2	97,5	-----
K ⁺	-----	-----	-----	105,5	101,4	-----	-----
Ca ⁺²	-----	-----	-----	-----	99,3	-----	-----
Mg ⁺²	-----	-----	89,0	-----	-----	-----	-----
Fe ⁺³	93,7	100,6	-----	-----	-----	-----	-----
Ba ⁺²	-----	-----	-----	-----	100,5	-----	-----
SO ₄ ⁻²	-----	93,7	-----	-----	-----	-----	-----
H ₂ PO ₄ ⁻	-----	-----	-----	-----	98,1	-----	-----
HCO ₃ ⁻	-----	-----	-----	-----	-----	-----	101,9

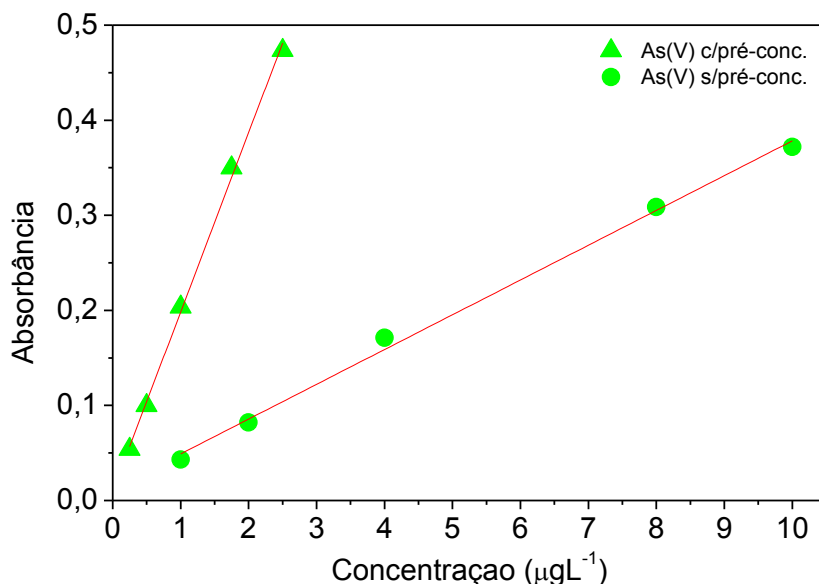
Fonte: Próprio autor

5.5.13 Parâmetros analíticos do sistema de pré-concentração de As(V)

O desempenho analítico do método de pré-concentração proposto foi avaliado sob as condições otimizadas apresentadas na Tabela 25. Para este fim, duas curvas analíticas, com e sem etapa de pré-concentração, foram construídas visando à

determinação do fator de pré-concentração e dos limites de detecção e quantificação (Figura 32).

Figura 32 – Curva de calibração para As(V) com e sem etapa de pré-concentração.



Fonte: próprio autor

A partir das equações das retas obtidas pelas curvas de calibração e com sucessivas leituras do branco é possível calcular o fator de pré-concentração e os limites de detecção e quantificação. A curva de calibração sem etapa de pré-concentração foi construída no intervalo de 1,0 – 10,0 µg L⁻¹ obedecendo à equação: $Abs = 0,0366As(V) + 0,0125$ com coeficiente de correlação ($R = 0,9969$) ($n = 5$). A curva de calibração com etapa de pré-concentração foi construída no intervalo de 0,25 – 2,5 µg L⁻¹ obedecendo à equação: $Abs = 0,1857Cu(II) - 0,0046$ com coeficiente de correlação ($R = 0,9995$) ($n = 5$). O fator de pré-concentração (FP) foi calculado pela razão entre os coeficientes angulares das curvas analíticas com e sem etapa de pré-concentração (Equação 6) (CORAZZA et al., 2012; TARLEY et al., 2017) resultando em fator de 5,0 vezes.

A sensibilidade do método para a determinação de As(V) foi obtida por meio dos limites de detecção e quantificação, de 0,039 e 0,130 µg L⁻¹, respectivamente.

Comparado a diferentes metodologias de extração em fase sólida, disponível na literatura (Tabela 27), aplicadas na pré-concentração de arsênio com o método proposto para pré-concentração de As(V), o método apresentou baixo limite de

detecção, no entanto, o fator de pré-concentração determinado ficou baixo. Semelhantemente ao discutido na Tabela 12, os trabalhos que possuem elevados fatores de pré-concentração estão associados a elevados volume de amostra. Dessa maneira, considerando a técnica de detecção empregada (HG AAS), o pequeno volume de amostra empregado e a elevada frequência analítica obtida (10 ciclos adsorção-dessorção/h) é possível concluir que os valores obtidos, referente ao limite de detecção e fator de pré-concentração, são considerados excelentes.

Tabela 27 - Principais características analíticas de diferentes métodos de extração em fase sólida aplicados na determinação de arsênio.

Material	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FP ¹	Volume da amostra (mL)	Técnica analítica	Referência
Nano-TiO ₂ - modificado com ácido dimercaptossuccínico	0,49	50	40	ICP OES	(HUANG; HU; JIANG, 2007)
Nanotubo de carbono modificado com APTS	0,016	10	4	ICP-MS	(PENG et al., 2015)
Sílica modificada com 3- (2-aminoetilamino) propiltrimetoxisilane	0,05	100	30	ICP OES	(CHEN et al., 2009)
Extração ponto nuvem	0,012	9,3	50	HG-AFS	(LI et al., 2015)
Nanopartícula magnética CoFe ₂ O ₄ -SiO ₂	0,126		20	ICP OES	(MAGODA; NOMNGONGO; MABUBA, 2016)
Resina hibrida de troca iônica	0,20		100	ICP-MS	(ISSA et al., 2011)
Sílica mesoporosa organofuncionalizada	0,039	5,0	25	HG-AAS	Este trabalho

¹Fator de pré-concentração

Fonte: próprio autor

5.5.14 Determinação de As(V) em amostras reais

Os resultados dos testes de adição e recuperação de analito para avaliação da exatidão variaram de 88 à 102,7% (Tabela 28), e demonstraram que o método proposto foi capaz de detectar baixas concentrações de As(V) em todas as amostras, mesmo que em algumas, os valores tenham ficado abaixo do limite de quantificação. Embora a amostra de água de torneira tenha apresentado teor de As(V) significativamente superior ao teor nas demais amostras, este valor ainda está abaixo do limite permitido pela resolução n° 357 do CONAMA que é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2005) e, portanto, é considerado aceitável.

