

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



UNICAMP



1150059320



IQ

T/UNICAMP J499a

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

TESE DE DOUTORADO

***Algodão modificado com complexantes como pré-concentrador de íons metálicos
em amostras ambientais, para análise por fluorescência de raios X***

Antenor Lopes de Jesus Filho

Doutorando

Prof^ª Dr^ª Maria Izabel Maretti Silveira Bueno

Orientadora

Campinas (SP), 2003

UNIDADE	IQ
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	51499W
V	EX
TOMBO BC/	59320
PROC.	16-117-04
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	22/01/04
Nº CPD	

BIBID 318500

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

J494a
494

Jesus Filho, Antenor Lopes de

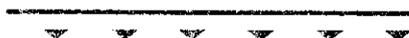
Algodão modificado com complexantes como pré-concentrador de íons metálicos em amostras ambientais, para análise por fluorescência de raios X / Antenor Lopes de Jesus Filho. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientadora: Maria Izabel Maretti Silveira Bueno.

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Corantes. 2. PAR. 3. Curcumina.
4. Pré-concentração. I. Bueno, Maria Izabel Maretti Silveira. II. Universidade Estadual de Campinas.
III. Título.

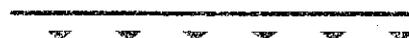
Dedico este trabalho e o grau de doutor à minha família.



Aos meus pais Antenor e Antonia. Dois brasileiros marcadamente excluídos da sociedade brasileira, mas que sabiamente e com muito empenho, souberam proteger seus filhos de "forças ocultas" desestabilizadoras.

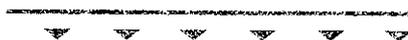
Duas pessoas que apesar da baixa escolaridade, conseguiram que suas proles atingissem níveis de formação educacional invejáveis.

Muito obrigado meus queridos pais!



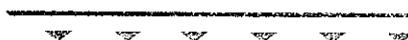
Aos meus irmãos José Carlos e Cláudio por permanecerem na trilha do crescimento pessoal e capacitação profissional, contrariando todas as vergonhosas estatísticas sociais brasileiras. Também, por acreditarem e principalmente por seguirem os ensinamentos de nossos pais, ensinamentos estes balizados principalmente na honestidade, trabalho, perseverança, tolerância e amor ao próximo. Por fim, pela infância e juventude sadias, cercada por muitos momentos alegres, os quais nos proporcionou um ambiente calmo e sereno para se progredir.

Agradecimento Especial



A duas pessoas as quais foram importantes na conquista e manutenção do brilho de minha estrela negra. Duas professoras que dentro de seus alcances, possibilitaram que eu pudesse sonhar e ousar, a cada estágio de minha vida escolar.

Nunca negando-me perante à derrota e aplaudindo, sorridente e abertamente, minha vitória.



Minha inesquecível professora de segundo grau Maria Zélia, pelo exemplo de vida, pela dedicação ao ensino e principalmente por creditar em mim confiança em relação ao meu desenvolvimento escolar.

Obrigado minha querida amiga Zélia!



E a minha eterna amiga professora Maria Izabel, que com grande disposição e confiança, recebeu-me como orientado em um momento muito especial de minha vida, não me negando o direito de sonhar e além disso, possibilitando de todas as formas, que minha formação acadêmica fosse sólida e completa.

Obrigado Bel! por todos estes anos de orientação, confiança, amizade e carinho.

Parabéns por esta nossa conquista!

AGRADECIMENTOS

- À Universidade Estadual de Campinas e em particular, ao Instituto de Química, pela utilização de toda sua moderna infra-estrutura.
- À FAPESP, pela concessão da bolsa e pelo sólido suporte financeiro na execução deste projeto, e também, pela viabilização de estágio de seis meses no exterior (Bélgica).
- À FAEP-Unicamp pelas contribuições financeiras durante a execução deste projeto.
- À todos da comunidade do Instituto de Química, que de alguma forma tenha contribuído neste projeto (almoxarifado; BIQ; vidraria; oficinas mecânica, elétrica e manutenção; CPG; informática, desenho; segurança; setor de reprografia; administração; serventes; etc.).
- Aos professores doutores do IQ, Solange Cadore, Nivaldo Baccan, Célio Pasquini, Pedro L. O. Volpe, Edvaldo Sabadini e Roy E. Bruns, pelos incentivos e amizades durante minha trajetória na universidade.
- Aos professores da Universidade de Antuérpia – MiTAC (Micro- and Trace Analysis Center), Dr. René Van Grieken e Dr. Pierre J. Van Espen, pelo grande e incondicional apoio durante meus estudos na Bélgica, como também pelo tratamento carinhoso na recepção em seus grupos de pesquisas.
- Ao amigo e técnico do laboratório Paulo Queiroz, pela amizade e conversas agradáveis.
- Aos amigos de laboratório: Vilarinho, Helena Onaga, Gisele, Anderson, Greice, Josiane, Júlio, Rafael, Luís Carlos, Teresa, Aline, Mariana, Helenice, Guto, Helena (técnica), Fabíola, Noemi, Fernando, Regina e Lolo, pela agradável convivência.

- À amiga Clésia C. Nascentes do Instituto de Química da UFSCar, por viabilizar prontamente meus estudos em ICP OES, possibilitando a adequada finalização do projeto.
- À amiga e professora Denise (Level Up), pela dedicação e competência no ensino da língua inglesa.
- Aos amigos de convívio: Ana Claudia Moura, Sahori, Marc, Jequié, Arnaldo, Ricão, Renato Sanches, André Galembeck, Ivan, Binhão, Júlio Carioca, Lívia, Ernesto, Edilson, André Leãozinho, Natália, Alex, Mangueira, Elisângela, Renata, Lidiane, Átila e Érica, Joãozinho e Kely, Anatole e Patrícia, Romério e Patrícia, Percy e Karin, Rosa e Fabiano, Agna e Marcelo, Oranda, Érica, Fernando Sampaio, Hirbis, Evaldo, Keli, Katia e tantos outros, pela amizade eterna.
- Aos amigos do exterior: Kobchai, Cissy, Mark, Ruthber, Mihail, Ann, Michel e Judy, Bart, Ibrahim Boufoussi, Tomas, Frosina, Patrícia Perez, Kristof, Nina Kaun, Ravindra, Laszlo, Gino, Ana Flávia e Ricardo Godoi (e Gabriel), por tornarem agradável minha estadia na Bélgica.
- Agradecimento especial ao meu grande amigo e irmão Renato Rosseto, pelo companheirismo e amizade ao longo de todos estes anos. Valeu meu mano, por este resistente laço de irmandade a qual nem mesmo o tempo ou a distância conseguirão destruir.
- Um agradecimento mais do que especial à Cassia, pela compreensão, pela força, pelo carinho dispensado à mim, principalmente, aos meses antecedentes à defesa da tese. Obrigado Ca por todo este afeto e por estar sempre ao meu lado.
- E finalmente a todos aqueles que acreditaram no meu trabalho e que não foram citados nominalmente.

FORMAÇÃO DO ALUNO

- Mestrado em Química Analítica

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Início: março de 1997 / Conclusão: maio de 1999

Instituição Financiadora: FAPESP

- Licenciatura em Química

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Início: março de 1995 / Conclusão: dezembro de 1997

- Bacharelado em Química Tecnológica

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Início: março de 92 / Conclusão: dezembro de 1996

- Segundo Grau (1^o até 3^o ano colegial)

EEPSG "Cel. Raphael Brandão" (Barretos - SP)

Início: 1987 / Conclusão: 1989

- Primeiro Grau (5^a até 8^a série)

EEPG "Mário Vieira Marcondes" (Barretos - SP)

Início: 1983 / Conclusão: 1986

- Primeiro Grau (1^a até 4^a série)

EEPG Agrupada - Educandário "Sagrados Corações" (Barretos - SP)

Início: 1979 / Conclusão: 1982

Obs: Para informações recentes acerca da produtividade acadêmica, consultar currículo na plataforma *lattes*, no endereço eletrônico: <http://lattes.cnpq.br/>, vinculado ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq.

RESUMO

O presente trabalho visou desenvolver um método de quantificação simultâneo, de custo operacional baixo, simples, sensível e preciso, para amostras líquidas ambientais, de alguns íons metálicos (cobre, níquel e chumbo), utilizando Fluorescência de Raios X. Para isso, foi realizada a pré-concentração destes íons por meio dos complexantes: 4-(2-piridilazo) resorcinol – (**PAR**) e 1,7-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)-hepta-1,6-dien-3,5-diona – (**CUR**), sendo que, cada um foi previamente imobilizado em algodão.

Em geral, o trabalho experimental pode ser caracterizado pelas seguintes etapas: (i) a escolha do suporte sólido algodão na forma de disco, favorecendo a análise por fluorescência; (ii) a otimização do pH de imobilização dos complexantes no algodão, os quais foram 7,0 para a CUR e 5,5 para o PAR e o pH de complexação dos elementos de interesse que foram ao redor de 5,5 para ambos; (iii) a otimização das concentrações das soluções dos complexantes na etapa de imobilização a qual foi para o PAR e para a CUR, ao redor de 0,05% e de 0,8% (m/v) respectivamente; (iv) o estudo do tempo requerido para imobilização dos complexantes, sendo para ambos superiores a 2 horas; (v) a averiguação dos níveis de saturação dos íons em cada complexante, e (vi) o desenvolvimento de um aparato físico adequado para a pré-concentração. Após todas estas etapas otimizadas, foi possível a construção das curvas analíticas, obtendo-se LD de 1,4, 2,2 e 3,2 ng mL⁻¹ para os íons de Pb, Ni e Cu, respectivamente, no algodão modificado com CUR e 3,0 e 2,5 ng mL⁻¹ para os íons Ni e Cu, respectivamente, no algodão modificado com PAR. Os testes de adição e recuperação em amostras de água de torneira, água mineral comercial e água do lago situado na UNICAMP mostraram adequados valores de recuperação. Finalmente, foi realizada a caracterização físico-química do sistema, usando espectroscopia de absorção de raios X e estudos na região do infravermelho. Ambas puderam auxiliar nas sugestões dos possíveis mecanismos de interação dos complexantes com o algodão, bem como do processo de complexação dos elementos de interesse.

ABSTRACT

This work aimed to develop a simple, simultaneous, accurate and sensitive analytical method of low operational cost for copper, nickel and lead using X-Ray Fluorescence Spectrometry, to be applied for liquid environmental samples. To reach this objective, preconcentration of these ions using the following complexing agents: 4-(2-pyridylazo) resorcinol – (**PAR**) and 1,7-bis (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-hepta-1,6-dien-3,5-dione) – (**CUR**), both previously immobilized on a cotton surface, was performed.

The parameters optimized during the work were: (i) the physical form of the cotton as a disc, making the X-ray fluorescence measurements more reproducible; (ii) pH control throughout the process, being equal to 7,0 and 5,5 for CUR and PAR respectively, for the immobilization process, and equal to 5,5 for both CUR and PAR, in the complexing step; (iii) the concentrations of the complexing agents, being 0,05% and 0,8% for PAR and CUR, respectively; (iv) the minimum time required to effectively immobilize them as at least two hours for both; (v) the saturation level of each ion in each preconcentration system; and (vi) the design of an adequate apparatus for the preconcentration process. Then, it was possible to acquire analytical curves, providing limits of detection of 1,4 , 2,2 and 3,2 ng mL⁻¹ respectively for Pb, Ni and Cu in the CUR system. For the PAR system, these values were equal to 3,0 and 2,5 ng mL⁻¹, for Ni and Cu, respectively. A certified reference sample of water was processed and addition/recuperation tests with real samples were performed, giving adequate values. Finally, the preconcentration system was physicochemically characterized through X-ray and infrared absorption spectrometries to propose possible complexation mechanisms of these ions on the surface of the modified cottons.

CONTEÚDO

	Página
<u>CAPÍTULO I</u>	
1.INTRODUÇÃO.....	3
1.1 - A pré-concentração.....	3
1.1.1 - Os métodos tradicionais de pré-concentração.....	5
1.1.1.1 - Coprecipitação.....	5
1.1.1.2 - Extração com solvente.....	5
1.1.1.3 - Eletroquímica.....	6
1.1.1.4 - Trocadores iônicos.....	6
1.1.1.5 - Sorção.....	7
1.1.2 - A análise de íons metálicos por instrumentação analítica.....	7
1.1.3 - A extração em fase sólida.....	11
1.1.3.1 - Tipos de imobilização do complexante no sorvente sólido.....	14
1.2 - Uso do algodão como sorvente.....	15
1.2.1 - Aspectos químicos na imobilização de corantes nas fibras têxteis.....	20
1.2.1.1 - Corantes têxteis.....	20
1.2.1.2 - Interações com as fibras têxteis.....	24
1.3 - Agentes complexantes.....	26
1.3.1 - [4-(2-piridilazo)resorcinol] (PAR).....	26
1.3.2 - Curcumina (CUR).....	32
1.4 - A toxicidade dos elementos.....	39
1.4.1 - Os elementos cobre, chumbo e níquel.....	40
1.5 - Origens das espécies inorgânicas em águas naturais.....	41
1.6 - A técnica analítica de fluorescência de raios X.....	43
1.6.1 - Emissão de raios X.....	43
1.6.2 - Absorção de raios X.....	43
1.6.3 - Relações entre os elementos e a radiação.....	45
1.6.4 - Rendimento de fluorescência.....	46
1.7 - Caracterização por espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	47
1.7.1 - Tratamento e interpretação dos dados em XAS.....	48
1.8 - Objetivos.....	51

CAPÍTULO II

2.PARTE EXPERIMENTAL.....	55
2.1 - Especificações dos compostos utilizados.....	55
2.2 - Instrumentação.....	56
2.3 - Análise por EDXRF.....	57
2.3.1 - Instrumento EDX-700.....	57
2.3.2 - Instrumento Minipal – PW4025.....	57
2.3.3 - Procedimentos de medidas por EDXRF.....	58
2.3.3.1 - Modo de medida utilizando o êmbolo.....	58
2.3.3.2 - Modo de medida sem utilizar o êmbolo.....	59
2.4 - Limpeza da vidraria e descarte dos metais pesados.....	59
2.5 - Preparo das soluções-estoque dos metais Cu, Ni e Pb.....	59
2.6 - Efeito do pH e da concentração dos agentes complexantes.....	60
2.6.1 - Variação do pH concomitantemente com a variação das concentrações dos agentes complexantes.....	60
2.6.2 - Variação do pH e constante concentração dos complexantes.....	61
2.6.2.1- Teste com algodão enovelado (Farol).....	61
2.6.2.2 - Teste com discos de algodão (Face-up).....	62
2.6.2.2.1 - Estudo na região do UV-Vis.....	63
2.7 - Otimização da concentração dos complexantes.....	64
2.7.1 - Primeiro e segundo ensaios.....	64
2.7.2 - Terceiro ensaio.....	65
2.8 - Efeito do tempo na imobilização.....	66
2.9 - Estudo da saturação dos metais pelos complexantes.....	68
2.10 - Teste preliminar para averiguação da potencialidade do sistema em baixas concentrações.....	68
2.10.1 - Análise por espectrometria de absorção atômica – AAS.....	70
2.11 - Ensaios preliminares visando a construção de curvas analíticas.....	71
2.12 - Construção das curvas analíticas.....	71
2.13 - Efeito de íons interferentes.....	72
2.13.1 - Primeiro teste.....	72
2.13.2 - Segundo teste.....	72
2.13.3 - Análise por ICP OES.....	73
2.14 - Teste de recuperação do método.....	73

2.15 - Teste com amostras ambientais.....	74
2.16 - Teste com fibras de algodão modificado (FAM) com –SH.....	75
2.16.1 - Preparo do FAM com –SH.....	75
2.16.2- Teste do FAM com –SH.....	75
2.17 - Teste com filtros de papel.....	76
2.18 - Preparo de amostras com o objetivo de elucidar o ambiente químico dos íons metálicos.....	76
2.18.1 - Complexo sólido de Cobre (ComplexoPAR+CuCl ₂ •2H ₂ O).....	76
2.18.2 - Complexo sólido de Pb (complexoPAR+Pb(NO ₃) ₂).....	77
2.18.3 - Complexo sólido de Ni (complexoPAR+ Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O).....	77
2.18.4 - Discos de algodão embebidos em solução do íon metálico.....	78
2.18.5 - Sólidos obtidos por evaporação de solvente – CUR e PAR.....	78
2.19 - Experimentos visando a elucidação do ambiente químico dos íons metálicos.....	78

CAPÍTULO III

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
3.1 - Averiguação do grau de pureza dos reagentes.....	83
3.1.1 - Agentes complexantes - PAR e CUR.....	83
3.1.2 - Algodão.....	85
3.1.3 - Compostos de Ni, Cu e Pb utilizados no preparo das soluções-estoque...87	
3.2 - Efeito do pH e da concentração dos agentes complexantes.....	88
3.2.1 - Variação do pH concomitantemente com a variação das concentrações dos agentes complexantes.....	89
3.2.2 - Variação do pH e constante concentração dos complexantes.....	89
3.2.2.1 - Teste com algodão enovelado (Farol).....	89
3.2.2.2 - Teste com discos de algodão (Face up).....	93
3.2.2.2.1 - Análise das soluções contendo PAR.....	94
3.2.2.2.2 - Análise das soluções contendo CUR.....	100
3.3 - Otimização da concentração dos complexantes.....	104
3.3.1 - Primeiro e segundo ensaios.....	105
3.3.2 - Terceiro ensaio.....	106
3.4- Efeito do tempo na imobilização.....	108
3.5 - Estudo exploratório da saturação dos metais pelos complexantes.....	109

3.5.1 - Complexante PAR.....	109
3.5.2 - Complexante CUR.....	110
3.5.3 - Comparação dos resultados obtidos no PAR e na CUR para cada elemento.....	112
3.6 - Efeito da etapa de lavagem.....	113
3.7 - Outras otimizações realizadas no método de pré-concentração.....	115
3.7.1 - Otimização do porta medidas para análise por EDXRF.....	115
3.7.2 - Otimização do tratamento dos espectros de EDXRF.....	116
3.7.3 - Otimização do procedimento de irradiação por EDXRF.....	117
3.7.4 - Otimização do processo químico de pré-concentração.....	118
3.8 - Teste preliminar para averiguação da potencialidade do sistema em baixas concentrações.....	120
3.9 - Ensaio preliminares visando a construção de curvas analíticas.....	122
3.10 - Construção das curvas analíticas.....	124
3.11 - Efeito de íons interferentes.....	127
3.12 - Teste com amostras ambientais.....	130
3.13 - Teste de recuperação do método.....	135
3.14 - Medidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).....	136
3.14.1 - Espectros obtidos na região de XANES.....	139
3.14.1.1 - Espectros obtidos em amostras contendo CUR.....	139
3.14.1.2 - Espectros obtidos em amostras contendo PAR.....	141
3.14.2 - Espectros obtidos na região de EXAFS.....	141
3.14.2.1 - Espectros obtidos em amostras contendo PAR.....	142
3.14.2.2 - Espectros obtidos em amostras contendo CUR.....	144
3.15 - Uso da espectroscopia no Infravermelho.....	145
3.15.1 - Espectros obtidos em amostras contendo PAR.....	146
3.15.2 - Espectros obtidos em amostras contendo CUR.....	149
3.16 - Considerações acerca do mecanismo de interação dos complexantes no algodão.....	152
3.17 - Considerações acerca do mecanismo de complexação dos íons metálicos pelo algodão modificado.....	154
3.18 - Considerações finais acerca das fases de modificação do algodão e de complexação do íon metálico.....	157

CAPÍTULO IV

4.PERSPECTIVAS PARA A CONTINUIDADE DO TRABALHO.....163

 4.1 - Uso de filtros de papel.....163

 4.2 - Teste com fibras de algodão modificado com –SH.....165

CAPÍTULO V

5.CONCLUSÃO.....169

CAPÍTULO VI

6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....173

CAPÍTULO VII

7.ANEXOS.....189

 7.1 - Anexo 1.....189

 7.2 - Anexo 2.....191

 7.3 - Anexo 3.....192

 7.4 - Anexo 4.....196

LISTA DE TABELAS**Página****CAPÍTULO I**

Tabela 1.1. Resumo de algumas informações dos elementos Cu, Ni e Pb.....	41
Tabela 1.2. Alguns complexos dos metais Cu, Ni e Pb comumente encontrados em águas naturais.....	42

CAPÍTULO II

Tabela 2.1. Reagentes sólidos utilizados.....	55
Tabela 2.2. Soluções reagentes utilizadas.....	55
Tabela 2.3. Parâmetros utilizados na análise dos íons metálicos com o EDX-700.....	57
Tabela 2.4. Parâmetros utilizados na análise dos íons metálicos com o Minipal.....	58
Tabela 2.5. Massas utilizadas no preparo das soluções-estoque.....	59
Tabela 2.6. Volumes pipetados para as diluições das soluções, para todos os pH.....	63
Tabela 2.7. Soluções-padrão de cobre e suas respectivas unidades de absorvância.....	70
Tabela 2.8. Linhas utilizadas para cada elemento na análise por ICP OES.....	73
Tabela 2.9. Condições experimentais utilizadas na linha de luz no LNLS.....	78

CAPÍTULO III

Tabela 3.1. Intensidades integralizadas de cada linha de emissão dos elementos Pb, Ni e Cu presentes em amostras com PAR, no estudo do pH.....	90
Tabela 3.2. Intensidades integralizadas de cada linha de emissão dos elementos Pb, Ni e Cu presentes em amostras com CUR, no estudo do pH.....	90
Tabela 3.3. Dados obtidos pela técnica de AAS na averiguação da potencialidade do sistema.....	122
Tabela 3.4. Valores em ng mL^{-1} das concentrações dos elementos de interesse nos testes de íons interferentes, utilizando algodão modificado com CUR.....	127
Tabela 3.5. Valores em ng mL^{-1} das concentrações dos elementos de interesse nos testes de íons interferentes, utilizando algodão modificado com PAR.....	128
Tabela 3.6. Teste de recuperação para os elementos estudados utilizando algodão modificado com CUR nas amostras ambientais testadas. Valores em ng mL^{-1}	131
Tabela 3.7. Teste de recuperação para os elementos estudados utilizando algodão modificado com PAR nas amostras ambientais testadas. Valores em ng mL^{-1}	132

Tabela 3.8. Valores (em $\mu\text{g mL}^{-1}$) obtidos no ICP OES das concentrações dos elementos presentes nas três amostras ambientais, no teste do algodão modificado com CUR.....	133
Tabela 3.9. Valores (em $\mu\text{g mL}^{-1}$) obtidos no ICP OES das concentrações dos elementos presentes nas três amostras ambientais, no teste do algodão modificado com PAR.....	134
Tabela 3.10. Valores (em ng mL^{-1}) obtidos no teste de recuperação, com SRM 1640, para o algodão modificado com CUR e PAR.....	135

CAPÍTULO V

Tabela 5.1. Quadro resumo de alguns parâmetros analíticos obtidos para cada complexante.....	169
---	-----

LISTA DE FIGURAS

Página

CAPÍTULO I

Figura 1.1. Pesquisa realizada na rede mundial de computadores no endereço eletrônico: http://isi3.newisiknowledge.com (Web of Science).....	4
Figura 1.2. Tipos de imobilização do complexante em um suporte sólido (Sorvente): (a) aprisionamento por gel, (b) adsorção, (c) atração eletrostática, (d) ligação covalente.....	14
Figura 1.3. Estrutura típica de uma cadeia de celulose.....	15
Figura 1.4. Proposta de mecanismo de reação da celulose com dissulfeto de carbono.....	17
Figura 1.5. Diagrama do sistema utilizado onde: (A) Câmara reacional, (B) Água vinda do reservatório, (C) Escape da água da câmara reacional para o reservatório, (D) Porta tecidos modificados, (E) Drenagem da câmara reacional, (F) Reservatório e (G) Bomba submersa.....	18
Figura 1.6. Esquema reacional de deposição para o metilmercúrio em algodão, com grupos sulfidrílicos.....	19
Figura 1.7. Processo de adsorção e eluição para o elemento ouro utilizando FAM com o grupo –SH.....	19
Figura 1.8. Diferenças na complexação de AsO_3^{3-} e SeO_3^{2-} por FAM com –SH.....	20
Figura 1.9. Modificação da celulose através de uma reação com benzoiltioglicolato.....	22
Figura 1.10. Uso da celulose modificada na reação com nicotinoil tioglicolato.....	22
Figura 1.11. Estrutura do PAR.....	26
Figura 1.12. Tipos de complexos formados pela molécula de PAR. Proporção metal:ligante (a) 1:1 e (b) 1:2.....	28
Figura 1.13. Proporções estequiométricas para algumas moléculas do grupo azo. (a) e (b) relação 1:1, e (c) relação 1:2.....	29
Figura 1.14. Molécula do tipo azo com duas hidroxilas.....	29
Figura 1.15. Moléculas do tipo azo contendo apenas uma hidroxila. (a) com o grupo COOH e (b) com o grupo NH_2	29
Figura 1.16. (a) Planta do gênero curcuma e (b) raiz de onde a CUR é extraída.....	33
Figura 1.17. Estrutura da curcumina (1) e de seus curcuminóides desmetoxicurcumina (2) e bisdesmetoxicurcumina (3).....	34
Figura 1.18. Reação da CUR em meio alcalino.....	35
Figura 1.19. Estruturas indicando o equilíbrio ceto-enólico da CUR.....	35
Figura 1.20. Preparação do tetrahidrocurcumina pela hidrogenação com PtO_2	37

Figura 1.21. Ilustração dos espalhamentos Compton e Rayleigh.....	44
Figura 1.22. Elétron da camada K sendo bombardeado por fótons de raios X.....	45
Figura 1.23. Liberação da fluorescência de raios X.....	45
Figura 1.24. Diagrama de energia mostrando as transições mais freqüentes no processo de fluorescência de raios X.....	46
Figura 1.25. Rendimento de Fluorescência (ω) versus número atômico para as linhas K e L.....	47
Figura 1.26. Ilustração esquemática de um espectro de absorção, mostrando a região XANES e EXAFS.....	48
Figura 1.27. Extração da função ($\chi(\kappa)$) da região de EXAFS de um espectro de XAS.....	49
Figura 1.28. Resultado obtido na aplicação da transformação de Fourier no gráfico de ($\chi(\kappa)$).....	50

CAPÍTULO II

Figura 2.1. Conjunto de porta amostra utilizado para irradiação das amostras de algodão modificado.....	58
Figura 2.2. Descrição do sistema (SPT) usado na pré-concentração. Foto do sistema: (a) desmontado e (b) montado; e (c) esquema com as dimensões do sistema, em centímetros.....	67
Figura 2.3. Descrição do sistema (SPV) usado na pré-concentração. Foto do sistema: (a) desmontado e (b) montado; e (c) esquema com as dimensões do sistema, em centímetros.....	69

CAPÍTULO III

Figura 3.1. Espectros de fluorescência de raios X obtidos na irradiação de CUR (a) (Eastman) e (b) (Aldrich), PAR (c) (Nuclear) e (d) (Merck), conforme condições mostradas na Tabela 2.3.....	84
Figura 3.2. Espectros de fluorescência de raios X obtido na irradiação do suporte de algodão (a) Farol e (b) Face up, sem nenhum contato com os íons metálicos, conforme condições mostradas na Tabela 2.3.....	85
Figura 3.3. Algodões utilizados como suporte sólido. (a) Farol e (b) Face up.....	87
Figura 3.4. Espectros de fluorescência de raios X obtidos na irradiação de (a) Cu metálico, (b) $Pb(NO_3)_2$ e (c) Ni metálico, conforme condições mostradas na Tabela 2.3.....	88
Figura 3.5. Variação de pH na imobilização do PAR no algodão. Intensidade versus pH (a) forma de colunas e (b) forma de linhas.....	90
Figura 3.6. Variação de pH na imobilização da CUR no algodão. Intensidade versus pH (a) forma de colunas e (b) forma de linhas.....	91

Figura 3.7. Variação de pH na imobilização do PAR individualmente para cada intensidade da linha de emissão do metal. (a) L_{α} do Pb, (b) K_{α} do Ni e (c) K_{α} do Cu.....	92
Figura 3.8. Variação de pH na imobilização da CUR individualmente para cada intensidade da linha de emissão do metal. (a) L_{α} do Pb, (b) K_{α} do Ni e (c) K_{α} do Cu.....	93
Figura 3.9. Espectros de absorbâncias na região do UV-Vis das soluções recolhidas durante a etapa de imobilização do PAR no algodão, em pH = 1.....	95
Figura 3.10. Espectros de absorbâncias de PAR na região do UV-Vis: (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h); provenientes das soluções de PAR nos pH de 1; 1,5; 2; 3; 4; 5,5; 7 e 8, respectivamente.....	97
Figura 3.11. Diminuição na intensidade da linha de emissão do Zn, para 2 diferentes amostras de algodão (Face up). Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.....	99
Figura 3.12. Estudo do efeito de pH na etapa de complexação para o PAR.....	100
Figura 3.13. Espectros de absorbâncias na região do UV-Vis para a CUR: (a), (b), (c), (d), (e), (f) e (g); provenientes das soluções de CUR nos valores de 0,5; 1; 1,5; 3; 5; 7 e 8,5 de pH, respectivamente.....	102
Figura 3.14. Valores de Δ encontrados nos espectros de UV de cada solução de CUR.	103
Figura 3.15. Estudo do efeito de pH na etapa de complexação para o CUR.....	104
Figura 3.16. Primeiro ensaio na otimização da concentração do complexante (a) CUR e (b) PAR no algodão. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.....	105
Figura 3.17. Segundo ensaio na otimização da concentração do complexante (a) CUR e (b) PAR no algodão. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.....	106
Figura 3.18. Terceiro ensaio na otimização da concentração de (a) CUR e (b) PAR. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3 para o PAR e Tabela 2.4 para a CUR.....	107
Figura 3.19. Curvas obtidas no estudo do tempo de imobilização do complexante no algodão. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.	108
Figura 3.20. Estudo de saturação dos íons metálicos (a) Pb, (b) Cu e (c) Ni no algodão modificado com PAR. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.....	110
Figura 3.21. Estudo de saturação dos íons metálicos (a) Cu, (b) Pb e (c) Ni no algodão modificado com CUR. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.....	111
Figura 3.22. Comparação dos resultados do estudo de saturação para os complexantes PAR e CUR, para cada elemento: (a) Ni, (b) Pb e (c) Cu. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.....	112
Figura 3.23. Desempenho no estudo de saturação, para todos os elementos, em cada tipo de complexante.(a) CUR e (b) PAR. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.....	113

Figura 3.24. Efeito observado no estudo do procedimento de lavagem dos discos de algodão modificado.....	114
Figura 3.25. Desvios nas medidas apresentadas para o teste de pré-concentração de cobre por algodão natural.....	114
Figura 3.26. Otimização do porta medidas. Condições de irradiação conforme Tabela 2.4.....	115
Figura 3.27. Visualização de um ajuste de pico pelo programa AXIL. Os dados espectrais mostrados foram obtidos de uma amostra de algodão modificado com CUR contendo Cu.....	116
Figura 3.28. Visualização dos resultados obtidos do ajuste de picos feito pelo AXIL, no espectro mostrado na Figura 3.27.....	117
Figura 3.29. Estudo da reprodutibilidade das replicatas no estudo da pré-concentração do íon Cu pelo reagente CUR. Condições de irradiação conforme Tabela 2.4.....	118
Figura 3.30. Comparação entre as médias obtidas para as duas replicatas 1 e 2 no estudo de complexação do metal cobre com o sistema algodão-CUR. Condições de irradiação conforme Tabela 2.4.....	119
Figura 3.31. Regressão linear obtida entre as retas médias encontradas para a amostra 1 e a amostra 2, condições de irradiação conforme Tabela 2.4.	120
Figura 3.32. Averiguação da potencialidade do método. Condições de irradiação conforme Tabela 2.4.....	121
Figura 3.33. Resultados dos ensaios preliminares visando a construção das curvas analíticas em CUR (a) Cu e (b) Pb; e PAR (c) Cu e (d) Pb. Condições de irradiação conforme Tabela 2.4.....	123
Figura 3.34. Comportamento da linha de emissão do Cu $K\alpha$, nos espectros de fluorescência de raios X, em função do aumento da concentração de cobre nos testes do algodão modificado com CUR.....	124
Figura 3.35. Curvas analíticas para cada complexante PAR e CUR, no estudo com os metais: (a) PAR – Pb; (b) CUR – Pb; (c) PAR – Ni; (d) CUR – Ni; (e) PAR – Cu e (f) CUR – Cu.	125
Figura 3.36. Fotos de discos de algodão modificados, em contato com soluções de níquel em concentrações diferentes. (a) Amostras contendo CUR; (b) Amostras contendo PAR.....	126
Figura 3.37. Espectros de fluorescência obtidos para amostras de algodão modificado com o complexante (a) CUR e (b) PAR, após o primeiro teste de interferência, em concentração de 50 ng mL ⁻¹ dos elementos de interesse. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.....	129
Figura 3.38. Espectros de fluorescência obtidos para amostras de algodão modificado com o complexante (a) PAR e (b) CUR, após o segundo teste de interferência, em concentração de 30	

ng mL ⁻¹ de todos os elementos presentes no material certificado. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.....	130
Figura 3.39. Averiguação de contaminantes nos reagentes utilizados na confecção de compostos para medidas no LNLS (item 2.18). (a) Reagente de Ni; (b) Reagente de Cu. Condições de irradiação mostradas na Tabela 2.3.....	136
Figura 3.40. Averiguação de contaminantes nos compostos obtidos por evaporação tendo CUR como complexante. CUR em contato com (a) Pb; (b) Cu; (c) Ni. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.....	137
Figura 3.41. Averiguação de contaminantes nos compostos obtidos por evaporação e síntese tendo PAR como complexante. Composto via síntese de PAR com (a) Pb; (b) Ni e (c) Cu e compostos via evaporação de PAR com (d) Pb, (e) Ni e (f) Cu. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.....	138
Figura 3.42. XANES das amostras contendo CUR com Cu obtidos na linha de luz XAS do LNLS. Condições de análise conforme Tabela 2.9.....	140
Figura 3.43. XANES das amostras contendo PAR com Cu obtidos na linha de luz XAS do LNLS. Condições de análise conforme Tabela 2.9.....	141
Figura 3.44. EXAFS das amostras do sistema algodão-PAR com Cu obtido na linha de luz XAS do LNLS. Condições de análise conforme Tabela 2.9.....	142
Figura 3.45. Resultados obtidos após transformada de Fourier empregada nos dados de EXAFS de amostras do sistema algodão-PAR com Cu.....	143
Figura 3.46. EXAFS das amostras do sistema algodão-CUR com Cu obtidos na linha de luz XAS do LNLS. Condições de análise conforme Tabela 2.9.....	144
Figura 3.47. Resultados obtidos na transformada de Fourier empregada nos dados de EXAFS de amostras do sistema algodão-CUR com Cu.....	145
Figura 3.48. Infravermelho dos algodões modificados com PAR. Amostras contendo: (a) Pb; (b) Ni e (c) Cu.....	147
Figura 3.49. Infravermelho das amostras de PAR preparadas conforme item 2.18. Amostras contendo: (a) Pb; (b) Cu e (c) Ni.....	148
Figura 3.50. Infravermelho dos algodões modificados com CUR. Amostras contendo: (a) Ni; (b) Cu; (c) Pb.....	150
Figura 3.51. Infravermelho das amostras de CUR preparadas conforme item 2.18. Amostras contendo: (a) Ni; (b) Cu; (c) Pb.....	151
Figura 3.52. Sugestão de interação da molécula de CUR com a celulose do algodão.....	153
Figura 3.53. Sugestão de interação da molécula de PAR com a celulose do algodão.....	154

Figura 3.54. Interação formada pela molécula de CUR com o íon metálico cobre.	155
Figura 3.55. Interação do tipo ligação de hidrogênio da CUR com o composto o-nitrofenol.....	155
Figura 3.56. Sugestões de estruturas formadas entre o algodão modificado com o íon metálico-M: (a) contendo CUR e (b) contendo PAR.....	156

CAPÍTULO IV

Figura 4.1. Teste de averiguação do espalhamento de radiação para o filtro e o disco de algodão. Condições de irradiação conforme Tabela 2.4.....	163
Figura 4.2. Verificação de contaminantes, para os filtros modificados com o complexante CUR. Filtros (a) Whatman nº 542; (b) Whatman nº 41 e (c) Whatman nº 1. Condições de irradiação conforme Tabela 2.4.....	164
Figura 4.3. Otimização de pH para o algodão funcionalizado. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.....	165

CAPÍTULO I

Introdução

Não sem grande alegria chegou ao nosso conhecimento que nosso dileto infante Dom Henrique, incendiado no ardor da fé e zelo da salvação das almas, se esforça por fazer conhecer e venerar em todo o orbe o nome gloriosíssimo de Deus, reduzindo a sua fé não só os sarracenos, inimigos dela, como também quaisquer outros infêis[...]. Por isso nós, tudo pensando com devida ponderação, concedemos ao dito rei Afonso a plena e livre faculdade, entre outras, de invadir, conquistar, subjugar a quaisquer sarracenos e pagãos, inimigos de Cristo, suas terras e bens, a todos reduzir à servidão e tudo praticar em utilidade própria e dos seus descendentes. Tudo declaramos pertencer de direito in perpetuum aos mesmos Dom Afonso e seus sucessores, e ao infante. Se alguém, individuo ou coletividade, infringir essas determinações, seja excomungado [...]

Nicolau V, Romanus Pontifex, 8 de janeiro de 1454.

Bula Papal editada por Nicolau V que dá aos portugueses a exclusividade para aprisionar negros para o reino e lá batizá-los.

1. INTRODUÇÃO

É cada vez mais crescente o interesse pela determinação e monitoramento de íons metálicos tóxicos em ambientes aquáticos. Este interesse é evidenciado ultimamente pelo crescente surgimento de técnicas analíticas que possam determinar estas espécies em amostras ambientais. A necessidade primordial é que estas técnicas sejam simples, de baixo custo operacional, rápidas, sensíveis, precisas e aplicáveis a diferentes matrizes. Deste modo, diversas técnicas de determinação de metais traços e ultra traços estão sendo desenvolvidas, utilizando-se diferentes mecanismos de separação e pré-concentração.

1.1 - A pré-concentração.

Embora os grandes avanços na instrumentação analítica estejam possibilitando cada vez mais determinações quantitativas precisas, gradativamente tem-se almejado níveis de concentração da ordem de ng mL^{-1} e, portanto, o uso de métodos de pré-concentração vem se fazendo necessário. Para evidenciar este aspecto, ao realizar uma pesquisa no banco de dados da Web of Science utilizando os termos *preconcentration* ou *pre-concentration*, observou-se que ainda ocorre um constante crescimento do uso de técnicas que utilizam pré-concentração. A Figura 1.1 mostra esta evidência pela razão (quantidade publicada/quantidade total) de publicações contendo os termos apresentados nos últimos 13 anos.

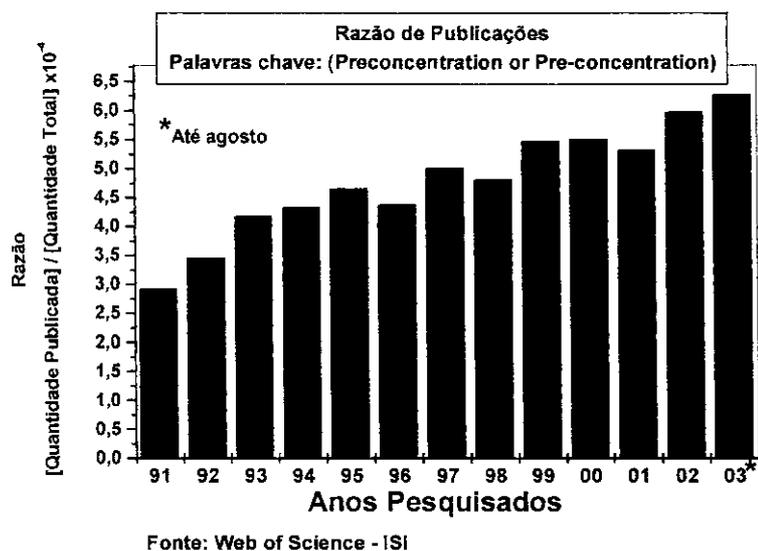
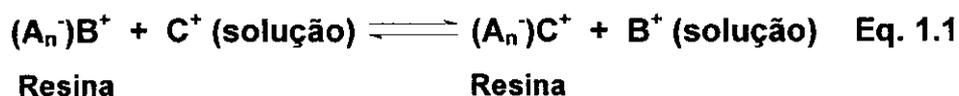


Figura 1.1. Pesquisa realizada na rede mundial de computadores no endereço eletrônico: <http://isi3.newisiknowledge.com> (Web of Science).

Vários são os objetivos ao se fazer uso da etapa da pré-concentração. A diminuição do limite de detecção para quantificar uma espécie de interesse é certamente o mais almejado. Além disso, em muitos casos, a etapa de pré-concentração não somente aumenta a concentração das espécies de interesse, mas também elimina parte ou todos os interferentes potenciais presentes na amostra.

De uma forma geral, a etapa de pré-concentração é usada quando o instrumento analítico utilizado na determinação não apresenta detectabilidade suficiente para determinação de quantidades em níveis de traços ou ultra traços das espécies de interesse. Um típico exemplo de pré-concentração é aquele usando-se resinas de troca iônica. A reação abaixo (Eq. 1.1) ilustra como esta etapa é realizada com uma resina de troca catiônica:^[1]



As resinas de troca catiônica contêm cátions que podem ser trocados por cátions da solução e, deste modo, após tratamento adequado, que pode ser eluição ou uso direto da resina sólida^[2], os cátions retidos poderão ser determinados pelo método instrumental analítico desejado.

1.1.1 - Os métodos tradicionais de pré-concentração.

Dentre os métodos de pré-concentração tradicionalmente mais utilizados, citam-se precipitação e coprecipitação, complexação, adsorção, troca iônica, extração, eletrodeposição, evaporação, dentre outros. Deve-se salientar que estes métodos são escolhidos em função da natureza do material a ser analisado e dos elementos a serem determinados, da técnica analítica a ser utilizada, da simplicidade, do tempo gasto e do custo operacional envolvido.

1.1.1.1 - Coprecipitação.

Um corpo de fundo (precipitado) de uma solução, na qual muitas espécies estão presentes, geralmente está contaminado e pode conter quantidades apreciáveis de material não desejável aos objetivos analíticos. Por outro lado, a incorporação proposital de impurezas dentro deste corpo de fundo, o qual, sob condições experimentais de trabalho são geralmente solúveis na fase líquida, é definido pelo termo geral de coprecipitação. Frequentemente, a coprecipitação é um grande obstáculo na preparação de materiais puros. Por outro lado, esta capacidade do precipitado, que geralmente possui alta área superficial, em carregar consigo impurezas, pode ser usado como artifício para concentrar ou enriquecer elementos desejados no corpo de fundo. É possível diferenciar dois tipos de coprecipitação: a incorporação da impureza dentro da estrutura do cristal do material hospedeiro e a adsorção dos elementos na superfície do precipitado. A coprecipitação pode acontecer com precipitados inorgânicos (principalmente hidróxidos, pois muitos metais formam hidróxidos insolúveis) ou com orgânicos (formando complexos insolúveis).^[1,3,4]

1.1.1.2 - Extração com solvente.

A extração com solvente como método de pré-concentração é amplamente utilizada, devido principalmente à sua simplicidade e rapidez. O surgimento de novos agentes complexantes seletivos tem contribuído para a sua expansão. Em análises

químicas, a extração com solvente pode servir para 3 propósitos: pré-concentração dos elementos, eliminação de interferentes e diferenciação de espécies químicas (especiação). A extração com solvente geralmente é realizada misturando-se com eficiência uma pequena quantidade de um agente extrator (solvente) pré-escolhido na solução, onde ocorre a transferência dos elementos de interesse da solução aquosa para a fase orgânica. O ideal é que o solvente tenha baixa solubilidade em água e que nele os solutos de interesse sejam altamente solúveis, para que possam ser extraídos. A determinação direta dos elementos na fase orgânica poderá ser feita, desde que o instrumento analítico seja adequado.^[1,3,4]

1.1.1.3 - Eletroquímica.

A pré-concentração eletroquímica tem como princípio o acúmulo do analito num eletrodo, seguido tanto por um processo de reação no qual a espécie acumulada é redissolvida e analisada, como também por medida direta da mesma na superfície do eletrodo. O processo de acúmulo constituirá a etapa de pré-concentração, desde que ele confine a espécie que estava originalmente presente num grande volume de amostra, em menor volume no eletrodo. Há dois mecanismos distintos de acúmulo na pré-concentração eletroquímica. Um é bastante antigo, onde a sua aplicabilidade principal é para íons metálicos e baseia-se na deposição catódica em um eletrodo de mercúrio: o analito é concentrado por amalgamação, por exemplo, em um filme de mercúrio. O segundo mais recente, é baseado na adsorção do analito na superfície do eletrodo.^[1,3,4]

1.1.1.4 - Trocadores iônicos.

Trocadores iônicos são materiais sólidos insolúveis contendo grupos catiônicos ou aniônicos capazes de serem trocados no meio reacional. Estes íons podem ser trocados por uma quantidade estequiométrica equivalente de outros íons inicialmente presentes em uma solução, quando o trocador é colocado em contato com eles. Substâncias contendo cátions como agentes trocadores são denominados trocadores

catiônicos e trocadores aniônicos, os que contêm ânions. Materiais capazes de trocar cátions e/ou ânions são chamados de forma generalizada de trocadores iônicos anfóteros. Estes materiais são geralmente sólidos, mas existem também líquidos com esta capacidade, denominados trocadores líquidos.

Duas classes de trocadores podem ser distinguidas, as inorgânicas (argilas, minerais do tipo zeólita, etc.) e as orgânicas (certos polímeros e materiais orgânicos, como celulose e carvão).^[1,3,4]

1.1.1.5 - Sorção.

O fenômeno da sorção usado para pré-concentração geralmente abrange muitos tipos, dentre eles a adsorção física e a adsorção química, usando materiais diversos chamados genericamente de sorventes.

Muitos materiais podem ser utilizados como sorventes. Carvão ativado, por mostrar uma superfície com alta propriedade hidrofóbica, tem sido amplamente usado para sorção de vários compostos orgânicos. Entretanto, verifica-se também que traços metálicos são efetivamente retidos no carvão ativado quando este é modificado por alguns agentes complexantes, como ditizona, 8-quinolol, xilenol orange, etc.. Polímeros sintéticos porosos como estireno-divinilbenzeno, espumas de poliuretanas, resinas de poli(clorotrifluoretileno), sílica gel, etc., são também empregados como sorventes. Polímeros naturais, tal como a celulose, podem servir de suporte para uma outra molécula e, por sorção, complexar finalmente os metais de interesse.^[1,3,4]

1.1.2 - A análise de íons metálicos por instrumentação analítica.

Os métodos instrumentais mais freqüentemente utilizados para análise de íons metálicos em vários tipos de matrizes, principalmente líquidas, são a espectrometria de absorção atômica (**AAS**, do inglês, *Atomic Absorption Spectrometry*) e a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (**ICP OES**, do inglês, *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*). Geralmente, a **AAS** é mais sensível usando a configuração com aquecimento eletrotérmico da amostra em forno de grafite

(**GFAAS**, do inglês, *Graphite Furnace Atomic absorption Spectrometry*), do que quando atomizado em chama (**FAAS**, do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*). Uma desvantagem para o uso de **AAS** é que, em nenhuma das configurações, há possibilidade de determinação multielementar simultânea.^[5] Já, no caso de **ICP**, esta técnica pode ser mais sensível quando acoplada a um instrumento de espectrometria de massa (**ICP-MS**, do inglês, *Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*), permitindo determinação multielementar simultânea. De uma forma geral, os métodos citados possuem baixo limite de detecção e uma ampla faixa linear de trabalho, mas também possuem as desvantagens de serem destrutivas e de operarem com alto custo operacional.

A hifenação de processos de injeção em fluxo com detecção por **AAS** (**FIA-AAS**, do inglês, *Flow Injection Analysis – Atomic Absorption Spectrometry*) é também um método amplamente aceito para a análise de traços. O motivo principal para a combinação destes dois procedimentos é a melhora da detectabilidade, aliado a uma maior reprodutibilidade, e da possibilidade de proporcionar seletividade aos métodos. **FIA-AAS** é geralmente um procedimento de baixo custo e, dependendo do sistema de injeção usado (com colunas pré-concentradoras, por exemplo) pode proporcionar a eliminação de numerosas interferências químicas e atingir limites de detecção comparáveis àqueles observados com **GFAAS**.^[6]

No caso de uma determinação direta de elementos traços em águas naturais, tanto **FAAS** como **ICP OES** não são eficazes, já que os níveis de concentração nestas amostras são muito baixos (da ordem de alguns $\mu\text{g kg}^{-1}$).^[7] Nestes casos, os métodos de pré-concentração capazes de atingir fatores de enriquecimento de pelo menos 200 são necessários.^[8] No caso de água de mar, esta etapa preliminar é geralmente fundamental, pois, além de concentrar os elementos de interesse, é necessário eliminar os íons interferentes em altas concentrações (geralmente, alcalinos e alcalino-terrosos).^[9,10]

Em função disso, a literatura científica tem registrado um grande número de trabalhos onde as técnicas de pré-concentração são empregadas juntamente com a instrumentação analítica. Por exemplo, em membranas poliméricas modificadas com 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), foram determinados traços de zinco por **FAAS**.^[11] Cu, Mn,

Co, Cd, Pb, Ni e Cr foram também determinados em água por **FAAS**, onde os íons foram primeiramente complexados com violeta de pirocatecol, pré-concentrados em coluna preenchida com carvão ativado na faixa de pH = 4-8 e, em seguida, eluídos com HNO₃ em acetona.^[12] Chumbo foi determinado por **FAAS**, porém, inicialmente tentou-se, além de mais duas técnicas de pré-concentração, uma introdução direta de amostra dentro da chama; entretanto, em virtude da baixa concentração de chumbo na matriz, esta não foi satisfatória, provando que o enriquecimento era necessário.^[13] Usando **GFAAS**, foi determinado Cu pré-concentrado em fermento (*Saccharomyces cerevisiae*), em amostras de água de rio.^[14] Já em outro trabalho usando **FAAS**, é descrita uma extração rápida e seletiva para traços de Cu(II), usando discos de sílica C₁₈ modificada com 11-hidroxinaftaceno-5,12-quinona. Neste trabalho, a eficiência da extração, a influência do pH, a quantidade de ligante e a quantidade de eluente foram avaliadas. A capacidade máxima de retenção dos discos modificados com 5 mg de ligante foi de 360 µg de Cu(II).^[15] A separação e determinação de traços de Cr(VI) em amostras de água, por precipitação/flotação com AgCl em solução de pH = 8-9 ajustado com NaHCO₃, foi realizada com **GFAAS**.^[16]

Também usando **FIA-AAS**, ultra traços de Cr(VI) complexados com ditiocarbamato pirolidina de amônio foram determinados.^[17] Em outro método, também baseado em **FIA-AAS**, foram determinados, após enriquecidos em espuma de poliuretana, íons de Cu, Pb e Cr (VI), em concentrações da ordem de sub µg L⁻¹, para águas naturais e amostras biológicas. Em pH otimizado, estes íons foram complexados por ditiocarbamato pirolidina de amônio, adsorvidos na espuma, da qual foram então eluídos quantitativamente com isobutilmetilcetona.^[18] Com alta taxa de pré-concentração usando extração líquido-líquido em membranas surfactantes líquidas, a emulsão água/óleo/água contendo ácido hidrocloreto diluído, 2-etilhexilhidrogênio 2-etilhexilfosfonato, parafina e querosene foi usada para extração dos analitos [Cr(III), Mg(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II)] e depois determinados por **GFAAS**.^[19] O uso de resina quelante preparada com Amberlite® XAD-2 modificada com pirocatecol para pré-concentrar Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II) e Zn(II), em águas de rio e de torneiras, usando **FAAS**, obteve sucesso. A sorção foi quantitativa em pH = 3,0-6,5, e a desorção ocorreu com HCl ou HNO₃.^[20]

Já as técnicas usando **ICP**, embora sejam instrumentos caros em termos de operação rotineira, também apresentam muitos trabalhos na literatura. Em uma análise de injeção seqüencial, usando **ICP-MS** com duas diferentes resinas trocadoras iônicas, determinaram-se Al, As, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb e V em água de mar. As resinas usadas foram Chelex[®]-100 e Metpac[®]CC-1.^[21] Em outro trabalho, foi usada a resina catiônica AG50W-X8 para determinação em linha dos elementos Cd, Pb, Ni, Cu e Zn em amostras de água de referência certificada.^[22] Em um trabalho interessante, agora com **ICP OES**, o uso da extração em uma terceira fase foi usada para determinação de íons metálicos em água de rio e água de mar. Neste caso, ao realizar a extração líquido-líquido de duas fases, formou-se esta terceira fase, não solúvel na fase aquosa e nem na fase orgânica. Esta fase foi denominada de microfase, devido ao seu pequeno volume (fator de enriquecimento de 1 até 100). Diferentes fatores, incluindo pH da solução, quantidade de reagentes e efeitos de matriz, foram investigados e otimizados.^[23]

Conforme visto, para a determinação de íons metálicos em águas, métodos promissores são aqueles que permitem a determinação multielementar e simultânea de um grande número de elementos em uma ampla faixa de concentração. Partindo-se desta premissa, os métodos usando fluorescência de raios X (**XRF**, do inglês, *X-Ray Fluorescence*) possuem esta característica; entretanto, estes são usados muito mais raramente do que por exemplo, **FAAS**.^[24,25] Isto pode ser explicado pelo fato de que, o método por **XRF** não é sensível o bastante para a determinação direta de certos analitos presentes na água.^[26] Também, a análise direta por **XRF** de soluções apresenta algumas dificuldades técnicas, como, por exemplo, a maioria dos líquidos não poderem ser submetidos a vácuo (o uso do vácuo é requerido principalmente para a determinação de elementos leves).^[27]

Entretanto, apesar de **XRF** ser mais adequada para amostras sólidas, em princípio, qualquer método de separação/pré-concentração de amostras líquidas, desenvolvido anteriormente para qualquer outra técnica analítica pode ser adaptado para **XRF**.^[28] Neste caso, a **XRF** proporciona ótima sensibilidade e exatidão para amostras homogêneas, oferecendo resolução espectral suficiente para detectar vários elementos simultaneamente, além de ser uma técnica não destrutiva. E, com o uso da

etapa de pré-concentração, esta não somente melhora o limite de detecção analítico, mas também reduz os efeitos de matriz, minimizando as interferências, aumentando ainda mais a exatidão dos resultados, ou seja, aumentando a razão entre a concentração (ou a quantidade) do elemento de interesse e a matriz e conseqüentemente, permitindo uma melhora dos parâmetros analíticos.

Para observar o exposto acima, alguns trabalhos podem mostrar a potencialidade da **XRF** por meio da pré-concentração, para a análise de íons metálicos em diferentes matrizes. Usando filtros do tipo Millipore[®], traços de íons metálicos foram determinados em água do mar por precipitação com ditiocarbamato pirolidina de amônio.^[29] Em uma análise por radionuclídeos usando **XRF**, por meio de pré-concentração por 8-hidroxiquinolina, foram determinados Mn, Fe, Cu, Zn e Pb.^[30] Em outro trabalho, urânio foi capturado na forma de complexo salicitato a pH = 4,0 em espuma de poliuretana para amostras de águas.^[31] Outros métodos por **XRF** para análise de água também são descritos.^[2,25,27] Num trabalho recente, determinou-se simultaneamente Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn por **XRF** com reflexão total usando a resina AG50W-X8 em sistema de fluxo. O método foi aplicado em análises de água de rio e saliva humana.^[32]

Contudo, conforme se observa, nenhuma técnica instrumental é ao mesmo tempo, multielementar simultânea e extremamente sensível, aplicável a uma faixa infinita de concentração, livre de interferentes e efeitos de matriz, capaz de determinar todos os elementos em seus diferentes estados de oxidação (fazendo especiação química), e muito menos simples, rápida e econômica. Logo, a escolha de um método não pode ser realizada sem uma prévia análise do objetivo almejado. Fatores como o tipo da amostra, a quantidade e a concentração de elementos a serem analisados, e principalmente, a importância relativa que cada um irá atribuir à velocidade, à qualidade e ao custo da análise, irão certamente influenciar a escolha do método.

1.1.3 - A extração em fase sólida.

