

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS  
Programa de Pós-Graduação em Química

LUCIMARA MENDONÇA COSTA

**AVALIAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS METÁLICOS  
(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) DISPERSOS EM MATRIZ POROSA  
DE SÍLICA COMO ADSORVENTE DE ÍONS Cd<sup>2+</sup>  
EM  
SISTEMA FIA**

Alfenas/MG  
2010

Costa, Lucimara Mendonça.

Avaliação de óxidos mistos metálicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) dispersos em matriz porosa de sílica como adsorvente de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em sistema FIA / Lucimara Mendonça Costa. - Alfenas, 2010.

82 f. -

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas.

1. Cadmio. 2. Extração (Química). 3. Silica. 4. Absorção atômica. 5. Análise de Injeção de Fluxo. I. Tarley, César Ricardo Teixeira. Título.

CDD: 543

**Lucimara Mendonça Costa**

**AVALIAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS METÁLICOS  
(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) DISPERSOS EM MATRIZ POROSA  
DE SÍLICA COMO ADSORVENTE DE ÍONS Cd<sup>2+</sup>  
EM SISTEMA FIA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, Área de Concentração: Química Analítica.  
Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley

Alfenas/MG

**LUCIMARA MENDONÇA COSTA**

**AVALIAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS METÁLICOS  
(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) DISPERSOS EM MATRIZ POROSA  
DE SÍLICA COMO ADSORVENTE DE ÍONS Cd<sup>2+</sup>  
EM SISTEMA FIA**

A Banca examinadora, abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de Concentração: Química Analítica.

Aprovada em:

Prof.: César Ricardo Teixeira Tarley

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. : Eduardo Costa de Figueiredo

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof.: Patrícia Benedini Martelli

Instituição: Universidade Federal de São João Del Rei

Assinatura: \_\_\_\_\_

*Dedico esta dissertação aos meus exemplos de vida, Solange e Arimatéa que sempre me estimularam a dar este grande passo. Estas duas pessoas com muita sabedoria, discernimento, bom senso e dedicação estiveram ao meu lado me encorajando nas horas difíceis e me aplaudindo nos momentos de glória. Obrigada por serem meus pais, fonte de inspiração, apoio e ensino diário.*

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

- À Deus, a quem sempre incansavelmente agradecerei pela oportunidade de estar realizando meus estudos de pós-graduação, por me conceder saúde e sustento;
- Aos meus pais e irmãos que sempre me incentivaram a continuar estudando e estiveram presentes em todos os momentos, amo vocês;
- A todos os parentes pela compreensão dos momentos ausentes e pelo incentivo;
- À Universidade Federal de Alfenas- MG, pela oportunidade e financiamento concedidos para a realização deste curso;
- Aos professores que gentilmente atenderam ao convite para participar de minha banca de qualificação e de defesa: Profs. Eduardo Figueiredo e Patrícia Martelli;
- Ao Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro e a Profa. Dra. Mariana Gava Segatelli pelo apoio acadêmico;
- Ao Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley, pelo tempo despendido na orientação desta dissertação, confiança e incentivo, o que, contribuiu e muito no meu crescimento pessoal e profissional;
- Aos amigos (as) do Laboratório de Química Analítica Instrumental (Q- 204) especialmente à Letícia, Vivian, Ayla, Luís Fernando, Giovana, Felipe e a todos que tornaram os momentos de trabalho mais agradáveis e que colaboraram de forma direta ou indireta na execução deste trabalho, pela amizade e agradável convivência durante todos estes meses;
- A todos os amigos de Alfenas que fizeram parte desta minha trajetória nesta cidade, em especial à Mariella, Lorena, Fernanda Lima, Carol, Patrícia Covre, Tatieska, Izadora, Thamyris e Camila Emanuella, jamais esquecerei de todos os momentos que vocês me proporcionaram;
- Aos funcionários da UNIFAL-MG e servidores do Departamento de Química pelo suporte e amizade;
- E a todos que de alguma forma contribuíram na realização desta dissertação, *muito obrigada!*

## RESUMO

Neste trabalho, foi desenvolvido um método de pré-concentração de íons  $\text{Cd}^{2+}$  usando sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) acoplado com espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Neste sistema, íons  $\text{Cd}^{2+}$  são adsorvidos em uma mini coluna recheada com o material adsorvente composto de sílica modificada com óxido de alumina e óxido de nióbio ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) com posterior eluição com  $\text{HCl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . A síntese do óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi realizada via processo sol-gel. A caracterização do adsorvente foi feita utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Infravermelho (IV). Os parâmetros experimentais associados ao sistema foram estudados por meio de análise multivariada usando planejamento fatorial completo  $2^4$  e matriz de Doehlert. Fatores como concentração do tampão ( $\text{Tris HCl} = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$ ), vazão de pré-concentração ( $5,0 \text{ mL min}^{-1}$ ), pH (8,64) e massa de adsorvente (100,0 mg) foram otimizados. A capacidade adsortiva do material adsorvente foi avaliada por meio de isotermas de adsorção, sendo encontrado o máximo de adsorção de  $17,88 \text{ mg g}^{-1}$ . Foram realizados estudos de interferência a fim de verificar quais íons poderiam interferir na adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  no adsorvente  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Os íons avaliados foram  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , nas proporções de 1:1, 1:10 e 1:100 analito/interferente (m/m), onde somente foi observada interferência para os íons  $\text{Pb}^{2+}$  na proporção 1:100 (m/m). O método proposto apresentou fator de pré-concentração de 18,44 vezes, índice de consumo de 1,08 mL, frequência analítica de  $14 \text{ h}^{-1}$ , eficiência de concentração de  $4,33 \text{ min}^{-1}$  e limites de detecção e quantificação de 0,19 e  $0,65 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

**Palavras-chave:** Cadmio, Extração (Química), Silica, Análise em injeção em fluxo, Espectrometria de absorção atômica.

## ABSTRACT

In this work, a preconcentration method for Cd<sup>2+</sup> ions using flow injection analysis (FIA) coupled with flame atomic absorption spectrometry (FAAS) was developed. In this system, Cd<sup>2+</sup> ions are adsorbed onto a minicolumn packed with the adsorbent material based on modified silica with niobium (V) oxide and alumina (SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with further elution with 1.0 mol L<sup>-1</sup> HCl. The synthesis of mixed oxide SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was carried out by sol-gel process. The characterization of the adsorbent was carried out using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Infrared (IR). The experimental parameters associated to the system were studied by means multivariate analysis using 2<sup>4</sup> full factorial design and Doehlert matrix. The factors buffer concentration (Tris HCl = 0.09 mol L<sup>-1</sup>), preconcentration flow (5.0 mL min<sup>-1</sup>), pH (8.64) and adsorbent mass (100.0 mg) were optimized. The adsorptive capacity of the material was evaluated by adsorption isotherms, where the maximum adsorption was found to be 17.88 mg g<sup>-1</sup>. Studies were performed to verify which ions could interfere in the Cd<sup>2+</sup> adsorption on SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> adsorbent. The ions evaluated were SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> in the ratio 1:1, 1:10 and 1:100 (m/m) analyte/interferent. The proposed method showed preconcentration factor of 18.44 times, consumption index of 1.08 mL, sample throughput of 14 h<sup>-1</sup>, concentration efficiency of 4.33 min<sup>-1</sup> and limits of detection and quantification of 0.19 and 0.65 µg L<sup>-1</sup>, respectively.

**Key words:** Cadmium, extraction (chemistry), Silica, Flow Injecton Analisis, Atomic absorption spectrometry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01 -	Etapas empregadas no método de Extração em Fase Sólida (EFS). A) Ativação e condicionamento do adsorvente; B) Aplicação da amostra com retenção do analito e dos interferentes; C) Etapa de eluição de alguns interferente; D) Etapa de Eluição do analito	23
Figura 02 -	Número de artigos publicados/ano sobre métodos de Pré-concentração/Extração de metais (ELL e EFS) utilizando o método de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)	25
Figura 03 -	Espécies químicas presentes na sílica	28
Figura 04 -	Hidrólise do grupo alcóxido na formação de silanol	33
Figura 05 -	Condensação do silanol que leva à formação do sol e, eventualmente ao gel	33
Figura 06 -	Configuração do sistema FIA. (a) Etapa de pré-concentração, (b) Etapa de eluição, em que B = bomba peristáltica, C = coluna preenchida com 100 mg de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e FAAS = espectrômetro de absorção atômica em chama.	39
Figura 07 -	Classificação das isotermas	42
Figura 08 -	Espectros de infravermelho da $\text{SiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	45
Figura 09 -	Imagens e Espectro de EDS do adsorvente $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	46
Figura 10 -	Microscopia eletrônica de varredura do adsorvente $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	46
Figura 11 -	Gráfico de Pareto dos efeitos para os fatores estudados. Nível de confiança a 95%.	48
Figura 12 -	Correlação entre as respostas previstas pelo modelo linear e os valores observados experimentalmente.	51
Figura 13 -	Correlação entre as respostas previstas pelo modelo quadrático e os valores observados experimentalmente.	52
Figura 14 -	Superfície de resposta relacionando a concentração do tampão (CT) em $\text{mol L}^{-1}$ com o pH e a resposta analítica.	53
Figura 15 -	Efeito do tempo de agitação para adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ em $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	55
Figura 16 -	Isoterma de adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ em $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	56
Figura 17 -	Isoterma de Langmuir na adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ em $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	57
Figura 18 -	Isoterma de Freundlich na adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ em $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	58

Figura 19 -	Otimização do tempo de agitação	60
Figura 20 -	Modelo de pseudo-primeira ordem do adsorvente $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	61
Figura 21 -	Modelo de pseudo-segunda ordem do adsorvente $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	62
Figura 22 -	Curva analítica com a etapa de pré-concentração do adsorvente $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	63
Figura 23 -	Curva analítica sem a etapa de pré-concentração do adsorvente $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	64
Figura 24 -	Curva analítica com a etapa de pré-concentração do adsorvente $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 -	Trabalhos que envolvem a determinação por FAAS após etapa de pré-concentração extração em fase sólida	26
Tabela 02 -	Trabalhos publicados empregando alumina como adsorvente pelo método de extração em fase sólida (SPE).	30
Tabela 03 -	Trabalhos publicados empregando o adsorvente $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ como extrator em fase sólida (SPE)	32
Tabela 04 -	Níveis dos fatores no planejamento fatorial completo $2^4$	40
Tabela 05 -	Fator de separação e tipo de isoterma	41
Tabela 06 -	Níveis dos fatores no planejamento fatorial completo $2^4$ e média da absorbância	47
Tabela 07 -	Matriz de Doehlert para dois fatores e resultados.	49
Tabela 08 -	Análise de variância para ajuste do modelo linear aos dados da Tabela 7	50
Tabela 09 -	Análise de variância para ajuste do modelo quadrático aos dados da Tabela 7	52
Tabela 10 -	Estudo de interferentes	55
Tabela 11 -	Capacidade máxima adsortiva para cádmio de alguns adsorventes	58
Tabela 12 -	Valores de $Q_t$ (mg $\text{Cd}^{2+}$ /g de adsorvente) para diferentes tempos de agitação	59
Tabela 13 -	Valores da capacidade máxima adsortiva para os modelos cinéticos	62
Tabela 14 -	Comparação de diferentes métodos de pré-concentração em fase sólida com determinação por espectrometria atômica para determinação de cádmio por FAAS	67
Tabela 15 -	Aplicação do método proposto para determinação de $\text{Cd}^{2+}$ em amostras de água.	68

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANOVA – “Analysis of Variance” – Análise de Variância
- CENA - Centro de Energia Nuclear na Agricultura
- LD – “Detection limit” – Limite de detecção
- LQ – “Quantification limit” – Limite de quantificação
- EC – “Concentration of efficiency” – Eficiência de concentração
- LLE – “Liquid-liquid Extraction” – Extração líquido-líquido
- SPE – “Solid Phase Extraction” – Extração em fase sólida
- FAAS – “Flame Atomic Absorption Spectrometry” – Espectrometria de absorção atômica com chama
- FIA – “Flow Injection Analysis” – Análise de injeção em fluxo
- FIA-SPE – “Flow Injection Analysis with Solid Phase Extraction” – Extração em fase sólida com análise de injeção em fluxo
- F<sub>PC</sub> – “Preconcentration factor” – fator de pré-concentração
- GF AAS – “Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry” – Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
- IC – “Consumption index” – Índice de consumo
- ICP-MS – “Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry” – Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado
- ICP OES – “Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry” – Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado
- IUPAC – International Union Pure and Applied Chemistry
- SEM – “Scanning electron microscopy” – Microscopia eletrônica de varredura
- EDS – “Spectroscopy dispersive energy” – Espectroscopia de energia dispersiva
- EDFRX – “Spectroscopy fluorescence of raysX” – Espectroscopia de fluorescência de raios X
- PTFE – “Polytetrafluoroetylen” - Politetrafluoroetileno
- TEOS – “Tetraethylortosilicate” - Tetraetilortosilicato
- WHO - World Health Organization
- $\lambda$  – “Wavelength” – comprimento de onda

## ÍNDICE GERAL

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	15
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	17
<b>2.1</b>	<b>Cádmio: propriedades, ocorrências, efeitos de contaminação e aplicações</b>	17
<b>2.2</b>	<b>Técnicas de extração e/ou pré-concentração</b>	19
2.2.1	<i>Extração Líquido-Líquido (LLE)</i>	20
2.2.2	<i>Co-precipitação</i>	21
2.2.3	<i>Extração em Fase Sólida (EFS) e uso de adsorventes</i>	21
2.2.3.1	Comparação entre extração líquido-líquido (LLE) e extração em fase sólida (SPE)	24
2.2.4	<i>Materiais adsorventes empregados em SPE</i>	26
2.2.4.1	Modificação da sílica com óxidos metálicos	28
2.2.4.2	Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	29
2.2.4.3	Nióbia (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	31
<b>2.3</b>	<b>Processo sol-gel</b>	32
<b>2.4</b>	<b>Análise por Injeção em Fluxo (FIA)</b>	34
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	35
<b>3.1</b>	<b>Objetivo principal</b>	35
<b>3.2</b>	<b>Objetivos específicos</b>	35
<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	36
<b>4.1</b>	<b>Instrumentação e acessórios</b>	36
<b>4.2</b>	<b>Reagentes</b>	37
<b>4.3</b>	<b>Preparo do adsorvente SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	37
<b>4.4</b>	<b>Preparo da amostra de material certificado (TORT-2 Lobster Hepatopancreas)</b>	38
<b>4.5</b>	<b>Sistema de pré-concentração on-line</b>	38
<b>4.6</b>	<b>Procedimento de otimização</b>	39
4.6.1	<i>Planejamento fatorial de dois níveis</i>	40
<b>4.7</b>	<b>Construção da isoterma de adsorção</b>	40
4.7.1	<i>Modelos cinéticos</i>	43
4.7.1.1	<i>Modelo pseudo – primeira ordem</i>	43
4.7.1.2	<i>Modelo pseudo – segunda ordem</i>	44
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	44
<b>5.1</b>	<b>Caracterização do adsorvente</b>	44

5.1.1	<i>Área superficial, fluorescência de raios-X e espectroscopia de infravermelho</i>	44
5.1.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	46
<b>5.2</b>	<b>Otimização multivariada do sistema de pré-concentração em fluxo</b>	47
5.2.1	<i>Planejamento fatorial de dois níveis</i>	47
5.2.2	<i>Otimização utilizando planejamento Doehlert para dois fatores</i>	49
<b>5.3</b>	<b>Estudo de interferentes</b>	54
<b>5.4</b>	<b>Isoterma de adsorção</b>	55
<b>5.5</b>	<b>Cinética de adsorção</b>	59
5.5.1	<i>Modelo pseudo-primeira ordem</i>	60
5.5.2	<i>Modelo pseudo-segunda ordem</i>	61
<b>5.6</b>	<b>Parâmetros de eficiência do sistema de pré-concentração on-line para determinação de cádmio</b>	63
<b>5.7</b>	<b>Exatidão do método e aplicação em amostras de água e amostra de material certificado de referência</b>	67
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	68
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	69

## 1. INTRODUÇÃO

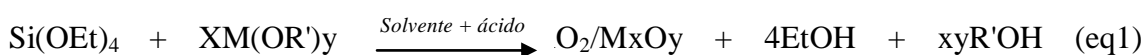
Pesquisas atuais no campo das ciências analíticas têm sido basicamente direcionadas a melhorar o desempenho das técnicas, envolvendo miniaturização, capacidade de automação, aumento do poder de detecção e procedimentos de preparo de amostra (HE, TOH, 2006). A extração em fase sólida (SPE) é considerada uma das técnicas mais representativas de preparo de amostras permitindo remoção de severas interferências matriciais e obtenção dos elevados fatores de pré-concentração. Além disso, outras vantagens podem ser relatadas, tais como fácil automação com sistemas de injeção em fluxo, fácil recuperação da fase sólida e, em muitos casos, não requerem uso de solventes tóxicos (GAMA, LIMA, LEMOS, 2006; AMAIS et al., 2007). Estas características permitem que a extração em fase sólida seja amplamente utilizada em combinação com técnicas de detecção relativamente simples, bem como equipamentos sofisticados.

A literatura apresenta um grande número de adsorventes que são tradicionalmente classificados como inorgânicos que incluem os óxidos  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  e orgânicos incluindo adsorventes naturais, polímeros orgânicos (resinas quelantes ou polímeros não-polar), polímeros híbridos orgânico-inorgânicos (CAMEL, 2003) e adsorventes de carbono (carvão ativado, fulereno e nanotubos de carbono) (RAO, KALA, DANIEL, 2006; TARLEY et al., 2006; TARLEY et al., 2010; BARBOSA et al., 2010). Tendo em vista a aplicação da SPE para íons metálicos, dependendo da escolha destes materiais, principalmente os polímeros orgânicos com média polaridade, faz-se necessário o uso de agentes quelantes de íons metálicos com intuito de obter seletividade ao sistema em estudo.

Visando melhorar as propriedades que incluem seletividade e estabilidade química, tem sido crescente o desenvolvimento de materiais com novas e interessantes propriedades por meio da variação da sua composição química e dimensões físicas. Os novos adsorventes devem possuir uma desejável área superficial específica, estrutura química estável em uma ampla faixa de pH, elevada capacidade adsorptiva, boa resistência em diferentes solventes a alta pressão, rápida adsorção e eluição, alta transferência de massa e baixo custo de síntese. Estas características são um tanto quanto observadas para sílica ( $SiO_2$ ), mas a matriz de sílica usada para adsorver íons metálicos em solução aquosa apresenta algumas limitações associadas à baixa

seletividade do grupo silanol (Si-OH). O grupo silanol é considerado um ácido fraco e possui reduzida estabilidade química em meio alcalino devido a hidrólise de grupos siloxanos, que é favorecida em valores de pH elevados (ETIENNE, WALCARIUS, 2003).

Sendo assim, trabalhos envolvendo a modificação química orgânica e inorganicamente da superfície da sílica têm sido amplamente desenvolvidos. A modificação inorgânica tem sido baseada na preparação de óxidos binários SiO<sub>2</sub>/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> obtidos pelo método de processamento sol-gel, no qual as propriedades mecânicas da matriz de sílica são combinadas com as propriedades químicas da maior parte dos óxidos metálicos (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>). O processo sol-gel permite também a obtenção de um sólido com porosidade controlada e as partículas de óxido metálico são altamente dispersas nas matrizes (ALFAYA, GUSHIKEM, 1999). Basicamente, o procedimento consiste na reação entre os reagentes tetraetilortossilicato, Si(OEt)<sub>4</sub> e o precursor de óxidos metálicos, M(OR')<sub>y</sub>:



O produto formado SiO<sub>2</sub>/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> tem encontrado muitas aplicações nos últimos anos (ARGUELLO et. al., 2008; CANEVARI et. al., 2007; RIBEIRO et. al., 2004). Um dos maiores interesses é a sua utilização como imobilização de espécies eletroativas em substrato poroso e a possibilidade de preparar uma série de sensores eletroquímicos (quimicamente modificados) (ARGUELLO et al., 2010; CANEVARI et al., 2007; RIBEIRO et al., 2004; FERREIRA, GUSHIKEM, KUBOTA, 2006). Os óxidos metálicos dispersos na matriz de sílica são normalmente refratários, incluindo TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com propriedades ácidas e básicas presentes e, portanto, podem ser utilizados para a adsorção de íons metálicos e espécies aniônicas dependendo da faixa de pH (TARLEY et al., 2010). Além disso, também é importante ressaltar que os óxidos metálicos dispersos na matriz de sílica apresentam propriedades químicas e físicas diferentes daquelas observadas para os óxidos metálicos isolados (BUDZIAK, 2004). Uma característica muito importante é que o óxido metálico disperso sobre a superfície da matriz de sílica apresenta uma maior capacidade de troca iônica do que o óxido sintetizado via *bulk*. O uso de óxidos binários de SiO<sub>2</sub>/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> em propostas analíticas foi relatado para a sílica-nióbia (SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (MARTENDAL, MALTEZ, CARASEK, 2009), sílica-titânia (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) (LIU, LIANG, GUO, 2005), sílica-

zircônio (IV), fosfato ( $\text{SiO}_2/\text{Zr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ) (NAGATA et al., 1998) e sílica-zircônia ( $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ ) (RIOLLET et al., 2007), onde tais materiais foram empregados com sucesso na extração/pré-concentração de íons metálicos. No entanto, a avaliação de mistura de óxidos dispersos na matriz de sílica, ou seja,  $\text{SiO}_2/\text{MxOy}/\text{NzOw}$  tem sido recentemente investigada para fins analíticos envolvendo métodos de pré-concentração de zinco (TARLEY et al., 2010). Tal estratégia mostra-se promissora, pois óxidos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentam propriedades ácidas (ácido e base de Brønsted), além de serem usados como catalisadores (FUJIWARA, PESSOA, GUSHIKEM, 2003) e trocador iônico (PAVAN et al., 2005). Desta forma, no presente trabalho foi avaliada a utilização da mistura de óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) dispersos numa matriz de sílica como um novo adsorvente de íons cádmio. Os óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  são quimicamente estáveis em uma ampla faixa de pH, e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , em particular, só é solúvel em HF e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ASPART, ANTOINE, 2004). Assim, a presença desses óxidos na matriz de sílica (principalmente a alta concentração de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) tornam o material SiAlNb quimicamente estável em altos valores de pH. Como elemento de interesse, ênfase foi dada aos íons de cádmio devido à sua importância intrínseca em amostras biológicas e ambientais, bem como pelos baixos níveis ( $\leq \mu\text{g L}^{-1}$ ) encontrados nestas amostras. A viabilidade do novo adsorvente (SiAlNb) para adsorção de íons de cádmio foi avaliada por meio do desenvolvimento de um sistema de pré-concentração em sistema FIA acoplado à espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS).

