

Aplicação da 4-Fenilenodiaminopropilsílica Xerogel como Adsorvente na Pré-Concentração de Cobre em Águas

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química - UFRGS como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Química.

Aluno: Júlio César Pacheco Vaghetti
Prof. Dr. Éder Cláudio Lima

Julho de 2005
Porto Alegre-RS

“Dedico esta dissertação aos meus familiares, entre eles em especial: a minha esposa Rita, meus filhos Pedro e João, minha mãe, a dona Carmem, meu irmão, o Paulinho, a minha enteada Michelle e a minha querida vovozinha, Gessy”.

AGRADECIMENTOS:

A DEUS por ter concedido saúde e felicidade a mim e as pessoas que me cercam.

Ao meu orientador, amigo e professor Dr. Éder Cláudio Lima pela ajuda ilimitada.

Aos professores Doutores integrantes de minha banca de mestrado: Sílvio Luis P. Dias, Caciano P. Zapata Noreña e Dirce Pozebon, pelas valorosas contribuições acrescentadas a este trabalho.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por ter disponibilizado condições suficientes para a realização desse trabalho.

Ao Instituto de Química, seus funcionários e professores, representados nos últimos mandatos pelos seguintes diretores: Valentim Emílio Umbert Costa, Dimitrios Samios e Annelise Engel Gerbase, por Incentivarem seu corpo técnico, do qual faço parte, ao aprimoramento científico.

Ao programa de pós-graduação em química representado por sua comissão e funcionários, na pessoa do professor Dr. Adriano Lisboa Monteiro, pelo esmero desempenhado no intuito de obtermos um padrão de excelência em termos produtividade e qualidade da pesquisa científica.

Ao pessoal do Laboratório d-207, em especial ao professor Dr. Edílson V. Benvenuti e à ex-aluna de iniciação científica Michely Zat pela colaboração imprescindível a realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Prédio D-2: Jorge de Lima Brasil, Tatiana Calvete, Márcia Campos Brasil, Marina T. Laranjo, professora Dra. Maria Augusta de Luca e ao meu primeiro professor nesta universidade, hoje chefe setorial, amigo, conselheiro e também as vezes, professor de Inglês, Fábio Bohrer.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento de meu trabalho nesta universidade e que por ventura tenha esquecido de mencionar neste momento, de qualquer forma, muito obrigado.

SUMÁRIO:

1. Introdução.....	1
1.1 Cobre	2
1.1.1 Química do cobre	3
1.1.2 Toxicologia do cobre.....	5
1.1.3 Concentrações em exposições e limites máximos permitidos	6
1.2 Pré-concentração em fase sólida	8
1.3 Processos de extração de íons metálicos	10
1.3.1 Extração por quelação	10
1.3.2 Extração por troca iônica.....	11
1.4 Matrizes pré-concentradoras	12
1.4.1 Resinas poliméricas	12
1.4.2 Sílica.....	15
1.4.3 Sílica organofuncionalizada	15
1.4.3.1 Funcionalização da sílica por ancoramento de agente quelante.....	16
1.4.3.2 Funcionalização da sílica por processo sol-gel	18
1.4.3.2.1 Emprego da sílica-gel para a pré-concentração de metais	22
1.5 Métodos para determinação de cobre	25
1.5.1 Introdução de amostras na forma de suspensão em atomizadores de espectrômetros de absorção atômica com forno de grafite	25
1.5.2 Uso de modificadores permanentes no tubo de grafite em espectroscopia de absorção atômica	26
2. Objetivo.....	28
3. Parte Experimental	29
3.1 Equipamentos	29
3.2 Reagentes, materiais e soluções	30
3.3 Síntese do material adsorvente.....	31
3.4 Técnicas de caracterização do geroxel	33
3.4.1 Medidas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	33
3.4.2 Análise elementar	34
3.4.3 Isotermas de N ₂	34
3.5 Procedimento de pré-concentração	34

3.6	Determinação da capacidade máxima de retenção da 4-PhAP/sílica.....	36
3.7	Amostras.....	36
3.8	Destinação dos resíduos produzidos durante os trabalhos	36
4.	Resultados e Discussão.....	37
4.1	Determinação da capacidade máxima de adsorção do xerogel 4- fenilenodiaminopropilsílica.....	39
4.2	Determinação do Cu ²⁺	42
4.3	Otimização da pré-concentração	43
4.3	Características analíticas.	45
5.	Conclusão	47
6.	Referências bibliográficas.....	48

LISTA DE FIGURAS:

- Figura 1. Esquema simplificado da pré-concentração de um elemento qualquer em uma coluna preenchida com material adsorvente. 8
- Figura 2. Representação da estrutura de uma das primeiras resinas utilizadas em extração, resultante da policondensação de fenóis poliidricos com formaldeído..... 13
- Figura 3. Representação da estrutura de uma resina sulfonada, utilizada em troca iônica.14
- Figura 4. Síntese de sílica-gel funcionalizada por ancoramento de 2-hidroxi-1-naftaldeído17
- Figura 5. Reações de hidrólise e condensação da sílica envolvidas no processo sol-gel..... 20
- Figura 6. Esquema representativo da síntese da sílica-gel funcionalizada com arilamina pelo processo sol-gel. 22
- Figura 7. Esquema mostrando as três etapas de reações responsáveis pela formação da 4-fenilenodiaminopropilsilica. 32
- Figura 8. Espectro vibracional do xerogel 4-PhAP/sílica na região do infravermelho, no vácuo e após tratamento térmico em temperaturas de: a) 100; b) 200; c) 300 °C..... 37
- Figura 9. Distribuição do tamanho médio de poro do 4-PhAP/sílica xerogel obtida pelo método BJH. 39
- Figura 10. Isoterma de adsorção de íons Cu^{2+} na 4-PhAP/sílica xerogel 41
- Figura 11. Curva de temperatura de pirólise do Cobre em suspensão, adsorvido em 4-PhAP/silica xerogel. Uma alíquota de 5,00 ml de água de rio foi diluída com 20,0 ml de tampão acetato (pH 5,2) e agitada juntamente com 20,0 mg do sorvente por 2 h. Suspendeu-se 15,0 mg sorvente contendo cobre em HNO_3 0,5% (v/v) + Triton X-100® 0.05% (v/v), sendo 20,0 μl desta suspensão diretamente introduzidos na plataforma integrada do tubo de grafite, previamente tratada com modificador permanente W-Rh. .. 42
- Figura 12. Efeito do pH na adsorção de cobre em 4-PhAP/silica xerogel..... 44
- Figura 13. Influência do tempo na adsorção de Cobre (II) em 4-PhAP/silica. Uma alíquota de 5,00 ml de amostra (NIST-SRM 1643d) de concentração mássica de 20,5 μg de Cu^{2+} por

litro foi diluída a 20,0 ml com tampão acetato (pH 5,2) e agitada juntamente com 20,0 mg do adsorvente. Uma massa de 15,0 mg deste material foi, então, suspensa em uma solução de HNO₃ 0,5% (v/v) acrescida de Triton X-100 0,05% (v/v), sendo, posteriormente, 20.0 µl desta suspensão diretamente introduzida num tubo de grafite tratado com modificador permanente W-Rh.....45

LISTA DE TABELAS:

Tabela I. Concentração de cobre máxima permitida em alimentos ⁸	7
Tabela II. Programa de aquecimento do tubo de grafite para a determinação de Cu ²⁺ em águas, usando amostragem de suspensão de sílica com cobre adsorvido e modificador permanente W-Rh.	30
Tabela III. Comparação de capacidades máximas de adsorção (Q _{max}) para Cu ²⁺ por diferentes sílicas organofuncionalizadas e resinas modificadas.....	40
Tabela IV: Determinação de cobre em amostras de água natural certificada. O analito foi adsorvido em 20 mg do xerogel 4-PhAP/silica, e posteriormente uma porção de 15 mg do sorvente contendo cobre foi utilizada para preparar uma suspensão em HNO ₃ 0,5% (v/v) + Triton X-100 [®] 0,05% (v/v), sendo 20,0 µl deste material introduzido diretamente em um tubo de grafite com plataforma previamente tratada com modificador permanente de W-Rh. Os valores apresentados representam as médias ± o intervalo de confiança com um nível de confiança de 95% level (<i>t</i> _{student} = 2,776, n= 5). O programa de aquecimento da Tabela II foi empregado	46

RESUMO

Neste trabalho utilizou-se um adsorvente híbrido mesoporoso, a 4-fenilenodiaminopropilsílica (4-PhAP/sílica) que foi obtida através do processo sol-gel. O material foi caracterizado através de espectroscopia de infravermelho, análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN). Na continuidade do trabalho o adsorvente foi empregado na pré-concentração de amostras certificadas de água com posterior determinação de Cu^{2+} por espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS).

A massa característica de Cu^{2+} encontrada foi $15,0 \pm 0,2$ pg, sendo que o limite de detecção na determinação de cobre em água empregando o procedimento de pré-concentração foi $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$. Foi possível realizar em torno de 750 ciclos de leitura com o mesmo tubo de grafite.

Durante a pré-concentração, agitou-se dentro em um frasco de polietileno: aliquotas de 5,00 ml de água certificadas, 20,0 ml de tampão acetato (pH 5,2) e 20,0 mg do adsorvente. Após 60 minutos de contato, separou-se a fase sólida contendo adsorvente mais adsorbato da fase líquida através de filtração, suspendeu-se então 15,0 mg do adsorvente contendo Cu^{2+} em 1 ml de solução contendo HNO_3 0,5% e Triton X-100 0.05%.

No prosseguimento do trabalho 20,0 μl desta suspensão foi diretamente introduzida numa plataforma integrada de um tubo de grafite, previamente tratada com modificador permanente W-Rh.

O fator de pré-concentração obtido com a utilização do xerogel 4-PhAP/sílica como adsorvente foi 3,75, sendo que a capacidade de retenção do adsorvente foi 0,52 mmol de cobre por grama de material adsorvente.

ABSTRACT

The synthesis of a new hybrid mesoporous sorbent, 4-phenylenediaminepropylsilica (4-PhAP/silica xerogel) obtained by the sol-gel process is described. This material was characterized by infrared spectroscopy (IR), elemental analysis (CHN), and nitrogen adsorption-desorption isotherms. Subsequently, this material was successfully employed for copper pre-concentration in natural water samples and determination by GFAAS.

The copper characteristic mass was $15,0 \pm 0,2$ pg, and the detection limit in natural waters employing the pre-concentration procedure was $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$. The average tube lifetime was about 750 firings when 20 μl of 1.5% m/v copper sorbed on 4-PhAP/silica xerogel slurry was delivered into previously treated W-Rh platform of transversally heated graphite atomizer (TGA).

The copper pre-concentration factor obtained with 4-PhAP/silica xerogel as adsorbent was 3.75 and the retention capacity of the sorbent was 0.52 mmol of copper per gram of sorbent.

1. INTRODUÇÃO

O crescente aumento populacional vem gerando uma ampliação dos meios de produção de alimentos, bens e insumos e isso, por sua vez, acarreta um aumento de elementos tóxicos disponíveis na natureza em níveis de concentração menores que os detectáveis por algumas técnicas analíticas, desta forma, sendo necessário a utilização de equipamentos de elevado custo para mensuração desses elementos-traço ou então sistemas de pré-concentração associados à instrumentação de menor custo como a em espectroscopia de absorção atômica (AAS).

A necessidade de mensuração de baixas concentrações de certos agentes tóxicos está associada ao efeito tóxico desses sobre os seres vivos, servindo como exemplo os metais pesados.

Os metais são os agentes tóxicos mais conhecidos do homem, pois há 2000 anos a.C., já eram retiradas grandes quantidades de chumbo como subproduto da fusão da prata. Hipócrates, em 370 a.C., descreveu pela primeira vez as cólicas abdominais (cólicas saturnicas) provocadas pela contaminação de chumbo em mineradores expostos a esse. Há relatos que datam de 387 a 372 a.C., durante a fusão do cobre e do chumbo era obtido arsênio, que era utilizado na decoração de tumbas egípcias ¹.

Mais tarde em 1815, cádmio foi descoberto em minérios contendo carbonato e zinco, a procura e descobrimento de novos metais sempre esteve associada às características que esses oferecem, tais como: resistência física, necessária em ferramentas, armas, estruturas para construções, boa condução de calor e eletricidade que são requisitos essenciais em trocadores de calor e materiais elétricos e eletrônicos, brilho e cor utilizados como atrativos visuais em jóias, esculturas, além de diversos compostos químicos contendo metais utilizados em diversas atividades como agricultura, farmacologia, indústrias de alimentos e têxtil.

Atualmente certos metais devem receber atenção especial quanto a sua toxicologia sendo o caso do índio e tântalo em razão de suas aplicações em microeletrônica e novas tecnologias ¹.

A toxicologia dos metais sempre esteve associada a eventos a curto prazo quando os efeitos são agudos e bem evidentes, tendo como exemplo anúria e a diarreia sanguinolenta provocadas pela ingestão de mercúrio sublimado corrosivo ¹.

Quando um metal se associa quimicamente a um material orgânico este forma uma substância organo-metálica, que devido a sua lipossolubilidade atravessa facilmente a membrana biológica. Compostos organo-metálicos apresentam processos de biotransformação lentos no interior do organismo com isso retardando sua excreção ¹.

A forma biologicamente ativa de um metal depende, entre outros fatores, da capacidade deste ligar-se às proteínas, ou ainda, da sua distribuição nos eritrócitos e plasma¹. Quando ocorre ingestão de metais, esses são distribuídos por todo o organismo, afetando múltiplos órgãos.

Os metais diferem de outros agentes tóxicos, pois não são sintetizados e nem podem ser destruídos, apenas passam por processos químicos ou físicos dando origem a diferentes compostos mais ou menos ativos, modificando desta forma, sua disponibilidade quanto a exposição ao ser humano ¹.

Alguns fatores como o uso difundido de certos metais aumenta a importância desses quanto a sua toxicidade ao ser humano, sendo o exemplo do cobre.