Conforme visto no item 1.1.1, uma ampla variedade de métodos tem sido proposta para pré-concentração, de acordo com a natureza das amostras, os tipos e

concentração dos analitos. Entre eles, a pré-concentração baseada na extração em fase sólida usando sorventes sólidos apresenta algumas características muito convenientes, tais como rapidez, alto fator de concentração, facilidade no manuseio, redução do consumo e exposição a solventes, custo operacional baixo, eliminação de interferências de matriz, grande disponibilidade e possível recuperação da fase sólida.^[12,15,18,33-35] Outro fato é que o uso de sorventes sólidos é bastante eficiente em pré-concentração, quando combinada com técnicas instrumentais de análises.^[35,36]

Os complexos imobilizados (adsorvidos ou quimicamente ligados) em sistemas de extração em fase sólida tem-se difundido para a aplicação de pré-concentração ou separação de traços de íons metálicos em uma variedade de amostras. Para citar alguns exemplos, alguns destes complexos podem ser formados com complexantes como: dimetilglioxima, ditiocarbamato, hexiltioglicolato, 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol, 8-hidroxiquinolina, calixarena tetrahidroxamates, 3-hidroxi-2-metil-1,4-naftoquinona, neocuproina, di-n-propilditilfosfinato de sódio, 4-(2-piridilazo) resorcinol, tiocarbamato pirolidina de amônio, dietiltiocarbamato de sódio e 1,10-fenantrolina.^[37]

Também, a extração em fase sólida pode ser usada como uma alternativa para a extração líquido-líquido e é mais facilmente automatizado em processos por injeção em fluxo, com o objetivo de melhorar a sensibilidade e a seletividade de muitas técnicas instrumentais.^[5,38] Neste caso, são freqüentemente usadas resinas contendo grupos complexantes quimicamente imobilizados nestes materiais, com o objetivo de realizar trocas iônicas simples.^[39]

Os sorventes mais utilizados para preencher colunas são: sílicas do tipo C₁₈, resinas Amberlite[®] ou Chelex[®], carvão ativado, PTFE, espuma de poliuretana^[18] e compostos modificados com um ligante específico.^[36] Dentre estes, a espuma de poliuretana é usada para pré-concentrar e separar uma ampla variedade de compostos orgânicos e inorgânicos de diferentes meios por métodos convencionais.^[38] O carvão ativado modificado, por sua vez, é um excelente coletor para numerosos elementos traços e vem sendo usado por muitos pesquisadores há mais de vinte anos.^[8] Já as sílicas modificadas por um reagente analítico são bastante úteis na pré-concentração de íons metálicos devido à sua alta propriedade adsortiva e cinética de reação.^[40] Por fim, as resinas poliméricas aminocarboxílicas do tipo Chelex[®] ou Dowex[®] e seus

análogos são os mais importantes tipos de sorventes usados para pré-concentração de íons metálicos pesados, visto que os íons formam complexos estáveis com os grupos aminocarboxílicos.^[41]

Outras fontes de materiais com alto potencial como sorventes são os materiais naturais disponíveis em grande quantidade como rejeitos industriais ou da agricultura. Alguns destes materiais podem ser: lignina, quitina/quitosana, biomassa morta, algas, xantato, zeólita, argila, cinza, musgo, conteúdo gelatinoso de ossos, areias, lã modificada, algodão modificado, etc.^[42]

Por fim, a literatura científica também relata inúmeros trabalhos usando sorventes sólidos. Resinas do tipo Chelex[®]-100 e Chelamina[®] foram usadas para pré-concentração de traços de Cd, Cu, Pb, Zn, Sc e terras raras La, Ce, Nd e Yb.^[43] Traços de Cu(II), Pb(II) e Cd(II) em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$ foram determinados simultaneamente após remoção seletiva dos íons interferentes e pré-concentração, usando resinas cromatográficas de extração.^[5] Por imobilização na superfície de sílica, xilenol orange foi usado para complexar Pb.^[40] Cd, Pb e Cu foram extraídos de água de mar sintética em uma análise comparativa e analisados com poli(L-cisteína) e 8-hidroxiquinolina, que estavam imobilizadas em vidro de porosidade controlada em separado. A análise foi feita em sistema de injeção em fluxo.^[44] Ainda com 8-hidroxiquinolina, é relatada a preparação de suportes sólidos para sorção de íons metálicos.^[45]

Do mesmo modo, a imobilização de reagentes analitos complexantes (PAN, PAR, Xilenol Orange) para preparação de novos sorventes são sugeridas.^[46] Em outro trabalho, foi realizada a complexação de íons metálicos (Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Co) com dietilditiocarbamato de sódio em Amberlite[®] XAD-16 na faixa de pH = 2-10. Neste caso, os íons retidos foram eluídos com vários eluentes, tal como ácido nítrico em acetona e ácido nítrico em etanol. O método foi aplicado para águas de mar.^[10] Com a resina quelante Chelamina[®] contendo um ligante pentamina, usou-se uma coluna para pré-concentração de Cd(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), a partir de água deionizada e de água do mar.^[9] O agente quelante dietilditiocarbamato de sódio em sílica modificada com grupos C₁₈ foi usado para pré-concentração de Ni(II), Bi(III), Cd(II), Fe(III), Pb(II), Zn(II), Cu(II) e Co(II) em amostras de água natural. A eficiência da extração, a influência da matriz, a taxa de fluxo do eluente, o pH, a quantidade do agente quelante, a

natureza e quantidade do eluente, o volume de saturação (*break through*) e o limite de detecção foram avaliados.^[37] Em sílica gel impregnada com a mistura Aliquat[®] 336 e Titan Yellow[®] na faixa de pH = 1-9, foram complexados 12 íons metálicos (Ca, Mg, Al, Cu, Fe(III), Ni, Co, Cd, Zn, Pb, Hg(II) e Cr(III)).^[47] Fullerenos também foram usados como material sorvente para traços de chumbo em água usando pirolidinaditiocarbamato como ligante. O complexo foi formado em um sistema de injeção em fluxo, onde o fulereno preenchia uma mini coluna.^[48]

1.1.3.1 - Tipos de imobilização do complexante no sorvente sólido.^[49]

A imobilização de complexantes em sorventes geralmente ocorre por métodos físicos ou químicos, tal como ilustrado no desenho esquemático da Figura 1.2.

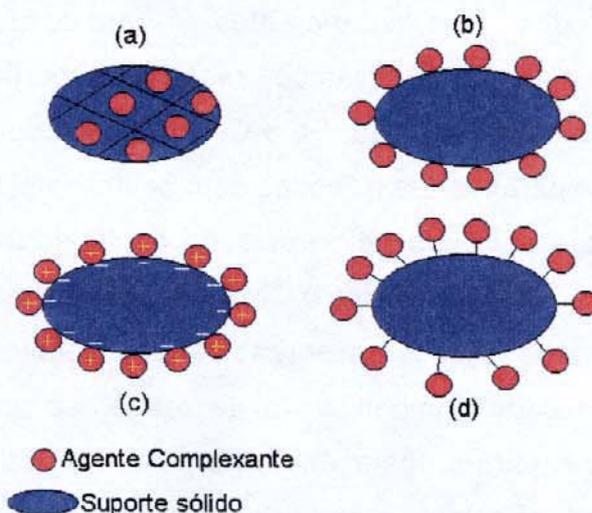


Figura 1.2. Tipos de imobilização do complexante em um suporte sólido (Sorvente): (a) aprisionamento por gel, (b) adsorção, (c) atração eletrostática, (d) ligação covalente

As adsorções físicas envolvem geralmente interações de van der Waals entre a superfície do suporte e a molécula do agente complexante. Os métodos físicos de imobilização mais comuns são aprisionamento por gel, adsorção e atração eletrostática.

No aprisionamento por gel, o agente complexante é imobilizado dentro de espaços intersticiais da estrutura química de um gel polimérico, tal como borrachas de silicone ou pelo processo sol-gel, ao passo que na adsorção e atração eletrostática, o

agente é retido somente na superfície do suporte sólido (ex.: resinas de troca iônica). A adsorção comumente envolve a formação de complexos advindos da transferência de carga ou ligações de pontes de hidrogênio entre o agente e a molécula do suporte sólido. A atração eletrostática envolve a formação de pares iônicos entre a carga do agente e o núcleo de carga da resina. Uma característica da imobilização física é que mais do que uma camada do reagente pode ser depositada na superfície do suporte sólido. As camadas que ficam muito afastadas da superfície estarão muito fracamente imobilizadas e podem, portanto, serem facilmente removidas por lixiviação (do inglês, *leaching*).

A imobilização química baseia-se na formação de uma ligação covalente entre a molécula do agente complexante e um sítio ativado ou funcionalizado do suporte sólido. Este geralmente resulta em uma fase reagente bastante estável, cuja característica principal é a resistência a lixiviação; entretanto, para se obter esta fase, vários passos são requeridos. Um importante resultado da imobilização química é que, após a superfície ter sido coberta por uma única camada da molécula do agente complexante, esta torna-se saturada e deste modo, as moléculas adicionais poderão somente prender-se fracamente à camada já formada, podendo também sofrer lixiviação.

1.2 - Uso do algodão como sorvente.

O algodão, abundantemente encontrado no comércio, é formado por fibras naturais que são majoritariamente compostas por cadeias de celulose. A celulose natural, por sua vez, é insolúvel em água e não tem sabor. É um polímero linear formada por alguns milhares de moléculas de β -glicose de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$. A Figura 1.3 mostra a estrutura típica de uma cadeia de celulose.^[42,50]

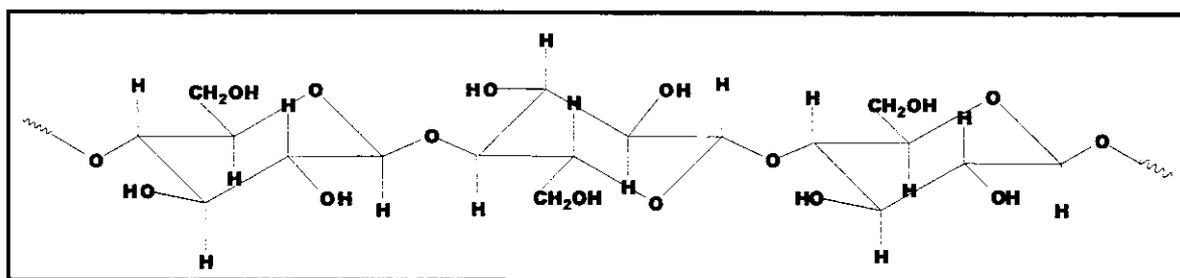


Figura 1.3. Estrutura típica de uma cadeia de celulose.

A celulose natural, ou seja, quando não possui nenhum tipo de modificação, embora seja capaz de adsorver alguns íons metálicos, tem baixa capacidade de troca iônica e baixo coeficiente de distribuição.^[7] Entretanto, quando esta é devidamente modificada, ganha a capacidade de complexar íons metálicos em soluções, muito mais efetivamente do que a celulose natural. A sorção do íon pela celulose ocorre consideravelmente muito mais rápido que muitos sorventes tradicionais, o que faz deste material um forte componente na lista dos extratores em fase sólida.^[36]

De um modo geral, além do que foi dito no item 1.1.3, um sorvente sólido adequado para um sistema de pré-concentração deve possuir certas propriedades importantes tais como: capacidade para pré-concentração, alto coeficiente de distribuição para o analito de interesse, rápida cinética de sorção-desorção, e também tolerância a altas taxas de fluxo. Visto por este lado, os sorventes à base de celulose modificada possuem esses parâmetros citados e também são altamente hidrofílicos. Desta forma, a estrutura de suas fibras torna as reações de troca em meio aquoso relativamente rápidas, tais como aquelas realizadas no modo de injeção em fluxo.^[36] Além das vantagens mencionadas, possui também baixo custo, capacidade para regeneração, resistência química, grande abundância e principalmente de fácil biodecomposição, quando comparado aos sorventes sintéticos.^[51]

A sorção de íons metálicos em coletores à base de celulose tem sido amplamente estudada. A pré-concentração de íons metálicos em meios aquosos e não aquosos, para separação em linha, provendo alto coeficiente de distribuição para traços de analitos foi estudada.^[52,53] Um trocador iônico com propriedades convenientes pode ser obtido, por exemplo, pela modificação da celulose com 2-hidroxifenil(2)-azonaftol ou ditizona.^[7] Esta modificação ocorre com os grupos complexantes incorporados dentro da estrutura da celulose ou simplesmente adsorvidos em sua superfície. Deve-se salientar que, geralmente, estas modificações com grupos complexantes tentam preservar a estrutura fibrosa da celulose.^[36] Em um trabalho biológico, por exemplo, enzimas foram imobilizadas por aprisionamento por gel, onde o gel era formado por fibras de celulose. As fibras modificadas foram estáveis em alguns solventes sob uma ampla faixa de pH = 4-10.^[51] Em outro trabalho, foi aplicada a modificação com quinolinol-8, obtendo bons resultados na pré-concentração de traços de cobre.^[36]

Outros contendo tetracetato de dietilenotriamina foram propostos para a pré-concentração de íons metálicos pesados em águas de rio e de mar em uma ampla faixa de pH de 3 a 8.^[53] Em água potável, determinaram-se Cr, Fe, Cu, Zn e Pb, utilizando trocador iônico sintetizado pela reação com celulose, pela percolação de dois litros de amostra através de uma coluna preenchida pelo trocador.^[7] Fosfato de celulose também foi usado como coletor em colunas cromatográficas para pré-concentração analítica de traços de Cd (II), Cr(III) e Ni(II) em soluções aquosas e eluição com HCl.^[52] Em outro trabalho, foi preparado algodão como trocador iônico, onde este foi usado para capturar alguns cátions em escala piloto. Neste trabalho, para o preparo do trocador, a celulose reagiu com dissulfeto de carbono para produzir tiocarbamato de celulose como mostrado pelo mecanismo da Figura 1.4.^[54]

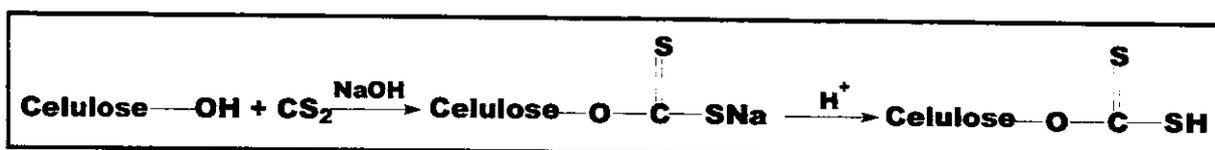


Figura 1.4. Proposta de mecanismo de reação da celulose com dissulfeto de carbono.

Um trabalho bastante interessante, também utilizando-se de fibras têxteis, é um monitor passivo à base de um tecido comercial de poliácrlonitrila. No experimento, um agente complexante foi imobilizado no tecido e este avaliado para análise dos íons Cu e Pb em água usando EDXRF (do inglês, *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) e WDXRF (do inglês, *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*). A quantidade do íon capturado pelo tecido modificado demonstrou ser dependente da área superficial modificada, da concentração e do tipo de metal que foi testado, do fluxo da solução e da temperatura da solução. No caso, os coeficientes de distribuição para Cu(II) e Pb(II) indicaram um alto fator de pré-concentração. O preparo do tecido funcionalizado foi realizado pela conversão de grupos nitrila na superfície do tecido para o grupo quelante amidoxima, via reação em solução metanólica. A conversão foi realizada em processo de batelada pela exposição de pedaços do tecido em solução metanólica de hidroxilamina. As condições foram variadas para produzir um tecido com alta quantidade de conversão do grupo nitrila para os grupos complexantes amidoxina. Após a conversão, o tecido foi lavado com água e seco ao ar. Pedaços (3,5 x 4 cm)

deste tecido foram usados nos experimentos. A Figura 1.5 mostra como os tecidos foram utilizados no método.^[55]

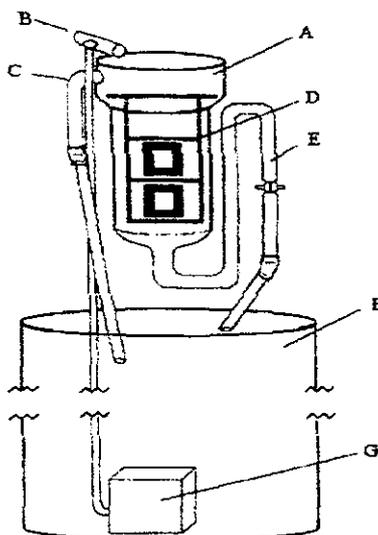


Figura 1.5. Diagrama do sistema utilizado onde: (A) Câmara reacional, (B) Água vinda do reservatório, (C) Escape da água da câmara reacional para o reservatório, (D) Porta tecidos modificados, (E) Drenagem da câmara reacional, (F) Reservatório e (G) Bomba submersa.

Um outro modo de modificação de algodão, bastante útil e que vem sendo amplamente utilizado são as fibras de algodão modificadas (**FAM**) com grupos sulfidrílicos (**-SH**). Estes possuem grande valor analítico devido à alta capacidade de adsorção de íons metálicos pesados.^[56,57] De acordo com a literatura,^[56] um trabalho pioneiro em 1971 relatou o desenvolvimento de **FAM** com grupos **-SH** com um excelente perfil hidrofílico, o qual foi usado para pré-concentrar traços de metilmercúrio em água. Entretanto, naquele momento, a pesquisa com **FAM** não foi adiante devido ao sistema apresentar pobre resistência mecânica, dissociação em água e dificuldade de eluição do mercúrio inorgânico.

As **FAM** com **-SH** podem quantitativamente adsorver elementos como Pt(II), Pd(II), Au(III), Se(IV), Te(IV), As(III), Hg(II) e Sb(III). Sabe-se que a capacidade de complexação para alguns íons depende muito das suas afinidades pelo grupo **-SH**, além também do estado de oxidação, acidez e outros parâmetros. O átomo de enxofre doador de elétrons é quem favorece as ligações para íons metálicos. A capacidade de

saturação do **FAM** com **-SH** para alguns elementos é da ordem de 10-70 mg g⁻¹.^[58,59] Em outro trabalho foi reportado que este sistema pode quantitativamente adsorver 11 metais pesados com a seguinte ordem de adsorção: Bi(III) ≈ Sn(II) > Ag(I) > Cu(II) > In(III) > Pb(II) > Cd(II) > Zn(II) > Co(II) ≈ Ni(II) > Tl(I) e com um coeficiente de saturação de 0.3 mmol g⁻¹.^[56]

Particularmente, os grupos **-SH** no algodão possuem afinidade relativamente alta para mercúrio, tal como pode ser visto no esquema da Figura 1.6, onde é mostrado o processo de deposição para o metilmercúrio. Neste trabalho, tendo como amostras águas naturais, o processo procedeu-se em sistema de injeção em fluxo com micro coluna contendo algodão modificado com o grupo **-SH**.^[60]

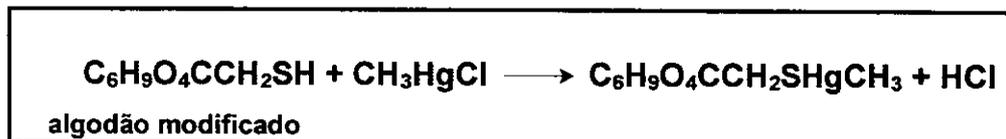


Figura 1.6. Esquema reacional de deposição para o metilmercúrio em algodão, com grupos sulfidrílicos.

Em outro trabalho, determinou-se metil e etilmercúrio em amostras de água usando também algodão sulfidrílico em coluna e determinação por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de fluorescência atômica. Foram avaliados parâmetros como pH da amostra, presença de ânions e cátions interferentes, concentração de carbono orgânico dissolvido, tipo de eluente e volume amostral.^[61]

O ouro é também outro elemento com grande afinidade pelo grupo **-SH**. Em um trabalho, foi usado o processo de deposição-eluição de ouro em micro coluna, representada na Figura 1.7. A detecção foi realizada por ICP OES.^[62]

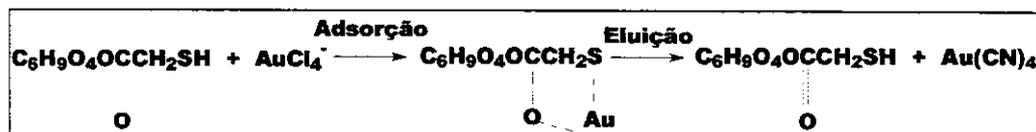


Figura 1.7. Processo de adsorção e eluição para o elemento ouro utilizando FAM com o grupo **-SH**.

Ainda com Au, a determinação em níveis de ultratraços em água natural por **GFAAS**, após ser adsorvido em **FAM** com **-SH**, também foi estudada. No experimento,

a solução da amostra a pH = 1,5 - 2,0 com HCl foi passada através de uma coluna com 0,10 – 0,20 g do sorvente com fluxo controlado a 20 - 40 mL/minuto.^[63]

Finalmente, um fato importante a ser observado é que o efeito da acidez na complexação por **FAM** com **-SH** é distinta para os diferentes íons. Em geral, pode ocorrer maior afinidade do **-SH** para um determinado íon, dependendo do nível de acidez da solução. No caso do As(III) e Se(IV), por exemplo, ou AsO_3^{3-} e SeO_3^{2-} em solução aquosa, suas complexações deverão ser realizadas controlando-se a acidez do meio, conforme suas reações, mostradas na Figura 1.8.^[57]

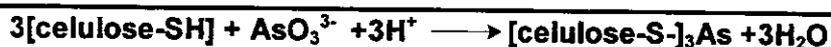


Figura 1.8. Diferenças na complexação de AsO_3^{3-} e SeO_3^{2-} por FAM com -SH

1.2.1 - Aspectos químicos na imobilização de corantes nas fibras têxteis.

Muitas das substâncias usadas como complexantes e imobilizadas em sorventes sólidos podem ser, em princípio, da classe dos corantes. Logo, o conhecimento de aspectos químicos na imobilização destes em fibras têxteis pode elucidar a forma como estes se fixam, por exemplo, no algodão, que é um material têxtil bastante utilizado.

1.2.1.1 - Corantes têxteis.

O uso de corantes e pigmentos de origem vegetal e mineral foi primeiramente relatado na Bíblia no episódio onde Noé revestiu sua arca, tanto internamente quanto do lado de fora com um tipo de pigmento orgânico. [The Holy Bible, Genesis, capítulo 6 - versículo 14].^[64] Também há indicações de seu uso pelo homem desde os primórdios das civilizações, em amostras de tecidos de tumbas egípcias e antigos hieróglifos datados de 2500 a.C. Sabe-se também que até a metade do século XIX, só existiam pigmentos naturais, provenientes de vegetais, insetos, moluscos e minerais, cujas fórmulas de extração e aplicação eram guardadas secretamente. No entanto, a grande revolução na história desses compostos ocorreu quando o químico inglês William Henry

Perkin (1838–1907) descobriu, em 1856, o primeiro corante sintético (malva), derivado do coque. Foi o primeiro passo para a produção de corantes orgânicos sintéticos em grande escala. Hoje o Colour Index (catálogo da “Society of Dyers and Colourists” e da associação “The American Association of Textile Chemists and Colorists”) registram mais de 8 mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil e, de acordo com dados de 1997 da Associação Brasileira de Química (Abiquim), o Brasil é responsável por 2,6% da demanda mundial de corantes.^[65]

Os corantes apresentam estruturas moleculares complexas, que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias. Geralmente apresentam um grupo cromóforo (grupo responsável pela cor do composto), que pode ser do tipo azo, antraquinona, nitro, etc., e grupos auxiliares que propiciam sua afinidade pela fibra têxtil, podendo ser natural ou sintética. Normalmente, a fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas ou pela adsorção (fixação de moléculas de uma substância na superfície de outra) do corante ou de derivados gerados por reações químicas durante o processo de tintura.^[65]

Os corantes costumam ser classificados de acordo com a maneira como se fixam à fibra. Eles podem ser reativos, diretos, azóicos, aniônicos (ácidos e básicos), à Cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores.^[65] A seguir, são mostrados alguns destes corantes e suas principais características:^[50]

a) Corantes reativos:- Esta classe é uma das mais versáteis. Geralmente possuem um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas,^[66] com grupos amino, hidroxilas e tióis das fibras protéicas, e também com grupos amino das poliamidas. Em particular, neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Também apresentam como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade à cor do tecido tingido.^[50]

Quando são realizados processos de tingimento por banho, altas concentrações de eletrólitos são necessárias para diminuir o potencial negativo das fibras celulósicas e tornar eficiente as ligações entre corante e fibra. Entretanto, as descargas de altas

concentrações de eletrólitos (cloreto de sódio) são indesejáveis, visto que aumentam a salinidade dos rios e afetam a bioquímica da vida aquática. Tentando minimizar este problema, um trabalho interessante avaliou o comportamento da solubilização e adsorção de corantes diretos em sistemas micelares. Visto que o tingimento em meio aquoso sem a presença de eletrólito possui uma baixa capacidade para reduzir a repulsão eletrostática entre o corante e o algodão, com o uso de sistemas micelares, a porção positiva do surfactante teve um papel auxiliar neste sentido.^[67] Outra alternativa para aumentar esta interação é o uso de moléculas corantes com dois ou mais grupos reativos, aumentando as possibilidades de ligações covalentes corante-fibra.^[68] Também tem-se investigado a hidrólise de corantes reativos em soluções aquosas em diferentes pHs, e a estabilidade da ligação entre o corante e a fibra têxtil.^[69]

Ainda com o intuito de tornar eficientes as ligações covalentes entre corante e fibra, pode ser utilizada a modificação da celulose. Em um trabalho descrito na literatura, é mostrada a modificação da celulose através de uma reação de substituição nucleofílica com benzoiltioglicolato em meio alcalino (solução de hidróxido de sódio), conforme Figura 1.9.^[70]

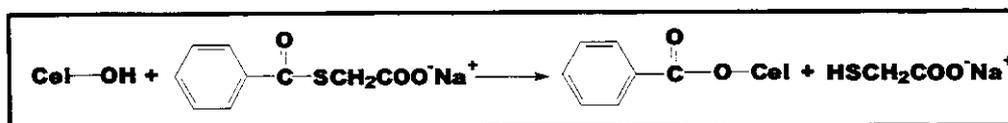


Figura 1.9. Modificação da celulose através de uma reação com benzoiltioglicolato.

Em outro trabalho, é mostrada a reação onde o tiol ester(nicotinoila tioglicolato) reage com a celulose já modificada, sendo o tioglicolato de sódio o resíduo na solução, conforme Figura 1.10.^[68]

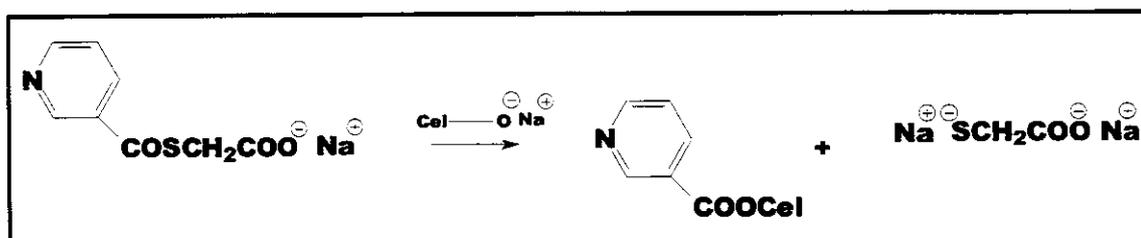


Figura 1.10. Uso da celulose modificada na reação com nicotinoil tioglicolato

b) Corantes diretos:- Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc) através de interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade da configuração da molécula do corante ou da dupla ligação conjugada, o que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Portanto, as forças de interação são altamente dependentes da natureza do corante e da polaridade da molécula do corante.^[71]

c) Corantes azóicos:- São compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo, a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (ex. naftol), que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio (RN_2^+) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água.

d) Corantes ácidos:- O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, hidrogênio-sulfato, etc) se liga à fibra através de troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada.

e) Corantes à Cuba:- É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são praticamente insolúveis em água; porém, durante o processo de tintura, são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel. Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra.

f) Corantes de enxofre:- É uma classe de corantes que, após a aplicação, se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-\text{S}_n-$), as quais são altamente insolúveis em água. Em princípio, são aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio, o que lhes confere a forma solúvel, são reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar.

g) Corantes dispersivos:- Constituem uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 microns). São compostos aromáticos não iônicos, raramente solúveis em água, mas solúveis em solventes orgânicos. A maioria deles são corantes do tipo azo e do tipo antraquinona.^[72] Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finamente dividida) sobre o acetato de celulose.

h) Corantes pré-metalizados:- São úteis principalmente para tintura de fibras protéicas e poliamida. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tintura, explora-se a capacidade de interação entre o metal e os grupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras protéicas.

i) Corantes branqueadores:- As fibras têxteis no estado bruto, por serem compostas primariamente por material orgânico, apresentam aparência amarelada por absorverem luz particularmente na faixa de baixo comprimento de onda. A diminuição dessa tonalidade tem sido alcançada na indústria ou na lavanderia pela oxidação da fibra com alvejantes químicos ou utilizando os corantes brancos, também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes.^[50]

1.2.1.2 - Interações com as fibras têxteis.

As fibras têxteis podem ser divididas em dois grandes grupos denominados fibras naturais e sintéticas. As fibras naturais mais utilizadas são compostas de celulose (ver Figura 1.3) e proteína (polímero complexo composto de diferentes aminoácidos) presentes na lã, seda, algodão e linho. As fibras sintéticas são comercializadas como viscose (xantato de celulose obtida da madeira), acetato de celulose (triacetato de celulose, também obtido da madeira), poliamida (condensação do ácido adípico e hexametileno diamina), poliéster (polímero do ácido tereftálico e etilenoglicol) e acrílico

(polimerização da acrilonitrila).^[50] Deste modo, a partir da análise das estruturas das fibras, é de se esperar que nem todos os corantes sejam apropriados para qualquer tipo de tecido. Logo, a natureza das interações no processo de sorção são várias e muitas delas não são completamente conhecidas, isto porque nem todos os corantes e nem todas as fibras são equivalentes.^[73]

Uma das características das fibras têxteis é a sua grande área superficial e a intensa sorção por espécies químicas diferentes. De uma forma geral, a forma de fixação da molécula de corantes às fibras têxteis geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente 4 tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes:^[50]

a) Interações iônicas:- São tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro carregados dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados nas tintura da lã, seda e poliamida.^[73]

b) Interações de Van der Waals:- São tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose.^[73]

c) Interações de hidrogênio:- São tinturas provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Tanto as fibras como os corantes possuem grupos, com átomos O, N ou S, altamente polares. Por exemplo, os grupos -OH das fibras são capazes de realizar interações de hidrogênio. Exemplos característicos deste

tipo de interação são encontradas nas tinturas de lã, seda e fibras sintéticas, como o acetato de celulose.

d) Interações covalentes:- são provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo o grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão.^[73]

1.3 - Agentes complexantes.

1.3.1 - [4-(2-piridilazo)resorcinol] (PAR).

A classe dos corantes azo, os quais possuem o grupo cromóforo N=N, com propriedades para complexar íons metálicos em química analítica, são numerosos e variados. Dentre estes, os mais tradicionalmente usados são o PAN [1-(2-piridilazo)-2-naftol] e o PAR [4-(2-piridilazo)resorcinol]. O PAN foi primeiramente usado em 1955 como um complexante para vários metais e como indicador em titulações com EDTA. Já o PAR, usado neste trabalho e mostrado na Figura 1.11, foi usado como indicador em titulações com EDTA em 1957 e como reagente fotométrico para Co, Pb e U(VI) em 1959. Ambos não são seletivos e cada um deles reage com 40 ou 50 íons metálicos. Entretanto, possuem a vantagem de que as reações apresentando cor são muito sensíveis. Particularmente, o PAR tem vantagens sobre o PAN devido ao fato de ser solúvel em água na forma de sal de sódio e também por formar fortes complexos coloridos com íons metálicos.

O PAR, dependendo do pH do meio, pode existir como seis espécies diferentes:

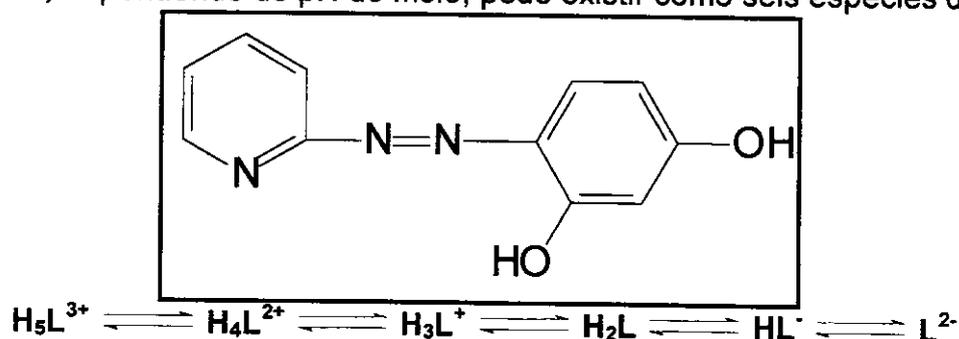
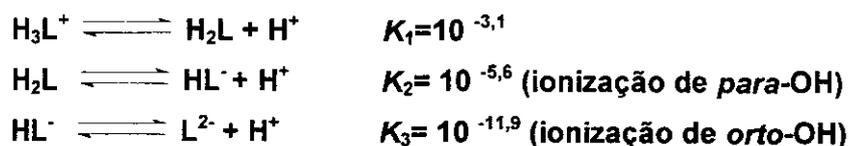


Figura 1.11. Estrutura do PAR

Em H₂SO₄ 90%, 50% e pH < 2, as formas protonadas H₅L³⁺, H₄L²⁺ e H₃L⁺ estão presentes, respectivamente. A molécula neutra existe entre pH = 2,1 e 4,2. O ânion HL⁻ ocorre na faixa de pH = 4,2 a 7 e em soluções fortemente alcalinas (pH > 10), ambos os grupos hidróxidos estão dissociados, formando L²⁻. As constantes de ionização para os últimos três estágios são:^[74]



O PAR pode ser purificado por recristalização em etanol 50%, e em soluções aquosas é estável por um ano ou mais. A absorção máxima das seis formas H₅L³⁺ até L²⁻ acontecem a 433, 390, 395, 385, 413 e 490 nm, respectivamente, mostrando que esta é bastante influenciada pela concentração do íon hidrogênio.^[75] Em soluções fracamente ácidas ou básicas, o reagente tem uma coloração alaranjada.^[74]

Os complexos formados com PAR podem ser carregados ou sem cargas, e a composição pode variar com as concentrações das espécies presentes, as quais variam com o valor do pH, como já foi mencionado anteriormente. As proporções estequiométricas de reação do íon com o PAR podem ser conhecidas, mas a composição do produto nem sempre é determinada. Experimentos mostram que Ni reage com PAR na proporção de 1:2 em soluções ácidas ou básicas, porém diferentes espécies estão presentes. Por exemplo, em soluções ligeiramente ácidas (pH = 3,3), Ni(HL)₂ está presente, tendo uma coloração avermelhada. Quando a solução é básica, a coloração muda para laranja (pH = 8). A mudança da coloração é portanto, atribuída à formação de NiL₂²⁻. Já o cobalto forma Co(HL)₂ em soluções ácidas, e espécies monoprotonadas Co(HL)L⁻ em soluções básicas, sendo ambos vermelhos. Manganês, por sua vez, forma MnL₂²⁻ em soluções ligeiramente ácidas ou quando em soluções básicas. Zinco forma ZnL₂²⁻ em soluções alcalinas. Zr, Ti e Tl(III), reagem em soluções fortemente ácidas (pH = 1). O PAR não apresenta reações coloridas com As, Sb, Mo, W e Be. Complexos com paládio são verdes em solução ácida e vermelhos em neutra e básica. O vanádio forma espécies aniônicas VO₂L⁻ com PAR a pH = 4-7.^[74] O PAR também forma complexos com Ca(II) e Mg(II); entretanto, comparativamente, esta

reação é cerca de 2000 vezes mais provável para metais pesados do que para cálcio e magnésio.^[76]

Com exceção do íon tório, o qual tem uma excepcional estequiometria de 1:4,^[74] em geral, o PAR forma complexos com proporções metal-ligante de 1:1 e 1:2.^[77] Conforme pode ser visto na Figura 1.12:^[74]

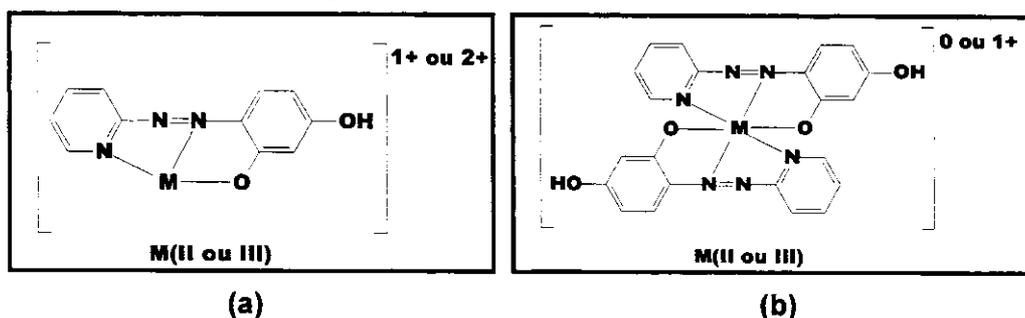


Figura 1.12. Tipos de complexos formados pela molécula de PAR. Proporção metal:ligante (a) 1:1 e (b) 1:2

De acordo com a Figura 1.12, observa-se que os complexos formados com PAR geralmente apresentam os íons metálicos ligados ao átomo O do grupo orto OH, ao átomo de N da piridina e à região densamente povoada de elétrons da dupla ligação do grupo azo.

Ocorrem também estequiometrias variadas com outras moléculas pertencentes à classe dos azocompostos. Muitos deles possuem dois grupos OH, e dependendo do íon metálico, sua carga iônica, o pH, a concentração do reagente e outros fatores, as espécies complexadas possuem várias proporções estequiométricas ligante-metal. A Figura 1.13 mostra alguns exemplos.

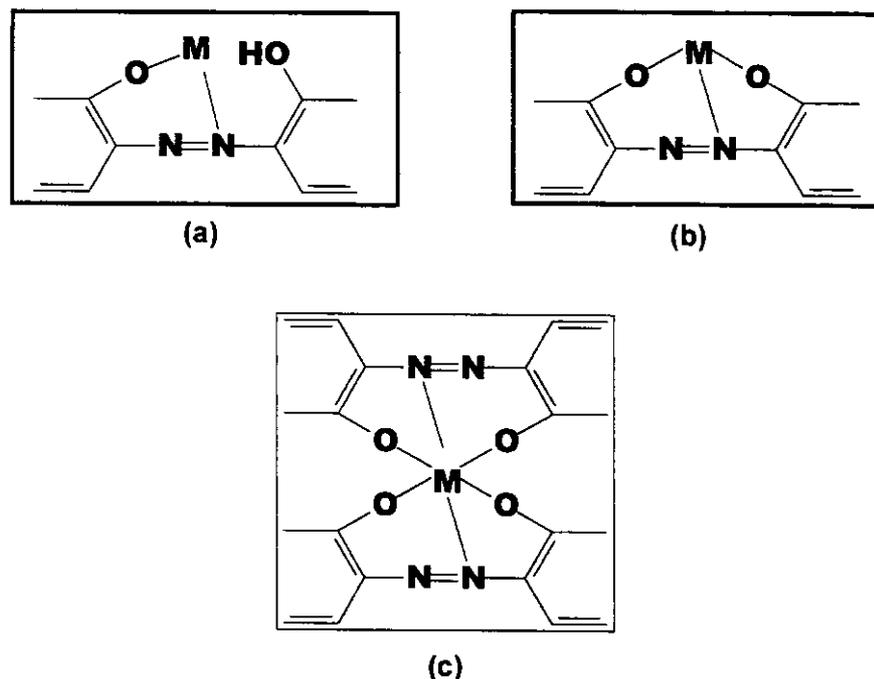


Figura 1.13. Proporções estequiométricas para algumas moléculas do grupo azo. (a) e (b) relação 1:1, e (c) relação 1:2

No exemplo da Figura 1.13(a), embora a segunda hidroxila não necessite estar diretamente envolvida na complexação, sua presença pode favorecer a formação do complexo. Por exemplo, geralmente espera-se que moléculas do tipo mostrado na Figura 1.14 sejam melhores complexantes do que as moléculas da Figura 1.15. [74]

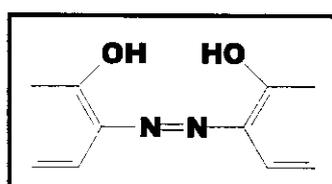


Figura 1.14. Molécula do tipo azo com duas hidroxilas.

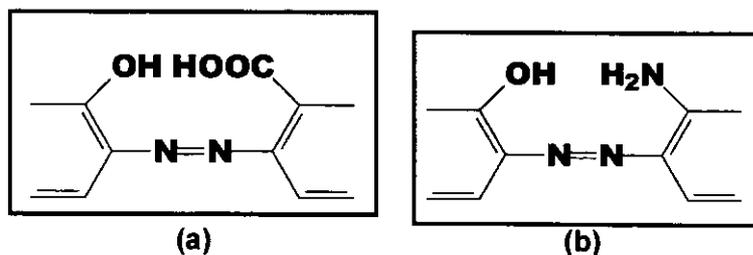


Figura 1.15. Moléculas do tipo azo contendo apenas uma hidroxila. (a) com o grupo COOH e (b) com o grupo NH₂.

Apesar do PAR ser um reagente sensível para reações espectrofotométricas, ele sofre grandes interferências interelementares em seus espectros de absorção. Dentre outros métodos, tais interferências podem ser atenuadas pelo uso de adequados agentes mascarantes e pela variação da faixa de pH de análise. Um outro modo de atenuar ou eliminar este efeito é pelo uso da espectrofotometria derivativa, a qual oferece uma alternativa para o aumento da seletividade na análise espectrofotométrica^[78] e, em alguns casos, pode diminuir os limites de detecção.^[79] Usando este método, foi possível a eliminação de interferências espectrais mútuas e análises de misturas binárias, ternárias e quaternárias de complexos de íons Ni, Co, Cu e Fe(III) com PAR.^[79] Também, em outro trabalho, determinaram-se simultaneamente os íons metálicos divalentes de Cd, Co, Cu, Pb, Mg, Ni e Zn, utilizando-se um programa de regressão linear múltipla de complexos destes íons com PAR.^[80]

Na literatura científica, são várias as citações de uso do PAR como reagente complexante nas mais variadas técnicas analíticas. Amberlite® XAD-2 modificada com pirocatecol e com PAR foram usadas para pré-concentração de Cu(II).^[6] Em resina trocadora aniônica Sephadex QAE, o PAR foi imobilizado, e o sistema mostrou a formação de complexos com Zn(II) e Cd(II). A estequiometria dos complexos foi de 1:2 (metal:ligante).^[77] Usando AAS, determinaram-se os íons metálicos pesados como Ag(I), Cd(II), Cu(II), Ni(II) e Pb(II) complexados com PAR imobilizado em sílica modificada com grupos C₁₈. Vários fatores como pH da solução extraída, concentração de PAR, quantidade da sílica, taxa de fluxo para retenção e eluição e o volume do eluente foram investigados no sentido de otimizar o procedimento de enriquecimento.^[34] Em outro, realizou-se a determinação de Cu, Co, Cd, Cr, Ni, Pb e V em águas subterrâneas por FAAS. O método teve como base a sorção dos elementos traços como complexos metal-PAR, em carvão ativado a pH = 5,0. Os efeitos dos vários parâmetros para sorção quantitativa dos complexos foram discutidos.^[8]

Também, no desenvolvimento de sensores óticos, o PAR está presente. Em um trabalho desenvolveu-se um sensor ótico para os íons metálicos Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Cd(II), Zn(II), Pb(II) e Hg(II) em amostras líquidas. O PAR foi imobilizado por adsorção física em resinas de troca iônica XAD-4, XAD-7 e Dowex®.^[81] Para a extração de Pb(II) em solução aquosa de pH = 2,1-8,3 tendo Cianex® 302 em tolueno como

extrator, chumbo foi determinado espectrofotometricamente com PAR, permitindo a separação deste de misturas binárias contendo outros íons metálicos associados.^[82] Traços metálicos de cobre, cádmio, chumbo, níquel e ferro foram previamente separados em uma minicoluna de troca iônica (carregada com 8-hidroxiquinolina imobilizada em vidro com porosidade controlada), e depois complexados com PAR ao saírem da coluna.^[83]

Em um trabalho muito interessante usando espuma de poliuretana em minicoluna, níquel foi separado de interferentes e analisado em um sistema por injeção em fluxo com detecção espectrofotométrica. A separação baseou-se na retenção de complexos de tiocianato dos íons interferentes na minicoluna. E, devido ao níquel não formar complexo com o tiocianato, este passou através da minicoluna e então pode ser capturado pelo PAR.^[38] Outro trabalho, não menos interessante, descreve uma pré-concentração *in situ* para determinação de manganês dissolvido em águas ambientais, baseando-se na extração em fase sólida usando sílica do tipo C₁₈. O Mn foi convertido para um complexo estável com PAR a pH = 10 imediatamente após a coleta da amostra no local de análise. O complexo formado foi coletado pela sílica e quantitativamente eluído com ácido clorídrico. O Mn foi determinado no laboratório por GFAAS.^[33]

Também determinaram-se quantidades traços de Mg(II) e Zn(II) em soluções aquosas usando PAR como reagente espectrofotométrico.^[84] Em outra referência^[76], na faixa de comprimento de onda de 260-600 nm determinaram-se simultaneamente íons metálicos pesados em água do mar em pH = 9, onde o PAR foi adicionado às amostras e obtido seu espectro. Foi realizada também a determinação dos íons Co(II) e Ni(II) a pH = 8 em análise por injeção seqüencial em amostras de água e extratos de solo através do monitoramento de medidas da absorbância dos complexos formados com PAR.^[85] A especiação química de íons metálicos, por ser um dos mais importantes e desafiantes objetivos na química analítica, é também relatada com uso de PAR onde Fe(II)/Fe(III) e Cu(I)/Cu(II) foram separados eletroforicamente.^[86] Em outro trabalho, o comportamento migratório de complexos metálicos aniônicos de PAR e arsenazo-III foram também investigados com eletroforese capilar usando soluções micelares de dodecil sulfato de sódio.^[87]

Agora, fazendo-se uso de cromatografia, são também registrados muitos trabalhos na literatura. Íons metálicos de V, Co, Fe, Ga e Ni foram separados pela adição de PAR e H₂O₂ em uma amostra aquosa a pH = 6,5. Os cálculos indicaram que a pH = 6,5 formam-se os complexos V(PAR), V(PARH), Co(PAR)₂, Fe(PAR)₂, Fe(PARH), Fe(PARH)₂, Ni(PAR)₂ e Ni(PARH)₂.^[88] Íons VO₃⁻ e VO²⁺ foram separados por HPLC em fase reversa com UV-Vis, com detecção a 540 nm.^[89] Em solução fertilizante de nitrato/fosfato, por cromatografia iônica com PAR, foram determinados os íons Cu, Cd, Ni, Zn, Co, Pb e Mn.^[90] Íons metálicos de transição e lantanídeos foram separados e determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção espectrofotométrica, usando reação pós coluna com PAR e arsenazo-III.^[79] Outro trabalho cita a detecção espectrofotométrica usando o reagente PAR, na determinação de traços metálicos usando FAAS ou cromatografia iônica.^[91] Também um método cromatográfico foi desenvolvido para a determinação simultânea de Fe(III), Fe(II), Mn(II) e outros metais de transição. Um trocador catiônico à base de sílica foi usado para separar íons metálicos extraídos com ácido clorídrico de amostras ambientais. Após separação, os íons foram complexados com PAR e passados através de um reator de Teflon.^[92] Foi alcançada alta seletividade para sub-ng mL⁻¹ de Pb(II) usando coluna de grafite poroso em cromatografia iônica, com fase móvel aquosa acidificada e com detecção espectrofotométrica pós coluna usando PAR.^[93] Por fim, outro trabalho mostra uma interessante retenção seletiva de PAR e seus complexos com cobalto em um sistema de pré-concentração, usando (CLAE) em fase reversa.^[94]

1.3.2 - Curcumina (CUR)

A CUR [(1,7-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)-hepta-1,6-dien-3,5-diona)] (quimicamente também conhecida como 1,3-dicarbonila, 1,3-dicetona, β-dicetona, diarilheptanóide, diferuloila metano ou polifenol) é um corante (Colour Index nº 75300) extraído^[95,96] dos rizomas de uma planta herbácea do gênero *Curcuma Longa Linn*, pertencente à família *Zingiberaceae*.^[97] Este tipo de planta distribuí-se em regiões tropicais e subtropicais do mundo, sendo amplamente cultivada em países asiáticos, principalmente na Índia e China.^[98] A Figura 1.16 mostra a planta e a raiz (rizoma) de onde a CUR é extraída.



Figura 1.16. (a) Planta do gênero *Curcuma* e (b) raiz de onde a CUR é extraída.

Os rizomas da planta curcuma são utilizados há muitos séculos como tintura vegetal para colorir alimentos e bebidas. É também conhecida pelo nome de *turmérico*, tempero oriental muito popular que dá ao *curry* ou à mostarda, suas colorações amareladas. É freqüentemente usada na culinária indiana e tailandesa. O ingrediente ativo no turmérico é a **CUR**, a qual chega a alcançar de 1,5 a 2% (m/m) da raiz do turmérico.^[99,100] Os rizomas da curcuma também têm sido usados na medicina oriental para tratamento de doenças inflamatórias, dentre outras.^[101-103] No Brasil, em 1939, o Decreto nº 10.295 do Estado de São Paulo regulamentou o uso de substâncias corantes, classificando a curcuma "como vegetal inócua". A NTA 70 (Norma Técnica de Alimentos) do Decreto nº 12.486 do Estado de São Paulo, de 20/10/78, especifica a curcuma como condimento.^[96]

Por sua vez, a **CUR** é um pó cristalino amarelo, pouco solúvel em água, éter de petróleo e benzeno, solúvel em etanol, metanol, ácido acético glacial e propileno glicol, e muito solúvel em acetona e éter etílico. Na forma de pó fino, pode ser dispersa em óleo. É bastante estável ao calor e, em lugar fresco, se mantém inalterada por anos. O pigmento não é afetado por aquecimento brando. Tem ponto de fusão de 183 °C e espectrofotometricamente, absorve a 415-420 nm em acetona. Tem uma brilhante coloração amarela entre pH = 2,5-7,0 e torna-se vermelha a pH maior que 7. O espectro de fluorescência é de uma banda larga em acetonitrila (520 nm), etanol (549 nm) ou mesmo em soluções micelares (557 nm).^[104]

Comercialmente, a CUR vendida contém dois derivados, denominados curcuminóides, desmetoxilados, que são a desmetoxicurcumina e a bisdesmetoxicurcumina. Geralmente, a CUR é o principal constituinte (77%), sendo o restante a desmetoxicurcumina (17%) e a bisdesmetoxicurcumina (3%)^[104-108]. Sua

estrutura foi elucidada em 1910.^[95] A Figura 1.17 mostra a estrutura da CUR e de seus dois derivados curcuminóides.

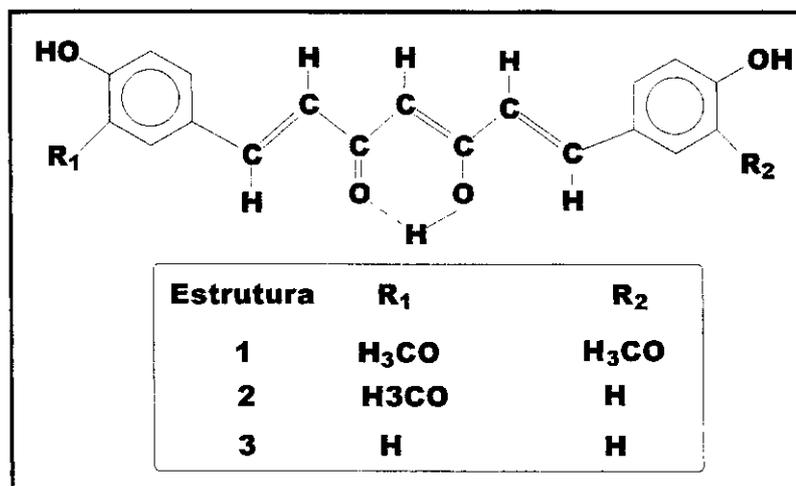


Figura 1.17. Estrutura da curcumina (1) e de seus curcuminóides desmetoxicurcumina (2) e bisdemetoxicurcumina (3).

Estruturalmente, em pH menor que 1, a CUR se apresenta na forma protonada (H_4A^+). Entre pH = 1 e 7, a maioria das moléculas está na forma neutra (H_3A). Em pH maior que 7,5, a molécula é extremamente instável, indicando a presença das formas H_2A^- , HA^{2-} e A^{3-} . Há dois tipos de hidrogênios ácidos na CUR, os dois hidrogênios presentes em cada anel aromático, e o outro é um hidrogênio da β -dicetona. Os valores de pKa para a dissociação desses prótons ácidos na CUR são reportados como 7,8 , 8,5 e 9,0, respectivamente.^[109] A pHs abaixo de 7, a taxa de degradação é bastante baixa, comparada com aquelas a pH > 10, onde o ácido ferúlico, a feruloila metano, a vanilina e a acetona são identificados como os principais produtos de degradação. Assim, deve-se evitar pHs acima de 10 e também grande exposição à luz.^[96,105] Experimentalmente, observa-se que a CUR é mais solúvel em solventes alcalinos, presumivelmente devido à ionização dos grupos fenólicos ou enólicos, ou devido à sua degradação ou alteração na forma de dissociação.^[109] A CUR reage em meio alcalino, em solução de NaOH 5%, quando é convertida para o seu sal solúvel, conforme mostrado na Figura 1.18.^[64]

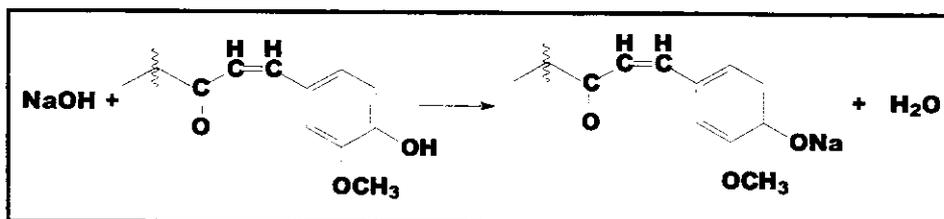


Figura 1.18. Reação da CUR em meio alcalino.

Outro fato importante também relacionado à sua estrutura é que 95% da CUR solubilizada existe na forma enólica, conforme Figura 1.19: ^[100]

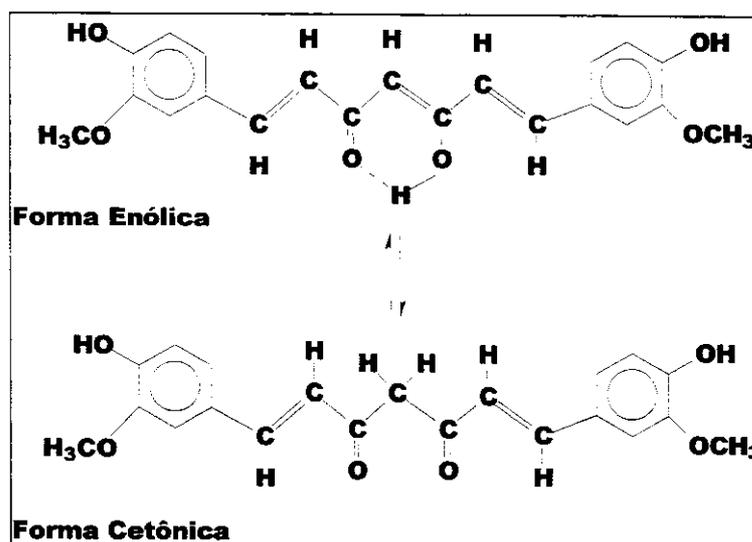


Figura 1.19. Estruturas indicando o equilíbrio ceto-enólico da CUR.

Nas últimas décadas, a atividade da CUR tem sido objeto de várias investigações no campo da biologia, medicina e farmacologia. Tais investigações têm indicado que a CUR tem influência benéfica em certas afecções hepáticas, estimulando a secreção biliar, favorecendo sua emissão no trato intestinal e ajudando a controlar o colesterol no sangue; também suprime a trombose, os sintomas associados a alguns tipos de diabetes, artrites reumatóides, esclerose múltipla e doença de Alzheimer, evita a formação da catarata e de outras tantas doenças. ^[104] Sua poderosa atividade antioxidante é também bastante explorada no campo de alimentos, onde é relatada com propriedades antiinflamatórias e propriedades preventivas contra o câncer. ^[108,110] Também possui atividades antiretrovirais, inibindo a replicação do HIV. Em um estudo

da literatura, foi explorado o mecanismo de ação da CUR usando alguns análogos naturais e sintéticos na atividade inibitória contra o pró vírus do tipo HIV-1.^[111,112] *In vitro*, tem exibido atividades antiparasíticas e antipasmódicas.^[98] Outros estudos espectrofotométricos mostraram que há formação de complexos entre CUR e DNA, na presença de cobre.^[113] Também, por seus efeitos antioxidantes, esta molécula foi testada em glóbulos vermelhos humanos.^[106]

A avaliação da toxicidade também já foi realizada para animais ou humanos, não indicando fator maléfico, até mesmo em altas doses.^[113] Recentemente, consumos de até 8 g/dia por três meses têm sido reportados em humanos sem qualquer efeito tóxico.^[114] Por fim, devido à atividade antioxidante e suas propriedades fitonutrientes, a CUR tem sido amplamente abordada em estudos pré clínicos e clínicos, embora seu mecanismo de ação antioxidante não tenha sido totalmente desvendado.^[101,115-117] Alguns estudos sugerem que a atividade antioxidante aumenta quando o grupo fenólico com um metoxi está na posição orto,^[98] outros estudos têm apontado para o possível envolvimento da β -dicetona na ação antioxidante,^[118] entretanto, conforme dito, o mecanismo de ação ainda não está bem elucidado.