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1 Cádmio: propriedades, ocorrências, efeitos de contaminação e aplicações**

O cádmio foi descoberto em 1817 por Friedrich Strohmeyer, professor de metalurgia em Goettingen, na Alemanha, em estudos envolvendo fundição de minério que contém zinco. Trata-se de um metal branco azulado com algumas propriedades semelhantes ao zinco. Seu estado de oxidação mais comum é o +2 podendo também apresentar o estado de oxidação +1, porém muito instável. O cádmio apresenta reduzida ocorrência natural, ocupando o 67º lugar na ordem de abundância na crosta terrestre. Estima-se que a sua concentração na crosta terrestre alcança valores próximos a  $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$  enquanto que nos oceanos o valor costuma ser pouco menor (aproximadamente  $0,11 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (CÁDMIO, 2009). Este metal se encontra predominantemente ligado ao enxofre na forma de CdS (que contém cerca de 78% de cádmio) e se constitui no principal co-

produto do beneficiamento dos minérios de zinco (SUCHANEK et al., 2001) e como produto da decomposição vegetal (MIDWEST SOCIETY OF PROFESSIONAL CONSULTANTS, 2009).

Ao contrário do zinco e cobalto, cádmio é um elemento considerado *não-essencial e altamente tóxico* (MURRAY et al., 1996). Trata-se de um metal pesado que produz efeitos tóxicos com ação cumulativa no organismo humano e no ambiente mesmo em concentrações muito pequenas. Estima-se que a sua ação tóxica é comparável com o arsênio e mercúrio, no entanto, estima-se que seu potencial letal é maior que para qualquer outro elemento metálico.

A exposição ao cádmio nos humanos ocorre geralmente por meio de duas fontes principais: a primeira é por via oral (por água e ingestão de alimentos contaminados), e a segunda por inalação. Os fumantes são os mais expostos ao cádmio por inalação devido à presença deste elemento nos cigarros (MIDWEST SOCIETY OF PROFESSIONAL CONSULTANTS, 2009).

Por via oral, o cádmio entra na corrente sanguínea por absorção no estômago ou no intestino (logo após a ingestão do alimento ou da água) ou por absorção nos pulmões após a inalação. Um vez absorvido, o cádmio é transportado pela corrente sanguínea até o fígado, onde se une a uma proteína chamada metalotioneína que apresenta resíduos de cisteína que se liga seletivamente com o cádmio. Pequenas quantidades desse complexo proteína-cádmio passam continuamente do fígado para a corrente sanguínea, sendo direcionado até os rins e armazenado nas células tubulares dos rins. Este último órgão excreta de 1 a 2% do cádmio obtido diretamente das fontes ambientais. A concentração do metal nos rins é aproximadamente 10 mil vezes mais alta que a da corrente sanguínea. Usualmente só é absorvido no sangue aproximadamente 1 a 5% do cádmio ingerido por via oral, entretanto é absorvido de 30 a 50% quando inalado (MIDWEST SOCIETY OF PROFESSIONAL CONSULTANTS, 2009). Os efeitos crônicos do cádmio incluem, lesão renal, hipertensão arterial, enfisema e edemas pulmonares; e, em casos de exposição mais grave têm-se a formação de tumores, principalmente nos pulmões e próstata. Já os efeitos agudos do cádmio incluem transtornos gastrintestinais, traqueobronquite, pneumonia e edema pulmonar (óbito por doença pulmonar > 20%) (JANEGITZ et al., 2007).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece que os valores admissíveis para o cádmio em águas doce devem ser inferiores a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ , classe 1 (abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado) e  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , classe

3 (abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado), para águas salinas este valor não deve ultrapassar  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ . Regulamentações nacionais e internacionais estão reduzindo o limite máximo admissível de metais tóxicos em águas destinados ao consumo humano assim, o limite máximo admissível para cádmio em água potável é de  $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Considerando a toxicidade do elemento em questão o monitoramento e controle do cádmio em amostras ambientais é de grande valia a fim de evitar danos ao meio ambiente e, principalmente aos organismos vivos.

No tocante à determinação de cádmio, a literatura reporta várias técnicas tais como, a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS), espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (DOS SANTOS et. al., 2006).

A determinação de cádmio usando GFAAS apresenta sensibilidade elevada, desde que condições de contorno sejam empregadas, tais como condições STPF (*stabilized temperature platform furnace*) e um controle do tempo e temperatura de pirólise. Entretanto, o custo de aquisição e operação ainda é considerado elevado para determinados laboratórios. Com relação à ICP OES sabe-se que esta é uma técnica multi-elementar, no entanto, não apresenta limite de detecção compatível com os teores de cádmio comumente encontrados em amostras ambientais ( $\leq \mu\text{g L}^{-1}$ ) (FERREIRA et al, 2007). A técnica ICP-MS, assim como a ICP OES também é multi-elementar, apresentando sensibilidade adequada para a detecção do analito em questão, porém, vale ressaltar o alto custo aquisitivo da técnica, sendo raramente encontrada em laboratórios. Tendo em vista as limitações das técnicas apresentadas anteriormente, a FAAS pode ser mais indicada para a quantificação de cádmio uma vez que, é de fácil aquisição e operação. No entanto, por não apresentar sensibilidade adequada para determinação de teores da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , técnicas de pré-concentração/extração se fazem necessárias, pois, diminuem o limite de detecção o que permitem quantificar a espécie de interesse além de, em muitos casos eliminar parte dos interferentes potenciais presentes na amostra (FERREIRA et al., 2007).

## **2.2 Técnicas de extração e/ou pré-concentração**

Nas últimas décadas, o grande desenvolvimento na área científica e as inovações tecnológicas têm despertado um maior interesse por um avanço em metodologias analíticas inovadoras na determinação de metais de concentrações em nível de traços. Seletividade e sensibilidade são parâmetros fundamentais que devem ser atingidos. Porém, na maioria das vezes, a instrumentação utilizada para tal análise não possui sensibilidade analítica suficiente para a determinação de metais. A fim de minimizar estes problemas, é comum a utilização de diversas técnicas de pré-concentração como: extração líquido-líquido (SUSSULINI, ARRUDA, 2006; ANTHEMIDIS, IOANNOU, 2009), co-precipitação (MENDES, BELLATO, NETO, 2009; COCERO et al., 2009), e extração em fase sólida (LEMOS et al., 2008; CAMEL, 2003; ZHANG, HU, HUANG, 2007). Estas técnicas vêm sendo largamente utilizadas com grande sucesso ao serem associadas a algumas técnicas instrumentais, tais como ICP OES (BISCARO et al., 2007), FAAS (SHABANI; DADFARNIA; DEHGHANI; 2009) e GF AAS (MATOS et al., 2005). Como cada uma das técnicas analíticas instrumentais apresentam sensibilidade característica e está sujeita a interferências que lhes são particulares, a escolha da melhor metodologia de análise está subordinada, obviamente, ao tipo de matriz analisada e à concentração do analito de interesse.

### 2.2.1 Extração Líquido-Líquido (LLE)

A extração líquido-líquido, também conhecida como extração por solvente, consiste na separação do analito entre as fases líquidas que são relatados em termos de coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) definido como (FACCHINI, PASQUINI, 1998):

$$K_d = \frac{C_{org}}{C_{aq}}$$

Onde:

$C_{org}$  é a concentração do analito na fase orgânica ( $g L^{-1}$ );

$C_{aq}$  é a concentração na fase aquosa ( $g L^{-1}$ ).

O analito pode estar presente em diversas formas, dissociado ou complexado com qualquer outro componente da amostra, assim como pode interagir com um dos solventes. O agente quelante presente na fase aquosa interage com o analito de interesse formando o complexo metálico. Em seguida, esse complexo é transferido para a fase orgânica (PEREIRA, ARRUDA, 2003; GODLEWSKA, 2004; ANTHEMIDIS, IOANNOU, 2009; CARASEK, TONJES, SCHARF, 2002). Extrações sucessivas e

afinidade do soluto pelo tipo de solvente extrator (hexano, acetonitrila, diclorometano, clorofórmio, etc.) são realizadas com o intuito de aumentar a eficiência e seletividade da extração (PEREIRA, ARRUDA, 2003; GODLEWSKA, 2004).

A extração líquido-líquido é uma técnica amplamente utilizada em laboratórios de análise devido a algumas vantagens incluindo baixo custo e o fato de um grande número de solventes puros, fornecendo uma ampla faixa de solubilidade e seletividade (GODLEWSKA, 2004; CARASEK, TONJES, SCHARF, 2002; ANTHEMIDIS, IOANNOU, 2009; BEAMISH, 1996). Em contrapartida, existem algumas desvantagens que influenciam neste método, tais como: manipulação trabalhosa e demorada, utilização de grandes volumes de amostra e de solventes orgânicos, possibilidade de formação de emulsões podendo resultar em um grande consumo de tempo, as amostras que possuem alta afinidade pela água não são totalmente extraídas pelo solvente orgânico ocasionando perda do analito (OLIVEIRA et al, 2005).

### *2.2.2 Co-precipitação*

O termo co-precipitação é usado para descrever processos onde componentes normalmente solúveis na água-mãe são carregados durante a geração de um precipitado, mesmo que a solução não seja saturada com a espécie co-precipitada (SKOOG, 1996). Por outro lado, a capacidade do precipitado possuir alta área superficial e carregar consigo impurezas, pode ser usado como alternativa para concentrar ou enriquecer elementos desejados no corpo de fundo. É possível diferenciar dois tipos de co-precipitação, onde o primeiro consiste na incorporação da impureza no interior da estrutura do cristal e o segundo tipo consiste na absorção dos elementos na superfície do precipitado (FILHO, 2003). A co-precipitação pode acontecer com precipitados inorgânicos (principalmente hidróxidos, pois muitos metais formam hidróxidos insolúveis) ou com orgânicos formando complexos insolúveis (COCERO et al., 2009; ONAGA, 1996; VAN, 2002; POZZEBON, 2002).

### *2.2.3 Extração em Fase Sólida (SPE) e uso de adsorventes*

Conforme mencionado no item 2.2, uma ampla variedade de técnicas de pré-concentração tem sido propostas, de acordo com a natureza das amostras, tipos e concentração dos analitos.

A extração em fase sólida foi introduzida em meados da década de 50, no entanto, foi a partir de 1994 que esta técnica passou a tornar-se alvo de estudos químicos com o intuito de superar as desvantagens apresentadas pela LLE. O interesse pela SPE tem diminuído a preferência pelo método de LLE devido às diversas vantagens da SPE diante da LLE. A SPE é o método mais popular de preparo de amostras (CAMEL, 2003; ZHAI et. al., 2007; WALAS et. al., 2008), pois possui várias vantagens como: altos fatores de enriquecimento, ausência de emulsões, segurança com relação a amostras perigosas, baixo custo devido ao baixo consumo de reagentes, flexibilidade devido à facilidade de adaptação em sistema de pré-concentração em linha, uso de pequenas quantidades de eluente, disponibilidade de vários adsorventes e fácil automação (ZHAI et al, 2007; ZHANG, HU, HUANG, 2007 ). Além disto, é conhecido que a SPE tem demonstrado resultados mais satisfatórios para o preparo de amostras complexas (WALAS et al, 2008; TUZEN, M., SOYLAK, 2009) e, principalmente, por aumentar a sensibilidade e seletividade de técnicas analíticas.

As etapas realizadas em SPE (Figura 1) baseiam-se, em geral, na ativação dos cartuchos (adsorvente); condicionamento do adsorvente; adsorção do analito; lavagem do adsorvente com posterior eluição do analito retido no material e etapa de secagem (FARIA, 2004; ZHANG, HU, HUANG, 2007; WALAS et al, 2008), conforme apresentado a seguir:

1) *Etapa de Ativação do adsorvente*: ao passar o eluente (ou solvente adequado) pelo cartucho, os sítios ativos do adsorvente ficam disponíveis para a retenção do analito devido à desprotonação do adsorvente (POZZEBON, 2002).

2) *Condicionamento do adsorvente*: ajusta as forças do solvente de eluição com o solvente da amostra. Este condicionamento é muito importante, pois permite o umedecimento do material empacotado e a solvatação dos grupos funcionais, eliminando possíveis impurezas contidas inicialmente no adsorvente ou na coluna. Também permite remover o ar presente na coluna, preencher os volumes vazios com o solvente e evitar caminhos preferenciais.

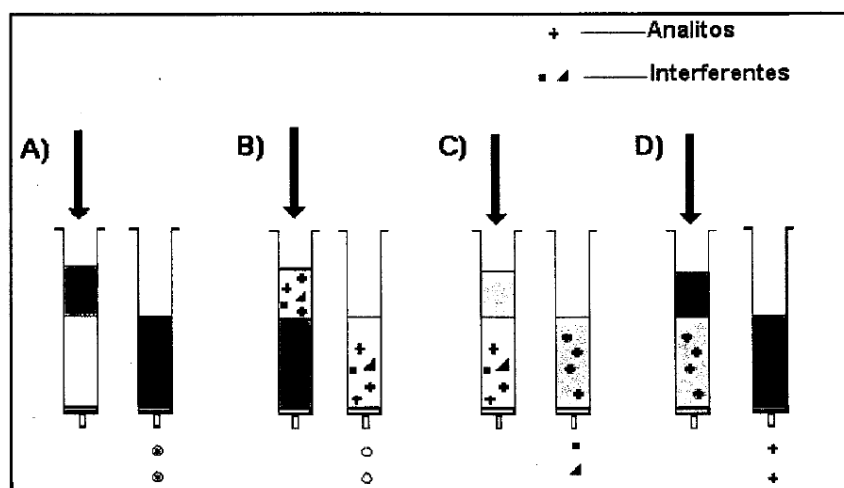
3) *Etapa de Adsorção (Pré-concentração)*: a amostra contendo o analito de interesse é inserida no cartucho preenchido com o adsorvente que retêm o analito nos sítios ativos expostos, com a finalidade de concentrar o analito em volumes bem

menores quando comparado ao volume inicial, resultando em um aumento do sinal analítico.

4) *Etapa de lavagem do adsorvente*: etapa opcional onde é realizada a retirada de interferentes com um solvente adequado, eliminando-os sem deslocamento dos analitos (POZZEBON, 2002; MALTEZ, 2007; CAMEL, 2003).

5) *Etapa de Eluição do analito*: a eluição consiste na passagem do eluente adequado, que possui maior afinidade pelo analito, através da coluna extraíndo o analito de interesse o qual ficou retido nos sítios ativos do material adsorvente (MALTEZ, 2007; CAMEL, 2003; FARIA, 2004).

6) *Etapa de secagem*: etapa também opcional, porém aconselhável, sobretudo para matrizes aquosas, consiste na remoção de vestígios de água do adsorvente. Isto irá eliminar a presença de água no trecho final, que, em alguns casos, pode dificultar a subsequente concentração e/ou extração na análise (MALTEZ, 2007; CAMEL, 2003).



**Figura 1-** Etapas empregadas no método de Extração em Fase Sólida (SPE). A) Ativação e condicionamento do adsorvente; B) Aplicação da amostra com retenção do analito e dos interferentes; C) Etapa de eluição de alguns interferente; D) Etapa de Eluição do analito (POZZEBON, 2002)

O processo de extração e/ou pré-concentração pode ser executado nos modos on-line e off-line.

A). *Separação off-line*: ocorre quando não há acoplamento do sistema de pré-concentração às técnicas analíticas. Após a etapa de pré-concentração e/ou extração, a amostra é introduzida diretamente ao sistema de detecção.

B). *Separação on-line*: ocorre o acoplamento da técnica de extração e/ou pré-concentração a um detector. Nesta configuração, a amostra é inserida ao detector por

meio de um sistema em fluxo acoplado diretamente à técnica analítica onde posteriormente é feita a leitura.

Ao comparar os dois tipos de separação, verifica-se que a separação *on-line* apresenta vantagens em detrimento à separação *off-line* que incluem menor risco de contaminação da amostra por meio do analista, sendo esta adequada para sistemas altamente automatizados, eliminação da perda de analito e maior percentual de transferência de espécies extraídas. Com base nestes comentários, adotou-se no presente trabalho a separação *on-line* dadas suas vantagens intrínsecas em relação ao modo *off-line*.

A adsorção do analito na extração em fase sólida depende da natureza do adsorvente e do processo de retenção do analito. Nesta etapa, a escolha do adsorvente apropriado é um dos passos mais importante em qualquer processo de adsorção, sendo que o mesmo deve ser seletivo para o analito de forma que as interações analito/sítios ativos do adsorvente sejam efetivas podendo garantir uma eficiência na recuperação do analito de interesse. De uma maneira geral, um bom adsorvente deve se aliar a algumas características como baixo custo, seletividade, alta área superficial e resistência mecânica.

A retenção do analito pode ser realizada de quatro formas distintas: por partição, quelação, por iônico e troca iônica.

1) *Partição*: essa retenção ocorre por meio de interações de Van der Waals ou forças de interação hidrofóbica presentes na solubilização do analito no adsorvente. Este produto hidrofóbico é formado a partir da interação de agentes complexantes adicionados ao analito. O material extrator mais comum deste tipo é a sílica octadecil (sílica C<sub>18</sub>) (CHAVES, QUEIROZ, 2008).

2) *Quelação*: ocorre a formação de complexos com os grupos funcionais expostos na superfície do material adsorvente com o analito. Diversos grupos funcionais são capazes de sofrer quelação. Os átomos mais frequentemente usados são nitrogênio (presentes em grupos aminas, azo, amida e nitrilas), oxigênio (presentes em carboxila, hidroxila, fenóis, carbonila, éter e grupos fosfóricos) e enxofre (presentes em tióis, tiocarbamatos, tioéteres). Este processo favorece a seletividade do adsorvente empregado na técnica de extração.

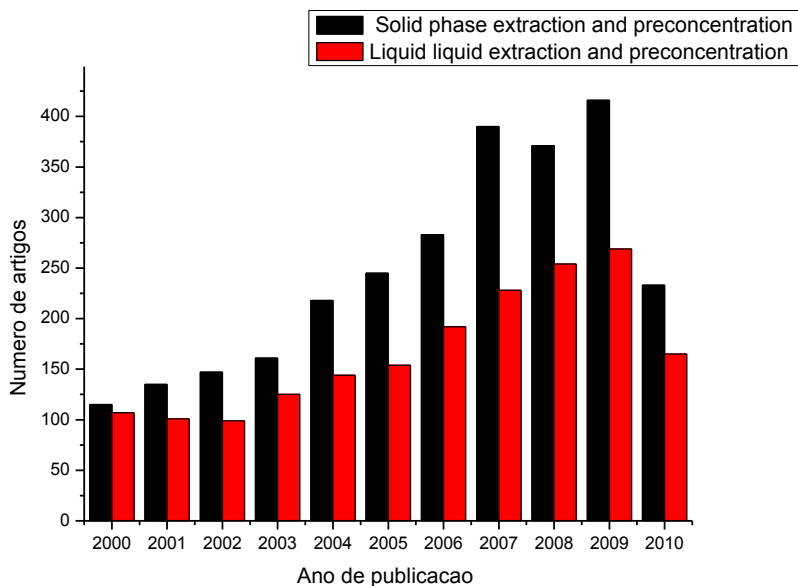
3) *Par iônico (PI)*: são os reagentes com porções polares e apolares. Estes favorecem a retenção do analito no adsorvente. A porção apolar deste reagente interage com o adsorvente enquanto que a porção polar interage com espécies metálicas ou

complexos presentes na matriz. Sais quaternários de amônio e dodecilsulfato de sódio (SDS) são reagentes típicos usados neste tipo de retenção (CAMEL, 2003).

4) *Troca iônica*: são adsorventes que contêm cátions ou ânions que podem ser trocados estequiometricamente no meio reacional. Há uma troca do analito (na forma iônica) com o contra-íon presente no adsorvente (LANÇAS, 2004). Adsorventes de troca iônica normalmente contêm grupos funcionais catiônicos ou aniônicos que podem trocar ou conter íons associados. Trocadores catiônicos são substâncias onde o trocador iônico é um cátion e trocadores aniônicos são substâncias onde o trocador iônico é um ânion e aqueles adsorventes que possuem os dois tipos de trocadores citados anteriormente são os trocadores iônicos anfóteros (FILHO, 2003).

### 2.2.3.1 Comparação entre extração líquido-líquido (LLE) e extração em fase sólida (SPE)

A Figura 2 apresenta o número de artigos publicados/ano nos últimos 10 anos envolvendo as técnicas de pré-concentração/extração de metais utilizando LLE e SPE acoplado com espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).



**Figura 2-** Número de artigos publicados/ano sobre métodos de Pré-concentração/Extração de metais (LLE e SPE) utilizando o método de absorção atômica por chama de acordo com a pesquisa no banco de dados do ISI (17/06/2010).

De acordo com a Figura 2, observa-se que há um crescimento do número de artigos publicados com o decorrer dos anos para o método de extração em fase sólida

evidenciando a predominância deste em relação à extração líquido-líquido. Tendo em vista o crescimento da extração em fase sólida, a Tabela 1 apresenta alguns trabalhos publicados envolvendo este método de extração.

**Tabela 1-** Trabalhos que envolvem a determinação por FAAS após etapa de pré-concentração extração em fase sólida .

Matriz	Metal	Fator de pré-concentração	Referência
SBA-15	Zn	200	(DAMIÁN, SÁNCHEZ, HIERRO, FAJARDO, SIERRA, 2009)
Nanotubos de carbono	Cu, Co, Ni, Zn, Pb, Mn e Cd	-	(STAFIEJ, KRYSZYNA, 2008)
SiAT*	Cd	29	(MORAES <i>et al.</i> , 2003)
Amberlite XAD-7 e Dowex 1X-8 modificada com alizarina (1X-8 ARS)	Cu, Zn e Mn	XAD: 50 (Zn) e 10 (Cu e Mn) 1X-8: 5 (Cu e Zn)	(KORN <i>et al.</i> , 2004)
Resina Dowex Optipore SD-2	Cu e Ni	50	(TUZEN <i>et al.</i> , 2009)
Casca de soja modificada com ácido cítrico	Cu	18	(XIANG <i>et al.</i> , 2010)
Sílica octadecil impregnada com Cyanex302	Pb	8,0	(KARVE, RAJGOR, 2007)

\*SiAT: sílica gel modificada com grupos 2-aminotiazol

#### 2.2.4 Materiais adsorventes empregados em SPE

A necessidade de aprimorar as técnicas de pré-concentração em fase sólida visando à determinação de metais tem levado a inovações tecnológicas que passam obrigatoriamente pelo desenvolvimento de novos materiais adsorventes.