1.1 Cobre

Descoberto no período neolítico, por volta de 8000 a.C. o cobre é um dos poucos metais que ocorrem na natureza em estado puro. Na antiguidade o metal era considerado precioso, há registros que a liga formada por cobre e estanho tenha sido utilizada desde de 3000 a.C. marcando o início Idade do Bronze ².

A simplicidade de seu tratamento metalúrgico permitiu uma produção elevada já antes do quarto milênio anterior à era cristã. Desde então, sofreu progressivas desvalorizações, até que a telefonia e a eletrificação restabelecessem seu consumo, no início do último século.

O cobre metálico forma ligas quando misturado com outros metais, dentre as quais podemos destacar o bronze (cobre e estanho), muito utilizado em estátuas e o latão (cobre, zinco e pequenas quantidades de outro metal).

O cobre, na forma de sulfato, é comumente utilizado, no tratamento de pragas, como aquelas que atacam as videiras, na produção de preservativos para a madeira, couro e tecidos.

O cobre ocorre naturalmente em: rochas, solos, águas, sedimentos e no ar, com concentração média na crosta terrestre de aproximadamente 50 partes por milhão sendo encontrado em minas na forma de: sulfetos (pirita e calcopirita), óxidos (cuprita e melaconita), carbonatos (malaquita), em lagos próximos a indústrias que utilizam esse metal, em reservatórios tratados com compostos de cobre para controle de algas e em água utilizada na operação unitária de resfriamento.

1.1.1 Química do cobre

A cor avermelhada do metal cobre é causada por uma fina camada de óxido de cobre (I), Cu_2O , sendo oriunda de transições eletrônicas ocorridas em nível atômico, nas subcamadas d do elemento, essas transições ocorrem após absorção de energia na forma de fótons na região espectral entre o azul e verde, com posterior emissão de luz na região entre o amarelo e vermelho ³.

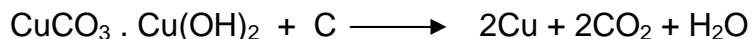
O cobre é encontrado na natureza na forma pura devido ao fato de suas energias de ionização, primeira e segunda, serem suficientemente altas (em torno de 178 kcal/mol e 468 kcal/mol respectivamente).

A segunda energia de ionização do cobre é a mais elevada entre os metais do quarto período da tabela periódica, assim, após a primeira ionização, o cobre assume uma configuração eletrônica semelhante a dos gases nobres, possuindo um orbital 3d completo, tornando-se, desta forma, mais estável ⁴.

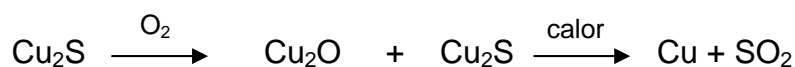
O cobre na forma pura pode ser obtido através do contato do minério (por exemplo a malaquita) com carvão quente ocorrendo a redução do metal contido no

minério, acredita-se que esse procedimento já fosse conhecido em torno de 3500 a.C..

O cobre puro pode ser obtido a partir do minério malaquita através da reação apresentada a seguir:



O cobre metálico pode ser obtido a partir de sulfetos, através de sua oxidação parcial com posterior fundição, conforme esquema a seguir:

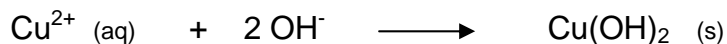


O resultado da reação anterior, normalmente, contém ferro e prata como impurezas, a eliminação desses contaminantes pode ser efetivada através da utilização de uma eletrólise, onde impurezas são oxidadas num ânodo enquanto cobre puro é depositado sobre um cátodo ⁴.

Sais de cobre apresentam a possibilidade de formar compostos com estado de oxidação +1 e +2, entretanto, em soluções aquosas predomina o maior estado de oxidação. Soluções aquosas de sais de cobre (II) apresentam, normalmente, coloração azul devido a presença de ions hexaidrocobre (II) $[\text{Cu(OH}_2)_6]^{2+}$.

Soluções concentradas de cloreto de cobre (II) possuem coloração verde proporcionada pela presença ions tetraclorocuprato (II) $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, esses ions deixam de existir quando essas soluções são diluídas, desta forma, passando a apresentar coloração azul devido a presença de ions $[\text{Cu(OH}_2)_6]^{2+}$.

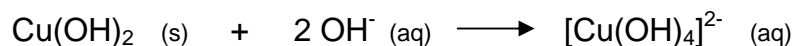
A adição do íon hidróxido (OH^-) a uma solução contendo ions de cobre (II) causa a precipitação de hidróxido de cobre (II), sólido azul-esverdeado, conforme a reação a seguir:



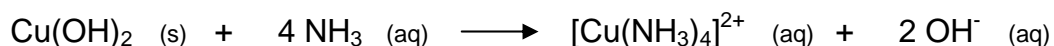
O aquecimento da suspensão contendo hidróxido de cobre provoca a formação de óxido de cobre conforme a reação a seguir:



Hidróxido de cobre é insolúvel em bases diluídas, entretanto em contato com bases concentradas reage formando o íon tetraidroxocuprato (II) de coloração azul-forte conforme reação a seguir:



Hidróxido de cobre (II) também pode ser dissolvido em uma solução aquosa de amônia para obter o íon tetraamincobre (II) ³.



1.1.2 Toxicologia do cobre

A exposição ao cobre pode ocorrer de diferentes maneiras como: através da alimentação, respiração, ingestão de bebidas contaminadas ou pelo contato da pele com compostos que possuem o metal ⁵.

Apesar de ser considerado tóxico, o cobre é um nutriente essencial incorporado a enzimas metabólicas envolvidas na formação da hemoglobina, no metabolismo de carboidratos, na biosíntese de catecolaminas e em ligações cruzadas de colágeno, elastina e queratina do cabelo ⁶.

Pessoas que trabalham diretamente com solda de cobre, moagem de minérios, defensivos agrícolas, galvanoplastia e tratamento de água, muitas vezes, estão expostas a altos níveis de concentrações do metal ⁵.

Felizmente, o cobre solúvel, disponível em mananciais de água, apresenta uma tendência de ligar-se com partículas de poeira suspensas nesse meio, diminuindo assim, seu potencial de intoxicação ao ser humano ⁵.

Irritações do nariz, boca e dos olhos estão entre os sintomas imediatos que ocorrem após a exposição a altas doses de cobre, essa intoxicação pode provocar fibrose pulmonar, dores de cabeça, tonturas, náuseas, diarreias e cólicas estomacais ⁵.

Altas ingestões de sulfato de cobre podem causar danos ao fígado e aos rins, causando necroses, fibroses e danos hepáticos chegando a causar a morte, também são conhecidas lesões em pulmões de animais, quando os mesmos são expostos ao ar contaminado por cobre em concentrações de 0,1 à 3 $\mu\text{g mL}^{-1}$. ⁵

Alguns fatores são determinantes no que tange ao grau de comprometimento do organismo humano após exposição a cobre, dentre eles citam-se ⁵.

- a) A quantidade de metal que entra no organismo sendo determinada pela dose.
- b) O tempo de exposição.
- c) A maneira pela qual ocorreu a ingestão do elemento tóxico, ou seja, se durante a alimentação, respiração ou contato epitelial.
- d) Características individuais como idade, sexo, condição nutricional, particularidades associadas à família, estilo de vida e estado de saúde.

1.1.3 Concentrações em exposições e limites máximos permitidos

A concentração de cobre na água potável pode variar de 20 a 75 ng mL^{-1} , porém esse valor pode alcançar 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ao utilizar-se tubulações de cobre com água parada durante uma noite ⁵.

A legislação brasileira determina que a água potável contenha concentração máxima de cobre de 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$. ⁷

A concentração de cobre na atmosfera varia de 1 - 200 ng m^{-3} , sendo que perto de fundições atinge 5000 ng m^{-3} , já na água de rios e lagos é aproximadamente 4 ng mL^{-1} . ⁵

A concentração normal de cobre no solo oscila de 2 a 250 $\mu\text{g g}^{-1}$, porém são encontrados valores próximos a 17000 $\mu\text{g g}^{-1}$ de cobre quando investigadas amostras próximas às indústrias que utilizam este metal, por causa da deposição sobre o solo de poeira contendo cobre ⁵.

A legislação americana determina que os limites de concentrações de cobre, quanto a exposição, considerando 8 horas diárias ou 40 horas semanais de trabalho, devem ser de 1 $\mu\text{g ml}^{-1}$ em água potável, 0,1 mg m^{-3} em vapores, obedecendo a uma ingestão máxima para adultos de 900 $\mu\text{g}/\text{dia}$. Os trabalhadores expostos a concentrações em torno de 1,0 mg m^{-3} devem ficar em salas protegidas da névoa que contém partículas de cobre ⁵.

Órgãos governamentais brasileiros estipulam que as concentrações máximas do elemento cobre presentes em alimentos devem seguir aos limites apresentados na tabela I ⁸.

Tabela I. Concentração de cobre máxima permitida em alimentos ⁸

Produto	Concentração em $\mu\text{g g}^{-1}$
Óleos e gorduras virgens	0,4
Óleos, gorduras e emulsões refinadas	0,1
Caramelos e balas	10
Bebidas alcoólicas fermentadas	10
Frutas, hortaliças e sementes oleaginosas In natura e industrializadas	10
Gelados comestíveis	10
Lactose	2,0
Mel	10

Visando alternativas quanto a maneira de mensurar elementos, tais como o cobre, pesquisadores tem buscado e desenvolvido materiais que possam ser utilizados em métodos de pré-concentração desses elementos tóxicos, permitindo desta forma, a obtenção de limites de detecção cada vez mais baixos.

1.2 Pré-concentração em fase sólida

A pré-concentração de analitos em fases sólidas utiliza processos que, primeiramente, envolvem a retenção dos mesmos em materiais adsorventes, ou seja, esses analitos são retirados de uma solução diluída passando para a superfície de um material adsorvente.

Posteriormente, à retenção do analito ocorre a eluição do mesmo através da utilização de um solvente apropriado, só que em menor volume, quando comparado com o volume inicial de amostra, desta forma, ocorrendo a pré-concentração. A Figura 1 esquematiza uma pré-concentração realizada a partir de uma solução diluída de um elemento qualquer.

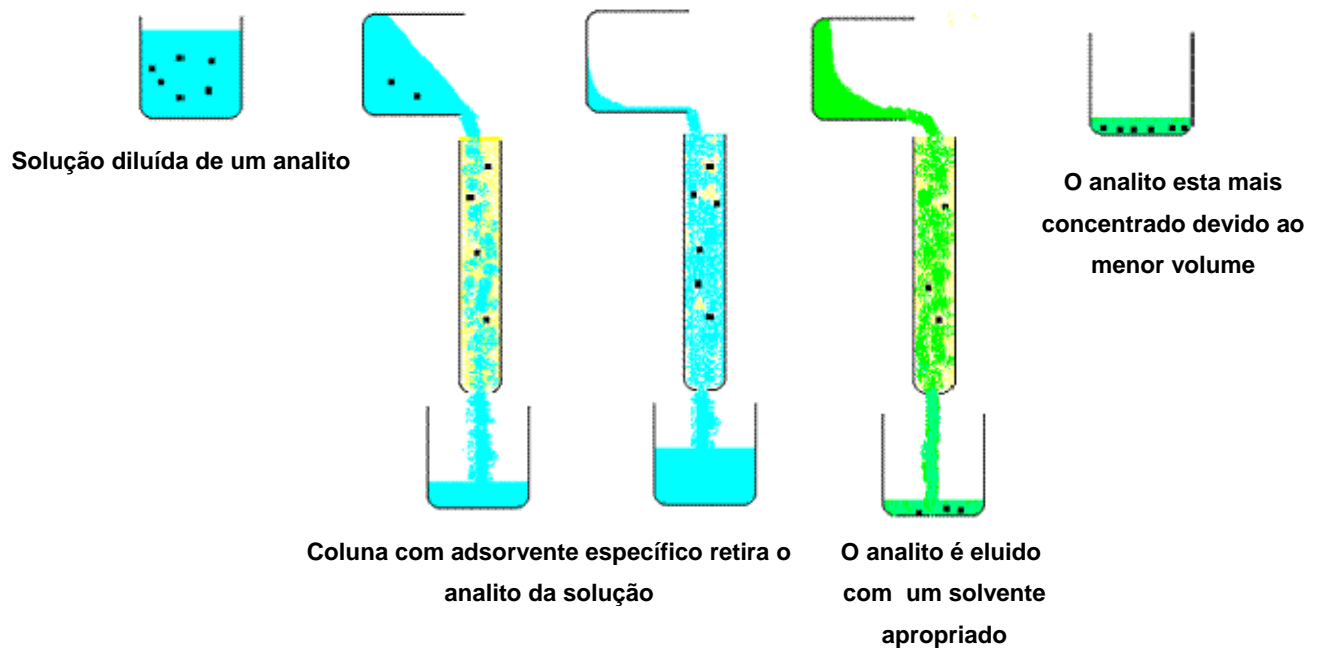


Figura 1. Esquema simplificado da pré-concentração de um elemento qualquer em uma coluna preenchida com material adsorvente.

Mais especificamente, é possível dizer que a pré-concentração ocorre quando existem interações de quimiossorção através da formação de ligação iônica originando processos de troca iônica ou formação de ligação covalente (quelação) entre o adsorvente e adsorbato.

Utiliza-se o processo de quelação para formar um complexo envolvendo o analito e um ligante orgânico hidrofóbico, o complexo formado pode ser então pré-concentrado utilizando-se uma coluna preenchida com material adsorvente que retira esse complexo da suspensão incorporando-o temporariamente para posterior eluição com um solvente apropriado.

Estas diferentes possibilidades permitem uma melhor seletividade para os analitos, possibilitando a separação e a pré-concentração de uma espécie de interesse numa matriz de natureza mais complexa.

Outra forma de pré-concentrar o analito é aquela que, após a retenção dos íons pelo adsorvente, não se faz a eluição desses, mas sim a formação de uma suspensão aquosa deste material sólido (adsorvente mais adsorbato), utilizando um volume menor de água em relação ao volume da amostra original.