A CUR também é citada como um grande inibidor da peroxidação lipídica induzida por íons férricos e ferrosos, na presença de ácido ascórbico.^[107] Sabe-se que a peroxidação lipídica é um importante evento patofisiológico que ocorre em uma variedade de doenças e, neste caso, a participação do Fe como catalisador na peroxidação lipídica é um fator importante. Os íons férrico e ferroso ou seus complexos podem iniciar a formação de radicais livres de oxigênio ou mesmo participar na peroxidação lipídica. A CUR, ao complexar Fe, forma um complexo 1:1 através do sistema β -dicetona. Como a peroxidação lipídica é atuante em processos inflamatórios e no desenvolvimento do câncer, o fato de inibi-la pode representar um dos mecanismos através do qual a CUR apresenta atividades antiinflamatórias e anticancerígenas.^[107]

Em contrapartida, um outro estudo demonstrou que, na presença de excesso de cobre, a CUR pode agir como um pró oxidante, aumentando assim a peroxidação lipídica.^[119] Testou-se também a inibição da peroxidação lipídica com CUR, induzida por radiação em cobaias.^[120] Em outro estudo, os efeitos inibitórios de CUR e

tetrahidrocurcumina, um dos maiores metabólitos da CUR, foram examinados comparativamente na peroxidação lipídica. Os resultados sugeriram que a β -dicetona da tetrahidrocurcumina exibiu maior atividade antioxidativa, devido à quebra da ligação dupla do carbono metilênico entre as duas carbonilas na β -dicetona, conforme mostrado na Figura 1.20.^[101]

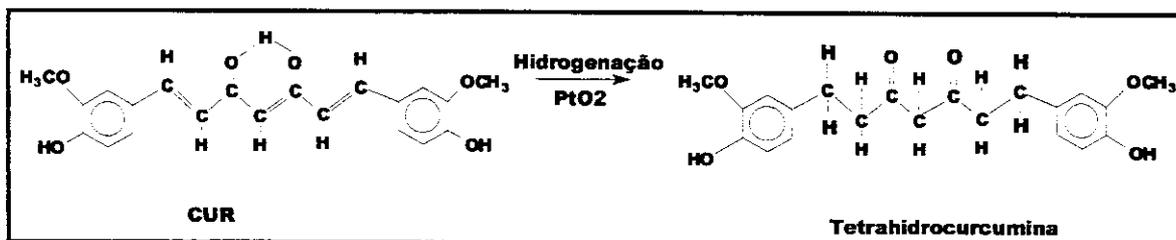


Figura 1.20. Preparação do tetrahidrocurcumina pela hidrogenação com PtO₂.

A potencialidade anticancerígena da CUR é devida à sua capacidade de suprimir a proliferação de uma ampla variedade de células tumorais. Numerosos estudos têm demonstrado estas propriedades na inibição do crescimento de cânceres em várias modalidades.^[118,120] Um interessante experimento avaliou os efeitos antimutagênicos da CUR em dezesseis fumantes crônicos, onde observou-se, em doses de 1,5 gramas/dia, durante trinta dias, uma significativa redução na excreção urinária de compostos mutagênicos. Ao contrário, em seis indivíduos não fumantes, que serviram como controle, não houve alteração na excreção urinária de compostos mutagênicos, após os trinta dias.^[121] Também tem sido documentado que o câncer de colo, mama, próstata e pulmão, todos muito comuns nos Estados Unidos, não são tão incidentes em países tal como a Índia, onde a CUR é freqüentemente consumida. Foi examinada a epidemiologia de cânceres no trato digestivo na população indiana e observou-se uma baixa incidência de cânceres nos indivíduos. Isso foi atribuído, dentre outros fatores, ao uso marcante de antioxidantes naturais, tal como a CUR, na culinária diária daquele país.^[104,114]

Alguns outros estudos clínicos usando a CUR têm mostrado que esta possui atividades antiiniciantes e antipromotoras de cânceres também em sistemas experimentais, com cobaias.^[99,114] Em quatro curcuminóides sintéticos com Cu(II), foram investigados atividades antitumorais. Os complexos desses curcuminóides com

Cu(II) mostraram uma significativa atuação na redução do volume sólido tumoral em cobaias.^[122] Também, estudos em animais demonstraram que a CUR inibe a carcinogênese em vários tecidos, incluindo a da pele, do colo retal, oral e das mamas. Aplicações de altas concentrações de CUR contendo a estrutura de β -dicetona quelada com íons Cu(II) resultaram em inibição do processo de “destruição” do DNA sadio.^[123] Por fim, esta molécula tem sido usada como agente catalisador na destruição fotoquímica de bactérias e células tumorais.^[109]

Investigações na área de química têm também trazido importantes conhecimentos para a elucidação dos processos químicos envolvendo a CUR. Em um trabalho, esta foi incorporada dentro de vários sistemas micelares, para melhorar a solubilidade em água e a estabilidade hidrolítica e fitoquímica.^[124] Em outro, verificou-se que as intensidades fluorescentes de soluções de CUR diminuíram com o aumento da concentração de água e com vários solventes de pH neutro a extremamente ácidos ou básicos. Esses resultados indicaram que as propriedades espectrais e fotofísicas da CUR são extremamente influenciadas pelos solventes e pela água.^[109] Para a formação de complexos, interações de Fe(III) com CUR em água/metanol 1:1 foram estudadas, formando complexos a pH = 7.^[115]

Realizou-se também a síntese e a caracterização eletroquímica de um filme polimérico condutivo Ni-CUR e sua aplicação na oxidação electrocatalítica de metanol em soluções alcalinas.^[125] O potencial de CUR como fotossensibilizador e agente complexante de ferro em uma membrana artificial foi também discutida. A CUR foi incorporada em uma membrana e formou um complexo com íons férricos.^[126] Um trabalho ambiental foi também realizado na determinação de boro em amostras de água. Neste trabalho, a análise de águas sintéticas, subterrâneas, de mar e de rejeitos aquosos de indústrias foi realizada e uma avaliação estatística dos resultados foi feita.^[127] A CUR também forma complexos coloridos quando reage com ácido bórico, os quais são usados para a determinação de boro por absorção no visível.^[110] Outro trabalho mostra a formação de complexos neutros de ácido bórico com compostos do tipo da CUR em solventes orgânicos.^[128] Há também relatos para o uso de CUR como aditivos antioxidantes para óleos lubrificantes.^[109]

As propriedades físico-químicas e os efeitos farmacológicos de um composto estão sem dúvida nenhuma relacionados com a sua estrutura. E por isso, muito do que é relatado para a CUR pode ser explicado pelo estudo de sua estrutura química. Tem sido sugerido que os grupos hidroxilas dos anéis benzênicos, as duplas ligações ao longo da cadeia linear e as carbonilas β -dicetonas podem ser responsáveis por suas altas atividades biológicas.^[129] Já estudos cristalográficos mostraram diferenças marcantes na delocalização eletrônica e intramolecular da ligação de hidrogênio no fragmento $-\text{CO}-\text{HC}=\text{COH}-$, como também na ligação de hidrogênio intermolecular. Não houve diferenças significativas no comprimento da ligação C-C ou na ligação C-O do anel formado no equilíbrio ceto-enólico. O átomo de hidrogênio mostrou estar uniformemente distribuído entre os dois átomos de oxigênio, ao invés de estar ligado a um único átomo de oxigênio.^[105] Também é relatado que não somente a unidade cetoenólica, mas também os grupos hidroxilas fenólicos, podem interagir com o solvente. As ligações de hidrogênio intramoleculares foram verificadas pelas alterações nos espectros UV-vis dos curcuminóides, em vários solventes orgânicos.^[130]

Por fim, a estrutura química da CUR sugere que as reações com íons metálicos devem acontecer com os anéis aromáticos da molécula ou com a porção β -dicetona. Estudos com a CUR e seus análogos sugeriram que a formação do complexo com íons Fe ocorrem com a porção β -dicetona e não com o grupo fenólico da molécula.^[106] Esta capacidade de complexação das β -dicetonas tem sido amplamente investigada para muitos íons metálicos, sugerindo que a CUR possua grande importância na desintoxicação por metais, via complexação. Também há relatos da formação de vários complexos de cobre estáveis com a CUR.^[131] Alguns curcuminóides também podem formar complexos estáveis com alguns íons metálicos (Zn, Sn, K, Al, Cu, Ni).^[105]

1.4 - A toxicidade dos elementos.

O constante desenvolvimento industrial tem trazido muitos problemas de poluição ambiental. Logo, o monitoramento da qualidade da água nos efluentes é hoje extremamente importante. Estudos toxicológicos têm mostrado que alguns elementos essenciais e não essenciais tornam-se tóxicos a certos níveis de concentração; sendo

que o grau de toxicidade depende da forma química no qual os componentes tóxicos são apresentados.^[17] As águas de origem industrial, doméstica e atmosférica contêm uma variedade de impurezas inorgânicas e orgânicas dissolvidas ou suspensas.^[27]

1.4.1 - Os elementos cobre, chumbo e níquel.

O cobre é um elemento essencial e possui um papel importante no metabolismo de carboidratos e lipídios e na manutenção da atividade do coração e dos vasos sanguíneos. Por outro lado, quando oralmente ingerido na forma de sais (sulfato de cobre, oxiclreto de cobre, etc.) em concentrações apreciáveis, pode provocar intoxicações severas e letais.^[14] Ele pode ser facilmente extraído de silicatos, sulfetos e óxidos, naturalmente encontrados na natureza, e, após transporte pela água, pode ser acumulado em sedimentos de solos.^[15] O cobre e seus compostos são utilizados na produção de equipamentos elétricos, esmaltes e pigmentos, instrumentos de condução térmica, fertilizantes, pesticidas e fungicidas.^[132]

O chumbo, mesmo em baixas concentrações, é um elemento tóxico para humanos e animais. É um elemento não-essencial e, na maioria das vezes, é bioacumulado no organismo. Compostos inorgânicos de chumbo penetram no organismo através da inalação ou ingestão e compostos orgânicos podem penetrar também através da pele.^[132] O chumbo pode ser utilizado na indústria de baterias, em aditivos de combustíveis, em revestimentos de cabos, em pigmentos, etc.^[132,133]

Por sua vez, o níquel é considerado um elemento essencial em níveis de traços, podendo ser tóxico, dependendo da concentração e da forma química em que se encontra.^[132] É um metal co-fator da enzima urease e assim, é considerado essencial para plantas. Evidências têm também mostrado que o níquel pode ser essencial para alguns animais domésticos. Entretanto, grande atenção tem sido focada na toxicidade de níquel em baixas concentrações, visto que este pode causar reações alérgicas e que certos compostos de níquel podem ser carcinogênicos.^[85] O níquel e seus compostos são utilizados na produção de ligas, como catalisador para a hidrogenação de óleos e outros compostos orgânicos, em pigmentos e em componentes eletrônicos.^[132]

A Tabela 1.1 mostra um resumo para os três elementos no tocante à função no metabolismo humano, efeitos do excesso, da deficiência e o teor máximo estabelecido pela legislação brasileira para águas da classe 1.

Tabela 1.1. Resumo de algumas informações dos elementos Cu, Ni e Pb^[132,133]

	Cobre	Níquel	Chumbo
Papel no metabolismo humano	Oxidase citocrômica em enzimas; síntese de hemoglobina e no desenvolvimento de tecidos.	Co-fator da enzima urease.	Não possui função
Efeitos do excesso	Convulsões; pode se acumular no fígado, e a longo prazo no cérebro e nos rins, podendo causar anemia, problemas hepáticos e renais	Dermatites e câncer no trato respiratório; pode causar alergia e distúrbios no trato respiratório.	Efeitos neurológicos, hematológicos, renais; danos no trato gastrointestinal; alterações nos eletrólitos do sangue (Na, K, Ca e P), no metabolismo de carboidratos e de lipídeos, na síntese de proteínas e no metabolismo de DNA e RNA.
Efeitos da deficiência	Albinismo, perda de peso, anemia e má formação dos ossos e cartilagens.	Inibe a fixação de nitrogênio	
Teor máximo*	0,02 mg L ⁻¹	0,025 mg L ⁻¹	0,03 mg L ⁻¹

* Padrão de potabilidade – Classe 1 (águas doces) - Resolução CONAMA número 20, de 18 de junho de 1986.

1.5 - Origens das espécies inorgânicas em águas naturais ^[134]

As espécies inorgânicas presentes em águas são originárias de uma grande variedade de fontes naturais e não naturais. O desgaste de rochas e solos, diretamente expostos às superfícies das águas é a maior fonte natural de muitas espécies encontradas nestes sistemas. Precipitações atmosféricas de particulados vindos de fontes naturais, como também de atividades antropogênicas, as quais incluem a combustão de combustíveis fósseis e o processamento de materiais, podem também

introduzir quantidades relativamente grandes de espécies inorgânicas dentro dos sistemas das águas naturais. Outras atividades antropogênicas, incluindo as descargas de vários rejeitos líquidos tratados e não tratados ou a contaminação dos sistemas aquáticos através de construções civis, mineração, agricultura, etc., também podem introduzir espécies inorgânicas no ciclo da vida.

As águas naturais, quando em contato com uma variedade de sólidos orgânicos e inorgânicos, tornam-se soluções eletrolíticas altamente complexas. Constituintes inorgânicos de todas as fontes, uma vez estando no sistema, estão sujeitos a complexas interações abióticas e biológicas proporcionadas pelo ambiente natural.

A solubilidade dos íons inorgânicos é considerada o mais importante parâmetro físico-químico que controla a presença de elementos traços em águas naturais, sendo o pH e o estado de oxidação das espécies envolvidas os fatores que mais afetam a solubilidade. Produtos solúveis advindos de hidrólises são particularmente importantes em águas naturais, nas quais concentrações traços estão presentes. A baixa concentração de cátions e a faixa relativamente extensa de pH na qual complexos óxidos e hidróxidos podem estar presentes podem significativamente afetar o comportamento químico destes íons. A Tabela 1.2 mostra alguns complexos óxidos e hidróxidos de Cu, Ni e Pb, encontrados em águas naturais.

Tabela 1.2. Alguns complexos dos metais Cu, Ni e Pb comumente encontrados em águas naturais.

Metal	Complexos
Cu(I)	$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$
Cu(II)	$\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, CuCO_3^0 , $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, CuCl^+
Cu(III)	CuF_6^{3-}
Ni(II)	NiOH^+ , $\text{Ni}(\text{OH})_2^0$, $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$, $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$, $\text{Ni}_2(\text{OH})_4^{4+}$
Pb(II)	PbOH^+ , $\text{Pb}(\text{OH})_2^0$, $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, $\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}$, $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$, PbCO_3^0 , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, PbCl_2^0 , PbCl^+ , PbCl_6^{4-}

As espécies químicas e os estados de oxidação dos produtos advindos de hidrólises, formados em sistemas aquáticos, podem controlar muitos fenômenos químicos do sistema em questão, como por exemplo, a adsorção de espécies solúveis em particulados, a tendência das espécies metálicas em coagular particulados coloidais

e formar precipitados, a solubilidade da fase sólida, a extensão na qual os íons podem ser complexados em solução e a oxidação ou redução dos metais para outros estados de valências.

1.6 - A técnica analítica de fluorescência de raios X.^[135,136]

1.6.1 - Emissão de raios X.

A fluorescência de raios X é gerada pela perturbação dos orbitais eletrônicos dos átomos, que pode ser realizado pelo bombardeamento da espécie com elétrons de alta energia, com raios X de maior energia ou partículas carregadas aceleradas. O bombardeamento dos elétrons de uma dada espécie resulta em um contínuo de energia de raios X e radiações características de cada elemento.

A emissão de raios X como função contínua da intensidade em relação à energia é chamada de radiação contínua ou *bremstrahlung*. O contínuo é gerado pela desaceleração progressiva dos elétrons de alta energia que incidem sobre o alvo, sendo a energia cinética dos elétrons convertida em radiação.

Qualitativamente, observa-se que a intensidade da emissão do contínuo aumenta com o crescimento do número atômico do elemento, com o aumento da corrente do feixe de elétrons e com o aumento do potencial de aceleração do elétron.

Quando os elétrons bombardeadores interagem com os elétrons de orbitais internos do elemento ocorrem perturbações dos orbitais eletrônicos. Em algumas interações, ocorre ejeção de elétrons dos orbitais, criando vagas eletrônicas (estado instável); os elétrons das camadas mais externas tendem a ocupar estas vagas liberando energia na forma de raios X característicos dos elementos constituintes da amostra em questão.

1.6.2 - Absorção de raios X.

Os raios X podem interagir com o elemento de duas formas: absorção e espalhamento.

A absorção da radiação ocorre por interações específicas importantes no processo de excitação da amostra. Quando os fótons de raios X colidem com átomos,

podem interagir com elétrons dos elementos, resultando no espalhamento dos fótons de raios X, conforme a Figura 1.21.

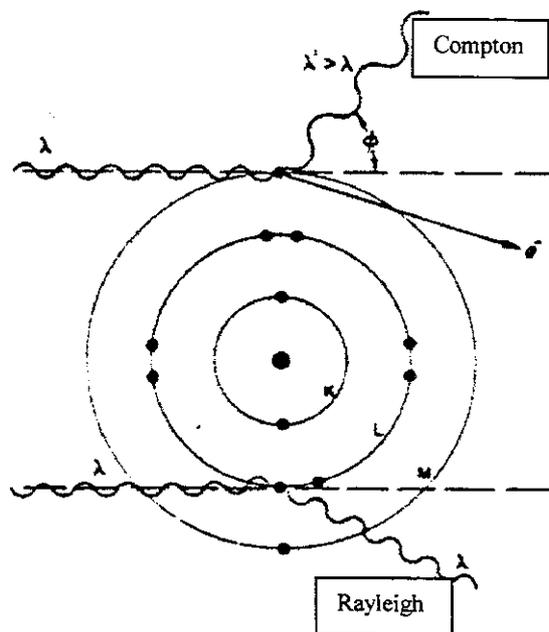


Figura 1.21. Ilustração dos espalhamentos Compton e Rayleigh

Se as colisões são elásticas, o espalhamento ocorre sem perda de energia do fóton. O processo é conhecido por espalhamento Rayleigh ou coerente. Se o fóton perde energia no processo de ejeção do elétron, o processo é inelástico e é conhecido por espalhamento Compton ou incoerente.

O espalhamento afeta as medidas espectrométricas de raios X de duas formas importantes. Primeiro, a quantidade total de radiação espalhada aumenta com o número atômico do átomo-alvo, dado o maior número de elétrons. No entanto, amostras com matrizes de baixo número atômico exibem um maior *background* devido à reduzida absorção da radiação espalhada dentro do alvo. Em segundo lugar, a razão das intensidades de espalhamento Compton/Rayleigh aumenta conforme o número atômico da matriz diminui.

1.6.3 - Relações entre os elementos e a radiação.

Quando fótons de raios X com energia suficiente colidem com um átomo, um elétron de uma camada mais interna pode ser ejetado gerando uma situação instável devido à formação de vagas eletrônicas internas (Figura 1.22).

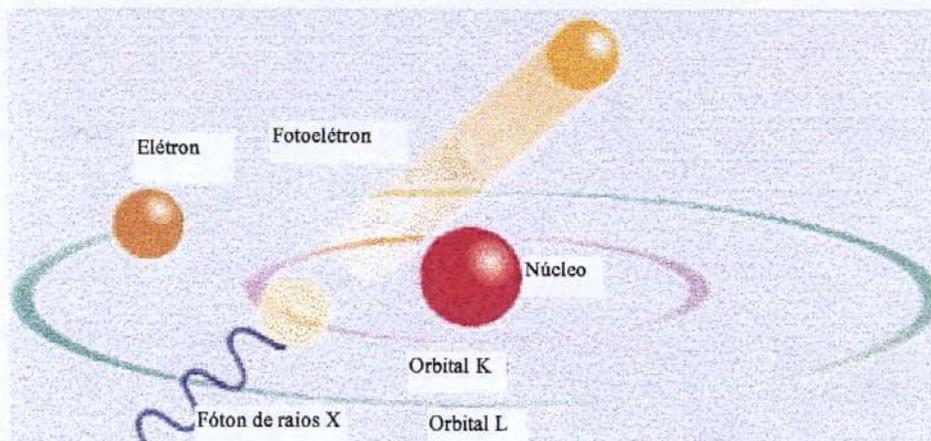


Figura 1.22. Elétron da camada K sendo bombardeado por fótons de raios X

Ocorre então a ocupação dessas vagas por elétrons de camadas mais externas e a liberação de raios X característicos para cada elemento (Figura 1.23).

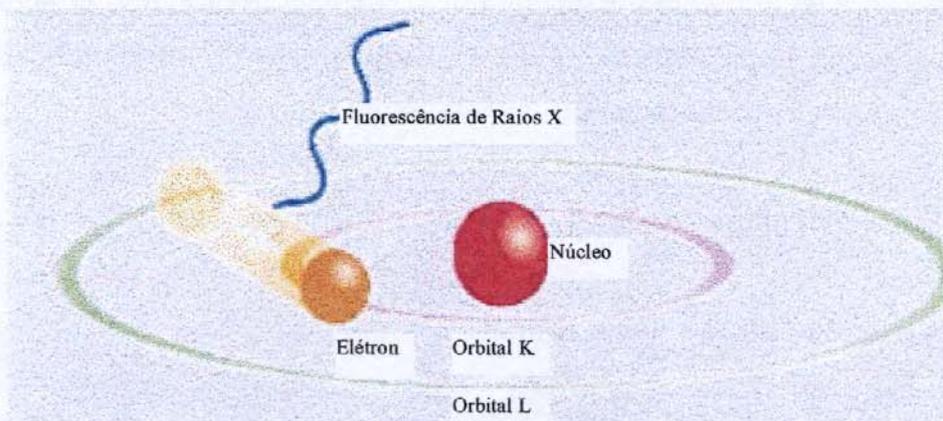


Figura 1.23. Liberação da fluorescência de raios X

Em consequência deste efeito, surgem as chamadas linhas de emissão: a transição denominada K_{α} representa o raio X liberado após o preenchimento de uma vaga na camada K por um elétron da camada L; K_{β} origina-se da ocupação da camada K por um elétron da camada M, e assim por diante (veja Figura 1.24).

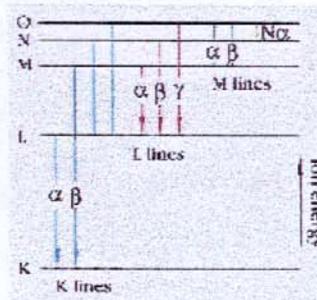


Figura 1.24. Diagrama de energia mostrando as transições mais frequentes no processo de fluorescência de raios X.

Linhas K: A linha K_{β} ocorre a uma energia maior que a linha K_{α} . A energia característica de ocorrência das linhas K_{α} e K_{β} varia com o número atômico. As linhas K são utilizadas analiticamente para elementos com número atômico menor que 45 (Ródio), quando se usa tubo de raios X deste elemento.

Linhas L: Estas linhas são excitadas com menor energia que as linhas K. As linhas L são utilizadas analiticamente para elementos com número atômico maior que 45, quando se usa tubo de raios X deste elemento.

Linhas M: Essas linhas não são muito utilizadas na prática, mas podem ser aplicadas a elementos com número atômico acima de 57. (Para outras linhas veja Anexo 1).

1.6.4 - Rendimento de fluorescência.

Quando um elétron é ejetado de um orbital atômico pelo processo fotoelétrico, podem ocorrer a emissão de fótons de raios X e a ejeção de elétrons secundários ou Auger. A produção de elétrons Auger é um processo competitivo com a emissão de fótons de raios X. A fração das lacunas geradas que realmente produzem emissão de raios X é chamada de rendimento de fluorescência, que é dependente do número

atômico do elemento e da transição envolvida. A Figura 1.25 mostra um gráfico de rendimento de fluorescência (ω) versus o número atômico do elemento (linhas K e L). Os elementos com número atômico baixo apresentam baixa sensibilidade analítica, e baixo valor de energia de emissão, portanto são mais difíceis de serem determinados por fluorescência de raios X.

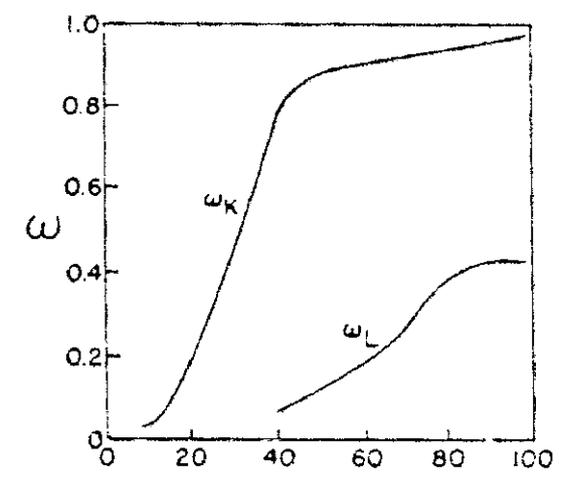


Figura 1.25. Rendimento de Fluorescência (ω) versus número atômico para as linhas K e L.

1.7 - Caracterização por espectroscopia de absorção de raios X (XAS).

A caracterização estrutural de complexos metálicos tem um papel crucial no desenvolvimento da química de coordenação. Apesar do grande avanço verificado nos métodos espectroscópicos para elucidação da estrutura de complexos, a cristalografia de raios X continua sendo o método escolhido para determinação definitiva da coordenação de um novo complexo.^[137]

Infelizmente, em muitos casos a cristalografia de raios X não pode ser usada. Algumas amostras simplesmente não podem ser cristalizadas adequadamente. Já em outros casos, os cristais estão disponíveis, mas encontram-se em contato com a solução mãe. Por exemplo, pode ser necessário determinar se a molécula permanece estruturalmente intacta dentro da solução. Outro fato é que existe uma variedade de situações envolvendo desordens cristalográficas. Nestes casos, a cristalografia de raios X é incapaz de fornecer a resolução da estrutura. Porém, em todos estes casos, a

absorção de raios X pode inegavelmente fornecer informações únicas acerca de aspectos estruturais.^[137]

A espectroscopia de absorção de raios X - **XAS** (do inglês, *X-ray Absorption Spectroscopy*) é uma das primeiras ferramentas de investigação do ambiente estrutural local de íons metálicos. Esta técnica pode ser dividida em: **XANES** (do inglês, *X-Ray Absorption Near Edge Structure*), o qual fornece informações sobre a geometria e o estado de oxidação do metal; e **EXAFS** (do inglês, *Extended X-ray Absorption Fine Structure*), o qual informa sobre o sítio de ligação do metal.

O fenômeno **XAS** ocorre quando feixes de raios X com energia suficientemente alta para ejetar, um ou mais elétrons de um átomo, incide sobre o mesmo, provocando efeito fotoelétrico. Cada elétron ejetado possui energias de ligação bem definidas, e quando o feixe de raios X incidente passa através de um destes níveis, há um abrupto aumento no coeficiente de absorção. Este é então chamado de borda de absorção (do inglês, *absorption edge*) do elemento. Estas bordas de absorção por sua vez são classificadas de acordo com o elétron que é excitado ($K=1s$; $L_1=2s$; $L_2, L_3=2p$, etc.). Observa-se que há duas bordas L (L_2 e L_3) para o estado 2p devido ao acoplamento spin-orbital, o qual divide-se em $2p_{1/2}$ e o estado final $2p_{3/2}$. A Figura 1.26 mostra uma ilustração de um espectro de absorção.^[137]

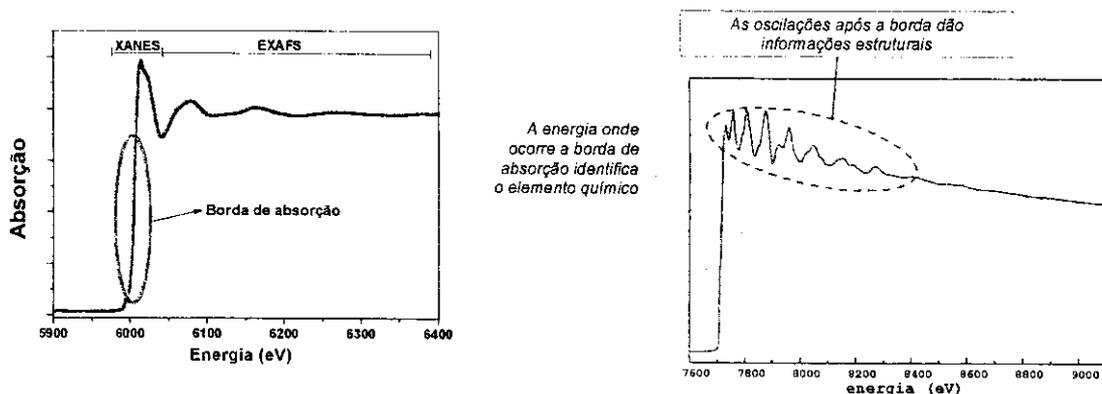


Figura 1.26. Ilustração esquemática de um espectro de absorção, mostrando a região XANES e EXAFS.

1.7.1 - Tratamento e interpretação dos dados em XAS.

De uma forma geral, após a aquisição do espectro de XAS, uma série de etapas deve ser realizada até que se consiga as primeiras informações relevantes. Para o

estudo por XANES a correlação/comparação com os dados obtidos do material padrão poderá informar a geometria do composto em estudo. Já no caso do estudo por EXAFS este é então tratado em programas gráficos para ser feita a correção da radiação de fundo e sua normalização em energia, utilizando funções matemáticas apropriadas. Realizadas estas etapas, um rápido ajuste da energia da borda de absorção é realizado para calibrar o espectro. A seguir, o espectro passa por outro tratamento matemático com o objetivo de extrair a função EXAFS ($\chi(k)$) dos dados experimentais, a qual é composta de vários parâmetros importantes, como o número de coordenação do metal e sua distância atômica em relação aos seus vizinhos, tal como pode ser verificado na equação abaixo:

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 N_j F_j(k, \pi) \frac{\text{sen}(2kR_j + \phi_j(k))}{kR_j^2} e^{-2R_j/\lambda} e^{-2\sigma^2 k^2}$$

Diagrama de anotações para a equação acima:

- $S_0^2 N_j$: Efeito de muitos corpos
- $F_j(k, \pi)$: Amplitude de retroespalhamento
- $\text{sen}(2kR_j + \phi_j(k))$: Defasagem proveniente dos potenciais atômicos
- kR_j^2 : Separação interatômica
- $e^{-2R_j/\lambda}$: Livre caminho médio
- $e^{-2\sigma^2 k^2}$: Fator de Debye-Waller

Deste modo, executada esta extração, obtém-se o gráfico da função ($\chi(k)$), conforme é verificado na Figura 1.27.

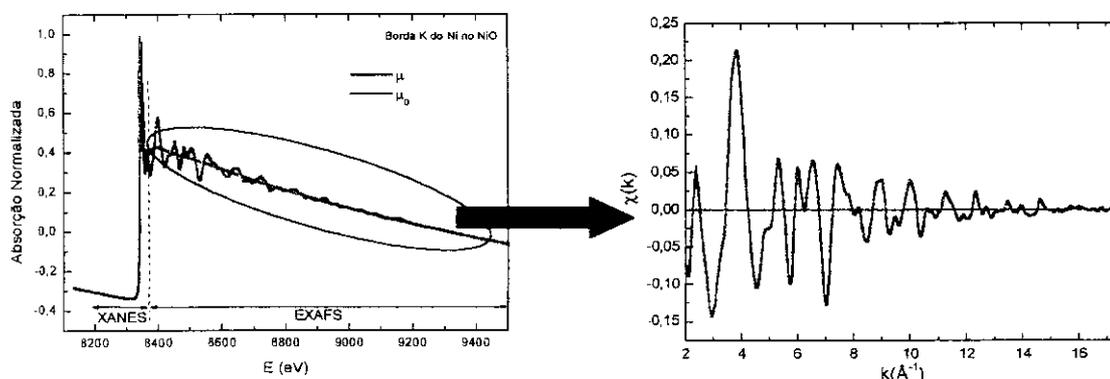


Figura 1.27. Extração da função ($\chi(k)$) da região de EXAFS de um espectro de XAS.

Por fim, o tratamento desta função por transformação de Fourier (T.F) permitirá ao analista verificar a distribuição dos átomos vizinhos ao redor do átomo do metal sob análise. A Figura 1.28 mostra esta transformação, onde cada pico no gráfico resultante corresponde a uma esfera de vizinhos do átomo absorvedor.

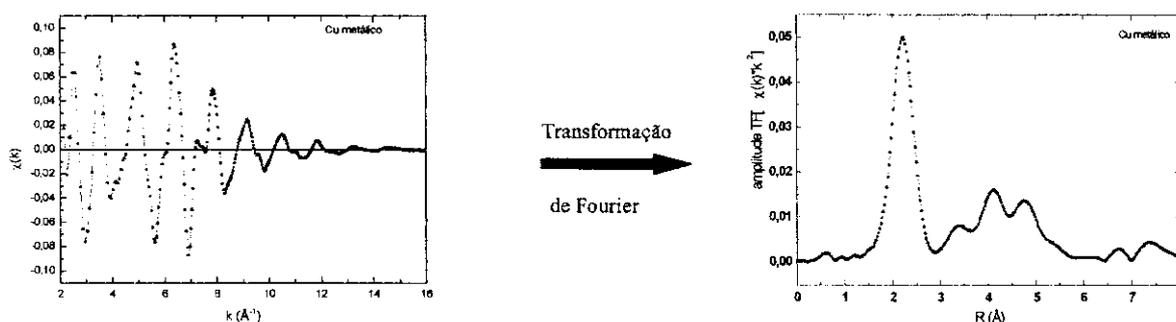


Figura 1.28. Resultado obtido na aplicação da transformação de Fourier no gráfico de $(\chi(k))$

Assim, conforme pode ser visto no gráfico obtido após a T.F., a abscissa é transformada em R , o qual corresponde à distância interatômica, medida em angstrom (\AA), entre os átomos do metal estudado e os átomos vizinhos. Com isso, tendo-se um gráfico de um composto de coordenação química bem definida, o qual seria o padrão de referência, pode-se fazer previsões do ambiente químico do metal nas amostras de interesse, por ajustes matemáticos realizados por programas específicos de tratamentos de dados.

Finalmente, nos últimos anos, muitos trabalhos têm mostrado a potencialidade da técnica XAS para importantes estudos. Num destes trabalhos, complexos de polissacarídeos (hialuronatos), substâncias presentes predominantemente em tecido extracelular de mamas e de grande interesse médico, foram preparados com sais de Cu (II) e Zn (II). No estudo por XAS, foram usadas as técnicas de EXAFS e XANES e foi verificado que os metais estavam coordenados pelos átomos provenientes das espécies carboxiladas e por átomos de oxigênio.^[138] Em uma outra reação em fase gasosa de H-Y com CuCl para o estudo do ambiente local de Cu^I-Y e para o estudo de Cu^{II}-Y, preparados por troca iônica convencional com um sal aquoso de cobre, pode-se determinar o estado de oxidação do metal, através de experimentos com a técnica

XANES.^[139] Em outra reação, uma pequena quantidade de óxido de cromo foi adicionada em cerâmicas refratárias, com o objetivo de melhorar suas propriedades térmicas e mecânicas. Neste caso, foi usado XANES para determinar a estrutura química do Cr no sistema.^[140] Em outro trabalho, foi descrita a dependência da implantação de Cu em vidros à base de sílica, com a geometria de coordenação, usando XANES. Foi determinado que a geometria de coordenação do átomo implantado é dependente da deficiência de oxigênio dos átomos de sílica no vidro. Deduziu-se então que a falta dos átomos de oxigênio causam alterações na estrutura do SiO₂, o que altera também a coordenação dos íons Cu(I).^[141] Por fim, complexos organocromicos foram avaliados variando-se a esfera do ligante. A carga efetiva do metal foi substancialmente alterada em uma classe característica de complexos do tipo (CO)₅Cr=C(XR)R'. Estes materiais são muito importantes devido às suas propriedades organometálicas poderem ser usadas para classificar reagentes em síntese orgânica estereoseletiva.^[142]

1.8 - Objetivos

Este trabalho teve como objetivo geral o estudo e o desenvolvimento de um método de quantificação simultâneo, simples, de baixo custo operacional, sensível e preciso, para alguns íons metálicos (cobre, níquel e chumbo) em amostras líquidas ambientais por meio da fluorescência de raios X, utilizando-se como fase sólida algodão modificado com os complexantes **PAR** e **CUR**.

Também, para o adequado desenvolvimento do método proposto teve-se como objetivo específico a caracterização do sistema químico algodão-complexante-metal por meio da técnica de espectroscopia de absorção de raios X e estudos na região do infravermelho, e nestes casos, foi necessário a síntese de alguns compostos para servir de padrões nas análises.

CAPÍTULO II

Parte Experimental

"A Consciência Negra é, em essência, a percepção pelo homem negro da necessidade de juntar forças com seus irmãos em torno da causa de sua atuação – a negritude de sua pele – e de agir como um grupo, a fim de se libertarem das correntes que os prendem em uma servidão perpétua. Procura provar que é mentira considerar o negro uma aberração do "normal", que é ser branco. É a manifestação de uma nova percepção de que, ao procurar fugir de si mesmos e imitar o branco, os negros estão insultando a inteligência de quem os criou negros. Portanto, a Consciência Negra toma conhecimento de que o plano de Deus deliberadamente criou o negro negro. Procura infundir na comunidade negra um novo orgulho de si mesma, de seus esforços, seus sistemas de valores, sua cultura, religião e maneira de ver a vida. "

Steve Biko

Bantu Stephen Biko, nasceu em 18 de dezembro de 1946, em King William's Town, próximo da Cidade do Cabo, no extremo sul da África do Sul, e foi morto no dia 12 de setembro de 1977 após ser preso e torturado, por quase 24 horas ininterruptas, pela polícia política sul-africana. Os cinco policiais que o torturaram só confessaram o crime vinte anos depois de sua morte, em troca de anistia.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Especificações dos compostos utilizados.

As Tabelas 2.1 e 2.2 mostram os reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 2.1. Reagentes sólidos utilizados.

Pb(NO ₃) ₂ - Ecibra (M: 331,20 g mol ⁻¹)	NaOH - Nuclear (M: 40,0 g mol ⁻¹)
Ni em pó - Nuclear (M: 58,71 g mol ⁻¹)	Cu em pó - Merck (M: 63,55 g mol ⁻¹)
PAR - C ₁₁ H ₉ N ₃ O ₂ (M: 237,20 g mol ⁻¹) Nuclear e Merck	Curcumina - C ₂₁ H ₂₀ O ₆ (M: 368,39 g mol ⁻¹) Eastman Kodak Co. e Aldrich Chemical Company, Inc
Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O - (M: 290,81 g mol ⁻¹) Ecibra	CuCl ₂ •2H ₂ O - (M: 170,48 g mol ⁻¹) Hoechst do Brasil

Tabela 2.2. Soluções reagentes utilizadas.

HNO ₃ 65% - Nuclear (M: 63,01 g mol ⁻¹)	Álcool etílico P.A - Nuclear e Synth
Anidrido acético PA – Nuclear (M: 102,09 g mol ⁻¹)	Ácido acético glacial PA Cromato Produtos Químicos, LTDA; (M: 60,05 g mol ⁻¹)
Ácido sulfúrico concentrado PA, ACS - Nuclear (M: 98,08 g mol ⁻¹)	Ácido tioglicólico PA Janssen pharmaceutica
Água desionizada Milli Q (Millipore) [®]	

✓ - Algodão Comercial.

- Algodão enovelado – (Marca: Farol)

Indústria: S.A. Fábrica de Tecidos São João Evangelista – Juiz de Fora – MG

- Algodão em forma de discos - Para limpeza da pele (Marca: Face-up)

Indústria: Johnson & Johnson

✓ - Soluções padrão comerciais de 1000 µg mL⁻¹ para cada elemento (Marca: Belgo Chemica). Elementos: Cu²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Ni²⁺, Al³⁺, Cd²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, As³⁺, Ba²⁺, Sb³⁺, Sc³⁺, Ga³⁺, Se⁴⁺, Mo⁶⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Sr²⁺, V⁵⁺ (todos em 2% HNO₃); Sn²⁺ (em 4% HCl); e Bi³⁺ (em 10% HNO₃).

Para certificar-se qualitativamente do grau de pureza dos compostos, todos os reagentes sólidos foram analisados por EDXRF. Também, através da lista elaborada por Smith e Parsons,^[143] onde estes sugerem compostos com características adequadas para o preparo da solução-padrão, escolheram-se os compostos para Cu, Pb e Ni, mostrados na Tabela 2.1.

2.2 - Instrumentação.

a) pHmetro

- Modelo: 420A (Marca: Orion), dotado de eletrodo combinado de vidro.

b) Espectrofotômetro de Absorção no Ultra Violeta Visível – **UV-Vis**

- Modelo: 8452A (Marca: Hewlett Packard), dotado de arranjo de diodos.

c) Espectrômetro de Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva - **EDXRF**

- Modelo: EDX-700 (Marca: Shimadzu), com bandeja amostral de 16 posições.

- Modelo: Minipal PW4025 (Marca: Philips), com bandeja amostral de 12 posições.

d) Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado - **ICP OES**

- Modelo: AX – ICP OES Vista Simultaneous (Marca: Varian).

e) Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama - **FAAS**

- Modelo: 3030 (Marca: Perkin Elmer), com chama de ar-acetileno.

f) Espectroscopia de Absorção de Raios X - **XAS**

Instrumentação localizada no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), na linha de XAS.

g) Espectrofotômetro de Absorção no Infra-vermelho - **IR**

Modelo: FTIR 1605 (Marca: Perkin Elmer), composto de feixe duplo.

h) Micropipetas (Marcas: Gilson e Eppendorf)

2.3 - Análise por EDXRF.

Dois instrumentos de EDXRF foram utilizados neste trabalho, logo as condições de irradiação utilizadas também foram distintas. Os procedimentos de medidas também foram distintos para alguns testes.

2.3.1 - Instrumento EDX-700.

O espectrômetro de Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva, marca Shimadzu, série EDX-700 é equipado com tubo de raios X de Rh, trabalhando com voltagem de 5 até 50 kV e corrente de 1 até 1000 μ A. O detector é do tipo de Si(Li), resfriado com nitrogênio líquido, e o feixe pode ser colimado em 1, 3, 5 e 10 mm de diâmetro. Possui também 5 tipos de filtros primários, constituídos de Al, Ti, Ni, Zr e polímero. A faixa de elementos analisados vai de Na até U. Nas irradiações realizadas neste equipamento para a quantificação dos íons metálicos, foram utilizadas as condições mostradas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Parâmetros utilizados na análise dos íons metálicos com o EDX-700.

Parâmetros	Valores
<i>Voltagem do tubo (kV)</i>	50
<i>Corrente do tubo (μA)</i>	Variável
<i>Tempo de irradiação (segundos)</i>	300
<i>Faixa de energia irradiada (keV)</i>	0-40
<i>Filtro utilizado</i>	Nenhum
<i>Atmosfera</i>	ar
<i>Diâmetro do colimador (mm)</i>	10

2.3.2 - Instrumento Minipal – PW4025

O espectrômetro de Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva, marca Philips, PW4025^[144] é compacto, controlado por microcomputador, podendo operar com amostras sólidas e líquidas. Também é sensível do Na até U. O detector é de Si-PIN, resfriado termoelectricamente (sistema Peltier). Ele é hermeticamente selado e tem uma fina janela de berílio. O tubo de raio X de Rh possui as seguintes especificações:

voltagem (4 – 30 kV), corrente (1 μ A – 1 mA) e potência máxima de 9 W. Possui também filtros primários constituídos de Kapton, Al-thin, Al, Mo e Ag. As condições experimentais na irradiação utilizadas para o Minipal são mostrados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Parâmetros utilizados na análise dos íons metálicos com o Minipal.

Parâmetros	Valores
<i>Voltagem do tubo (kV)</i>	13
<i>Corrente do tubo (μA)</i>	30
<i>Tempo de irradiação (segundos)</i>	300
<i>Faixa de energia irradiada (keV)</i>	0-13
<i>Filtro utilizado</i>	Al-thin
<i>Atmosfera</i>	ar

2.3.3 - Procedimentos de medidas por EDXRF.

Para a irradiação das amostras de algodão modificado, foram utilizados dois modos distintos que foram aplicados de acordo com o andamento das otimizações utilizadas durante os experimentos. Os itens a seguir mostram cada um deles.

2.3.3.1 - Modo de medida utilizando o êmbolo.

Este modo consistiu em colocar o algodão modificado em porta amostras apropriados constituídos de polietileno e em seguida estes foram pressionados da mesma forma, com um êmbolo conforme mostrado na Figura 2.1.

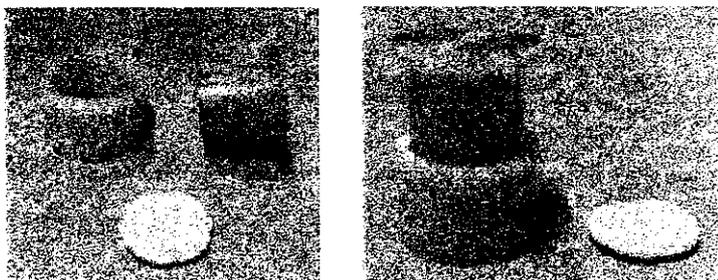


Figura 2.1. Conjunto de porta amostra utilizado para irradiação das amostras de algodão modificado.

2.3.3.2 - Modo de medida sem utilizar o êmbolo.

Já este modo diferenciou-se do item 2.3.3.1 pelo fato de que o êmbolo foi utilizado apenas para deixar o algodão modificado bem justo à superfície de irradiação, sendo logo após retirado para que fosse realizado a análise por EDXRF.

2.4 - Limpeza da vidraria e descarte dos metais pesados.

Algumas precauções foram tomadas com a limpeza da vidraria utilizada. Primeiramente, deu-se prioridade à vidraria com pouco tempo de uso. Toda a vidraria utilizada durante qualquer etapa do trabalho foi deixada em repouso em solução de HNO₃ 10 %, durante pelo menos 2 horas. Os porta-amostras utilizados nas medidas por EDXRF também foram limpos com solução de HNO₃ 10 %, e posteriormente lavados com água desionizada.

Quanto aos metais pesados gerados no estudo, estes foram descartados em frascos apropriados segundo normas internas do Instituto de Química, que os tratam adequadamente.

2.5 - Preparo das soluções-estoque dos metais Cu, Ni e Pb.^[145]

A partir dos compostos desejados preparou-se 1 litro das soluções-estoque dos elementos. Colocou-se HNO₃ para preservar a qualidade das soluções. A Tabela 2.5 mostra as massas utilizadas para estes compostos.

Tabela 2.5. Massas utilizadas no preparo das soluções-estoque

Padrão Primário	Massa utilizada	Concentração Obtida ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Pb(NO ₃) ₂	1,5916 g	995,7
Ni em pó	5,8966 g	1004,4
Cu em pó	6,3684 g	1002,2

2.6 - Efeito do pH e da concentração dos agentes complexantes.

2.6.1 - Variação do pH concomitantemente com a variação das concentrações dos agentes complexantes.

Para a etapa de imobilização, prepararam-se as seguintes soluções em meio etanólico:

→ PAR (Nuclear) nas faixas de concentração 0,001; 0,003; 0,005 e 0,01 % por meio de diluições da solução inicial 0,01% (m/v) - ($4,36 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) e,

→ CUR (Eastman) nas faixas de concentração 0,001; 0,005; 0,01 e 0,02% por meio de diluições da solução inicial 0,02% (m/v) - ($5,46 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹).

Em seguida, para cada agente complexante, em cada faixa de concentração separadamente, variou-se o pH em seis faixas de valores distintos:

pH = 1,0 - 2,0 - 3,0 - 4,0 - 5,0 - 8,0 para o complexante PAR
e
pH = 1,0 - 2,0 - 4,0 - 5,0 - 6,5 - 8,5 para o complexante CUR

Portanto, ao todo, foram 6 ensaios com pH diferentes para cada concentração; logo, 24 ensaios para cada agente complexante.

O procedimento na imobilização foi semelhante para todos os tipos de concentração e agentes complexantes. Em 30,00 mL de cada solução do agente complexante, colocou-se uma média de 1,0064 ($\pm 0,0040$) g de algodão enovelado (Farol), de modo que todo o algodão ficasse submerso na solução. Os béqueres foram deixados em repouso (24 horas). Após, os algodões foram retirados dos frascos (de tal forma que se levasse a menor quantidade possível de solução) e colocados em frascos limpos, onde adicionou-se 20,0 mL de etanol com agitação (bagueta de vidro – 2 minutos). Logo após, o algodão foi seco em estufa (tempo: 6 horas, T = 45°C). Posteriormente, estas foram lavadas com 50,0 mL de água desionizada, repetindo-se o mesmo procedimento realizado anteriormente. Depois, foram secas em estufa (tempo: 19 horas, T = 65°C). As amostras foram guardadas a temperatura ambiente para a etapa de complexação do metal.

Na etapa de complexação, pesou-se cerca de 0,05 g de cada amostra de algodão modificado e adicionou-se 20,00 mL de uma solução contendo Cu, Ni e Pb de concentração $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ para cada elemento. A amostra ficou em repouso sem agitação (40 minutos) e, a seguir, foi retirada da solução, sendo colocada em 50 mL de água desionizada, submersa, durante 2 minutos sem agitação. Em seguida, a amostra foi retirada (com a menor quantidade de água possível) e seca na estufa (20 horas - $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$). As amostras foram guardadas a temperatura ambiente e analisadas por EDXRF (EDX-700), conforme item 2.3.3.1.

2.6.2 - Variação do pH e constante concentração dos complexantes.

2.6.2.1- Teste com algodão enovelado (Farol).

Neste teste, para a etapa de imobilização, prepararam-se as soluções em meio etanólico:

→ PAR (Nuclear) 0,05% (m/v) - ($2,14 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), e

→ CUR (Eastman) 0,1% (m/v) - ($2,76 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

Em seguida, para cada solução de complexante, variou-se o pH em seis diferentes valores:

pH = 1,09 - 2,08 - 3,24 - 4,69 - 7,53 - 11,55 para o PAR e pH = 0,96 - 1,70 - 4,14 - 6,68 - 8,63 - 11,08 para a CUR

Depois colocou-se em média $0,5111 (\pm 0,0046)$ g de algodão (Farol) em 25,00 mL de complexante (20 horas). Decorrido este tempo, lavou-se cada amostra com 40,0 mL água desionizada por duas vezes (agitação - bagueta de vidro - 15 minutos cada). Após lavagem, foram colocadas em repouso em 80,0 mL de água desionizada (24 horas). Em seguida ao repouso, as amostras foram secas em estufa (20 horas - $T=60 \text{ }^\circ\text{C}$) e guardadas a temperatura ambiente para etapa de complexação.

No caso da etapa de complexação, esta diferiu do item 2.6.1 apenas por: a) quantidade adicionada de solução contendo os metais - 25,00 mL; b) concentração das soluções usadas - $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ para cada elemento e c) quantidade colocada de

algodão modificado na complexação - 0,1g. Outra diferença realizada foi que, durante a lavagem com 50 mL de água, a amostra foi agitada com uma bagueta de vidro. Depois, os discos foram secos a temperatura ambiente e analisados por EDXRF (EDX-700), conforme item 2.3.3.1. Durante as complexações, houve aparecimento de coloração na solução, evidenciando perda de parte do agente complexante, supostamente imobilizado no algodão.

2.6.2.2 - Teste com discos de algodão (Face-up).

Já neste teste para a etapa de imobilização, prepararam-se as soluções em meio etanólico:

→ PAR (Nuclear) 0,05% (m/v) - ($2,13 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), e

→ CUR (Aldrich) 0,1% (m/v) - ($2,80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

Depois ajustou-se o pH em cada solução de complexante nas seguintes faixas:

pH = 1,0 - 1,5 - 2,0 - 3,0 - 4,0 - 5,5 - 7,0 - 8,0 para o PAR
e
pH = 0,5 - 1,0 - 1,5 - 3,0 - 5,0 - 7,0 - 8,5 para CUR

Antes que estas soluções fossem utilizadas no procedimento de imobilização, ou seja, sem o contato com os discos de algodão, pequenas alíquotas destas soluções estoques foram retiradas para o estudo de absorvância na região de UV-Vis – **Solução estoque**.

Para a etapa de imobilização, os discos de algodão (forma dos discos - $\Phi = 24,5$ mm e massa média: $110,0 (\pm 9,0)$ mg) foram colocados em 25,00 mL de soluções dos complexantes, sob repouso por 20 horas. Transcorrido este período, retiraram-se alíquotas das soluções residuais de cada ensaio, para estudo na região do UV-Vis (**Solução residual**). Posteriormente, os discos foram secos a temperatura ambiente em capela ligada por 19 horas. Depois de secos, os discos foram colocados por 15 minutos em 35,0 mL de etanol, sem variação de pH. Novamente, pequenas alíquotas foram retiradas destas soluções para análise por UV-Vis (**Solução 1ª lavagem**). Em seguida, os discos foram secos em capela por 17 horas. Depois de secos, foram lavados com 65,0 mL de água desionizada, novamente sem variação de pH por 20 horas. Mais uma

vez, retiraram-se alíquotas desta solução residual para estudo de UV-Vis (**Solução 2ª lavagem**). Finalmente os discos foram secos em capela ligada por 20 horas e guardados a temperatura ambiente.

Para evitar problemas de lixiviação, os valores de pH utilizados na imobilização foram mantidos na etapa de complexação. As únicas alterações no caso do PAR foram para pH=7,0 e 8,0, os quais foram mudadas para pH=5,5. No caso da CUR, os pH iguais a 7,0 e 8,5 foram ambos mudados para 5,5 e os pHs 0,5 e 1 para 1,5. Deste modo, realizou-se esta etapa colocando-se 50,00 mL das soluções de íons metálicos de concentração $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ para cada amostra por 40 minutos, sem agitação. Decorrido este tempo, os discos foram lavados com 100,0 mL de água desionizada sem variação de pH, por 6 minutos, sem agitação. Depois, os discos foram secos a temperatura ambiente e analisados por EDXRF, conforme item 2.3.3.1.

2.6.2.2.1 - Estudo na região do UV-Vis.

Todas as alíquotas retiradas nos estudos de imobilização do PAR e da CUR no algodão foram analisadas por UV-Vis. Porém, durante o estudo, algumas alíquotas tiveram que ser diluídas para o ajuste do sinal da absorbância, devido ao fato destes ultrapassarem as escalas dos espectros. A Tabela 2.6 mostra os volumes pipetados para cada solução. Estes volumes foram colocados em balões de 25 mL e, por sua vez, completados com etanol P.A.

Tabela 2.6. Volumes pipetados para as diluições das soluções, para todos os pH.

Tipo da Solução	Volume Pipetado
Solução Estoque - PAR (sem contato com os discos).	150 μL
Solução Residual – PAR (houve contato com os discos).	200 μL
Solução da 1ª lavagem – PAR.	5 mL
Solução da 2ª lavagem – PAR.	sem diluição
Solução Estoque - CUR (sem contato com os discos).	25 μL
Solução Residual – CUR (houve contato com os discos).	15 μL
Solução da 1ª lavagem – CUR.	5 mL
Solução da 2ª lavagem – CUR.	sem diluição

Após as diluições, as soluções foram analisadas utilizando o equipamento descrito no item 2.2(b), na região de 190 a 820 nm. O procedimento da análise consistiu em tomar, por meio de pipetas Pasteur, uma quantidade suficiente para completar a cubeta de quartzo de caminho ótico de 1 cm, utilizada no espectrofotômetro de UV-Vis. Os espectros gerados foram copiados com extensão .spc e depois convertidos para extensão .prn e, por fim, trabalhadas no programa gráfico Origin versão 5.0.

2.7 - Otimização da concentração dos complexantes.

Foram realizados 3 ensaios para averiguação da concentração ótima dos complexantes PAR e CUR nos discos de algodão, conforme os itens 2.7.1 e 2.7.2.

2.7.1 - Primeiro e segundo ensaios.