Diversos são os materiais adsorventes utilizados em SPE, que podem ser divididos em adsorventes orgânicos e inorgânicos. Os adsorventes de natureza orgânica podem ser classificados em adsorventes naturais (celulose, substâncias húmicas originadas da degradação química e microbiológica dos resíduos vegetais e animais, através da humificação) (YUE et al., 2009; ROCHA, ROSA, FURLAN, 1998; MADSON, 2003) e adsorventes sintéticos (em geral polímeros orgânicos como poliuretano e fibras de polipropileno e polímeros inorgânicos como poldimetilsiloxano) (ROCHA, ROSA, FURLAN, 1998). Os adsorventes inorgânicos são aqueles compostos de óxidos inorgânicos, tais como:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etc. (MADSON, 2003; TARLEY, 2004). A utilização destes materiais como adsorventes requer cuidados no momento de encontrar o adsorvente apropriado em qualquer processo de adsorção, pois estes materiais devem apresentar, de preferência, alto grau de seletividade, resistência química, alta área superficial e baixo custo.

A seletividade é umas das propriedades mais importantes quando se pretende adsorver espécies metálicas em materiais adsorventes. Para que a retenção seja satisfatória, é de extrema importância avaliar a seletividade deste adsorvente empregado no processo de extração/pré-concentração para análise de traços. Esta propriedade é dependente da natureza dos grupos funcionais presentes na superfície do material e da interação entre os íons metálicos e o adsorvente. Esta avaliação é baseada na teoria introduzida por Pearson na década de 60. Segundo Pearson, a associação de um cátion (ácido) com um ânion (base) é fundamentada na razão carga/raio, expressa matematicamente pelo potencial iônico:  $\mathbf{Ze}^2/2r$ , sendo  $\mathbf{Ze}$  = carga iônica (positiva ou negativa) e  $\mathbf{r}$  = raio iônico.

Íons com uma alta carga iônica (com alta polarisabilidade) e pequeno raio atômico exibem um alto potencial iônico e são denominados íons “duros” (*hard*). Estes íons formam ligações preferencialmente por interações eletrostáticas e incluem os metais alcalinos ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) e alcalinos-terrosos ( $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) e outros como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ . Estes ácidos duros interagem

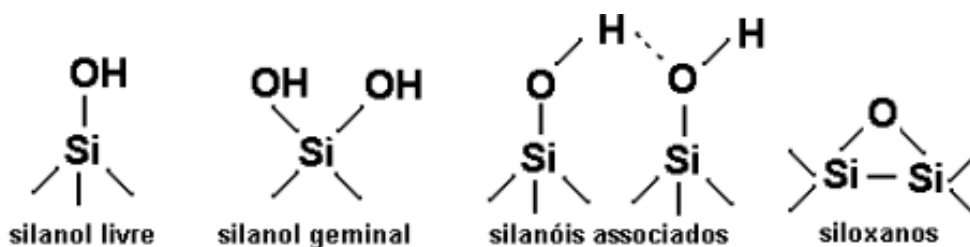
preferencialmente com base duras que incluem  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $OH^-$ ,  $CN^-$ ,  $NH_3$ ,  $R_3N$ ,  $H_2O$ , entre outras.

Íons com raios atômicos e carga iônica intermediários são classificados como íons “intermediários” (*borderline*). Estes íons possuem afinidades tanto para ligantes duros quanto para macios. Incluem  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ . Estes ácidos intermediários interagem preferencialmente com bases intermediárias que incluem  $C_6H_5NH_2$ ,  $C_6H_5N_2N_3^-$ ,  $N_2$ ,  $OH^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $Br^-$ , entre outras.

Por fim, íons volumosos (raio atômico maiores) com carga pequena (com pequena polarisibilidade) são designados como íons “moles” (*soft*). Estes tendem a formar ligações covalentes. Portanto,  $Cd^{2+}$  e  $Hg^{2+}$  possuem forte afinidade para ligantes intermediários e moles. Estes ácidos moles interagem preferencialmente com bases moles que incluem  $R_3P$ ,  $R_3As$ ,  $R_2O$ ,  $R_3Sb$ , entre outras (CAMEL, 2003).

Um adsorvente que tem sido bastante utilizado na retenção de íons metálicos é a sílica (TONHI et al., 2002; GUSHIKEM, ROSATTO, 2001). A preferência pela sílica se deve ao fato deste material atender a requisitos como estabilidade mecânica à alta pressão, existência de um vasto conhecimento de sua estrutura e suas propriedades, sendo disponível comercialmente em uma grande variedade de tamanho de partículas, formas e tamanho de poros (LAZARIN, BORGIO, GUSHIKEM, 2002; MALTEZ, et al., 2003).

A sílica é um óxido inorgânico, representado por  $SiO_2$ , no qual cada átomo de silício é coordenado por quatro átomos de oxigênio. Sua estrutura possui diferentes tipos de grupos silanóis ( $\equiv SiOH$ ) distribuídos na superfície e grupos siloxanos internos ( $\equiv Si-O-Si \equiv$ ). O grupo silanol isolado não pode formar ligações devido a sua localização distante do silanol vizinho. Já o silanol geminal (ou silanodiol) apresenta duas hidroxilas ligadas ao átomo de silício enquanto que os silanóis associados (ou vicinais) localizam-se a uma distância pequena que é suficiente para que haja possibilidade de ligação com hidrogênio. Finalmente, os siloxanos podem se condensar e formar pontes siloxanas formadas na superfície de hidroxilas presentes através de condensação (Figura 3).



**Figura 3.** Espécies químicas presentes na sílica.

Apesar das características mencionadas, os grupos silanóis apresentam fraca acidez e as interações com íons metálicos são fracas. Além disso, a sílica é um adsorvente que apresenta baixa seletividade e em meio básico (acima de 9) ela pode deteriorar por meio de hidrólise.

As desvantagens da sílica supracitadas podem ser contornadas efetuando a modificação de sua superfície, por meio da ligação dos grupos silanóis ( $-\text{SiOH}$ ) e siloxanos ( $\text{Si-O-Si}$ ) presentes na sua estrutura com diferentes espécies químicas e quelantes (VOLESKY, 2003), conferindo assim maior seletividade, maior resistência química e ampla faixa de pH de trabalho (TONHI, 2002; GUSHIKEM, ROSATTO, 2001).

#### *2.2.4.1 Modificação da sílica com óxidos metálicos*

Dentre as várias possibilidades de imobilização de espécies químicas sobre a superfície da sílica, cita-se o uso de óxidos inorgânicos, tais como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  etc. A imobilização/incorporação destes óxidos é realizada por meio da síntese da sílica via processo sol-gel (ver detalhes na seção 2.3), onde ocorre formação de monocamadas dos óxidos metálicos sobre a superfície da sílica. O material resultante  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  tem as características da sílica pura somadas às dos óxidos mistos quando estes últimos são incorporados à matriz inicial incluindo área superficial, porosidade, tamanho uniforme da partícula, bem com a funcionalidade química da superfície de outros óxidos (TANABE et al., 1989). Adicionalmente, a incorporação de óxidos a uma matriz de sílica é particularmente vantajosa, devido à formação de uma superfície bastante definida, permitindo dessa forma, um estudo mais preciso do caráter ácido-base dos sítios ativos dos óxidos metálicos e uso em extensa faixa de pH devido ao caráter anfótero dos óxidos metálicos (NASSAR, MESSADDEQ, RIBEIRO, 2002).

É importante mencionar que a modificação com óxidos metálicos não só melhora as propriedades químicas e superficiais da sílica, mas também promove melhorias nas propriedades dos óxidos metálicos, quando estes são usados em bulk, ou seja, quando não são suportados sobre a sílica. Cita-se, por exemplo, o maior controle das propriedades texturais dos óxidos, maior disponibilidade dos sítios ativos, pois os mesmos permanecem dispersos sobre a sílica com elevada área superficial e menor

problemas associados com inchaço quando submetidos à elevada pressão hidrodinâmica.

A modificação da sílica com alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) constitui uma estratégia promissora no desenvolvimento de materiais versáteis, pois tanto o óxido de alumínio quanto o óxido de nióbio possuem caráter anfóteros distintos, e como consequência maior aplicabilidade do material para uma gama de espécies químicas (cátions e ânions).

#### 2.2.4.2 Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

O óxido de alumínio (alumina -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é um produto inorgânico produzido em grande escala e que devido às suas propriedades que incluem área superficial, resistência mecânica e estabilidade química (HORDERN, 2004) que lhe confere inúmeras aplicações tais como suportes catalíticos, adsorventes, tratamento de efluentes, abrasivos, cerâmicas, etc.

Devido à sua baixa acidez, a atividade dos grupos hidroxila residuais é reduzida (CLAESSENS, STRATEN, 2004). Sob condições básicas ela exibe uma afinidade para uma vasta faixa de espécies catiônicas (CLAESSENS, STRATEN, 2004) e sob condições ácidas ela exibe uma afinidade para espécies aniônicas (FLORENTINO et al., 1997; TANABE et al., 1989) conferindo a esse material um caráter anfótero e, conseqüentemente, uma ampla faixa de aplicações para esse adsorvente. Sendo assim, diversos trabalhos sobre esse material vêm sido desenvolvidos e publicados.

THIELE e colaboradores (2005) desenvolveram um trabalho em que o óxido de alumínio foi disperso sobre uma superfície de sílica, utilizando-se sucessivas reações de enxerto. Os objetivos deste trabalho foram estudar a evolução química e estrutural de sílica a partir de três sucessivas reações de enxerto e verificar se ocorre a formação de uma monocamada de óxido de alumínio para o recobrimento da superfície da sílica ou o aglomeramento da alumina resultando em fechamento dos poros da matriz de sílica. Concluiu-se que essas reações resultam em formação da monocamada sobre a sílica, comprovando a incorporação de alumina na matriz em até 5% em massa de alumínio. Tal fato resulta na homogeneidade deste óxido incorporado à sílica possibilitando uma maior disponibilidade de sítios ativos e, conseqüentemente, um aumento da capacidade adsortiva de íons.

A modificação de partículas de sílica com alumina vem sendo estudada para fins catalíticos (PRADO et al., 2000) e tem sido promissor como suporte para fins analíticos, sendo que uma das vantagens da alumina é a estabilidade em uma ampla faixa de pH.

A Tabela 2 a seguir mostra alguns trabalhos publicados empregando alumina como material adsorvente.

**Tabela 2-** Trabalhos publicados empregando alumina como adsorvente pelo método de extração em fase sólida (SPE).

Metais	Sistema de extração	Limite de Detecção (LD) $\mu\text{g L}^{-1}$	Técnica	Referência
Cr	On-line	5,0	UV-visível	(RAJESH, N., DEEPTHI, B., SUBRAMANIAN, 2007)
Ni	On-line	4,1	FAAS	(AMAIIS et al., 2007)
Cu e Cd	On-line	0,04 e 0,14	FAAS	(SHABANI, DADFARNIA, DEHGHANI, 2009)
Fe, Pb, Ni e Zn	Off-line	1,6 – 2,8	FAAS	(GHAEDI, et al., 2009)
V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Zn	On-line	0,0067 – 0,079	ICP-MS	(YIN et al., 2005)

#### 2.2.4.3) Nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

A síntese e a caracterização do óxido de nióbio (V) imobilizado sobre a superfície da sílica têm sido bastante investigadas nos últimos anos (ICHIKUNI, ASAKURA, IWASAWA, 1991). O óxido de nióbio é um sólido estável de difícil redução e possui uma estrutura extremamente complexa e rígida (RODRIGUES, SILVA, 2009), sendo um material promissor para o método de pré-concentração de íons metálicos ao ser incorporado à matriz de sílica. O óxido de nióbio comporta-se como ácido de Lewis. O nióbio ao ser incorporado à sílica/alumina aumenta a acidez da alumina gerando sítios ácidos de Brönsted neste adsorvente promovendo uma maior seletividade e estabilidade necessária ao processo de adsorção. Vale ressaltar que,

apenas na sílica/alumina usada para suporte de óxido de nióbio foram detectados sítios ácidos de Brönsted em adsorventes (CÓNSUL et al., 2005).

O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta dois tipos distintos de acidez em sua superfície. O primeiro tipo é a acidez de Lewis, que ocorre em átomos do metal coordenados e insaturados, podendo aceitar um par de elétrons (GUSHIKEM, ROSATTO, 2001). O segundo tipo é a acidez de Brönsted que ocorre em sítios que podem doar prótons para uma base. Estes sítios ácidos podem adsorver espécies moleculares, as quais podem ser imobilizadas por ligações covalentes ou interações eletrostáticas (GUSHIKEM, ROSATTO, 2001).

A modificação da superfície da sílica pelo óxido de nióbio pode ser formada pela reação de um precursor adequado do nióbio com as hidroxilas superficiais do suporte. As propriedades físicas e químicas do óxido suportado sobre a superfície da sílica, SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, podem ser bastante diferentes das observadas para o óxido não suportado. Por exemplo, estes últimos permanecem estáveis em amostras quando aquecidas até acima de 800 K, enquanto que para o óxido não suportado, os sítios ácidos de Lewis são drasticamente reduzidos a temperaturas acima de 573 K (GUSHIKEM, ROSATTO, 2001).

Alguns trabalhos vêm sendo desenvolvidos empregando o óxido de nióbio incorporado a uma matriz com diversas aplicações tais como catalisadores, sensores químicos e principalmente como adsorventes. A Tabela 3 apresenta alguns trabalhos publicados utilizando o óxido de nióbio incorporado a materiais adsorventes.

**Tabela 3-** Trabalhos publicados empregando o adsorvente SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como extrator em fase sólida (SPE)

Metais	Sistema de extração	Limite de Detecção (LD) µg L <sup>-1</sup>	Referência
Ni	On-line	0,8	(BIANCHIN et al, 2008)
Cr	On-line	0,34	(MARTENDAL, MALTEZ, CARASEK, 2009)
Pb	On-line	0,35	(ROUX et al, 2008)
Cd, Cu, Ni, V, Zn, Co, Pb	On-line	0,01-0,03	(MALTEZ et al, 2008)

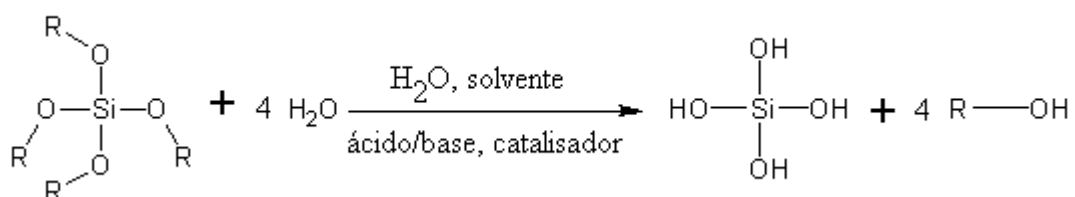
## 2.3 Processo sol-gel

Existem diversas rotas sintéticas que incluem métodos de enxerto, impregnação, precipitação e sol-gel que podem ser empregadas na incorporação dos óxidos metálicos à matriz suporte (FRANCISCO, GUSHIKEM, 2002).

Dentre os métodos, o processo sol-gel tem provado ser um método muito versátil. Em geral, o processo sol-gel, envolve a transição de um sistema sol a partir de uma fase líquida e um sistema gel a partir de uma fase sólida.

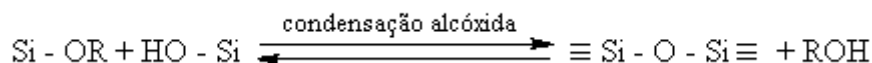
O processo sol-gel é dividido em duas rotas sintéticas: polimérica e coloidal. Na rota coloidal, a síntese se baseia na dispersão das partículas em um meio líquido (sol) que é desestabilizado pela adição de um eletrólito ocasionando na formação de um gel (DURÁN et al, 2007). A rota polimérica é a mais utilizada e se baseia na dissolução dos precursores, que podem ser orgânicos (alcóxidos) ou inorgânicos com um solvente, geralmente um álcool, seguido da adição de água na presença de um ácido ou base como catalisador. Geralmente, as reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente, uma vez que a hidrólise foi iniciada, conduzindo a formação de grupos silanóis e a condensação produzindo siloxanos e resultando na produção de álcool e água como subproduto. Finalmente o solvente é removido resultando na formação de géis (DIAZ-GARCIA, LAÍÑO, 2005; RAO, KALA, DANIEL, 2006) conforme mostrado nas Figuras 4 e 5.

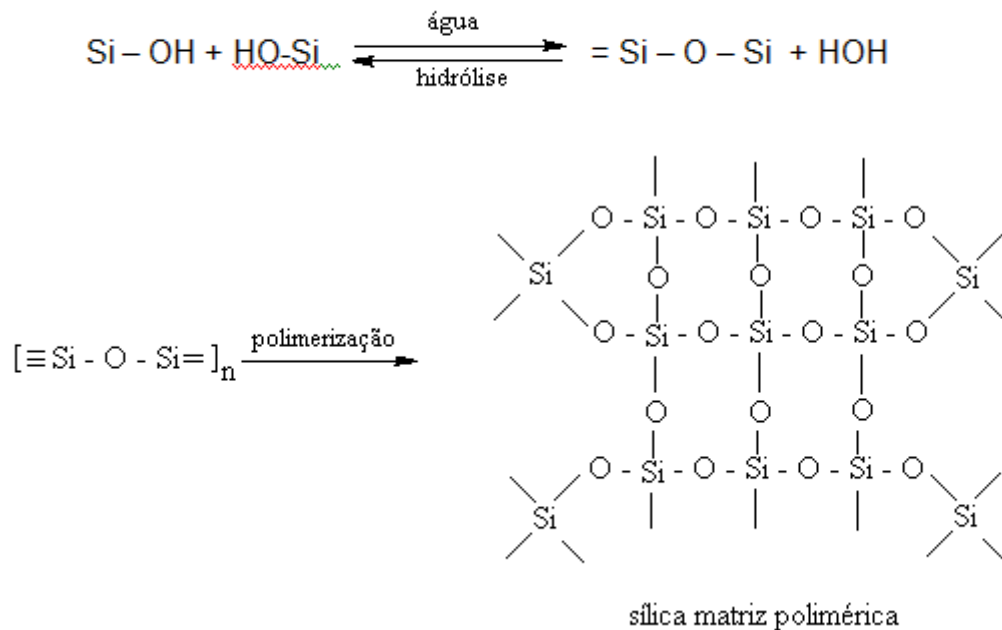
A Figura 4 apresenta a hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos do tipo silanol:



**Figura 4-** Hidrólise do grupo alcóxido na formação de silanol

A condensação do grupo silanol, leva inicialmente à formação do sol e, eventualmente, ao gel, conforme representado pela Figura 5.

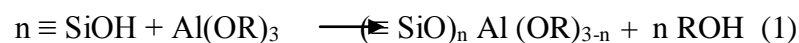




**Figura 5-** Condensação do silanol que leva à formação do sol e, eventualmente ao gel

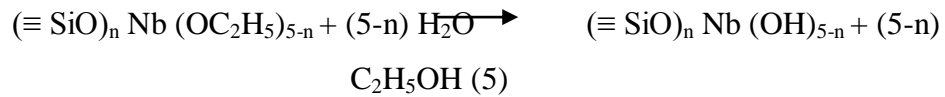
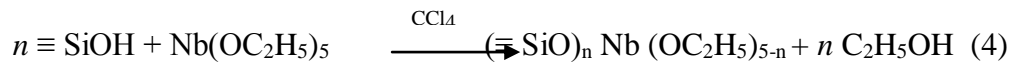
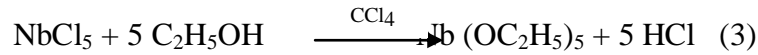
Este processo apresenta várias vantagens tais como: compatibilidade com diversos solventes orgânicos e inorgânicos, possibilidade de controle de porosidade do material e estabilidade quando comparado aos polímeros orgânicos (DIAZ-GARCIA, LAÍÑO, 2005; RAO, KALA, DANIEL, 2006).

Durante o processo sol-gel de síntese da sílica via rota polimérica com precursores com alcóxidos silanos, pode-se adicionar ao meio reacional precursores funcionais dos óxidos metálicos. Com exemplo, a formação de camadas dispersas de alumina sobre a sílica pode ser compreendida mediante as reações de enxerto, conforme segue abaixo (CÓNSUL et al, 2005):



De acordo com a reação, após a hidrólise dos alcóxidos silanos (SiOR) formando os grupos silanóis (SiOH), a adição ao meio reacional do precursor do óxido metálico, um alcóxido de alumínio (ex. isopropóxido de alumínio) leva à reações de condensação e hidrólise do alcóxido de alumínio imobilizado.

De maneira similar, a formação de nióbia sobre a sílica segue a reação abaixo (ZIOLEK, 2003):



Neste caso, primeiramente o alcóxido de nióbio é preparado através da reação de pentacloreto de nióbio com álcool etílico, com posterior reação de condensação e hidrólise.

#### 2.4 Análise por Injeção em Fluxo (FIA)

Descrito pela primeira vez na Dinamarca em 1970 e proposta por Ruzicka e Hansen em 1975, a análise por injeção em fluxo (FIA), foi introduzida no Brasil em 1976, por pesquisadores do Centro de Energia Nuclear na Agricultura CENA, Piracicaba, SP. Este sistema baseia-se na inserção da amostra, a qual sofre dispersão ao ser conduzida através do percurso analítico por uma solução transportadora (carreadora), que pode ser o próprio reagente, até o detector (REIS et al., 1989).

O sistema FIA tem se destacado devido às suas diversas vantagens incluindo versatilidade, menor envolvimento do analista, baixo risco de contaminação, baixo consumo de reagentes, custo relativamente baixo, facilidade no manuseio, alta frequência analítica, possibilidade de acoplamento com os mais distintos sistemas de detecção disponíveis em instrumentação analítica. Há diversas possibilidades de acoplamento das técnicas analíticas à algumas técnicas de extração, principalmente ao método de SPE na determinação de metais (RUZICKA, HANSEN, 1988). Para a realização destes acoplamentos, o sistema FIA disponibiliza de algumas configurações, tais como: sistemas em linha única, confluência, zonas coalescentes, dentre outros.

Para a execução destes procedimentos, são utilizados diferentes componentes, dependendo de cada configuração. Amostradores, alças de amostragem, filtros, pontos de adição de reagentes, colunas de sorção e comutadores são alguns destes componentes utilizados, mas para o funcionamento do FIA, quatro elementos são essenciais para o funcionamento do sistema. São eles (BURGUERA, 1989):

- 1). *Unidade Propulsora*: estabelece fluxo constante das soluções. Ex.: Bomba peristáltica, força da gravidade, etc.;
- 2). *Sistema de injeção*: permite inserir uma amostra em um fluxo com boa repetibilidade sem interrupção do mesmo. Ex.: injetor-comutador, válvulas, etc.;
- 3). *Reator*: onde ocorre a mistura da amostra com o reagente ocasionando em uma reação química e o transporte das soluções. Ex.: bobina reacional;
- 4). *Cela de fluxo incorporada a um instrumento de medida*: traduz um sinal ao registrador ou microprocessador.