Tabela 28 - Determinação de As(V) em amostras de água, com e sem adição de padrão.

Amostra	[As(V)] ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Recuperação (%)
	Adicionada	Quantificada	
Água Mineral		$0,06 \pm 0,01$	-----
	1,5	$1,54 \pm 0,03$	99,1
Água subterrânea		$0,04 \pm 0,03$	-----
	1,5	$1,35 \pm 0,04$	88,0
Água de torneira		$1,45 \pm 0,09$	-----
	0,5	$1,83 \pm 0,02$	94,0
Água do Rio Dourados		$0,07 \pm 0,01$	-----
	1,5	$1,61 \pm 0,02$	102,7

<LD – abaixo do limite de detecção; Resultados expresso com o valor médio \pm desvio padrão com base em triplicata (n = 3)

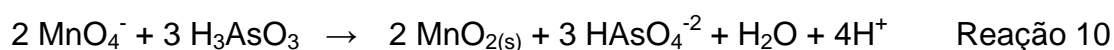
Fonte: Próprio autor

5.5.15 Análise de especiação de Arsênio inorgânico

Com base nos resultados de capacidade máxima descritos na seção 5.2.3.1, concluiu-se que o material adsorvente Si-Pu apresentou seletividade para espécie As(V), pois a adsorção do As(III) pelo material foi praticamente desprezível em comparação à espécie mais oxidada. Dessa forma, para realizar a análise de especiação de arsênio inorgânico, inicialmente é necessário levar todo arsênio presente na amostra para As(V), pois o material Si-Pu, não retém a espécie As(III).

Visando a pré-concentração de As(total), um agente oxidante foi adicionado à amostra, com o objetivo de oxidar todo As(III) em As(V). Dentre os possíveis agentes oxidantes, a literatura relata que esse objetivo pode ser alcançado empregando o permanganato de potássio (CHEN et al., 2009; ERDOĞAN; YALÇINKAYA; TÜRKER, 2011). Dessa maneira, esse agente oxidante foi escolhido para dar continuidade ao trabalho. O arsênio total foi determinado após a oxidação de As(III) a As(V) utilizando $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de KMnO_4 durante cerca de uma hora (CHEN et al., 2009).

A reação de oxidação do As(III) em As(V), é descrita por Xiong (XIONG; HE; HU, 2008) na reação seguinte (Reação 10).



De modo a ser possível realizar uma análise representativa de As(total), a reação de oxidação foi mantida por pelo menos uma hora. Encerrada a etapa de oxidação, o método proposto para pré-concentração de As(V) foi aplicado, conforme as condições descritas na Tabela 25.

Neste estudo, a análise especiação de arsênio foi realizada calculando indiretamente a concentração de As(III) pela diferença de concentração entre As(total) e As(V), obtidas em dois procedimentos, com adição de KMnO_4 e sem adição de KMnO_4 .

A fim de avaliar a concentração final de permanganato adicionado à amostra, um estudo foi realizado utilizando uma concentração fixa de As(III) oxidado com diferentes concentrações de permanganato até o limite máximo de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$, uma vez que verificou-se que o material (Si-Pu) utilizado para preencher a coluna ocorre oxidação em concentrações de permanganato superiores ou iguais a $10 \mu\text{mol L}^{-1}$. Neste experimento a resposta analítica variou cerca de 15% e os melhores resultados foram obtidos quando a concentração de permanganato empregada foi $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, portanto essa concentração de agente oxidante foi utilizada para dar continuidade ao trabalho.

As condições empregadas para realização da pré-concentração de As(total) foram as mesmas utilizadas na análise de As(V), exceto pela inclusão da etapa de oxidação antes da realização do processo de extração em fase sólida.

5.5.15.1. Estudo de interferência de íons coexistentes na pré-concentração de As(total)

Anteriormente à especificação do As, se fez necessária à realização de um estudo a fim de avaliar se a resposta analítica do método sofre alteração com a inclusão da etapa de oxidação, frente à contaminação de íons habitualmente encontrados em amostras reais. Os resultados obtidos (Tabela 29) demonstraram que o método proposto para determinação de As(total) apresenta menor tolerância que o método de determinação do As(V), quanto à presença de íons concomitantes na amostra. Este comportamento pode estar relacionado ao aumento da força iônica do meio, uma vez que mais íons se encontram na amostra devido à adição do KMnO_4 , no entanto, o método ainda apresentou elevada tolerância quanto à presença desses íons, pois mesmo na presença de elevadas concentrações (25 a 80 mg L^{-1}) o método apresentou elevados valores de recuperação, 90,8 - 105%, e não interferiram na determinação de As (total), superando os efeitos de matriz durante as análises de águas naturais.

Tabela 29 - Influência de íons concomitantes na pré-concentração de As(total).

Íon concomitante	Concentração (mg L^{-1})					
	1,0	2,5	10	25	50	80
	(%) Recuperação					
Na^+	-----	-----	-----	93,7	-----	-----
K^+	-----	-----	-----	97,2	-----	-----
Ca^{+2}	-----	-----	-----	93,4	-----	-----
Mg^{+2}	-----	-----	-----	95,9	-----	-----
Ba^{+2}	-----	-----	-----	103,2	-----	-----
H_2PO_4^-	-----	-----	-----	90,8	-----	-----
HCO_3^-	-----	-----	-----	-----	-----	105,4

Fonte: Próprio autor

5.5.15.2. Determinação de As(total) em amostras reais

Encerrados todos os estudos, o método proposto foi aplicado em diferentes amostras de água, incluindo água do Rio Dourados, água subterrânea, água de torneira e água mineral. Os testes de adição e recuperação de analito para avaliação da exatidão do método forneceram valores entre 95,4 e 104,5%. (Tabela 30). O

método proposto foi capaz de detectar baixas concentrações de As(total) em todas as amostras, ainda que em algumas amostras os valores tenham ficado abaixo do limite de quantificação. O resultados podem ser observados na Tabela 30.