Estes dois ensaios foram distintos devido as diferenças no procedimento de lavagem final. Entretanto, a fase de imobilização foi semelhante, ou seja, para cada ensaio foram preparadas soluções etanólicas para cada complexante:

→ PAR (Nuclear) 0,1% (m/v) – ($4,25 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) e

→ CUR (Aldrich) 0,1% (m/v) – ($2,73 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹)

Em seguida, por meio de diluições prepararam-se diferentes concentrações nas seguintes faixas igualmente para ambos os complexantes:

0,05 - 0,025 - 0,01 - 0,005 - 0,002 - 0,001 - 0,0005 - 0,0001 % (m/v)

Assim, após ajuste dos pHs (5,5 para o PAR e 7,0 para a CUR), os discos foram colocados em 30,00 mL de cada solução por 20 horas. Depois, foram secos a temperatura ambiente. Em seguida, para o primeiro ensaio, foram feitas duas lavagens de forma semelhante à realizada no experimento do item 2.6.2.2, ou seja, uma primeira com etanol por 15 minutos e uma segunda com água desionizada por 20 horas. Este último procedimento foi realizado para condicionar os discos de algodão em solução aquosa e verificar possíveis perdas do reagente na solução, pelo aparecimento de coloração. Já no segundo ensaio, a fase de lavagem diferenciou-se pelo fato de que foi

utilizada apenas água, ao invés de etanol, para ambas as lavagens. Após procedimento de lavagem, os discos foram secos e guardados a temperatura ambiente para a etapa de complexação.

A etapa de complexação por sua vez foi semelhante para todos os testes. Preparou-se solução de cobre a $10 \mu\text{g mL}^{-1}$, por meio de diluição, a partir da solução estoque. Em seguida, cada disco foi colocado em 20,00 mL desta solução durante 20 minutos, sendo o pH médio de 5,5. Depois deste tempo de reação, os discos foram lavados com água durante 5 minutos sem variação de pH. Então, foram secos a temperatura ambiente e guardados para análise por EDXRF (EDX-700), conforme item 2.3.3.1.

2.7.2 - Terceiro ensaio.

Neste terceiro ensaio, prepararam-se as soluções dos complexantes do seguinte modo:

→ CUR (Aldrich) nas faixas:

0,0001 - 0,002 - 0,01 - 0,03 - 0,05 - 0,08 - 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,5 % (m/v) (solução inicial: 0,5% - $1,36 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)

→ PAR (Nuclear) nas faixas:

0,002 - 0,01 - 0,03 - 0,05 - 0,08 - 0,1 - 0,15 - 0,2% (m/v) (solução inicial: 0,2% - $8,78 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

Em seguida, ajustou-se pH próximo de 7,0 para a CUR e pH próximo de 5,5 para o PAR. Depois, as amostras foram colocadas em 25,00 mL de cada solução durante 20 horas. Após este tempo, foram secas a temperatura ambiente. Depois de secas, foram lavadas com 60,0 mL de água desionizada, mantendo-se o pH constante ao redor de 7,0 para a CUR e 5,5 para o PAR sendo que no primeiro caso por 15 minutos e 20 horas, no segundo. Em seguida, as amostras foram secas a temperatura ambiente e guardadas para a etapa de complexação.

Para a etapa de complexação, foram preparadas soluções de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cobre para o complexante CUR e, para o complexante PAR, prepararam-se soluções

de $5 \mu\text{g mL}^{-1}$, onde ambos tiveram ajustado pH ao redor de 5,50. Em seguida, cada disco ficou imerso em 20,00 mL desta solução durante 20 minutos. Decorrido este tempo, os discos foram lavados com 60,0 mL de água desionizada por 5 minutos, sem alteração do pH. Depois, estes foram secos a temperatura ambiente e guardados para análise por EDXRF (Minipal), no caso da CUR, e por EDXRF (EDX-700) no caso do PAR, conforme item 2.3.3.2.

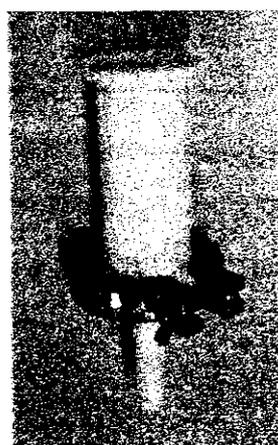
2.8 - Efeito do tempo na imobilização.

Preparou-se solução de PAR (Merck) na região otimizada de 0,05% ($2,35 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), em pH=5,66 e, de CUR (Aldrich) na região otimizada de 0,08% ($2,17 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em pH=7,38, ambas, em etanol P.A. Depois, colocaram-se as amostras em recipientes para dez tempos diferentes de imobilização - 15 min; 30 min; 1h; 1,5h; 2h; 2,5h; 3h; 4h; 5h e 20h, para cada complexante. Após isto, foram lavadas com 80,0 mL de água sem alteração do pH, por 15 minutos e, em seguida, por 1 hora. Depois, foram secas a temperatura ambiente.

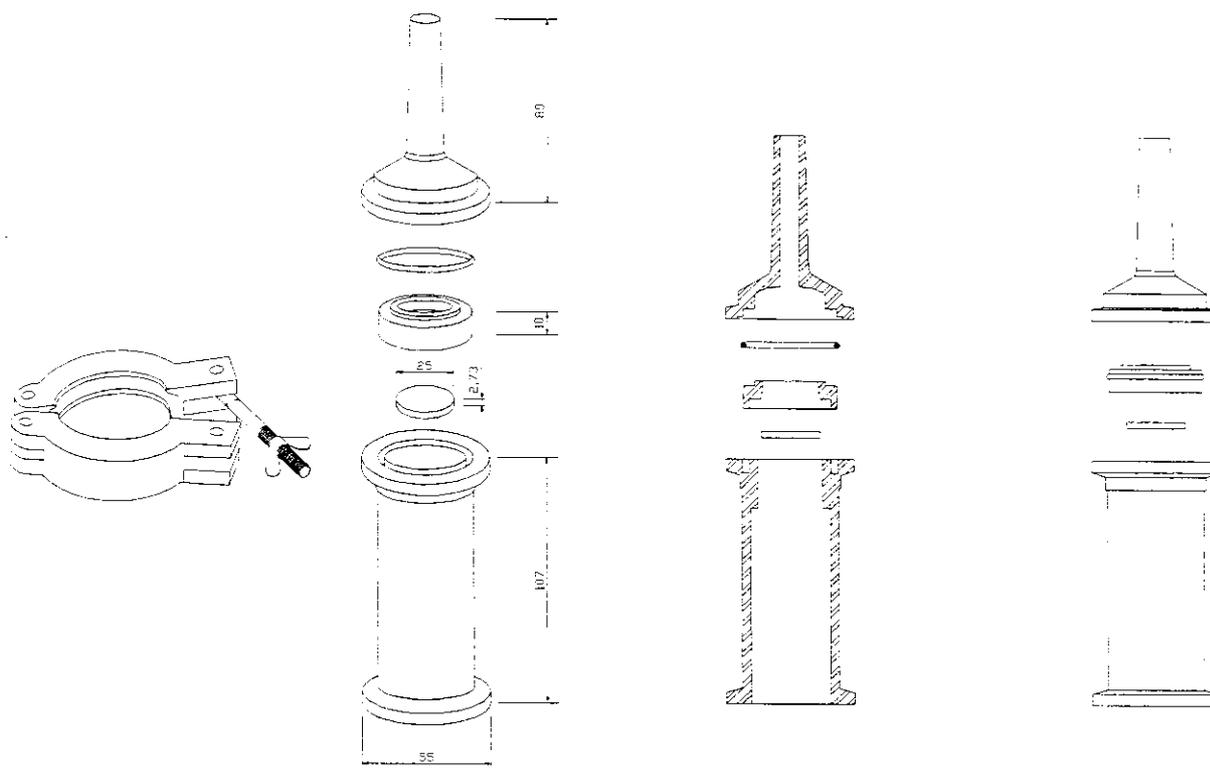
Em seguida, preparou-se solução de cobre 100 ng mL^{-1} em pH=5,5 e utilizando-se um sistema pré-concentrador de Teflon® (SPT), conforme descrição da Figura 2.2, colocou-se 100,0 mL de solução do íon metálico Cu para cada amostra, em cada complexante.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.2. Descrição do sistema (SPT) usado na pré-concentração. Foto do sistema: (a) desmontado e (b) montado; e (c) esquema com as dimensões do sistema, em centímetros.

Conforme pode ser visto na Figura 2.2(b), a solução contendo o íon metálico foi colocada na parte superior do sistema e, pela ação da gravidade, esta foi escoada livremente. Entre as duas partes maiores, existe um encaixe com filtro de vidro sinterizado, onde o algodão foi colocado. A parte superior posteriormente é ajustada para que o algodão fique estendido. Por fim, um prático bracelete de metal proporcionou maior ajuste para que não houvesse vazamentos. Depois da passagem da solução, os discos não foram lavados com água e, depois de secos, guardados a temperatura ambiente para posterior análise por EDXRF (EDX-700), conforme item 2.3.3.2.

2.9 - Estudo da saturação dos metais pelos complexantes.

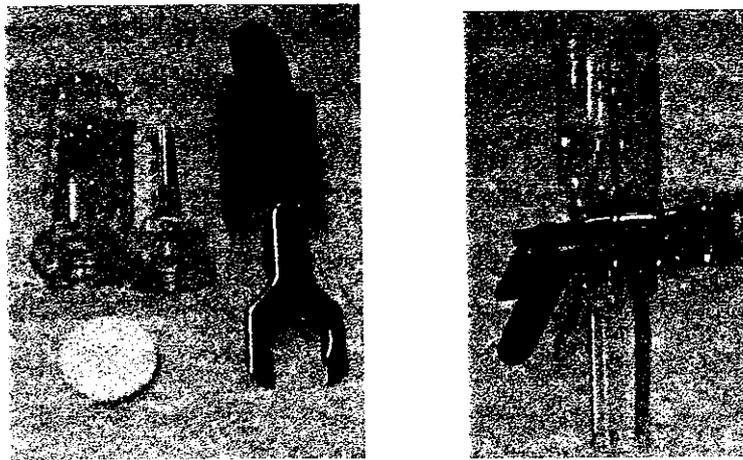
Neste estudo, o procedimento de imobilização para obtenção dos algodões modificados foi semelhante ao realizado no item 2.6.2.2, com as seguintes alterações: a) volume adicionado de solução de complexante para cada disco – 20,00 mL b) volume adicionado de etanol na etapa da lavagem – 30,0 mL e c) volume utilizado de água desionizada para cada disco – 60,0 mL. Excepcionalmente, no caso da CUR, uma 2ª lavagem com H₂O foi necessária para retirada dos resíduos do corante.

Já a etapa de complexação consistiu em obter as curvas de saturação de cada metal, variando-se as concentrações dos íons metálicos nos valores de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 µg mL⁻¹, mantendo-se constante o pH em todos os passos. No caso do PAR, o pH da imobilização e da complexação dos íons foi de 5,5; no caso da CUR o pH para a imobilização foi de 7 e, para a etapa de complexação, foi de 5,5. No procedimento geral, realizaram-se as seguintes alterações: a) Tempo de complexação – 30 minutos e b) Tempo de lavagem – 5 minutos. Deve-se salientar que o pH da água desionizada utilizada na lavagem também ficou ao redor de 5,5. Os discos, após todo o tratamento, foram secos em temperatura ambiente para posterior análise por EDXRF (EDX-700), conforme item 2.3.3.1.

2.10 - Teste preliminar para averiguação da potencialidade do sistema em baixas concentrações.

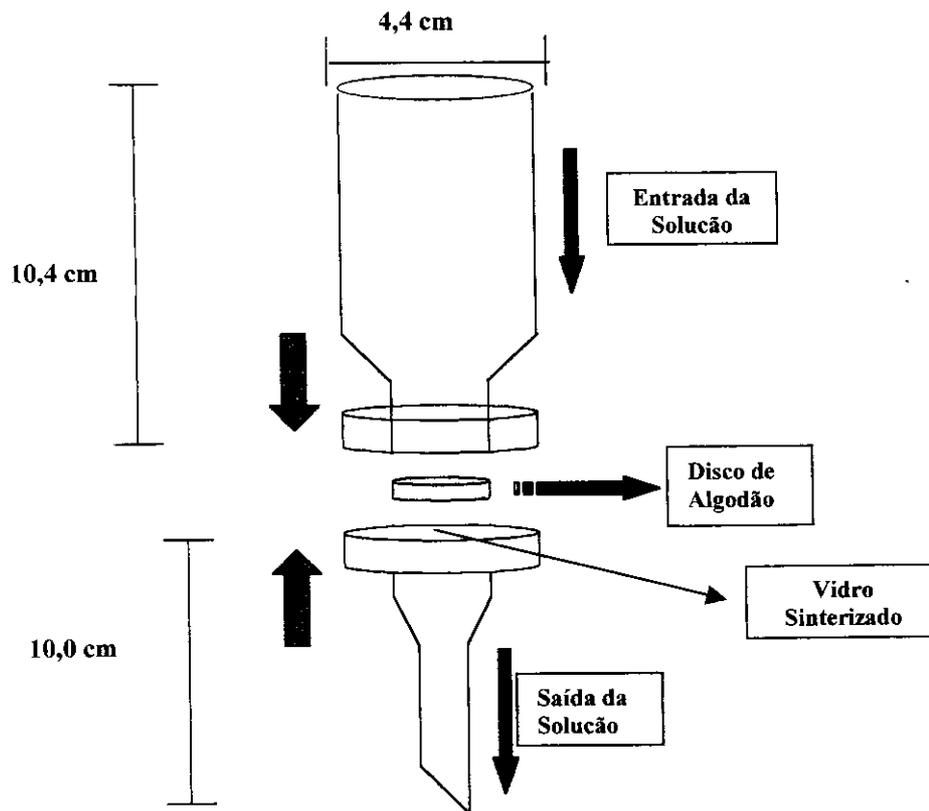
Para este teste, preparou-se solução de CUR 0,08% (m/v) - ($2,17 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) e, em seguida, colocou-se cada disco de algodão imerso em 20,0 mL de solução de CUR com pH próximo de 7,0, durante 20 horas. Na etapa de lavagem, utilizou-se somente água, sem alteração qualquer do pH de imobilização. Após as lavagens, os discos foram secos para prosseguimento dos estudos.

Na etapa de complexação, prepararam-se 6 soluções contendo cobre em diferentes concentrações: 0,3; 0,5; 1; 3; 5 e 10 µg mL⁻¹. Para o contato destas soluções com cada amostra, foi utilizado um sistema pré-concentrador de vidro (SPV), descrito na Figura 2.3, sendo que para isto foi colocado 100,0 mL de solução para cada amostra. O pH foi mantido ao redor de 5,5 para todos os ensaios.



(a)

(b)



(c)

Figura 2.3. Descrição do sistema (SPV) usado na pré-concentração. Foto do sistema: (a) desmontado e (b) montado; e (c) esquema com as dimensões do sistema, em centímetros.

Conforme pode ser visto pela Figura 2.3, a solução contendo o íon metálico foi colocada na parte superior do sistema e, pela ação da gravidade, escoada, passando pelo disco de algodão que, por sua vez, pré-concentra o íon metálico. Na parte inferior do sistema, existe uma superfície de vidro sinterizado, a qual era usada como base de apoio do disco. Este também regulou a velocidade de escoamento da solução, o qual foi de aproximadamente 5 minutos. Para a lavagem dos discos, foram utilizados 100,0 mL de água deionizada, também com pH ao redor de 5,5. Após todo o processo, os discos foram secos a temperatura ambiente e, após a secagem, foram analisados por EDXRF (Minipal), conforme item 2.3.3.2. Com os dados obtidos, foi construída uma curva de saturação. Para averiguação da pré-concentração do cobre, a solução escoada foi analisada pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica - AAS.

2.10.1 - Análise por espectrometria de absorção atômica – AAS.

As soluções escoadas pelo sistema SPV (Figura 2.3) foram analisadas por AAS. As condições de análise foram: comprimento de onda igual 324,8 nm, chama de ar-acetileno e largura de fenda de 0,7 nm. Também foram preparados padrões de acordo com a faixa desejada de concentração, obtendo unidades de absorbância para cada um destes, conforme Tabela 2.7. As amostras por sua vez foram analisadas e a quantificação de cobre foi baseada nas unidades de absorbância dos padrões.

Tabela 2.7. Soluções-padrão de cobre e suas respectivas unidades de absorbância.

Padrões ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Unidades de absorbância
1,0	0,102
2,0	0,198
4,0	0,378
6,0	0,537
8,0	0,686
10,0	0,823
15,0	1,123

2.11 - Ensaios preliminares visando a construção de curvas analíticas.

Neste teste, foram estudados somente os íons metálicos Cu e Pb, sendo que os discos de algodão utilizados nos ensaios foram modificados conforme procedimento descrito no item 2.10. Já, para a etapa de complexação, prepararam-se soluções de 10, 50, 100, 200, 300 e 500 ng mL⁻¹ onde ajustou-se o pH ao redor de 5,5 para todas as soluções. Para o contato destas soluções com cada amostra, foi utilizado o sistema SPT (Figura 2.2), sendo que foi colocado 100,0 mL de solução para cada amostra. O pH foi mantido ao redor de 5,5 para todas as amostras. Para a lavagem dos discos, foram utilizados 100,0 mL de água desionizada, também com pH ao redor de 5,50. Após todo o processo, os discos foram secos a temperatura ambiente e analisados por EDXRF (Minipal), conforme item 2.3.3.2.

2.12 - Construção das curvas analíticas.

Prepararam-se as soluções dos complexantes nas seguintes concentrações: 0,08% ($2,17 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) de CUR (pH=7,07) e 0,05% ($2,35 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) de PAR (pH=5,55). Após isto, colocou-se 20,00 mL dos complexantes em cada amostra de algodão para imobilização dos reagentes por 20 horas. Depois, estes foram lavados com 80,0 mL de água em dois tempos, por 15 minutos e 1 hora. A seguir, estes foram secos a temperatura ambiente.

Para a construção das curvas, prepararam-se soluções dos metais Cu, Ni e Pb em 6 concentrações diferentes 5, 10, 25, 50, 75 e 100 ng mL⁻¹. Para o teste, foi utilizado o sistema de pré-concentração constituído de Teflon® (SPT), (Figura 2.2). Para cada amostra, foram utilizados 200,0 mL de solução de cada metal. Após a passagem da solução, os discos foram retirados e secos a temperatura ambiente. Não houve lavagem dos discos. Os discos foram analisados por EDXRF (EDX-700), conforme item 2.3.3.2.

2.13 - Efeito de íons interferentes.

2.13.1 - Primeiro teste.

Neste estudo, o procedimento de imobilização dos complexantes no algodão foi semelhante ao realizado no item 2.12. Depois, prepararam-se soluções do tipo coquetel, contendo os íons Al^{3+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , As^{3+} , Ba^{2+} , Sb^{3+} , Sc^{3+} , Sn^{2+} , Ga^{3+} , Se^{4+} , Mo^{6+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Bi^{3+} , Sr^{2+} , V^{5+} na concentração constante de 5 ng mL^{-1} . Em 3 tipos de solução, variaram-se as concentrações dos elementos Cu^{2+} , Pb^{2+} , e Ni^{2+} , nas concentrações de 5, 25 e 50 ng mL^{-1} , todos eles ao mesmo tempo na solução. O pH de cada solução foi ajustado para aproximadamente 5,5. Em seguida, com o sistema **SPT** (Figura 2.2) passou-se 200,0 mL de cada uma destas soluções em cada amostra de algodão modificado. Depois, estes foram secos a temperatura ambiente e analisados por EDXRF (EDX-700), conforme item 2.3.3.2. Não houve lavagem após passagem das soluções e, em cada uma por vez, foram retiradas alíquotas das soluções escoadas para análise por ICP OES.

2.13.2 - Segundo teste.

Este segundo teste consistiu em observar o efeito de outros íons interferentes presentes em uma solução comercial de referência certificada (11355 ICP Multi Element Standard IV (Merck) – ver anexo 2). Neste material, são encontrados os seguintes íons: Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl e Zn, diferindo em alguns outros elementos não presentes no primeiro teste. Logo, com este material, por meio de diluições, prepararam-se 3 soluções com as concentrações aproximadas de 5, 20 e 30 ng mL^{-1} , ajustando-se o pH para próximo de 5,5. Em seguida, utilizando-se o sistema **SPT** (Figura 2.2) realizou-se a passagem da solução de forma semelhante como realizado no item 2.13.1. Também foram retiradas alíquotas das soluções escoadas para análise por ICP OES. A análise por EDXRF (EDX-700) foi realizada conforme item 2.3.3.2.

2.13.3 - Análise por ICP OES.

Para esta análise, as alíquotas retiradas em cada teste de interferentes tiveram que ser enriquecidas com os elementos de interesse.

No primeiro teste (item 2.13.1), as soluções escoadas foram enriquecidas somente com os elementos de interesse, ou seja, para cada solução, adicionaram-se apenas Cu, Pb e Ni, para atingir a concentração de $2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$. Já para o segundo teste (item 2.13.2), as soluções foram enriquecidas com a solução multi-elementar de referência certificada Merck (ver anexo 2), com o objetivo de que os elementos de interesse e também os outros restantes atingissem a concentração de $2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$. Por fim, para a construção da curva de calibração no ICP, prepararam-se 4 padrões com as concentrações 2, 3, 4 e $5 \mu\text{g mL}^{-1}$, utilizando-se o material de referência certificado Merck (ver anexo 2). Durante as análises, foram escolhidas as linhas de emissão para cada elemento de maior SBR (do inglês, *signal-to-background ratios*). A Tabela 2.8 mostra as linhas utilizadas para cada elemento presente no material certificado.

Tabela 2.8. Linhas utilizadas para cada elemento na análise por ICP OES.

Ag	328,06	In	325,61
Al	396,15	K	766,50
Ba	455,41	Li	460,29
Bi	223,06	Mg	279,55
Ca	396,85	Mn	257,61
Cd	214,44	Na	588,99
Co	238,89	Ni	231,60
Cr	267,72	Pb	220,35
Cu	324,76	Sr	407,77
Fe	238,20	Tl	276,79
Ga	294,36	Zn	202,55

2.14 - Teste de recuperação do método.

Para este teste, foi utilizado o material certificado SRM 1640 (Standard Reference Material® 1640-NIST, Trace Elements in Natural Water – ver anexo 3). Neste material, os elementos presentes são: Al, Sb, As, Ba, Be, B, Cd, Cr, Co, Fe, Pb, Mn, Mo, Se, Ag, Sr, V, Cu, Li, Ni, K, Rb, Zn, Ca, Mg, Si e Na. Logo, com este material, foi

possível testar o método para os 3 elementos de interesse utilizando procedimento semelhante ao realizado no item 2.13.1. Ou seja, através do sistema **SPT** (Figura 2.2), passou-se 200,0 mL da solução SRM com os elementos Cu, Ni e Pb, respectivamente, nas concentrações 30,67; 9,86 e 10,04 ng mL⁻¹. Posteriormente, sem lavagem, os discos foram secos ao ambiente e analisados por EDXRF (EDX-700), conforme item 2.3.3.2. Também foram retiradas alíquotas das soluções escoadas para análise por **ICP OES**. Para a análise por **ICP OES**, enriqueceu-se as soluções escoadas somente com os elementos de interesse Cu, Ni e Pb, para atingir a concentração de 2,5 µg mL⁻¹. As linhas de emissão utilizadas no **ICP** para cada elemento são as mostradas na Tabela 2.8.

2.15 - Teste com amostras ambientais.

Para este teste, foram utilizadas 3 tipos de amostras líquidas de procedências distintas:

- Água da Torneira (**AT**) - (Instituto de Química)
- Água de Lago (**AL**) - (Parque Ecológico – UNICAMP)
- Água Mineral Comercial, sem gás (**AM**)

Somente para as águas de torneira e do lago, foram realizadas filtrações em papel de filtro quantitativo para retirada de possíveis partículas sólidas.

Para o estudo com os elementos de interesse, realizaram-se dois tipos de enriquecimento nas soluções ambientais: uma foi enriquecida com os elementos Cu, Ni e Pb nas concentrações de 5, 10 e 10 ng mL⁻¹, respectivamente (rotulada como a solução de baixa concentração – **B**), e outra contendo estes na mesma concentração de 30 ng mL⁻¹, (rotulada como solução de alta concentração – **A**).

Em seguida, as amostras enriquecidas tiveram seu pH ajustado para 5,5 e realizou-se procedimento de pré-concentração semelhante ao item 2.13.1. Os discos de algodão modificados foram analisados por EDXRF (EDX-700), conforme item 2.3.3.2. Também foram retiradas alíquotas das soluções escoadas e enriquecidas somente com os elementos Cu, Ni e Pb para atingir as concentrações de 2,5 µg mL⁻¹. O mesmo foi

realizado para o branco de cada solução teste. Ou seja, cada amostra ambiental foi enriquecida com os elementos para também atingir a concentração de $2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$. Por fim, todas estas soluções foram analisadas por ICP OES, utilizando-se as linhas de emissão descritas na Tabela 2.8.

2.16 - Teste com fibras de algodão modificado (FAM) com –SH.

2.16.1 - Preparo do FAM com –SH.

Para o preparo do algodão modificado (FAM), foi seguido procedimento descrito na literatura.^[59,62] Para isto, foi misturado 100,0 mL de ácido tioglicólico, 60,0 mL de anidrido acético, 40,0 mL de ácido acético e 0,30 mL de ácido sulfúrico em um recipiente (500,0 mL) de vidro de coloração âmbar. Conforme procedimento, após a mistura, a temperatura tornou-se bastante alta e, portanto, esta foi resfriada naturalmente até 35-40 °C. Em seguida ao resfriamento, foram colocadas 30g de algodão no recipiente e este foi mantido na estufa (aproximadamente 40 °C), durante 4 dias.

Após reação, observou-se que o algodão alterou sua morfologia, diminuindo o tamanho de seus fios, porém mantêve-se com o aspecto natural. Para a retirada do excesso de reagentes, colocou-se todo o algodão obtido em funil de Büchner e este foi lavado com 7 litros de água desionizada. Depois, foi colocado em estufa (35-40 °C) até a completa secagem e, posteriormente, guardado em frasco âmbar com tampa para prosseguimento das análises.

2.16.2 - Teste do FAM com –SH.

Este teste consistiu em verificar o pH ótimo para a complexação do íon metálico Cu. Para isso, foram pesadas várias amostras do FAM (massa = 115,5 (\pm 1,5) mg) e colocadas em 20,00 mL de soluções de cobre de concentração de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$, variando-se o pH nos seguintes valores:

1,56 - 2,03 - 3,06 - 4,04 - 5,05 - 6,00

O sistema utilizado para este teste de otimização foi o **SPV** descrito na Figura 2.3. O tempo de escoamento para cada solução de cobre foi de 2 minutos. Após a complexação, cada amostra foi lavada com água desionizada (50,0 mL), mantida no mesmo pH da solução do íon metálico, utilizando o mesmo sistema. Depois de lavadas, as amostras foram secas a temperatura ambiente e posteriormente analisadas por EDXRF (EDX-700), conforme item 2.3.3.2.

2.17 - Teste com filtros de papel.

Foram selecionados 3 tipos de filtros de papel (Whatman: números 542, 41 e 1) para testes com o complexante CUR. Estes foram recortados em forma de disco no diâmetro do porta amostra e pesados com uma massa média de 48,2 ($\pm 1,5$) mg.

Após terem sido pesados, os papéis de filtro foram irradiados para averiguação de impurezas e, cada um destes foi colocado em 5,00 mL de soluções de CUR 0,08%, em pH próximo de 7,0 durante 20 horas. Após este tempo, foram retirados da solução e lavados semelhantemente ao realizado para os discos de algodão. Depois de secos, estes foram analisados por EDXRF (Minipal) para nova averiguação de impurezas, conforme item 2.3.3.2.

2.18 - Preparo de amostras com o objetivo de elucidar o ambiente químico dos íons metálicos.

Os roteiros químicos a seguir basearam-se em procedimentos encontrados em literatura.^[77]

2.18.1 - Complexo sólido de Cobre (ComplexoPAR+CuCl₂•2H₂O).

Solução de PAR: Adicionou-se 0,2356 g de PAR em 8,0 mL de H₂O e também gotas de NaOH diluído, até a completa dissolução do reagente.

Solução de Cu: Dissolveu-se 0,0950 g de CuCl₂•2H₂O em 4,0 mL de H₂O.

Procedimento: A solução de PAR foi misturada com a solução de cobre e adicionou-se 0,5 mL de HCl concentrado. Monitorando-se o pH da solução, adicionou-se gotas de NH_4OH diluído. Observou-se que a solução tornou-se avermelhada com a adição de NH_4OH , e com a adição de gotas de HCl, a solução tornou-se de coloração marrom. Com o pH igual a 4,13, obteve-se um precipitado marrom, sendo este retido em filtro quantitativo (tipo Whatman, número 42, Ashless).

2.18.2 - Complexo sólido de Pb (complexo PAR+ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$).

Solução de PAR: Dissolveu-se 0,1533 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em 5,0 mL de H_2O e também gotas de NaOH diluído, até a completa dissolução do reagente.

Solução de Pb: Dissolveu-se 0,1116 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em 2,5 mL de H_2O .

Procedimento: Procedeu-se semelhantemente ao realizado para o complexo de Cu (item 2.18.1). Adicionaram-se gotas de HNO_3 e a solução tornou-se amarelada e com a adição de NH_4OH tornou-se alaranjado. Com o pH=4,96, obteve-se um precipitado avermelhado, o qual foi filtrado e retido no filtro quantitativo (Whatman número 42).

2.18.3 - Complexo sólido de Ni (complexo PAR+ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Solução de PAR: Colocou-se 0,1532 g em 5,0 mL de H_2O e mais gotas de NaOH para a dissolução.

Solução de Ni: Colocou-se 0,1187 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 2,5 mL de H_2O .

Procedimento: Procedeu-se semelhantemente ao realizado para o complexo de Cu (item 2.18.1). Adicionaram-se gotas de HCl concentrado e de NH_4OH . Neste caso, não houve qualquer alteração da coloração da solução. Em pH = 5,70 o precipitado foi de cor vermelho-marrom, o qual foi filtrado e retido no filtro quantitativo (Whatman número 42).

2.18.4 - Discos de algodão embebidos em solução do íon metálico.

Colocaram-se separadamente, discos de algodão virgem em contato com soluções dos íons metálicos Cu, Ni e Pb na concentração de $100 \mu\text{g mL}^{-1}$, 30,0 mL para cada, durante 30 minutos. Após o tempo de contato, a solução-mãe foi retirada e os discos permaneceram no béquer para secagem a temperatura ambiente.

2.18.5 - Sólidos obtidos por evaporação de solvente – CUR e PAR.

Adicionou-se 50,0 mL de solução etanólica de PAR 0,1% (m/v) em 20,0 mL de solução do íon metálico ($500 \mu\text{g mL}^{-1}$) nos pH: Cu – pH = 5,59 (rotulado como evaporado PAR+CuM); Pb – pH = 5,53 (rotulado como evaporado PAR+Pb(NO₃)₂) e Ni – pH=5,50 (rotulado como evaporado PAR+NiM). Já para a CUR, realizou-se o mesmo procedimento, tendo-se os seguintes pHs: Cu – pH = 5,49 (rotulado como evaporado CUR+CuM); Pb – pH = 5,53 (rotulado como evaporado CUR+Pb(NO₃)₂) e Ni – pH = 5,54 (rotulado como evaporado CUR+NiM). Após as misturas descritas, estas foram deixadas na capela até a evaporação do solvente.

2.19 - Experimentos visando a elucidação do ambiente químico dos íons metálicos.

Os experimentos envolveram duas técnicas espectroscópicas de princípios físicos distintos: XAS e Infravermelho. A técnica por XAS foi realizada no LNLS (Campinas, SP, Brasil), onde foi possível apenas o estudo com as amostras contendo o íon cobre. As condições experimentais utilizadas para as medidas são mostradas na Tabela 2.9.

Tabela 2.9. Condições experimentais utilizadas na linha de luz no LNLS.

Condições Experimentais	Valores
Monocromador	Si (111)
Tamanho Vertical do Feixe	1,3 mm / 0,6 mm
Modo de Detecção	Transmissão, Fluorescência e GE 15
Borda Medida	Cu K α (8979 eV)

Já o estudo na região de infravermelho médio foi realizado no próprio Instituto de Química da UNICAMP, utilizando um espectrômetro de feixe duplo. O modo do sinal foi em transmitância, com resolução 4 cm^{-1} na obtenção do espectro.

CAPÍTULO III

Resultados e Discussão

"Você só vai conseguir a sua liberdade se deixar o seu inimigo saber que você não está fazendo nada para conquistá-la. Esta é a única maneira de conseguir a liberdade."

El-Hajj Malik El-Shabazz ou Malcom X

Nasceu em Omaha, no estado de Nebraska, em 19 de maio de 1925. Tornou-se um dos grandes líderes norte-americano, dedicando-se à construção e organização do Movimento Islâmico nos Estados Unidos (Black Muslim), defendendo os negros e a religião do Islamismo. No dia 21 de fevereiro de 1965, na cidade de Nova Iorque, foi assassinado por três homens, que dispararam 16 tiros contra ele.

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Averiguação do grau de pureza dos reagentes.

Conforme colocado no item 2.4, especial atenção foi dedicada ao tópico contaminação. Entende-se que, na análise de traços metálicos, é importante prevenir-se contra a contaminação advinda dos reagentes, visto que geralmente esta pode interferir em qualquer tipo de análise e também assumir valores ainda mais preocupantes quando níveis de ng mL^{-1} são almejados, tal como objetivado neste trabalho. Portanto, a averiguação de elementos naturalmente contaminantes^[1,3,4] em muitos sistemas de análise, como zinco, cálcio, potássio, cobre, sódio e ferro foi realizada de acordo com o propósito do trabalho.

Assim, com o objetivo de identificar qualitativamente possíveis contaminações por íons metálicos, os agentes complexantes **PAR** (Nuclear e Merck) e **CUR** (Eastman e Aldrich), o algodão usado como suporte sólido (Farol e Face-up) e os compostos de Ni, Cu e Pb utilizados na confecção das soluções-padrão foram analisados por **EDXRF**, conforme condições mostradas na Tabela 2.3. Os resultados dessas análises são mostradas nos itens 3.1.1 a 3.1.3.

3.1.1 - Agentes complexantes - PAR e CUR.

A Figura 3.1 mostra os espectros de fluorescência de raios X obtidos na irradiação da **CUR** (Eastman e Aldrich) e **PAR** (Nuclear e Merck) puros, ou seja, diretamente obtidos dos seus respectivos frascos originais. Cada espectro mostra qualitativamente as linhas de emissão dos elementos encontrados nas amostras.

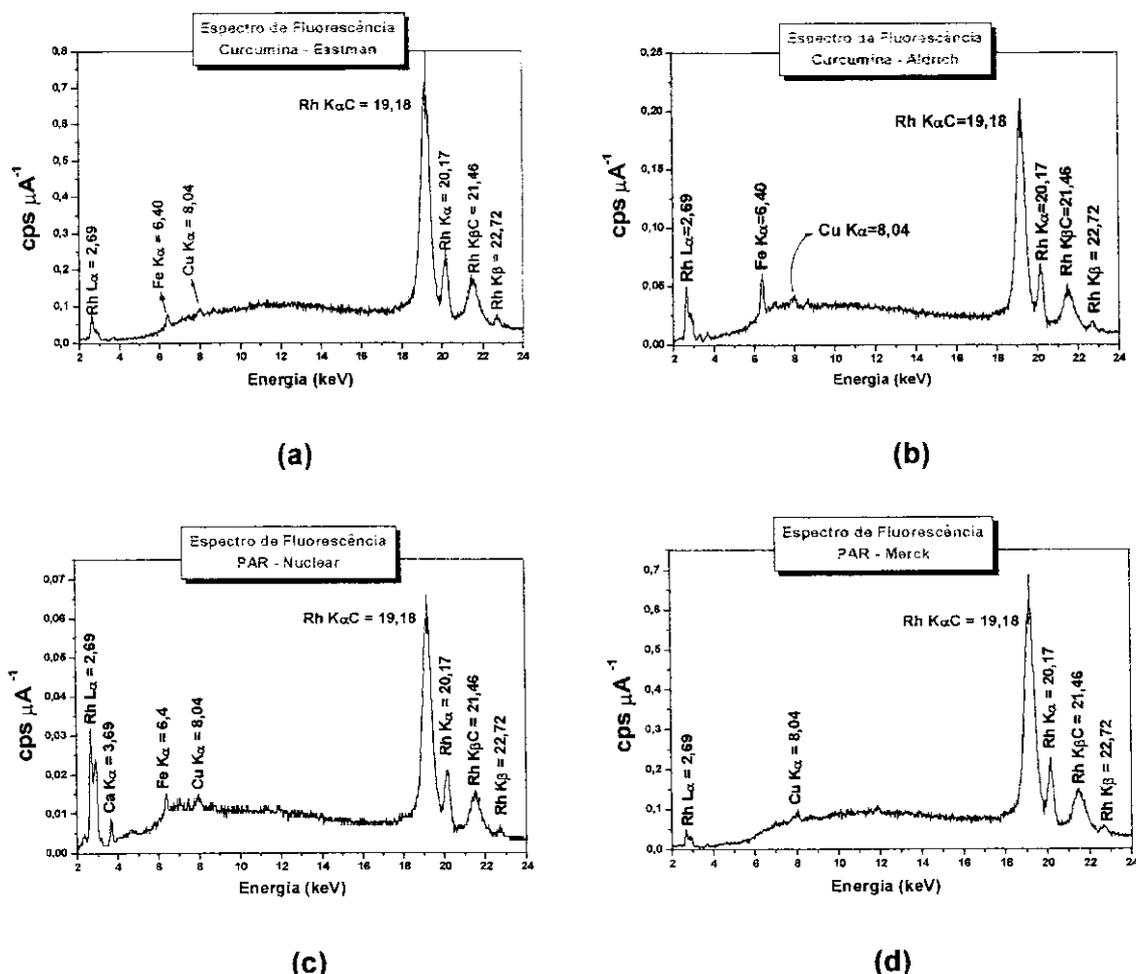


Figura 3.1. Espectros de fluorescência de raios X obtidos na irradiação de CUR (a) (Eastman) e (b) (Aldrich), PAR (c) (Nuclear) e (d) (Merck), conforme condições mostradas na Tabela 2.3.

Os espectros mostram as linhas de emissão K_{α} , K_{β} e L_{α} de todos os elementos que apresentaram rendimentos de fluorescência adequados. De acordo com a teoria discutida no início deste trabalho (item 1.6.3), a linha de emissão K_{α} é oriunda da transição ocorrida quando um elétron da camada L preenche uma vaga na camada K, enquanto que K_{β} é originada da ocupação da camada K por um elétron da camada M e assim por diante. As energias em que se encontram as linhas K_{α} e K_{β} são características de cada elemento (ver Anexo 1).

De acordo com os espectros da Figura 3.1, vê-se que em geral os agentes complexantes apresentaram qualitativamente contaminações muito semelhantes, de

acordo com as condições utilizadas e com o limite de detectabilidade do equipamento. No caso da **CUR**, Fe e Cu foram os elementos encontrados, mostrando que possivelmente deva ser uma contaminação natural, já que foram encontrados em ambas as marcas. Já no caso do **PAR**, houve uma leve diferença no teor de contaminação para as marcas testadas. A marca Nuclear apresentou níveis de contaminação por Fe, Ca e Cu, enquanto a marca Aldrich mostrou contaminação apenas de Cu. As linhas de espalhamento elástico e inelástico do elemento Rh estão presentes, pois ele compõe o tubo de raios X. Outro efeito que também ocorreu concomitantemente, para todos os espectros, foi um grande efeito de espalhamento contínuo deslocando ascendentemente a linha de fundo. Assim, pode-se concluir que, do ponto de vista da contaminação por inorgânicos metálicos, os reagentes utilizados foram adequados para os testes experimentais realizados.

3.1.2 - Algodão.

A Figura 3.2 mostra os resultados obtidos na verificação qualitativa de contaminantes no algodão. Nele também identificam-se as linhas de emissão dos elementos encontrados.

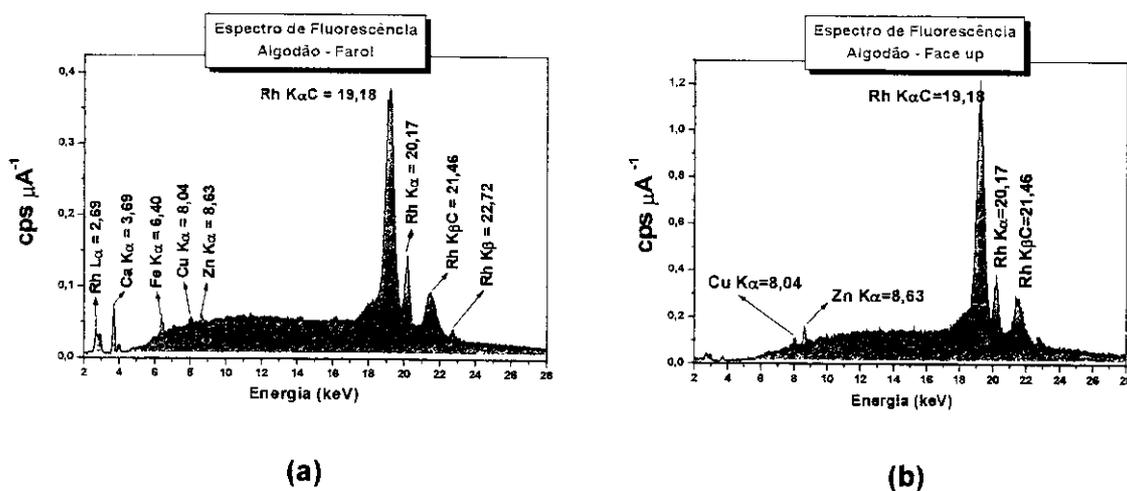


Figura 3.2. Espectros de fluorescência de raios X obtido na irradiação do suporte de algodão (a) Farol e (b) Face up, sem nenhum contato com os ions metálicos, conforme condições mostradas na Tabela 2.3.

Vê-se no espectro da Figura 3.2 para o algodão de marca **Farol** que, além das linhas de emissão do Rh e do espalhamento proveniente da alta concentração dos elementos leves, encontram-se visivelmente as linhas de emissão de alguns metais contaminantes como Ca, Fe, Cu e Zn. Enquanto para o de marca **Face-up**, observaram-se contaminações de apenas Cu e Zn.

É importante salientar que a presença destes elementos no algodão, observada nos espectros de fluorescência, pode ser decorrente dos processos industriais de beneficiamento, assim como eles podem ser frutos das variações ocorridas quando o algodão ainda está na plantação. Algumas observações acerca disto tem levado a discussões em função dos efeitos que estes metais causam na qualidade do produto e posteriormente contribuindo para problemas que ocorrem, principalmente no processo de tintura das fibras de algodão. Em um trabalho interessante, Brushwood e Perkins^[146] monitoraram a área de plantação e a variedade de algodões, bem como a estação climática durante o seu plantio. Os elementos monitorados e analisados por **AAS** foram potássio, magnésio, cálcio, sódio, ferro, cobre, manganês, zinco, chumbo e cádmio. Os resultados apresentados mostraram que as concentrações dos elementos sofreram alterações significativas, principalmente, em função das áreas escolhidas para o plantio. De acordo com os resultados, o elemento potássio foi o metal dominante (2000-6500 ppm) seguido por magnésio e cálcio (400-1200 ppm), sódio (100-300 ppm), ferro (20-90 ppm), e os restantes zinco, manganês e cobre (1-10 ppm). Chumbo e cádmio não foram detectados em qualquer dos algodões testados.

Portanto, apesar dos espectros da Figura 3.2 apresentarem contaminações pequenas dos elementos, deu-se preferência para o algodão **Face-up** no trabalho desenvolvido. O fato do algodão (**Farol**) ser do tipo enovelado, em fibras, provoca uma grande dificuldade de sua adaptação ao porta amostra. Nas medidas por **EDXRF**, este não reproduz uma superfície uniforme frente ao feixe de irradiação (a não uniformidade frente ao feixe de irradiação pode inferir erros na medida). Em contrapartida, o algodão na forma de discos (**Face-up**), ao serem recortados na proporção do porta amostra, toma a aparência de uma “pastilha” de algodão, com superfície em ambos os lados, bastante uniforme, solucionando o problema apontado, conforme mostrado na Figura 3.3. Deve-se salientar que os discos são constituídos unicamente de algodão, sem

conter nenhum outro tratamento químico específico, diferindo do anterior somente por apresentar a forma em disco (compactação).

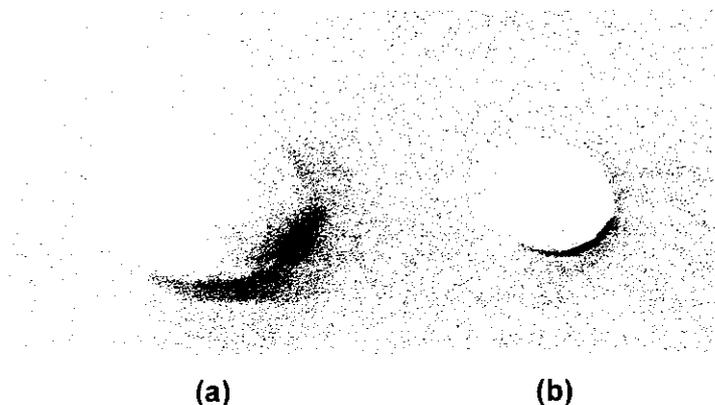
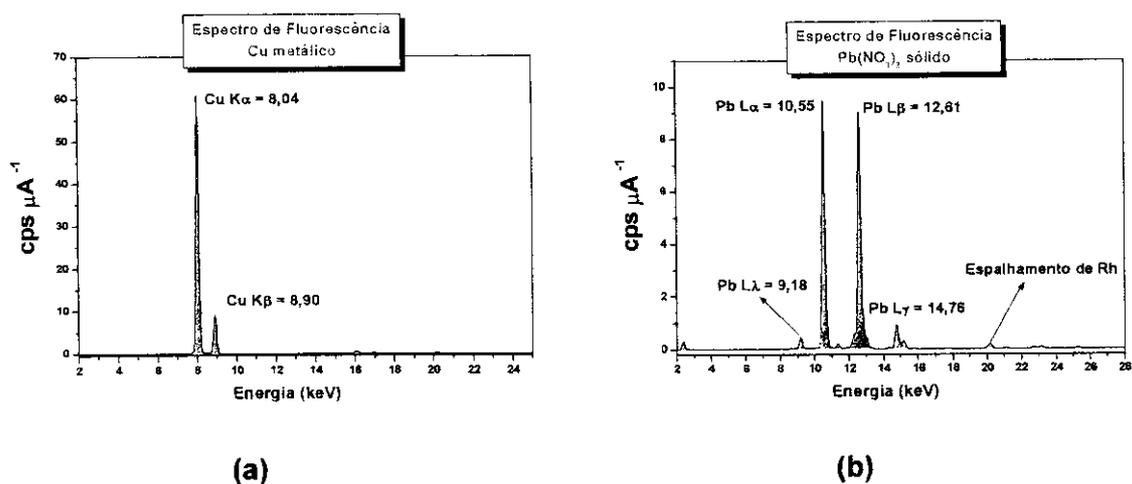
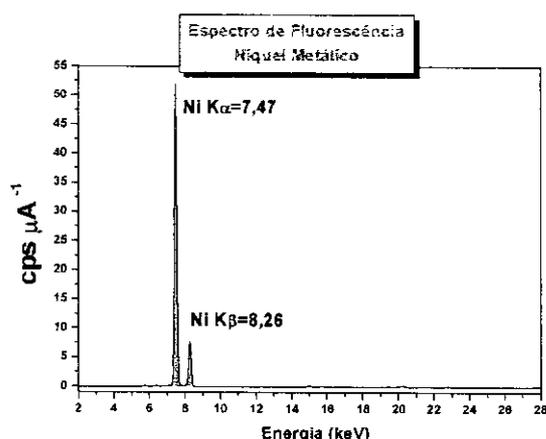


Figura 3.3. Algodões utilizados como suporte sólido. (a) Farol e (b) Face up

3.1.3 - Compostos de Ni, Cu e Pb utilizados no preparo das soluções-estoque.

A Figura 3.4 mostra os resultados encontrados na verificação qualitativa de contaminantes nos compostos de Ni, Cu e Pb utilizados para a confecção das soluções-estoque.





(c)

Figura 3.4. Espectros de fluorescência de raios X obtidos na irradiação de (a) Cu metálico, (b) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e (c) Ni metálico, conforme condições mostradas na Tabela 2.3.

Conforme se vê nos espectros da Figura 3.4, os compostos não apresentaram, nas condições analisadas, elementos estranhos aos encontrados nos compostos irradiados. Em cada espectro, pode-se observar as diferentes linhas de emissão obtidas pelos elementos em estudo.

3.2 - Efeito do pH e da concentração dos agentes complexantes.

Este item mostra os vários experimentos realizados para averiguação do pH ótimo de imobilização dos reagentes no algodão, bem como o pH de complexação dos íons metálicos pelos reagentes imobilizados, conforme procedimentos descritos no item 2.6. Este tipo de teste foi necessário baseado no que foi exposto no início deste trabalho (item 1.3.1 para o **PAR** e item 1.3.2 para a **CUR**); acerca das diferentes conformações químicas que os complexantes podem assumir dependendo do pH do meio. Estas variações inevitavelmente alteraram os resultados de quantificação dos íons, visto que dependendo da forma imobilizada no algodão, o elemento de interesse poderia ser mais ou menos pré-concentrado, sendo portanto necessário encontrar aquela condição que fosse mais adequada. Os itens 3.2.1 e 3.2.2 mostram os resultados obtidos em cada ensaio realizado. Em todos os ensaios as amostras foram

analisadas por EDXRF (EDX-700), conforme procedimento de quantificação descrito no item 2.3.3.1.

3.2.1 - Variação do pH concomitantemente com a variação das concentrações dos agentes complexantes.

Em uma análise preliminar dos dados obtidos neste experimento (procedimento descrito no item 2.6.1), percebeu-se que os resultados não estavam sendo satisfatórios em virtude da baixa intensidade encontrada para os elementos estudados, fato que várias vezes levou à não detecção de elementos na amostra. A explicação levantada foi a baixa concentração dos complexantes, que não permitiram a adequada complexação do analito de interesse. Em função disto, elaborou-se o estudo mostrado no item 3.2.2, onde se manteve constante e alta a concentração dos complexantes, para que fosse possível discernir sobre o pH ótimo de imobilização dos agentes complexantes. Ou seja, somente o pH sofreu variação durante os ensaios.

3.2.2 - Variação do pH e constante concentração dos complexantes.

Conforme dito no item 3.2.1, este teste consistiu em não variar a concentração da solução do agente complexante, ou seja, mantendo-a única e alta para todas as amostras, de acordo com o procedimento descrito no item 2.6.2. Deste modo, com estas alterações, pretendeu-se aumentar a razão sinal/ruído da análise. Os dados obtidos neste estudo são mostrados separadamente para cada tipo de algodão estudado e reagente complexante.

3.2.2.1 - Teste com algodão enovelado (Farol)

Os resultados obtidos para o complexante **PAR** e para o complexante **CUR** são mostrados nas Tabela 3.1 e 3.2 respectivamente, na forma de integração dos picos das linhas de emissão de cada elemento estudado. Observa-se para ambas as tabelas, que os resultados para todos os diferentes pH mostraram um perfil adequado para este tipo de teste, ou seja, ora aumento de intensidades para alguns ions metálicos, ora diminuição para outros ions. Para uma visualização clara destas tendências plotaram-se

as integrações das intensidades de cada linha de emissão dos elementos estudados, em função do pH, para cada complexante, conforme mostrado na Figura 3.5 para o PAR e Figura 3.6 para a CUR.

Tabela 3.1. Intensidades integralizadas de cada linha de emissão dos elementos Pb, Ni e Cu presentes em amostras com PAR, no estudo do pH.

pH	Pb L α	Ni K α	Cu K α
1,09	1,238	0,880	1,214
2,08	1,147	0,566	0,860
3,24	1,151	0,574	0,885
4,69	1,197	0,652	0,998
7,53	1,266	0,689	0,997
11,55	1,440	0,594	0,878

Tabela 3.2. Intensidades integralizadas de cada linha de emissão dos elementos Pb, Ni e Cu presentes em amostras com CUR, no estudo do pH.

pH	Pb L α	Ni K α	Cu K α
0,96	1,303	0,575	0,878
1,70	1,264	0,601	0,965
4,14	1,284	0,570	0,914
6,68	1,229	0,520	0,778
8,63	1,324	0,559	0,808
11,08	1,284	0,584	0,786

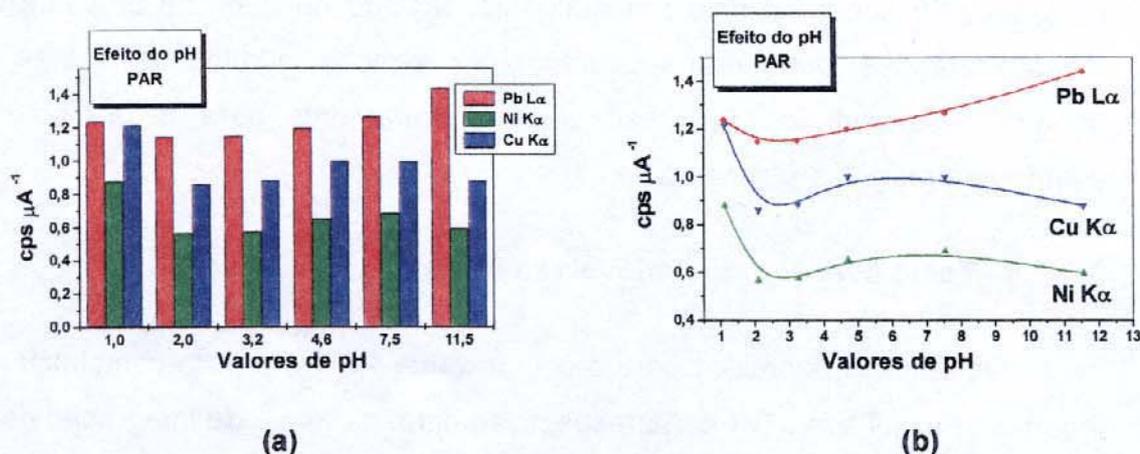


Figura 3.5. Variação de pH na imobilização do PAR no algodão. Intensidade *versus* pH (a) forma de colunas e (b) forma de linhas.

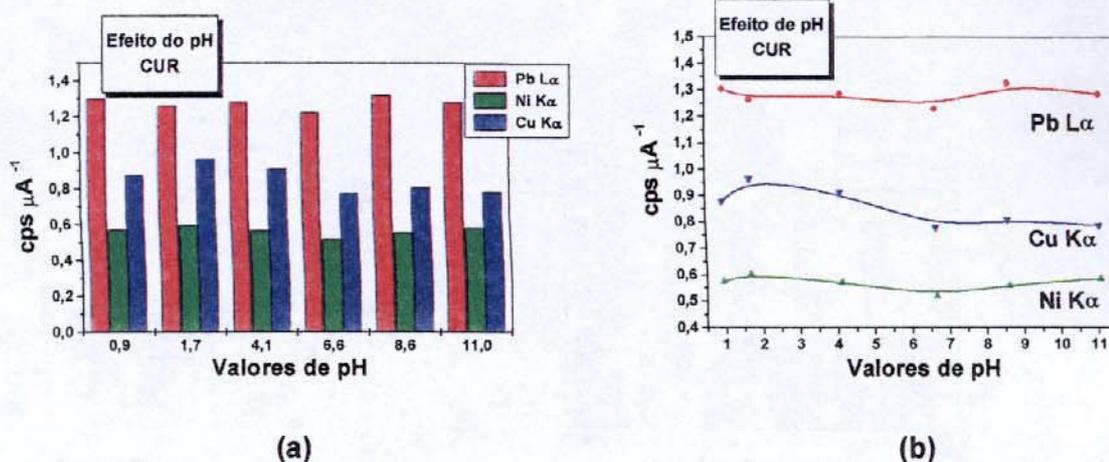


Figura 3.6. Variação de pH na imobilização da CUR no algodão. Intensidade *versus* pH (a) forma de colunas e (b) forma de linhas.

Observando-se os gráficos da Figura 3.5, os quais mostram o mesmo estudo porém de forma gráfica diferente para o reagente **PAR**, percebe-se que em pH ácidos, mais precisamente abaixo 1,5, os metais Ni e Cu obtiveram os maiores valores de intensidades integralizadas, possuindo um leve aumento na região neutra (entre 5-7,5) e novamente baixos valores em pH básicos (acima de 9). Já o Pb mostrou altas intensidades em pH básicos (acima de 8). Os resultados para o reagente **CUR**, nos gráficos mostrados na Figura 3.6 observa-se que o elemento Pb não possui uma faixa onde se pode ver uma intensidade consideravelmente alta. Percebe-se que há valores altos em pH próximo a 1 e pH ao redor de 9. Os resultados para Cu mostraram-se melhores a pH abaixo de 3, com exceção de uma leve diminuição ao redor de pH 1. E por fim, no caso do Ni, os valores mantiveram-se constante em quase toda a faixa de pH, com um leve aumento para regiões básicas.

Uma outra análise pode ser juntada a esta discussão, trazendo outras informações pertinentes. Realizando uma análise individualmente para cada elemento e reagente complexante, pode-se observar outras tendências, conforme mostrado nos gráficos da Figura 3.7 para o **PAR** e 3.8 para a **CUR**. Nestes gráficos, as colunas vermelhas são provenientes das linhas de emissão dos elementos estudados, enquanto que as colunas verdes mostram os valores de intensidade destas mesmas linhas só

que para o branco do suporte (algodão imobilizado com o reagente), sem contato com os íons metálicos.