O método SPE acoplado ao sistema FIA tem sido amplamente utilizado devido a sua simplicidade e versatilidade, podendo este sistema ser acoplado a diversas técnicas analíticas. Sendo assim, este foi o método empregado nesta dissertação de mestrado.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo principal**

Avaliar o emprego da sílica duplamente modificada com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como um novo adsorvente para a pré-concentração de cádmio em amostras de interesse ambiental utilizando sistema FIA acoplado ao FAAS.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Avaliar a capacidade adsortiva do material material  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  por meio da construção de isotermas de adsorção;
- Otimizar de forma multivariada os fatores pertinentes ao sistema de pré-concentração em fluxo;
- Determinar as figuras de mérito (limite de detecção e quantificação, faixa linear, exatidão e precisão) para o método proposto;
- Avaliar a aplicabilidade do método em amostras de água e materiais certificados de referência;

### **4. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **4.1 Instrumentação e acessórios**

Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama (Shimadzu AA-6800, Tóquio, Japão), equipado com lâmpada de cátodo oco de cádmio e com lâmpada de deutério para correção de fundo. A lâmpada de cátodo oco foi operada a 8,0 mA e o comprimento de onda foi fixado em 228,8 nm. A composição da chama foi o gás acetileno com uma vazão de 1,8 L min<sup>-1</sup> e a vazão de ar de 10,0 L min<sup>-1</sup>. O sistema de pré-concentração foi construído utilizando uma bomba peristáltica (ISMATEC IPC-08, Glattbrugg, Suíça), de oito canais equipada com tubos de Tygon para propulsionar todas as amostras e reagentes. Um injetor comutador 2-3-2 feito em acrílico foi utilizado para comutação entre as etapas de pré-concentração/eluição e tubos de PTFE (politetrafluoretileno) de 0,8 mm de diâmetro foram empregados para o transporte da amostra e reagentes. Para a análise granulométrica foi utilizada uma peneira (BERTEL, SP, BRASIL) de 150,0 mesh.

A caracterização morfológica do material adsorvente foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscópio de varredura eletrônica (modelo JEOL - JSM 300, LV, Tóquio, Japão) contendo sonda para espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A área específica do material foi obtida a partir de isoterma de BET (Brunauer, Emmett and Teller), onde as amostras foram previamente ativadas a 150°C sob vácuo por 2 h. As quantidades de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nos materiais foram determinadas empregando um espectrômetro de fluorescência de raios X (EDFRX) modelo EDX 800 HS (Shimadzu).

Os espectros de infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr (1% em peso) em um espectrofotômetro NICOLET Magna-IR 760 com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. O pH da amostra foi medido por um pHmetro Schott Handylab (Stafford, Reino Unido). A digestão do material certificado de referência foi realizada através de radiação microondas, usando um forno de microondas Milestone ETHOS PLUS que atinge uma potência de 1000W. As medidas de absorbância foram realizadas após pré-concentrar um volume de 20,0 mL da amostra seguido de eluição do analito com HCl 1 mol L<sup>-1</sup> acoplado ao FAAS. Para aquisição dos dados relacionados à análise de variância (ANOVA) utilizou-se o programa de tratamento de dados STATÍSTICA (versão 6.0).

## **4.2 Reagentes**

Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com reagentes de grau analítico bem como com a água purificada foi obtida por um sistema de purificação

Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, E.U.A.). Antes de utilizar a vidraria do laboratório, esta foi mantida por 24 horas em um banho ácido de HNO<sub>3</sub> 10% (v/v), com o objetivo de evitar qualquer tipo de contaminação por metais. Em seguida, esta vidraria foi lavada com água deionizada e colocada para secar.

O procedimento de preparo das soluções empregadas neste trabalho é apresentado a seguir:

1). *Curvas analíticas (com e sem pré-concentração)*: as soluções padrão de cádmio foram preparadas a partir da diluição de uma solução intermediária de cádmio conservada em HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> (Merck);

2). *Tampão Tris-HCl (pH 8,64)*: 10,90 g de Tris -HCl (Invitrogen) foram dissolvidos em 1,0 L de solução em água deionizada e o pH foi aferido para 8,64 com HCl (Merck);

3). *Solução de ácido Eluente (HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>)*: 82,80 mL de HCl (37% Merck) foram diluídos para um volume final de 1,0 L com água deionizada.

### 4.3 Preparo do adsorvente SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

O material adsorvente foi sintetizado via processo sol-gel. Em um reator de 500,0 mL contendo 92,0 mL de solução de etanol/Tetraetilortosilicato (TEOS 98%) 50% (v/v), 5,20 mL de HCl 3,5 mol L<sup>-1</sup>. A mistura foi agitada durante 3 horas à temperatura de 60 °C. Em seguida, para a etapa de pré-hidrólise, foram adicionados 8,18 g de isopropóxido de alumínio 98% (pré-dissolvido em pequenas quantidades de ácido trifluoroacético) e 4,11 g de cloreto de nióbio (V) 99% (pré-dissolvido em etanol).

A mistura foi mantida sob agitação por mais 2 horas à temperatura de 60 °C e depois por mais 12 h à temperatura de aproximadamente 25 °C. Posteriormente, a mistura foi transferida para um béquer, seguida de aquecimento a 60 °C até completa evaporação do solvente para formação do gel. Em seguida, o gel foi aquecido por 4 h em estufa à temperatura de 60 °C. O material foi triturado e o solvente remanescente foi evaporado a 60 °C à vácuo (cerca de 10<sup>-3</sup> mmHg) por aproximadamente 4 horas obtendo-se um gel completamente seco. O material foi lavado com extrator de Soxhlet por 4 horas com etanol e finalmente lavado com 100 mL de HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, várias vezes com etanol, água deionizada e novamente com etanol. Finalmente, o sólido foi seco a 60 °C à vácuo (cerca de 10<sup>-3</sup> mmHg) por aproximadamente 2 horas à temperatura ambiente e peneirado (≤ 250 μm) (MALTEZ et al., 2008).

A minicoluna, confeccionada com duas ponteiros de micropipetas com capacidade de 100  $\mu\text{L}$  foi preenchida com 100 mg do material. Nas extremidades foi colocada lã de vidro para impedir possíveis perdas do adsorvente durante as etapas de pré-concentração/eluição.

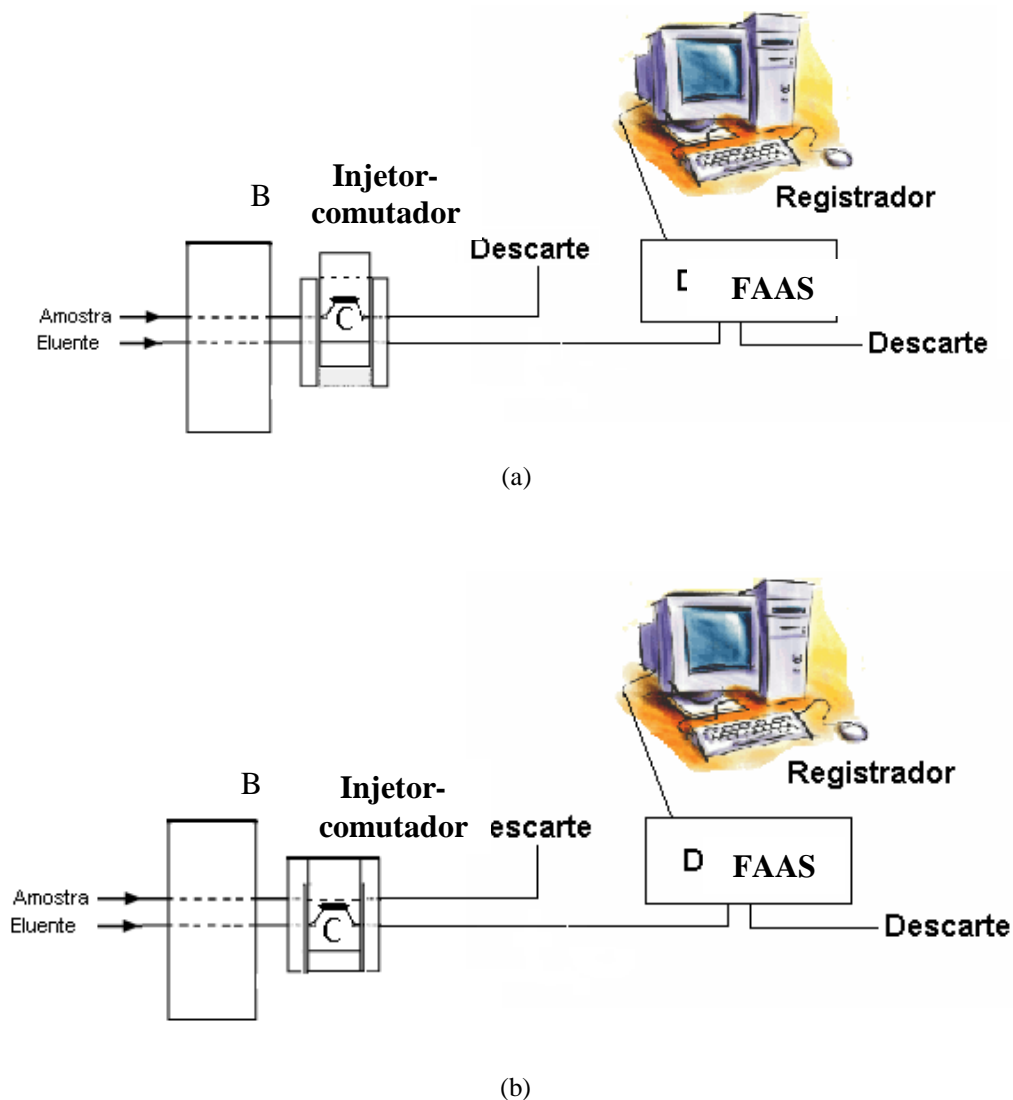
#### **4.4 Preparo da amostra de material certificado (TORT-2 Lobster Hepatopancreas)**

A amostra de material certificado de referência (TORT-2 Lobster Hepatopancreas) foi submetida a um processo de digestão ácida empregando radiação por microondas, onde 250 mg do material foram dispostos em frascos de teflon seguido da adição de 10,0 mL de ácido nítrico concentrado e 4,0 mL de peróxido de hidrogênio. A mistura foi mantida em repouso por 30 minutos e, posteriormente, foi feita a digestão por microondas em duas etapas sob as seguintes condições: 1ª etapa – potência de 400 W por 5 min e 2ª etapa – potência de 700 W por 10 minutos. Após digestão, as amostras foram deixadas à temperatura ambiente para resfriar por aproximadamente 45 minutos. Em seguida, a amostra foi levada a processo de evaporação até quase a secura em chapa de aquecimento e tamponada em pH 8,64 com solução tampão e submetida ao processo de pré-concentração. Brancos analíticos foram feitos com o intuito de verificar possível contaminação das amostras.

#### **4.5 Sistema de pré-concentração *on-line***

O diagrama do fluxo de pré-concentração está apresentado na Figura 6. Com o injetor-comutador na posição (a) (etapa de pré-concentração), um volume de 20,0 mL da amostra tamponada ( $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ ) (pH = 8,64) percola a minicoluna preenchida com o material adsorvente  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  (100,0 mg) a uma vazão de  $5,0 \text{ mL min}^{-1}$ . Em seguida, alternando a posição do injetor-comutador para posição (b) (etapa de eluição), a uma vazão de  $5,0 \text{ mL min}^{-1}$ , o analito é eluído com  $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e detectado no comprimento de onda de 228,8 nm. Para a escolha do melhor eluente a ser empregado no sistema, foi feita uma otimização univariada com o ácido clorídrico e ácido nítrico (ambos com concentração de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), pH 8,64 e concentração do analito de  $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$  com o intuito de avaliar qual seria o melhor eluente que resultaria em um maior sinal analítico ao realizar a etapa de eluição. Os sinais analíticos obtidos quando se emprega

HCl foram ligeiramente maiores que aqueles obtidos com HNO<sub>3</sub>. Assim, adotou-se como eluente HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>.



**Figura 6-** Configuração do sistema FIA. (a) Etapa de pré-concentração, (b) Etapa de eluição, em que B = Bomba peristáltica, C = coluna preenchida com 100 mg de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e FAAS = espectrômetro de absorção atômica em chama.

#### 4.6 Procedimento de otimização

A otimização do método de pré-concentração foi realizada empregando planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup> e matriz de Doehlert. Em todo procedimento de otimização utilizou-se o sistema de extração em fluxo baseando-se na amostragem de 20 mL de solução de Cd<sup>2+</sup> (30 µg L<sup>-1</sup>) percolados sobre 100 mg de sílica duplamente

modificada com alumina e óxido de nióbio. Todos os sinais foram registrados como altura de pico.

#### 4.6.1 Planejamento fatorial de dois níveis

Para avaliar a influência dos fatores pertinentes ao sistema (pH, vazão de pré-concentração, concentração do tampão e massa do adsorvente) e suas interações no sistema de pré-concentração fez-se uso de um planejamento fatorial completo  $2^4$ , composto de 16 ensaios realizados em duplicata. Os níveis de máximo e mínimo selecionados para os fatores estão dispostos na Tabela 4.

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

Sigla	Fatores	Níveis	
		Mínimo (-)	Máximo (+)
pH	pH da amostra	5,0	8,0
CT	Concentração do tampão ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,01	0,1
VP	Vazão de pré-concentração ( $\text{mL min}^{-1}$ )	3,0	5,0
MA	Massa do adsorvente (mg)	100,0	150,0

#### 4.7. Construção da isoterma de adsorção

O termo adsorção é definido como acumulação de uma substância em uma interface (ZOUAGH et al, 2000). Sendo assim, isotermas de adsorção são curvas que indicam como o adsorvente se comporta na adsorção do analito além de fornecer estimativas da quantidade máxima de analito que o material adsorverá (MORENO-CASTILLHA, 2004 e MEZZARI, 2002).

As principais formas de adsorção são a física e a química. A adsorção física, também chamada de fisiossorção, é não-específica, rápida e reversível. O adsorvato encontra-se ligado à superfície somente por forças de van der Waals. A adsorção química, quimissorção, é específica e envolve a formação de um composto bidimensional (ZOUAGH et al, 2000).

A uma temperatura constante a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorvato (em solução ou na fase gasosa), e a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração é conhecida como a *isoterma de adsorção* (ZOUAGH et al, 2000).

Diante das inúmeras classificações de isotermas de adsorção existentes que incluem BET (Brunauer, Emmett e Teller), Pierce, a classificação mais detalhada e utilizada recentemente é a de Giles et al, (1970). Estas isotermas são divididas em quatro classes (S, L, H, e C) e quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4). As isotermas de Giles são mostradas na Figura 7 e descritas a seguir (MORENO-CASTILLHA, 2004 e MEZZARI, 2002).

- *Isotermas do tipo S (sigmoidal)*: apresenta uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações adsorvente - adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato - adsorbato e solvente - adsorvente.

- *Isotermas do tipo L (de Langmuir)*: possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. Este tipo de isoterma é característica de adsorventes com monocamadas. Este modelo baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, ou seja, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme destas, formando uma monocamada que recobre toda a superfície (AMUDA et al., 2007). A teoria de Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção. São utilizadas as seguintes aproximações: a adsorção é monomolecular e não existe interação entre as partículas adsorvidas (RADHIKA, PALANIVELU, 2006). O parâmetro de equilíbrio  $R_L$ , permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável que é calculado por:  $R_L = 1 / (1 + KM)$ , onde K é a constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada ( $L\ mg^{-1}$ ) e M é uma constante relacionada com a energia de adsorção ( $L\ g^{-1}$ ). A Tabela 5 indica a relação entre o valor de  $R_L$  e a possibilidade de adsorção.

**Tabela 5-** Fator de separação e tipo de isoterma

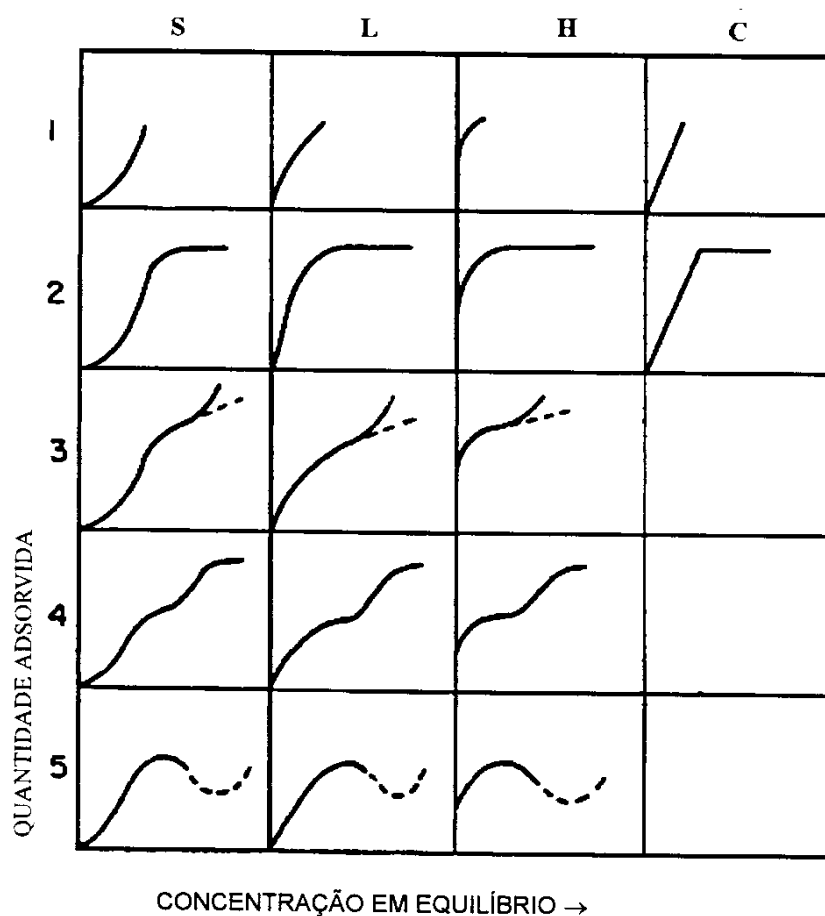
<b>Fator de separação (<math>R_L</math>)</b>	<b>Tipo de isoterma</b>
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

- *Isotermas do tipo H* (“*high affinity*”): aparecem quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado.

- *Isotermas do tipo C* (“*constant partition*”): possuem um início linear indicando que o número de sítios ativos é constante.

Em relação aos subgrupos, podemos classificá-los da seguinte forma:

- Subgrupo 1: os sítios ativos possuem alta afinidade com o adsorbato não atingindo uma concentração de equilíbrio.
- Subgrupo 2: indica a saturação da superfície em que o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas.
- Subgrupo 3: caracterizada por uma subida após um ponto de inflexão.
- Subgrupo 4: indica a formação de camadas múltiplas de adsorbato adsorvido.
- Subgrupo 5: a isoterma apresenta um máximo a altas concentrações. É um caso raro e indica que em altas concentrações do adsorbato as interações adsorbato - adsorbato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorbato - adsorvente.



**Figura 7-** Classificação das isotermas

Além das classificações citadas, outro modelo de isoterma utilizado é o de Freundlich.

Este modelo é baseado na distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato (MEZZARI, 2002). Este modelo é característico para adsorventes onde a adsorção ocorre em multicamadas (KALAVATHY et al., 2005). A capacidade de adsorção  $Q_e$  é dada por:  $\log(Q_e) = \log(K) + \beta \log(C_e)$  ou  $Q_e = K.C_e^{1/n}$ , onde  $K$  = constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $1/n$  = inclinação da reta. A constante de Freundlich ( $K$ ) relaciona-se com a capacidade de adsorção enquanto que a constante  $n$  está relacionada com a intensidade de adsorção. Valores de  $n$  na faixa  $1 < n < 10$  indicam adsorção favorável.

No presente trabalho as isotermas de adsorção foram obtidas a partir do método em batelada onde diversos frascos de polietileno contendo uma massa de 80,0 mg de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram suspensos em 25,0 mL de solução de cádmio com concentração crescentes de 25,0 a 55,0  $\text{mg L}^{-1}$ . O pH 8,64 foi mantido constante em tampão Tris-HCl (0,09  $\text{mol L}^{-1}$ ). As suspensões foram agitadas por 15 minutos (tempo de equilíbrio) à temperatura ambiente (25°C). Este tempo foi obtido a partir de um estudo da variação do tempo em função da concentração dos cátions na solução. Em seguida, as suspensões foram separadas por centrifugação a 3000 rpm por 10 min. Os íons cádmio presentes na solução inicial e no sobrenadante após a agitação foram quantificados por FAAS. A quantidade de íons cádmio adsorvidos na sílica modificada foi determinada por meio da diferença entre a concentração inicial e a concentração encontrada no sobrenadante.

#### 4.7.1 Modelos cinéticos

A cinética de adsorção descreve a velocidade com as quais as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende de características do adsorbato (natureza do adsorbato, peso molecular, solubilidade), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração). O estudo cinético de adsorção é realizado através da aplicação de dois modelos: pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem (VIJAYARAGHAVAN et al., 2005; RADHIKA, PALANIVELU, 2006). Estes modelos são utilizados para avaliar o mecanismo de

controle da adsorção que incluem transferência de massa e reação química e também na avaliação de dados experimentais.

#### 4.7.1.2 Modelo pseudo – primeira ordem

Para o modelo de primeira ordem, a equação de Lagergren é uma das mais utilizadas para descrever a ordem de reação de um sistema de adsorção de um soluto presente em fase líquida pelo material adsorvente (HO, 1998). De acordo com a literatura (AZIZIAN, 2004; HO, 2006), a variação nos valores da concentração do soluto a ser adsorvido é o fator que indica qual melhor modelo se aplica a cada processo de adsorção. Matematicamente, a equação que descreve este modelo é dada por:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1/2,303).t$$

onde  $Q_e$  = valor da quantidade adsorvida no equilíbrio e  $Q_t$  = valor da quantidade adsorvida no tempo  $t$ ;  $K_1$  = constante de velocidade de pseudo primeira-ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

#### 4.7.1.2 Modelo pseudo – segunda ordem

Outro modelo cinético usado para baixas concentrações de soluto é o modelo pseudo-segunda ordem (HO, 1998). A equação na forma linear deste modelo é dada por:

$$(t/Q_t) = [(1/K_2.Q_e^2) + (1/Q_e).t]$$

Onde:  $Q_e$  e  $Q_t$  = mg do soluto adsorvido por grama de adsorvente em um tempo qualquer e no equilíbrio, respectivamente e  $K_2$  = constante de velocidade do modelo pseudo-segunda ordem [(g/mg min)] (KALAVATHY et al., 2005).