A suspensão formada por partículas sólidas de adsorvente contendo o íons metálicos, por exemplo cátions cobre (II), pode ser analisada utilizando espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) através da injeção direta da mesma no forno de grafite. Desta forma, ocorre a eliminação da matriz, por queima da mesma, durante o processo de aquecimento da amostra, o procedimento é finalizado com a atomização e determinação do analito.

Os métodos que aumentam a concentração de um analito, para tornar possível sua detecção e determinação, tornaram-se notórios graças ao grande aprimoramento ocorrido no campo da extração em fase sólida, e também ao desenvolvimento de novas fases estacionárias, utilizadas em técnicas como cromatografia líquida de alta eficiência, de partição e de troca iônica.

As principais vantagens da pré-concentração empregando extração em fase sólida são:

- A concentração do analito é significativamente aumentada,

melhorando o limite de detecção;

- Separação prévia das espécies interferentes presentes na matriz da amostra;
- Possibilita a automação, empregando sistemas em fluxo;⁹
- Diferentes sorventes podem ser utilizados, tais como: resinas poliméricas trocadoras de íons,¹⁰⁻¹³ materiais modificados tais como, cerâmicas¹⁴, feltros¹⁵, membranas contendo grupos quelantes¹⁶, zeólitas¹⁷, macrociclos para a seqüestrar íons de determinado raio iônico,¹⁸ sílica gel funcionalizada com grupos quelantes¹⁹⁻²⁷ sorventes hidrofóbicos tais como C18^{28,29} e fulereno³⁰.

1.3 Processos de extração de íons metálicos

A extração pode ser definida como a passagem de uma substância de uma fase para outra, devido à existência de afinidades entre o composto e a nova fase colocada em contato.

Desta forma, a extração pode servir para o isolamento de um ou mais íons pertencentes a uma mistura complexa, facilitando, desta maneira, a determinação desses³¹.

1.3.1 Extração por quelação

A quelação consiste na ligação química entre um íon metálico e uma molécula, ou grupo de moléculas, denominadas de ligantes, que por sua vez, têm a propriedade de estabilizar a carga do íon, formando estruturas chamadas de complexos.

Os complexos metálicos que apresentam caráter neutro podem ser extraídos de um meio aquoso para um meio orgânico por extração com solventes apolares, ou alternativamente, os quelatos podem ser adsorvidos numa fase sólida de caráter apolar como a C8 e a C18.

Uma outra aplicação da quelação ocorre quando o íon metálico é retido diretamente no adsorvente que contém grupos quelantes, tal como a resina Quelex-100, formando um quelato metal-adsorvente.

Para que ocorra a retirada de um íon metálico de uma fase sólida adsorvente é necessário que exista a passagem de um eluente que complexa preferencialmente o íon metálico, ou de um ácido que protone os grupos básicos do adsorvente, liberando, desta forma, o metal para uma fase líquida.

1.3.2 Extração por troca iônica

Processos de troca iônica podem ser definidos pela permuta de íons, entre uma solução e um material sólido denominado trocador de íons. Normalmente, trocas iônicas são utilizadas em separações cujas soluções contêm maior quantidade de íons a separar, quando comparadas a extrações que usam agentes quelantes ³².

O sólido trocador de íons deve possuir uma estrutura molecular aberta e permeável, sendo insolúvel tanto em água como em solventes orgânicos e, principalmente, conter íons ativos (ou contra-íons) disponíveis para a troca.

Um dos trocadores de íons mais utilizados consiste num polímero orgânico de superfície modificada cuja carga elétrica é exatamente neutralizada pelas cargas dos contra-íons, sendo esses íons, cátions em um trocador de cátions e ânions em um trocador de ânions ³³.

Em pré-concentração em batelada uma solução de amostra contendo íons metálicos entra em contato com uma porção de material sólido adsorvente, na

forma de pequenas partículas, normalmente, agita-se esse conjunto dentro de um pequeno frasco fechado, utilizando-se um agitador mecânico.

Após a adsorção dos íons, esses deixam a solução e passam a interagir com o material adsorvente fixando-se a esses. Posteriormente esse material adsorvente contendo íons adsorvidos pode ser separado da fase líquida através de filtração.

1.4 Matrizes pré-concentradoras

1.4.1 Resinas poliméricas

O desenvolvimento de resinas poliméricas contribuiu de forma efetiva para o aprimoramento de métodos de extração e de pré-concentração. Dependendo da resina utilizada, é possível concentrar várias espécies químicas orgânicas e inorgânicas com diferentes características, quanto a sua estrutura e composição química ³².

Trabalhos com resinas trocadoras de íons datam desde 1935 quando Adams e Holmes desenvolveram resinas insolúveis com propriedades trocadoras. Estas resinas apresentam estruturas obtidas por condensação de fenóis poliidrícos com formaldeído, como mostrado na Figura 2 ³².

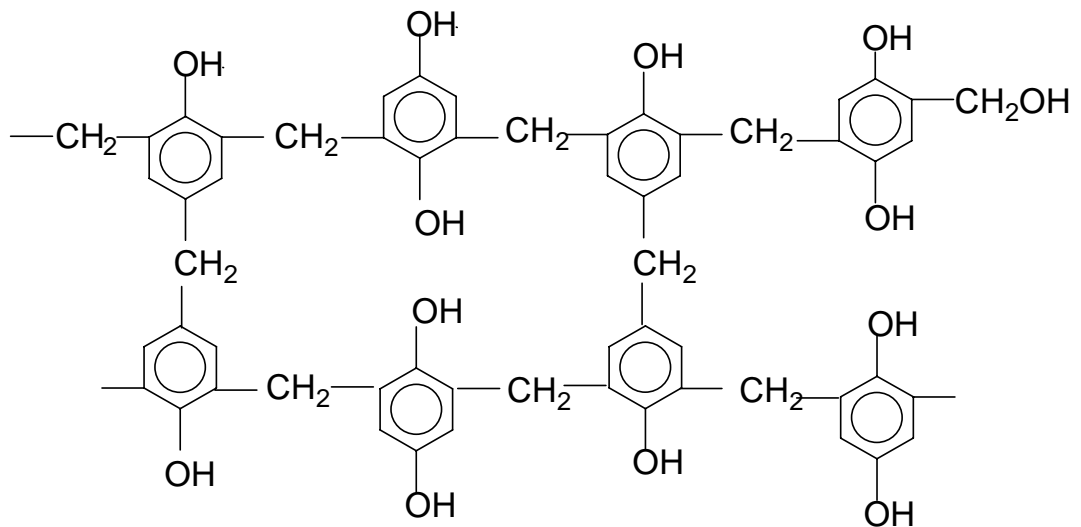
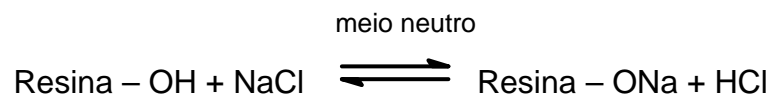


Figura 2. Representação da estrutura de uma das primeiras resinas utilizadas em extração, resultante da policondensação de fenóis poliidrícos com formaldeído.

Na estrutura apresentada na Figura 2 o grupo responsável pela troca é o –OH, que funciona em meio neutro, conforme as equações a seguir:



A presença dos grupos fenólicos na estrutura da resina apresentada na Figura 2 proporcionava a essa resina pequena capacidade de troca, devido ao fato desses grupos atribuírem a resina um caráter de ácido fraco, ou seja, de baixo nível de ionização, resultando em poucos sítios ativos disponíveis para a retenção iônica ³².

Visando aumentar a capacidade de troca dessas resinas foram introduzidos grupos sulfônicos, em ataques a determinados sítios nos anéis aromáticos ³².

A estrutura molecular típica dessa resina sulfonada é apresentada a seguir:

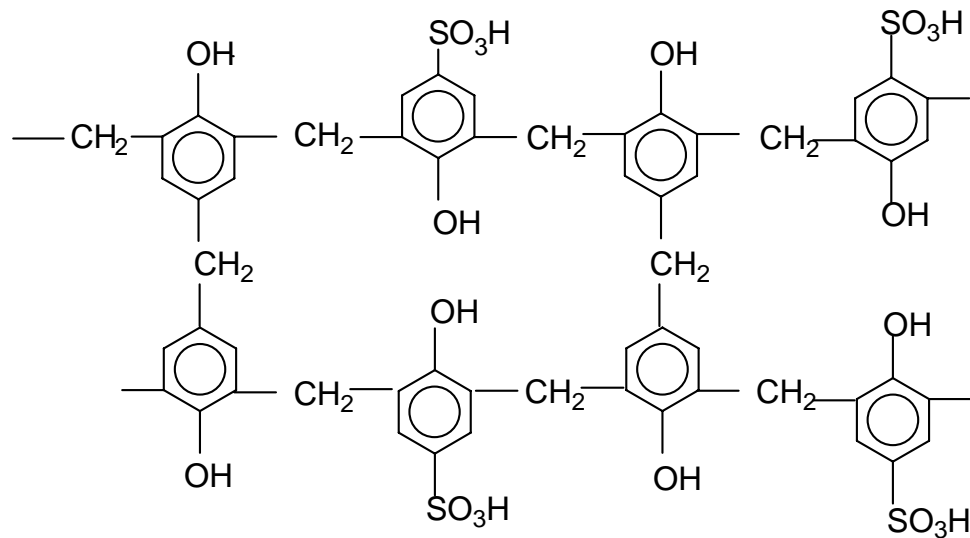


Figura 3. Representação da estrutura de uma resina sulfonada, utilizada em troca iônica.

A resina apresentada na Figura 3 passou a ser multifuncional com grupos trocadores sulfônicos e hidroxílicos, sendo que, em condições ácidas ou neutras, somente os primeiros apresentam efetiva capacidade de troca, já em meio básico tanto os grupos SO_3H e OH são os responsáveis pela troca cátions ³².

Um notável avanço na produção de resinas trocadoras ocorreu em 1942, quando D'alelio ³² sintetizou resinas com base no estireno cruzado com divinilbenzeno, obtendo pequenos grânulos. As resinas trocadoras ácidas (catiônicas) foram preparadas por sulfonação do anel benzênico com ácido sulfúrico concentrado ou com ácido clorosulfônico. Essas resinas foram pioneiras para a produção de partículas trocadoras de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ utilizadas em cromatografia por troca iônica ³².

Ainda sendo muito utilizada, essa resina consiste de um esqueleto polimérico rígido em consequência das ligações cruzadas que ocorrem entre as várias cadeias do polímero ^{31,33}. Na medida em que aumenta o número de ligações cruzadas no polímero diminui o grau de inchamento desse quando colocado em água ou solvente orgânico.

O desenvolvimento de novos materiais utilizados para pré-concentração adveio da necessidade de aumentar a quantidade de cátions adsorvidos nesses.

1.4.2 Sílica

A sílica foi inicialmente utilizada em cromatografia líquida como suporte, pelo fato de suas partículas esféricas microporosas possuírem grande permeabilidade ao solvente e área superficial de várias centenas de metros quadrados por grama³³.

A estrutura da sílica apresenta grupos silanóis (Si-OH) ou siloxanos (Si-O-Si), sendo que a concentração dos primeiros encontra-se em torno de 8 μmol por metro quadrado³¹.

A modificação da estrutura química da sílica através da inserção de grupos orgânicos possuidores de sítios ativos responsáveis pelo aumento da capacidade de adsorção de íons metálicos têm sido foco de trabalhos na área de síntese inorgânica.

1.4.3 Sílica organofuncionalizada

Sílica organofuncionalizada tem recebido grande atenção durante os últimos anos devido a sua aplicabilidade como adsorvente na extração em fase sólida, como fase estacionária em cromatografia líquida, ou ainda, como adsorvente de metais em diversos tipos de matrizes³⁴⁻³⁶.

A utilização de diversos grupos quelantes organofuncionais ligados à superfície da sílica-gel tem sido o foco de interesse nos trabalhos de Gomes e Deschler^{37,38}.

Entretanto, os adsorventes preparados por este método raramente possuem capacidade de adsorção que ultrapassa o valor de 0,3 mmol g^{-1} , em relação aos

grupos funcionais ancorados, sendo esse valor pequeno quando comparado a resinas orgânicas modificadas.

A sílica modificada pode ser empregada para extração em fase sólida pois é insolúvel em solventes orgânicos e aquosos, não apresentando inchamento quando colocada em contato com esses ³⁹.

Além da sílica modificada, existem vários tipos de sorventes que podem ser empregados em química analítica, para a separação e a pré-concentração de metais e metalóides, previamente à determinação dos mesmos. Contudo, os mais utilizados estão as sílicas funcionalizadas com grupos quelantes ¹⁸⁻²⁸.

As principais vantagens da utilização da sílica organofuncionalizada contendo um agente quelante, em relação a outros adsorventes, é a possibilidade de reutilização do sorvente, uma vez que os processos de retenção (adsorção, quelação) são reversíveis, ^{39,40} apresentando grande estabilidade térmica ^{41,42} e acessibilidade aos grupos quelantes ³⁹.

1.4.3.1 Funcionalização da sílica por ancoramento de agente quelante

O tipo de funcionalização mais freqüentemente empregado consiste numa série de reações entre a sílica-gel (SiO_2) com um reagente de acoplamento orgânico contendo silício, o qual forma uma ponte com a sílica, através de ligações siloxano (Si-O-Si). Em etapas posteriores, esse grupo ancorado reage com ligantes orgânicos, dando origem a diversos tipos de sílicas funcionalizadas. Esse procedimento denomina-se ancoramento do grupo funcionalizado à sílica-gel. A Figura 4 apresenta uma rota sintética para a funcionalização da sílica ²⁴.

Primeiramente, a sílica-gel reage com trimetoxicloropropilsilano formando a sílica com grupo ponte I. Numa etapa posterior, este composto intermediário é tratado com dietilenotriamina, produzindo a sílica com grupo ponte II, essa última

sofre reação de formação de base de Schiff com 2-hidroxi-1-naftaldeído, formando sílica modificada com a base de Schiff dietilenotriamina-2-hidroxi-1-naftaldeído ²⁴. Procedimentos similares levam à formação de várias outras sílicas modificadas ^{25,26}. A natureza dos grupos ligantes, o grau de funcionalização da superfície da sílica, bem como a disposição espacial desses grupos na estrutura, são responsáveis, pela eficiência na retenção do analito, quando essa sílica é utilizada como adsorvente em sistemas de pré-concentração.