As amostras também foram analisadas pela técnica de (ICP OES) a fim de avaliar a exatidão do método (Tabela 30), no entanto, a concentração de analito nas amostras ficou abaixo do limite de detecção da técnica de ICP OES ($8,0 \mu\text{g L}^{-1}$). Ou seja, a avaliação da exatidão por essa técnica ficou comprometida, devido a elevada sensibilidade da técnica de detecção empregada no método (HG-AAS) associado com o procedimento de pré-concentração, proporcionando elevada sensibilidade e consequentemente baixo limite de detecção.

Tabela 30 - Determinação de As(total) em amostras de água, com e sem adição de padrão.

Amostra	[As(total)] ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Recuperação (%)	Avaliação da exatidão por ICP OES ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	Adicionada	Encontrada		
Água Mineral		$0,41 \pm 0,04$	-----	<8,00
	1,5	$1,96 \pm 0,09$	102,3	
Água subterrânea		$0,15 \pm 0,06$	-----	<8,00
	1,5	$1,58 \pm 0,09$	96,1	
Água de torneira		$1,79 \pm 0,02$	-----	<8,00
	0,5	$2,27 \pm 0,01$	99,4	
Água do Rio Dourados		$0,19 \pm 0,03$	-----	<8,00
	1,5	$1,79 \pm 0,07$	106,4	

Resultados expresso com o valor médio \pm desvio padrão com base em triplicata (n = 3)

Fonte: Próprio autor

5.5.15.3. Análise de especiação de arsênio inorgânico em amostra real

A análise de especiação de arsênio foi realizada calculando indiretamente a concentração de As(III) pela diferença de concentração entre As(total) e As(V), obtidas nos dois procedimentos (com adição de KMnO_4 e sem adição de KMnO_4), respectivamente (Tabela 31).

Tabela 31 - Determinação indireta da concentração de As(III) pela diferença de concentração entre o As(total) e As(V).

Amostras de água	Concentração encontrada em $\mu\text{g L}^{-1}$		
	As(Total)	As(V)	As(III)
Mineral	$0,41 \pm 0,04$	$0,06 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,04$
Subterrânea	$0,15 \pm 0,06$	$0,04 \pm 0,03$	$0,11 \pm 0,03$
Torneira	$1,79 \pm 0,02$	$1,45 \pm 0,09$	$0,34 \pm 0,09$
Rio Dourados	$0,19 \pm 0,07$	$0,07 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,07$

Fonte: Próprio autor

6 CONCLUSÕES

Conclui-se que o objetivo de produzir um novo material a base de sílica mesoporosa, utilizando a técnica de co-condensação com agente sililante e o composto Purpald® como ligante foi atingido. Essa metodologia de síntese por co-condensação, que visa a formação da sílica e imobilização do agente sililante em uma única etapa, tem se mostrado vantajosa devido a diminuição do tempo de obtenção do produto final, menor consumo de reagentes e, principalmente, redução de resíduos gerados.

Considerando os dados de caracterização desse material é possível concluir que o processo de síntese da sílica mesoporosa e sua modificação foram realizados com êxito. O material produzido apresenta características interessantes para sua aplicação como suporte sólido em SPE, tais como elevada área superficial, elevado diâmetros de poros e boa taxa de organofuncionalização. No entanto, algumas alterações na rota sintética pode melhorar ainda mais essas características. As análises de RMN de ^{29}Si e ^{13}C , confirmaram a organofuncionalização com agente sililante e a modificação do material, resultados estes, corroborados por outras técnicas.

É possível concluir que o material produzido, utilizando o Purpald® como ligante, pode ser aplicado na adsorção de cobre e cádmio e na análise de especiação de arsênio inorgânico e os dados obtidos nos experimentos cinéticos se ajustaram ao modelo de pseudo-segunda ordem, indicando a ocorrência de quimissorção.

Após a linearização dos dados de adsorção, de acordo com a equação de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção desse material foi semelhante aos valores encontrados na Literatura e obedecem à seguinte ordem: $\text{Cu(II)} > \text{As(V)} > \text{Cd(II)} \gg \text{As(III)}$.

A metodologia adotada de pré-concentração *off-line* apresentou algumas vantagens em comparação aos sistemas *onlines* existentes. A primeira delas consiste no fato de que durante a pré-concentração o equipamento não precisa ficar ligado, consumindo lâmpada, acetileno e energia durante a etapa de pré-concentração, pois essa pode demorar vários minutos, dependendo do volume e da

vazão. Diversas amostras podem ser pré-concentradas e temporariamente armazenadas para serem lidas em momento oportuno, ou seja, o equipamento fica disponível para outras finalidades enquanto a pré-concentração é executada. Diferentes sistemas de pré-concentração podem ser realizados simultaneamente, além do mais, esse sistema utiliza menos conexões, minimizando as possibilidades de vazamentos. Outra vantagem importante do sistema *offline* é a possibilidade de pré-concentrar elementos que necessitam alterar o nóx, através de reações químicas lentas, anteriormente à leitura no equipamento, como por exemplo o arsênio.

Conclui-se que o material produzido pode ser aplicado com êxito na pré-concentração dos íons Cu(II), Cd(II) e na análise de especiação de As(III) e As(V) em amostras de água natural, pois baixos limites de detecção e quantificação foram obtidos além

Cabe ressaltar que o material sorvente utilizado nesse trabalho apresentou elevada estabilidade química e física, permitindo o uso de uma mesma coluna por mais de 40 ciclos de adsorção/dessorção.

A estratégia de planejamento fatorial, utilizada para otimizar as variáveis envolvidas nos processos de pré-concentração, se mostrou bastante eficiente, possibilitando compreender o efeito de cada variável e suas interações. Foi possível estabelecer com base nos gráficos de Pareto os melhores valores de cada parâmetro estudado.

A seletividade do material foi constatado pelos estudos de interferência, onde foi possível observar bons valores de recuperação mesmo na presença de elevadas concentrações de íons interferentes.

Considerando as propriedades adsorptivas do material, os altos fatores de pré-concentração, os baixos limites de detecção e quantificação obtidos é possível concluir que o material desenvolvido e o método proposto são adequados para determinação/análise de especiação dos íons estudados.