## 5. RESULTADO E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do adsorvente

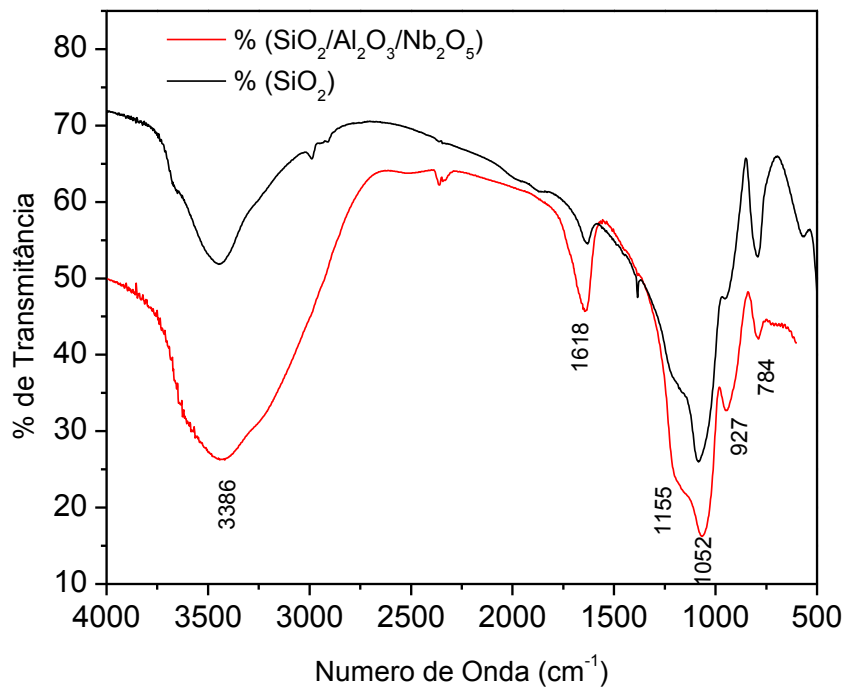
#### 5.1.1 Área superficial, fluorescência de raios-X e espectroscopia de infravermelho

A síntese de materiais visando estudos de adsorção requer, sobretudo, características porosas do material, condições propícias em processos de adsorção. No

presente trabalho, a área superficial específica do material foi de  $323 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , consideravelmente maior em relação a outros materiais adsorventes, tais como sílica modificada com alumina (área específica de  $237 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (CÓNSUL et al., 2005), nanotubos de carbono (área específica de  $187,58 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (VUKOVIĆ et al., 2010), sílica gel impressa ionicamente (área específica de  $77,68 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (ZHANG, HU, HUANG, 2007). As quantidades de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , determinadas por EDFRX foram de 8,3 % (m/m) e 10,8 % (m/m), respectivamente. Os valores obtidos foram um tanto quanto menores do que os esperados, provavelmente devido ao pH utilizado no meio reacional, o qual não tenha sido favorável para completa hidrólise dos precursores.

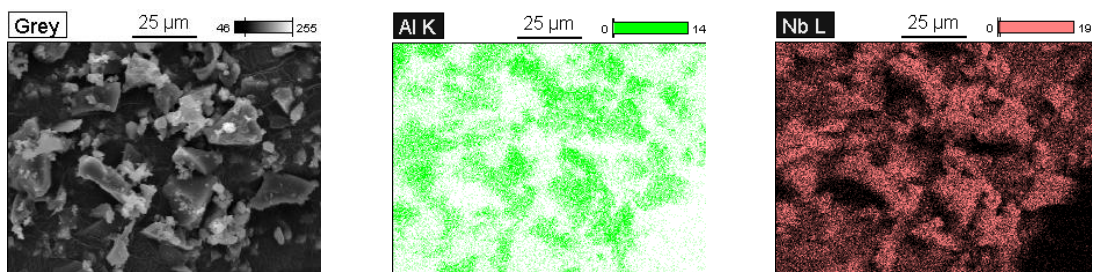
A Figura 8 apresenta os espectros de infravermelho dos materiais  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiAlNb}$  obtidos pelo processo sol-gel. Para o material de  $\text{SiO}_2$ , as bandas de absorção em cerca de  $784 \text{ cm}^{-1}$  e  $927 \text{ cm}^{-1}$  são devido aos modos de estiramento do grupo Si-O-Si e em  $1618 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de deformação das ligações das hidroxilas e da água molecular adsorvida. As absorções em  $1052 \text{ cm}^{-1}$  e  $1155 \text{ cm}^{-1}$  são alongamentos de Si-O do suporte de sílica ( $\nu_{\text{Si-O}}$ ). Os ombros em  $3386 \text{ cm}^{-1}$  estão relacionados com os grupos ligados livres ligados a grupos OH, respectivamente.

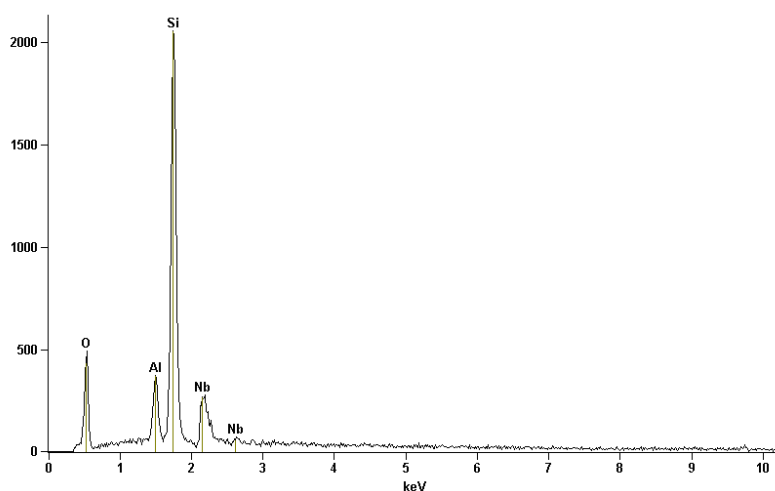
O espectro infravermelho do material  $\text{SiAlNb}$  é muito semelhante ao da sílica conforme apresentado na Figura 8. No entanto, as bandas de absorção são de certa forma um pouco mais ampla com algumas mudanças para frequências mais baixas. Esse comportamento é coerente com os espectros de infravermelho obtidos por ARONE et al (2007) para os materiais  $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtidos pelo processo sol-gel com diferentes concentrações de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [entre  $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,025}(\text{SiO}_2)_{0,975}$  e  $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,2}(\text{SiO}_2)_{0,8}$ ], sugerindo que as bandas são progressivamente influenciadas pela quantidade  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



**Figura 8-** Espectros de infravermelho da SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

A semelhança entre os espectros de infravermelho da SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> também confirma que os átomos de Nb e Al estão dispersos sobre a sílica sem qualquer fase detectável de segregação. A alta dispersão dos óxidos Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no material é resultado da forte interação com os grupos siloxanos na matriz da sílica por meio de ligações covalentes. Esta constatação foi posteriormente confirmada através das imagens de EDS (Figura 9 – Al K e Nb L). Os espectros de EDS também corroboram com os dados de EDFRX, onde em uma análise semi-quantitativa, os teores de Nb e Al são similares no material.

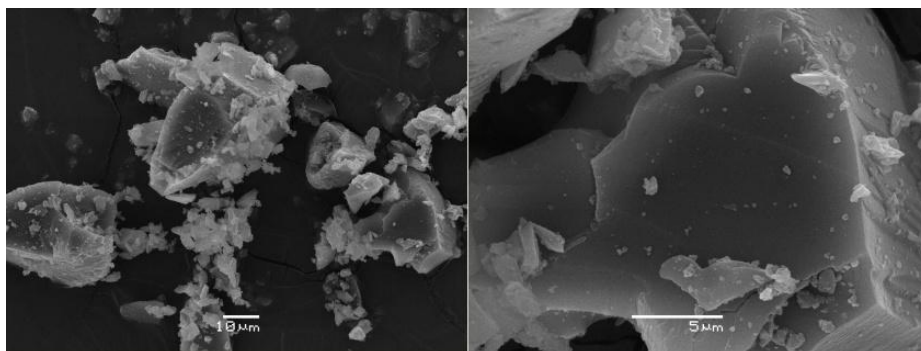




**Figura 9-** Imagens e Espectro de EDS do adsorvente  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$

### 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Conforme observado na Figura 10, as micrografias do material evidenciam a dispersão homogênea das partículas dos óxidos de alumínio e óxido de nióbio na matriz de sílica. A ordem de aumento foi de 5000 e 10000 vezes.



**Figura 10-** Microscopia eletrônica de varredura do adsorvente  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$

## 5.2 Otimização multivariada do sistema de pré-concentração em fluxo

### 5.2.1 Planejamento fatorial de dois níveis

A Tabela 6 apresenta a matriz do planejamento fatorial completo  $2^4$ , bem como a média dos resultados (absorbância) obtidos em duplicata. A absorbância foi obtida em função da altura dos picos fornecidos pelo sinal analítico.

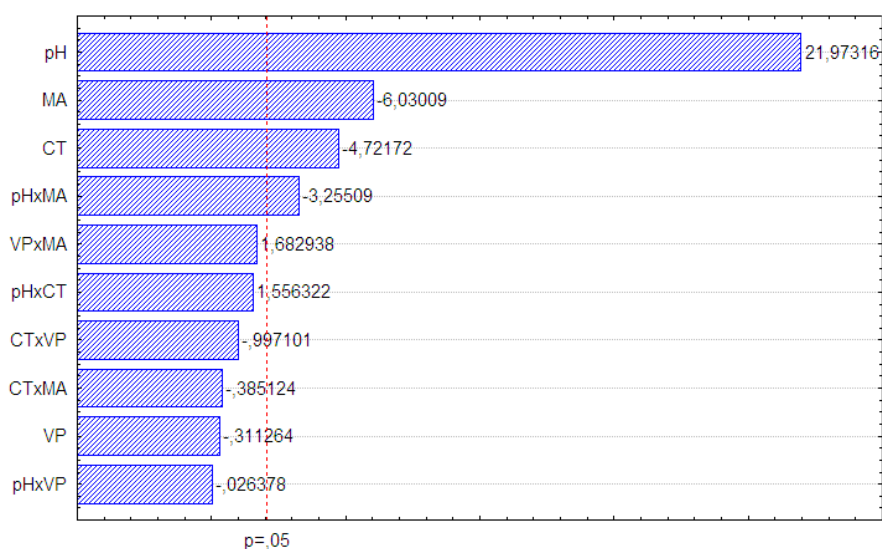
**Tabela 6-** Níveis dos fatores no planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup> e média da absorvância.

Sigla	Fatores	Níveis	
		Mínimo (-)	Máximo (+)
pH	pH da amostra	5,0	8,0
CT	Concentração do tampão (mol L <sup>-1</sup> )	0,01	0,1
VP	Vazão de pré-concentração (mL min <sup>-1</sup> )	3,0	5,0
MA	Massa do adsorvente (mg)	100,0	150,0

Ensaio	pH	CT	VP	MA	Absorvâncias	Média
1	-	-	-	-	0,170/0,176	0,173
2	+	-	-	-	0,349/0,359	0,354
3	-	+	-	-	0,036/0,036	0,036
4	+	+	-	-	0,399/0,398	0,399
5	-	-	+	-	0,072/0,077	0,075
6	+	-	+	-	0,412/0,419	0,414
7	-	+	+	-	0,033/0,033	0,033
8	+	+	+	-	0,342/0,346	0,344
9	-	-	-	+	0,033/0,030	0,032
10	+	-	-	+	0,307/0,310	0,309
11	-	+	-	+	0,017/0,017	0,017
12	+	+	-	+	0,237/0,241	0,239
13	-	-	+	+	0,116/0,125	0,121
14	+	-	+	+	0,287/0,291	0,289
15	-	+	+	+	0,016/0,016	0,016
16	+	+	+	+	0,234/0,237	0,236

A significância dos efeitos relacionados aos fatores estudados foi avaliada por meio de Análise de Variância (ANOVA) e graficamente representada pelo gráfico de Pareto (Figura 11). Pelo diagrama de Pareto, a significância dos fatores ocorre quando o comprimento das barras horizontais é superior a linha vertical dada por  $p = 0,05$ .



**Figura 11-** Gráfico de Pareto dos efeitos para os fatores estudados. Nível de confiança a 95%.

Pela análise do diagrama de Pareto conclui-se que os fatores pH, massa do adsorvente (MA) e concentração do tampão (CT) foram significativos. O fator de maior importância para ao sistema foi o pH, cujo valor do efeito positivo (21,97) revela que o aumento do pH de 5,0 para 8,0 promove aumento da resposta analítica. Tal resultado se deve à desprotonação dos átomos de oxigênio ligados ao nióbio e alumínio em pH maiores que 7. Conseqüentemente, o material SiANb adquire carga negativa onde haverá maior interação entre os íons cádmio com o adsorvente ocasionando o aumento do sinal analítico.

O segundo fator de maior importância significativa foi a massa do adsorvente (MA), a qual apresentou um efeito de fator negativo (-6,03), indicando que o aumento da massa de 100 para 150 mg promove diminuição de sinal analítico. Este resultado possivelmente está associado ao maior grau de empacotamento ao se usar massas maiores do adsorvente. Como conseqüência, há formação de caminhos diferenciais levando a um menor contato do analito com a superfície do material adsorvente. Adicionalmente, massas menores que 100 mg seriam insuficientes para adsorver o analito e possíveis interferentes presentes em amostras complexas. Assim, adotou-se no presente trabalho a massa de adsorvente de 100 mg.

O terceiro fator mais significativo ao nível testado foi a concentração do tampão (CT), apresentando também um efeito de fator negativo (-4,72) evidenciando que o aumento da concentração do tampão de 0,01 para 0,1 mol L<sup>-1</sup> causa decréscimo na resposta analítica. O resultado obtido é um tanto quanto esperado, pois a força iônica do meio é alterada podendo diminuir a transferência dos íons cádmio para a superfície do adsorvente. Também, pode-se considerar que a molécula do tampão Tris-HCl (fórmula molecular C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>) possui capacidade complexante e, provavelmente, pode complexar parte dos íons cádmio, justificando assim o decréscimo do sinal analítico para elevadas concentrações do tampão. A vazão de pré-concentração não foi significativa dentro do domínio experimental (3,0 e 5,0 mL min<sup>-1</sup>), indicando que a transferência de massa dos íons cádmio para a superfície do adsorvente é rápida e independente da vazão. Vazões maiores que 5,0 mL min<sup>-1</sup> não foram testadas para evitar possíveis vazamentos na mini-coluna. Desta forma, fixou-se a vazão de 5,0 mL min<sup>-1</sup>.

Após os resultados obtidos na triagem dos fatores, realizou-se a otimização final do método por meio de matriz de Doehlert. Para tanto, a massa do adsorvente foi fixada

em 100 mg e a vazão em 5,0 mL min<sup>-1</sup>, enquanto a concentração do tampão e o pH da amostra foram otimizados.

### 5.2.2 Otimização utilizando planejamento Doehlert para dois fatores

A matriz de Doehlert para dois fatores requer 7 experimentos sendo o ponto central analisado em quadruplicata a fim de estimar o erro experimental. A matriz de Doehlert, bem como os resultados obtidos para cada experimento é mostrada na Tabela 7.

**Tabela 7-** Matriz de Doehlert para dois fatores e resultados.

<i>Ensaio</i>	<i>Fatores</i>		<i>Absorbâncias</i>
	<i>pH</i>	<i>CT (mol L<sup>-1</sup>)</i>	
<b>1</b>	8,0 (0)	0,10 (0)	0,402
<b>2</b>	8,0 (0)	0,10 (0)	0,407
<b>3</b>	8,0 (0)	0,10 (0)	0,399
<b>4</b>	8,0 (0)	0,10 (0)	0,404
<b>5</b>	7,0 (-0,5)	0,05 (-0,866)	0,184
<b>6</b>	6,0 (-1,0)	0,10 (0)	0,025
<b>7</b>	7,0 (-0,5)	0,15 (0,866)	0,049
<b>8</b>	9,0 (0,5)	0,15 (0,866)	0,309
<b>9</b>	10,0 (1,0)	0,10 (0)	0,313
<b>10</b>	9,0 (0,5)	0,05 (-0,866)	0,317

Os valores em parênteses representam os códigos da Matriz de Doehlert. Em pH = 6 (tampão acetato de sódio); pH = 7, 8 e 9 (Tris-HCl) e em pH = 10 (Amoniacal).

A matriz de Doehlert e outros planejamentos fatoriais contendo ponto central, tais como CCD (central composite design) e Box-Behnken possuem número de experimentos suficientes para predizer se modelos lineares ou quadráticos se ajustam aos dados experimentais. Em outras palavras, quando um modelo teórico se ajusta aos dados experimentais com um determinado nível de confiança, podemos utilizar metodologias de superfície de resposta para obter os valores esperados na otimização (máximos ou mínimos). No entanto, modelos lineares ou quadráticos só podem ser utilizados apenas quando o planejamento experimental possui um número maior de parâmetros estatísticos.

No caso da matriz de Doehlert empregada para 2 fatores verifica-se que o número de experimentos autênticos é igual a 7 ensaios, ou seja, maior que o número de parâmetros estatísticos dos modelos lineares e quadráticos (equações 1 e 2). Portanto, o referido planejamento pôde ser utilizado para avaliar a confiabilidade dos modelos:

$$\text{Modelo linear. } Y = a + b.x + c.y + d.xy \quad (1)$$

$$\text{Modelo Quadrático. } Y = a + b.x + c.x^2 + d.y + e.y^2 + f.xy \quad (2)$$

Onde  $Y$  é a resposta analítica,  $x$  e  $y$  são os fatores e  $a, b, c, d, e, f$  são os parâmetros estatísticos. Assim sendo, inicialmente foi avaliado o modelo linear dado por:

$$Abs. = 0,21 + 0,017(pH) - 5,80(CT) + 0,64(pH)(CT) \quad (3)$$

O método mais usado para avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é a Análise de Variância (ANOVA).

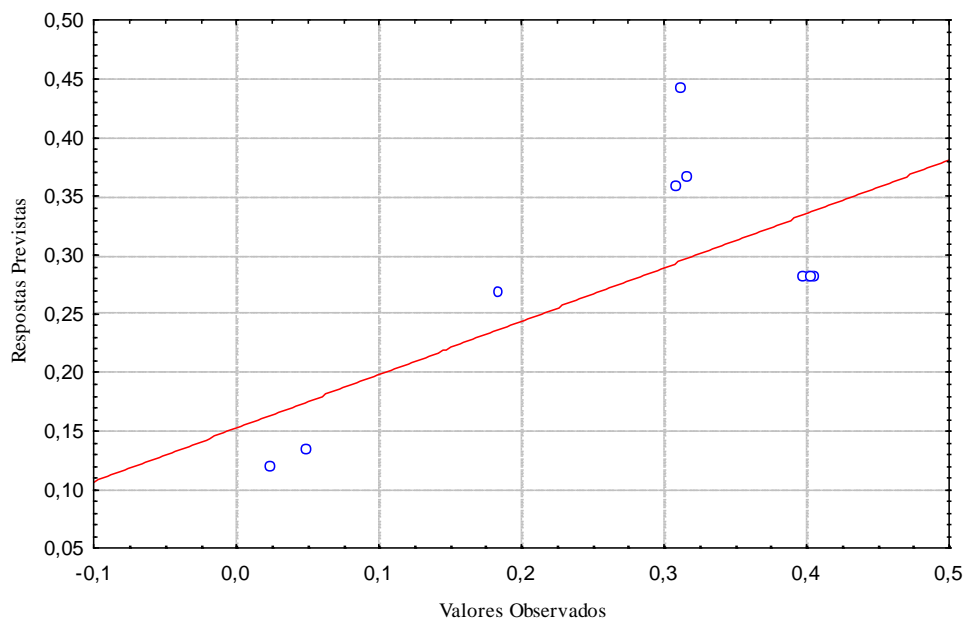
**Tabela 8-** Análise de variância para ajuste do modelo linear aos dados da Tabela 7.

Fator	Soma Quadrática (SQ)	Grau de Liberdade (gl)	Media Quadrática (MQ)	F <sub>calculado</sub>	Valor de $p$
pH (L)	0,078247	1	0,078247	6904,125	0,000004
CT (L)	0,005112	1	0,005112	451,081	0,000228
pH.CT	0,004032	1	0,004032	355,787	0,000325
Falta de ajuste (faj)	0,104018	3	0,034673	3059,343	0,000010
Erro puro (ep)	0,00034	3	0,00011		
Total	0,191443	9			

% de variação explicada pela regressão: 45,649 % máxima de variação explicada: 18,473%.

A significância estatística do ajuste do modelo é avaliada através da razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  e se esta segue uma distribuição F. Assim, se a razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep} > F_{tabela}$  tem-se evidência de falta de ajuste.

A Tabela 8 mostra a análise de variância para o ajuste do modelo linear aos dados da Tabela 7. Pela análise da tabela nota-se que a razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  é 3059,43, consideravelmente maior que o valor de  $F_{3,3}$  tabelado de 9,28 (ao nível de 95%), indicando que o modelo linear apresenta falta de ajuste (com nível de significância de 95%). Adicionalmente, o reduzido valor do coeficiente de regressão de 45,649 % corrobora com a falta de ajuste do modelo. Graficamente (Figura 12) pode-se constatar que os dados modelados de acordo com o modelo linear são significativamente



diferentes daqueles obtidos experimentalmente.