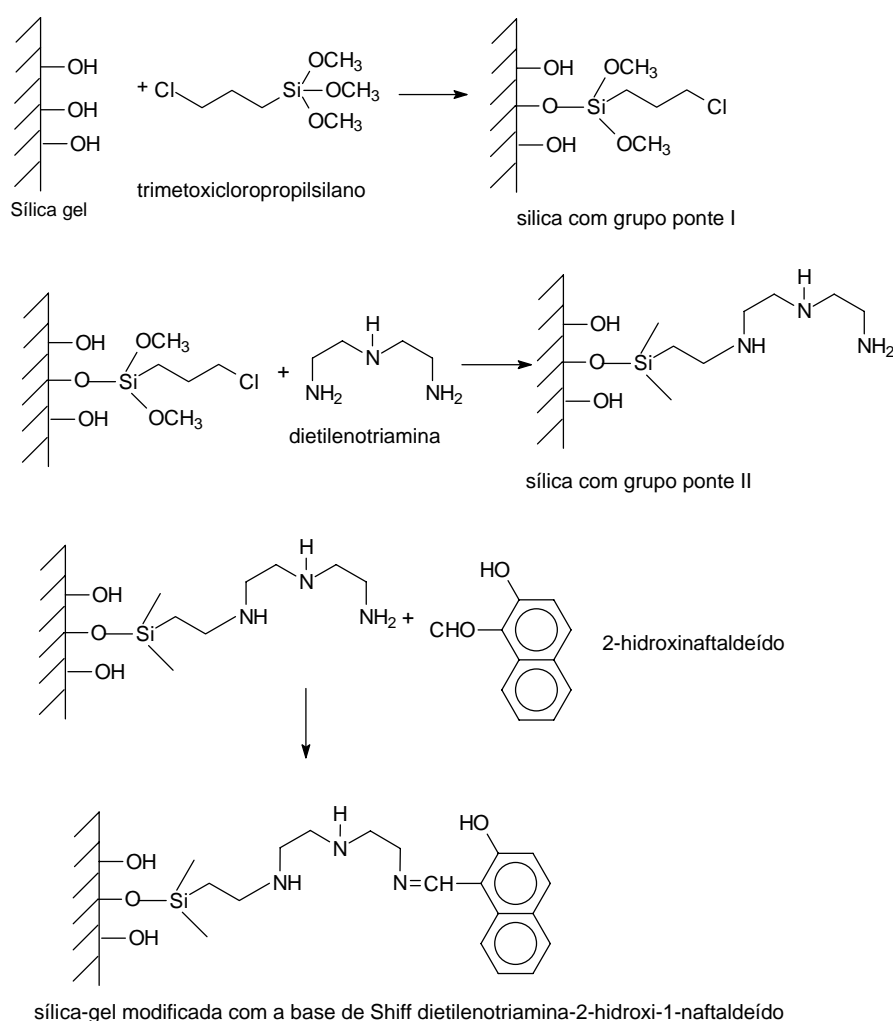


Figura 4. Síntese de sílica-gel funcionalizada por ancoramento de 2-hidroxi-1-naftaldeído

As principais desvantagens deste método de funcionalização da sílica-gel são:

- As etapas de funcionalização orgânica são geralmente morosas, requerem uso de atmosfera inerte (argônio ou nitrogênio seco) e temperatura elevada por um tempo prolongado ^{25,41,42}.
- O baixo grau de funcionalização da sílica-gel provocado pelo impedimento estérico dos grupos silanóis (Si-OH) internos à estrutura da sílica ^{25,39,40} diminui os sítios ativos dessa, portanto reduzindo a capacidade de retenção de espécies de interesse.
- A sílica a ser funcionalizada requer uma etapa de ativação, afim de que os grupos silanóis (Si-OH) estejam livres de possíveis interações antes de se efetuar qualquer reação ^{25,39,40}.

Devido às limitações que acompanham o processo de funcionalização da sílica por ancoramento de grupos orgânicos, uma rota sintética diferente dessa tem sido utilizada, sendo denominada como processo sol-gel.

Nesse tipo de processo o produto obtido possui alto grau de funcionalização orgânica sem requerer uma rota de síntese complexa, sendo esse, ainda obtido à baixa temperatura ⁴¹⁻⁴³.

1.4.3.2 Funcionalização da sílica por processo sol-gel

Uma outra forma de preparar sílica organofuncionalizada é aquela que utiliza o processo Sol-Gel, desenvolvido por Ebelmen e Graham em 1844. Entretanto a possibilidade de se adicionar um componente orgânico à sílica efetivou-se só a partir do trabalho de Schimidt et alli em 1984.

Para um melhor entendimento do processo sol-gel, é necessário abordar alguns conceitos utilizados no transcórre deste trabalho, como o de colóide, que consiste em uma suspensão na qual as partículas da fase dispersa num líquido possuem dimensões pequenas, com diâmetros na ordem 1-1000 nm, tornando as forças gravitacionais desprezíveis.

As interações que ocorrem num sistema coloidal são devidas a forças de Wan der Waals e atração entre cargas de superfície, nesses casos a inércia da fase dispersa é suficientemente pequena de forma a exibir movimento Browniano.

Sol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas dispersas num líquido, Já um aerosol é uma dispersão coloidal de partículas líquidas num gás e emulsão é uma dispersão coloidal de um líquido num outro líquido diferente.

Todos os colóides podem dar origem a polímeros, vidros, cerâmicas e outros materiais de interesse tecnológico com aplicações em óptica, eletrônica, mecânica, quando preparados pelo processo sol-gel ⁴⁴. Neste, os precursores para a preparação do colóide consistem de um metal ou metalóide ligado a grupos alcóxidos ou outros ligantes. Por exemplo, os precursores mais comuns para a sílica são $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ e $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$. O processo sol-gel possibilita a produção de uma cadeia polimérica inorgânica através da transformação de uma suspensão coloidal (sol) em uma estrutura sólida tridimensional em meio a uma fase líquida continua (gelificação) ^{43,44}.

Duas reações são usadas no processo sol-gel: hidrólise e condensação, com eliminação de álcool ou de água ^{44,45}. A Figura 5 apresenta estas reações. O gel é formado pelas múltiplas reações de condensação entre moléculas contendo Si, que se ligam umas as outras por ligações (Si-O-Si), denominadas siloxanos.

As características e as propriedades do produto formado dependem de vários fatores que afetam a taxa de hidrólise e de condensação, tais como o pH, a temperatura, o tempo de reação, as concentrações dos reagentes, a natureza da catálise, as concentrações dos catalisadores, a razão Si/H₂O e o tempo e a temperatura de envelhecimento do gel, ^{44,45}. Entre os fatores citados, o controle rigoroso do pH, a natureza da catálise (ácida ou básica), a concentração do catalisador, a razão molar Si/H₂O e a temperatura da reação são os fatores mais importantes na obtenção de um gel com propriedades químicas, físicas, elétricas e mecânicas desejadas ^{44,45}.

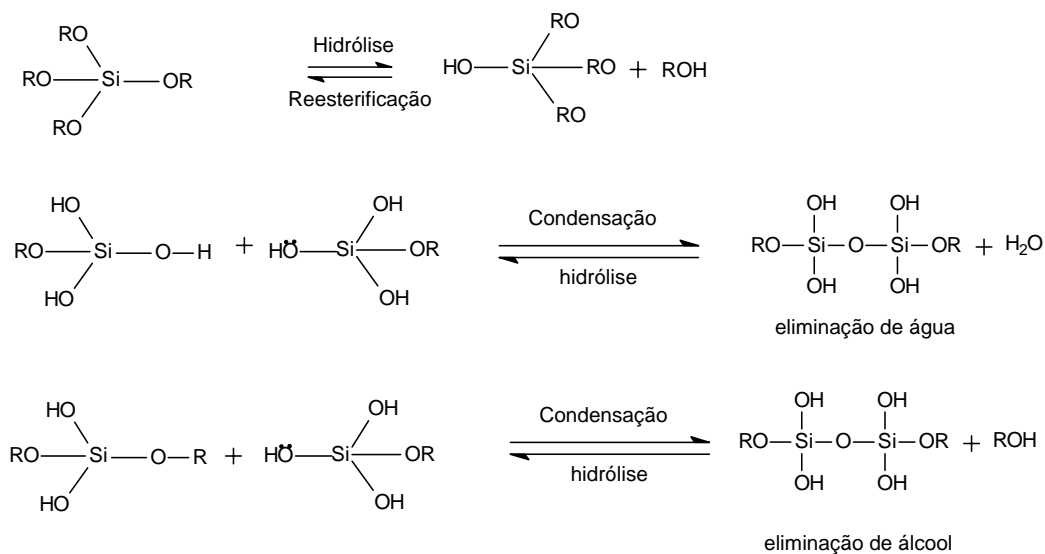


Figura 5. Reações de hidrólise e condensação da sílica envolvidas no processo sol-gel.

A sílica-gel organofuncionalizada obtida pelo processo sol-gel, geralmente é preparada misturando-se o alcóxido de silício $[\text{Si}(\text{OR})_4]$ com um grupo ponte contendo o grupamento orgânico a ser ancorado na sílica $[\text{Si}(\text{OR})_3\text{R}']$. Na Figura 6 é apresentada a síntese de uma sílica-gel funcionalizada com aminas aromáticas preparada pelo processo sol-gel⁴¹⁻⁴³.

Numa primeira etapa o 3-cloropropiltrietoxissilano é misturado com a amina aromática na presença de uma base forte (NaH) num solvente aprótico seco, ocorrendo, então, uma reação $\text{S}_\text{N}2$ e formando o produto 3-amilaminatrietoxissilano (reagente ponte). Numa etapa posterior, este produto foi misturado com tetraetoxissilano (TEOS), água, etanol e ácido fluorídrico (catalisador). Nesta etapa ocorre a hidrólise e condensação do TEOS formando tetraidroxissilano, e também ocorre à hidrólise do produto 3-amilaminatrietoxissilano. Os produtos da hidrólise condensam-se formando uma estrutura tridimensional contendo o grupo arilamina quimicamente ligado a estrutura da sílica-gel.

As principais vantagens da sílica organofuncionalizada obtida pelo processo sol-gel em comparação com a sílica organofuncionalizada obtida pelo processo de ancoramento descrito anteriormente são:

- Condições reacionais mais brandas, pelo fato de ser preparada à

temperatura ambiente ^{41,42}.

- Homogeneidade e pureza dos materiais obtidos.
- Possibilidade de se obter material com porosidade e área de superfície controlada pelas condições da reação de policondensação entre as espécies hidrolisadas do TEOS e do grupo ponte ^{46,47}.
- Maior nível de funcionalização com grupos orgânicos do produto ⁴¹⁻⁴³.

A maior funcionalização orgânica proporciona um aumento na capacidade de retenção de espécies inorgânicas (metais e metalóides) em diferentes tipos de amostras ^{41,42}, possibilitando, então, sua aplicação como adsorvente em extração por fase sólida.

Outras características importantes para aplicação do material organofuncionalizado na pré-concentração é físicas da sílica organofuncionalizada

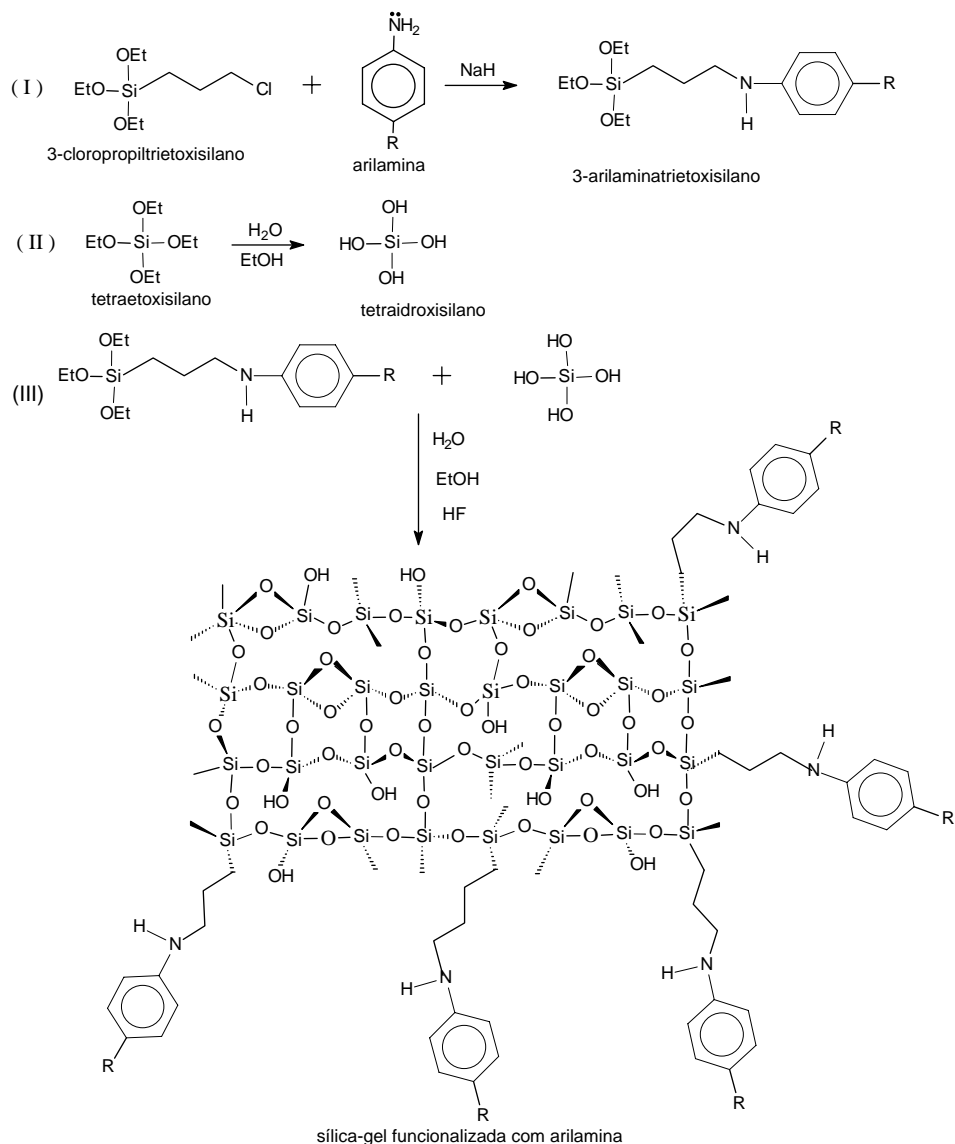


Figura 6. Esquema representativo da síntese da sílica-gel funcionalizada com arilamina pelo processo sol-gel.