O método proposto se mostrou eficiente quando aplicado em amostras reais na determinação de Cu(II) e Cd(II) e na análise de especiação de As(III) e As(V) obtendo-se bons valores de recuperação nos testes de adição e recuperação do analito e, também, pela comparação dos resultados com a técnica GFAAS para o íon Cu(II).

REFERÊNCIAS

ABDEL-FATTAH, T. M.; HAGGAG, S. M. S.; MAHMOUD, M. E. Heavy metal ions extraction from aqueous media using nanoporous sílica. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, p. 117-123, Nov. 2011.

ABRÃO, A. **Estudo do comportamento de extração de varios elementos por aminas de cadeias longas na presença de tioureia como agente complexante**. 1971. 142 p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1971.

ADAM, F.; OSMAN, H.; HELLO, K. M. The immobilization of 3-(chloropropyl)triethoxysilane onto sílica by a simple one-pot synthesis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 331, n. 1, p. 143-147, Mar. 2009.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for copper**. Atlanta, 2004. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132.pdf>>. Acesso em 02 mar. 2015

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for arsenic**. Atlanta, 2007. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.pdf>>. Acesso em: 02 mar. 2015.

AGUADO, J.; ARSUAGA, J. M.; ARENCIBIA, A. Adsorption of aqueous mercury(II) on Propylthiol-Functionalized mesoporous sílica obtained by cocondensation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 10, p. 3665-3671, May 2005.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. de. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 496-503, Aug. 2000.

AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v. 21, n. 3, p. 285-294, Jan. 2001.

ALCÂNTARA, I. L. de et al. Determination of Cu, Ni and Pb in aqueous medium by FAAS after pre-concentration on 2-aminothiazole modified sílica gel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 3, p. 366-371, June 2004.

ALESSI, G. Mineração em Paracatu contamina cidade e expõe população ao arsênio: relatório aponta concentrações até 200 vezes superiores ao permitido da substância. **El País**, 26 maio 2015. Disponível em: <http://brasil.elpais.com/brasil/2015/05/25/politica/1432561404_705347.html>. Acesso em: 18 set. 2015.

ALMEIDA, R. K. S.; PIRES, C. T. G. V. M. T.; AIROLDI, C. The influence of secondary structure directing agents on the formation of mesoporous SBA-16 sílicas. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 36-42, Sept. 2012.

ÁLVAREZ MÉNDEZ, J. et al. Determination of cadmium and lead in urine samples after dispersive solid-liquid extraction on multiwalled carbon nanotubes by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry.

Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 106, p. 13-19, Apr. 2015.

ALVES, V. N. et al. Determination of cadmium in alcohol fuel using *Moringa oleifera* seeds as a biosorbent in an on-line system coupled to FAAS. **Talanta**, v. 80, n. 3, p. 1133-1138, Jan. 2010.

ANDRADE, J. K. de et al. Pre-concentration and speciation of inorganic antimony in bottled water and natural water by cloud point extraction with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 222-230, July 2017.

ANILAN, B.; GEDIKBEY, T.; TUNALI AKAR, S. Determination of copper in water samples after solid-phase extraction using dimethylglyoxime-modified sílica.

Clean: Soil, Air, Water, v. 38, n. 4, p. 344-352, Apr. 2010.

ASHTARI, P. et al. Novel separation and preconcentration of trace amounts of copper(II) in water samples based on neocuproine modified magnetic microparticles. **Analytica Chimica Acta**, v. 550, n. 1/2, p. 18-23, Sept. 2005.

AYDIN, F.; SOYLAK, M. A novel multi-element coprecipitation technique for separation and enrichment of metal ions in environmental samples. **Talanta**, v. 73, n. 1, p. 134-141, 15 Aug. 2007.

AZOUAOU, N. et al. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1/3, p. 126-134, Dec. 2010.

BAGHERI, H. et al. Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/sílica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 97, p. 87-95, Aug. 2012.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p.

BARRA, C. M. et al. Especificação de arsênio - uma revisão. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 58-70, fev. 2000.

BECK, J. S. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, Dec. 1992.

BERGAMINI, M. F. et al. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. **Eclética Química**, v. 31, n. 2, p. 45-52, 2006.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n° 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 02 mar. 2015.

BUCKLEY, A. M.; GREENBLATT, M. The sol-gel preparation of sílica gels. **Journal of Chemical Education**, v. 71, n. 7, p. 599, July 1994.

BURKETT, S. L.; SIMS, S. D.; MANN, S. Synthesis of hybrid inorganic–organic mesoporous sílica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors. **Chemical Communications**, n. 11, p. 1367-1368, 1996.

CÁCERES, L. et al. Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisols and Ultisols volcanic ash-derived soils: kinetics parameters and solute transport mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1/3, p. 795-803, July 2010.

CARVALHO, L. M. de et al. Especificação analítica de compostos de arsênio empregando métodos voltamétricos e polarográficos: uma revisão comparativa de suas principais vantagens e aplicações. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 261-269, abr. 2004.

CARVALHO, L. M. de et al. Determinação voltamétrica de metais em águas e fluidos biológicos empregando mineralização de amostras com radiação ultravioleta. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1336-1342, 2008.

CASTRO, R. S. D. et al. Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: preconcentration of metal ions with a fruit waste. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 6, p. 3446-3451, 16 Mar. 2011.

CHEN, D. et al. Separation and preconcentration of inorganic arsenic species in natural water samples with 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified ordered mesoporous sílica micro-column and their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2/3, p. 1146-1151, 30 May 2009.

CHEN, G.; CHEN, T. SPE speciation of inorganic arsenic in rice followed by hydride-generation atomic fluorescence spectrometric quantification. **Talanta**, v. 119, p. 202-206, Feb. 2014.

CORAZZA, M. Z. et al. Grafting 3-mercaptopropyl trimethoxysilane on multi-walled carbon nanotubes surface for improving on-line cadmium(II) preconcentration from water samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 243, p. 326-333, Dec. 2012.

DA´NA, E.; De SILVA, N.; SAYARI, A. Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: kinetics properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 454-459, Jan. 2011.