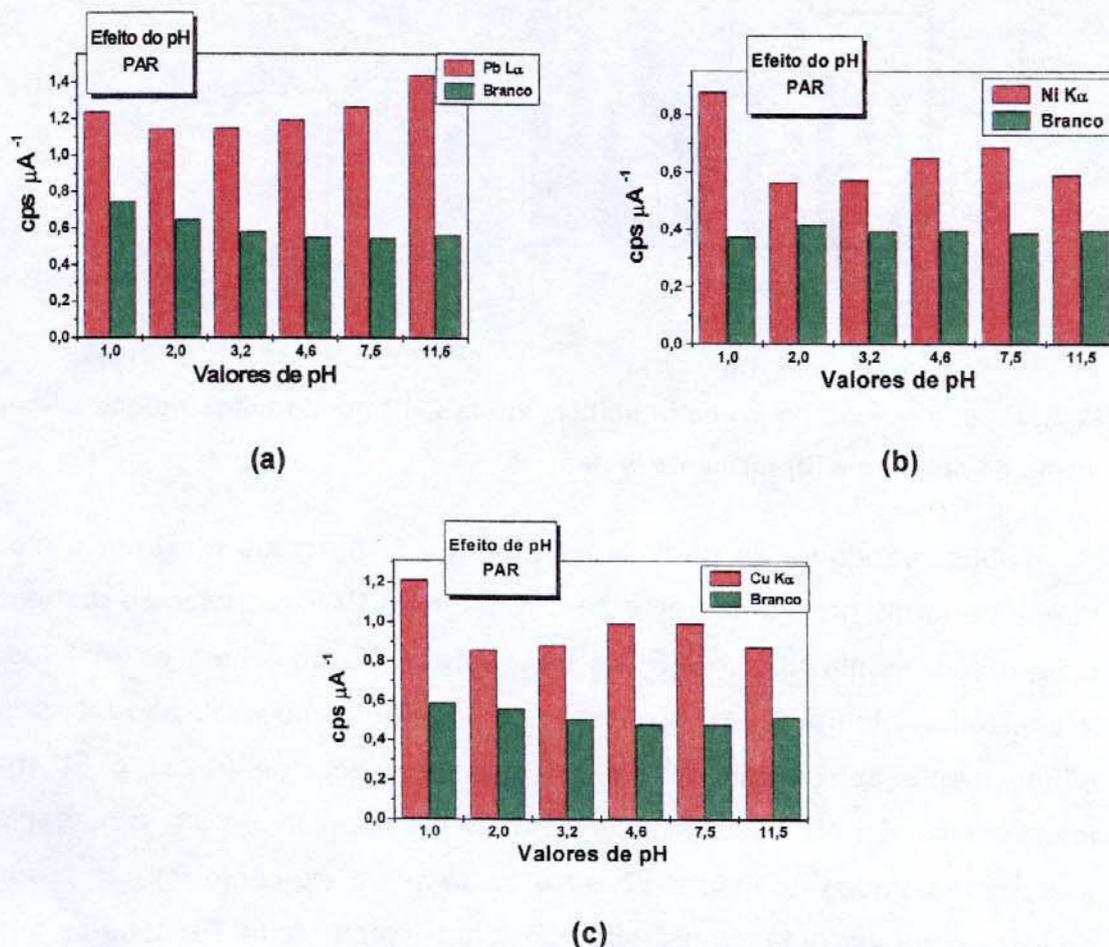
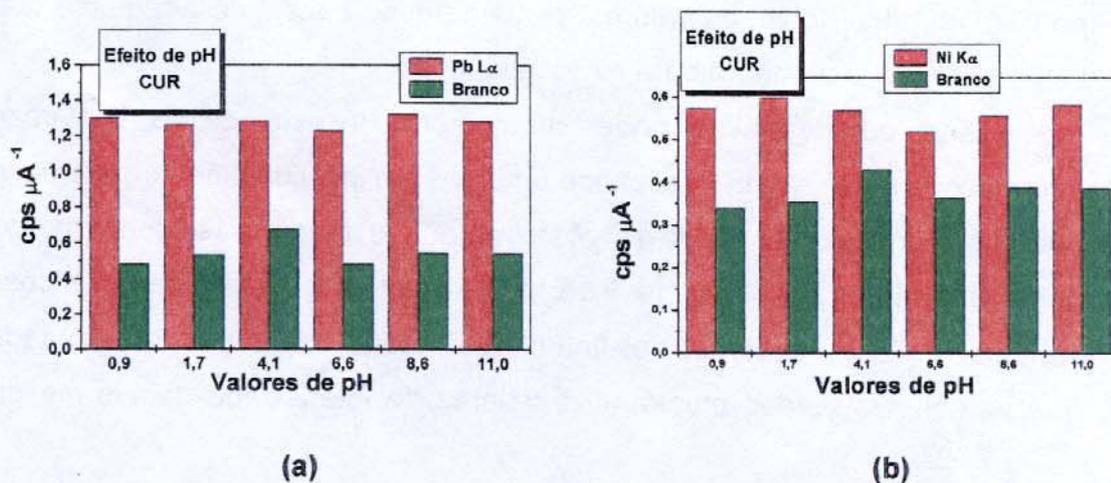
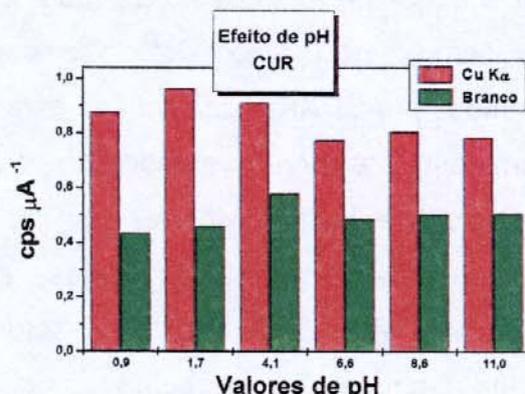


Figura 3.7. Variação de pH na imobilização do PAR individualmente para cada intensidade da linha de emissão do metal. (a) L α do Pb, (b) K α do Ni e (c) K α do Cu.





(c)

Figura 3.8. Variação de pH na imobilização da CUR individualmente para cada intensidade da linha de emissão do metal. (a) L_α do Pb, (b) K_α do Ni e (c) K_α do Cu.

De acordo com os gráficos das Figuras 3.7 e 3.8, pode-se confirmar o comportamento visto nos dados apresentados nas Figuras 3.5 e 3.6, ou seja, ocorreram variações na quantificação do íon, dependendo do pH. Outro dado importante que se obtêm destes é o fato de que, sendo as colunas verdes o branco do suporte, o conjunto dos valores de intensidade mostrados seriam como a linha base, pois não houve nenhum contato com o metal (levando em consideração que a massa de todas as amostras irradiadas eram similares e o procedimento de imobilização iguais). Deste modo, tudo que estiver entre os máximos das colunas verdes e os máximos das colunas vermelhas, é considerado complexação do metal. No caso do reagente CUR (Figura 3.8), apesar dos resultados de seletividade para os elementos como Ni e Pb não terem mostrado resultados ótimos em nenhum pH, estes tiveram um intervalo de complexação considerável. Ou seja, comparando-se o máximo valor de intensidade do branco de suporte com o máximo valor de intensidade da linha de emissão do elemento, foi possível observar que houve complexação.

3.2.2.2 - Teste com discos de algodão (Face up).

Neste experimento, o uso da técnica de absorção na região do UV-Vis pode trazer informações pertinentes ao conhecimento das interações químicas que

ocorreram na imobilização dos reagentes no algodão. Desta forma, toda a análise para averiguação do pH ótimo partiu deste estudo e posteriormente, por comparação, através dos dados obtidos por **EDXRF**, concluiu-se o valor de pH adequado.

Portanto, com esta técnica pretendeu-se correlacionar as mudanças de absorbâncias que possivelmente iriam ocorrer com as soluções em estudo, visto que estas eram recolhidas em momentos diferentes, com possíveis alterações nas concentrações. E a partir disto, dizer em qual solução o complexante ficou mais imobilizado no algodão. Com este intuito, cuidados como manter a mesma alíquota de diluição em cada solução no mesmo tipo de pH, entre outros, foram tomados para que estas correlações pudessem ocorrer. Entretanto, após obtidos os espectros de absorção e aprofundando-se os estudos neste tipo de resultados, pode-se verificar que estas correlações não poderiam ser feitas sem uma análise minuciosa das várias interações químicas, principalmente no caso do **PAR**. Os itens 3.2.2.2.1 e 3.2.2.2.2 a seguir mostram os resultados encontrados para o **PAR** e **CUR** respectivamente, e também a discussão pertinente em cada caso.

3.2.2.2.1 - Análise das soluções contendo **PAR**.

Conforme procedimento descrito no item 2.6.2.2.1, as alíquotas retiradas durante toda a etapa de imobilização do **PAR** no algodão foram analisadas por espectrofotometria na região do **UV-Vis**. Em cada pH estudado, foram recolhidas as alíquotas da **solução estoque** do complexante, ou seja, aquela que não teve nenhum contato com o algodão; da **solução residual**, ou seja, aquela solução que resta após o algodão ter imobilizado parte do complexante; da **1ª lavagem**, ou seja, aquela solução que restou na lavagem com etanol P.A.; e por fim da **2ª lavagem**, aquela solução que restou na lavagem com H₂O. A Figura 3.9 mostra um exemplo dos resultados obtidos para todas as soluções analisadas no pH=1.

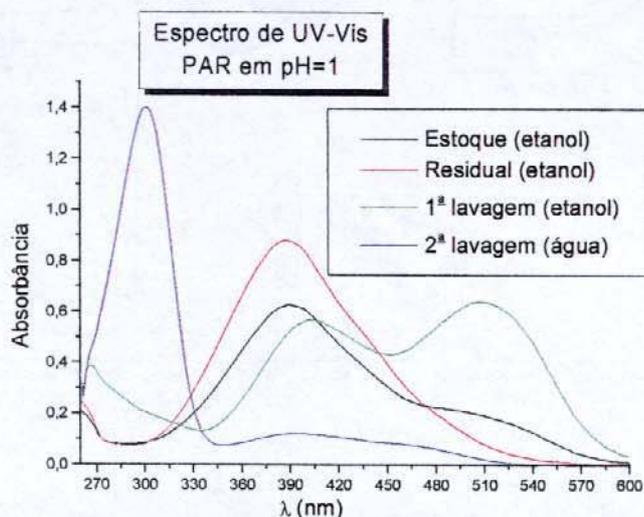
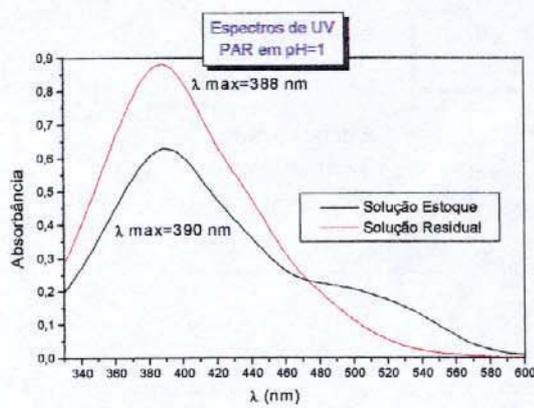


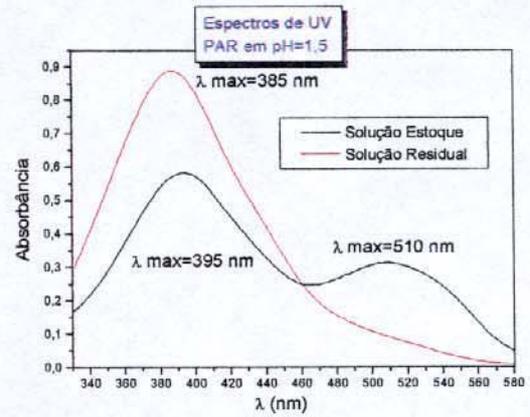
Figura 3.9. Espectros de absorbâncias na região do UV-Vis das soluções recolhidas durante a etapa de imobilização do PAR no algodão, em pH = 1.

Claramente, observa-se na Figura 3.9 que os espectros obtidos possuem em alguns casos perfis semelhantes (Estoque e Residual), mas, para todos os outros casos, os perfis são diferentes. Ou seja, o espectro da solução da 2ª lavagem não tem o mesmo perfil do espectro da solução residual ou da solução estoque. Neste caso específico, tais diferenças podem ser atribuídas, dentre outras coisas, às possíveis variações provocadas na interação do complexante com o solvente H₂O. As alterações nos espectros em diferentes solventes são uma consequência das forças de interação intermoleculares soluto-solvente, tais como ion-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, ligações de hidrogênio, etc; o qual tendem a alterar a diferença de energia entre o estado fundamental e excitado dos cromóforos^[72] que, no caso, é o grupo azo. Outras diferenças também podem ser vistas nos espectros das soluções da 1ª lavagem com os espectros restantes. É importante salientar que estes comportamentos foram verificados para todos os pH analisados.

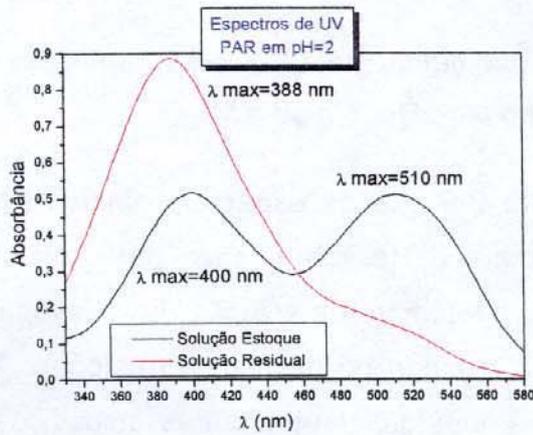
Em virtude destes resultados apresentados, chegou-se à conclusão que se deveria confrontar somente os espectros provenientes da **solução estoque** e da **solução residual** para todos os pH estudados, já que estas soluções não tiveram ao longo do processo alterações por fatores externos. A Figura 3.10 mostra as curvas de absorção encontradas para as soluções provenientes do **PAR** em cada pH.



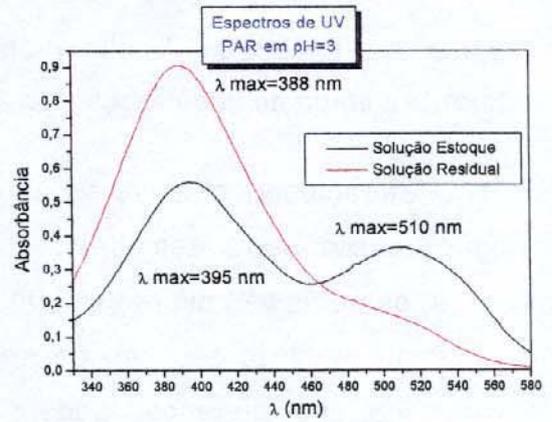
(a)



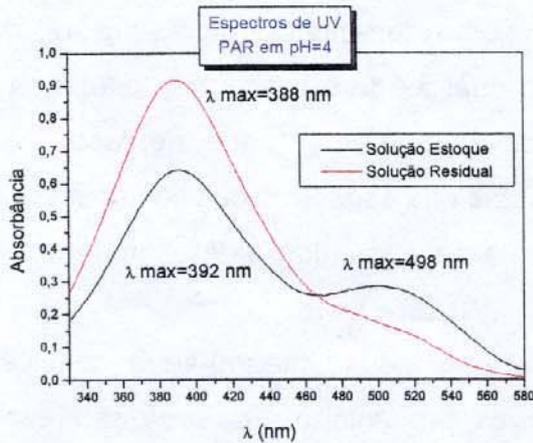
(b)



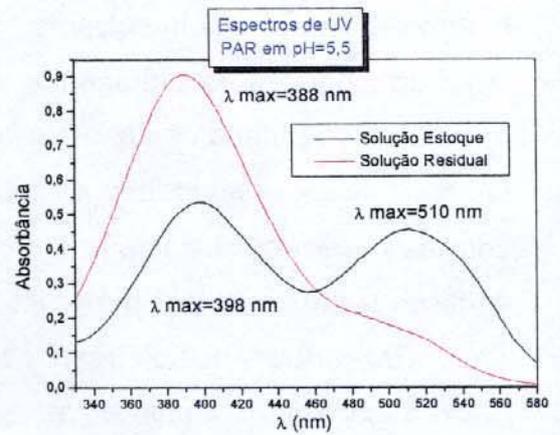
(c)



(d)



(e)



(f)

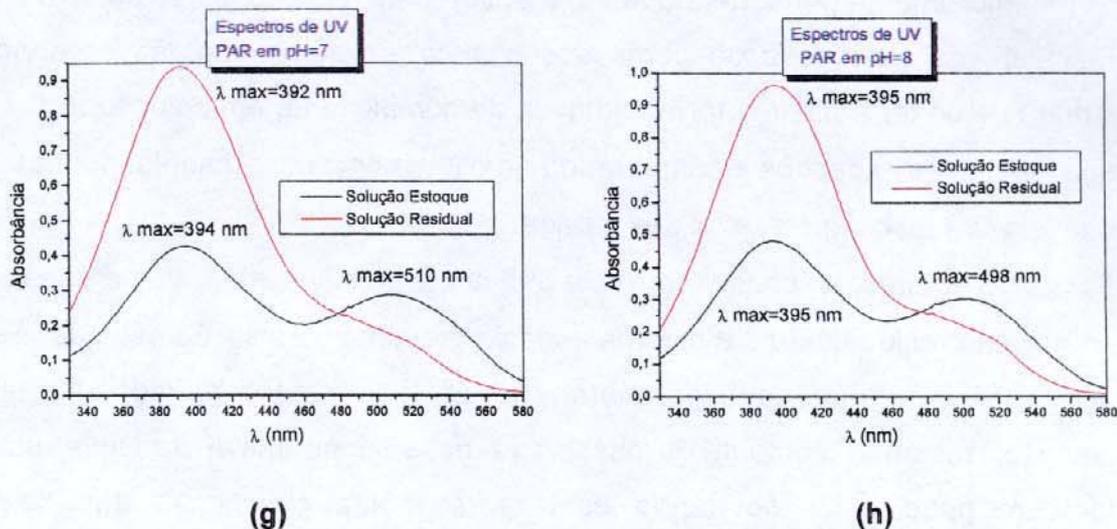
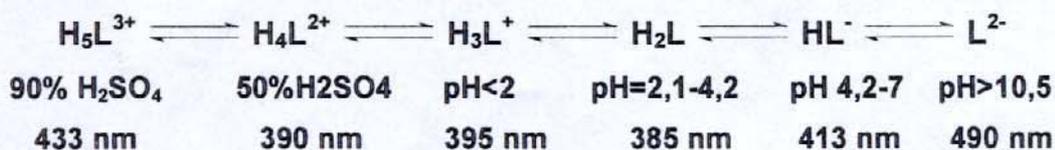


Figura 3.10. Espectros de absorvâncias de PAR na região do UV-Vis: (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h); provenientes das soluções de PAR nos pH de 1; 1,5; 2; 3; 4; 5,5; 7 e 8, respectivamente.

Conforme pode se ver em todos os espectros de UV-Vis mostrados na Figura 3.10, as soluções estoque e as soluções residuais, com exceção do pH = 1, mostraram perfis de curvas, em sua maioria, também diferentes, em todos os pH. Em todos os espectros, vê-se que as soluções estoque apresentaram duas bandas de absorção, ou seja, uma na região de ~395 nm e o outro na região de 510 nm. Já, a solução residual manteve-se com o mesmo comportamento, tendo apenas uma banda de absorção na região de 388 nm.

De acordo com Sandell e Onishi^[74] e Molina e col.^[77], seis espécies químicas de PAR podem existir em solução com a variação do pH, e cada umas delas com absorções máximas em comprimentos de onda diferentes, conforme pode-se ver no esquema abaixo:



Apesar do esquema acima apresentado ser para soluções aquosas, algumas correlações puderam ser realizadas para inferir possíveis respostas para entender as alterações ocorridas nos espectros de UV-Vis, mostrados na Figura 3.10.

Inicialmente pensou-se que, se mantido o pH para todas as soluções (estoque e residual), as alterações de perfis dos espectros não seriam tão pronunciadas, em virtude de se ter a mesma forma química do complexante em solução. Entretanto, pela análise destes espectros e comparando-se o λ máximo experimental com os λ máximos da literatura, esta hipótese foi descartada.

No entanto, ao considerar o $\lambda = 395$ nm, é possível inferir que a espécie presente na solução residual não é a mesma espécie presente na solução estoque; desse modo, a(s) espécie(s) que se impregna(m) no algodão é(são) retirada(s) totalmente da solução, restando somente a observada na solução residual. Outra hipótese que também pode estar ocorrendo está representada pela ação dos contaminantes metálicos (Zn e Cu) presentes nos discos de algodão (ver item 3.1.2) que alteram o comportamento dos espectros de absorção, pela sua liberação no meio reacional. A banda de absorção verificada em ~ 510 nm para todos os pH, de acordo com Sandell e Onishi^[74] e Oszwaldowski e Okada^[86], pode ser atribuída ao complexo **PAR-Cu(II)**. Em seus trabalhos, eles concluíram que em pH ao redor de 2 e ao redor de 5, as absorbâncias deste complexo são máximas. E ao verificar-se os espectros da Figura 3.10, obtidos nestes pH, vê-se que um pequeno aumento na absorbância é verificada, em relação a todos os pH restantes. Outra evidência que contribuiu ainda mais para esta hipótese é o fato de que ocorreu uma diminuição do contaminante Zn dos discos de algodão após estes serem submetidos a etapa de imobilização em pH=2, conforme pode ser visto no espectro da Figura 3.11.

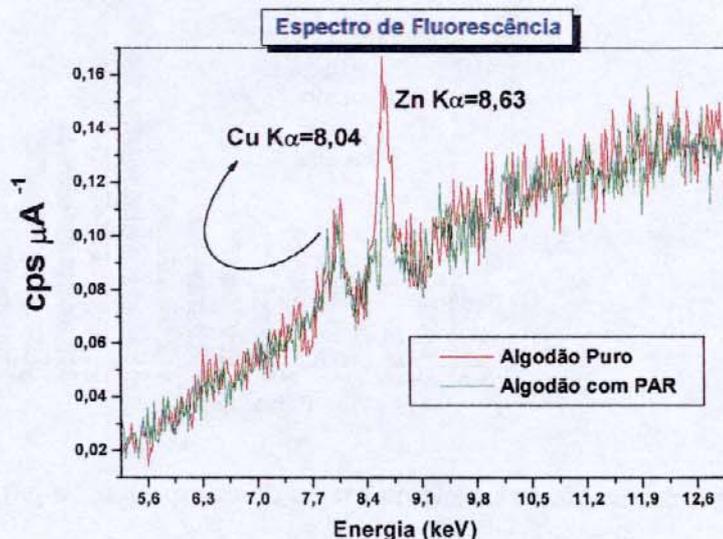


Figura 3.11. Diminuição na intensidade da linha de emissão do Zn, para 2 diferentes amostras de algodão (Face up). Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.

Baseado nas hipóteses descritas acima, a análise do pH de imobilização, no caso do **PAR**, por **UV-Vis** não pode ser conclusiva. Logo, outro estudo foi realizado para chegar-se ao pH otimizado, pois, mesmo que o estudo por **UV-Vis** tivesse dado resultados satisfatórios, o complexante poderia ter sido imobilizado em grande escala no algodão, mas esta imobilização poderia ter ocluído os sítios de complexação de íons metálicos e, deste modo, torna-se importante a verificação do comportamento de todas as faixas de pH também na etapa de complexação.

A Figura 3.12 mostra os resultados obtidos na etapa de complexação para todos os valores de pH estudados.

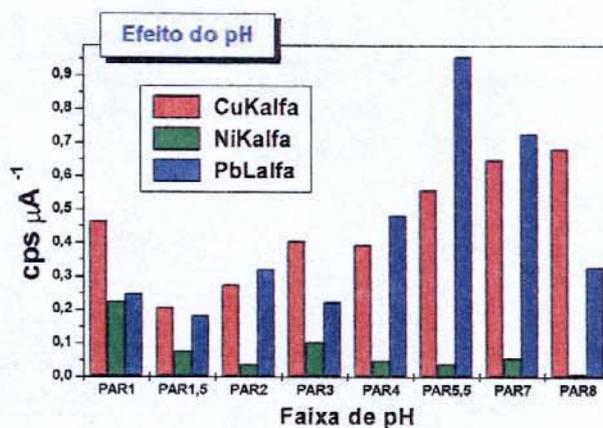
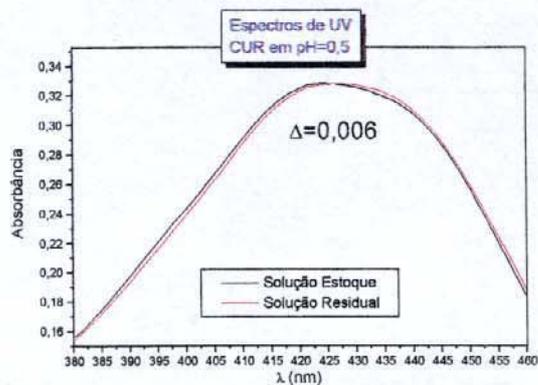


Figura 3.12. Estudo do efeito de pH na etapa de complexação para o PAR.

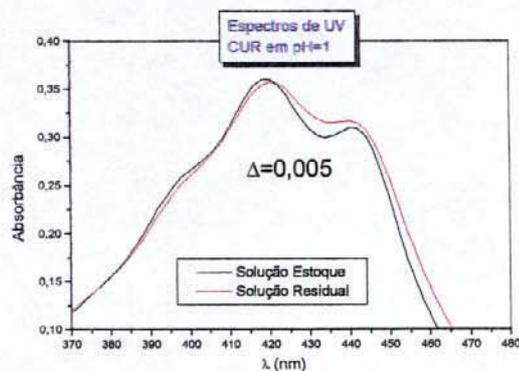
Observando-se os resultados, vê-se que o metal Cu se complexou em grande escala no pH=5,5; 7 e 8, enquanto que Ni ocorreu em pH=1. Já para o Pb, os pH=5,5 e 7 foram os melhores. Baseando-se nestes resultados, chegou-se à conclusão que o pH ótimo de trabalho para o PAR deveria ser o de 5,5, visto que o Pb e o Cu obtiveram altos valores de intensidades. Deste modo, a partir desta análise, o pH=5,5 foi o utilizado em todos os trabalhos subseqüentes, na etapa de imobilização dos complexantes e na etapa de complexação dos íons metálicos.

3.2.2.2.2 - Análise das soluções contendo CUR.

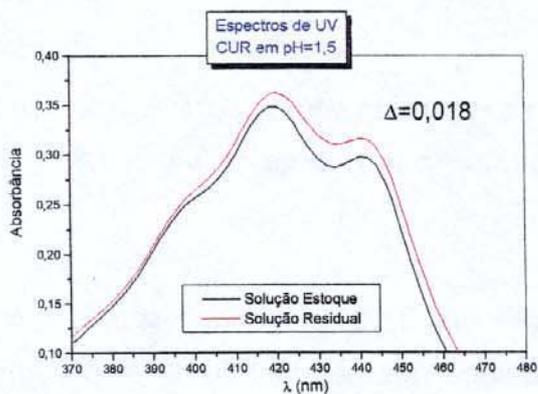
No caso da CUR, também obtiveram-se espectros de UV para os diferentes pH estudados. Entretanto, não foram observados nos espectros diferenças de comportamento em um mesmo pH, como encontrado no caso do PAR. Na Figura 3.13 são mostrados os resultados obtidos.



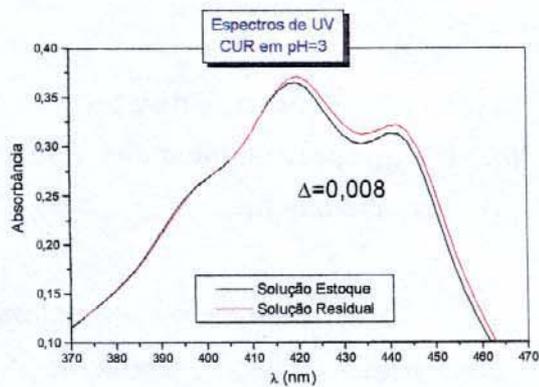
(a)



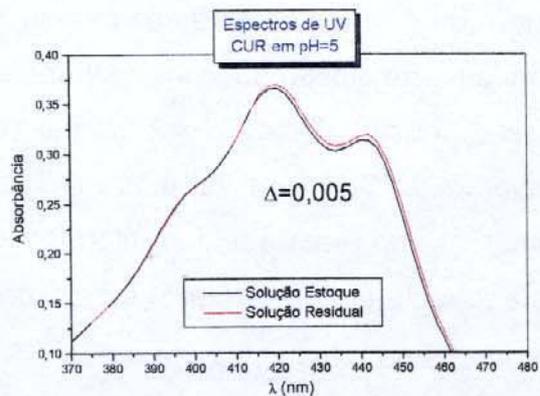
(b)



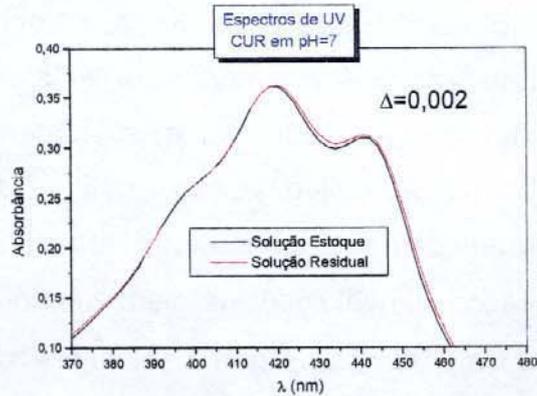
(c)



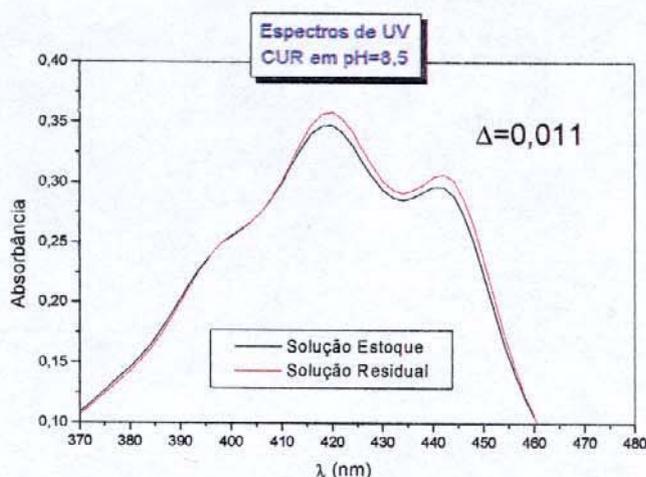
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 3.13. Espectros de absorvâncias na região do UV-Vis para a CUR: (a), (b), (c), (d), (e), (f) e (g); provenientes das soluções de CUR nos valores de 0,5; 1; 1,5; 3; 5; 7 e 8,5 de pH, respectivamente.

Observando-se os espectros da Figura 3.13, vê-se que somente o obtido em pH=0,5 teve um comportamento diferenciado dos demais. De acordo com Martins,^[96] entre o pH=1 e um pouco mais que 7, a maioria das moléculas de CUR apresenta-se na forma neutra H_3A , explicando talvez a não alteração do comportamento dos espectros de absorção para estes pH; já em pH menor que 1, a molécula apresenta-se na forma protonada H_4A^+ , e, conforme visto no espectro de absorção correspondente, houve alteração de perfil. Também relatando esta pouca alteração nas formas químicas quando dissolvido, Jasim e Ali^[147] dissolveram a CUR em 12 diferentes solventes orgânicos (metanol, acetona, etanol, tetrahydrofurano, acetilacetona, clorofórmio, ácido acético, dimetil sulfóxido, benzeno, tolueno e tetracloreto de carbono) e monitoraram o λ máximo de cada sistema solvente-CUR. No trabalho, eles concluíram que o λ máximo teve influência do solvente orgânico usado devido às diferentes polaridades, porém não encontraram uma alteração extrema do λ máximo, mostrando portanto a existência de um único tipo de complexo CUR-solvente numa faixa de pH. No estudo, o pH *versus* λ máximo indicou que em todos os sistemas (solventes e λ : metanol - 418, acetona - 416, etanol - 422, tetrahydrofurano - 418, acetilacetona - 418, clorofórmio - 414, ácido

acético – 418, dimetil sulfoxido – 430, benzeno – 414, tolueno – 412, tetracloreto de carbono – 408) os complexos foram estáveis entre pH=5,5 a 7,5.

Assim, como os perfis dos espectros mantiveram-se semelhantes em um mesmo pH, resolveu-se correlacionar os valores máximos de absorção de cada espectro com as taxas de imobilização nos discos de algodão utilizados. Para esta correlação, levou-se em consideração que foi preciso diluir as soluções (ver item 2.6.2.2.1, Tabela 2.6). Deste modo, o procedimento de análise foi o seguinte: os valores de Δ mostrados em cada conjunto de espectros mostrados na Figura 3.13 são as distâncias entre os máximos de absorção (λ max= 422,0 nm) encontrados para os espectros e, se não houvesse diluições, o valor da intensidade da solução estoque seria o maior (maior concentração pois não houve perda por imobilização) e o de cor vermelha, seria o menor (menor concentração pois houve perda por imobilização). Logo, levando-se isto em consideração, quanto maior o valor de Δ , ou seja, a distância entre os máximos dos espectros, menor será a taxa de imobilização. Os valores de Δ , foram colocados no gráfico conforme mostrado na Figura 3.14.

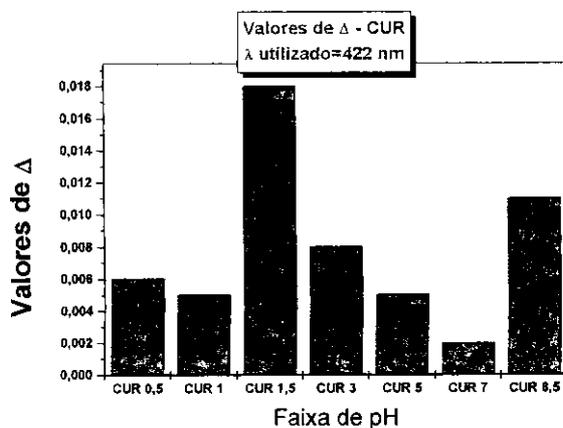


Figura 3.14. Valores de Δ encontrados nos espectros de UV de cada solução de CUR.

Na observação dos resultados, vê-se que o pH=7 mostrou a maior taxa de imobilização, seguido por taxa média de imobilização pelo pH 0,5; 1; 3 e 5. A menor taxa de imobilização ocorreu a pH 1,5 e 8,5. Estes resultados também não foram dados como conclusivos e o estudo do pH durante a fase de complexação foi realizado usando EDXRF. Os resultados encontrados estão na Figura 3.15.

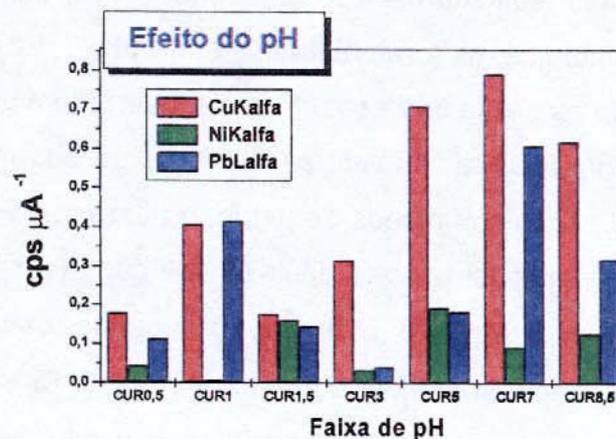


Figura 3.15. Estudo do efeito de pH na etapa de complexação para o CUR.

Os resultados obtidos comprovam que o melhor pH de imobilização não condiciona o melhor pH de complexação para alguns elementos. Não há uma dependência, por exemplo para o caso do Ni, enquanto para o Cu e Pb, o melhor pH de complexação, foi exatamente o melhor pH de imobilização. Em virtude do resultado ter sido satisfatório para o Pb e Cu, resolveu-se adotar o pH = 7 como o pH de imobilização para todos os trabalhos, enquanto para a etapa de complexação, o pH=5,5. Este não foi o mesmo em virtude que na época das análises ocorreram problemas de precipitação devido as altas concentrações dos íons metálicos, e principalmente também levou-se em consideração a comodidade de se preparar apenas uma solução para testes com ambos os complexantes, já que este pH também foi usado pelo PAR.

3.3 - Otimização da concentração dos complexantes.

De acordo com o relatado no item 2.7, foram realizados testes de otimização da concentração de imobilização CUR e PAR no algodão. Estes testes visaram selecionar uma concentração ótima em que os complexantes pudessem se imobilizar sem que houvesse perdas por lixiviamento e também que a complexação fosse máxima. A seguir são mostrados os testes realizados.

3.3.1 - Primeiro e segundo ensaios.

Os dois ensaios foram distintos no modo de lavagem, conforme mencionado anteriormente no item 2.7.1. A Figura 3.16 mostra os resultados obtidos para cada um dos complexantes, no primeiro ensaio.

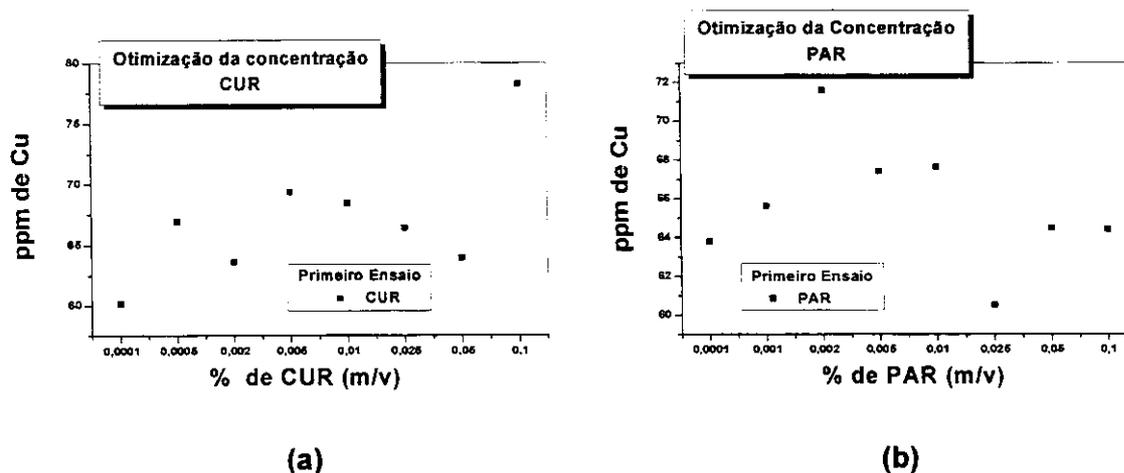


Figura 3.16. Primeiro ensaio na otimização da concentração do complexante (a) CUR e (b) PAR no algodão. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.

O gráfico apresentado na Figura 3.16 mostrou que os resultados obtidos para o complexante **CUR** (a) não apresentaram resultados satisfatórios. Observou-se que houve uma discordância entre os sinais obtidos para cada concentração, ou seja, à medida que se variou a concentração do complexante, também variou-se o sinal obtido em um perfil não adequado. Possivelmente, a lavagem com etanol propiciou a retirada de grande parte do material que estava impregnado em virtude deste ser solúvel em meio etanólico. Mesmo mantendo-se o pH do meio constante, não foi garantido que o complexante não fosse retirado do algodão. Assim, ao se complexar o íon cobre, este pode ter capturado em maior ou menor concentração, dependendo da concentração do complexante que permaneceu no algodão, resultando em um perfil de imobilização não adequado, tal como mostrado. Este efeito foi também encontrado nos resultados mostrados na Figura 3.16, para o complexante **PAR** (b). De acordo com o gráfico, este complexante sofreu enormemente com o fato de ser solúvel em etanol e também em

solução aquosa. Seus dados mostram um perfil de curva para este tipo de medida muito inesperado.

Entretanto, alterando-se o procedimento de lavagem, realizado no segundo ensaio, pode-se alcançar resultados satisfatórios, principalmente para o complexante **CUR**, conforme vê-se na Figura 3.17.

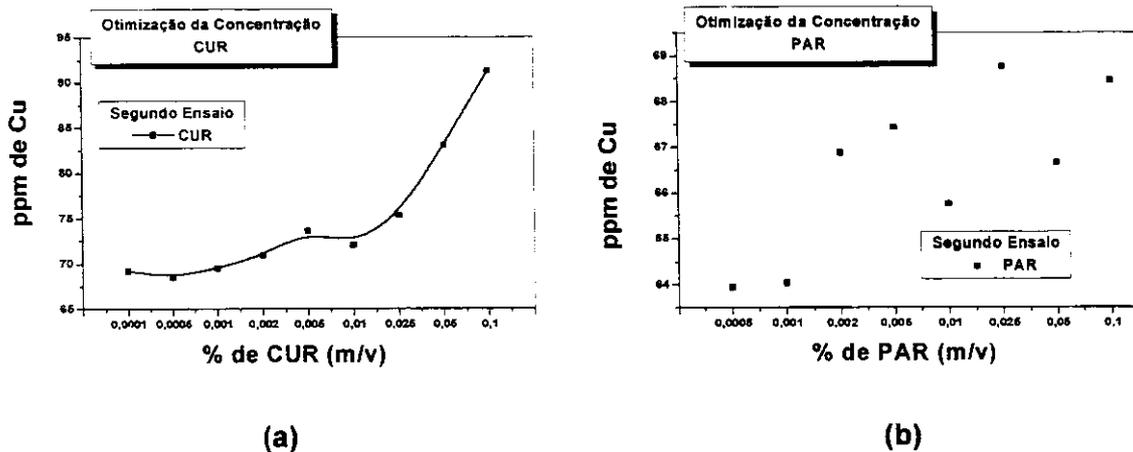


Figura 3.17. Segundo ensaio na otimização da concentração do complexante (a) CUR e (b) PAR no algodão. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.

É perfeitamente visível que a alteração no processo de lavagem pós-imobilização pode melhorar o perfil das curvas apresentadas para cada complexante. No caso da **CUR**, esta melhora viabilizou um perfil adequado da curva de otimização. Ou seja, para baixas concentrações de complexante, foram obtidos resultados analíticos também baixos e à medida que se aumentaram estas concentrações, os resultados tenderam a aumentar. Entretanto, para o complexante **PAR**, apesar dos resultados apresentarem ascendência na curva, este ainda sofreu com variações durante as medidas. Conforme dito anteriormente, acredita-se que o fato deste ser solúvel também em água contribuiu enormemente para este efeito, diferentemente para o caso da **CUR** que entre ambos os solventes é apenas solúvel em etanol.

3.3.2 - Terceiro ensaio.

A Figura 3.18 mostra os resultados obtidos neste estudo (ver item 2.7.2) para ambos os complexantes.

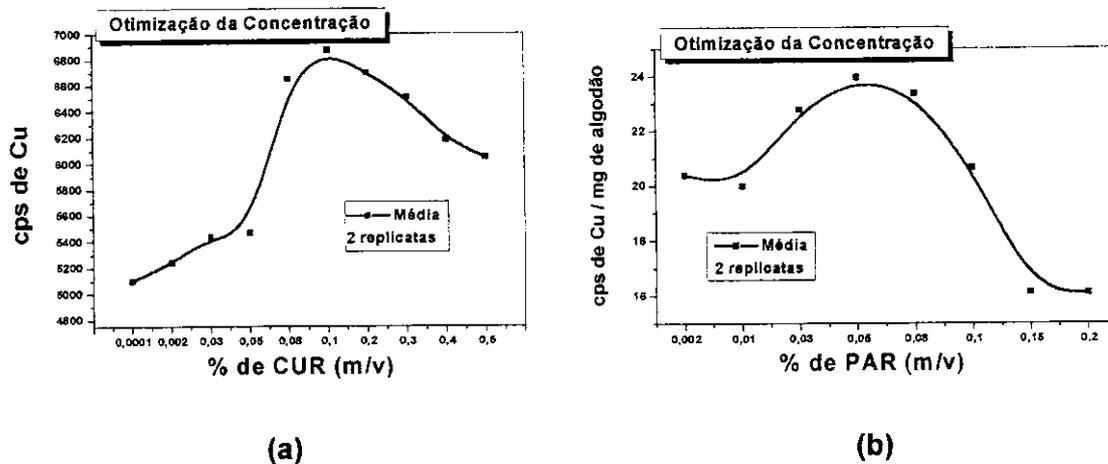


Figura 3.18. Terceiro ensaio na otimização da concentração de (a) CUR e (b) PAR. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3 para o PAR e Tabela 2.4 para a CUR.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 3.18, para a **CUR** (a), em baixas concentrações do complexante, as contagens foram também baixas. Porém, a medida que esta tornou-se alta, viu-se um ganho na intensidade atingindo seu máximo na região de 0,1%. Com o prolongamento da curva para concentrações acima de 0,1%, verificou-se que o sinal para o elemento cobre diminuiu. Este efeito era esperado pois, ao se impregnar em demasia o algodão, o íon pode ser complexado em camadas sobrepostas de complexante e fracamente imobilizadas, favorecendo facilmente a lixiviação do elemento quando realiza-se a etapa de lavagem. Assim, de acordo com os resultados apresentados, chegou-se à conclusão de que a concentração de 0,08% (m/v) de **CUR** era a adequada para o prosseguimento dos estudos, por não apresentarem os problemas de lixiviamento do complexante e a não complexação do metal em camadas sobrepostas. Apesar do 0,1% ser de maior sinal, este apresentou perdas por lixiviamento, durante os testes experimentais.

Já para o **PAR** (b), conforme Figura 3.18, em concentrações acima de 0,01%, o sinal analítico tendeu a aumentar, chegando ao seu ápice na região de 0,05% e também se observou que, a partir deste valor, a curva tendeu a assumir valores ainda menores para a resposta analítica, até a concentração de 0,2 %. A partir deste valor, percebeu-se que a curva possuía tendência a tornar-se constante.

Contudo, os efeitos observados e descritos para o PAR podem ser explicados pelo fato de que, para baixas concentrações do complexante, existe pouco reagente complexante e assim, à medida que vai-se aumentando esta proporção, a captura do íon também aumenta, traduzindo-se em maior sinal analítico, até atingir-se um máximo. Após atingido este máximo, a variação da concentração de PAR colocada não mais provoca efeito na captura do metal, devido ao algodão estar saturado de camadas do complexante. Deste modo, tais camadas são possivelmente retiradas por lixiviação do algodão no processo de lavagem. Outro fato que também ocorre é que, mesmo após a etapa de lavagem, restam ainda algumas moléculas fracamente imobilizadas e estas por sua vez estão mais expostas para a captura do metal. Com isso, no momento da complexação, o elemento é capturado por estas moléculas e quando se realiza a etapa de lavagem, estas são retiradas por lixiviação, diminuindo ainda mais o sinal analítico se comparado para baixas concentrações de PAR. Deste modo após o término deste estudo, concluiu-se que a concentração ótima de trabalho para o complexante PAR era ao redor de 0,05% (m/v).

3.4- Efeito do tempo na imobilização.

Conforme procedimento descrito no item 2.8, pode-se estudar o efeito do tempo na imobilização. Os resultados obtidos neste estudo são os mostrados na Figura 3.19.

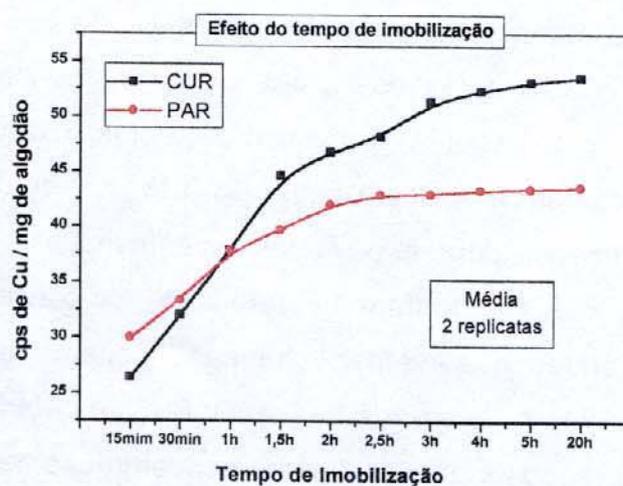


Figura 3.19. Curvas obtidas no estudo do tempo de imobilização do complexante no algodão. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.

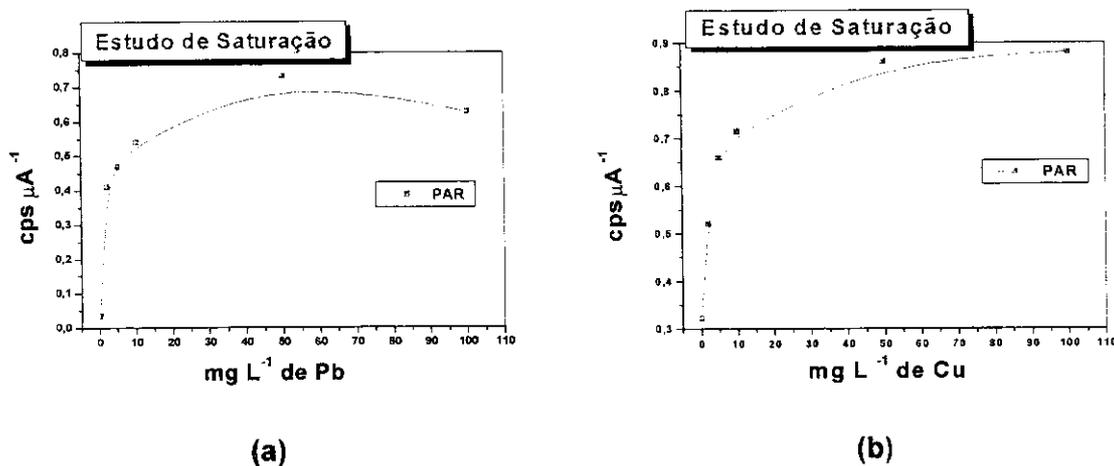
Conforme pode ser verificado na Figura 3.19, a medida que aumentou-se o tempo de imobilização, teve-se um gradativo aumento de sinal analítico para as contagens obtidas para o elemento cobre. No caso do **PAR**, este tornou-se constante ao redor de 2h; no caso da **CUR**, este ocorreu ao redor de 5h.

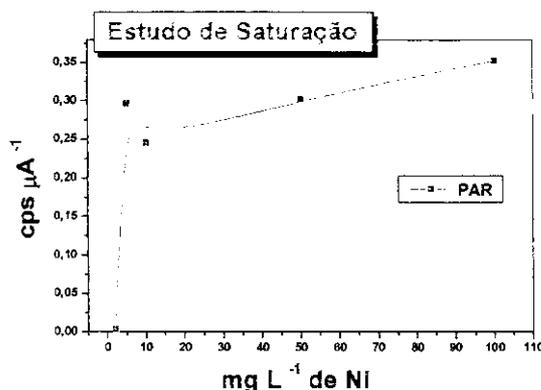
3.5 - Estudo exploratório da saturação dos metais pelos complexantes.

Esta etapa consistiu em levantar as curvas de saturação de cada íon metálico, variando-se as concentrações destes íons durante a fase de complexação, conforme procedimento descrito no item 2.9. Para este estudo, 6 soluções de concentrações diferentes, de cada íon, foram utilizadas. As faixas de concentrações usadas foram de 100, 50, 25, 10, 5 e 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para cada elemento. Os itens a seguir mostram os resultados encontrados para cada complexante.

3.5.1 - Complexante PAR.

Os resultados obtidos para cada elemento estão na Figura 3.20.





(c)

Figura 3.20. Estudo de saturação dos íons metálicos (a) Pb, (b) Cu e (c) Ni no algodão modificado com PAR. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.

De maneira geral, os resultados obtidos tiveram comportamentos bastante semelhantes entre si, ou seja, no início, a curva mostrou sensibilidade acentuada e posteriormente esta perdeu a sensibilidade, dando lugar a uma saturação dos sinais. Observou-se que ao redor da faixa de concentração 5 mg L^{-1} , para todos os elementos, ocorreu esta saturação, mostrando que os sítios de captura dos agentes complexantes, estão chegando aos seus limites; já ao redor de 100 mg L^{-1} , todos mostraram completa saturação. Particularmente, as curvas obtidas para as soluções de Pb e Cu tiveram os melhores resultados. Principalmente nestes casos, percebeu-se que a sensibilidade, visto pelas intensidades obtidas, demonstrou ser bastante adequadas para os estudos em faixas de concentração bem abaixo de 5 mg L^{-1} . As soluções de Ni, por sua vez, apresentaram baixos sinais analíticos em contagens por segundo; porém, ainda foi perfeitamente possível a exploração em concentrações abaixo de 5 mg L^{-1} .

3.5.2 - Complexante CUR.

A Figura 3.21 mostra os resultados obtidos na complexação dos elementos estudados, em algodão modificado com CUR.

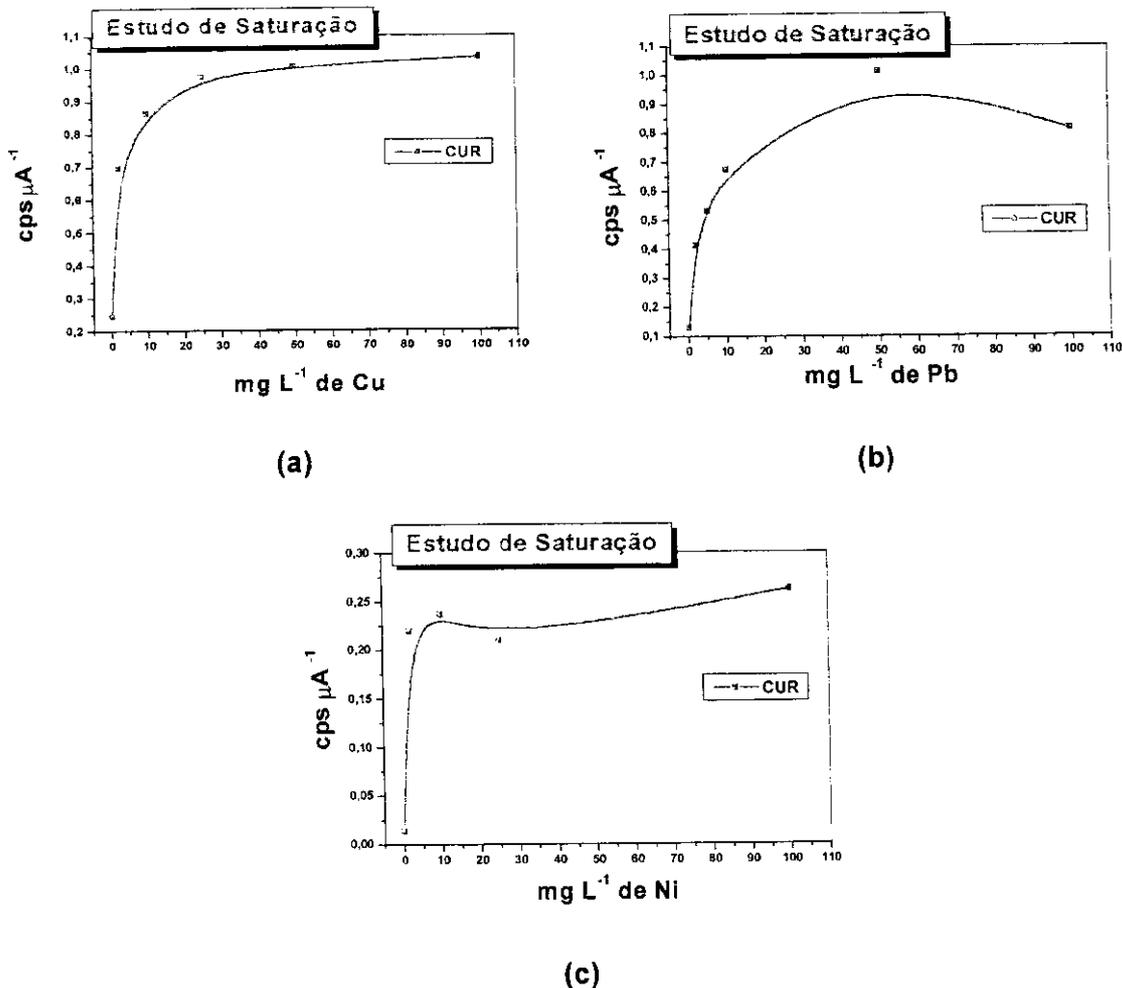


Figura 3.21. Estudo de saturação dos íons metálicos (a) Cu, (b) Pb e (c) Ni no algodão modificado com CUR. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.

De acordo com as curvas apresentadas na Figura 3.21, tal como obtido no caso do PAR, observou-se que, em geral, novamente ao redor de 5 mg L^{-1} , as intensidades obtidas por EDXRF tornaram-se gradativamente constantes, mostrando que, nesta concentração, iniciou-se o processo de saturação dos íons. As soluções de Cu e Pb, também neste caso, obtiveram os melhores resultados em termos de sinais analíticos, o que indicou a viabilidade do estudo em níveis de concentração abaixo de 5 mg L^{-1} . No caso das soluções de Ni, os sinais foram razoáveis, porém com condições de explorar-se níveis mais baixos de concentração.