**Figura 12-** Correlação entre as respostas previstas pelo modelo linear e os valores observados experimentalmente.

A equação 4 representa a avaliação dos resultados da Tabela 7 segundo o modelo quadrático.

$$Abs. = -3,93 + 0,95(pH) - 0,059(pH)^2 + 4,59(CT) - 51,90(CT)^2 + 0,64(pH)(CT) \quad (4)$$

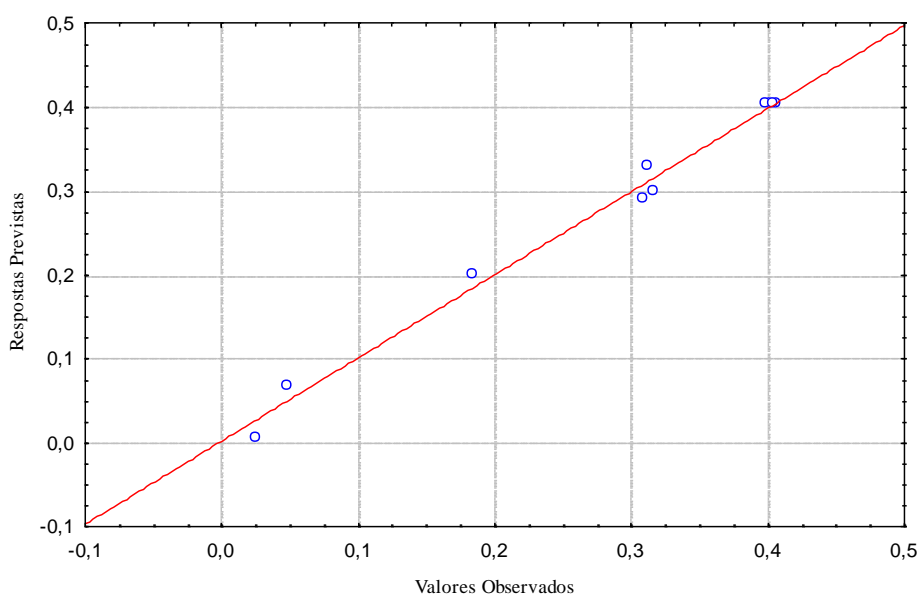
Pela análise de variância do modelo quadrático apresentada na Tabela 9, verifica-se que a razão de variâncias  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  é 162,132 e inferior àquele valor obtido para o modelo linear (3059,43). Apesar da razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  de 162,132 ser maior que o valor de  $F_{1,3}$  de 10,13 (ao nível de 95%) o modelo quadrático mostra-se superior ao modelo linear, uma vez que o valor do coeficiente de regressão é bastante

elevado (99,02%). A Figura 13 apresenta o ajuste do modelo quadrático aos dados da Tabela 7.

**Tabela 9-** Análise de variância para ajuste do modelo quadrático aos dados da Tabela 7.

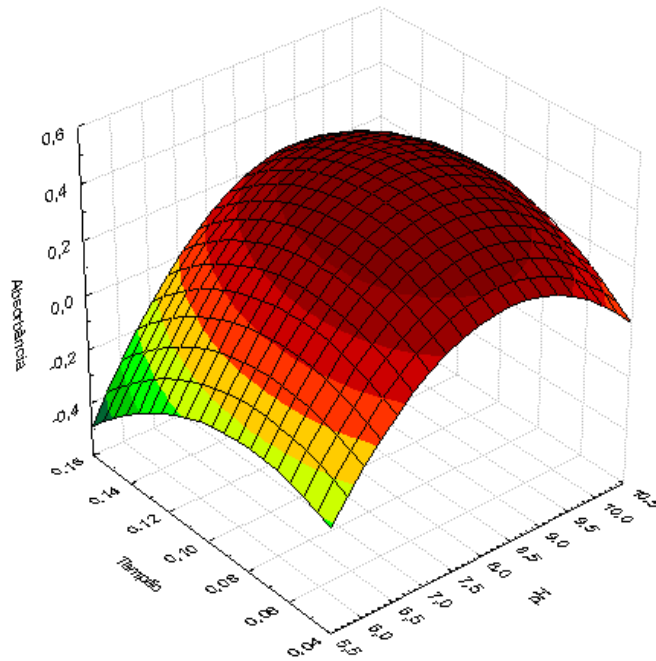
Fator	Soma Quadrática (SQ)	Grau de Liberdade (gl)	Media Quadrática (MQ)	F <sub>calculado</sub>	Valor de p
pH (L)	0,078247	1	0,078247	6904,125	0,000004
pH (Q)	0,073008	1	0,073008	6441,882	0,000004
CT (L)	0,005112	1	0,005112	451,081	0,000228
CT (Q)	0,039905	1	0,039905	3521,059	0,000011
pH.CT	0,004032	1	0,004032	355,787	0,000325
Falta de ajuste (faj)	0,001837	1	0,001837	162,132	0,001045
Erro puro (ep)	0,000034	3	0,000011		
Total	0,191443	9			

% de variação explicada pela regressão: 99,02 % máxima de variação explicada: 98,7%



**Figura 13-** Correlação entre as respostas previstas pelo modelo quadrático e os valores observados experimentalmente.

Mediante ao ajuste mais adequado do modelo quadrático aos resultados experimentais, empregou-se equação 4 na construção da superfície de resposta (Figura 14).



**Figura 14-** Superfície de resposta relacionando a concentração do tampão (CT) em mol L<sup>-1</sup> com o pH e a resposta analítica.

Com o intuito de verificar se a superfície em questão apresenta pontos ótimos aplicou-se à equação 4 o critério de Lagrange. Este é baseado no cálculo do determinante de Hessian. Para uma função quadrática de dois fatores, A e B, e Y resposta analítica têm-se:

$$H(A, B) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 Y}{\partial A^2} & \frac{\partial^2 Y}{\partial A \partial B} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial A \partial B} & \frac{\partial^2 Y}{\partial B^2} \end{vmatrix} \quad (5)$$

O ponto ótimo,  $(A, B) = (A_0, B_0)$ , é de máximo se  $H(A_0, B_0) > 0$  e  $(\partial^2 Y / \partial A^2)(A_0, B_0) < 0$  e é de mínimo se  $H(A_0, B_0) > 0$ , mas  $(\partial^2 Y / \partial A^2)(A_0, B_0) > 0$ . O ponto de sela existe se  $H(A_0, B_0) < 0$ . As coordenadas do ponto crítico são encontradas resolvendo-se os seguintes sistemas de equações:  $\partial Y / \partial A = 0$  e  $\partial Y / \partial B = 0$  (BEZERRA, 2003).

O critério de Lagrange revelou que a superfície de resposta da Figura 14 possui pontos de máximo, uma vez que foram encontrados valores de  $H(pH, CT) > 0$  e  $(\partial^2 \text{Abs} / \partial pH^2) < 0$  nas equações 6 e 7.

$$H(pH, CT) = \left( \frac{\partial^2 \text{Abs.}}{\partial pH^2} \right) \left( \frac{\partial^2 \text{Abs.}}{\partial CT^2} \right) - \left( \frac{\partial^2 \text{Abs.}}{\partial pH \partial CT} \right)^2 = -11,83 \quad (6)$$

$$\left( \frac{\partial^2 \text{Abs.}}{\partial pH^2} \right) = -0,118 \quad (7)$$

Os pontos de máximo indicados pelo critério de Lagrange foram encontrados resolvendo-se as equações 8 e 9 em função da pH e CT, respectivamente.

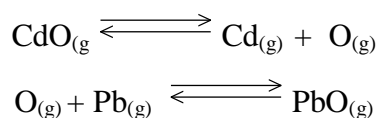
$$\frac{\partial \text{Abs.}}{\partial pH} = 0,95 - 0,118pH + 0,64CT = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial \text{Abs.}}{\partial CT} = 4,59 - 103,80CT + 0,64pH = 0 \quad (9)$$

Assim, os máximos foram calculados como sendo a concentração do tampão (CT) de  $0,09 \text{ mol L}^{-1}$  e o pH de 8,64.

### 5.3 Estudo de interferentes

Foi avaliado o efeito de alguns íons presentes comumente em amostras reais que possam provocar interferências na adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  no material em estudo. Para isto, foram preparadas soluções binárias contendo cádmio na concentração de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  e os possíveis interferentes  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  nas seguintes proporções 1:1; 1:10 e 1:100 (analito:interferente) (m/m). As absorvâncias obtidas foram comparadas às absorvâncias fornecidas pelas soluções contendo apenas o íon cádmio. A interferência foi considerada significativa quando a diferença entre as absorvâncias medidas foi de  $\pm 10\%$  (TARLEY et al, 2006). Nenhum dos possíveis íons interferentes analisados interferiu na absorção do íon cádmio pelo material adsorvente, com exceção do chumbo que apresentou interferência positiva quando utilizado numa concentração 100 vezes maior que os íons cádmio. Isto se deve ao fato de que o chumbo apresenta uma alta afinidade pelos átomos de oxigênio presente na chama do FAAS e, como consequência, conforme os equilíbrios abaixo mostrados promovem maior atomização do elemento cádmio na chama:



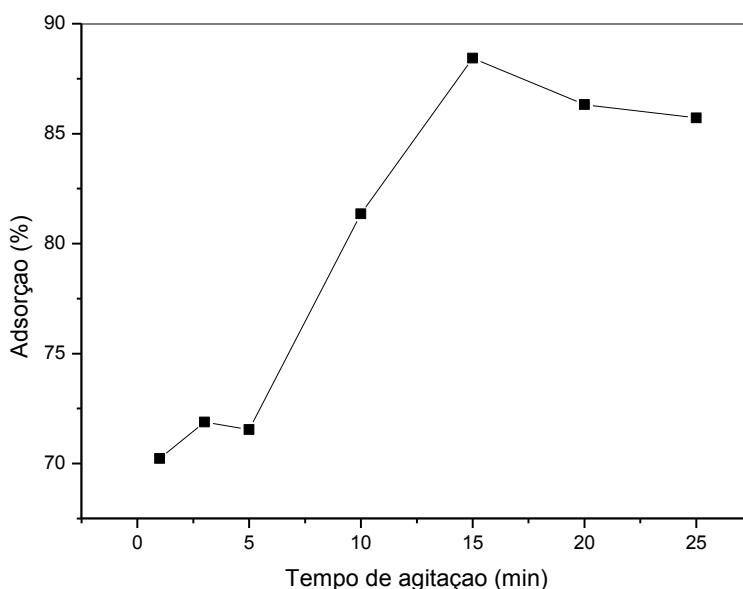
A Tabela 10 apresenta os percentuais de recuperação do sinal analítico, quando os íons cádmio são concentrados na presença de possíveis interferentes.

**Tabela 10-** Estudo de interferentes

Interferentes	Proporção (m/m)		
	1:1	1:10	1:100
% de recuperação			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	104,8	106,1	109,4
Cu <sup>2+</sup>	103,6	104,5	106,9
Zn <sup>2+</sup>	99,4	104,3	108,5
Ni <sup>2+</sup>	102,0	107,7	108,9
Pb <sup>2+</sup>	101,6	106,1	<b>115,0</b>

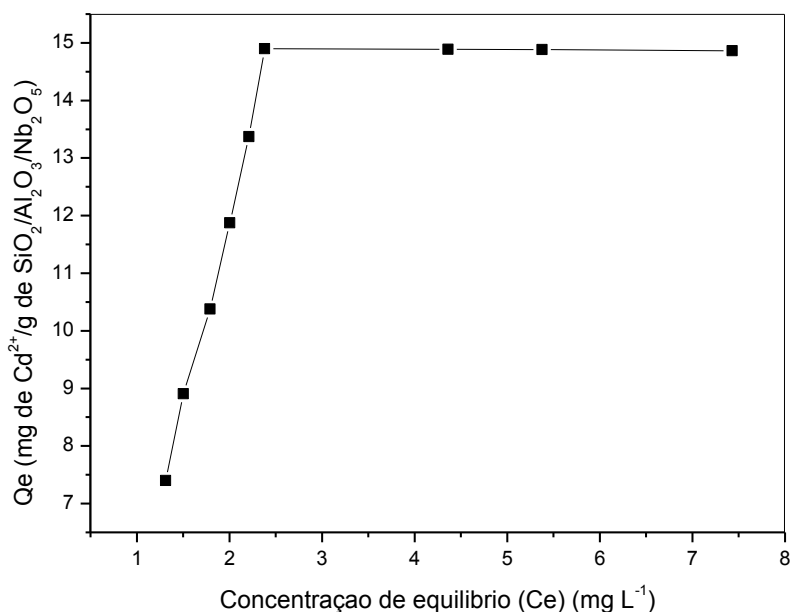
#### 5.4 Isoterma de adsorção

Para realizar a construção da isoterma de adsorção, faz-se necessário determinar previamente o tempo de equilíbrio dos íons Cd<sup>2+</sup> entre a fase sólida e a fase líquida. Para tanto, 80 mg do adsorvente foram agitadas em tempos diferentes com 25 mL de solução de Cd<sup>2+</sup> na concentração de 5,0 mg L<sup>-1</sup>. De acordo com a Figura 15, o tempo de equilíbrio foi de 15 min, sendo este valor empregado na construção das isotermas.



**Figura 15-** Efeito do tempo de agitação para adsorção de Cd<sup>2+</sup> em SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

A isoterma de adsorção visa avaliar a capacidade adsortiva de analito por grama de material adsorvente em estudo. A Figura 16 apresenta o desempenho da adsorção de íons cádmio pelo  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  que relaciona a concentração de equilíbrio de cádmio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) (Ce) com a quantidade de  $\text{Cd}^{2+}$  adsorvido por grama do adsorvente ( $\text{mg de Cd}^{2+}/\text{g de SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) (Qe).



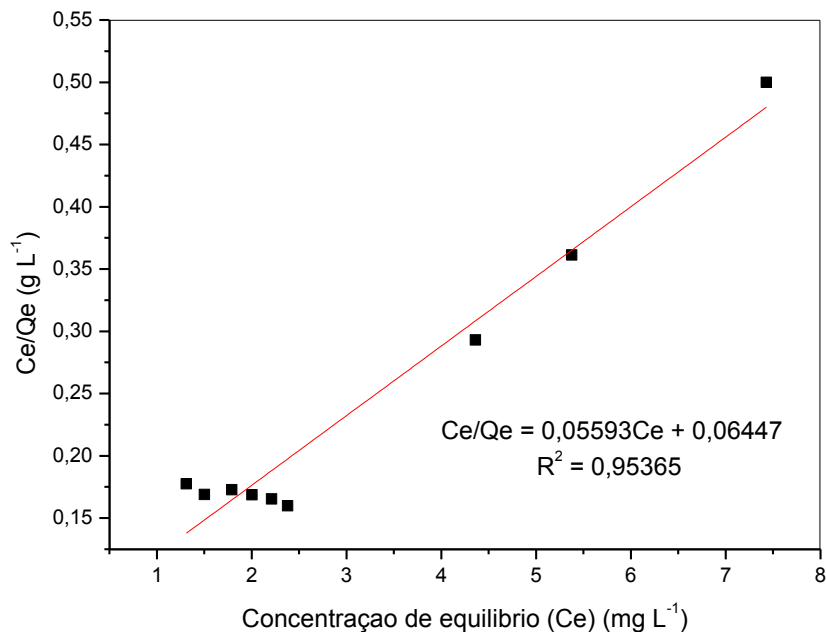
**Figura 16-** Isoterma de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  em  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$

Segundo a classificação de Giles et al. (1974) a isoterma de adsorção de cádmio em  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  é do tipo L (Langmuir) e subgrupo 2, ou seja, retrata que após a saturação da superfície, o adsorbato possui mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas, corroborando com o platô de saturação obtido.

A fim de determinar a quantidade máxima de  $\text{Cd}^{2+}$  adsorvido por unidade de área de superfície da  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  avaliou-se o ajuste dos modelos de isoterma de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais da isoterma.

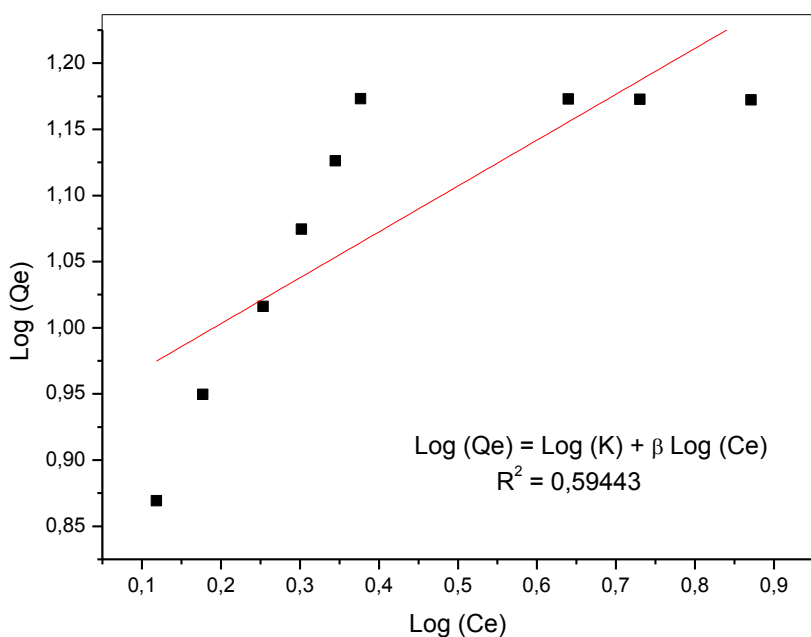
A equação de Langmuir é dada por:  $Q_e = (K \cdot M \cdot C_e) / (1 + K \cdot C_e)$  e a equação linearizada é representada por:  $C_e/Q_e = C_e/M + 1/(KM)$ , onde  $Q_e$  é a quantidade adsorvida de adsorbato ( $\text{Cd}^{2+}$ ) no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $M$  é a constante de Langmuir que fornece a capacidade de adsorção teórica na monocamada ( $\text{L g}^{-1}$ ) e  $K$  é uma constante relacionada com a energia de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ ). O cálculo da capacidade máxima de adsorção (CMA) é obtido tomando o inverso do coeficiente angular da relação linear de Langmuir ( $1/0,05593$ ),

sendo este valor de  $17,88 \text{ mg g}^{-1}$ , conforme mostrado na Figura 17. A classificação da isoterma de Langmuir é reforçada quando calcula-se o parâmetro de equilíbrio,  $R_L$  de 0,06, bem como pelo coeficiente de determinação satisfatório de 0,953 em relação à isoterma de Freundlich (0,59443) conforme apresentada na Figura 18.



**Figura 17-** Isoterma de Langmuir na adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  por  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

A isoterma de Freundlich é dada por:  $\log(Q_e) = \log(K) + \beta \log(C_e)$  ou  $Q_e = K \cdot C_e^{1/n}$ . Os dados experimentais aplicados à isoterma de Freundlich são apresentados na Figura 18. Conforme verificado pelo baixo coeficiente de determinação, claramente este modelo não representa o comportamento adsorptivo dos íons cádmio na sílica modificada, indicando, sobretudo que o material adsorvente não possui sítios adsorptivos dispostos em multicamadas.



**Figura 18-** Isoterma de Freundlich na adsorção de Cd<sup>2+</sup> por SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

A Tabela 11 apresenta alguns trabalhos publicados onde foi avaliada a capacidade adsortiva de íons cádmio empregando tipos diferentes de adsorventes.

**Tabela 11-** Capacidade máxima adsortiva para cádmio de alguns adsorventes

Materiais Adsorventes	Capacidade Máxima Adsorvida (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Carvão ativado	7,69	(MOHAN, RAO, KARTHIKEYAN, 2002)
Amberlite XAD-2010	6,00	(DURÁN et al, 2007)
Cinzas de carvão	18,98	(PAPANDREOU, STOURNARAS, PANIAS, 2007)
Resina D301 modificada com MnO <sub>2</sub>	21,45	(DONG et al., 2010)
Sílica modificada com TiO <sub>2</sub>	2,93	(LIU, LIANG, GUO, 2005)
Sílica modificada com alumina e óxido de nióbio (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	17,88	Este trabalho

\*MAC: 2-metacrilamidocisteína

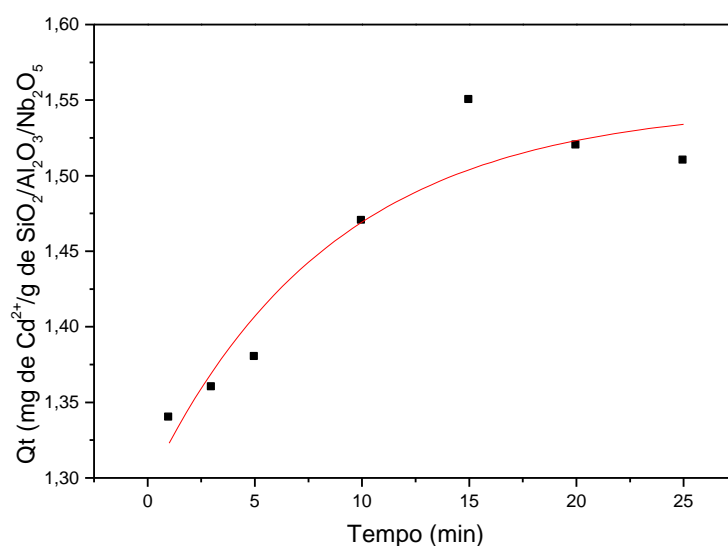
## 5.5 Cinética de adsorção

O estudo cinético de adsorção é particularmente útil para avaliar se o fenômeno de adsorção ocorre em apenas um ou diferentes tipos de sítios do adsorvente. Estes estudos foram conduzidos agitando-se 80 mg do adsorvente em tempos diferentes com 25 mL de solução de  $\text{Cd}^{2+}$  na concentração de  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Na Tabela 12 estão reunidos os tempos estudados e os correspondentes valores de  $Q_t$  (quantidade de cádmio adsorvido no material para cada tempo de agitação).

**Tabela 12-** Valores de  $Q_t$  ( $\text{mg Cd}^{2+}/\text{g}$  de adsorvente) para diferentes tempos de agitação

Tempo de agitação (min)	$Q_t$ ( $\text{mg de Cd}^{2+}/\text{g}$ de adsorvente em função do tempo)
1	1,34
3	1,36
5	1,38
10	1,47
15	1,55
20	1,52
25	1,51

Para avaliar os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, na extrapolação do gráfico tempo de agitação versus  $Q_t$  (valor de  $Q_e$  em função do tempo de agitação) conforme Figura 19, o platô remete o valor de  $Q_e$  sob condições de equilíbrio, sendo este o valor do  $Q_{e \text{ experimental}}$ . Após aplicar os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, por meio dos coeficientes de correlação, verifica-se qual o modelo cinético que melhor se ajusta ao experimento.



**Figura 19.** Otimização do tempo de agitação

A fim de avaliar a adsorção de um adsorvato em um adsorvente, alguns parâmetros cinéticos podem ser empregados que incluem modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo – segunda ordem.