DAVUDABADI FARAHANI, M.; SHEMIRANI, F. Supported hydrophobic ionic liquid on magnetic nanoparticles as a new sorbent for separation and preconcentration of lead and cadmium in milk and water samples. **Microchimica Acta**, v. 179, n. 3/4, p. 219-226, Nov. 2012.

DOBROWOLSKI, R. et al. Amino-functionalized SBA-15 mesoporous sílicas as sorbents of platinum (IV) ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 435, p. 63-70, Oct. 2013.

DUARTE, L. J. N.; CANSELIER, J. P. Extração no ponto nuvem de compostos orgânicos homólogos e isômeros. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 426-432, June 2005.

DURDURAN, E. et al. Simultaneous ICP-OES determination of trace metals in water and food samples after their preconcentration on sílica gel functionalized with N-(2-aminoethyl)-2,3-dihydroxybenzaldimine. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 27, p. 245-250, July 2015.

EL-TONI, A. M. et al. Simple and facile synthesis of amino functionalized hollow core–mesoporous shell sílica spheres using anionic surfactant for Pb(II), Cd(II), and Zn(II) adsorption and recovery. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 441-451, Sept. 2014.

ERDOĞAN, H.; YALÇINKAYA, Ö.; TÜRKER, A. R. Determination of inorganic arsenic species by hydride generation atomic absorption spectrometry in water samples after preconcentration/separation on nano ZrO₂/B₂O₃ by solid phase extraction. **Desalination**, v. 280, n. 1/3, p. 391-396, Oct. 2011.

ESCUDERO, L. A. et al. Factorial design optimization of experimental variables in the on-line separation/preconcentration of copper in water samples using solid phase extraction and ICP-OES determination. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, n. 1/3, p. 218-223, Nov. 2010.

EVANGELISTA, S. M. et al. Hexagonal mesoporous sílica modified with 2-mercaptothiazoline for removing mercury from water solution. **Surface Science**, v. 601, n. 10, p. 2194-2202, May 2007.

EZODDIN, M. et al. Application of modified nano-alumina as a solid phase extraction sorbent for the preconcentration of Cd and Pb in water and herbal samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1/3, p. 900-905, June 2010.

FARAJI, M. et al. A nanoparticle-based solid-phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 659, n. 1/2, p. 172-177, Feb. 2010.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2/3, p. 1286-1292, 30 May 2009.

FONSECA, M. G. da; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilanos. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 699-707, Oct. 2003.

GERMINIANO, T. O. et al. Synthesis of novel copper ion-selective material based on hierarchically imprinted cross-linked poly(acrylamide-co-ethylene glycol dimethacrylate). **Reactive and Functional Polymers**, v. 82, p. 72-80, Sept. 2014.

GHAEDI, M.; AHMADI, F.; SOYLAK, M. Preconcentration and separation of nickel, copper and cobalt using solid phase extraction and their determination in some real samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1/2, p. 226-231, 17 Aug. 2007.

GHAEDI, M. et al. Flame atomic absorption spectrometric determination of zinc, nickel, iron and lead in different matrixes after solid phase extraction on sodium dodecyl sulfate (SDS)-coated alumina as their bis (2-hydroxyacetophenone)-1, 3-propanediimine chelates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2/3, p. 1441-1448, 30 July 2009.

GHAEDI, A. M. et al. Adsorption of copper (II) using modified activated carbon prepared from Pomegranate wood: Optimization by bee algorithm and response surface methodology. **Journal of Molecular Liquids**, v. 206, p. 195-206, June 2015.

GOMES, L. A. de M. et al. Determination of metal ions in fuel ethanol after preconcentration on 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified sílica gel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 5, p. 494-498, Sept. 1998.

GUITON, T. A.; PANTANO, C. G. Infrared reflectance spectroscopy of porous sílicas. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 74, n. 1, p. 33-46, July 1993.

HAO, X.-Y. et al. A novel approach to prepare MCM-41 supported CuO catalyst with high metal loading and dispersion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 88, n. 1/3, p. 38-47, Jan. 2006.

HAYRAPETYAN, S. S.; KHACHATRYAN, H. G. Control of the growth processes of the sílica sols colloidal particles. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 78, n. 2/3, p. 151-157, Mar. 2005.

HERNÁNDEZ-BORGES, J. et al. Sample treatments prior to capillary electrophoresis-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1153, n. 1/2, p. 214-226, June 2007.

HERRERO LATORRE, C. et al. 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, Oct. 2012.

HOFFMANN, F.; FRÖBA, M. Vitalising porous inorganic sílica networks with organic functions—PMOs and related hybrid materials. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 608-620, 2011.

HORCAJADA, P. et al. Influence of pore size of MCM-41 matrices on drug delivery rate. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 68, n. 1-3, p. 105-109, 8 Mar. 2004.

HO, Y. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 681-689, 25 Aug. 2006.

HO, Y.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, July 1999.

HUANG, C.; HU, B.; JIANG, Z. Simultaneous speciation of inorganic arsenic and antimony in natural waters by dimercaptosuccinic acid modified mesoporous titanium dioxide micro-column on-line separation and inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 5, p. 454-460, May 2007.

HUANG, C. et al. Speciation of inorganic arsenic in environmental waters using magnetic solid phase extraction and preconcentration followed by ICP-MS. **Microchimica Acta**, v. 173, n. 1/2, p. 165-172, Apr. 2011.

HUANG, X. et al. Tris(2-aminoethyl) amine functionalized sílica gel for solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cd(II) and Pb(II) from waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 1, p. 154-160, Aug. 2008.

ISSA, N. B. et al. Separation and determination of arsenic species in water by selective exchange and hybrid resins. **Analytica Chimica Acta**, v. 706, n. 1, p. 191-198, Nov. 2011.

JAMSHIDI, M. et al. Determination of some metal ions by flame-AAS after their preconcentration using sodium dodecyl sulfate coated alumina modified with 2-hydroxy-(3-((1-H-indol 3-yle)phenyl) methyl) 1-H-indol (2-HIYPMI). **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, n. 6, p. 1229-1234, June 2011.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em fase sólida: fundamentos teóricos e novas estratégias para preparação de fases sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13-25, 2010.

JIN, Z.; WANG, X.; CUI, X. Synthesis and morphological investigation of ordered SBA-15-type mesoporous sílica with an amphiphilic triblock copolymer template under various conditions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 316, n. 1/3, p. 27-36, Mar. 2008.