3.5.3 - Comparação dos resultados obtidos no PAR e na CUR para cada elemento.

Com o intuito de comparar o desempenho dos complexantes em relação a cada íon, colocou-se, em um mesmo gráfico, as curvas obtidas com o mesmo íon metálico. A Figura 3.22 mostra os resultados para fins de comparação.

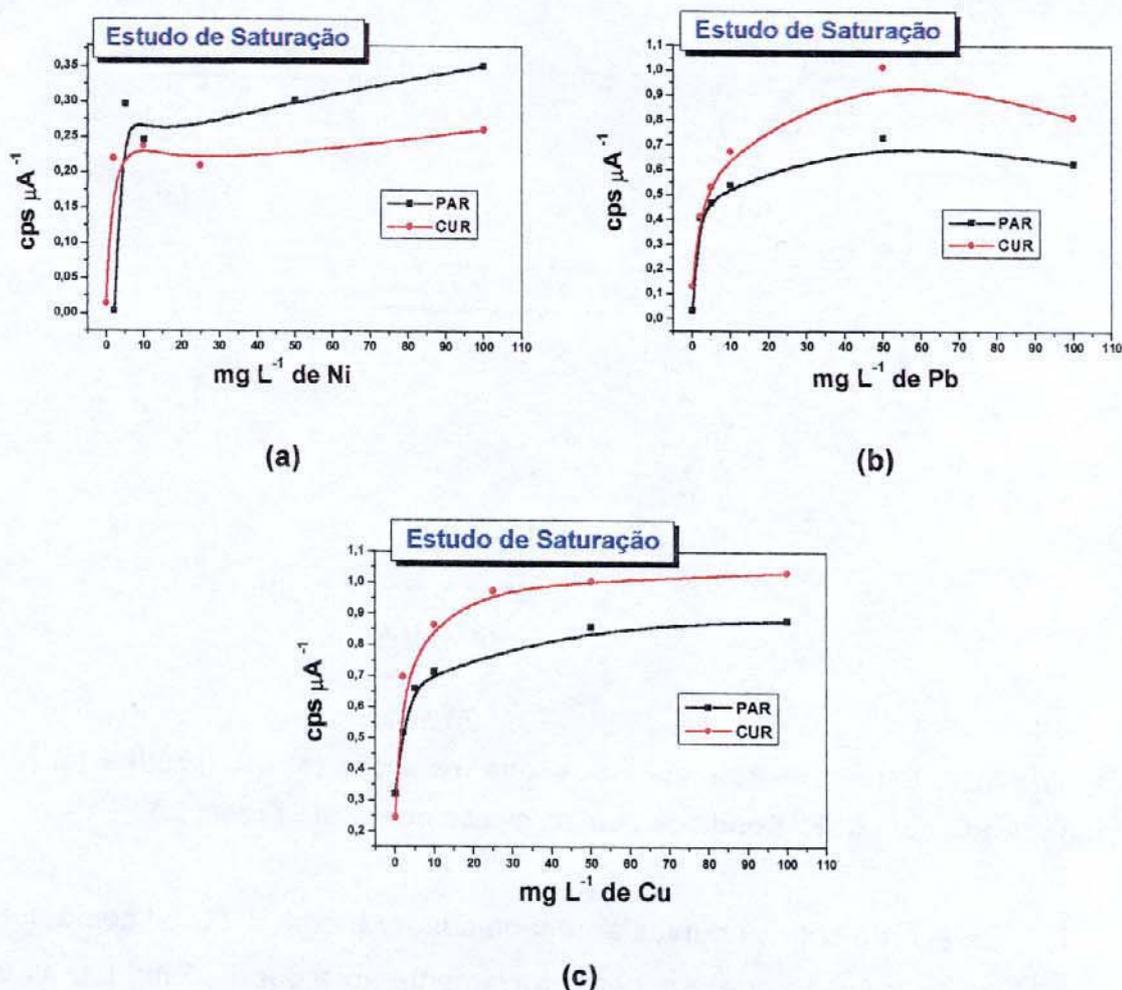


Figura 3.22. Comparação dos resultados do estudo de saturação para os complexantes PAR e CUR, para cada elemento: (a) Ni, (b) Pb e (c) Cu. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.

As comparações entre as curvas de saturação para cada complexante mostraram que o desempenho da CUR, relacionando o sinais analíticos alcançados, foi maior em todos os casos, com exceção dos resultados obtidos para a solução de Ni, em que o PAR obteve valores maiores de intensidades. Os melhores desempenhos, para ambos os complexantes foram para Cu e Pb. Estas análises e também outras

bastante interessantes podem ainda ser vistas na Figura 3.23, onde se mostram, em separado, os resultados para cada tipo de complexante. Os gráficos foram construídos com escalas semelhantes para que possíveis comparações pudessem ser feitas.

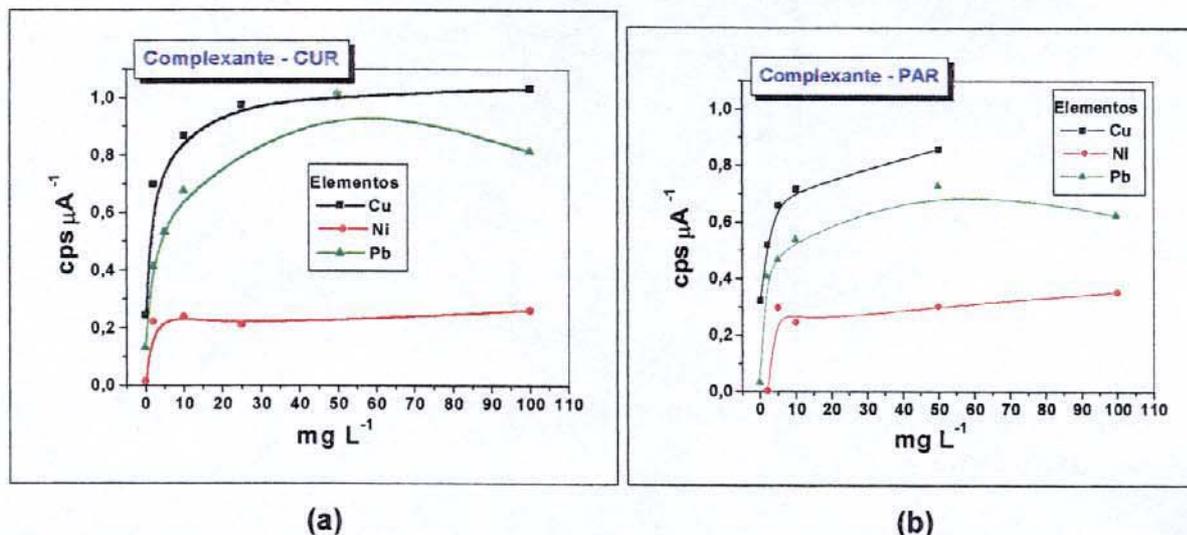


Figura 3.23. Desempenho no estudo de saturação, para todos os elementos, em cada tipo de complexante.(a) CUR e (b) PAR. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.

3.6 - Efeito da etapa de lavagem.

Com o intuito de averiguar o efeito da lavagem com H_2O dos discos de algodão modificado, logo após a passagem da solução contendo o elemento de interesse, realizaram-se testes com o algodão modificado com **PAR** e **CUR** na complexação com o íon cobre. Os testes consistiram em confrontar os dados obtidos utilizando a lavagem e sem utilizar a lavagem, conforme mostrado na Figura 3.24. Na Figura também pode ser visto os dados obtidos utilizando-se o algodão natural, ou seja, sem modificação e sem ter sido lavado também após o contato com o íon cobre.

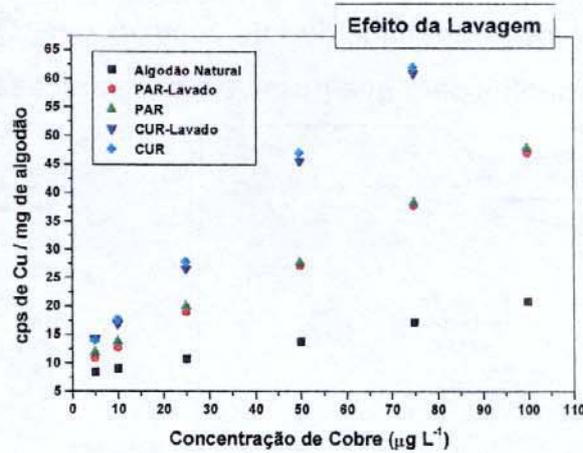


Figura 3.24. Efeito observado no estudo do procedimento de lavagem dos discos de algodão modificado.

De acordo com a Figura 3.24, o procedimento de lavagem dos discos de algodão modificado, após a etapa de complexação, no caso do cobre, pode ser excluído visto que este apresentou resultados praticamente indiferentes no que tange ao modo de lavagem. Também é possível ver que conforme literatura,^[7] a celulose presente no algodão natural possuiu baixa capacidade para troca iônica, quando esta não é devidamente modificada. Além desse fato, os dados apresentados para cada concentração usando algodão natural são marcados por um forte desvio de medidas, conforme pode ser visto na Figura 3.25.

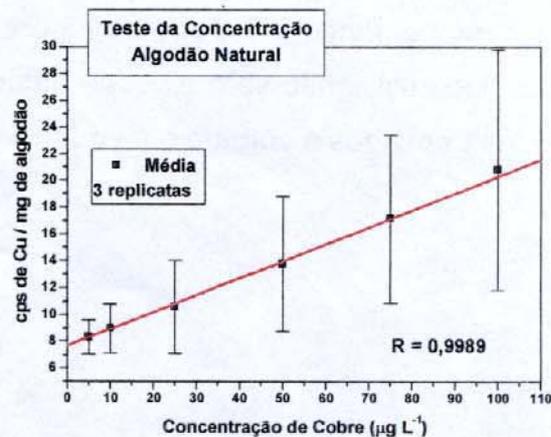


Figura 3.25. Desvios nas medidas apresentadas para o teste de pré-concentração de cobre por algodão natural.

3.7 - Outras otimizações realizadas no método de pré-concentração.

3.7.1 - Otimização do porta medidas para análise por EDXRF.

Durante a aquisição dos espectros por EDXRF, percebeu-se que estava havendo uma grande radiação de fundo, o que estava prejudicando a análise dos elementos de interesse.

Logo, com o intuito de se obter espectros sem muito fundo de escala, uma modificação foi realizada no porta amostra onde era colocado o disco de algodão para ser irradiado. A alteração foi a retirada do êmbolo que era colocado no porta amostra (ver Figura 2.1), com o intuito de pressionar o algodão e colocá-lo numa forma compacta e de aproximada espessura. A Figura 3.26 mostra o resultado desta alteração.

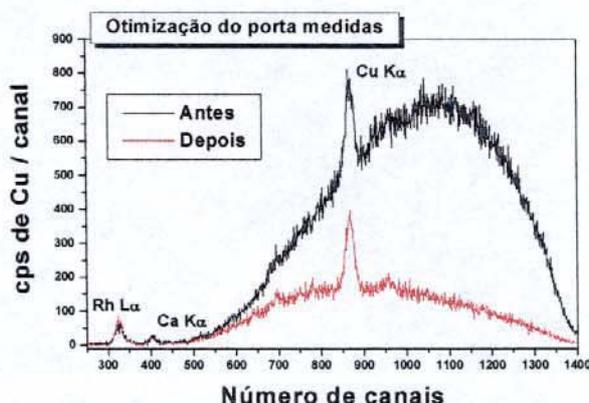


Figura 3.26. Otimização do porta medidas. Condições de irradiação conforme Tabela 2.4.

É perfeitamente visível, de acordo com a Figura 3.26, que esta modificação foi substancialmente bem sucedida. Além da marcante diminuição do espalhamento, que causou intenso *fundo*, e a suavização dos ruídos, o pico de cobre tomou um perfil mais bem delineado, o que traduziu em maior ganho de contagens no processo de integralização do pico. Este novo procedimento foi, a partir disto, adotado então para todas as medidas subseqüentes, conforme item 2.3.3.2.

3.7.2 - Otimização do tratamento dos espectros de EDXRF.

Esta alteração ocorreu em virtude do programa de aquisição de contagens do elemento, presente no equipamento de EDX-700, não ter sido satisfatório. Portanto, resolveu-se utilizar durante o desenvolvimento deste trabalho, o programa **AXIL-QXAS** (do inglês, *Analysis of X-ray spectra by Iterative Least-squares fitting – Quantitative X-ray Analysis System*).^[148,149] Ele está disponível gratuitamente na rede mundial de computadores e também é bastante utilizado mundialmente por pesquisadores da área de raios X. Basicamente, ele permite ajustar as linhas características de um elemento na presença do ruído de fundo produzido por outros elementos químicos. Além de ser rápido, cômodo e de fácil interpretação, o programa possibilita que o usuário faça vários modelos de ajuste das linhas do elemento de interesse e o resultado é mostrado de forma interativa, tal como é visualizado no exemplo da Figura 3.27.

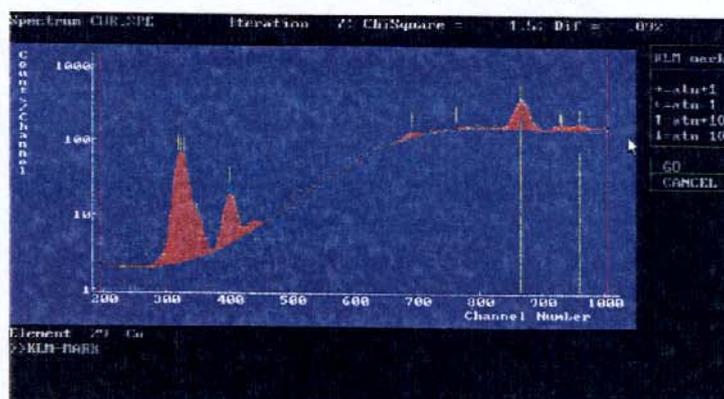


Figura 3.27. Visualização de um ajuste de pico pelo programa AXIL. Os dados espectrais mostrados foram obtidos de uma amostra de algodão modificado com CUR contendo Cu.

A tela mostrada na Figura 3.27 permite visualizar em cor vermelha o ajuste dos picos espectrais dos elementos presentes. É bastante claro que o ajuste realizado tenta obter resultados que descontem o ruído presente no espectro. Os valores encontrados para cada pico ajustado são depois colocados numa tabela, disponibilizada pelo próprio programa, conforme mostra a Figura 3.28. Os dados coletados são posteriormente plotados para construção de curvas, utilizando o programa gráfico Origin.

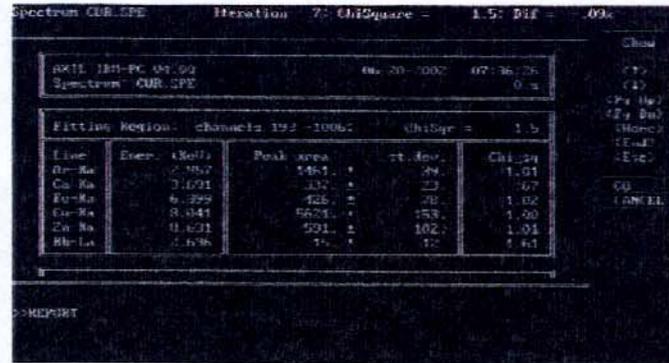


Figura 3.28. Visualização dos resultados obtidos do ajuste de picos feito pelo AXIL, no espectro mostrado na Figura 3.27.

Este programa possibilitou que o tratamento dos dados pudessem apresentar resultados adequados e principalmente diminuir a influência da grande radiação espalhada no fundo da escala pelo ajustes matemáticos propostos no programa, no tratamento dos picos de irradiação do elemento de interesse.

3.7.3 - Otimização do procedimento de irradiação por EDXRF.

Durante a realização dos experimentos, percebeu-se que haviam alguns desvios nos resultados obtidos por EDXRF. Acreditou-se que a causa destes desvios poderia ser advinda da heterogeneidade dos íons metálicos distribuídos no algodão modificado. Em virtude disso, na tentativa de diminuí-los, os discos foram irradiados por mais duas vezes, sendo que foram realizados giros consecutivos de 120 graus radianos na amostra, entre as medidas. Por meio desta técnica, acreditou-se que o feixe de irradiação pudesse alcançar toda a amostra de algodão em sua plenitude diminuindo os desvios ocorridos e aumentando a precisão dos resultados, já que os valores encontrados eram somados e tomado uma média. Obviamente para instrumentos de EDXRF que possuem sistemas giratórios automatizados do tipo "spin", esta técnica não seria necessária.

3.7.4 - Otimização do processo químico de pré-concentração.

Também, foi verificada a reprodutibilidade das medidas durante o processo químico de pré-concentração. E o que se observou foi que os dados obtidos também apresentaram alguns desvios em suas medidas não apenas pelos motivos colocados no item 3.7.3. Este estudo baseou-se em verificar graficamente a reprodutibilidade das contagens em cps obtidas em duas replicatas do processo químico de pré-concentração. Em seguida, estas replicatas foram irradiadas separadamente por duas vezes e os valores confrontados. A Figura 3.29 mostra os resultados obtidos.

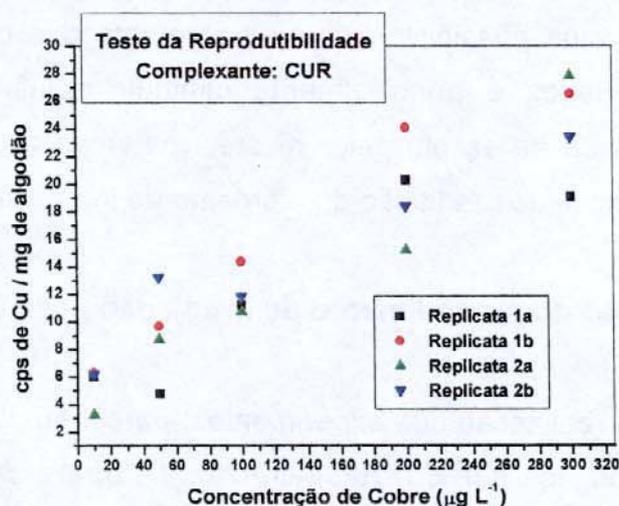


Figura 3.29. Estudo da reprodutibilidade das replicatas no estudo da pré-concentração do íon Cu pelo reagente CUR. Condições de irradiação conforme Tabela 2.4.

A Figura 3.29 mostra os resultados encontrados para cada replicata as quais foram denominadas de replicata 1 e 2. As denominações 1a e 1b, respectivamente, referem-se a primeira e a segunda irradiação, na mesma amostra 1, sendo que o mesmo é válido para a replicata 2. Conforme pode ser verificado no gráfico da Figura 3.29, os dados apresentaram desvios tanto na replicata experimental do processo de pré-concentração, quanto durante a irradiação por EDXRF.

Analisando o processo de pré-concentração percebeu-se que a utilização do sistema pré-concentrador de vidro (SPV), descrito na Figura 2.3, não era adequado. Ou seja, no momento de prender o disco na base constituída de vidro siterizado do

sistema, este não ficava uniformemente plano. Por causa deste ajuste mecânico, este ficava ondulado, o que conseqüentemente criava superfícies mais expostas à solução do íon metálico do que outras partes do disco. Deste modo, após escoada toda a solução, a distribuição do metal de interesse no disco não era homogênea, criando gradientes de concentrações diferentes na superfície do algodão. Esses gradientes, por sua vez, provocavam também grandes desvios na medida por EDXRF e, mesmo utilizando-se a técnica de giros (ver item 3.7.3), não foi suficiente para chegar-se a uma boa precisão. Assim, concluiu-se que estes desvios também foram provenientes do processo de pré-concentração.

Entretanto, algo bastante interessante ocorreu quando se obteve uma reta média dos dados de cada replicata 1a e 1b, e 2a e 2b, conforme pode ser visto na Figura 3.30.

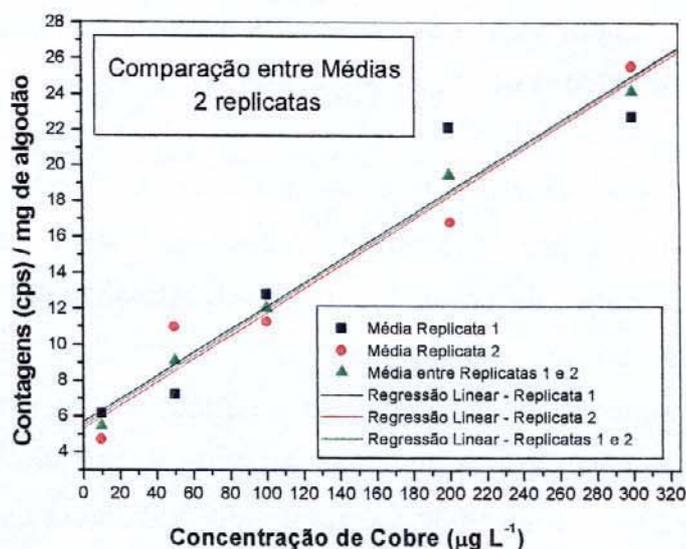


Figura 3.30. Comparação entre as médias obtidas para as duas replicatas 1 e 2 no estudo de complexação do metal cobre com o sistema algodão-CUR. Condições de irradiação conforme Tabela 2.4.

Conforme se verifica nas médias de cada replicata 1 e 2 apresentadas na Figura 3.30, percebe-se que estas são quase que totalmente paralelas, ou seja, tanto a reta média da amostra 1 (reta de cor preta), quanto a reta média da amostra 2 (reta de cor vermelha) mostraram ter semelhantes sensibilidades. A reta de coloração verde mostra a média dos valores de cada média das replicatas 1 e 2, e a Figura 3.31 mostra a

regressão linear obtida para esta reta, o qual apresentou um coeficiente de regressão linear igual 0,995.

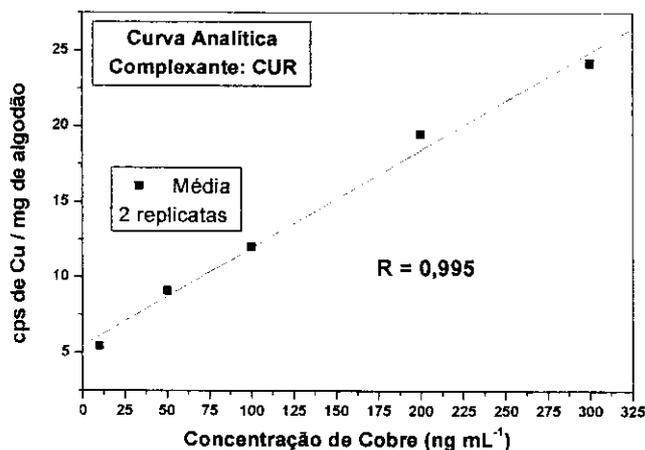


Figura 3.31. Regressão linear obtida entre as retas médias encontradas para a amostra 1 e a amostra 2. Condições de irradiação conforme Tabela 2.4.

Assim, com o objetivo de diminuir ou eliminar estes desvios, foi idealizado e construído o sistema pré-concentrador a base de Teflon, descrito na Figura 2.2, para ser usado no processo de pré-concentração. Neste sistema, o algodão ficou totalmente esticado e preso por um anel de vedação e com isso, houve maior homogeneidade na distribuição do metal na superfície do algodão, melhorando os sinais analíticos. É importante salientar que este sistema não pode ser usado em todas as etapas deste trabalho, visto que este somente foi construído tardiamente, porém as curvas analíticas, bem como os testes finais, foram contemplados com o uso deste sistema.

3.8 - Teste preliminar para averiguação da potencialidade do sistema em baixas concentrações.

Conforme descrito no item 2.10, após a etapa de imobilização, os discos de algodão foram levados para a etapa de complexação com soluções de cobre em diferentes concentrações (0,3; 0,5; 1; 3; 5 e 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$), para averiguação da potencialidade do método. No procedimento de complexação, utilizou-se o aparato mostrado na Figura 2.3. Após o processo, os discos de algodão foram analisados por

fluorescência de raios X e com os dados obtidos, foi construído o gráfico apresentado na Figura 3.32. A solução escoada foi também analisada pela técnica AAS e os resultados são mostrados na Tabela 3.3.

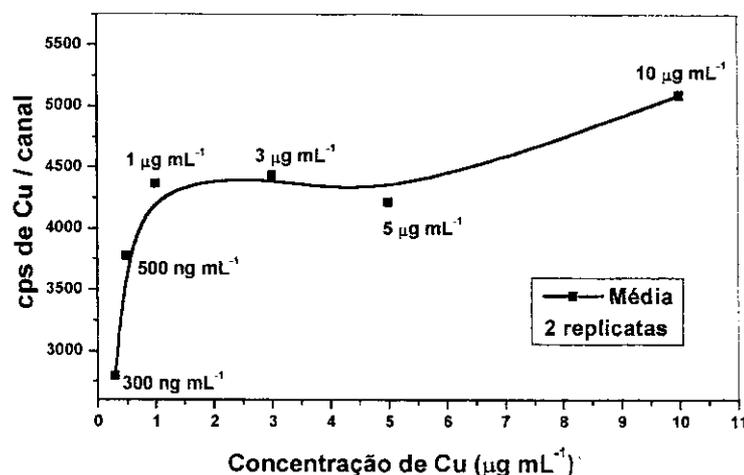


Figura 3.32. Averiguação da potencialidade do método. Condições de irradiação conforme Tabela 2.4.

Os resultados apresentados no gráfico da Figura 3.32 mostraram que o sistema capturou todo o Cu da solução até um pouco acima do valor de $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$, sendo que, a partir desta concentração, a curva tendeu a alcançar um patamar, indicando que o sistema algodão-complexante já estava saturado pela espécie de interesse. É importante salientar que, caso se tenha maior quantidade de algodão modificado, ou seja, mais sítios complexadores, maior poderá ser a concentração de metal pré-concentrada. Assim com a massa de algodão empregada e com a concentração de CUR immobilizada, esta é a concentração que satura todo sistema de medida.

Isto foi também confirmado pelos dados obtidos por AAS da Tabela 3.3. Mesmo aumentando em 2, 3, 4, 5 e 10 vezes a concentração da solução de Cu, a quantidade capturada pelo algodão permaneceu praticamente inalterado.

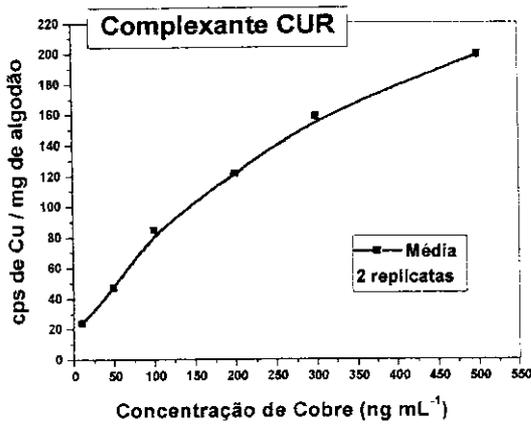
Tabela 3.3. Dados obtidos pela técnica de AAS na averiguação da potencialidade do sistema.

Preparado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Unidades de absorbância	Encontrado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Diferença ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
10,0	0,793	9,58	0,42
10,0	0,798	9,62	0,38
5,0	0,421	4,54	0,46
5,0	0,422	4,52	0,48
3,0	0,223	2,27	0,73
3,0	0,228	2,32	0,68
1,0	0,052	0,51	0,49
1,0	0,054	0,52	0,48
0,5	0,007	0,07	
0,5	0,012	0,12	
0,3	0,001	0,01	
0,3	0,000	0,00	

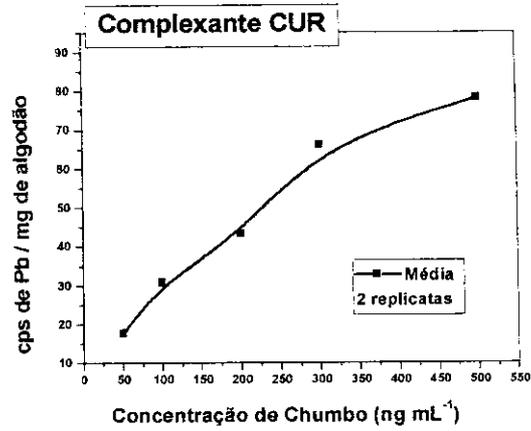
Em geral, os dados da Tabela 3.3 também colaboraram com as informações extraídas do gráfico da Figura 3.32. Mesmo para concentrações altas de Cu, a solução escoada registrou níveis similares de concentração de Cu, conforme pode ser visto na coluna que mostra o valor da diferença. Outro fato importante é que, abaixo da concentração de $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$, não foram encontrados valores mensuráveis para Cu, colaborando com o observado no gráfico da Figura 3.32, o qual mostra que, para 0,3 e $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$, teve-se captura total do Cu.

3.9 - Ensaio preliminares visando a construção de curvas analíticas.

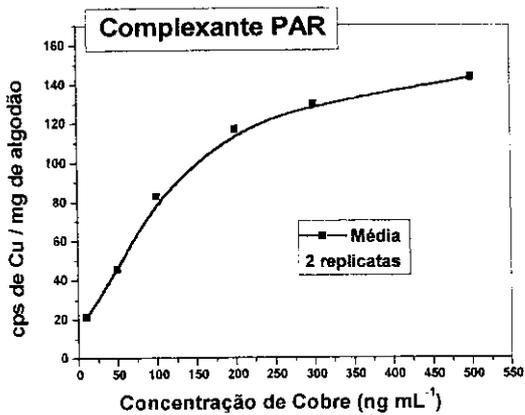
Este teste teve como objetivo verificar as regiões de linearidade dos sinais analíticos obtidos para os elementos de interesse. Por questões práticas, realizaram-se testes apenas para os analitos Cu e Pb. A Figura 3.33 mostra os resultados obtidos para os elementos cobre e chumbo, para ambos os complexantes PAR e CUR.



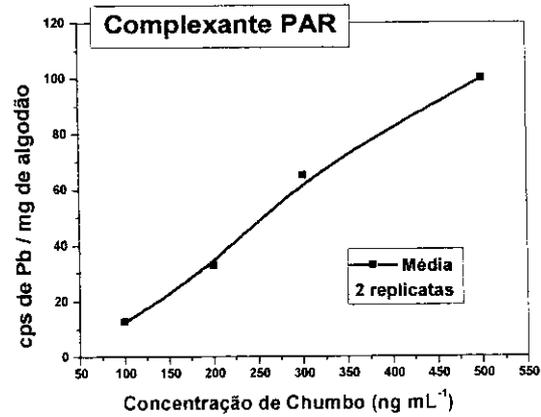
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.33. Resultados dos ensaios preliminares visando a construção das curvas analíticas em CUR (a) Cu e (b) Pb; e PAR (c) Cu e (d) Pb. Condições de irradiação conforme Tabela 2.4.

Os gráficos da Figura 3.33 (a) e (b) mostraram que as curvas resultantes da exposição do sistema algodão-CUR, com todas as concentrações preparadas dos íons Cu e Pb, novamente tenderam a ser constantes, em concentrações próximas de 500 ng mL⁻¹, ou seja, a partir desta concentração, o sistema provavelmente já tornou-se saturado pelo cobre ou chumbo. No caso do íon Pb, somente para concentrações acima de 50 ng mL⁻¹ houveram sinais analíticos, entretanto, a saturação também mostrou tendência de ocorrer somente ao redor de 500 ng mL⁻¹.

Já para o complexante **PAR**, este mostrou um perfil ligeiramente distinto ao verificado para o complexante **CUR**, analisando-se o íon Cu. Percebeu-se que a saturação do íon no sistema algodão-**CUR** ocorreu em valores de concentração abaixo de 300 ng mL^{-1} e, mesmo com este resultado, a sensibilidade foi bastante satisfatória para a faixa de concentração próxima de 10 ng mL^{-1} . Entretanto, para o metal chumbo, um outro perfil para a curva foi verificado. Não houve sinal analítico mensurável para as concentrações 10 e 50 ng mL^{-1} e, também a curva não mostrou saturação ao redor de 500 ng mL^{-1} , indicando que isto acontecerá em concentrações maiores.

Por fim, para exemplificar, o gráfico da Figura 3.34 pode mostrar o comportamento da linha de emissão $K\alpha$ do Cu no ensaio realizado para o complexante CUR e mostrado na Figura 3.33(a). Conforme é observado ocorre um gradativo aumento do sinal em função do crescente aumento da concentração do íon Cu capturado pelo algodão modificado com CUR.

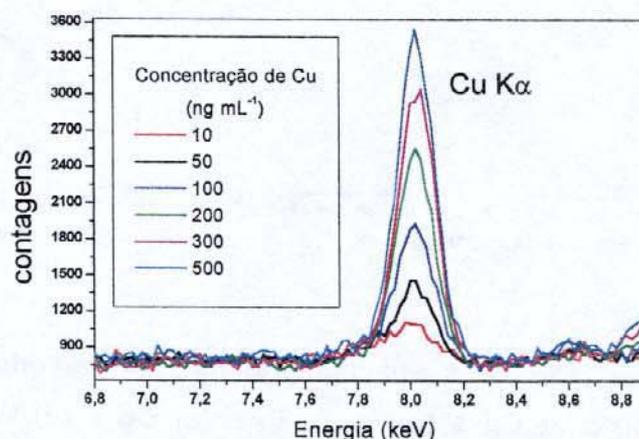
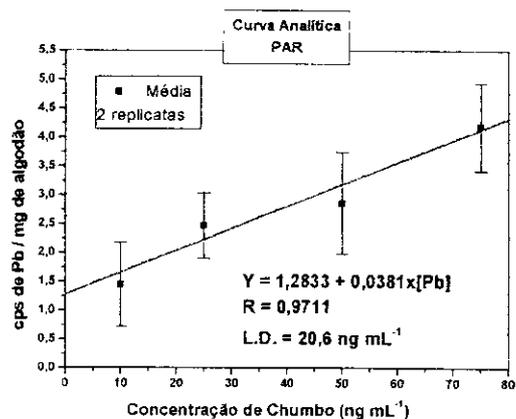


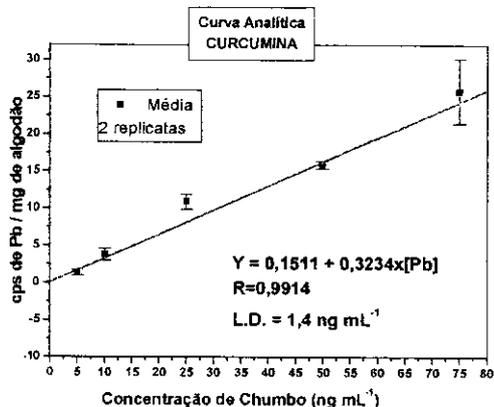
Figura 3.34. Comportamento da linha de emissão do Cu $K\alpha$, nos espectros de fluorescência de raios X, em função do aumento da concentração de cobre nos testes do algodão modificado com CUR.

3.10 - Construção das curvas analíticas

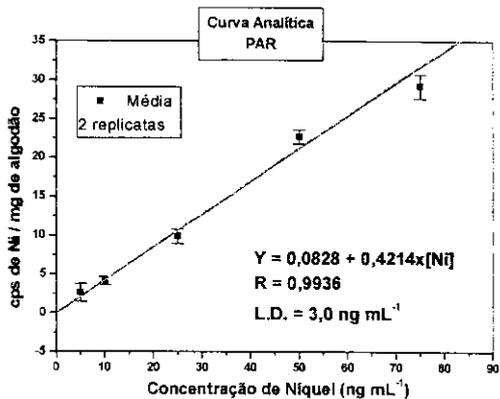
De acordo com o procedimento do item 2.12 obtiveram-se as curvas analíticas para cada elemento de interesse, no algodão modificado com **PAR** e **CUR**, conforme apresentado na Figura 3.35.



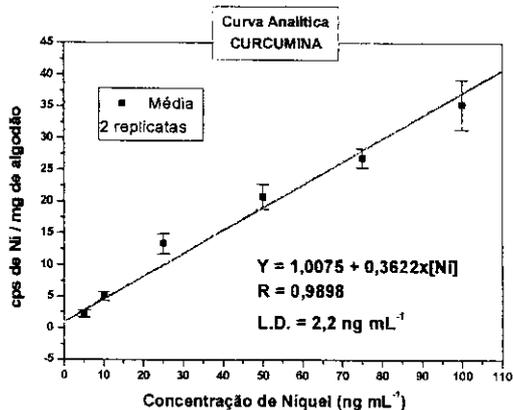
(a)



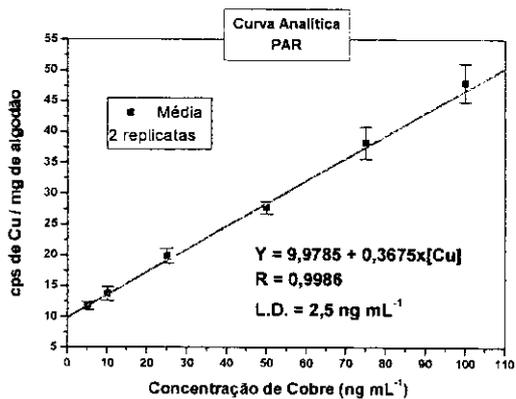
(b)



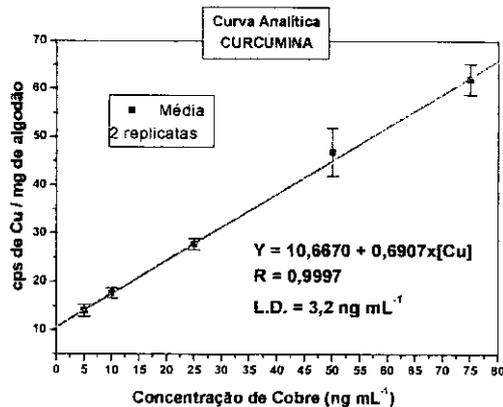
(b)



(c)



(e)



(f)

Figura 3.35. Curvas analíticas para cada complexante PAR e CUR, no estudo com os metais: (a) PAR – Pb; (b) CUR – Pb; (c) PAR – Ni; (d) CUR – Ni; (e) PAR – Cu e (f) CUR –

Cu. (Observação: Os limites de detecção (L.D.) foram calculados pela expressão $LD = 3 \times \text{Desvio}_{\text{branco}} / \text{Sensibilidade}$).^[150]

Com exceção da curva obtida para o complexante **PAR** com o metal chumbo, o qual apresentou resultados bastante insatisfatórios e, por isso, foi descartado para a realização com testes de amostras reais; de uma forma geral, as curvas restantes apresentaram resultados adequados. Os coeficientes de linearidade (**R**) mantiveram-se em valores aceitáveis sendo que foram baixos os desvios das medidas mostrado pelas barras em cada ponto da curva. As sensibilidades das curvas alcançaram ótimos valores para os metais Cu e Ni, em ambos os complexantes. Os L.D. também demonstraram que o método é promissor para análises de amostras ambientais. O L.D. da curva do Pb para o algodão modificado com PAR confirmou o que já era esperado. Por fim, para exemplificar a alta sensibilidade na alteração da cor do reagente complexante **PAR** quando em contato com íons metálicos, são mostrados na Figura 3.36 os discos de algodão modificado com **PAR** e **CUR** na análise do íon metálico Ni, nas concentrações utilizadas para a confecção de sua curva analítica. No caso do reagente **CUR** não houve alteração de coloração.

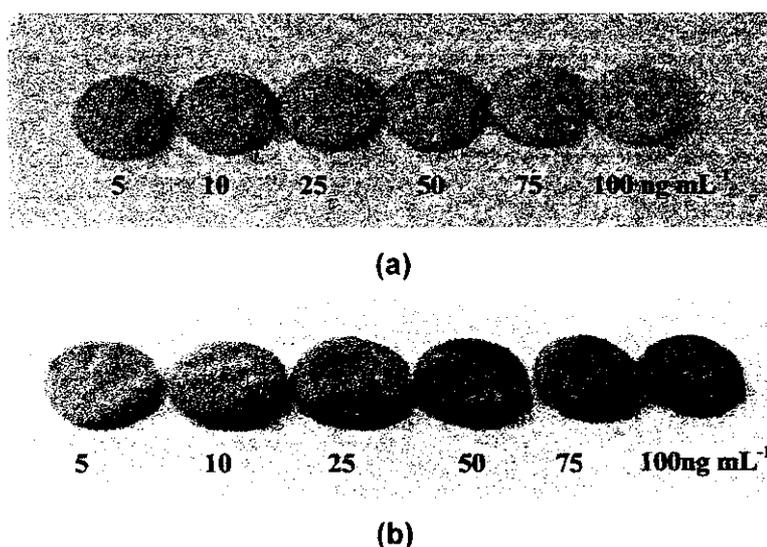


Figura 3.36. Fotos de discos de algodão modificados, em contato com soluções de níquel em concentrações diferentes. (a) Amostras contendo CUR; (b) Amostras contendo PAR.

3.11- Efeito de íons interferentes.

Os testes para os íons interferentes foram realizados por dois procedimentos de medidas conforme item 2.13. O **primeiro teste** visou verificar a performance do método frente a diferentes íons, quando as concentrações dos analitos de interesse eram variadas de 5, 25 e 50 ng mL⁻¹, enquanto os interferentes tiveram suas concentrações mantidas constantes na concentração de 5 ng mL⁻¹. O **segundo teste** objetivou constatar quão robusto o método era ao suportar os diferentes íons presentes em uma solução comercial utilizada para calibração de instrumentos do tipo ICP (ver anexo 2). A Tabela 3.4 mostra os resultados obtidos para cada teste, utilizando o algodão modificado com **CUR**, enquanto a Tabela 3.5 mostra os resultados para cada teste utilizando o algodão modificado com **PAR**.

Tabela 3.4. Valores em ng mL⁻¹ das concentrações dos elementos de interesse nos testes de íons interferentes, utilizando algodão modificado com CUR.

Testes	Elemento	Adicionado ou certificado	Encontrado (desvios)	Recuperação em %
Primeiro teste	Cu	5	4,7(±1,2)	94
		25	24,9(±2,6)	99
		50	49,1(±3,2)	98
Segundo teste	Cu	4,97	4,2(±1,3)	84
		19,88	18,2(±2,1)	91
		29,80	28,9(±1,2)	96
Primeiro teste	Ni	5	4,2(±1,3)	84
		25	23,9(±2,8)	95
		50	48,7(±3,5)	97
Segundo teste	Ni	5	3,1(±1,1)	62
		20	14,2(±2,7)	71
		30	19,3(±2,6)	64
Primeiro teste	Pb	5	4,3(±1,4)	86
		25	24,1(±2,7)	96
		50	48,9(±3,1)	97
Segundo teste	Pb	4,95	4,1(±1,2)	82
		19,80	17,9(±2,5)	90
		29,70	26,8(±2,2)	90

Tabela 3.5. Valores em ng mL⁻¹ das concentrações dos elementos de interesse nos testes de íons interferentes, utilizando algodão modificado com PAR.

Testes	Elemento	Adicionado ou certificado	Encontrado (desvios)	Recuperação em %
Primeiro teste	Cu	5	4,1(±1,3)	82
		25	24,2(±2,3)	96
		50	48,9(±2,9)	97
Segundo teste	Cu	5	4,3(±1,5)	86
		20	17,9(±2,2)	90
		30	28,3(±1,4)	94
Primeiro teste	Ni	5	4,3(±1,1)	86
		25	24,1(±2,6)	96
		50	48,3(±3,2)	96
Segundo teste	Ni	5	3,9(±1,2)	78
		20	16,4(±2,3)	82
		30	24,7(±2,5)	82

Os resultados apresentados pelas Tabelas 3.4 e 3.5 demonstraram que o método sofreu interferência em cada teste de maneira distinta, como também em relação ao elemento de interesse. Baseando-se nos valores de recuperação, pode-se verificar que em ambos os algodões modificados, os valores encontrados para o **primeiro teste** foram em geral melhores do que para o **segundo teste**. Isto já era esperado, visto que, neste teste, as condições em termos de concentração eram muito mais favoráveis do que para o **segundo teste**. Esta constatação pode ser ainda vista qualitativamente em um dos espectros de fluorescência mostrado na Figura 3.37, obtida para uma das amostras de disco de algodão modificado com **CUR** e com **PAR**, após ter sido realizado o **primeiro teste** na concentração de 50 ng mL⁻¹ para os elementos Cu, Ni e Pb.

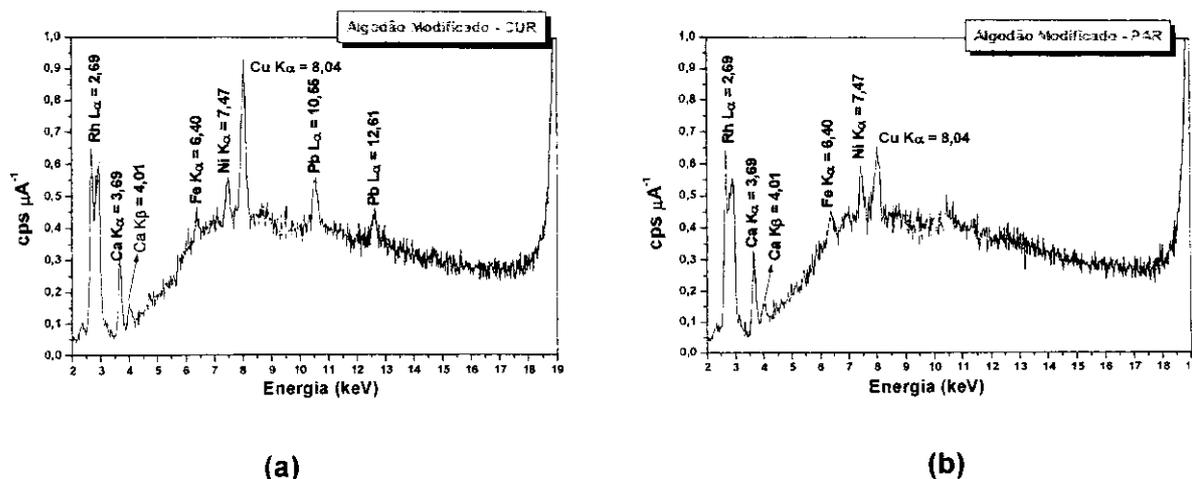


Figura 3.37. Espectros de fluorescência obtidos para amostras de algodão modificado com o complexante (a) CUR e (b) PAR, após o primeiro teste de interferência, em concentração de 50 ng mL^{-1} dos elementos de interesse. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.

Os gráficos da Figura 3.37 mostraram que as interferências pelos outros íons não foram marcadamente acentuada para ambos os complexantes, no **primeiro teste**. Pode-se também confirmar que o Pb realmente não pode ser pré-concentrado pelo algodão modificado com PAR, por não ter apresentado sinal analítico, corroborando com o exposto anteriormente na apresentação das curvas analíticas para aquele íon (Figura 3.35a). Já a Figura 3.38 mostra qualitativamente um dos espectros de fluorescência obtido para os algodões modificados com **CUR** e **PAR** na concentração de 30 ng mL^{-1} de todos os elementos presentes no material certificado, **segundo teste**.

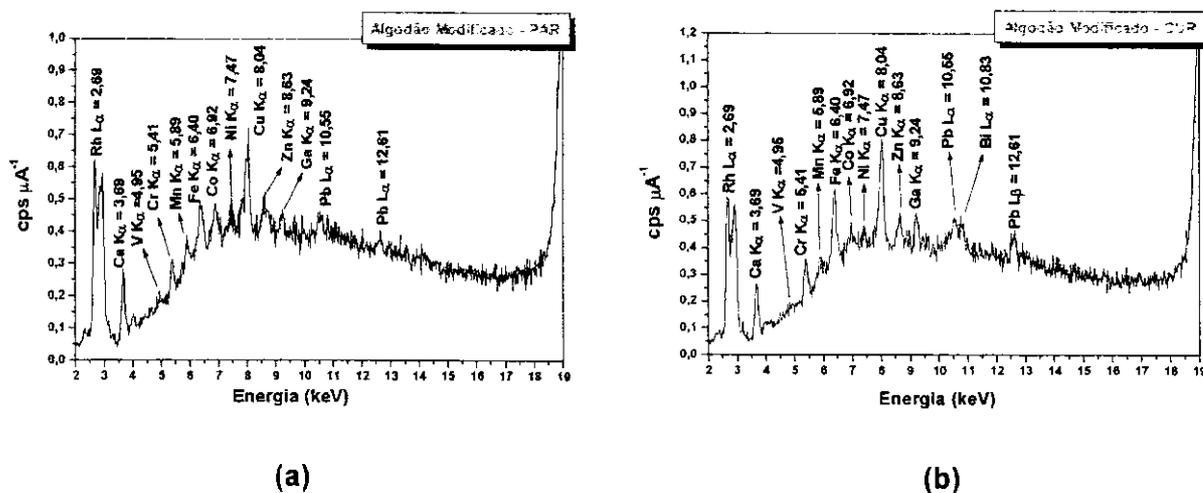


Figura 3.38. Espectros de fluorescência obtidos para amostras de algodão modificado com o complexante (a) PAR e (b) CUR, após o segundo teste de interferência, em concentração de 30 ng mL^{-1} de todos os elementos presentes no material certificado. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.

Os espectros mostrados na Figura 3.38 puderam mostrar o que já havia sido constatado nos resultados apresentados nas Tabelas 3.4 e 3.5. Os baixos valores de recuperação dos analitos neste **segundo teste** foram piores em virtude da presença de outros íons interferentes mostrados nos espectros da Figura 3.38. Também pode-se constatar que essa interferência foi sentida de forma diferenciada para ambos os complexantes.

3.12 - Teste com amostras ambientais.

Conforme procedimento descrito no item 2.15, realizaram-se testes com 3 amostras ambientais: água da torneira (**AT**), colhida no Instituto de Química, água do lago (**AL**) da UNICAMP e água mineral (**AM**), utilizada para consumo humano. Cada amostra foi testada com 2 tipos de enriquecimento de concentração para cada elemento, ou seja, uma sendo rotulada como do tipo **B** (solução com baixa concentração dos elementos – 5, 10 e 10 ng mL^{-1} de Cu, Ni e Pb, respectivamente) e outra do tipo **A** (solução com alta concentração dos elementos – 30 ng mL^{-1} para todos). Após todo o processo da pré-concentração utilizando o sistema pré-concentrador (**SPT**), os discos de algodão modificados foram analisados por EDXRF e

as concentrações de cada elemento foram obtidas por suas curvas analíticas (item 3.10). As Tabelas 3.6 e 3.7 mostram os valores de concentração encontrados pelo método de pré-concentração proposto, utilizando os algodões modificados com **CUR** e **PAR** respectivamente, para todas as amostras analisadas. Conforme dito anteriormente os dados advindos da pré-concentração de Pb no algodão modificado com PAR, nas concentrações almejadas, não foram usados. Cada análise foi realizada em replicata.

Tabela 3.6. Teste de recuperação para os elementos estudados utilizando algodão modificado com CUR nas amostras ambientais testadas. Valores em ng mL⁻¹

Elemento	Amostra Ambiental	Adicionado	Encontrado (desvios)	Recuperação em %
Cu	AT	5	5,2 ($\pm 1,1$)	104
		30	29,7 ($\pm 0,9$)	99
	AM	5	5,1 ($\pm 1,0$)	102
		30	29,9 ($\pm 0,5$)	99
	AL	5	5,5 ($\pm 1,2$)	110
		30	31,0 ($\pm 1,4$)	103
Ni	AT	10	8,9 ($\pm 1,6$)	89
		30	28,6 ($\pm 2,4$)	95
	AM	10	9,2 ($\pm 1,2$)	92
		30	29,0 ($\pm 1,7$)	96
	AL	10	9,7 ($\pm 2,5$)	97
		30	33,1 (2,8)	110
Pb	AT	10	9,1 ($\pm 1,3$)	91
		30	29,3 ($\pm 1,5$)	97
	AM	10	9,8 ($\pm 1,0$)	98
		30	30,1 ($\pm 0,9$)	100
	AL	10	10,2 ($\pm 1,3$)	102
		30	29,8 ($\pm 1,6$)	99

Tabela 3.7. Teste de recuperação para os elementos estudados utilizando algodão modificado com PAR nas amostras ambientais testadas. Valores em ng mL⁻¹

Elemento	Amostra Ambiental	Adicionado	Encontrado (desvios)	Recuperação em %
Cu	AT	5	4,9 ($\pm 1,3$)	98
		30	26,9 ($\pm 2,3$)	89
	AM	5	5,2 ($\pm 0,8$)	104
		30	29,8 ($\pm 0,9$)	99
	AL	5	4,5 ($\pm 1,7$)	90
		30	27,9 ($\pm 2,8$)	93
Ni	AT	10	9,1 ($\pm 1,1$)	91
		30	27,4 ($\pm 2,4$)	91
	AM	10	9,8 ($\pm 1,2$)	98
		30	28,7 ($\pm 1,0$)	95
	AL	10	7,2 ($\pm 1,8$)	72
		30	26,9 ($\pm 2,9$)	89

Os dados apresentados nas Tabelas 3.6 e 3.7 mostram que o método proposto foi bastante adequado para análises de amostras ambientais. No caso do algodão modificado com CUR, os resultados de recuperação em geral foram um pouco melhores do que aqueles obtidos pelo algodão modificado com PAR. A principal razão disso é que naturalmente o PAR é um complexante com baixa seletividade, complexando portanto outros íons presentes na solução e, portanto, diminuindo seus sítios de complexação para os íons de interesse. Contudo, seus resultados são, de certa forma satisfatórios, podendo ser utilizados para este tipo de análise ou mesmo para aquelas análises do tipo "screening".^[151]

Por fim, nas análises por ICP OES, como o instrumento era simultâneo, pode-se averiguar outros elementos utilizando-se os analitos que estavam presentes na curva padrão utilizada para análise dos interferentes (ver item 2.13.2, segundo teste) e, portanto, verificando o teor destes em cada amostra ambiental testada. As Tabelas 3.8 e 3.9 mostram todos os valores de concentração encontrados para cada elemento da curva padrão, com o complexante CUR e com o complexante PAR, respectivamente.

Tabela 3.8. Valores (em $\mu\text{g mL}^{-1}$) obtidos no ICP OES das concentrações dos elementos presentes nas três amostras ambientais, no teste do algodão modificado com CUR.

	Torneira			Mineral			Lago		
	Tipo B	Tipo A	Branco	Tipo B	Tipo A	Branco	Tipo B	Tipo A	Branco
Ag	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Al	0,198	0,186	0,206	0,192	0,198	0,193	0,319	0,325	0,349
Ba	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Bi	0,235	0,196	0,215	0,171	0,175	0,161	0,156	0,156	0,212
Ca	>	>	>	0,556	0,489	0,533	4,071	3,861	4,280
Cd	0,079	0,065	0,086	0,060	0,059	0,066	0,058	0,058	0,062
Co	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cr	0,046	0,031	0,058	0,029	0,028	0,032	0,026	0,026	0,028
Fe	0,007	0,047	<	<	<	<	0,188	0,178	0,219
Ga	0,048	0,035	0,048	0,035	0,031	0,029	0,028	0,030	0,035
In	0,099	0,085	0,106	0,088	0,089	0,088	0,089	0,084	0,091
K	2,188	2,262	2,399	0,457	0,413	0,345	1,672	1,468	1,404
Li	0,078	0,057	0,103	0,103	0,090	0,120	0,040	<	0,050
Mg	1,787	1,795	1,8370	<	<	<	0,818	0,724	0,813
Mn	0,024	0,009	0,029	0,005	0,004	0,010	0,012	0,014	0,016
Na	>	>	>	>	>	>	>	>	>
Sr	0,102	0,085	0,125	<	<	<	<	<	<
Tl	0,163	0,106	0,093	<	<	<	0,123	0,155	0,146
Zn	0,341	0,344	0,525	0,105	0,101	0,110	0,104	0,109	0,110

(<) - valores muito baixo de concentração e (>) - valores muito alto de concentração

Tabela 3.9. Valores (em $\mu\text{g mL}^{-1}$) obtidos no ICP OES das concentrações dos elementos presentes nas três amostras ambientais, no teste do algodão modificado com PAR.