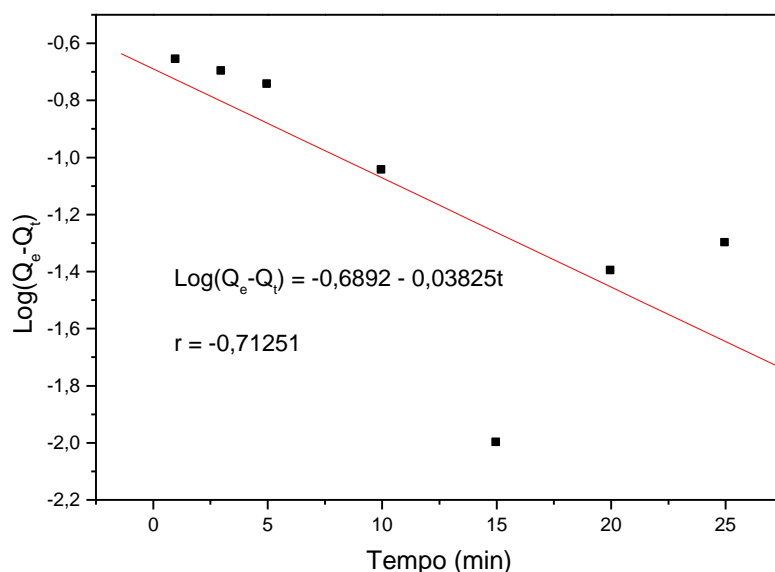
#### 5.5.1 Modelo pseudo-primeira ordem

Conforme apresentado no item 4.7.1.1, o modelo de pseudo-primeira ordem é o modelo mais simples de Lagergren (KALAVATHY et al., 2005; DAHIYA et al., 2008) e é determinado pela equação na forma linear:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1/2,303).t,$$

Onde:  $k_1$  a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}$ ),  $Q_e$  e  $Q_t$  representam a quantidade adsorvida de  $\text{Cd}^{2+}$  (mg) por grama de adsorvente, no equilíbrio em um instante de tempo  $t$ , respectivamente. A representação gráfica de  $\log (Q_e - Q_t)$  em função de  $t$  é uma reta com interseção igual à  $\log Q_e$  e inclinação igual a  $-K_1/2,303$  (AZIZIAN, 2004).

A Figura 20 mostra o gráfico do modelo de pseudo-primeira ordem do adsorvente  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



**Figura 20-** Modelo de pseudo-primeira ordem do adsorvente SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

De acordo com a Figura 20, constata-se pelo baixo coeficiente de correlação ( $r = -0,71251$ ) que o modelo não se ajusta aos dados experimentais cinéticos. Adicionalmente, tal resultado era esperado, tendo em vista que o modelo de pseudo-primeira ordem é característico de adsorventes que possuem apenas um tipo sítio ativo (KALAVATHY et al., 2005), o que não condiz com o adsorvente SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, uma vez que este último apresenta dois sítios ativos (Al e Nb).

### 5.5.2 Modelo pseudo-segunda ordem

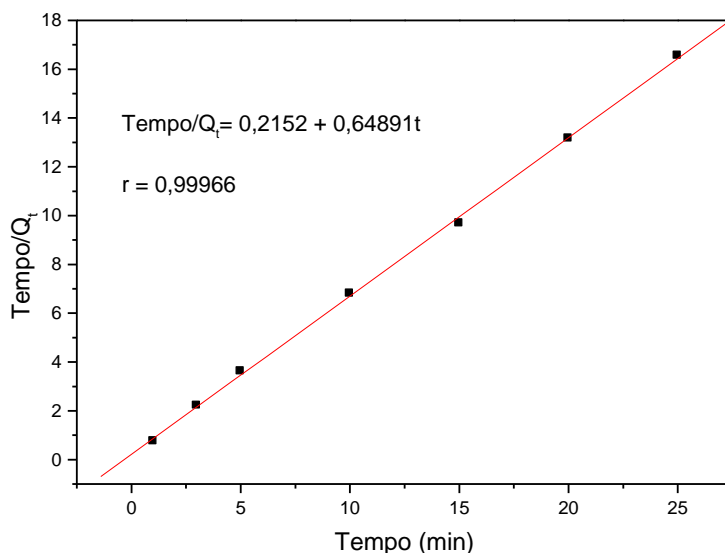
Conforme mencionado no item 4.7.1.2, matematicamente, a equação que descreve este modelo é dada por:

$$(t/Q_t) = [(1/K_2 \cdot Q_e^2) + (1/Q_e) \cdot t]$$

Onde:  $Q_e$  e  $Q_t$  = mg do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio e em um tempo qualquer, respectivamente e  $K_2$  = constante de velocidade do modelo pseudo-segunda ordem [(g/mg min)] (KALAVATHY et al., 2005).

Graficamente, a partir de uma curva  $t/Q_t$  versus  $t$ , é possível obter  $1/K_2 Q_e^2$  pelo valor da interseção e  $1/Q_e$  pelo coeficiente angular da mesma. Isto é, a quantidade em mg do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $Q_e$ ) pode ser deduzida a

partir do coeficiente angular e a constante  $K_2$  pelo coeficiente linear. A Figura 21 mostra o gráfico do modelo de pseudo-segunda ordem do adsorvente  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



**Figura 21-** Modelo de pseudo-segunda ordem do adsorvente  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$

De acordo com a Figura 21 e com os valores apresentados na Tabela 13, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é que melhor se ajusta aos resultados obtidos, pois fornece um maior coeficiente de correlação ( $r = 0,999$ ), refletindo na quantidade soluto adsorvido por grama de adsorvente ( $1,54 \text{ mg g}^{-1}$ ), bastante similar ao valor experimental de  $1,55 \text{ mg/g}$  (ver Tabela 12). Tais resultados são um tanto quanto esperados, pois o modelo cinético de pseudo-segunda ordem comumente se ajusta aos dados de adsorção de materiais que possuem dois sítios ativos (HO, MCKAY, 1998, GHODBANE et al., 2008, KALAVATHY et al., 2005), como é o caso do adsorvente  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Na Tabela 13 estão reunidos os parâmetros determinados pelos modelos cinéticos.

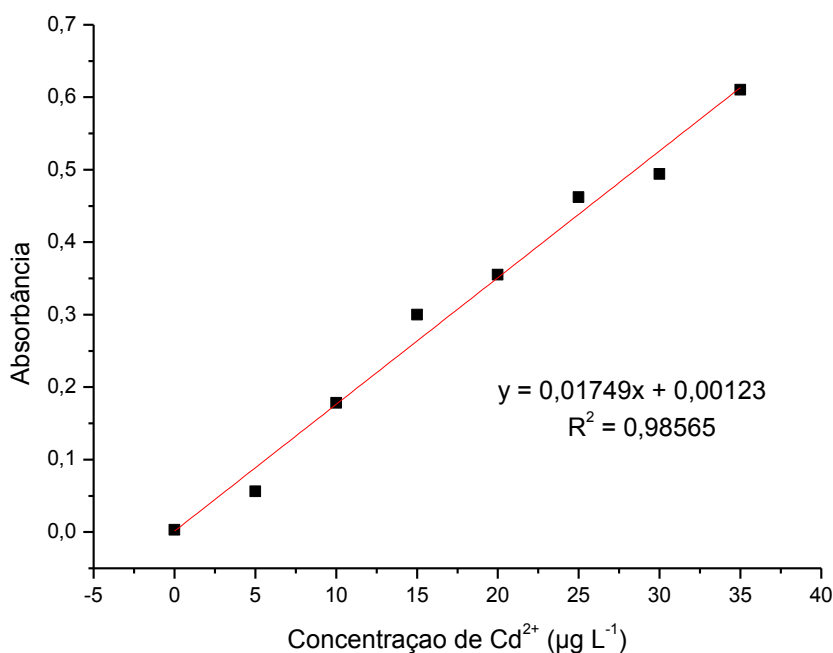
**Tabela 13-** Valores da capacidade máxima adsortiva para os modelos cinéticos. Valor experimental de  $Q_e$  é de  $1,55 \text{ mg g}^{-1}$

Modelo cinético	K	$Q_e$ teórico ( $\text{mg g}^{-1}$ )	R
Pseudo 1ª ordem	0,08808	0,2045	-0,7125
Pseudo 2ª ordem	1,95	1,54	0,9996

## 5.6 Parâmetros de eficiência do sistema de pré-concentração on-line para determinação de cádmio

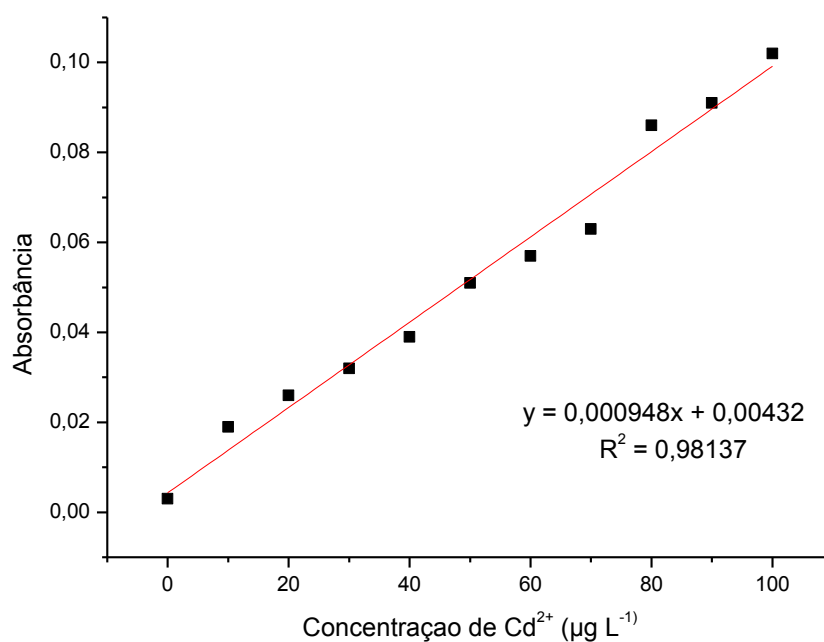
Para avaliar o desempenho analítico do método de pré-concentração do cádmio em  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , foram investigadas as seguintes figuras de mérito: curva analítica, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), enquanto que o desempenho do sistema de pré-concentração foi investigado baseado no fator de enriquecimento ou fator de pré-concentração ( $F_{PC}$ ); índice de consumo (IC); frequência de amostragem (FA) e eficiência de concentração (EC) (BEZERRA, 2003).

A primeira figura de mérito determinada para avaliar o desempenho analítico foi a curva analítica com e sem pré-concentração. A equação da curva analítica com pré-concentração das soluções de cádmio, realizada durante 4 min e 14 s de pré-concentração foi:  $\text{Abs} = 0,01749 [\text{Cd (II)} (\mu\text{g L}^{-1})] + 0,00123$  com valor de  $R^2 = 0,98565$ , conforme demonstrado na Figura 22.



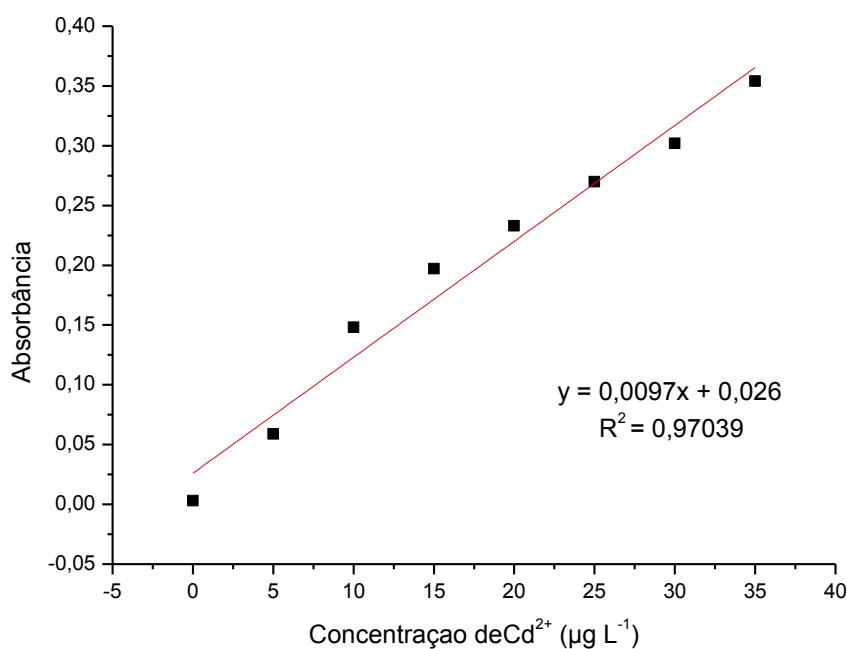
**Figura 22-** Curva analítica com a etapa de pré-concentração do adsorvente  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$

A equação da curva analítica realizada sem a etapa de pré-concentração foi:  $\text{Abs} = 0,000948 [\text{Cd}^{2+}] + 0,00432$  com valor de  $R^2 = 0,98137$ , conforme demonstrado na Figura 23.



**Figura 23-** Curva analítica sem a etapa de pré-concentração do adsorvente SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Com intuito de avaliar o efeito da modificação dupla da sílica com os óxidos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, foi construída uma curva analítica efetuando a pré-concentração com sílica modificada apenas com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Ao comparar as Figuras 22 e 24, percebe-se que a sílica duplamente modificada com o óxido de alumínio e óxido de nióbio (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) possui maior sinal analítico em relação à sílica modificada apenas com o óxido de nióbio. Isto se deve ao fato da sílica duplamente modificada possuir maior disponibilidade de sítios ativos dispersos homogeneamente na matriz de sílica. Consequentemente, ocorre uma maior capacidade adsortiva para íons cádmio aumentando o sinal analítico.



**Figura 24-** Curva analítica com a etapa de pré-concentração do adsorvente SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Após a construção das curvas analíticas, foram determinados os limites de detecção e quantificação. O limite de detecção (LD) que expressa a quantidade mínima de analito detectável estatisticamente sem precisão e exatidão. Para a determinação de tal figura, fez-se a 10 leituras do branco.

$$LD = 3 \times \frac{\text{std do branco}}{m}$$

$$LD = 0,19 \mu\text{g L}^{-1}$$

onde:

m = coeficiente angular da curva analítica com pré-concentração;

std = desvio padrão absoluto.

Matematicamente, segundo a IUPAC (*International Union Pure and Applied Chemistry*) (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987), para o cálculo do limite de quantificação (LQ) que expressa a quantidade mínima de analito que o método consegue quantificar confiavelmente, empregou-se a seguinte equação.

$$LQ = 10 \times \frac{\text{std do branco}}{m}$$

$$LQ = 0,65 \mu\text{g L}^{-1}$$

Para avaliar o desempenho do sistema de pré-concentração, a primeira figura de mérito determinada foi o fator de enriquecimento ou fator de pré-concentração ( $F_{PC}$ ). Este parâmetro expressa o ganho em termos de sensibilidade que o método adquire ao incluir a etapa de pré-concentração. Para o cálculo, é feita a divisão dos coeficientes angulares das curvas analíticas com e sem pré-concentração (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987):

$$F_{PC} = \frac{\text{coeficiente angular da curva analítica COM pré-concentração (b com PC)}}{\text{coeficiente angular da curva analítica SEM pré-concentração (b sem PC)}}$$

Assim, o  $F_{PC}$  obtido para o método foi de 18,44 vezes.

A próxima figura de mérito avaliada foi o índice de consumo (IC) que representa o consumo de amostra (volume em mL) necessário para obtenção de um fator de pré-concentração. Para esse cálculo, considera-se o volume de pré-concentração deste trabalho de 20,0 mL. O valor de IC foi de 1,08 mL (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987).

$$IC = \frac{\text{volume consumido de amostra (em mL)}}{\text{fator de pré-concentração}}$$

A frequência analítica (FA) do método, representada pelo número de medidas obtidas a cada hora foi cerca de 14 leituras  $h^{-1}$ . O tempo gasto para pré-concentrar uma amostra foi de 4 min e 14 s e o tempo de eluição de 10s.

A eficiência de concentração (EC) permite avaliar o desempenho do sistema de pré-concentração com maior confiabilidade, pois considera o tempo gasto na etapa de amostragem do sistema em estudo. Em outras palavras, a EC equivale ao  $F_{PC}$  obtido durante 1 minuto de pré-concentração. Desta forma, considerando que o  $F_{PC}$  de 18,44 é obtido durante 4 min e 14 s de pré-concentração, em 1 min, temos uma EC de  $4,33 \text{ min}^{-1}$  (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987).

Levando em consideração as figuras de mérito determinadas para o sistema de pré-concentração para a determinação de cádmio, observa-se que o presente método mostra-se vantajoso quando comparado a outros métodos publicados na literatura conforme mostrado na Tabela 14.

**Tabela 14-** Comparação de diferentes métodos de pré-concentração em fase sólida com determinação por espectrometria atômica para determinação de cádmio por FAAS.

Adsorvente	Modalidade de PC	Eluente	VP (mL)	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Ref <sup>a</sup>
Sílica gel	Off-line	HCl	1000	0,65	(XIE et al., 2008)
Amberlite XAD-2010	Off-line	HNO <sub>3</sub>	5,0	0,08	(DÚRAN et al., 2007)
Amberlite XAD-complexada com 8-hidroxiquinolina	Off-line	HNO <sub>3</sub>	10,0	0,3	(DÚRAN, ELCI, 2007)
Amberlite XAD-4	On-line	HCl	21,0	0,8	(LEMOS et al., 2008)
Vermicomposto	On-line	HNO <sub>3</sub>	10,0	1,7	(BIANCHIN et al., 2008)
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	On-line	HCl	20,0	0,19	Este trabalho

VP = volume de pré-concentração; LD = limite de detecção; Ref<sup>a</sup> = referência. PC = pré-concentração

### 5.7 Exatidão do método e aplicação em amostras de água e amostra de material certificado de referência

A exatidão do método foi avaliada por meio de testes de adição e recuperação em amostras de água de torneira e mineral, bem como pela análise de material certificado de referência (TORT-2 Lobster Hepatopancreas). Testes de adição e recuperação foram realizados nas amostras de água com concentrações conhecidas de  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$  do analito com posterior ajuste do pH (8,64) em meio tamponado (Tris-HCl  $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ ). As amostras de água de torneira foram coletadas no próprio laboratório da Unifal-MG enquanto que a amostra de água mineral foi adquirida em supermercado. Já a amostra do material certificado de referência foi submetida a um processo de digestão por microondas conforme descrito no item 4.3.

Baseado nas porcentagens de recuperação que variam de 99,6 – 104,3 (Tabela 15) comprova-se a exatidão do método para amostras de água. Ademais, o valor certificado de cádmio no material certificado de referência TORT-2 (Lobster

Hepatopâncreas) de  $26,7 \pm 0,6 \text{ mg Kg}^{-1}$  é considerado estatisticamente igual ao teor de cádmio encontrado pelo método ( $25,1 \pm 0,2 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) a nível de 95% de confiança (Teste-t), confirmando a exatidão do método também para amostras biológicas desta natureza submetidas à digestão ácida.

**Tabela 15-** Aplicação do método proposto para determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  em amostras de água.

Amostra	Concentração de cádmio adicionada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Concentração de cádmio encontrada * ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação (%)
Água de torneira	0	< LD	-
	5	$4,98 \pm 0,15$	99,6
	15	$15,64 \pm 0,24$	104,3
	25	$25,80 \pm 0,15$	103,2
Água mineral	0	< LD	-
	5	$5,02 \pm 0,21$	100,4
	15	$14,94 \pm 0,39$	99,6
	25	$24,65 \pm 0,24$	98,6

\* Resultados são expressos em valores médios  $\pm$  desvio padrão baseados em determinações feitas em triplicatas.

## 6. CONCLUSÕES

Este trabalho de dissertação relatou o emprego de sílica modificada duplamente pelos óxidos de alumínio e de nióbio ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) sintetizado pelo processo sol-gel como adsorvente para íons cádmio em sistemas de pré-concentração on-line, bem como sua caracterização físico-química por técnicas que incluem microscopia eletrônica de varredura, fluorescência de raios-X, espectroscopia de infravermelho e determinação de área superficial. Este novo adsorvente apresentou características desejáveis que incluem dispersão homogênea dos óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , satisfatória capacidade adsortiva para íons cádmio, além de conferir maior estabilidade química à sílica. Por meio da comparação do adsorvente  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  com  $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  constatou-se que a dupla modificação da sílica confere melhor desempenho do material em propostas analíticas de pré-concentração. Ressalta-se, ainda, o baixo limite de detecção obtido para o método ( $\text{LD} = 0,19 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e simplicidade, tendo em vista que um sistema de linha única foi empregado com ausência de agentes complexantes e solventes no

sistema em fluxo. Adicionalmente, o material se mostrou altamente estável do ponto de vista químico, pois durante todo o estudo realizado, apenas uma minicoluna foi utilizada sem perdas de capacidade adsorptiva.

Por fim, os resultados obtidos neste trabalho mostram que estudos envolvendo sílica porosa modificada duplamente com óxidos metálicos são promissores visando o desenvolvimento de novos métodos de pré-concentração de cátions metálicos e, sobretudo de ânions.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFAYA, A. A. S., GUSHIKEM, Y. Silsesquioxane 3-*n*-Propylpyridinium chloride: a new polymer for the potentiometric analysis of Cr (VI) in electroplating and leather industry wastes. **Journal Colloid Interface Science**, v. 18, n. 3, p. 572-576, 1999.

ALMEIDA, H., C., DA SILVEIRA, C., B., ERNANI., P., R., CAMPOS, M., L., ALMEIDA, L. Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (DREGS). **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1669-1672, 2007.

AMAI, R., S., RIBEIROS, J., S., SEGATELLI, M., G., YOSHIDA, I., V., P., LUCCAS, P., O., TARLEY, C., R., T. Assessment of nanocomposite alumina supported on multi-wall carbon nanotubes as sorbent for on-line nickel preconcentration in water samples. **Separation and Purification Technology**, v. 58, p. 122–128, 2007.

AMUDA, O. S., GIWA, A. A., BELLO, I. A Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon, **Biochemical Engineering Journal**, v. 36, p. 174-181, 2007.

ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. Recommendation for definition, estimation and use of the detection limit. **Analyst**, v. 112, p. 199-204, 1987.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (BRASIL). **Consulta Pública nº 89, de 13 de dezembro de 2004**. Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B8998-1-0%5D.PDF>. Acesso em : 23 nov. 2009.

ARGUELLO, J., LEIDENS, V. L., MAGOSSO, H. A., RAMOS, R. R., GUSHIKEM, Y. On the pH dependence of electroactivity of poly (methylene blue) films. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 1766-1771, 2010.

ANTHEMIDIS, A. N., IOANNOU, Kallirroy-Ioanna G. Recent developments in homogeneous and dispersive liquid–liquid extraction for inorganic elements determination. A review. **Talanta**, v. 80, p. 413-421, 2009.

ARONE, A., MARENNA, E., CALIFANO, V., FANELLI, E., PERNICE, P., TRIFUOGGI, M., VERGARA, A. Sol-gel synthesis and structural characterization of niobium-silicon mixed-oxide nanocomposites. **Journal Sol-Gel Science Technology**, v. 43, p. 193-204, 2007.

ASPART, A. ANTOINE, C. Z. Study of the chemical behavior of hydrofluoric, nitric and sulfuric acids mixtures applied to niobium polishing. **Applied Surface Science**, v. 227, p. 17-29, 2004.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption; theoretical analysis. **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 276, p. 47-52, 2004.