JITMANEE, K.; OSHIMA, M.; MOTOMIZU, S. Speciation of arsenic(III) and arsenic(V) by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry coupled with preconcentration system. **Talanta**, v. 66, n. 3, p. 529-533, 30 Apr. 2005.

JORGETTO, A. de O. et al. Cassava root husks powder as green adsorbent for the removal of Cu(II) from natural river water. **Applied Surface Science**, v. 288, p. 356-362, Jan. 2014.

JORGETTO, A. de O. et al. Application of mesoporous SBA-15 sílica functionalized with 4-amino-2-mercaptopyrimidine for the adsorption of Cu(II),

Zn(II), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) from water. **Acta Chimica Slovenica**, v. 62, n. 1, p. 111-121, Mar. 2015a.

JORGETTO, A. de O. et al. Multilayer adsorption of Cu(II) and Cd(II) over Brazilian Orchid Tree (Pata-de-vaca) and its adsorptive properties. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 81-89, Aug. 2015b.

KAIKAKE, K. et al. Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: adsorption equilibrium of cadmium(II). **Bioresource Technology**, v. 98, n. 15, p. 2787-2791, Nov. 2007.

KANG, K. C. et al. Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 131-135, Jan. 2008.

KARA, D.; FISHER, A.; HILL, S. J. Determination of trace heavy metals in soil and sediments by atomic spectrometry following preconcentration with Schiff bases on Amberlite XAD-4. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1/3, p. 1165-1169, 15 June 2009.

KENAWY, I. M. M. et al. Use of microwave irradiation for modification of mesoporous silica nanoparticles by thioglycolic acid for removal of cadmium and mercury. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 258, p. 217-227, mar. 2018.

KYZAS, G. Z. Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 1826-1840, 10 Oct. 2012.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LI, M. et al. Preparation and characterization of multi-carboxyl-functionalized silica gel for removal of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 1063-1069, Sept. 2014.

LI, S. et al. Cloud point extraction for trace inorganic arsenic speciation analysis in water samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 111, p. 74-79, Sept. 2015.

LI, Y. et al. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1/2, p. 386-392, 11 Oct. 2010.

LI, Y.-J.; YAN, B.; WANG, L. Rare earth (Eu³⁺, Tb³⁺) mesoporous hybrids with calix[4]arene derivative covalently linking MCM-41: Physical characterization and photoluminescence property. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 9, p. 2571-2579, Sept. 2011.

LIM, C. W.; SONG, K.; KIM, S. H. Synthesis of PPy/silica nanocomposites with cratered surfaces and their application in heavy metal extraction. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 24-28, Jan. 2012.

LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition. **Analytical Chemistry**, v. 55, n. 7, p. 712A-724A, June 1983.

LOSEV, V. N. et al. Sílica sequentially modified with polyhexamethylene guanidine and Arsenazo I for preconcentration and ICP–OES determination of metals in natural waters. **Microchemical Journal**, v. 123, p. 84-89, Nov. 2015.

LÜ, H. et al. Preparation of carboxymethyl chitosan-graft- β -cyclodextrin modified sílica gel and preconcentration of cadmium. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 61, p. 359-362, Oct. 2013.

LUNA, A. S. **Química analítica ambiental**. Rio de Janeiro: UERJ, 2003.

MA, J. et al. Speciation and detection of arsenic in aqueous samples: a review of recent progress in non-atomic spectrometric methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 831, p. 1-23, June 2014.

MAGODA, C.; NOMNGONGO, P. N.; MABUBA, N. Magnetic iron–cobalt/silica nanocomposite as adsorbent in micro solid-phase extraction for preconcentration of arsenic in environmental samples. **Microchemical Journal**, v. 128, p. 242-247, Sept. 2016.

MANZANO, M.; VALLET-REGÍ, M. New developments in ordered mesoporous materials for drug delivery. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 27, p. 5593, 2010.

MASHHADIZADEH, M. H.; AMOLI-DIVA, M. Atomic absorption spectrometric determination of Al^{3+} and Cr^{3+} after preconcentration and separation on 3-mercaptopropionic acid modified sílica coated- Fe_3O_4 nanoparticles. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, n. 2, p. 251, 2013.

MASHHADIZADEH, M. H.; KARAMI, Z. Solid phase extraction of trace amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in environmental samples using magnetic nanoparticles coated by 3-(trimethoxysilyl)-1-propanol and modified with 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole and their determination by ICP-OES. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1/3, p. 1023-1029, June 2011.

MEMON, F. N. et al. Application of central composite design for the optimization of on-line solid phase extraction of Cu^{2+} by calix[4]arene bonded sílica resin. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 146, p. 158-168, Aug. 2015.

MENDES, L. S. et al. Nanostructured materials based on mesoporous sílica and mesoporous sílica/apatite as osteogenic growth peptide carriers. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 7, p. 4427-4434, Oct. 2013.

MENEZES, M. L.; MOREIRA, J. C.; CAMPOS, J. T. S. Adsorption of various ions from acetone and ethanol on silica gel modified with 2-, 3-, and 4-Aminobenzoate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 179, n. 1, p. 207-210, Apr. 1996.

MENDIL, D. et al. A new separation and preconcentration method for selenium in some foods using modified silica gel with 2,6-diamino-4-phenil-1,3,5-triazine. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1394–1399, Apr. 2017.

MICHEL, C. et al. Ion exchange and structural properties of a new cyanoferrate mesoporous sílica material for Cs removal from natural saline waters. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 810-817, Feb. 2017.

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

MOLINARI, F. P. (Ed.). **Cassava**: production, nutritional properties and health effects. New York: Nova Science Publishers, 2014.

MOREIRA, J. C.; GUSHIKEM, Y. Preconcentration of metal ions on sílica gel modified with 3(1-imidazolyl)propyl groups. **Analytica Chimica Acta**, v. 176, p. 263-267, 1985.

MORI, M. et al. Heavy metal adsorptivity of calcium-alginate-modified diethylenetriamine-sílica gel and its application to a flow analytical system using flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 840, p. 42-48, Aug. 2014.