	Torneira			Mineral			Lago		
	Tipo B	Tipo A	Branco	Tipo B	Tipo A	Branco	Tipo B	Tipo A	Branco
Ag	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Al	0,189	0,184	0,206	0,192	0,188	0,192	0,287	0,294	0,349
Ba	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Bi	0,220	0,202	0,215	0,175	0,172	0,161	0,147	0,144	0,211
Ca	>	>	>	0,622	0,497	0,533	3,849	3,792	4,202
Cd	0,065	0,060	0,060	0,059	0,059	0,066	0,058	0,058	0,062
Co	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cr	0,034	0,030	0,058	0,028	0,028	0,032	0,027	0,026	0,028
Fe	0,004	0,043	<	<	<	<	0,169	0,156	0,219
Ga	0,037	0,033	0,048	0,031	0,034	0,029	0,028	0,029	0,035
In	0,095	0,103	0,106	0,092	0,092	0,080	0,099	0,085	0,096
K	2,365	1,961	2,399	0,456	0,440	0,345	1,795	1,904	1,404
Li	0,063	0,044	0,103	0,010	0,030	0,120	0,051	0,069	0,050
Mg	1,758	1,763	1,837	<	<	<	0,808	0,687	0,810
Mn	0,010	0,007	0,029	0,004	0,004	0,010	0,011	0,010	0,016
Na	>	>	>	>	>	>	>	>	>
Sr	0,088	0,087	0,125	<	<	<	<	<	<
Tl	0,134	0,097	0,093	<	<	<	0,090	<	0,146
Zn	0,326	0,340	0,525	0,102	0,100	0,110	0,107	0,107	0,110

(<) - valores muito baixos de concentração e (>) - valores muito alto de concentração

Os valores de concentração mostrados nas Tabelas 3.8 e 3.9 são os resultados obtidos para cada elemento. Esses valores são os encontrados nas amostras sem nenhum enriquecimento por estes elementos, ou seja, são os níveis de concentração encontrados nas amostras ao natural. Entretanto, esses valores não devem ser confiáveis visto que pode estar ocorrendo interferências interelementares. De acordo com literatura^[152], as análises por ICP na presença de altas concentrações de Ca e Na podem prejudicar os limites de detecção dos elementos, como também causar interferências de matriz. E conforme pode ser visto pelos valores apresentados, houve uma alta taxa de concentração destes dois íons. Outro fato importante é que, com exceção de alguns elementos, aqueles que estiveram muito fora da faixa de concentração da curva preparada, na análise por ICP, podem possuir altas taxas de

erros. No entanto, pode-se constatar que, mesmo para os elementos mostrados com valores de concentração alta, estes se mantiveram com os mesmo níveis apresentados nas soluções escoadas para a amostra do tipo **B**, como para as amostra do tipo **A**, em comparação com os valores dos brancos de cada amostra ambiental, indicando que o método de medida não sofreu interferência, nestas condições, por estes elementos.

De qualquer modo, estes valores servem como um parâmetro de comparação e averiguação dos elementos, principalmente para aqueles com altas concentrações, os quais se aproximaram ou ficaram dentro da curva padrão, mostrando o perfil de contaminação da amostra em estudo. Pela análise destas, pode-se se constatar por exemplo que o íon Ca está em altas concentrações na amostra **AT**, enquanto é moderadamente encontrado na amostra **AL** e baixos níveis na amostra **AM**.

3.13 - Teste de recuperação do método.

O teste de recuperação do método foi realizada conforme procedimento descrito no item 2.14, onde utilizou-se o material certificado **SRM 1640** (ver anexo 3). Do mesmo modo como realizado no teste com as amostras reais, foi realizada esta análise, utilizando-se o sistema de pré-concentração (**SPT**). Os resultados encontrados neste teste podem ser verificados na Tabela 3.10 para os discos modificados com **CUR** e para os discos modificados com **PAR**.

Tabela 3.10. Valores (em ng mL⁻¹) obtidos no teste de recuperação, com SRM 1640, para o algodão modificado com CUR e PAR.

Complexante	Elemento	Certificado	Encontrado	Recuperação em %
CUR	Cu	30,67	30,1 ($\pm 0,7$)	98
	Ni	9,86	9,1 ($\pm 1,4$)	92
	Pb	10,04	9,8 ($\pm 1,3$)	97
PAR	Cu	30,67	28,2 ($\pm 2,1$)	92
	Ni	9,86	8,9 ($\pm 1,6$)	90

Conforme pode ser verificado na Tabela 3.10, os valores de concentração para os analitos de interesse foram concordantes com aqueles certificados pelo material.

Logo, pode-se inferir que o método proposto foi relativamente robusto para análises destes elementos em amostras ambientais.

3.14 - Medidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

De acordo com o item 2.19, foram realizadas medidas no LNLS na linha de XAS. Na ocasião, em virtude do tempo de feixe útil disponível, não puderam ser analisadas todas as amostras programadas, sendo apenas possível as amostras contendo cobre.

Como de praxe, todas as amostras utilizadas neste experimento foram preliminarmente analisadas para averiguação qualitativa de possíveis contaminantes.

A Figura 3.39 mostra os espectros obtidos para os reagentes utilizados em alguns procedimentos descritos no item 2.18. Conforme pode ser visto, não foram encontrados contaminantes que pudessem prejudicar os objetivos.

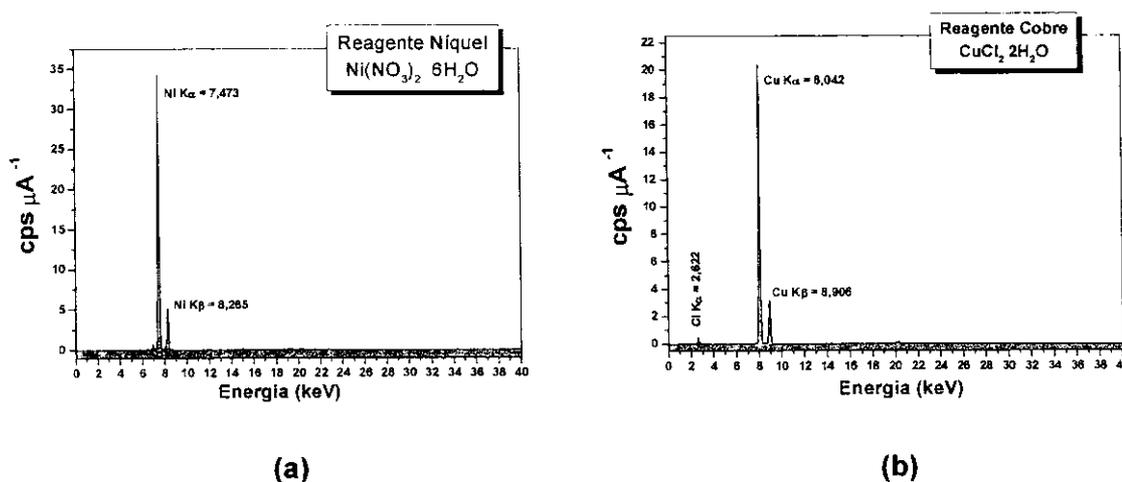


Figura 3.39. Averiguação de contaminantes nos reagentes utilizados na confecção de compostos para medidas no LNLS (item 2.18). (a) Reagente de Ni; (b) Reagente de Cu. Condições de irradiação mostradas na Tabela 2.3.

Já os gráficos das Figuras 3.40 e 3.41 mostram os resultados obtidos para as amostras dos complexantes **CUR** e **PAR**, respectivamente. No caso de **CUR**, conforme item 2.18.5, não foram sintetizados compostos, sendo estes obtidos somente por evaporação de solventes, o que não ocorreu com o **PAR**, que pode também ter compostos obtidos por síntese.

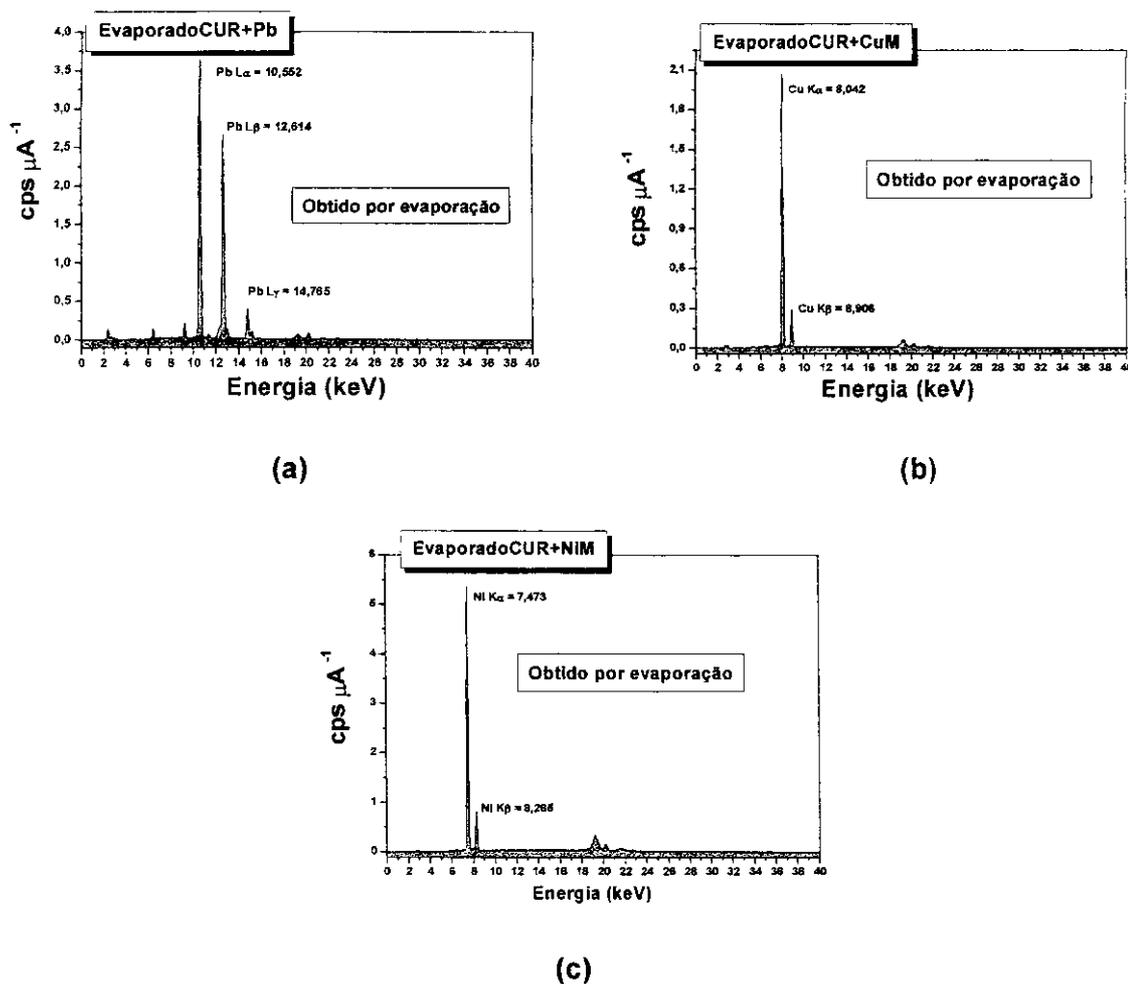
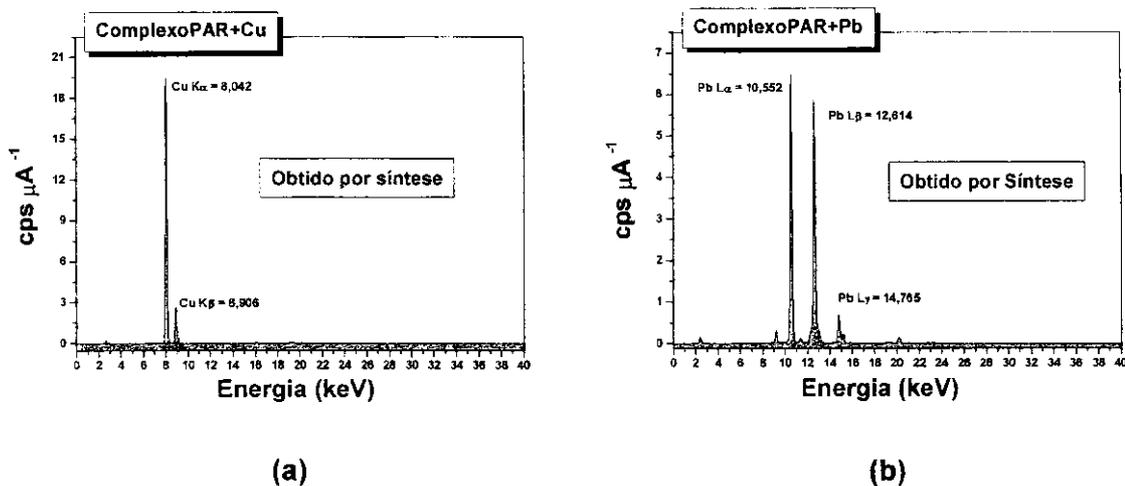


Figura 3.40. Averiguação de contaminantes nos compostos obtidos por evaporação tendo CUR como complexante. CUR em contato com (a) Pb; (b) Cu; (c) Ni. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.



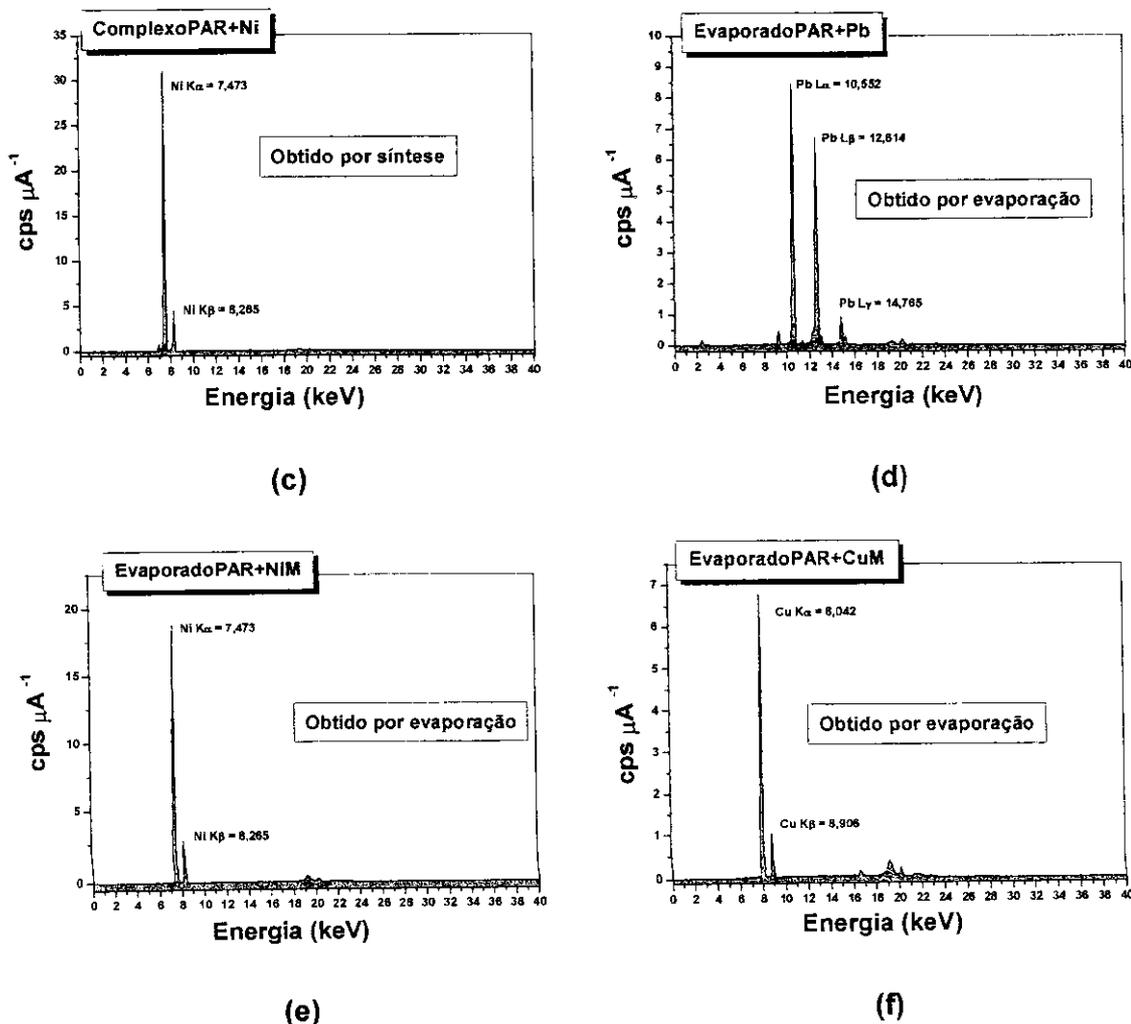


Figura 3.41. Averiguação de contaminantes nos compostos obtidos por evaporação e síntese tendo PAR como complexante. Composto via síntese de PAR com (a) Pb; (b) Ni e (c) Cu e compostos via evaporação de PAR com (d) Pb, (e) Ni e (f) Cu. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.

De acordo com os espectros mostrados nas Figuras 3.40 e 3.41, não ocorreram acentuada presença de contaminantes. A presença pequena de resíduos de outros elementos não foi capaz de prejudicar as medidas por absorção de raios X, em virtude do principal componente estar em maior proporção.

3.14.1 - Espectros obtidos na região de XANES

De acordo com o exposto no item 1.7, a região de XANES informa sobre a geometria e o estado de oxidação do metal. Sendo assim, buscou-se neste estudo extrair evidências de uma possível alteração do perfil geométrico estrutural inicial do metal, bem como seu estado de oxidação, quando este foi complexado pelo algodão modificado.

Entretanto, para que esta análise tivesse êxito, era de vital importância que pelo menos duas condições fossem contempladas, a escolha de um apropriado padrão de referência, que quimicamente fosse livre de contaminações e que se obtivesse na literatura algumas informações no âmbito de sua geometria estrutural. Assim, com estas condições saciadas, a comparação do perfil de absorção dos espectros da amostra com o perfil da amostra referência, poderá indicar alterações durante o processo reacional em estudo. Os itens 3.14.1.1 e 3.14.1.2 mostram os espectros encontrados para o íon metálico Cu, nas amostras contendo **CUR** e **PAR**, respectivamente. Os espectros tiveram suas absorções normalizadas e, também ajustados suas energias na borda de absorção, através do programa WinXAS 2.3.

3.14.1.1 - Espectros obtidos em amostras contendo CUR.

Os espectros obtidos para as amostras contendo **CUR** com o íon Cu são mostrados na Figura 3.42.

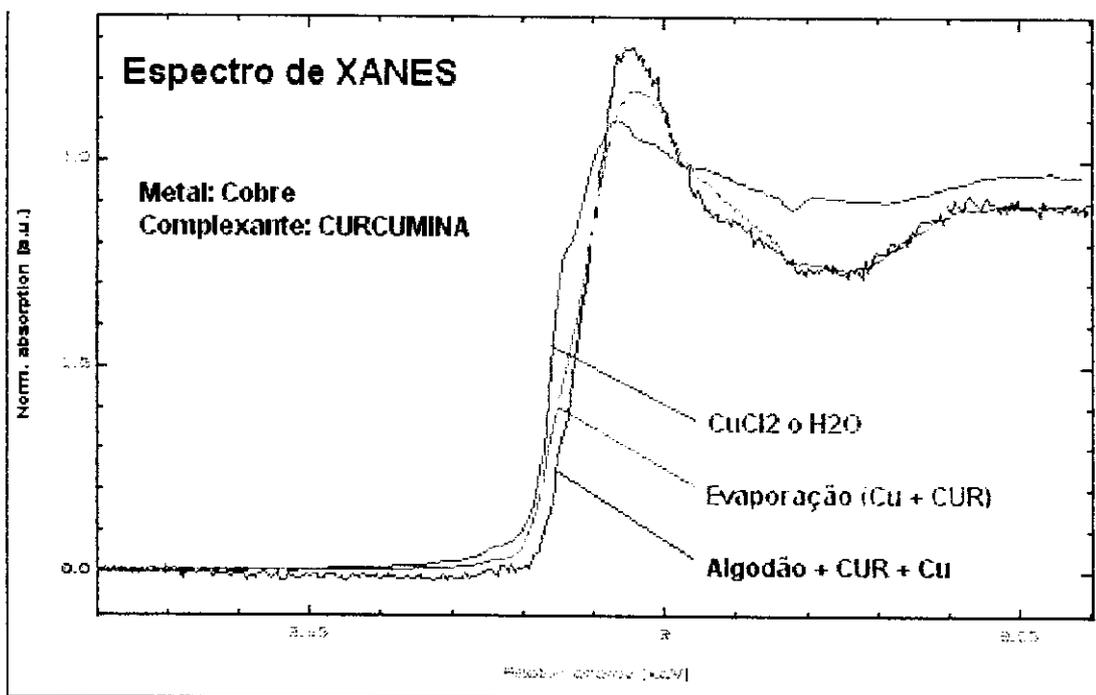


Figura 3.42. XANES das amostras contendo CUR com Cu obtidos na linha de luz XAS do LNLS. Condições de análise conforme Tabela 2.9.

Os espectros apresentados na Figura 3.42 mostram o perfil de absorção na borda $K\alpha$ do Cu (8979 eV). Conforme pode ser observado, os perfis dos espectros não mostraram alterações, quando comparados ao padrão de referência $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e com a amostra **CUR**+Cu, proveniente do processo de evaporação (ver item 2.18.5) e a proveniente do algodão-**CUR**+Cu. Também percebe-se que existe uma ligeira alteração no valor de energia para o máximo do pico de absorção para as amostras, em relação ao padrão de referência. Visto que os espectros provenientes do algodão modificado com a amostra advinda da evaporação possuem perfis semelhantes, sugeriu-se que o elemento cobre presente em ambos devem estar no mesmo estado de oxidação e configuração espacial.

3.14.1.2 - Espectros obtidos em amostras contendo PAR.

A Figura 3.43 mostra os resultados encontrados para amostras contendo **PAR** com o íon Cu.

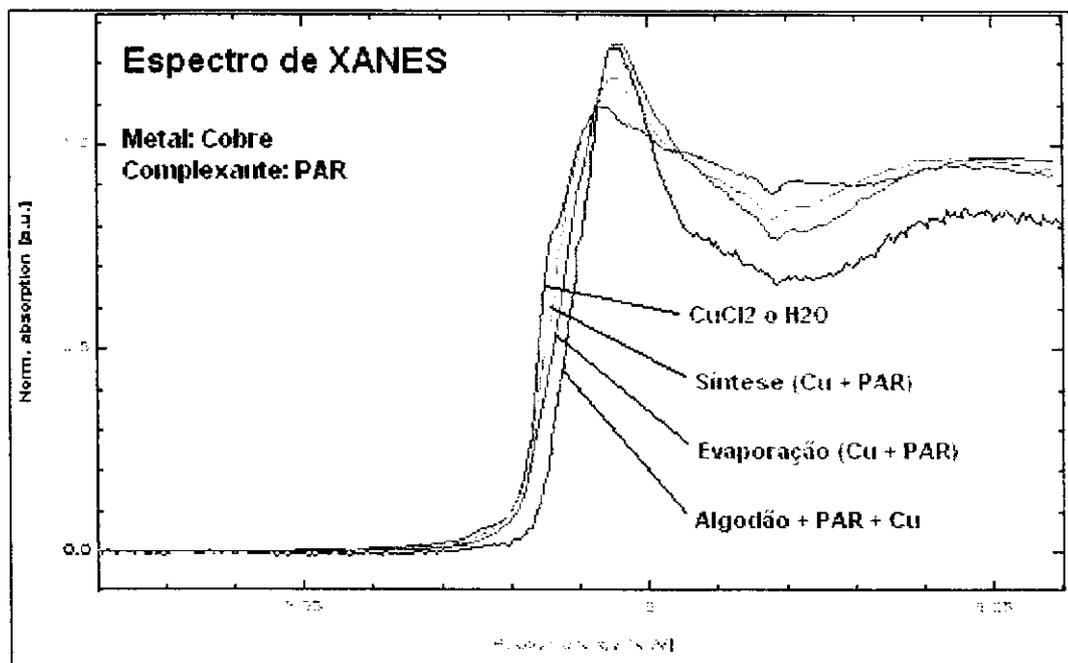


Figura 3.43. XANES das amostras contendo PAR com Cu obtidos na linha de luz XAS do LNLS. Condições de análise conforme Tabela 2.9.

No caso das amostras contendo **PAR** mostrado na Figura 3.43, pode-se ver algo semelhante ao observado para as amostras contendo **CUR**, ou seja, pouca variação nos perfis dos espectros. Aqui também sugere-se que o elemento cobre esteja na mesma configuração espacial e estado de oxidação em todas as amostras.

3.14.2 - Espectros obtidos na região de EXAFS.

Conforme exposto no início deste trabalho (item 1.7.1), para que se extraia evidências acerca do ambiente químico de um metal através dos dados de **EXAFS**, estes são submetidos a uma série de tratamentos matemáticos. Os itens 3.14.2.1 e 3.14.2.2 mostram os resultados conseguidos para o sistema algodão-complexante contendo **PAR** e **CUR**, respectivamente.

3.14.2.1 - Espectros obtidos em amostras contendo PAR

O espectro obtido neste estudo é mostrado na Figura 3.44.

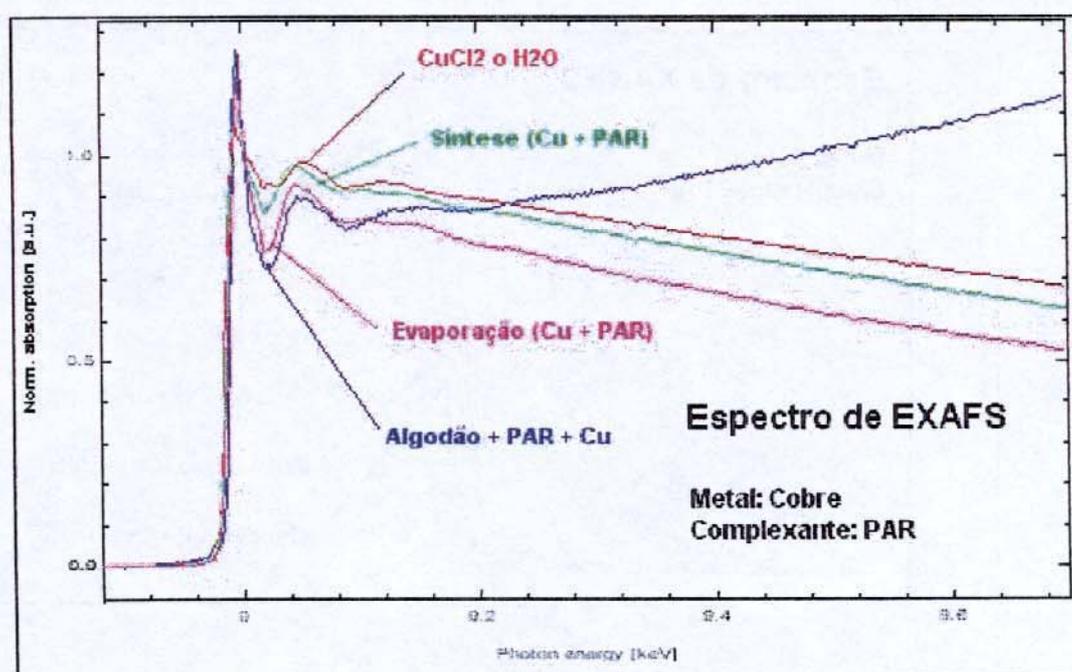


Figura 3.44. EXAFS das amostras do sistema algodão-PAR com Cu obtido na linha de luz XAS do LNLS. Condições de análise conforme Tabela 2.9.

O espectro de **EXAFS** mostra o perfil encontrado para o íon Cu(II). Conforme pode-se notar, os espectros estão inteiramente expostos para mostrar as oscilações que ocorreram após a borda de absorção de cada metal na região de **EXAFS**. Os tratamentos pelo programa **WinXAS 2.3** realizados nesta região para ambos os espectros são mostrados na Figura 3.45.

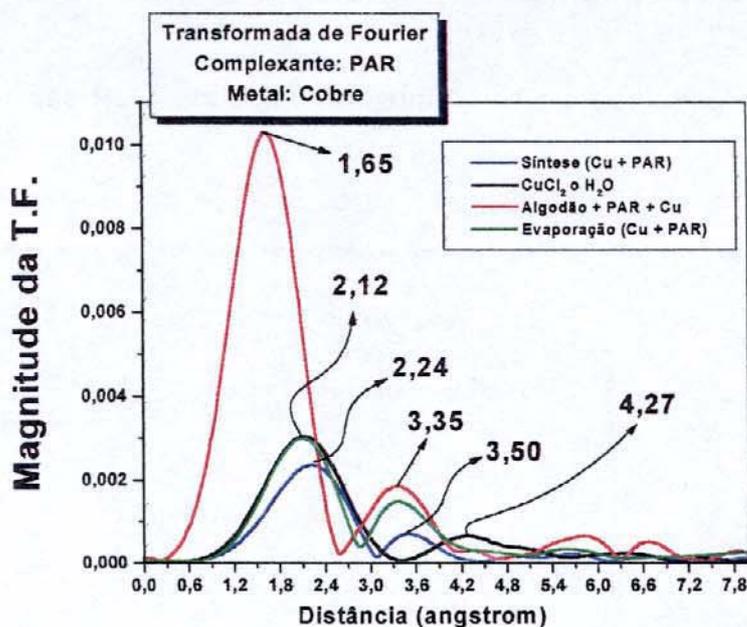


Figura 3.45. Resultados obtidos após transformada de Fourier empregada nos dados de EXAFS de amostras do sistema algodão-PAR com Cu.

Os picos apresentados no gráfico da Figura 3.45 correspondem à esfera de vizinhos encontrados em relação ao átomo absorvedor que, no caso é o Cu. Os primeiros picos na região de menor distância equivalem aos primeiros vizinhos encontrados na esfera química e os outros picos subsequentes são correspondentes aos próximos vizinhos. Os números sob cada pico estão indicando a distância para cada um deles em relação ao Cu. Conforme observado, os valores de distância encontrados para o composto obtido da evaporação e o composto $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ são semelhantes. Talvez, o composto obtido da evaporação contenha uma mistura com os sais reagentes. Já o composto obtido via síntese apresenta valor um pouco diferente dos demais. Este valor é concordante com o valor encontrado em literatura,^[77] onde foi encontrado para complexos do PAR com Zn uma distância média de 2,2 angstrom para os primeiros vizinhos. Por fim, no caso do algodão modificado, o valor apresentado não está corroborando com os outros valores e, portanto, não pode ser comparado.

3.14.2.2 - Espectros obtidos em amostras contendo CUR.

Já os dados obtidos com amostras contendo **CUR** são apresentados na Figura 3.46.

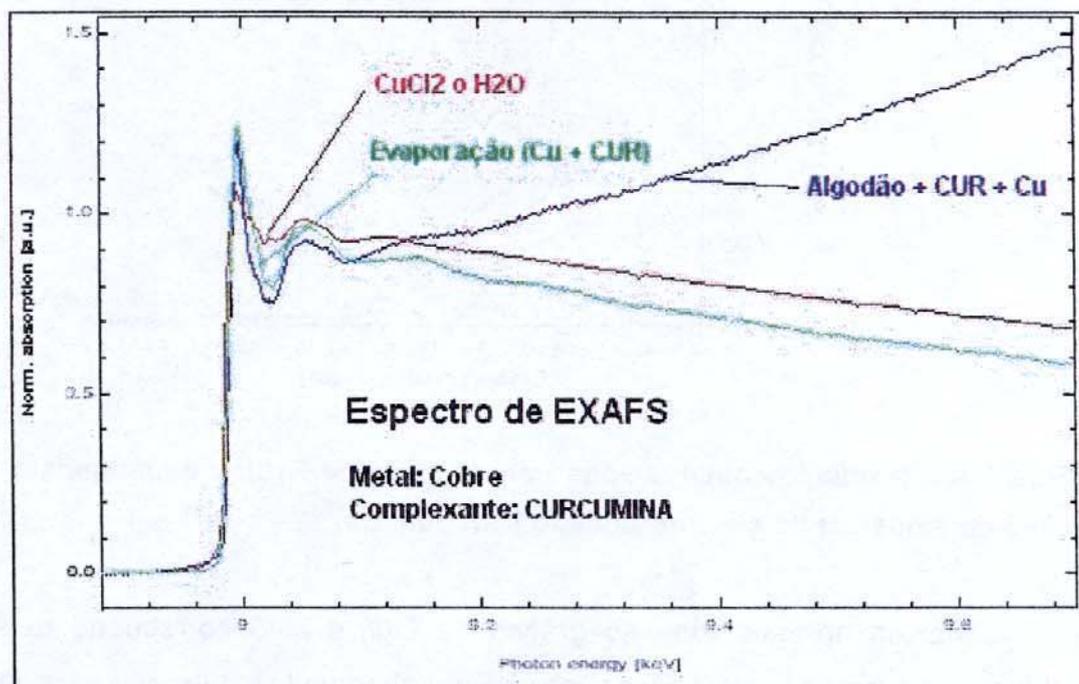


Figura 3.46. EXAFS das amostras do sistema algodão-CUR com Cu obtidos na linha de luz XAS do LNLS. Condições de análise conforme Tabela 2.9.

Os dados de **EXAFS** provenientes de amostras contendo **CUR**, foram tratados de modo semelhante ao realizado no sistema algodão-**PAR**. O gráfico da Figura 3.46 mostra que ocorreram oscilações marcantes no espectro contendo Cu. A Figura 3.47 apresenta os resultados provenientes da transformada de Fourier durante o tratamento dos dados conforme discutido no item 1.7.1.

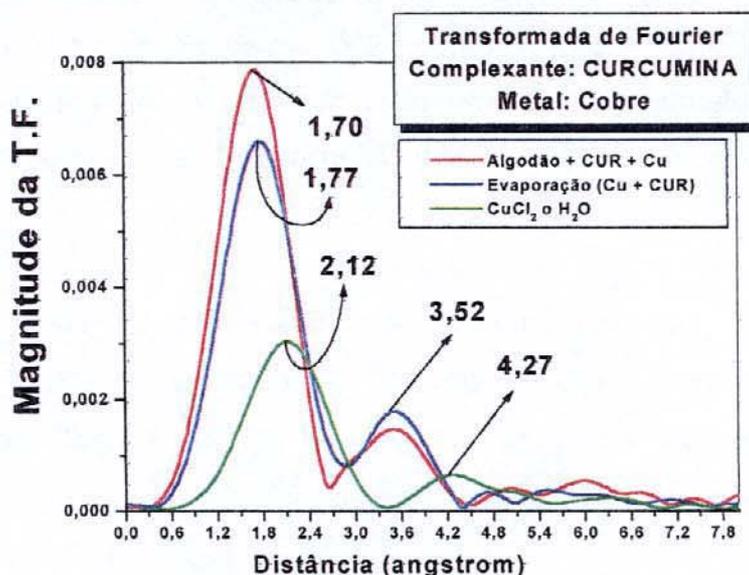


Figura 3.47. Resultados obtidos na transformada de Fourier empregada nos dados de EXAFS de amostras do sistema algodão-CUR com Cu.

Conforme pode ser visto na Figura 3.47, as distâncias apresentadas para o primeiro vizinho do composto obtido da evaporação, com o algodão modificado apresentaram valores muito próximos. O mesmo ocorreu para os valores encontrados para os segundos vizinhos. Isto sugere que, em ambos, deve o elemento cobre possuir configuração espacial muito semelhante. Ou seja, provavelmente em ambos o cobre deve estar ligado ao complexante **CUR**, nesta mesma configuração.

3.15 - Uso da espectroscopia no Infravermelho.^[153]

O objetivo do uso da técnica por infravermelho foi aplicá-la em conjunto com outras ferramentas na elucidação do mecanismo reacional no sistema algodão-complexante. Como é amplamente sabido, os espectros no infravermelho, são característicos de uma molécula como um todo pois as bandas de certos grupos de átomos ocorrem mais ou menos na mesma frequência. Como estes grupos podem ser alterados (troçados ou retirados) da molécula inicial durante o processo reacional, poder-se-á correlacionar estas mudanças com as encontradas por outras técnicas,

como por exemplo, as alterações verificadas pela técnica por absorção de raios X, (item. 3.14). Assim, neste estudo, utilizaram-se as mesmas amostras estudadas por XAS com o elemento Cu e também outras preparadas que não foram utilizadas, para que este confronto de dados com o infravermelho pudesse resultar em correlações apropriadas.

Os itens 3.15.1 e 3.15.2 mostram os resultados para a absorção no infravermelho encontrados para as amostras contendo **PAR** e **CUR**, respectivamente. Também no anexo 4 são mostrados, com exceção das amostras de algodão, o qual possuíram apenas um espectro, todos os espectros originais com as atribuições de bandas realizadas pela técnica.

3.15.1 - Espectros obtidos em amostras contendo **PAR**.

Para efeito de melhor visualização na verificação das alterações das bandas antes e após as reações, os dados espectrais foram divididos em dois grupos. Um deste grupo foi dedicado somente a amostras formadas fisicamente por algodão modificado e o outro grupo constituído dos complexos em fase sólida. Com esta separação, pode-se verificar aspectos importantes na estrutura do sistema algodão-complexante.

A Figura 3.48 mostra todos os resultados obtidos para as amostras de algodão modificado com **PAR**, com os elementos complexados. Infelizmente, como é visivelmente constatado os espectros não estão adequadamente resolvidos, ou seja, houve “estouramento” das bandas, na região de 1800 a 800, que possivelmente mostrariam alterações em virtude do processo de reação. Provavelmente, isto ocorreu em virtude da drástica diferença na quantidade de celulose presente no algodão com a molécula de **PAR** imobilizada, ou seja, a radiação infravermelho absorvida pela molécula de celulose mostrou fortemente suas bandas, sobrepondo-se sobre as bandas da molécula do reagente complexante. Entretanto, algumas inferências puderam ser realizadas acerca de algumas bandas apresentadas. De uma maneira geral, as bandas na região de ~ 3370 e 2899 cm^{-1} presentes em todos os espectros são atribuídas às bandas do grupo -OH , podendo estar livres ou em ligação de hidrogênio. A presença

destes grupos de OH podem ser verificadas na Figura 1.3 que mostra a estrutura química da celulose. De modo geral, pode-se dizer que os espectros apenas indicaram que a estrutura primária da celulose foi preservada, ou seja, essa não foi destruída.

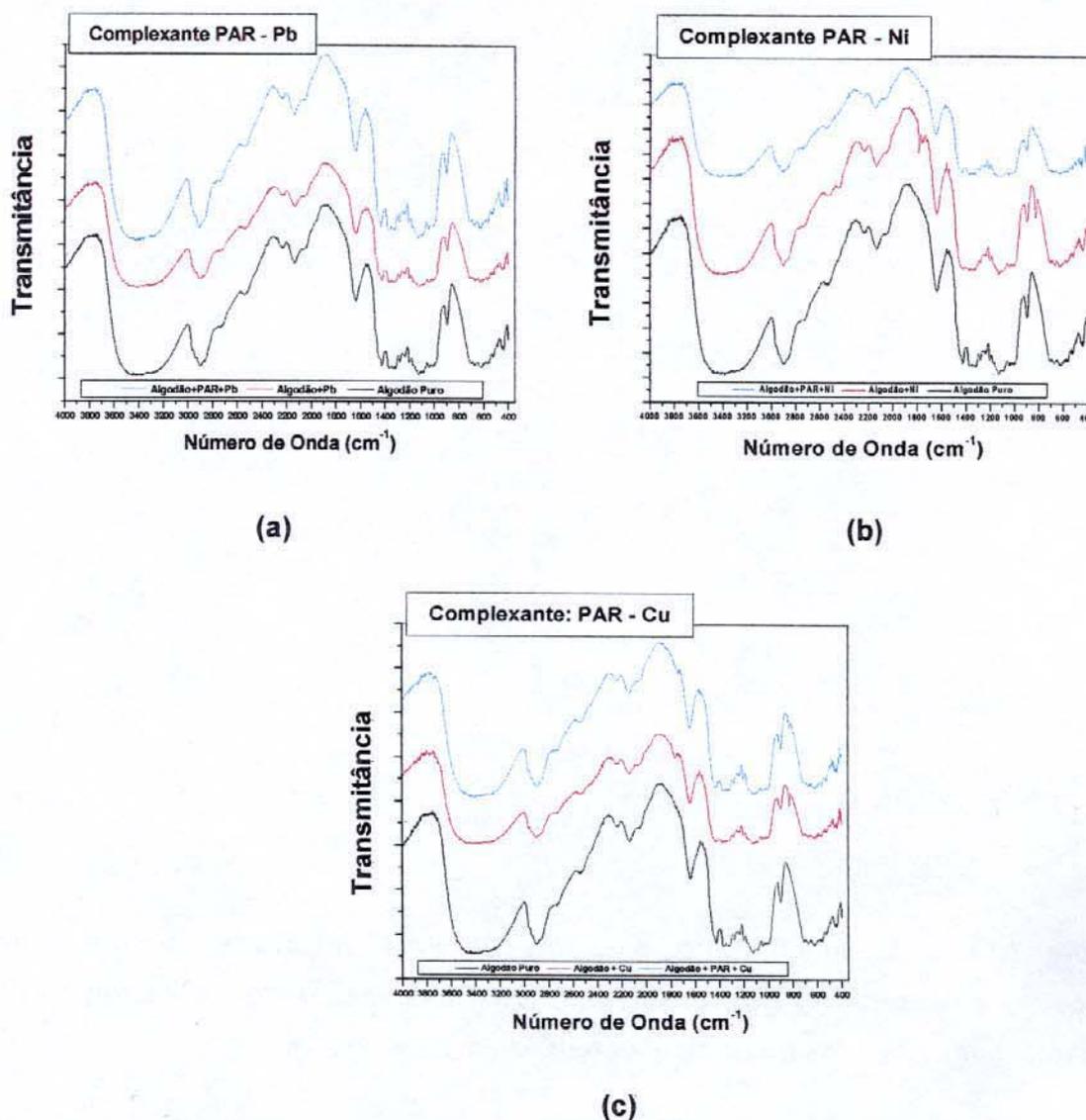


Figura 3.48. Infravermelho dos algodões modificados com PAR. Amostras contendo: (a) Pb; (b) Ni e (c) Cu.

Já as amostras sólidas, provenientes dos experimentos de evaporação e síntese (ver item 2.18) envolvendo o complexante PAR, apresentaram algumas alterações nas bandas dos espectros conforme pode ser verificado na Figura 3.49.

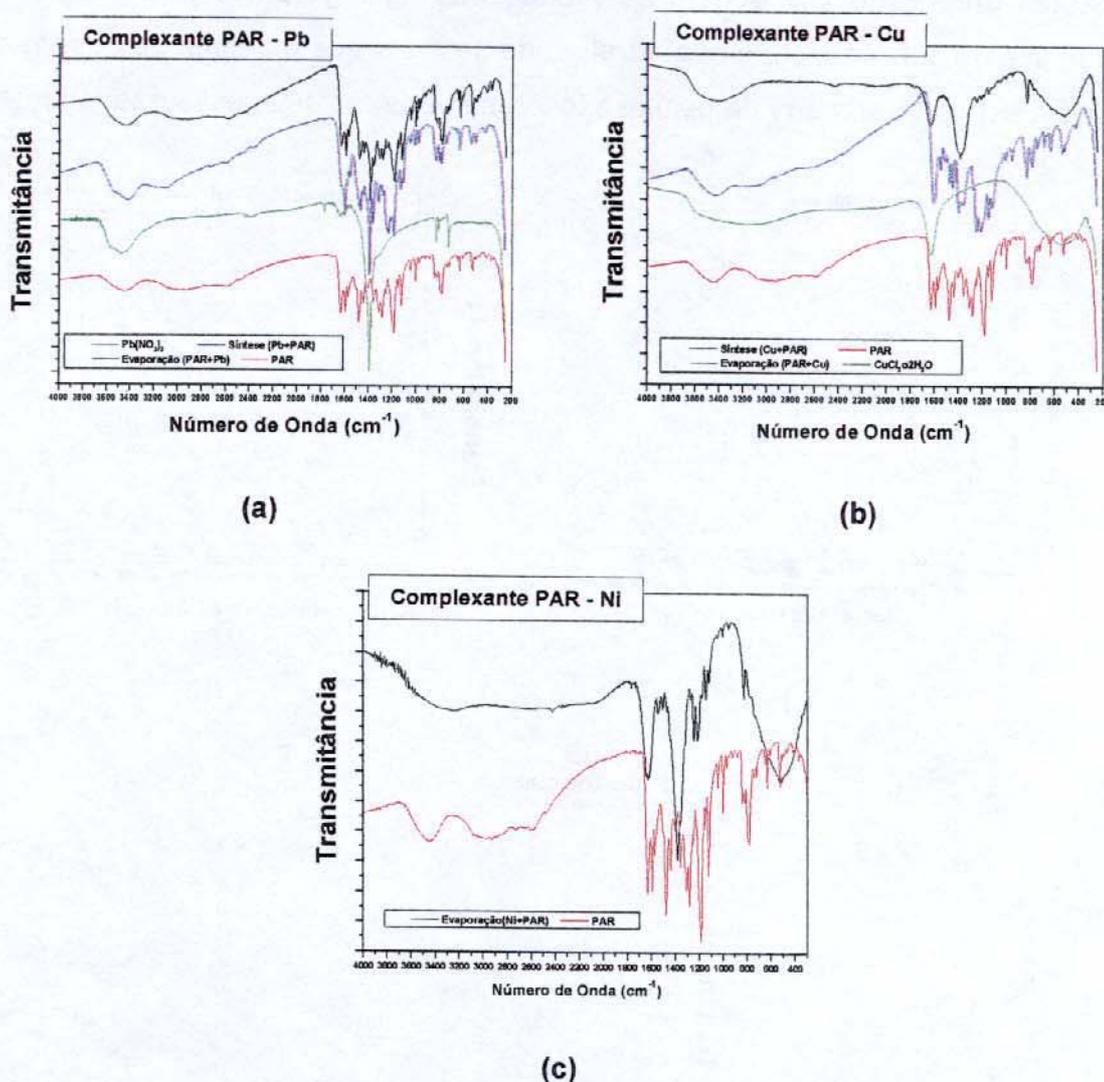


Figura 3.49. Infravermelho das amostras de PAR preparadas conforme item 2.18. Amostras contendo: (a) Pb; (b) Cu e (c) Ni. (Observação: alguns espectros do Ni não puderam ser colocados no gráfico, porém estão no anexo 4).

Como pode ser percebido na Figura 3.49, existem bandas fortes, principalmente na região de comprimento de onda compreendida entre 1800 a 800 cm^{-1} , para todos os espectros. Os espectros provenientes da evaporação ficaram muito “sujos”, provavelmente em função de uma mistura com os sais dos metais, não proporcionando muita informação.

Em geral, observou-se que as bandas apresentadas em $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ ocorreram em quase todos os espectros, o que indicou que existem grupos -OH livres ou em

ligação de hidrogênio intermolecular. O deslocamento da banda de –OH no espectros provenientes da síntese, para menores frequências pode estar indicando que este esteja sendo usado para formar algum tipo de ligação.

De acordo com Molina e col.,^[77] quando o **PAR** está livre, os anéis aromáticos (piridina e resorcinol) possuem bandas de vibração na região de 1632 a 1447 cm^{-1} , as quais são alteradas para baixas frequências (redução acima de 20 cm^{-1}) quando estão ligados a íons metálicos, o que indica que a coordenação com o metal ocorreu no nitrogênio da piridina. Logo, baseando-se nesta informação, esta alteração pode ser verificada nos espectros provenientes da síntese, (CuPAR-1603, NiPAR-1602 e PbPAR-1592), demonstrando que os elementos Cu, Ni e Pb estejam formando ligações. Já o grupo azo apresenta estiramento na região de 1350 cm^{-1} e, pelos espectros obtidos, esta frequência sofreu pequenas alterações do espectro puro do **PAR** para os outros, também sugerindo que houve alguma alteração nesta ligação. Deve-se salientar que as interações entre os metais são vistas no infravermelho em frequências abaixo de 500 cm^{-1} .

3.15.2 - Espectros obtidos em amostras contendo **CUR**.

A Figura 3.50 mostra todos os resultados obtidos para as amostras do algodão modificado com os elementos complexados. Como observado, para o complexante **PAR**, aqui também os espectros de infravermelho não mostraram muitas informações. O mesmo discutido para as amostras de algodão modificados com **PAR** pode ser colocado para a **CUR**.

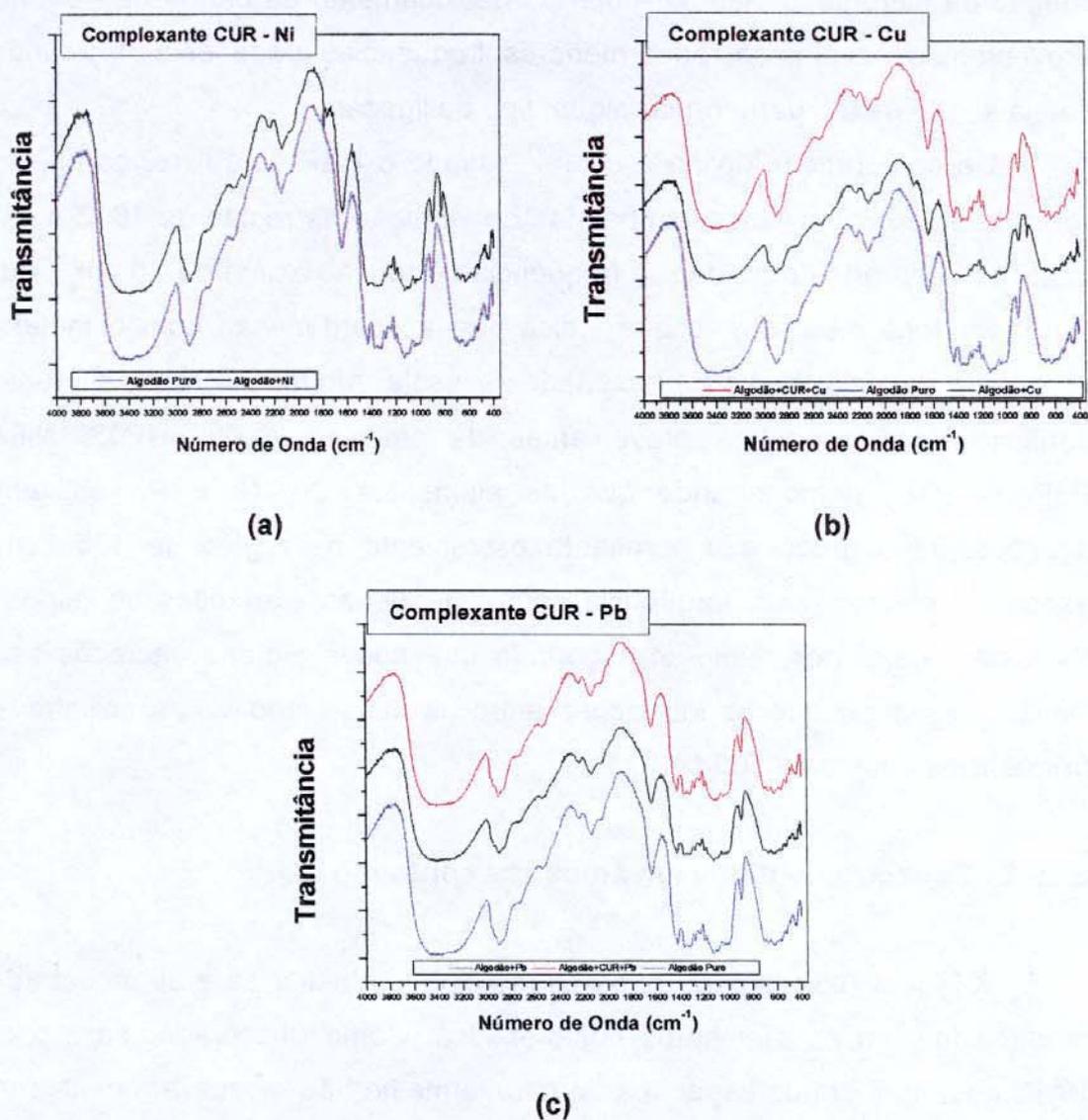


Figura 3.50. Infravermelho dos algodões modificados com CUR. Amostras contendo: (a) Ni; (b) Cu; (c) Pb. (Observação: o espectro de algodão+CUR+Ni não está disponível).

Finalmente, os resultados obtidos por evaporação para a CUR podem ser vistos na Figura 3.51.

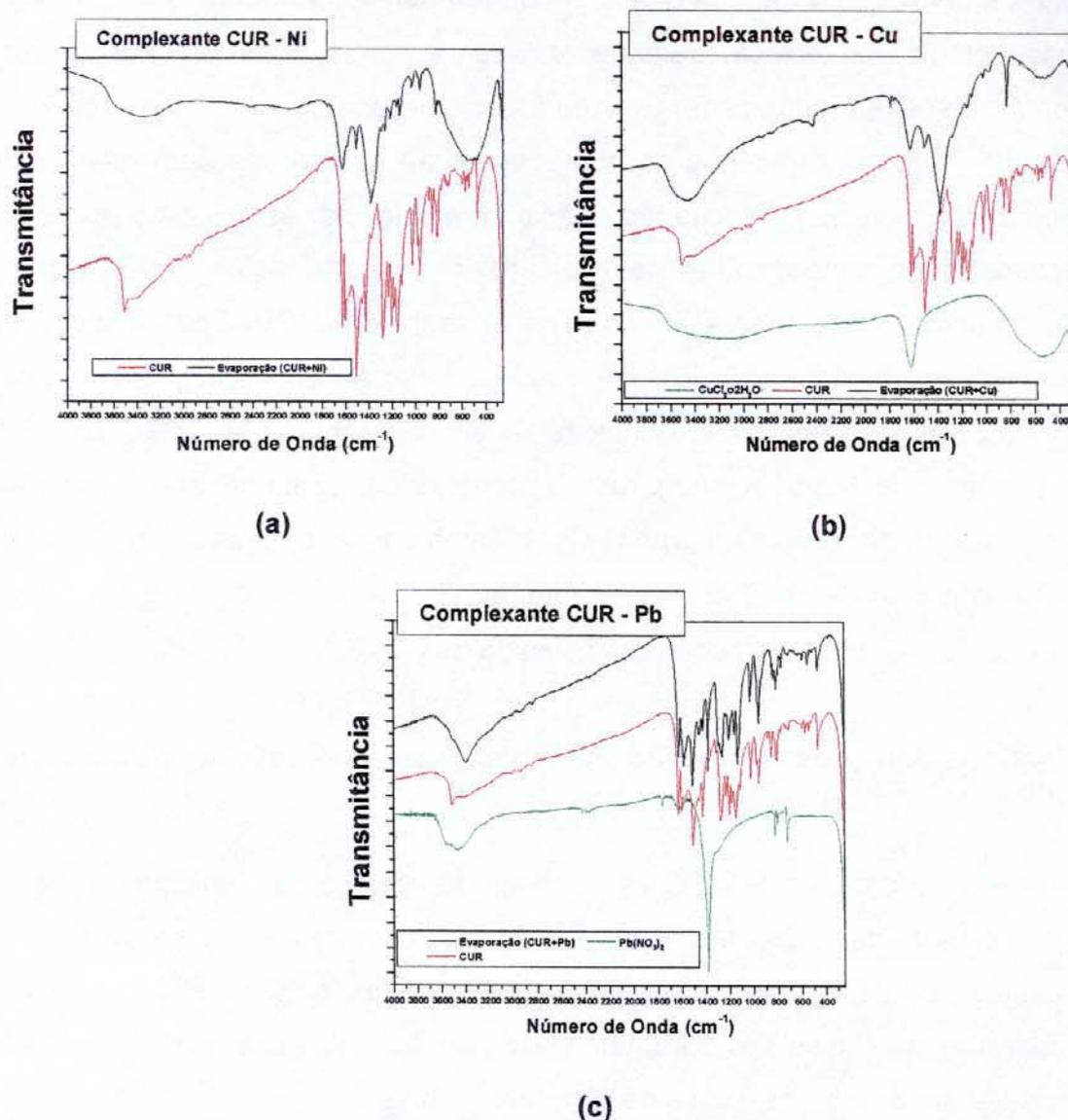


Figura 3.51. Infravermelho das amostras de CUR preparadas conforme item 2.18. Amostras contendo: (a) Ni; (b) Cu; (c) Pb. (Observação: no espectro do complexante CUR-Ni o espectro faltante pode ser visto no anexo 4).

Na análise dos espectros no infravermelho para o reagente **CUR**, um dado bastante interessante foi observado. No espectro do reagente **CUR** puro pode ser observado uma banda intensa em $\sim 3510\text{ cm}^{-1}$ que pode ser atribuída a deformação axial do grupo -OH na forma livre, ou seja, que não participa de ligação de hidrogênio. Esta banda, entretanto, desaparece para os outros espectros, aparecendo uma outra em frequências mais baixas indicando talvez ligações de hidrogênio intermolecular.

Como a **CUR** é da classe das β -dicetonas, que normalmente apresentam misturas das formas cetônica e enólica, deve-se ter atenção pois a forma enólica não mostra absorção de cetona conjugada. Em seu lugar, aparece uma banda na região de 1640-1580 cm^{-1} , muito mais intensa do que a absorção normal das carbonilas. Esta banda provém da formação de ligação hidrogênio intramolecular estabilizada por ressonância. No caso, todos os espectros possuem bandas nesta região, porém, com ligeiros deslocamentos em comparação com os espectros da **CUR** pura, talvez indicando alterações na ligação -C=O . Por fim, Krishnankutty e Venugopalan^[102] analisaram por infravermelho as interações químicas entre os metais Ni, Cu, Zn e Pb com curcuminóides e também chegaram a conclusões semelhantes na alteração dos estiramentos ocorridas com o grupo -C=O . Também, neste trabalho, puderam constatar bandas na região de $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ atribuídas as vibrações $\nu(\text{Metal-Oxigênio})$, porém esta região, conforme dito, não pode ser analisada com a técnica utilizada.