1.4.3.2.1 Emprego da sílica-gel para a pré-concentração de metais

O uso de sílica organofuncionalizada, obtida pelo processo sol-gel, em pré-concentrações tem sido promissor devido a sua especificidade para certos íons, ou

seja, devido a sua porosidade adequada, ocorre uma maior capacidade de aprisionar íons de determinado tamanho, desta forma, tais sílicas possuem alta capacidade de retenção de íons ^{41,42,44}, entretanto existem poucos trabalhos relatando o emprego desse material na extração por fase sólida de metais e metalóides com finalidade analítica, ^{18,19,48} devido esta ser uma proposta ainda recente.

Zaitoun & Lin ⁴⁸, em 1997, utilizaram EDTA encapsulado num vidro transparente de sílica organofuncionalizada pelo processo sol-gel, que serviu para complexar os seguintes íons metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Pd^{2+} , e Ir^{4+} . Durante a produção do vidro, o agente quelante foi adicionado de tal forma a ser retido na estrutura do vidro. Esse material foi posto em contato com soluções independentes dos íons metálicos, as quais penetraram nos interstícios do vidro formando os respectivos complexos metálicos. Numa etapa posterior, foram realizadas medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta para determinar a quantidade de metal retido pelo EDTA encapsulado na sílica. Este método não é adequado para propósitos analíticos, uma vez que o agente complexante é facilmente lixiviado da matriz vítrea após um curto intervalo de tempo de imersão da mesma numa solução aquosa. Desta maneira, cada sensor contendo o EDTA encapsulado na sílica serve para uma única medida analítica.

Yost Jr. et al, em 2000 ¹⁸, utilizaram éter-coroa encapsulado numa matriz de sílica-gel obtida pelo processo sol-gel para a retenção de Sr^{2+} . Este material foi utilizado para remover mais de 90% de Sr^{2+} presente numa solução aquosa contendo um excesso de íons Ca^{2+} . O material encapsulado na matriz de sílica foi facilmente regenerado pela passagem de HCl $6,0 \text{ mol l}^{-1}$ ou EDTA $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ e posteriormente reutilizado para a remoção de Sr^{2+} em água, em vários ciclos de pré-concentração. Devido ao grande tamanho do éter-coroa, este fica aprisionado nos poros da matriz da sílica, não sendo lixiviado.

Seneviratne & Cox, em 2000 ¹⁹, utilizaram ligantes encapsulados e quimicamente ligados à sílica, a qual, foi obtida pelo processo sol-gel. No primeiro caso, o ligante dimetilglioxima (DMG) foi encapsulado na matriz da sílica. Foi observado que a porosidade do material influenciou na retenção de Ni^{2+} . Com sílica microporosa ($\phi < 2 \text{ nm}$ ⁴⁹, a estequiometria do complexo Ni^{2+} -DMG foi 1:1 ao

invés de 1:2 como em solução. Foi observado um deslocamento da banda de absorção molecular, desse complexo, em direção ao comprimento de onda da luz verde no espectro visível, esse comportamento pode ser atribuído a diferente estequiometria do complexo formado. A capacidade de retenção do níquel pela dimetilglioxima encapsulada na sílica-gel foi $528 \mu\text{g g}^{-1}$. Como esperado, devido à inexistência de interações químicas, a dimetilglioxima foi lixiviada da matriz da sílica-gel. No segundo caso, foi preparada a dietilenotriamina quimicamente ligada à sílica, na qual foram utilizados tetraetoxisilano [TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$] e N-[3-(trimetoxisilil)propil]dietilenotriamina como precursores no processo sol-gel para a obtenção do material desejado. Este foi empregado para a extração em fase sólida (SPE) de Cu^{2+} em soluções aquosas. A porosidade do material também foi primordial para uma adequada retenção de cobre. A sílica mesoporosa ($2 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$ ⁴⁹) possibilitou uma fácil difusão dos íons cobre por sua matriz, permitindo uma maior capacidade de retenção do material adsorvente ($9,91 \text{ mg g}^{-1}$) quando comparada com a sílica microporosa ($4,45 \text{ mg g}^{-1}$).

Efetivamente a sílica-gel organofuncionalizada, obtida pelo processo sol-gel, abre uma grande gama de possíveis aplicações de novos materiais, com propriedades químicas desejadas, na separação e pré-concentração de metais e metalóides. Neste sentido, o método sol-gel pode ser uma importante rota para a preparação de novos materiais, utilizando alcóxissilanos $\text{R-Si}(\text{OR})_3$ e tetraetilortosilicato (TEOS) ou tetrametilortosilicato (TMOS) como material de partida ⁵⁰.

Em função dessas vantagens, o processo sol-gel para a obtenção materiais híbridos teve obtido importância científica e tecnológica relevantes na última década ⁵⁰.

Materiais híbridos são potenciais adsorventes em sistemas de pré-concentração de íons metálicos devido a sua elevada capacidade de retenção dos mesmos. O processo consiste na agitação de uma solução de um íon metálico com uma certa quantidade do adsorvente. O íon metálico é extraído da solução aquosa ficando aderido no adsorvente. A concentração do cátion adsorvido pode ser determinada pela análise direta da suspensão, usualmente por espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite.

1.5 Métodos para determinação de cobre

Cobre pode ser determinado através da utilização de análises de rotina, empregando metodologias que utilizam espectroscopia de absorção atômica, tanto com atomização do analito pela utilização de chama ou por atomização realizada em atomizadores eletrotérmicos no caso da utilização de fornos de grafite.

1.5.1 Introdução de amostras na forma de suspensão em atomizadores de espectrômetros de absorção atômica com forno de grafite

A utilização de amostras na forma de suspensão para sua introdução em atomizadores eletrotérmicos de espectrômetros de absorção atômica tem como objetivo diminuir o número de tratamentos prévios da amostra, diminuindo assim, etapas que proporcionam perda de analito. Essa técnica de injeção também apresenta a vantagem de, caso ocorra a necessidade, diluir a suspensão utilizando as facilidades do amostrador automático do espectrômetro de absorção atômica ⁵¹.

Dentre as principais vantagens decorrentes da análise direta de suspensões por GFAAS estão: ⁵¹

- 1) Redução do tempo de preparação da amostra pois a mesma é introduzida diretamente no forno do espectrômetro de absorção atômica;
- 2) Eliminação da etapa de digestão do analito, assim diminuindo perdas do mesmo por volatilização de compostos contendo metais,

tais como arsênio, estanho, cádmio, chumbo e principalmente mercúrio.

- 3) Redução da possibilidade de contaminação da amostra devido ao menor número de etapas na sua preparação.
- 4) Melhora do limite de detecção, uma vez que o fator de diluição é menor.

Em contrapartida, a análise direta de suspensões por GFAAS pode apresentar algumas desvantagens tais como⁵¹ :

- 1) Alto nível de radiação de fundo;
- 2) Problemas relacionados com a pesagem de pequena quantidade de massa;
- 3) Dependência da precisão dos resultados em relação ao tamanho das partículas (< 60 μm) e necessidade de que no mínimo 50 partículas contidas na dispersão sejam introduzidas no tubo de grafite;
- 4) Possibilidade de formar depósito de resíduos no interior do forno de grafite.

A união da análise direta da suspensão com a utilização de modificadores químicos sobre a plataforma do forno de grafite do espectrômetro de absorção atômica vêm a resultar na otimização do método analítico.

1.5.2 Uso de modificadores permanentes no tubo de grafite em espectroscopia de absorção atômica

Modificadores químicos atuam catalisando reações de redução de óxidos dos analitos formados no interior do forno de grafite, apresentam a capacidade de diminuir a temperatura de ocorrência de certas das reações que ocorrem na superfície gráfitica, causando menos corrosão a essa, resultando em um aumento do tempo vida útil do atomizador.

O modificador químico pode atuar, também, aumentando a volatilidade da matriz, eliminando espécies interferentes durante a etapa de pirólise, diminuindo as interferências que ocorrem na fase condensada e/ou na vapor, reduzindo ou eliminando problemas de correção de fundo. Os modificadores químicos mais utilizados para aumentar a volatilidade da matriz são NH_4NO_3 , NH_4F , HBF_4 e ácidos orgânicos ⁵².

Em diversos trabalhos, a mistura W-Rh têm sido empregada como modificador permanente em análises por GFAAS ^{49,53,54} para a determinação de alguns elementos como selênio, cobre, cádmio, chumbo e arsênio em águas naturais, solos, sedimentos, fluidos biológicos, plantas, alimentos, carvão, cinzas oriundas de processos de combustão, através da injeção na forma de suspensões

Modificadores químicos permanentes têm sido utilizados em função das diversas vantagens que esses proporcionam, tais como:

- A obtenção de um melhor limite de detecção;
- Aumento da vida útil do tubo de grafite em torno de 100%;
- Menor variação da sensibilidade em função do tempo;
- Diminuição dos custos da análise em torno de 50%.

2. OBJETIVO

Para a realização deste trabalho foi sintetizado um novo precursor, o $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, ponto de partida para obtenção da 4-fenilenodiaminopropilsilica xerogel. Produto na forma de pó, contendo o quelante (grupo funcional $-\text{NH}_2$), capaz de reter cátions metálicos, tais como íons cobre (II).

O objetivo deste trabalho foi a aplicação da 4-fenilenodiaminopropilsilica obtida pela processo sol-gel, como técnica preparativa, na pré-concentração de cobre proveniente de águas naturais certificadas, com posterior determinação por espectroscopia de absorção atômica com atomização eletrotérmica.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Esse trabalho foi a primeira aplicação analítica de uma sílica organofuncionalizada obtida pelo processo sol-gel para a pré-concentração de metais em amostras em água.

3.1 Equipamentos

Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica Zeiss modelo AAS 5 equipado com corretor de fundo á base de lâmpada de deutério.

Foram utilizados tubos de grafite possuidores de aquecimento transversal (THGA), com plataforma de L'vov, sendo esses recobertos com grafite pirolítico.

A plataforma de L'vov foi tratada, primeiramente, com tungstênio, formando carbetos de tungstênio, posteriormente essa foi tratada com ródio, sendo a partir desse momento denominada como plataforma tratada com W-Rh⁵³.

Todas as medidas foram baseadas em absorbância integrada e realizadas a 324,8 nm (com abertura da fenda 0,7 nm) utilizando-se lâmpada de cátodo oco como fonte de radiação. O programa de aquecimento utilizado para determinação de Cu II em águas, empregando amostragem de suspensão de sílica contendo cobre adsorvido e modificador permanente W-Rh em ETAAS é apresentado na Tabela II.

Tabela II. Programa de aquecimento do tubo de grafite para a determinação de Cu^{2+} em águas, usando amostragem de suspensão de sílica com cobre adsorvido e modificador permanente W-Rh.

Etapa	Temp. (°C)	Rampa (s)	Patamar (s)	Vazão de Argônio (mL min ⁻¹)
1	140	4	20	300
2	160	2	20	300
3	1000	10	20	250
4	2400	0	6	0
5	2550	1	4	300
Temperatura de injeção				100 ⁰ C

Todas as medições foram feitas pelo menos com sete leituras (n=7). Argônio (White & Martins, Sapucaia do Sul-RS, Brasil) foi utilizado como gás de proteção do tubo de grafite e de purga em todo o trabalho.

3.2 Reagentes, materiais e soluções

Água deionizada de elevado grau de pureza (resistividade 18,2 MΩ cm) obtida pelo sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, Estados Unidos) foi empregada em todo o trabalho. ácidos nítrico e clorídrico de grau analítico (HNO_3 , HCl - Merck, Rio de Janeiro-Brasil), destilados, em dispositivo de quartzo (Kürner, Rosenheim, Alemanha), em temperaturas inferiores a de seus respectivos pontos de ebulição.

Todas as soluções foram estocadas em frascos de polipropileno de alta densidade. Os frascos de plástico, copos do amostrador automático e a vidraria foram descontaminados por imersão em um banho de HNO_3 10% (v/v) por 24 h, enxaguados cinco vezes com água Milli-Q e em seguida secados à temperatura ambiente em uma capela.

As suspensões foram preparadas em Triton X-100[®] 0,04% (v/v) (Amershaw, Searle, Arlington Heights, VA, Estados Unidos) e em HNO₃ 0,5% (v/v).

Uma solução contendo HNO₃ 0,1% (v/v) + Triton X-100 0,01% (v/v) foi utilizada para evitar o entupimento do capilar utilizado para aspirar e depositar a suspensão sobre a plataforma de L'vov, melhorando desta forma, a introdução da mesma no atomizador.automático.

As soluções de tungstênio e ródio para o tratamento da superfície gráfica foram preparadas conforme reportado em trabalho de E. C. Lima et all⁵³.

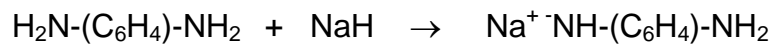
Uma solução estoque contendo 1000 mg l⁻¹ de Cu II foi preparada dissolvendo-se 1,000 g de cobre metálico (Johnson & Matthey, Royston, U.K.) em 1 litro de solução HNO₃ 1,0 % (v/v). As soluções analíticas de referência foram preparadas no intervalo de concentração de 3,0 - 25,0 µg l⁻¹ Cu, por diluições seriais adequadas da solução estoque em HNO₃ 0,2 % (v/v).