MOZETO, A. A.; JARDIM, W. de F. A Química ambiental no Brasil. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 7-11, 2002.

NGEONTAE, W.; AEUNGMAITREPIROM, W.; TUNTULANI, T. Chemically modified sílica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II). **Talanta**, v. 71, n. 3, p. 1075-1082, 28 Feb. 2007.

NGEONTAE, W. et al. Highly selective preconcentration of Cu(II) from seawater and water samples using amidoamidoxime sílica. **Talanta**, v. 78, n. 3, p. 1004-1010, 15 May 2009.

OLIVEIRA, F. M. de. et al. Kinetic and isotherm studies of Ni²⁺ adsorption on poly(methacrylic acid) synthesized through a hierarchical double-imprinting method using a Ni²⁺ ion and cationic surfactant as templates. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 25, p. 8550-8557, 26 June 2013.

OLIVEIRA, W. E. et al. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 3, p. 1073-1081, Apr. 2008.

PENG, H. et al. Simultaneous speciation analysis of inorganic arsenic, chromium and selenium in environmental waters by 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified multi-wall carbon nanotubes packed microcolumn solid phase extraction and ICP-MS. **Talanta**, v. 131, p. 266-272, Jan. 2015.

PEREIRA, A. S. et al. Preconcentration and determination of Cu(II) in a fresh water sample using modified sílica gel as a solid-phase extraction adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1/3, p. 399-403, Mar. 2010.

PÉREZ-ESTEVE, É. et al. Stability of different mesoporous silica particles during an in vitro digestion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 230, p. 196–207, Ago. 2016.

PÉREZ-QUINTANILLA, D. et al. Preconcentration of Zn(II) in water samples using a new hybrid SBA-15-based material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2/3, p. 1449-1458, 30 July 2009.

PERRY, C. C. Silicification: the processes by which organisms capture and mineralize sílica. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 54, n. 1, p. 291-327, 1 Jan. 2003.

POURJAVID, M. R. et al. Interference free and fast determination of manganese(II), iron(III) and copper(II) ions in different real samples by flame atomic absorption spectroscopy after column graphene oxide-based solid phase extraction. **Microchemical Journal**, v. 129, p. 259-267, Nov. 2016.

POURREZA, N.; RASTEGARZADEH, S.; LARKI, A. Simultaneous preconcentration of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) on Nano-TiO₂ modified with 2-mercaptobenzothiazole prior to flame atomic absorption spectrometric determination. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 2680-2686, Sept. 2014.

PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. Adsorption, preconcentration and separation of cations on sílica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 432, n. 2, p. 201-211, Mar. 2001.

PYRZYNSKA, K.; KUBIAK, A.; WYSOCKA, I. Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples. **Talanta**, v. 154, p. 15-22, July 2016.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 68-76 Feb. 2001.

RADI, S. et al. Efficient extraction of heavy metals from aqueous solution by novel hybrid material based on sílica particles bearing new Schiff base receptor. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 112-118, Nov. 2016.

- RAHMAN, I. M. M. et al. Selective separation of arsenic species from aqueous solutions with immobilized macrocyclic material containing solid phase extraction columns. **Chemosphere**, v. 82, n. 4, p. 549-556, Jan. 2011.
- RASMUSSEN, R. R.; QIAN, Y.; SLOTH, J. J. SPE HG-AAS method for the determination of inorganic arsenic in rice-results from method validation studies and a survey on rice products. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 24, p. 7851-7857, Sept. 2013.
- REZENDE, P. S.; COSTA, L. M.; WINDMÖLLER, C. C. Arsenic mobility in sediments from Paracatu River Basin, MG, Brazil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 68, n. 3, p. 588-602, Apr. 2015.
- REZVANI, S. A.; SOLEYMANPOUR, A. Application of L-cystine modified zeolite for preconcentration and determination of ultra-trace levels of cadmium by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1436, p. 34-41, Mar. 2016.
- ROLDAN, P. S. et al. Determination of Cu, Ni, and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified sílica gel. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, n. 4, p. 574-577, Feb. 2003.
- SAEED, A.; AKHTER, M.; IQBAL, M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. **Separation and Purification Technology**, v. 45, n. 1, p. 25-31, Sept. 2005.
- SÁNCHEZ-VICENTE, Y. et al. Chemical surface modification of mesoporous sílica SBA-15 with a tertiary aminosilane using supercritical carbon dioxide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 193, p. 145-153, Jul. 2014.
- SANTOS, G. M. dos. et al. Inorganic arsenic speciation in rice products using selective hydride generation and atomic absorption spectrometry (AAS). **Microchemical Journal**, v. 133, p. 265-271, July 2017.
- SHAKERIAN, F. et al. Advanced polymeric materials: synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions. **TrAC: Trends in Analytical Chemistry**, v. 83, p. 55-69, Oct. 2016.
- SHARMA, R. K. et al. An optimized procedure for preconcentration, determination and on-line recovery of palladium using highly selective diphenyldiketone-monothiosemicarbazone modified sílica gel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209-210, p. 285-292, Mar. 2012.
- SHEN, J. L.; CHENG, C. F. Photoluminescence of MCM meso-porous materials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 7, n. 6, p. 427-433, Dec. 2003.
- SHENG, X. et al. Direct synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 mesoporous sílica with heteropolyacid incorporated into their framework. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 187, p. 7-13, Mar. 2014.

SILVA, A. C. P. et al. Characterization of Corn (*Zea mays*) leaf powder and its adsorption properties regarding Cu(II) and Cd(II) from aqueous samples. **BioResources**, v. 10, n. 1, p. 1099-1114, 18 Dec. 2014.

SILVA, E. da. Application of sílica gel organofunctionalized with 3(1-imidazolyl)propyl in an on-line preconcentration system for the determination of copper by FAAS. **Talanta**, v. 64, n. 1, p. 181-189, Sept. 2004.

SINDORF, D. W.; MACIEL, G. E. Cross-polarization magic-angle-spinning silicon-29 nuclear magnetic resonance study of sílica gel using trimethylsilane bonding as a probe of surface geometry and reactivity. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 26, p. 5208–5219, Dez. 1982.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1 Jan. 1985.