BARBOSA, A., F., SEGATELLI, M., G., PEREIRA, A., C., SANTOS, A., de S., KUBOTA, L., T., LUCCAS, P., O., TARLEY, C., R., T. Solid-phase extraction system for Pb (II) ions enrichment based on multiwall carbon nanotubes coupled on-line to flame atomic absorption spectrometry, **Talanta**, v. 71, p. 1512-1519, 2007.

BEZERRA, M., A. **Aplicação de matriz de Doehlert na otimização de um sistema de pré-concentração em linha para determinação de cobre usando Espectrometria de absorção atômica com chama**. 2003. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2003.

BIANCHIN, J., N., MARTENDAL, E., MIORA, R., ALVES, V., N., ARAÚJO, C., S., T., COELHO, N., M., M., CARASEK, E. Development of a flow system for the determination of cadmium in fuel alcohol using vermicompost as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 78, p. 333-336, 2008.

BIRLIK, E., ERSOZ, A., DENIZLI, A., SAY, R. Preconcentration of copper using double-imprinted polymer via solid phase extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 565, p. 145–151, 2006.

BISCARO, P., A., MENGÁRIO, A., A., TONELLO, P., S., CALDORIN, F. Pré-concentração de cádmio com *saccharomyces cerevisiae* e determinação em águas fluviais usando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 323-326, 2007.

BUDZIAK, D., SILVA, E. L. S., CARASEK, E. Determination of Trace Metals in Fuel Alcohol by FAAS Using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> as Sorbent Material in a Flow Injection On-Line Preconcentration System. **Analytical Letters**, v. 37, p. 1909-1924, 2004.

BURGUERA, J., L. **Flow injection atomic spectroscopy**. Ed. Marcel Dekker, Nova York, EUA, 1989.

**CÁDMIO**. Disponível em <http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e04800.html>. Acesso em 21 out. 2009.

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

CANEVARI, T. C., ARGUELLO, J., FRANCISCO, M., S. P., GUSHIKEM, Y. Cobalt phthalocyanine prepared in situ on a sol-gel derived SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> mixed oxide: Application in electrocatalytic oxidation of oxalic acid. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 609, p. 61, 2007.

CARASEK E., TONJES, J., W., E, SCHARF, M. Pré-concentração de chumbo e cádmio em um sistema de micro extração líquido-líquido e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 748-752, 2002.

CHAVES, A., R., QUEIROZ, M., E., C. Extração sortiva em barra de agitação para análise de fármacos em fluidos biológicos. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1814-1819, 2008.

CLAESSENS, H., A., STRATEN, M., A., V. Review on the chemical and thermal stability of stationary phases for reversed-phase liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1060, p. 23-41, 2004.

COCERO, M. J., MARTÍN, Á., MATTEA, F., VARONA, S. Encapsulation and coprecipitation processes with supercritical fluids: Fundamentals and applications. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, p. 546-555, 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (BRASIL). **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/conama/legiano.cfm?codlegitipo=3>. Acesso em: 17 nov. 2009.

CÓNSUL, J., M., D., BAIBICH, I., M., BENVENUTTI, E., V., THIELE, D. Evidências da formação de monocamada de óxido de alumínio sobre sílica, através de reações de enxerto. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 393-396, 2005.

DAMIÁN, P., Q., SÁNCHEZ, A., HIERRO, I., D., FAJARDO, M., SIERRA, I. Preconcentration of Zn(II) in water samples using a new hybrid SBA-15-based material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1449 – 1458, 20

DA SILVA, E. L., BULDZIAK, D., CARASEK, E. Determination of trace metals in fuel alcohol by FAAS using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> as sorbent material in a flow injection on-line preconcentration system. **Analytical Letters**, v. 37, p. 1909-1924, 2004.

DENIZLI, A., GARIPCAN, B., KARABAKAN, A., SAY, R., EMIR, S., PATIR, S. Metal-complexing ligand methacryloylamidocysteine containing polymer beads for Cd(II) removal. **Separation and Purification Technology**, v. 30, p. 3–10, 2003.

DIAZ-GARCIA, M. E., LAÍÑO. R.B. Molecular Imprinting in Sol-Gel Materials: Recent Developments and Applications. **Microchimica Acta**, v. 149, p. 19-36, 2005.

DOS SANTOS, W., N., L., COSTA, J., L., O., ARAÚJO, R., G., O., DE JESUS, D., S., COSTA, A., C., S. An on-line pre-concentration system for determination of cadmium in drinking water using FAAS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 1357–1361, 2006.

DONG, L., ZHU, Z., MA, H., QIU, Y., ZHAO, J. Simultaneous adsorption of lead and cadmium on MnO<sub>2</sub>-loaded resin. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, p. 225-229, 2010.

DÚRAN, C., SENTURK , H., B., GUNDOGDU , A., BULUT , V., N., ELCI, L., SOYLAK , M., TUFEKCI , M., UYGUR, Y. Determination of some trace metals in environmental samples by flame aas following solid phase extraction with amberlite XAD-2000 resin after complexing with 8-hydroxyquinoline. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 25, p. 196-202, 2007.

DURÁN, C., GUNDOGDU, A., BULUT, V., N., SOYLAK, M., ELCI, L., SENTÜRK, H., B., TÜFEKCI, M. Solid-phase extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 347–355, 2007.

EL-NAGGAR, I., M., ABOU-MESALAM, M., M. Novel inorganic ion exchange materials based on silicates; synthesis, structure and analytical applications of magnesio-silicate and magnesium aluminosilicate sorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 686–692, 2007.

ETIENNE, M., WALCARIUS, A. Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium. **Talanta**, v. 59, p. 1173 - 1188, 2003.

FACCHIN, I., PASQUINI, C. Extração líquido-líquido em sistemas de fluxo. **Química Nova**, v. 21, n.1, 1998.

FARIA, L., J., da S. **Avaliação de diferentes adsorventes na extração em fase sólida de pesticidas em água. Desenvolvimento e validação de metodologia.** 2004. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

FERREIRA, C. U., GUSHIKEM, Y., KUBOTA, L. T. Azul de metileno imobilizado na Celulose/TiO<sub>2</sub> E SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 208-212, 2006.

FERREIRA, S., L., C., DE ANDRADE, J., B., KORNA, M., das G., PEREIRA, M., de G., LEMOS, V., A., DOS SANTOS, W., N., L., RODRIGUES, F., de M., SOUZA, A., S., FERREIRA, H., S., DA SILVA, E., G., P. Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p. 358–367, 2007.

FILHO, A., L., De J. **Algodão modificado com complexantes como pré-concentrador de íons metálicos em amostras ambientais, para análise por fluorescência de raios-X.** 2003. Tese (Doutorado em Ciências - Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

FLORENTINO, A., O., SAEKI, M., J., CARTRAUD, P., MAGNOUX, P., GUISET, M. Caracterização e propriedades catalíticas da zeólita HZSM5 modificada com nióbio, CNRS 350, **Química Nova**, v. 20, n. 1, 1997.

FRANCISCO, M., S., P., GUSHIKEM, Y. Synthesis and characterization of SiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> systems prepared by the sol-gel method: structural stability studies. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 2552-2558, 2002.

FUJIWARA, S. T., PESSOA, C. A., GUSHIKEM, Y. Hexacyanoferrate ion adsorbed on propylpyridiniumsilsesquioxane polymer film-coated SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: use in an electrochemical oxidation study of cysteine. **Electrochimica acta**, v. 48, p. 3625-3631, 2003.

GHAEDI, M., TAVALLALI, H., SHOKROLLAHI, A., ZAHEDI, M., MONTAZEROZOHORI, M., SOYLAK, M. 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, p. 1441–1448, 2009.

GHODBANE, I., NOURI, L., HAMDAROU, Q., CHIHA, M. Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 148–158, 2008.

GILES, C., H., SMITH, D., HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, p. 755-765, 1974.

GODLEWSKA, B., Z. Preconcentration and separation procedures for the spectrochemical determination of platinum and palladium, **Microchimica Acta**, v. 147, p. 189–210, 2004.

GUSHIKEM, Y., ROSATTO, S., S. Metal oxide thin films grafted on silica gel surfaces: recent advances on the analytical application of these materials. **Journal of The Brazilian Chemical Society**, v. 12, n. 6, p. 695-705, 2001.

HE, L.; TOH, C. Recent advances in analytical chemistry—A material approach. **Analytica. Chimica Acta**, v. 556, p. 1, 2006.

HORDERN, B., K. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 110, p. 19–48, 2004.

HO, Y., S. Second-order kinetic model for adsorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. **Water Research**, v. 40, p. 119-125, 2006.

HO, Y., S., MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, p. 183-191, 1998.

HORDEN, B., K. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 110, p. 19-48, 2004.

ICHIKUNI, N., ASAKURA, K., IWASAWA, Y. Monolayer structures of niobic acids supported on silica and their catalytic activities for esterification of acetic acid with ethanol. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 9999–10004, 1991.

JANEGITZ, B., C., LOURENÇÃO, B., C., LUPETTI, K., O., FILHO, O., F. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Química Nova**, v. 30, n.4, p. 879-884, 2007.

KALAVATHY, M.H., KARTHIKEYAN, T., RAJGOPAL, S., MIRANDA, L. R. Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated rubber wood sawdust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, p. 354-62, 2005.

KARVE, M., RAJGOR, R., V. Solid phase extraction of lead on octadecyl bonded silica membrane disk modified with Cyanex302 and determination by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 607-613, 2007.

KORN, M., G., A., JUNIOR, A., F., S., JAEGERA, H., V., SILVA, N., M., S., COSTA, A., C., S. Copper, zinc and manganese determination in saline samples employing faas after separation and preconcentration on amberlite xad-7 and dowex 1x-8 loaded with alizarin red s. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 2, p. 212-218, 2004.

LANÇAS, F. M. **Extração em Fase Sólida (SPE)**, v. 1, p. 96, 2004.

LAZARIN, A., M., BORGIO, C., A., GUSHIKEM, Y. Filme fino de ZrO<sub>2</sub> enxertado sobre a superfície de sílica gel: preparação e propriedade de adsorção de Cr (VI). **Química Nova**, v. 25, p. 499-501, 2002.

LEMOS, V., A., NOVAES, C., G., LIMA, A., da S., VIEIRA, D., R. Flow injection preconcentration system using a new functionalized resin for determination of cadmium and nickel in tobacco samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 128–134, 2008.

LIM, S., F., CHEN, J., P. Synthesis of an innovative calcium-alginate magnetic sorbent for removal of multiple contaminants. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 5772–5775, 2007.

LIU, Y., LIANG, P., GUO, L. Nanometer titanium dioxide immobilizes on sílica gel as sorbent for preconcentration of metal íons prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Talanta**, v. 68, p. 47-53, 2005.

MADSON, G., P. **Materiais adsorventes para a pré-concentração de cádmio e chumbo em sistema de fluxo acoplado a espectrômetro de absorção atômica**. 2003. Tese (Doutorado em Ciências – Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

MALTEZ, H., F. **Desenvolvimento de metodologias analíticas baseadas em sistemas de pré-concentração empregando extração em fase sólida e microextração com gota única para determinação de metais-traço em amostras aquosas ambientais**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências – Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MALTEZ, H., F., MELO, L., F., C., QUEIROS, S., C., N., JARDIM, I., C., S., F., CURTIUS, A., J., CARASEK, E. A comparative study between homemade C<sub>18</sub> and commercial C<sub>18</sub> sorbents for preconcentration of lead by minicolumn solid phase extraction. **Microchimica Acta**, v. 144, p. 17-22, 2003.

MALTEZ, E., F., VIEIRA, M., A., RIBEIRO, A., S., CURTIUS, A., J., CARASEK., E. Simultaneous on-line pre-concentration and determination of trace metals in environmental samples by flow injection combined with inductively coupled plasma mass spectrometry using silica gel modified with niobium (V) oxide. **Talanta**, v. 74, p. 586–592, 2008.

MARTENDAL, E., MALTEZ, H., F, CARASEK, E. Speciation of Cr (III) and Cr (VI) in environmental samples determined by selective separation and preconcentration on silica gel chemically modified with niobium (V) oxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161,p. 450–456, 2009.

MATOS, G., D., TARLEY, C., R., T., FERREIRA, S., L., C., ARRUDA, M., A., Z. Use of experimental design in the optimisation of a solid phase preconcentration system for Cobalt determination by GFAAS. **Eclética Química**, v. 30, n. 1, p. 65-74, 2005.

MENDES, G., BELLATO, C., R., NETO, J., O., M. Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> para oxidação de arsênio e sua remoção de águas por coprecipitação com sulfato férrico. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1471-1476, 2009.

MALTEZ, H., F. **Desenvolvimento de metodologias analíticas baseadas em sistemas de pré-concentração empregando extração em fase sólida e microextração com gota única para determinação de metais-traço em amostras aquosas ambientais.** 2007. Tese (Doutorado em Ciências – Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas.** 2002. Dissertação (Mestrado em Ciências – Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MIDWEST SOCIETY OF PROFESSIONAL CONSULTANTS – Informações técnicas. **Cádmio.** Disponível em: [http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1\\_048.asp](http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1_048.asp). Acesso em: 22 out.2009.

MOHAN, S., V., RAO, N., C, KARTHIKEYAN, J. Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 90, p. 189–204, 2002.

MORAES, F., V., ALCÂNTARA, I., L., ROLDAN, P., DOS S., CASTRO, G., R., MARGIONTE, A., L., PADILHA, P., de M. Determinação de Cd por FAAS em meio aquoso após pré-concentração em linha sobre Siat. **Eclética Química**, v. 28, n. 1, p. 9-17, 2003.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, **Carbon**, v. 42, p. 83-94, 2004.

MURRAY, G., I., M., DUNCAN, M., E., O'NEIL, P., MELVIN, W., T., FOTHERGILL, J., E. Matrix metalloproteinase-1 is associated with poor prognosis in colorectal cancer. **Nature Medicine**, v. 2, p. 461-462, 1996.

NAGATA N.; KUBOTA L.T.; BUENO M.I.M.S.; PERALTA-ZAMORA P.G. Adsorption parameters of cd(ii), pb(ii), and hg(ii) on zirconium(iv) phosphate chemically grafted onto silica gel surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 200, n. 1, p. 121-125, 1998.

NASSAR, E., J., MESSADDEQ, Y., RIBEIRO, S., J., L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 27-31, 2002.

OLIVEIRA, A., F., SILVEIRA, C., V., CAMPOS, S., D., CAMPOS, E., A., CARASEK, E. Niobium(V) oxide coated on thin glass–ceramic rod as a solid phase microextraction fiber. **Talanta**, v. 66, p. 74–79, 2005.

ONAGA, H. **Métodos de pré-concentração para determinação simultânea de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg e Pb por fluorescência de raios-x.** 1996. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

PAPANDREOU, A., STOURNARAS, C., J., PANIAS, D. Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 538-547, 2007.

PAVAN, F. A., FRANCISCO, M. S. LANDERS, R., GUSHIKEM, Y. Adsorption of phosphoric acid on niobium oxide coated cellulose fiber: preparation, Characterization and ion exchange property. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 4, p. 815, 2005.

PEREIRA, M., G., ARRUDA, M.A.Z. Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques. **Microchimica Acta**, v. 141, p. 115-131, 2003.

POZZEBON, J., M. **Desenvolvimento de métodos de extração, separação e quantificação de herbicidas em fluido biológico.** 2002. Tese (Doutorado em Ciências – Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

PRADO, L., L., L., NASCENTE, P., A., P., de CASTRO, S., C., GUSHIKEM, Y. Aluminium oxide grafted on silica gel surface: study of the thermal stability, structure and surface acidity. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 449, 2000.

PYRZYNSKA, K., KILIAN, K. Review - On-line sorption-based systems for determination of cadmium with atomic spectrometry detectors. **Water Research**, v. 41, p. 2839–2851, 2007.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K. Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-kinetics and isotherm analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, p. 116-124, 2006.

RAJESH, N., DEEPTHI, B., SUBRAMANIAN, A. Solid phase extraction of chromium (VI) from aqueous solutions by adsorption of its ion-association complex with cetyltrimethylammoniumbromide on an alumina column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 464–469, 2007.

RAO, T. P.; KALA, R.; DANIEL, S. Metal ion-imprinted polymers—novel materials for selective recognition of inorganics. **Analytica Chimica Acta**, v. 578, p. 105–116, 2006.

REIS, B., F., GINÉ, M., F., KRONKA, E., A., M. A análise química por injeção em fluxo contínuo. **Química Nova**, v. 12, p. 82-91, 1989.

RIBEIRO, E. S., DIAS, S. L. P., GUSHIKEM, Y., KUBOTA, L. T. Cobalt(II) porphyrin complex immobilized on the binary oxide  $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ : electrochemical properties and dissolved oxygen reduction study. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 44, n. 20, p. 3589-3592, 2004.

RIOLLET, V., TAOUFIK, M., BASSET, Jean-Marie, LEFEBVRE, F. Reactivity of silica-supported zirconium neopentyl fragments with trimethylphosphine and acetone: Formation of unexpected reaction products. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 692, p. 4193-4195, 2007.

ROCHA, J., C., ROSA, A., H., FURLAN, M. An alternative methodology for the extraction of humic substances from organic soils. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 51-56, 1998.

RODRIGUES, L., A., SILVA, M., L., C., P. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1206-1211, 2009.

ROUX, K., C., D., P., MALTEZ, H., F., CARLETTO, J., S., MARTENDAL, E., CARASEK, E. Application of factorial design and Doehlert matrix for determination of trace lead in environmental samples by on-line column preconcentration FAAS using silica gel chemically modified with niobium(v) oxide. **Analytical Sciences**, v. 24, p., 70-365, 2008.

RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. Flow injection analyses: Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. **Analytical Chimica Acta**, v. 78, p. 145-157, 1975.

SCHNEIDER, R., M., CAVALIN, C., F., BARROS, M., A., S., D., TAVARES, C., R., G. Adsorption of chromium ions in activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 132, p. 355-362, 2007.

SHABANI, A., M., H., DADFARNIA, S., DEGHANI, Z. On-line solid phase extraction system using 1,10-phenanthroline immobilized on surfactant coated alumina for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper and cadmium. **Talanta**, v. 79, p. 1066–1070, 2009.

SILVA, E., L., EDGARD, M., G., CARASEK, E. Use of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub> in an automated on-line preconcentration system for determination of copper and cadmium by FAAS. **Talanta**, v. 62, p. 727–733, 2004.

SKOOG, D., A. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 7. ed. New York: Saunders College Publishing, 1996.

STAFIEJ, A., KRZYSTYNA, P. Solid phase extraction of metal ions using carbon nanotubes. **Microchemical Journal**, v. 89, p. 29–33, 2008.

SUCHANEK, W., LIBERA, J., L., GOGOTSI, Y., YOSHIMURA, M. Behavior of C<sub>60</sub> under hydrothermal conditions: transformation to amorphous carbon and formation of carbon nanotubes. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 160, p. 184–188, 2001.

SUSSULINI, A., ARRUDA, A., A., Z. Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto nuvem. **Eclética Química**, v. 31, n. 1, p.73-80, 2006.

TANABE, K., MISANO, M., HATTORI, H., ONO, Y. In *Studies in Surface Sciences and Catalysis*; Elsevier, v. 51, 1989.

TARLEY, C. R. T., ARRUDA, M. A. Z., FERREIRA, S. L. C. Use of modified rice husk as natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. **Microchemical Journal**, v. 77, p. 163-175, 2004.

TARLEY, C., R., T., AVILA, T., C., SEGATELLI, M., G., LIMA, G., F., PEREGRINO, G., DOS S., SCHEEREN, C., W., DIAS, S., L., P., RIBEIRO, E., S. Silica-alumina-niobia (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) matrix obtained by the sol-gel processing method: new material for on-line extraction of zinc ions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 6, p. 1106-1116, 2010.

TARLEY, C., R., T., BARBOSA, A., F., SEGATELLI, M., G., FIGUEIREDO, E., C., LUCCAS, P., O. Highly improved sensitivity of TS-FF-AAS for Cd(II) determination at

ng L<sup>-1</sup> levels using a simple flow injection minicolumn preconcentration system with multiwall carbon nanotubes. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, p. 1305-1313, 2006.

TONHI, E., COLLINS, K., E., JARDIM, I., C., S., F., COLLINS, C., H. Fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (CLAE-FR) baseadas em superfícies de óxidos inorgânicos funcionalizados. **Química Nova**, v. 25, p. 616-623, 2002.

TUZEN, M., SOYLAK, M. Column solid-phase extraction of nickel and silver in environmental samples prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1428–1432, 2009.

TUZEN, M., SOYLAK, M., CITAK, D., FERREIRA, H., S., KORN, M., G., A., BEZERRA, M., A. A preconcentration system for determination of copper and nickel in water and food samples employing flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 1041–1045, 2009.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1411-1419, 2006.

VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools. **Hydrometallurgy**, v. 71, p. 179-190, 2003.

VUKOVIĆ, G. D., MARINKOVIĆ, A. D., ČOLIĆ, M., RISTIĆ, M., D., ALEKSIĆ, R., PERIĆ-GRUJIĆ, A., A., USKOKOVIĆ, P., S. Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 238-248, 2010.

YIN, J., JIANG, Z., CHANG, G., HU, B. Simultaneous on-line preconcentration and determination of trace metals in environmental samples by flow injection combined with inductively coupled plasma mass spectrometry using a nanometer-sized alumina packed micro-column. **Analytica Chimica Acta**, v. 540, p. 333–339, 2005.

YUE, Z., BENDER, S. E., WANG, J., ECONOMY, J. Removal of chromium Cr (VI) by low-cost chemically activated carbon materials from water, **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 74-78, 2009.

WALAS, S., TOBIAS, A., GAWIN, M., TRZEWIK, B., STROJNY, M., MROWIEC, H. Application of a metal ion-imprinted polymer based on salen–Cu complex to flow injection preconcentration and FAAS determination of copper. **Talanta**, v. 76, p. 96–101, 2008.

XIANG, G., ZHANG, Y., JIANG, X., HE, L., FAN, L., ZHAO, W. Determination of trace copper in food samples by flame atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on modified soybean hull. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 521–525, 2010.

XIE, F., LIN, X., WU, X., XIU, Z. Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry, **Talanta**, v. 74, p. 836–843, 2008.

ZHAI, Y., LIU, Y., CHANG, X., CHEN, S., HUAN, X. Selective solid-phase extraction of trace cadmium (II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer. **Analytica Chimica Acta**, v. 593, p. 123–128, 2007.

ZHANG, N., HU, B., HUANG, C. A new ion-imprinted silica gel sorbent for on-line selective solid-phase extraction of dysprosium (III) with detection by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, p. 12–18, 2007.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, p. 47–64, 2003.

ZOUGAGH, M., RUDNER, P., C., TORRES, A., G., PAVÓN, J., M., C. Application of Doehlert matrix and factorial designs in optimization of experimental variables associated with preconcentration and determination of zinc by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 15, p. 1589–1594, 2000.