Os seguintes reagentes foram empregados para se preparar soluções tampões: CH₃ COONa (Fluka Chemie GmbH - Sigma-Aldrich, São Paulo - Brasil), CH₃COOH (Merck, Darmstadt-Germany), NaH₂PO₄, Na₂HPO₄ and Na₃PO₄ (Merck, Rio de Janeiro-Brasil).

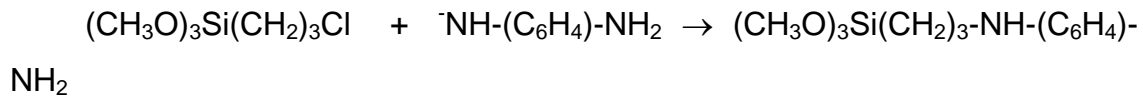
3.3 Síntese do material adsorvente

Neste trabalho foram empregados para a síntese do 4-fenilenodiaminopropilsílica xerogel reagentes de grau analítico sem prévio tratamento. Tolueno, tetrahidrofurano (THF), diclorometano, álcool etílico foram fornecidos pela Merck (Hohenbrunn, Alemanha), éter etílico pela Synth, Diadema, SP, Brasil e HF Merck, (Hohenbrunn. Alemanha).

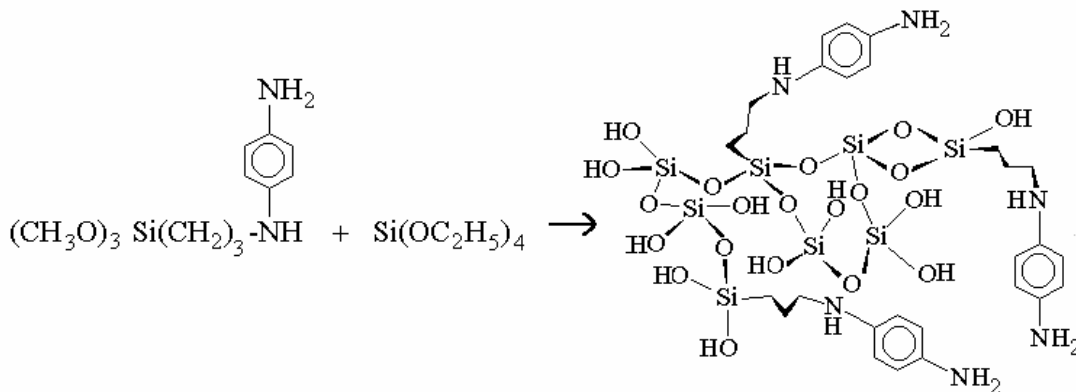
Na primeira etapa, a reação entre 1,4-fenilenodiamina e CPTMS foi realizada numa mistura de solvente aprótico tolueno-THF, usando NaH como base forte ativadora, como ilustrado nas reações 1 e 2.



reação 1



reação 2



reação 3

Figura 7. Esquema mostrando as três etapas de reações responsáveis pela formação da 4-fenilenodiaminopropilsilica.

O NaH foi usado para produzir uma reação mais rápida entre a amina e o CPTMS. O produto da reação 2 foi então usado como precursor orgânico. O processo de gelificação foi realizado pela adição de TEOS como apresentado pela reação 3 da Figura 7. O xerogel híbrido foi designado como 4-PhAP/sílica.

Descrevendo esse processo de forma mais detalhada a 1,4-fenilenodiamina foi ativada com hidreto de sódio (NaH, Acrosorganics, NJ, USA) em 10 ml de uma mistura de solvente aprótico (tolueno:thf) (1:1) por 30 minutos e em seguida foi adicionado 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS, Merck, Hohenbrunn, Alemanha). As quantidades utilizadas foram estequiométricas, 4 mmol de 1,4-fenilenodiamina e NaH. A mistura foi aquecida e agitada sob refluxo em atmosfera inerte de argônio por 5 horas.

A mistura foi então centrifugada e o sobrenadante contendo o 4-fenilenodiaminopropiltrimetoxissilano (4-PhAPTS) foi usado como um precursor orgânico para a síntese do adsorvente, utilizando o processo sol-gel. Após, 5 ml de

tetraetilortosilicato (TEOS, Acros Organics, New Jersey, USA), 5 ml de álcool etílico, 0,1 ml de HF e 1,6 ml de água, em proporção estequiométrica com silício de 4:1, foram adicionados ao precursor orgânico sob agitação. A gelificação foi catalisada pelo íon fluoreto em pH 7. O produto foi estocado por uma semana, cobrindo-se o recipiente com papel alumínio contendo orifícios para facilitar a evaporação dos solventes e a gelificação do produto. O xerogel resultante foi então extensivamente lavado com os seguintes solventes: THF, diclorometano, álcool etílico, água destilada e éter etílico. O xerogel foi, finalmente, secado por 30 minutos, num forno aquecido a 100 °C. sendo designado como 4-fenilenodiaminopropilsílica (4-PhAP/sílica).

3.4 Técnicas de caracterização do xerogel

3.4.1 Medidas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

Foi preparado um disco suporte do xerogel 4-PhAP/sílica, com área de 5 cm², pesando 100 mg. Esse disco foi então aquecido por 1 h até 300 °C, sob vácuo (10⁻² Torr), usando-se uma célula de infravermelho. A amostra foi analisada na região do infravermelho utilizando-se um espectrofotômetro vibracional Shimadzu FTIR, modelo 8300 (Kyoto, Japan). O espectro foi obtido com resolução de 4 cm⁻¹, com 100 varreduras cumulativas.

3.4.2 Análise elementar

Os grupamentos orgânicos foram analisados usando-se um analisador elementar CHNS/O fornecido pela Perkin Elmer, modelo 2400 (Shelton, CT USA). A análise foi realizada em triplicata, à temperatura de 100 °C, sob vácuo, por 1 h. A quantidade de grupos orgânicos presentes no xerogel foi estimada com base no número de átomos de nitrogênio detectados por essa técnica.

3.4.3 Isotermas de N₂

As isotermas de adsorção-desorção do sólido degaseificado a 150 °C foram determinadas ao ponto de ebulição do nitrogênio líquido, num aparelho volumétrico construído no próprio laboratório, com linha de vácuo, empregando uma bomba de vácuo turbo molecular Edward fornecida por Crawley (Sussex, Inglaterra). As medições de pressão foram feitas usando-se um barômetro capilar de mercúrio e uma válvula Pirani. A área superficial específica do sorvente 4-PhAP/sílica foi determinada pelo método de multipontos BET (Brunauer, Emmett e Teller), sendo que a distribuição dos tamanhos de poros foi obtida pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda).

3.5 Procedimento de pré-concentração

Neste trabalho desenvolveu-se um método analítico, utilizando o híbrido xerogel 4-fenilenodiaminopropilsílica como agente de pré-concentração de cobre II em amostras aquosas. A metodologia obtida resultou de um conjunto de procedimentos otimizados durante o trabalho experimental.

O procedimento de pré-concentração em batelada foi iniciado quando da adição de 20,0 ml de uma solução tampão de pH 5,2 a uma alíquota de 5,00 ml de amostra contendo Cu II. A solução resultante foi, então, transferida para um frasco cônico de polietileno, com capacidade de 50 ml, contendo $20,0 \pm 0,1$ mg do xerogel híbrido (4-PhAP/silica). Para pré-concentrar o analito, o sistema formado foi agitado numa mesa de agitação horizontal em tempos que variaram de 1 a 360 minutos. Subsequentemente, a fase sólida foi separada da fase líquida por filtração, sendo ambas retidas para análise. Posteriormente, durante 5 minutos, a fase sólida foi secada através da passagem de ar comprimido sobre essa.

A corrente de ar utilizada para secar a fase sólida foi previamente purificada de possíveis gotículas de água e óleo, provenientes das tubulações de ar-comprimido, utilizando-se um sistema de filtros de sílica-gel e algodão.

Alíquotas de $15,0 \pm 0,1$ mg de 4-PhAP/silica contendo cobre adsorvido foram diretamente pesadas em copos do amostrador automático do espectrômetro de absorção atômica, em seguida, adicionou-se a essas 1,00 ml de HNO_3 0,5% (v/v) misturado com Triton[®] X-100 0,05% (v/v). Instantes antes da coleta da amostra pelo amostrador automático, essa mistura foi agitada manualmente com o auxílio de uma micropipeta, garantindo assim, a manutenção de uma suspensão 1,5% massa/volume, sendo essa então, introduzida no forno de grafite.

A coleta e a introdução do analito no forno de grafite do AAS, ocorreram, respectivamente, por sucção, utilizando o capilar do amostrador automático, de 20,0 μl da suspensão que continha o analito, seguida da deposição desse volume sobre a plataforma do forno de grafite, previamente tratada com o modificador permanente W-Rh.

Para constatar se foi efetiva a retenção do analito pelo adsorvente foi introduzida no atomizador de grafite uma alíquota de 20,0 μl da fase líquida obtida na etapa de filtração, desta forma, foi possível verificar se íons de cobre (II) estariam presentes na fase líquida, representando a não ocorrência de adsorção dos mesmos pela (4-PhAP/silica). O programa de aquecimento descrito na Tabela II foi utilizado em todo o trabalho.

3.6 Determinação da capacidade máxima de retenção da 4-PhAP/sílica

A determinação da capacidade de retenção do sorvente 4-PhAP/sílica foi realizada mediante o procedimento de pré-concentração previamente descrito, variando-se de forma crescente a concentração da solução de cobre II que entrava em contato com o adsorvente, dentro de um intervalo de concentrações que variou de 5,0 a 1000,0 mg l⁻¹ de Cu²⁺. Para cada solução de cobre II utilizada na pré-concentração separou-se a fase líquida oriunda do processo de filtração sendo essas armazenadas e o Cu²⁺ presente posteriormente determinado, conforme já descrito.

A capacidade de retenção do sorvente foi evidenciada quando a absorbância do cobre na fase líquida, oriunda do processo de filtração, foi significativamente diferente da absorbância apresentada pelo branco.

3.7 Amostras

As seguintes amostras de água certificada foram utilizadas para verificar a exatidão do método proposto: “Trace Elements in Water (NIST-SRM-1643d) do National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg MD,USA)”, “Trace Element Fortified Lake Ontario Water (NWRITM-23.2)”, “Trace Element Fortified Lake Ontario Water (NWRI-TM-24.2)”, “Trace Metal Fortified Water (NWRI-TM-25.2)”, “Trace Element Fortified Lake Ontario Water (NWRITM-26.2)”, “Trace Element Fortified Lake Ontario Water (NWRI-TM-27.2)”, sendo essas amostras provenientes do “National Water Research Institute (Ontário, Canadá)”.

3.8 Destinação dos resíduos produzidos durante os trabalhos

Todos os resíduos produzidos durante a realização deste trabalho foram encaminhados para o setor responsável pelo gerenciamento e tratamento de resíduos do Instituto de Química.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A porção orgânica do xerogel foi confirmada por análise elementar CHN, sendo obtido 0,76 mmol de 4-fenilenodiamina por grama de xerogel. A presença da porção orgânica também pode ser confirmada por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

É possível observar na Figura 8, três espectros vibracionais, obtidos a partir da 4-PhAP/sílica após ter sido tratada termicamente em temperaturas de; 100, 200 e 300 °C.

Uma pequena banda a 3400 cm^{-1} pode ser observada no espectro obtido após tratamento térmico do xerogel, sendo essa atribuída ao estiramento N-H. A ocorrência de máximos em 2930 e 1516 cm^{-1} correspondem, respectivamente, ao estiramento C-H e ao estiramento do anel fenílico. Além disto, a porção inorgânica do material também pode ser observada no espectro da Figura 8.

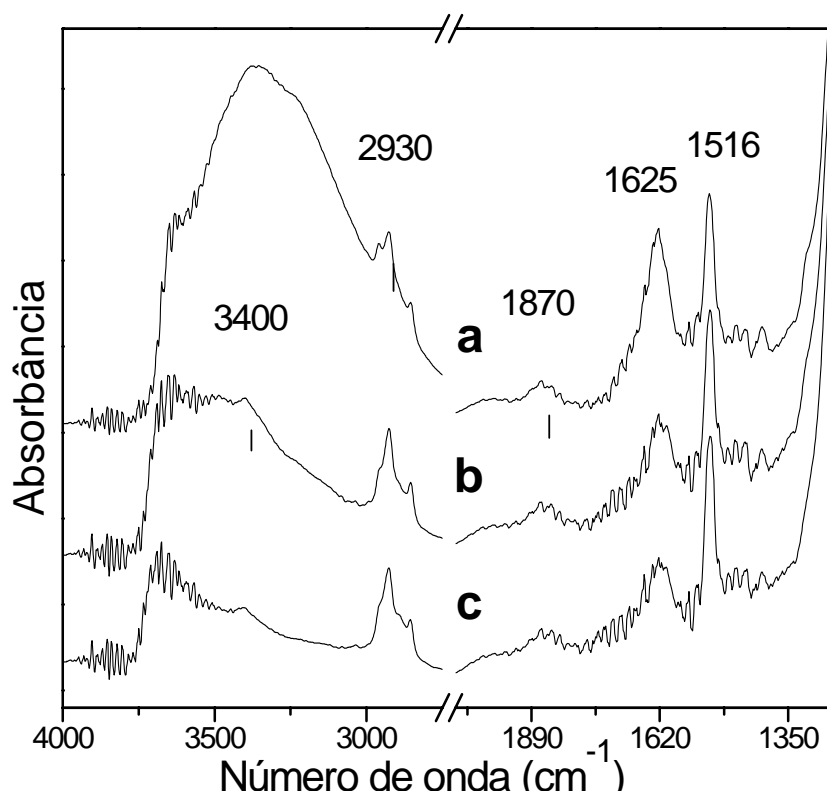


Figura 8. Espectro vibracional do xerogel 4-PhAP/sílica na região do infravermelho, no vácuo e após tratamento térmico em temperaturas de: a) 100; b) 200; c) 300 °C.