SIOUFFI, A.-M. Sílica gel-based monoliths prepared by the sol–gel method: facts and figures. **Journal of Chromatography A**, v. 1000, n. 1/2, p. 801-818, June 2003.

SKOOG, D. A. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. **United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking-Water**. British Geological Survey. UK: Wallingford, Oxon OX10 8BB. May 2001. Disponível em:
<<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/who/arsin.pdf>> Acesso em: 18 Set. 2017

SMITH, A. H.; SMITH, M. M. H. Arsenic drinking water regulations in developing countries with extensive exposure. **Toxicology**, v. 198, n. 1-3, p. 39–44, May 2004.

SOMERA, B. F. et al. Extração/pré-concentração de íons cobre no ponto nuvem explorando a formação de complexos com DMIT [4,5-dimercapto-1,3-ditiol-2-tionato]. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1600-1605, 2012.

SOUZA, K. C. de et al. Magnetic solid-phase extraction based on mesoporous sílica-coated magnetic nanoparticles for analysis of oral antidiabetic drugs in human plasma. **Materials Science and Engineering: C**, v. 40, p. 275-280, July 2014.

SOYLAK, M.; ERCAN, O. Selective separation and preconcentration of copper (II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2/3, p. 1527-1531, Sept. 2009.

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**, v. 48, n. 6, p. 1511-1515, June. 2010.

SPINELLI, V. A. et al. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros**, v. 15, n. 3, July. 2005.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M.; YAMAMOTO, S. M. **Química ambiental**. São Paulo: Pearson Prentice-Hall, 2009.

STARVIN, A. M.; RAO, T. P. Removal and recovery of mercury(II) from hazardous wastes using 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol functionalized activated carbon as solid phase extractant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, n. 1-3, p. 75-79, Sept. 2004.

SULEIMAN, J. et al. Separation/preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES. **Talanta**, v. 77, n. 5, p. 1579-1583, 15 Mar. 2009.

TAKASE, I. et al. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1132-1144, Dec. 2002.

TAN, W. et al. Determination of the point-of-zero charge of manganese oxides with different methods including an improved salt titration method. **Soil Science**, v. 173, n. 4, p. 277-286, Apr. 2008.

TARLEY, C. R. T. et al. Preparation of new ion-selective cross-linked poly(vinylimidazole- co -ethylene glycol dimethacrylate) using a double-imprinting process for the preconcentration of Pb 2+ ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 450, p. 254-263, July 2015.

TARLEY, C. R. T. et al. On-line micro-solid phase preconcentration of Cd²⁺ coupled to TS-FF-AAS using a novel ion-selective bifunctional hybrid imprinted adsorbent. **Microchemical Journal**, v. 131, p. 57-69, Mar. 2017.

TEODORO, M. T. F. et al. Determination of copper total and speciation in food samples by flame atomic absorption spectrometry in association with solid-phase extraction with bamboo (*Bambusa vulgaris*) fiber loaded with bathocuproine. **Microchemical Journal**, v. 132, p. 351-357, May 2017.

TONG, K. S.; KASSIM, M. J.; AZRAA, A. Adsorption of copper ion from its aqueous solution by a novel biosorbent *Uncaria gambir*: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 145-153, May 2011.

UNGER, K. Sílica as a support in HPLC of biomacromolecules. In: GOODING, K.; REGNIER, F. (Ed.). **HPLC of biological macromolecules**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2002. Chap. 1, p. 1-14.

VIEIRA, E. G. et al. Study on soluble heavy metals with preconcentration by using a new modified oligosilsesquioxane sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 237-238, p. 215-222, Oct. 2012.

VILAR, R. B. C. **Desenvolvimento de sílicas organofuncionalizadas para pré-concentração de cátions metálicos em meio aquoso e etanólico**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

VOGEL, A. I.; SVEHLA, G. **Vogel's qualitative inorganic analysis**. 7. ed. Harlow: Longman, 1996.

WANG, S. et al. Adsorption of Pb^{2+} on amino-functionalized core-shell magnetic mesoporous SBA-15 sílica composite. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 897-903, Feb. 2015.

WANG, Y. et al. Solid-phase preconcentration of cadmium(II) using amino-functionalized magnetic-core sílica-shell nanoparticles, and its determination by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 180, n. 3/4, p. 235-242, Feb. 2013.

WONDRACEK, M. H. P. et al. Synthesis of mesoporous sílica-coated magnetic nanoparticles modified with 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole and its application as Cu(II) adsorbent from aqueous samples. **Applied Surface Science**, v. 367, p. 533-541, Mar. 2016.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Arsenic in Drinking-water**. Geneva, c2011. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/guidelines/chemicals/arsenic.pdf?ua=1>. Acesso em: 18 Set. 2017

WORLD HEALTH ORGANIZATION (ED.). **Guidelines for drinking-water quality**. 4th ed. Geneva, c2011. Disponível em: <http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151_eng.pdf>. Acesso em: 18 Set. 2017.

XIANG, G. et al. Thiol-modified magnetic sílica sorbent for the determination of trace mercury in environmental water samples coupled with cold vapor atomic absorption spectrometry. **Analytical Letters**, v. 46, n. 4, p. 706-716, 15 Feb. 2013.

XIONG, C.; HE, M.; HU, B. On-line separation and preconcentration of inorganic arsenic and selenium species in natural water samples with CTAB-modified alkyl sílica microcolumn and determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 76, n. 4, p. 772-779, 15 Aug. 2008.

XU, H. et al. Simultaneous preconcentration of cadmium and lead in water samples with sílica gel and determination by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, p. S45-S49, Dec. 2013.

YABLOKOV, V. E.; ISHCENKO, N. V.; ALEKSEEV, S. A. Sorption preconcentration of cadmium and lead ions as complexes with unithiol on a sílica surface modified by quaternary ammonium salt groups. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 68, n. 3, p. 206-211, Mar. 2013.

YANG, W. et al. Preparation of diamine modified mesoporous silica on multi-walled carbon nanotubes for the adsorption of heavy metals in aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 38-45, Oct. 2013.

ZHANG, W. et al. Determination of inorganic arsenic in algae using bromine halogenation and on-line nonpolar solid phase extraction followed by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Talanta**, v. 170, p. 152-157, Aug. 2017.