A banda larga entre 3000 e 3400 cm^{-1} , presente no espectro a), obtido após tratamento térmico a 100 °C, é devido ao estiramento O-H dos grupos silanóis e de água residual adsorvida. Tratamentos térmicos posteriores causaram uma diminuição na intensidade desta banda, devido à conversão dos grupos silanóis em siloxano, além do processo de dessorção da água. A presença deste solvente na amostra, mesmo após tratamento a 100 °C, pode ser confirmada pela banda de deformação H-O-H apresentada em 1625 cm^{-1} . Esta banda diminui sua intensidade após posterior tratamento térmico (espectros b e c). As bandas remanescentes em 1625 cm^{-1} e em 1870 cm^{-1} são típicas bandas secundárias da sílica. A absorção intensa, em baixo número de onda (abaixo de 1300 cm^{-1}) é devida ao arranjo tetraédrico do SiO_4 . A presença da fase orgânica, após a amostra ter sido tratada a 300 °C, é uma evidência que ela é termicamente muito estável.

Na Figura 9 é apresentada a distribuição do tamanho dos poros obtida pelas isotermas de adsorção-dessorção de N_2 usando cálculos de BJH ⁵⁵. Foi possível observar que 4-PhAP/sílica xerogel apresenta uma estrutura de mesoporos (ϕ poro < 14 nm). O volume dos poros corresponde a 0,19 ml por grama do xerogel e a área de superfície estimada pelo método BET é de 124 m^2g^{-1} . Desta forma, o material 4-PhAP/sílica xerogel apresenta morfologia apropriada para ser empregado como adsorvente de íons metálicos.

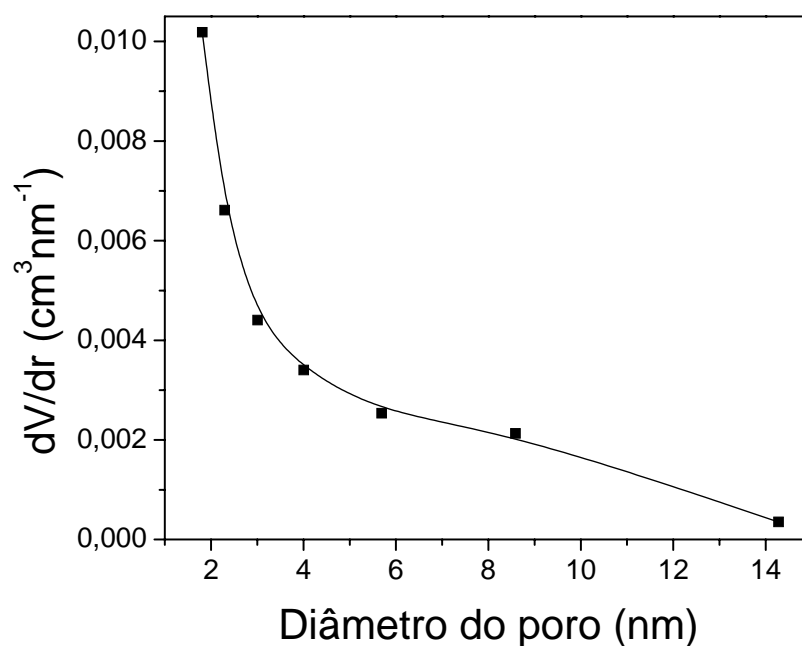


Figura 9. Distribuição do tamanho médio de poro do 4-PhAP/silica xerogel obtida pelo método BJH.

4.1 Determinação da capacidade máxima de adsorção do xerogel 4-fenilenodiaminopropilsilica

Na Figura 10 é apresentada a isoterma de adsorção 4-PhAP/silica xerogel, obtida à temperatura ambiente, a 100 rpm por 3 horas. Foi observado que a máxima capacidade de retenção de Cu^{2+} pela 4-PhAP/silica xerogel foi 0,52 mmol/g. Este valor é relativamente elevado se comparado com outras sílicas organofuncionalizadas e resinas modificadas, conforme Tabela III.

Tabela III. Comparação de capacidades máximas de adsorção (Q_{max}) para Cu^{2+} por diferentes sílicas organofuncionalizadas e resinas modificadas.

Adsorvente	Q_{max} Cu^{2+} mmol/g	Ref
2-aminometilpiridina ancorado em sílica-gel	0,84	13
Sílica gel organofuncionalizada com dietilenotriamina mono e bis salicilaldeído	0,957 e 0,940	25
DTA (dietilenotriamina) encapsulada em sílica, obtida pelo método sol-gel	0,156	34
Sílica organofuncionalizada com 4-fenilenodiaminopropil	0,52	50
Celulose modificada com pirocatecol	0,186	54
Resina polimérica Amberlite XAD-16 funcionalizada com 1,3-dimethyl-3-aminopropan-1-ol	0,46	55
Celulose funcionalizada com 8-hidroxiquinolina	0,63	56
Resina polimérica funcionalizada com 1-nitroso-2-naftol-3,6-ácido disulfônico	0,23	57
Resina polimérica Amberlite XAD-7 impregada com alaranjado de xilenol	0,025	58
Sílica funcionalizada com Dietilditiocarbamato de Sódio.	0,0131	59
Resina polimérica XAD-2 funcionalizada com o-aminofenol	0,053	60
Sílica gel organofuncionalizada com 8-hidroxiquinolína	0,40	61

Esse procedimento gerou a isoterma de adsorção apresentada na Figura 10.

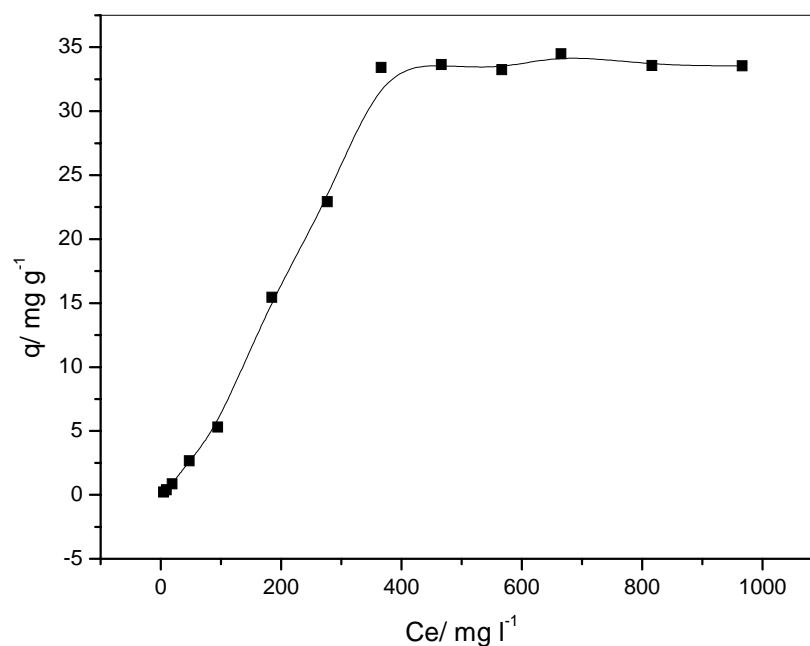


Figura 10. Isotherma de adsorção de íons Cu²⁺ na 4-PhAP/sílica xerogel

A isoterma de adsorção apresentada na Figura 11 segue comportamento semelhante ao descrito por modelos de lagmuir, denotando comportamento que pode ser expresso por uma equação exponencial, descrita a seguir:

$$q = A2 + (A1-A2)/(1 + \exp((Ce-Ce0)/dCe))$$

$$A1 = -2.07109 \pm 1.72644$$

$$A2 = 34.15189 \pm 0.59599$$

$$Ce0 = 195.44399 \pm 12.4261$$

$$dCe = 73.67423 \pm 10.39152$$

Apresentando um fator de correlação R² de 0.99516 essa equação representa de forma excelente o comportamento da curva de adsorção de íons de cobre (II), presentes numa solução de amostra, ao variar a concentração desses íons, durante a etapa de adsorção sobre a 4-PhAP/sílica. Sendo que A1, A2, dCe

são coeficientes dessa equação e C_0 a concentração inicial do analito que entra em contato com o adsorvente.

4.2 Determinação do Cu^{2+}

O comportamento eletrotérmico de uma suspensão de cobre (5,00 ml amostra de água de rio) sorvida em 4-PhAP/silica xerogel, usando o modificador permanente W-Rh, é apresentado na Figura 11.

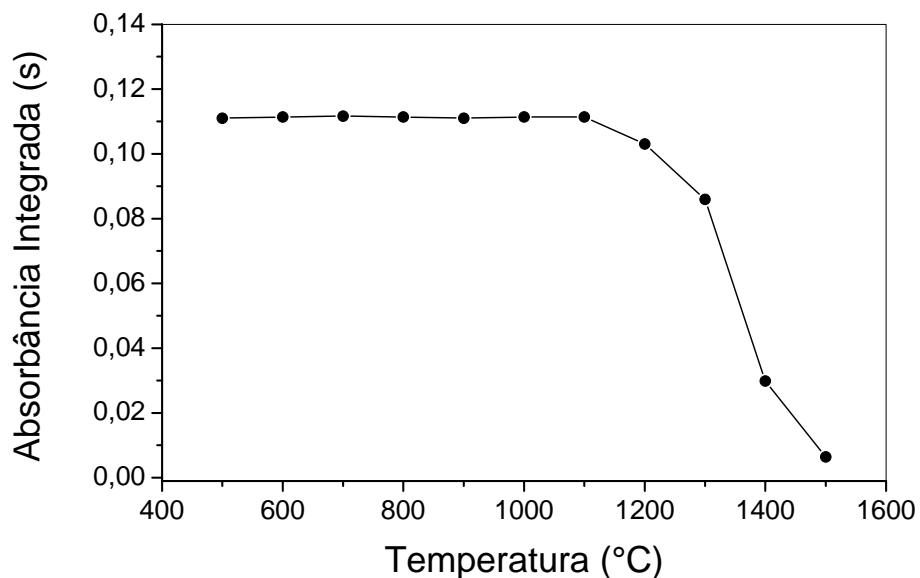


Figura 11. Curva de temperatura de pirólise do Cobre em suspensão, adsorvido em 4-PhAP/silica xerogel. Uma aliquota de 5,00 ml de água de rio foi diluída com 20,0 ml de tampão acetato (pH 5,2) e agitada juntamente com 20,0 mg do sorvente por 2 h. Suspendeu-se 15,0 mg sorvente contendo cobre em HNO_3 0,5% (v/v) + Triton X-100[®] 0,05% (v/v), sendo 20,0 μ l desta suspensão diretamente introduzidos na plataforma integrada do tubo de grafite, previamente tratada com modificador permanente W-Rh.

Como pode ser observado na Figura 11, a temperatura máxima de pirólise do cobre na suspensão do adsorvente é de 1100°C. Decidiu-se trabalhar com temperatura de pirólise de 1000°C para garantir que não ocorresse perda de analito durante a realização dessa etapa.

4.3 Otimização da pré-concentração

A acidez do meio no qual ocorre o contato entre adsorvente e analito foi uma variável determinante do nível de pré-concentração alcançado, pois foram obtidos diferentes graus de retenção do metal no adsorvente em função da variação do pH do meio de contato. O efeito da variação do pH na pré-concentração de Cu II utilizando-se a 4-PhAP/sílica xerogel, após agitar-se a solução da amostra contendo cobre juntamente com o adsorvente por 2 h, é apresentado na Figura 12. Como pode ser visto, o intervalo de pH ótimo para a retenção do analito está entre 5 a 6. A pouca retenção do analito em pH menor que 5 é devida a competição dos grupos aminos do adsorvente por íons hidrogênios e íons cobre (II). Em pH maior que 5,2, a diminuição da capacidade de pré-concentração se deve a possível formação de hidróxido de cobre.

Durante a realização dos trabalhos utilizou-se um tampão de fosfato, entretanto esse proporcionou perfis distorcidos dos sinais atômicos de cobre, devido a interferências na fase gasosa, durante a etapa de atomização, fato que gerou uma irreprodutibilidade das medidas ($CV > 8.0\%$, $n = 7$). Já o mesmo não ocorreu ao empregar-se a solução tampão de acetato (pH 5,1 - 5,3), sendo este o escolhido para retenção quantitativa de cobre.

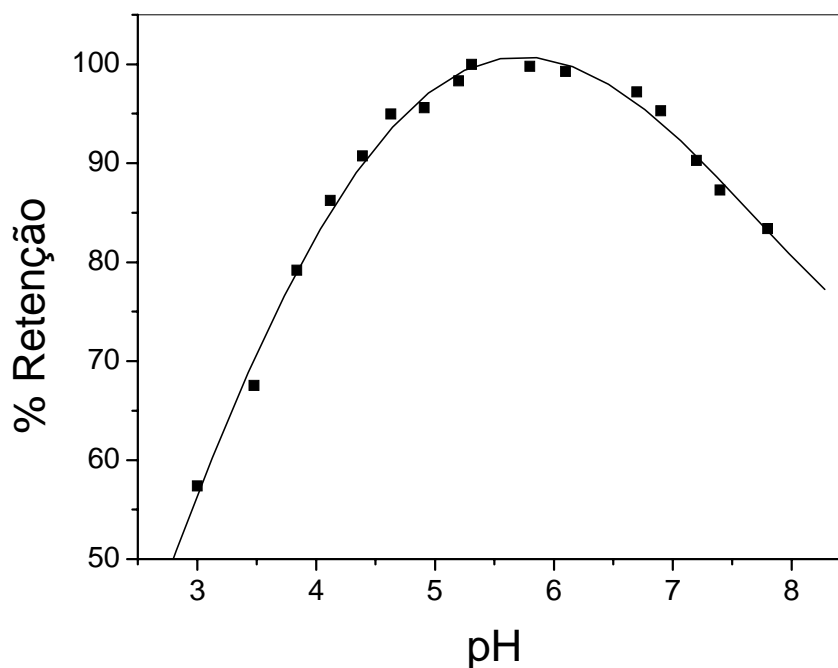


Figura 12. Efeito do pH na adsorção de cobre em 4-PhAP/silica xerogel.

O tempo de contato entre o analito e o sorvente foi também outra variável importante para a pré-concentração do cobre (II) em batelada. Na figura 13 é apresentada a adsorção de Cu^{2+} em 4-PhAP/silica xerogel em função do tempo de contato. Para tempos de contato superiores a 50 minutos, a retenção do cobre foi quantitativa. Para assegurar que todo o analito tivesse sido adsorvido, o tempo de contato de 1 h foi escolhido na continuidade do trabalho.

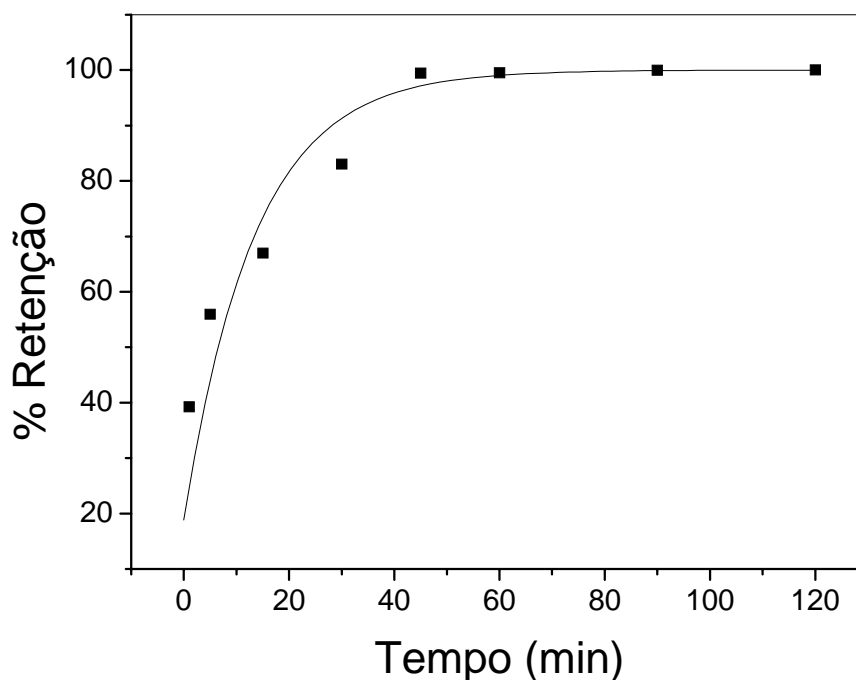


Figura 13. Influência do tempo na adsorção de Cobre (II) em 4-PhAP/silica. Uma alíquota de 5,00 ml de amostra (NIST-SRM 1643d) de concentração mássica de 20,5 μ g de Cu²⁺ por litro foi diluída a 20,0 ml com tampão acetato (pH 5,2) e agitada juntamente com 20,0 mg do adsorvente. Uma massa de 15,0 mg deste material foi, então, suspensa em uma solução de HNO₃ 0,5% (v/v) acrescida de Triton X-100 0,05% (v/v), sendo, posteriormente, 20,0 μ l desta suspensão diretamente introduzida num tubo de grafite tratado com modificador permanente W-Rh.

4.3 Características analíticas.

A massa característica de cobre, obtida empregando a mistura W-Rh como modificador permanente foi $15,0 \pm 0,2$ pg. O limite de detecção de cobre calculado a partir de 20 determinações consecutivas da solução do branco conforme a definição da IUPAC,⁶² foi de $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$ em águas naturais.

O fator de pré-concentração obtido no processo em batelada foi de 3,75 e a capacidade de retenção do xerogel 4-PhAP/silica para cobre foi de 33,0 mg g⁻¹ (0,52 mmol g⁻¹).

O tempo médio de vida do tubo de grafite foi de 750 ciclos quando utilizado o modificador permanente W-Rh, concordando com resultados anteriormente obtidos em trabalhos com amostragem de suspensões^{49,54,63}.

Tabela IV: Determinação de cobre em amostras de água natural certificada. O analito foi adsorvido em 20 mg do xerogel 4-PhAP/silica, e posteriormente uma porção de 15 mg do sorvente contendo cobre foi utilizada para preparar uma suspensão em HNO₃ 0,5% (v/v) + Triton X-100[®] 0,05% (v/v), sendo 20,0 µl deste material introduzido diretamente em um tubo de grafite com plataforma previamente tratada com modificador permanente de W-Rh. Os valores apresentados representam as médias ± o intervalo de confiança com um nível de confiança de 95% level ($t_{student} = 2,776$, n= 5). O programa de aquecimento da Tabela II foi empregado

Amostra analisada	Valor certificado/µgL⁻¹	Valor encontrado/ µgL⁻¹
NIST-SRM 1643d	20,5 ± 3,9	19,4 ± 2,3
NWRI-TM-23.2	9,7 ± 1,9	10,4 ± 0,8
NWRI-TM-24.2	7,3 ± 1,8	7,2 ± 0,7
NWRI-TM-25.2	11,9 ± 2,5	11,4 ± 1,6
NWRI-TM-26.2	14,5 ± 3,2	15,9 ± 1,8
NWRI-TM-27.2	4,6 ± 1,7	5,1 ± 0,8

5. CONCLUSÃO

O híbrido xerogel 4-fenilenodiamipropilsilica foi obtido satisfatoriamente por uma rota cujo produto final possuiu alto teor orgânico e estrutura formada por mesoporos com diâmetros de poros menores que 14 nm.

O alto percentual orgânico do adsorvente obtido através do processo Sol-Gel assegurou uma boa capacidade de pré-concentração de cobre provindo de águas naturais dado comprovado pelos resultados obtidos durante a etapa analítica do processo.

Seis amostras de água certificadas foram utilizadas para verificar a exatidão e precisão do método proposto envolvendo a pré-concentração de cobre no xerogel 4-PhAP/sílica e posterior análise GFAAS. Os resultados estão apresentados na tabela 4 com uma média \pm um intervalo de confiança (com 95% de confiança e t -student = 2,776, n = 5). Como pode ser observado os resultados dos teores de cobre nas amostras estão de acordo com os valores certificados, mostrando que este método é robusto para determinação de cobre em amostras reais com baixas concentrações do analito.

Assim o xerogel 4-fenilenodiaminopropilsilica adsorvente mostrou-se um promissor material para pré-concentração de cobre em matrizes aquosas com baixas concentrações.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Oga, Seizi, Fundamentos de Toxicologia, Editora Atheneu, São Paulo LTDA, 1996.
2. A Química dos Elementos do Blocos d e f, Chris J. Jones, University of Birmingham, Grã-Betanha, 2002, Bookman.
3. Rayner-Canham Geoff, Descriptive Inorganic Chemistry, third edition, W.H. Freeman and Company, Nova York , 2003.
4. Mahan H Bruce, Química: um curso universitário, 2a edição, Edgard Blucher Ltda. , São Paulo.
5. DRAFT TOXICOLOGICAL PROFILE FOR COPPER, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, September 2002, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
6. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs132.html> em julho de 2005.
7. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004, D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 26 de março de 2004, MS - Ministério da Saúde.
8. Portaria 685, de 27 de agosto 1998, Republicada no Diário Oficial da União de 24/09/98.
9. Z.Fang, Flow Injection Separation and Preconcentration, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992.
10. B.C. Mondal, D. Das, A.K. Das, Anal. Chim. Acta, 2001, 450, 223-230.
11. A. Afkhami, T. Madrakian, A.A. Assl, A.A. Sehhat, Anal. Chim. Acta, 2001, 437, 17-22.
12. V.K. Jain, A. Handa, S.S. Sait, P. Shrivastav, Y.K. Agrawal, Anal. Chim. Acta, 2001, 429, 237-246.
13. M. Kumar, D.P.S. Rathore, A.K. Singh, Talanta, 2000, 51, 1187-1196.
14. E. Bae, S. Chah, J. Yi, Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 230, 367-376.
15. S. Lacour, J-C Bollinger, B. Serpaud, P. Chantron, R. Arcos, Anal. Chim. Acta, 2001, 428, 121-132.
16. A.Bougen, M.Rabiller-Baudry, B. Chaufer, F. Michel, Separ. Purif. Technol., 2001, 25, 219-217.

17. M. P. Elizalde-González, J. Mattusch, R. Wennrich, J. Environ. Monit., 2001, 3, 22-26.
18. T.L. Yost Jr., B.C. Fagan, L.R. Allain, C. E. Barnes, S. Dai, M.J. Sepaniak, Z. Xue, Anal. Chem., 2000, 72, 5516-5519.
19. J.Seneviratne, J.A. Cox, Talanta, 2000, 52, 801-806.
20. R. Kocian, S. Przeszlakowski, Talanta, 1992, 39, 63-68.
21. H. Bagheri, A. Gholami, Talanta, 2001, 55, 1141-115.
22. K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, P.R.V. Rao, Colloids and Surfaces, 2001, 180, 277-284.
23. M.E. Mahmoud, M.S.M. Al Saadi, Anal. Chim. Acta, 2001, 450, 239-246.
24. E.M. Soliman, M.E. Mahmoud, S.A. Ahmed, Talanta, 2001, 54, 243-253.
25. A. Goswami, A. K. Singh, Ana. Chim. Acta, 2002, 454, 229-240.
26. C. Ekinci, U. Koklu, Spectrochim. Acta Part B, 2000, 55, 1491-1495.
27. S. Zhang, Q. Pu, P. Liu, Q. Sun, Z. Su, Anal. Chim. Acta, 2002, 452, 223-230.
28. R. Ma, W.V. Mol, F. Adams, Anal. Chim. Acta, 1994, 285, 33-43.
29. R. Ma, F. Adams, Anal. Chim. Acta, 1995, 317, 215-222.
30. M.M. Gonzalez, M. Gallego, M. Valcarcel, J. Anal. At. Spectrom., 1999, 14, 711-716.
31. Vogel, Análise Química Quantitativa. 6 edição, Rio de Janeiro, LTC, 20.
32. Carol H Collins, Gilberto L. Braga,– Pierina S. Bonato, . Introdução a métodos cromatográficos.
33. Harris, Daniel C., Análise Química Quantitativa, 5ª edição, Rio de Janeiro, LTC, 2001.
34. P. Liu, Q. S. Pu, and Z. X. Su, Analyst, 2000, 125.
35. Zarzychi, j.Sol-Gel Sci Technol. 1997, 8,17.
36. Y. Berezniński and M. Jaroniec, J. Chromatography A, 1998, 828, 51-58.
37. L. A.M. Gomes, P. M. Padilha, J. C. Moreira, N. L. D. Filho and Y. Gushikem, J. Braz. Chem. Soc.,1998, 9, 494–498.
38. U. Deschler, P. Kleinschmit and P. Panster, Angew. Chem. Int. Ed.Engl., 1986, 25, 236–252.
39. C.Aioldi, R.F. Farias, Quim. Nova, 2000, 23, 496-503.

40. C.R. Silva, C. Airoidi, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 195, 381-387.
41. F.A. Pavan, L. Franken, C.A. Moreira, T.M.H. Costa, E.V. Benvenuti, Y. Gushikem, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 241, 413-416.
42. F.A. Pavan, S. Leal, T.M.H. Costa, E.V. Benvenuti, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2002, 23, 129-133.
43. F. A. Pavan, H. S. Hoffmann, Y. Gushikem, T. M. H.Costa, E.V. Benvenuti, *Materials Letters*, 2002.
44. Sol-Gel Chemistry, <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html>, homepage visitada em 20/04/2005.
45. C.J. Brinker, G.W. Sherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, 1990.
46. R.C. Schroden, C.F. Blanford, B.J. Melde, B.J.S. Johnson, A. Stein, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 1074-1081.
47. M.C. Burleigh, M.A. Markowitz, M.S. Spector, B.P. Gaber, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 4760-4766.
48. M.A. Zaitoun, C.T. Lin, *J. Phys. Chem.*, 1997, 101, 1857-1860.
49. E. C. Lima, F. Barbosa Jr., F. J. Krug, M. M. Silva, and M. G. R Vale, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, 15, 995-1000.
50. J.C.P. Vaghetti, M. Zat, K.R.S. Bentes, L.S. Ferreira, E.V. Benvenuti and E.C. Lima, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003 18, 1-6.
51. Nancy J. Miller-Ihli, *Journal of Analytical atomic spectrometry*, january 1988, vol 3.
52. Brasil, J.L, dissertação de mestrado, extração assistida por ultra-som para a determinação de cádmio em amostras ambientais, utilizando espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, Inst. Química, UFRGS.
53. E. C. Lima, F. J. Krug, and K. W. Jackson, *Spectrochim. Acta Part B*, 1998, 53, 1791-1804.
54. E. C. Lima, R. V. Barbosa, J. C. P. Vaghetti, L. S. Ferreira, *At. Spectrosc.*, 2002, 23, 135-142.
55. Vibha Gurnani, Ajai K Singh, B. Venkataramani, *Analytica Chimica Acta*, 2003, 485, 221-232.

56. Erdal kendüzler, A. Rehber Türker, *Analytica Chimica Acta*, 2003, 480, 259 – 266.
57. Pankej Kumar Tewari, Ajai Kumar Singh, *Fresenius J Anal Chem*, 2000, 367, 562-567.
58. B. Perez-Cid, S. Rio-Segade, and C Bendicho, *Microchemical Journal*, 1997, 55, 319-325.
59. Jose A.A. Sales, Flávia P. Faria, Alexandre G.S. Prado, Cláudio Airoidi, *Polyhedron*, 2004, 23, 719-725.
60. Anupama Goswami, Ajai K. Singh, B. Venkataramani, *Talanta*, 2003, 60, 1141-1154.
61. Vibha Gurnani, Ajai K. Singh, B. Venkataramani, *Talanta*, 2003, 61, 889-903.
62. Commission on Spectrochemical and Other Optical Procedures for Analysis Nomenclature, symbols, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis. II Data Interpretation, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1978, 33, 241-245.
63. E. C. Lima, F. Barbosa Jr., F. J. Krug and A. Tavares, *Talanta*, 2002, 57, 177–186.