3.16 - Considerações acerca do mecanismo de interação dos complexantes no algodão.

De acordo com o item 1.2.1.2, a forma de interação de moléculas de corantes às fibras têxteis podem envolver ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes. E, diante disso, posto que os complexantes **PAR** e **CUR** podem ser enquadrados na classe dos corantes, pode-se inferir algumas considerações na forma como estes modificam os discos de algodão.

Além da capacidade de se difundir nas fibras de algodão, os principais requisitos para que um corante adsorva firmemente na celulose são: a molécula deve ser capaz de assumir configuração linear, conter grupos capazes de formar ligações de hidrogênio e presença de duplas ligações ao longo da cadeia, que por ressonância favorecem a formação de ligações de hidrogênio por grupos na extremidade da cadeia.^[154]

Deste modo, baseando-se nas observações experimentais e nos tipos de interações conhecidos (ver item 1.2.1.2), foi proposto que a **CUR** e o **PAR** se fixam ao algodão (celulose) por interações de hidrogênio. No caso da **CUR**, esta interação é deveras forte, pois sua molécula preenche a maioria dos requisitos mencionados anteriormente. Outro fato a ser considerado é que sua molécula possui dois grupos –

OH fenílicos disponíveis para interações deste tipo, possivelmente favorecendo uma maior fixação ao algodão. Isto também foi corroborado nas observações experimentais quando da retirada do excesso do complexante no algodão. A solução da lavagem (aquosa ou etanólica) não apresentava muita coloração. Portanto, a partir destas observações, a interação mostrada na Figura 3.52 é sugerida. Ou seja, os grupos –OH fenílicos formando fortes interações do tipo ligação de hidrogênio com grupos –OH presentes na celulose.

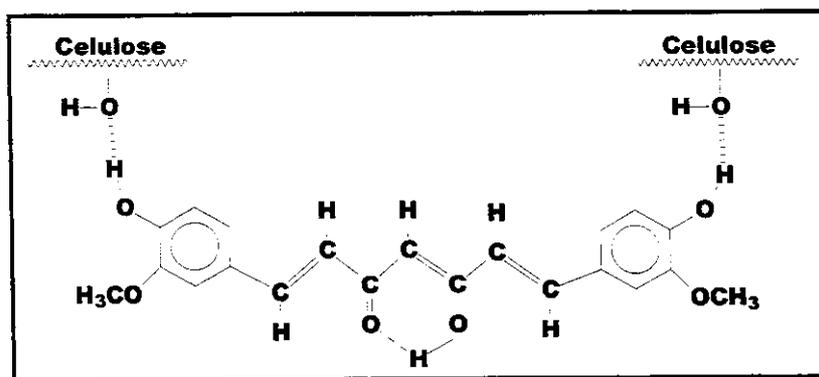


Figura 3.52. Sugestão de interação da molécula de CUR com a celulose do algodão.

Já para a molécula do PAR, este tipo de interação será um pouco fraca em virtude de que os centros disponíveis para que esta interação com a celulose ocorra é também por sua vez utilizada nas complexações dos analitos. Logo, o local mais apropriado para que ocorra a interação é a hidroxila na posição *para*.

Possivelmente durante a fase de complexação, as interações ocorridas nos grupos *orto*-OH são rompidas na preferência pela coordenação do metal. Experimentalmente, observou-se, durante a otimização do pH de imobilização e complexação, mais lixiviamento da molécula do PAR do que da CUR (obviamente levando-se em consideração que o PAR é solúvel em H₂O e a CUR não é). Por fim, a partir de todas estas considerações foi sugerida a interação mostrada na Figura 3.53. Ou seja, o grupo *para* –OH fazendo ligação de hidrogênio com as hidroxilas da celulose.

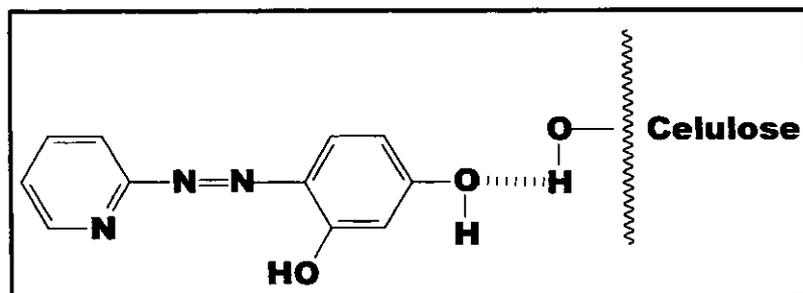


Figura 3.53. Sugestão de interação da molécula de PAR com a celulose do algodão.

3.17 - Considerações acerca do mecanismo de complexação dos íons metálicos pelo algodão modificado.

De acordo com tudo que foi exposto no item 1.3 sobre os agentes complexantes, pode-se contatar que no caso do reagente **PAR**, por ser um tradicional agente complexante, a literatura traz bastante informação sobre como este promove suas interações com os íons metálicos. A Figura 1.12, no capítulo I deste trabalho, mostra exemplos de algumas interações possíveis do **PAR** com íon metálico.

Entretanto, contrário ao ocorrido com o **PAR**, o complexante **CUR** já não é freqüentemente descrito como um agente complexante. Por isso, poucos trabalhos se arriscam em sugerir a forma de interação do íon metálico com o centro reativo da molécula. Em um trabalho recente, Sundaryono e col.,^[110] na análise das propriedades de complexação de dois curcuminóides com cobre, encontrou que a **CUR** forma complexos do tipo CUR_2Cu , conforme estrutura mostrada na Figura 3.54. Também foi verificado que a estrutura do complexo era do tipo centro simétrico, com o cobre no centro em um ambiente quadrado planar.

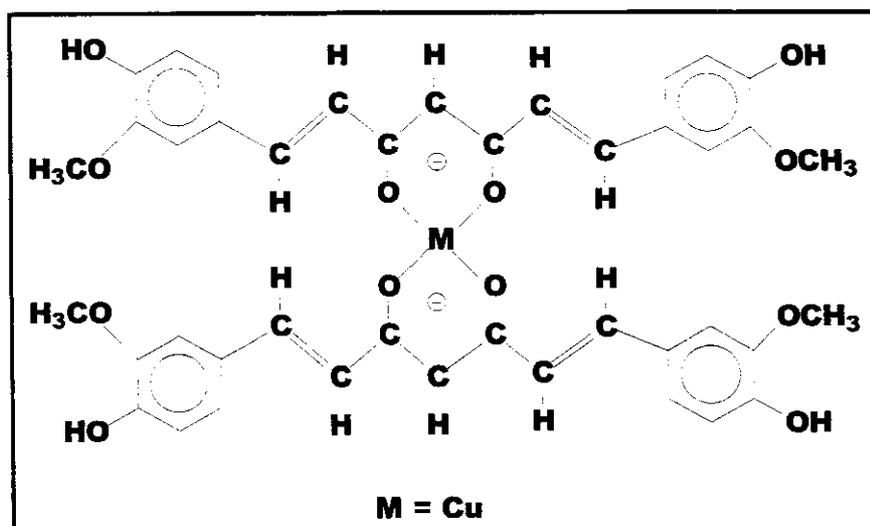


Figura 3.54. Interação formada pela molécula de CUR com o íon metálico cobre. (Referência 110).

Em outro trabalho, Krishnankutty e Venugopalan,^[102] na síntese de alguns complexos metálicos de curcuminóides com Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} , sugeriram que os íons interagem com a função β -dicetona da CUR tal como na Figura 3.54.

A função β -dicetona também é citada por formar interações do tipo ligação de hidrogênio. Wang e col.^[155] no estudo de um sensor óptico para *o*-nitrofenol demonstraram que as carbonilas da CUR formam ligações de hidrogênio, conforme Figura 3.55.

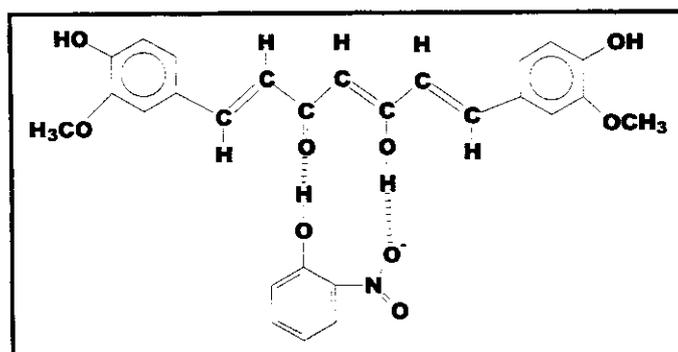
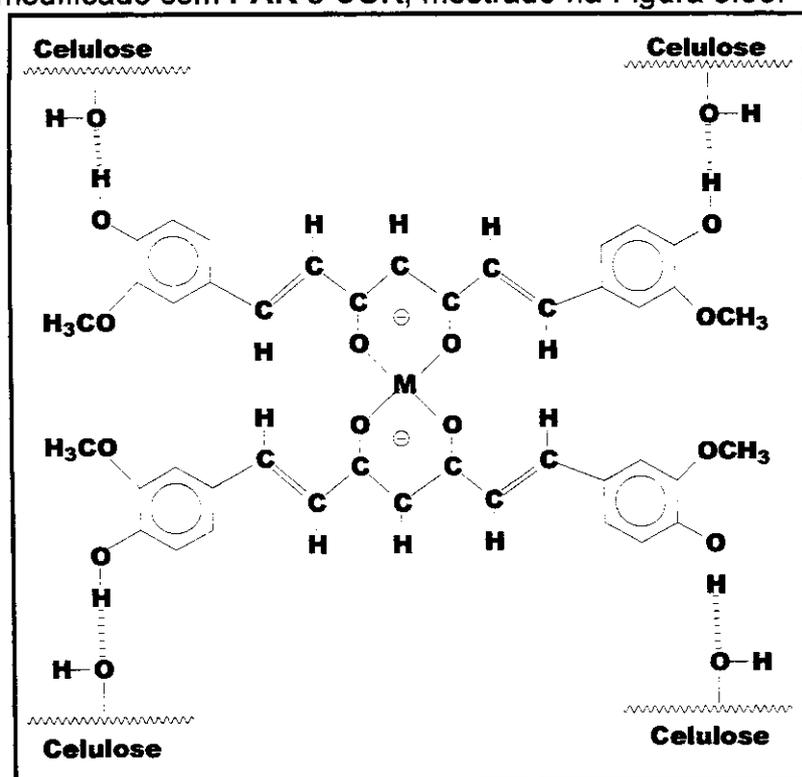


Figura 3.55. Interação do tipo ligação de hidrogênio da CUR com o composto *o*-nitrofenol. (Referência 155)

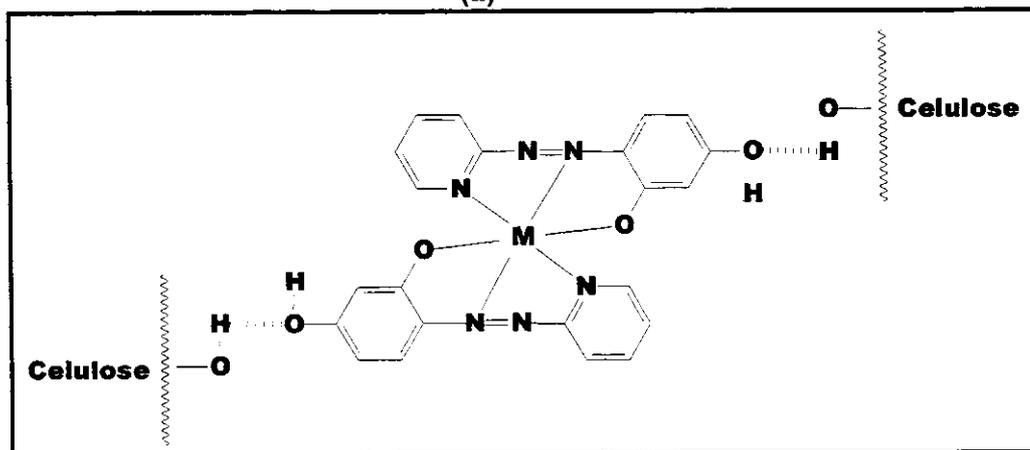
Contudo, as informações encontradas na análise por infravermelho (item 3.15) também puderam corroborar com as estruturas propostas pelos trabalhos acima citados. Apesar da análise do XAS (item 3.14) ter sido realizada somente para o íon

metálico cobre, percebeu-se que os dados observados também vão de encontro com tudo que já foi discutido.

Deste modo, baseando-se em todos estes fatos e partindo-se do exposto no item 3.16, sugeriram-se as estruturas de interação dos íons metálicos ($M=Ni^{2+}$, Cu^{2+} e Pb^{2+}) com o algodão modificado com PAR e CUR, mostrado na Figura 3.56.



(a)



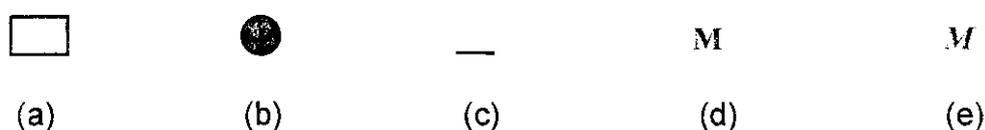
(b)

Figura 3.56. Sugestões de estruturas formadas entre o algodão modificado com o íon metálico- M: (a) contendo CUR e (b) contendo PAR.

3.18 - Considerações finais acerca das fases de modificação do algodão e de complexação do íon metálico.

Durante o desenvolvimento deste trabalho, percebeu-se que algumas condições devem ser monitoradas para que o processo de pré-concitração ocorra adequadamente. Dentre as situações que devem ser monitoradas e podem afetar a imobilização e/ou complexação do íon metálico, algumas são mostradas abaixo:

Primeiramente considerando,



(a) suporte sólido – algodão natural

(b) agente complexante - **PAR** ou **CUR**

(c) ligação estabelecida entre o suporte e o agente complexante, formando o algodão modificado

(d) o analito de interesse

(e) impurezas metálicas advindas do agente complexante, do solvente ou do algodão

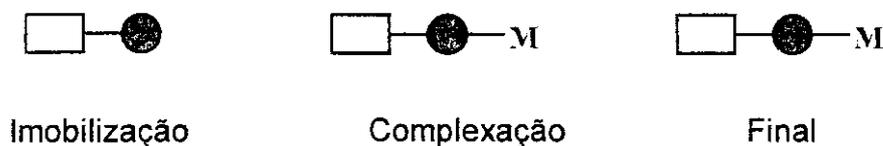
Também, na descrição que se segue deve-se entender como:

Imobilização: o processo de modificação, sob condições químicas pré-estabelecidas, do algodão pelo agente complexante.

Complexação: Captura do íon metálico pelo algodão modificado

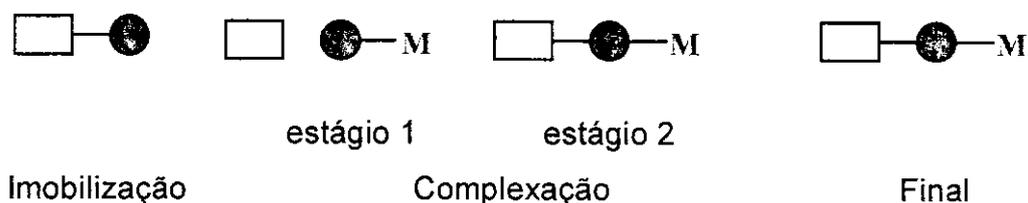
Final: O resultado final após a complexação. Seja qual for este resultado, ele será o analisado no **EDXRF**.

Situação 1



Esta situação deve ser a pretendida. O algodão é modificado com o agente complexante na fase de imobilização. Nesta fase, as duas porções estabelecem um tipo de ligação sob condições químicas otimizadas e os sítios de complexação do agente ficam livres. Em seguida, na fase de complexação, os íons metálicos são capturados pelos sítios ativos do agente complexante. Todo este sistema é então analisado por EDXRF.

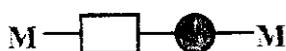
Situação 2



Esta situação apesar de mostrar-se adequada, pode reservar alguns problemas não almejados. Primeiramente, na fase de imobilização, tudo ocorre como o desejado; porém, na fase de complexação, ocorreriam dois estágios. Num primeiro momento (estágio 1), o agente complexante, em virtude de estabelecer uma ligação muito fraca com o algodão ou mesmo ser desligado pelas condições do meio reacional (alteração do pH), liga-se majoritariamente com o íon. Em seguida, em um segundo momento (estágio 2), o agente, ligado ao elemento, estabelece novamente uma outra ligação com o algodão. O estágio 2 poderá ou não ocorrer e isto dependerá das condições químicas (pH, conformação estrutural, cinética reacional, etc.) a que a molécula do agente se encontrar no meio reacional. Caso o estágio 2 não se configure, para alguns ou todos os elementos analisados, isto poderá ser visto, por exemplo, durante o escoamento da solução. A solução escoada aparecerá com a coloração do agente complexante. Assim, a fase final estará condicionada a ocorrência do estágio 2, e portanto, resultados satisfatórios de pré-concentração poderão não ocorrer.

Situação 3

Imobilização



Complexação



Final

Esta situação é muito pouco provável, entretanto, considerando-se as concentrações a que almeja-se alcançar, seu estudo torna-se relevante. Na fase de imobilização, tudo ocorre conforme previsto. Na fase de complexação, alguns íons metálicos, ao invés de serem capturados apenas pelo sítio da molécula do agente é também capturado por algum sítio do algodão que não foi modificado. Este tipo de situação é controlado quando se otimiza a concentração do reagente na fase de imobilização. Com isto, provavelmente se garante que as fibras foram modificadas em sua plenitude.

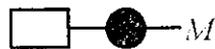
Situação 4

estágio 1

Imobilização



estágio 2



Complexação



Final

Esta situação é também bastante importante em virtude das concentrações a que deseja-se chegar, pois a presença incontrolada de contaminantes metálicos no agente complexante, no algodão natural ou no solvente, prejudica as outras fases. Na fase de imobilização, poderá ocorrer dois estágios. No estágio 1, o íon contaminante é capturado pela molécula do agente em pequena ou grande escala dependendo do grau de contaminação. No estágio 2, o sistema agente + íon liga-se ao algodão. Na fase de complexação, poucos íons de interesse serão capturados pelos sítios de captura dos algodões modificados que sobraram. Na fase final, todas estas espécies serão

analisadas e portanto ter-se-á resultados não verdadeiros. Portanto, esta situação poderá ser controlada pelo simples uso de reagentes extremamente puros.

Assim, através da análise de todas as situações descritas anteriormente chega-se a conclusão de que, todas as situações podem ocorrer concomitantemente durante o processo todo, porém o objetivo é que com as alterações pertinentes, a situação 1 seja a majoritária.

CAPÍTULO IV

Perspectivas para a Continuidade do Trabalho

"Tenho instrução superior, creio ser personalidade forte, mas não sou um cidadão integral deste país. O meu caso é como o de todos os negros deste país, exceto quando apontado como exceção. E ser apontado como exceção, além de ser constrangedor para aquele que o é, constitui algo de momentâneo, impermanente, resultado de uma integração casual."

Milton Santos

Nasceu em Brotas de Macaúbas, no interior da Bahia, em 3 de maio de 1926. Os pais, professores primários, o alfabetizaram em casa. Aos 8 anos, já havia concluído o equivalente ao curso primário. Neto de escravos por parte de pai, foi incentivado a estudar sempre e muito. Doutor em Geografia pela Universidade de Estrasburgo e professor visitante em Stanford. Foi professor emérito da USP, lecionou na Universidade Federal da Bahia, além de ensinar em diversas universidades européias, africanas, norte-americanas e sul-americanas.

4. PERSPECTIVAS PARA A CONTINUIDADE DO TABALHO.

4.1 - Uso de filtros de papel.

Durante as medidas com o sistema de algodão, teve-se a idéia de realizar medidas com sistemas utilizando filtros do tipo "Whatman", os quais são compostos de celulose, tal como o algodão. A Figura 4.1 mostra um teste de comparação do fundo de escala do algodão com um dos filtros escolhidos.

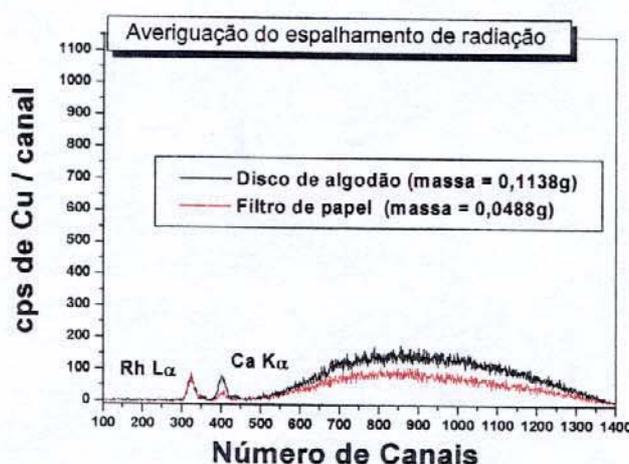


Figura 4.1. Teste de averiguação do espalhamento de radiação para o filtro e o disco de algodão. Condições de irradiação conforme Tabela 2.4.

Os espectros da Figura 4.1 mostram que a taxa de espalhamento para o filtro e para o algodão não são potencialmente diferentes. A diferença presente nos espectros é atribuída à diferença de massa que estes possuem e, portanto, os resultados advindos destes puderam ser comparados com o algodão, já que possuem matrizes parecidas. Outro fato observado é que a contaminação por Ca está presente também nos filtros.

Conforme descrito no item 2.17, os filtros passaram pela etapa de imobilização com o complexante CUR. O intuito foi verificar as contaminações das amostras antes da imobilização e após imobilização. A Figura 4.2 mostra os resultados para cada um dos filtros empregados.

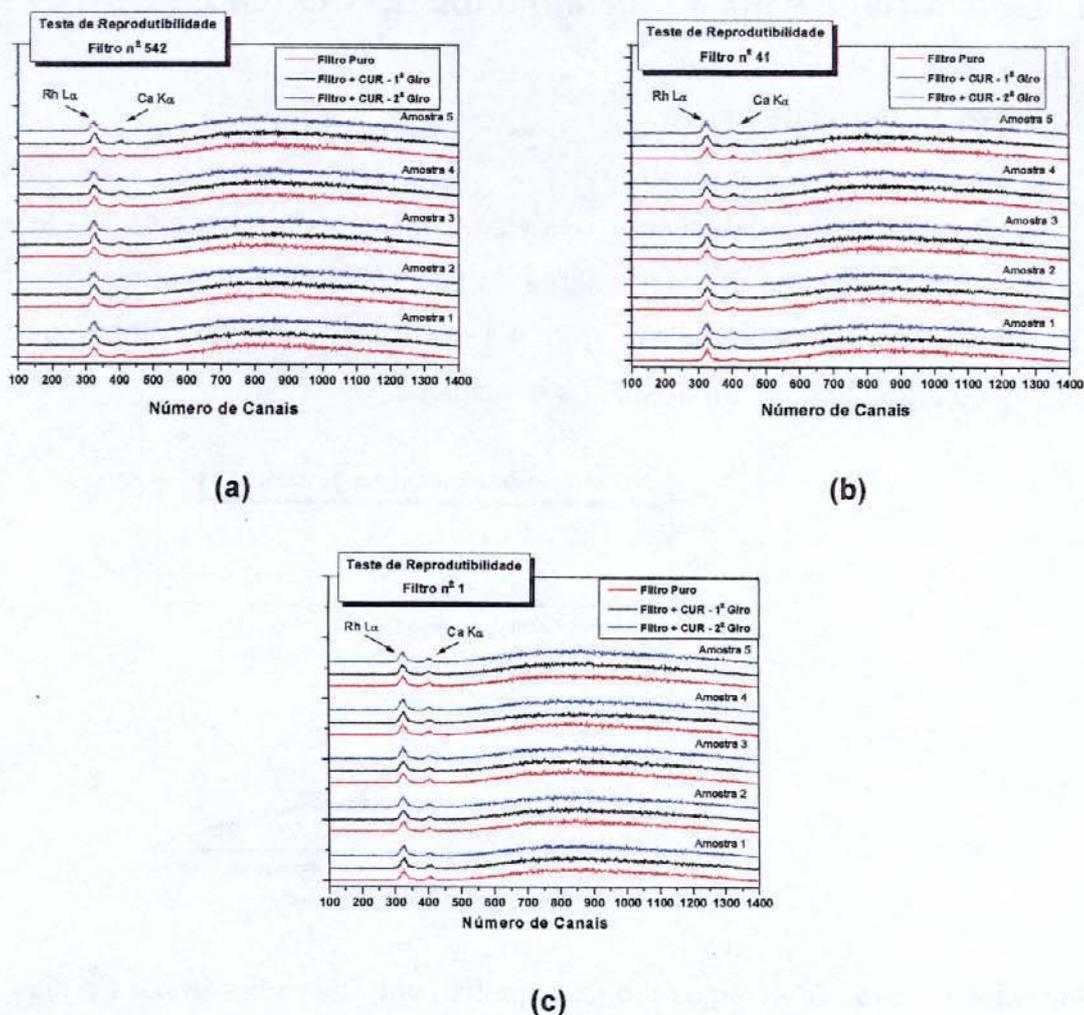


Figura 4.2. Verificação de contaminantes, para os filtros modificados com o complexante CUR. Filtros (a) Whatman n^o 542; (b) Whatman n^o 41 e (c) Whatman n^o 1. Condições de irradiação conforme Tabela 2.4.

Novamente, conforme observado na Figura 4.2, os espectros obtidos para cada filtro apresentam perfis semelhantes, indicando que não ocorreu contaminação ou qualquer alteração com estes durante a etapa de modificação. Logo, a utilização deste tipo de matriz torna-se promissora, devido ao fato de que a espessura dos filtros são mais uniformes e certamente isto contribuirá para as medidas por EDXRF.^[156]

4.2 - Teste com fibras de algodão modificado com –SH.

Conforme item 2.16, modificou-se o algodão com grupos –SH. Durante o preparo, a utilização do ácido tioglicólico (o qual possui o elemento enxofre que favorece a ligação com íons metálicos) propiciou a introdução de grupos sulfidrílicos na estrutura fibrosa do algodão, permitindo que este fizesse capturas de metais em soluções aquosas. Conforme literatura esta introdução fica ao redor de 1%^[59].

Em um estudo preliminar, realizou-se a otimização de pH para captura do íon cobre. A Figura 4.3, mostra o resultado obtido para a faixa de pH estudada.

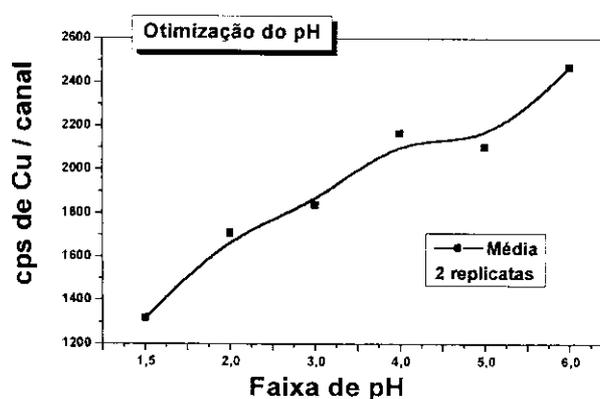


Figura 4.3. Otimização de pH para o algodão funcionalizado. Condições de irradiação conforme Tabela 2.3.

O teste apresentado na Figura 4.3 mostra que, à medida que o pH é aumentado, a concentração de cobre capturado tende também a aumentar. Diferentemente do pH observado para o PAR e a CUR este não obteve máximo até ao redor de 6,0. Em função disso, para a adequada otimização de pH, deve-se expandir a curva para valores maiores.

CAPÍTULO V

Conclusão

“Aqui, o fato de que o trabalho do negro tenha sido, desde os inícios da história econômica, essencial à manutenção do bem-estar das classes dominantes deu-lhe um papel central na gestação e perpetuação de uma ética conservadora e desigualitária. Os interesses cristalizados produziram convicções escravocratas arraigadas e mantêm estereótipos que ultrapassam os limites do simbólico e têm incidência sobre os demais aspectos das relações sociais. Por isso, talvez ironicamente, a ascensão, por menor que seja, dos negros na escala social sempre deu lugar a expressões veladas ou ostensivas de ressentimentos (paradoxalmente contra as vítimas). Ao mesmo tempo, a opinião pública foi, por cinco séculos, treinada para desdenhar e, mesmo, não tolerar manifestações de inconformidade, vistas como um injustificável complexo de inferioridade, já que o Brasil, segundo a doutrina oficial, jamais acolhera nenhuma forma de discriminação ou preconceito.”

Milton Santos

5. CONCLUSÃO

Através de todos os resultados apresentados neste trabalho, pode-se verificar que o método de pré-concentração proposto sofreu influência de vários parâmetros químicos e físicos, os quais foram otimizados. Dentre os parâmetros químicos avaliados, o estabelecimento dos pH's de imobilização e de complexação e a otimização da concentração dos complexantes certamente foram os tópicos principais de todas as otimizações realizadas, pois puderam proporcionar uma extração quantitativa e seletiva dos elementos Cu, Ni e Pb, com rendimentos satisfatórios. Quanto aos parâmetros físicos, a escolha do suporte sólido de algodão em forma de disco e a confecção do sistema pré-concentrador em Teflon (SPT) puderam melhorar os níveis de pré-concentração dos analitos. Todos estes fatores forneceram uma análise adequada através da técnica por EDXRF, diminuindo consideravelmente os erros apresentados nas medidas.

Deste modo, a partir de todas estas otimizações, pode-se obter valores adequados para o desenvolvimento final do método. A Tabela 5.1 mostra um resumo destes valores obtidos, para o complexante PAR e CUR, de alguns dos parâmetros químicos avaliados (Figuras de Mérito), como (i) os pH's ótimos de imobilização do complexante no algodão e na complexação do ions metálicos, (ii) as concentrações dos complexantes no algodão e o (iii) tempo de imobilização no algodão, (iv) os limites de detecção para cada ion, (v) os coeficientes de linearidade de cada curva analítica e (vi) as taxas de recuperação para cada elemento. Portanto, permitiu-se concluir que o método desenvolvido é promissor para análises de amostras ambientais líquidas.

Tabela 5.1. Quadro resumo de alguns parâmetros analíticos obtidos para cada complexante.

PARÂMETROS	PAR	CUR
pH otimizado	Imobilização (pH=5,5)	Imobilização (pH=7,0)
	Complexação (pH=5,5)	Complexação (pH=5,5)
Concentração otimizada	0,05 % (m/v)	0,08 % (m/v)
Tempo de imobilização	2h	5h
Limite de detecção (ng mL ⁻¹)	3,0 (Ni) e 2,5 (Cu)	1,4 (Pb), 2,2 (Ni) e 3,2 (Cu)
Coeficiente de linearidade - R (Curva Analítica)	0,9936 (Ni) e 0,9986 (Cu)	0,9914 (Pb), 0,9898 (Ni) e 0,9997 (Cu)
Recuperação em % (SRM 1640)	92 (Cu) e 90 (Ni)	98 (Cu), 92 (Ni) e 97 (Pb)

Já a utilização das técnicas de **XAS** e de infravermelho para a caracterização dos sistemas, apesar de não serem absolutas ou seja, necessitando de informações adicionais de outras observações experimentais, proporcionaram condições de sugerir os mecanismos de modificação do algodão pelos complexantes, como também o processo de complexação dos íons metálicos.

Por fim, as propostas de continuidade deste trabalho com o uso de filtro de papel ou com as fibras de algodão modificados com -SH, embora sejam preliminares, mostraram que o método proposto utilizando materiais de fácil acesso, tais como o algodão ou o papel de filtro, podem ser viáveis analiticamente para a pré-concentração de elementos de interesse ambiental, utilizando a técnica por **EDXRF**.

CAPÍTULO VI

Referências Bibliográficas

“Eu tenho um sonho que um dia esta nação se levantará e viverá o verdadeiro significado de sua crença - nós celebraremos estas verdades e elas serão claras para todos, que os homens são criados iguais.”

Martin Luther King Jr

Em discurso, na marcha pacífica, do monumento a Washington até o Lincoln Memorial, onde pronunciou seu discurso mais famoso: “Eu tenho um Sonho”.

Nasceu em Atlanta, Geórgia, no dia 15 de janeiro de 1929. Entrou para o Morehouse College aos 15 anos e foi ordenado pastor batista aos 18 anos de idade. Depois de se formar no Seminário Teológico de Crozer como presidente da turma em 1951, fez pós-graduação na Universidade de Boston. Foi um grande líder negro americano que lutou pelos direitos civis dos cidadãos, principalmente contra a discriminação racial. Era pastor e sonhava com um mundo onde houvesse liberdade e justiça para todos. Ele foi assassinado em 4 de abril de 1968, em Memphis, Tennessee, por um branco que havia escapado da prisão.

6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - Alfassi Z.B., Wai C.M.; **“Preconcentration Techniques for Trace Elements”**; CRC Press, Inc.; 1992.
- [2] - 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”**; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Campinas-Brasil, Maio, 1996.
- [3] - Van Loon J.C.; **“Selected Methods of Trace Metal Analysis: Biological and Environmental Samples”**; John Wiley & Sons; 1985.
- [4] - Minczewski J., Chwastowska J., Dybczynski R.; **“Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis”**; John Wiley & Sons; 1982.
- [5] - Castillo E., Cortina J.L., Beltrán J.L., Prat M.D., Granados M.; **Simultaneous determination of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) in surface waters by solid phase extraction and flow injection analysis with spectrophotometric detection**; *Analyst*; 126, 1149-1153, 2001.
- [6] - Naghmush A.M., Trojanowicz M., Olbrych-Sleszynska E.; **Flow injection flame atomic absorption spectrometric determination of copper with preconcentration on ligand loaded Amberlite XAD-2**; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*; 7, 323-328, 1992.
- [7] - Bumbálová A., Pikulíková A., Komová M., Muchová A.; **Radionuclide X-ray fluorescence analysis of drinking water using preconcentration of trace metals on chelating cellulose exchanger Ostsorb-oxin**; *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Letters*; 164(6), 357-364, 1992.
- [8] - Chakrapani G., Murty D.S.R., Mohanta P.L., Rangaswamy R.; **Sorption of PAR-metal complexes on activated carbon as a rapid preconcentration method for the determination of Cu, Co, Cd, Cr, Ni, Pb and V in ground water**; *Journal of Geochemical Exploration*; 63, 145-152, 1998.
- [9] - Blain S., Appriou P., Handel H.; **Preconcentration of trace metals from sea water with the chelating resin chelamine**; *Analytica Chimica Acta*; 272, 91-97, 1993.
- [10] - Soylak M., Elçi L.; **Preconcentration and separation of trace metal ions from sea water samples by sorption on Amberlite XAD-16 after complexation with sodium diethyl dithiocarbamate**; *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*; 66, 51-59, 1997.

- [11] - Giokas D.L., Paleologos E.K., Prodromidis M.I., Karayannis M.I.; **Development of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-modified polymeric membranes for the effective batch pre-concentration and determination of zinc traces with flame atomic absorption;** *Talanta*; 56, 491-498, 2002.
- [12] - Narin I., Soylak M., Elçi L., Dogan M.; **Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column;** *Talanta*; 52, 1041-1046, 2000.
- [13] - Koklu U., Akman S.; **Comparisons of three different enrichment techniques in the determination of lead in tap water and bottled water by flame atomic absorption spectrometry;** *Analytical Letters*, 23, 569-576, 1990.
- [14] - Ohta K., Tanahasi H., Suzuki T., Kaneco S.; **Preconcentration of trace copper with yeast for river water analysis;** *Talanta*; 53, 715-720, 2001.
- [15] - Shamsipur M., Avanes A., Rofouei M.K., Sharghi H., Aghapour G.; **Solid phase extraction and determination of ultra trace amounts of copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by 11-hydroxynaphthacene-5,12-quinone and flame atomic absorption spectrometry;** *Talanta*; 54, 863-869, 2001.
- [16] - Kim Y.S., Park S.J., Choi J.M.; **Preconcentration and determination of trace hexavalent chromium[Cr(VI)] in water samples by precipitate flotation;** *Bulletin Korean Chemistry Society*; 14, 330-340, 1993.
- [17] - Nielsen S., Hansen E.H.; **Selective flow-injection quantification of ultra-trace amounts of Cr(VI) via on-line complexation and preconcentration with APDC followed by determination by electrothermal atomic absorption spectrometry;** *Analytica Chimica Acta*; 366, 163-176, 1998.
- [18] - Anthemidis A.N., Zachariadis G.A., Stratis J.A.; **On-line preconcentration and determination of copper, lead and chromium(VI) using unloaded polyurethane foam packed column by flame atomic absorption spectrometry in natural waters and biological samples;** *Talanta*; 58, 831-840, 2002.
- [19] - Okamoto Y., Nomura Y., Nakamura H., Iwamaru K., Fujiwara T., Kumamaru T.; **High preconcentration of ultra-trace metal ions by liquid-liquid extraction using water/oil/water emulsions as liquid surfactant membranes;** *Microchemical Journal*; 65, 341-346, 2000.
- [20] - Tewari P.K., Singh A.K.; **Synthesis, characterization and applications of pyrocatechol modified Amberlite XAD-2 resin for preconcentration and determination of metal ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry;** *Talanta*; 53, 823-833, 2001.
- [21] - Jimenez M.S., Velarte R., Castillo J.R.; **Performance of different preconcentration columns used in sequential injection analysis and inductively**

coupled plasma-mass spectrometry for multielemental determination in seawater; *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*; 57, 391-402, 2002.

[22] - Packer A.P., Giné M.F., Miranda C.E.S., Dos Reis B.F.; **Automated on-line preconcentration for trace metals determination in water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry;** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*; 12, 563-566, 1997.

[23] - Li X.J., Scharamel P., Wang H.Z., Grill P., Kettrup A.; **Determination of trace metal ions Co, Cu, Mo, Mn, Fe, Ti, V in reference river water and reference seawater samples by inductively coupled plasma emission spectrometry combined with the third phase preconcentration;** *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*; 356, 52-56, 1996.

[24] - Cave M.R., Butler O., Cook J.M., Cresser M.S., Garden L.M., Miles D.L.; **Environmental analysis;** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*; 15, 181-235, 2000.

[25] - Potts P.J., Ellis A.T., Kregsamer P., Marshall J., Strelci C., West M., Wobrauschek P.; **Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry;** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*; 18, 1297-1316, 2003.

[26] - Figura P.M.; **Standardless X-ray fluorescence analysis of liquids;** *American Laboratory*; July, 40-44, 1993.

[27] - Eksperiandova L.P., Blank A.B., Makarovskaya Y.N.; **Analysis of waste water by X-ray fluorescence spectrometry;** *X-Ray Spectrometry*; 31, 259-263, 2002.

[28] - Van Grieken R.; **Preconcentration methods for the analysis of water by X-ray spectrometric techniques;** *Analytica Chimica Acta*; 143, 3-34, 1982.

[29] - Civici N.; **Determination of trace metals in sea waters of the Albanian coast by energy-dispersive X-ray fluorescence;** *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Letters*; 186, 303-314, 1994.

[30] - Harangozo M., Tolgyessy J.; **Radionuclide X-ray fluorescence determination of Mn, Fe, Cu, Zn and Pb in wastewaters and sludges from wastewater treatment plants in Bratislava (SR);** *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*; 220, 253-254, 1997.

[31] - Carvalho M.S., Domingues M.L.F., Mantovano J.L., Filho E.Q.S.; **Uranium determination at ppb levels by X-ray fluorescence after its preconcentration on polyurethane foam;** *Spectrochimica Acta Part B*; 53, 1945-1949, 1998.

[32] - Menegário A.A., Pellegrinotti D.C., Giné M.F., Nascimento Filho V.F.; **On-line preconcentration flow system for multi-elemental analysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry;** *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 543-549, 2003.

- [33] - Okumura M., Anate T., Fujinaga K., Seike Y.; **A simple and rapid *in situ* preconcentration method using solid-phase extraction for the determination of dissolved manganese in brackish lake water samples**; *Analytical Sciences*; 18, 1093-1097, 2002.
- [34] - Leepipatpiboon V.; **Trace enrichment by solid-phase extraction for the analysis of heavy metals in water**; *Journal of Chromatography A*; 697, 137-143, 1995.
- [35] - Terada K.; **Preconcentration of trace-elements by sorption**; *Analytical Sciences*; 7, 187-198, 1991.
- [36] - Pyrzyńska K., Trojanowicz M.; **Functionalized cellulose sorbents for preconcentration of trace metals in environmental analysis**; *Critical Reviews in Analytical Chemistry*; 29, 313-321, 1999.
- [37] - Yamini Y., Ebrahimzadeh H., Chalooosi M.; **Preconcentration and determination of trace amounts of heavy metals in natural water samples using a C₁₈ cartridge and atomic absorption spectrometry**; *Indian Journal of Chemistry*; 41A, 991-995, 2002.
- [38] - Ferreira S.L.C., de Jesus D.S., Cassella R.J., Costa A.C.S., de Carvalho M.S., Santelli R.E.; **An on-line solid phase extraction system using polyurethane foam for the spectrophotometric determination of nickel in silicates and alloys**; *Analytica Chimica Acta*; 378, 287-292, 1999.
- [39] - Pesavento M., Baldini E.; **Study of sorption of copper(II) on complexing resin columns by solid phase extraction**; *Analytica Chimica Acta*; 389, 59-68, 1999.
- [40] - Zaporozhets O.A., Tsyukalo L.Y.; **Xylenol orange adsorbed on silica surface as a solid phase reagent for lead determination using diffuse reflectance spectroscopy**; *Talanta*; 58, 861-868, 2002.
- [41] - Tsysin G.I., Malofeeva G.I., Petrukhin O.M., Zolotov Y.A.; **New polymeric sorbent for preconcentration of metals**; *Mikrochimica Acta*; III, 341-347, 1988.
- [42] - Bailey S.E., Olin T.J., Mark Bricka R., Dean Adrian D.; **A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals**; *Water Research*; 33, 2469-2479, 1999.
- [43] - Gueguem C., Dominik J., Perret D.; **Use of chelating resins and inductively coupled plasma mass spectrometry for simultaneous determination of trace and major elements in small volumes of saline water samples**; *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*; 370, 909-912, 2001.
- [44] - Howard M., Jurbergs H.A., Holcombe J.A.; **Comparison of silica-immobilized poly (L-cysteine) and 8-hydroxyquinoline for trace metal extraction and recovery**; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*; 14, 1209-1214, 1999.

- [45] - Azeredo L.D., Azeredo M.A.A., Curtius A.J.; **Use of 8-hydroxyquinoline in preconcentration techniques of metal ions in columns**; *Química Nova*; 19, 383-387, 1996.
- [46] - Morosanova E., Velikorodny A., Zolotov Y.; **New sorbents and indicator powders for preconcentration and determination of trace metals in liquid samples**; *Fresenius' Journal Analytical Chemistry*; 361, 305-308, 1998.
- [47] - Kocjan R.; **Silica gel modified with titan yellow as a sorbent for separation and preconcentration of trace amounts of heavy metals from alkaline earth or alkali metal salts**; *Analyst*; 117, 741-744, 1992.
- [48] - Gallego M., De Peña Y.P., Valcárcel M.; **Fullerenes as sorbent materials for metal preconcentration**; *Analytical Chemistry*; 66, 4074-4078, 1994.
- [49] - Vaughan A.A.; **"Optical Fibre Based Heavy Metal Ion Sensing Systems"**; Thesis of Doctor of Philosophy, University of Manchester, Institute of Science and Technology, Department of Instrumentation and Analytical Science, Manchester-England, September, 1998.
- [50] - Guaratini C.C.I, Zanoni M.V.B; **Corantes Têxteis**; *Química Nova*; 23, 71-78, 2000.
- [51] - Kurokawa Y., Hanaya K.; **Functionality of cellulose by impregnation of inorganic substances**; *Carbohydrate Polymers*; 27, 313-320, 1995.
- [52] - Padilha P.M., Rocha J.C., Moreira J.C., Campos J.T.S., Federici C.C.; **Preconcentration of heavy metals ions from aqueous solutions by means of cellulose phosphate: an application in water analysis**; *Talanta*; 45, 317-323, 1997.
- [53] - Tsysin G.I., Mikhura I.V., Formanovsky A.A., Zolotov Y.A.; **Cellulose fibrous sorbents with conformationally flexible aminocarboxylic groups for preconcentration of metals**; *Mikrochimica Acta*; III, 53-60, 1991.
- [54] - Waly A., Abdel-Mohdy F.A., Aly A.S., Hebeish A.; **Synthesis and characterization of cellulose ion exchanger. II: Pilot scale and utilization in dye-heavy metal removal**; *Journal of Applied Polymer Science*; 68, 2151-2157, 1998.
- [55] - McComb M.E., Gesser H.D.; **Passive monitoring of trace metals in water by *in situ* sample preconcentration via chelation on a textile based solid sorbent**; *Analytica Chimica Acta*; 341, 229-239, 1997.
- [56] - Yu M., Tian W., Sun D., Shen W., Wang G., Xu N.; **Systematic studies on adsorption of 11 trace heavy metals on thiol cotton fiber**; *Analytica Chimica Acta*; 428, 209-218, 2001.

[57] - Yu M., Sun D., Tian W., Wang G., Shen W., Xu N.; **Systematic studies on adsorption of trace elements Pt, Pd, Au, Se, Te, As, Hg, Sb on thiol cotton fiber**; *Analytica Chimica Acta*; 456, 147-155, 2002.

[58] - Rouxel O., Ludden J., Carignan J., Marin L., Fouquet Y.; **Natural variations of Se isotopic composition determined by hydride generation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry**; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 66(18), 3191-3199, 2002.

[59] - Lee Y.H., Mowrer J.; **Determination of methylmercury in natural waters at the sub-nanograms per litre level by capillary gas chromatography after adsorbent preconcentration**; *Analytica Chimica Acta*; 221, 259-268, 1989.

[60] - Jian W., McLeod C.W.; **Rapid sequential determination of inorganic mercury and methylmercury in natural waters by flow injection-cold vapour-atomic fluorescence spectrometry**; *Talanta*; 39, 1537-1542, 1992.

[61] - Cai Y., Jaffé R., Alli A., Jones R.D.; **Determination of organomercury compounds in aqueous samples by capillary gas chromatography-atomic fluorescence spectrometry following solid-phase extraction**; *Analytica Chimica Acta*; 334, 251-259, 1996.

[62] - Gomez M.M., McLeod C.W.; **Trace enrichment and determination of gold by flow injection inductively coupled plasma spectrometry. Part 1: Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*; 8, 461-465, 1993.

[63] - Yu M., Sun D., Huang R., Tian W., Shen W., Zhang H., Xu N.; **Determination of ultra-trace gold in natural water by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry after *in situ* enrichment with thiol cotton fiber**; *Analytica Chimica Acta*; 479, 225-231, 2003.

[64] - Popoola A.V.; **Comparative fastness assessment performance of cellulosic fibers dyed using natural colorants**; *Journal of Applied Polymer Science*; 77, 752-755, 2000.

[65] - Zanoni M.V.B., Carneiro P.A.; **O descarte dos corantes têxteis**; *Ciência Hoje*; 29(174), 61-64, 2001.

[66] - Choi H.M., Srinivasan M., Morris N.M.; **Single-step dyeing and finishing treatment of cotton with 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid**; *Journal of Applied Polymer Science*; 54, 2107-2118, 1994.

[67] - Sawada K., Ueda M.; **Adsorption behavior of direct dye on cotton in non-aqueous media**; *Dyes and Pigments*; 58, 37-40, 2003.

- [68] - Lewis D.M., McIlroy K.A.; **Modification of cotton with nicotinoyl thioglycollate to improve its dyeability**; *Dyes and Pigments*; 35, 69-86, 1997.
- [69] - Gorenssek M.; **Dye-fibre bond stabilities of some reactive dyes on cotton**; *Dyes and Pigments*; 40, 225-233, 1999.
- [70] - Broadbent P.J., Lewis D.M.; **Modification of cotton cellulose with sodium benzoylthioglycollate and its effect on dyeability with disperse dyes. Part 2: Application of sodium benzoylthioglycollate to cotton fabric**; *Dyes and Pigments*; 45, 35-41, 2000.
- [71] - Holme I.; **Recent developments in colorants for textile applications**; *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*; 85(B4), 243-332, 2002.
- [72] - Golob V., Tusek L.; **VIS absorption spectrophotometry of disperse dyes**; *Dyes and Pigments*; 40, 211-217, 1999.
- [73] - Daescu C., Hadaruga D.; **Substantivity of azoic coupling components "azotols"**; *Dyes and Pigments*; 40, 235-241, 1999.
- [74] - Sandell E.B., Onishi H.; **"Photometric Determination of Traces of Metals, Organic photometric reagents azo reagents"**; John Wiley & Sons, 4^a ed., vol. 3, 1978.
- [75] - Saraswati R.; **Simultaneous determination of transition and rare earth metal ions in Nd-Fe-B material by high performance ion chromatography using post-column chelation technique**; *Journal of Liquid Chromatography*; 16, 4095-4105, 1993.
- [76] - Engström E., Jönebring I., Karlberg B.; **Assessment of a screening method for metals in seawater based on the non-selective reagent 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR)**; *Analytica Chimica Acta*; 371, 227-234, 1998.
- [77] - Molina M.F., Bosque-Sendra J.M., Nechar M., El Bergmi R.; **Complexes of Zn(II) and Cd(II) with 4-(2-pyridylazo)resorcinol sorbed on Sephadex QAE: characterization and theoretical study**; *Analytica Chimica Acta*; 389, 281-290, 1999.
- [78] - Bobrowska-Grzesik E., Grossman A.M.; **Derivate spectrophotometry in the determination of metal ions with 4-(pyridyl-2-azo)resorcinol (PAR)**; *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*; 354, 498-502, 1996.
- [79] - Kolomiets L.L., Pilipenko L.A., Zhmud I.M., Panfilova I.P.; **Application of derivative spectrophotometry to the selective determination of nickel, cobalt, copper, and iron(III) with 4-(2-pyridylazo)resorcinol in binary mixtures**; *Journal of Analytical Chemistry*; 54, 28-30, 1999.

- [80] - Gómez E., Estela J.M., Cerdà V., Blanco M.; **Simultaneous spectrophotometric determination of metal ions with 4-(pyridyl-2-azo)resorcinol (PAR)**; *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*; 342, 318-321, 1992.
- [81] - Malcik N., Oktar O., Ozser M.E., Caglar P., Bushby L., Vaughan A., Kuswandi B., Narayanaswamy R.; **Immobilised reagents for optical heavy metal ions sensing**; *Sensors and Actuators B*; 53, 211-221, 1998.
- [82] - Argekar A.P., Shetty A.K.; **Extraction of lead(II) with Cyanex 302 and its spectrophotometric determination with PAR**; *Talanta*; 45, 909-915, 1998.
- [83] - Abas M.R.B., Takruni I.A., Abdullah Z., Tahir N.M.; **On-line preconcentration and determination of trace metals using a flow injection system coupled to ion chromatography**; *Talanta*; 58, 883-890, 2002.
- [84] - Ahrland S., Herman R.G.; **Spectrophotometric determination of manganese(II) and zinc(II) with 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR)**; *Analytical Chemistry*; 47, 2422-2426, 1975.
- [85] - Taljaard R.E., Van Staden J.F.; **Simultaneous determination of cobalt(II) and Ni(II) in water and soil samples with sequential injection analysis**; *Analytica Chimica Acta*; 366, 177-186, 1998.
- [86] - Oszwaldowski S., Okada T.; **Micellar electrokinetic chromatographic separation of Fe(II)/Fe(III) and Cu(I)/Cu(II) as 2-pyridylazo chelates**; *Microchemical Journal*; 62, 138-146, 1999.
- [87] - Timerbaev A.R., Semenova O.P., Jandik P., Bonn G.K.; **Metal ion capillary electrophoresis with direct UV detection. Effect of a charged surfactant on the migration behaviour of metal chelates**; *Journal of Chromatography A*; 671, 419-427, 1994.
- [88] - Ming X.Y., Wu Y.H., Schwedt G.; **HPLC analysis of V, Co, Fe, and Ni by 4-(2-pyridylazo)-resorcinol, PAR, and H₂O₂ and studies on complex properties influencing retention**; *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*; 342, 556-559, 1992.
- [89] - Tsai S.J.J., Hsu S.J.; **Speciation of vanadium(V) and vanadium(IV) with 4-(2-pyridylazo)resorcinol by using high-performance liquid chromatography with spectrophotometric detection**; *Analyst*; 119, 403-407, 1994.
- [90] - Al-Shawi A.W., Dahl R.; **The determination of cadmium and six other heavy metals in nitrate/phosphate fertilizer solution by ion chromatography**; *Analytica Chimica Acta*; 391, 35-42, 1999.
- [91] - Martín-Esteban A., Garcinuño R.M., Angelino S., Fernández P., Cámara C.; **Determination of trace metals in waters and compost by on-line precipitation**

coupled to flame atomic absorption spectrophotometry or ion chromatography; *Talanta*; 48, 959-966, 1999.

[92] - Schnell S., Ratering S., Jansen K.H.; Simultaneous determination of iron(III), iron(II), and manganese(II) in environmental samples by ion chromatography; *Environmental Science & Technology*; 32, 1530-1537, 1998.

[93] - O'Connell M.P., Treacy J., Merly C., Smith C.M.M., Glennon J.D.; Selective preconcentration and ion chromatography of trace lead(II) in environmental samples using a porous graphitic carbon column; *Analytical Letters*; 32, 185-192, 1999.

[94] - Tsuyoshi A., Hoshino H., Yotsuyanagi T.; Retention selectivity between 4-(2-pyridylazo)resorcinol and its cobalt chelate in the solid phase extraction systems and its application to the on-line preconcentration for reversed phase HPLC; *Chemistry Letters*; 302-303, 2001.

[95] - Anderson A.M., Mitchell M.S., Mohan R.S.; Isolation of curcumin from turmeric; *Journal of Chemical Education*; 77, 359-360, 2000.

[96] - Martins M.C., "Obtenção e avaliação de curcumina a partir de rizomas secos de curcuma"; Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas - Brasil, Agosto, 1993.

[97] - Sirirugsa P.; Thai Zingiberaceae: species diversity and their uses; *Pure and Applied Chemistry*; 70, 2111, 1998.

[98] - Araújo C.A.C., Leon L.L.; Biological activities of *Curcuma longa* L; *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz*; 96, 723-728, 2001.

[99] - Soudamini K.K., Kuttan R.; Inhibition of chemical carcinogenesis by curcumin; *Journal of Ethnopharmacology*; 27, 227-233, 1989.

[100] - Janben A., Gole T.; Thin-layer chromatographic determination of curcumin (turmeric) in spices; *Chromatographia*; 18, 546-549, 1984.

[101] - Sugiyama Y., Kawakishi S, Osawa T.; Involvement of the β -diketone moiety in the antioxidative mechanism of tetrahydrocurcumin; *Biochemical Pharmacology*; 52, 519-525, 1996.

[102] - Krishnankutty K., Venugopalan P.; Metal chelates of curcuminoids; *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*; 28, 1313-1325, 1998.

[103] - Sarkar D., Sharma A., Talukder G.; Plant extracts as modulators of genotoxic effects; *The Botanical Review*; 62, 275-300, 1996.

- [104] - Aggarwal B.B., Kumar A., Bharti A.C.; **Anticancer potential of curcumin: preclinical and clinical studies**; *Anticancer Research*; 23, 363-398, 2003.
- [105] - Tonnesen H.H.; **"Phenolic Compounds In Food And Their Effects On Health I, Chemistry of curcumin and curcuminoids"**; 11, 143-153, 1992.
- [106] - Grinberg L.N., Shalev O., Tonnesen H.H., Rachmilewitz E.A.; **Studies on curcumin and curcuminoids. XXVI: Antioxidant effects of curcumin on the red blood cell membrane**; *International Journal of Pharmaceutics*; 132, 251-257, 1996.
- [107] - Sreejayan N., Rao M.N.A.; **Curcumin inhibits iron-dependent lipid peroxidation**; *International Journal of Pharmaceutics*; 100, 93-97, 1993.
- [108] - Ruby A.J., Kuttan G., Dinesh Babu K., Rajasekharan K.N., Kuttan R.; **Anti-tumour and antioxidant activity of natural curcuminoids**; *Cancer Letters*; 94, 79-83, 1995.
- [109] - Bong P.H.; **Spectral and photophysical behaviors of curcumin and curcuminoids**; *Bulletin of the Korean Chemical Society*; 21, 81-86, 2000.
- [110] - Sundaryono A., Nourmamode A., Gardrat C., Fritsch A., Castellan A.; **Synthesis and complexation properties of two new curcuminoid molecules bearing a diphenylmethane linkage**; *Journal of Molecular Structure*; 649, 177-190, 2003.
- [111] - Mazumder A., Neamati N., Sunder S., Schulz J., Pertz H., Eich E., Pommier Y.; **Curcumin analogs with altered potencies against HIV-1 integrase as probes for biochemical mechanisms of drug action**; *Journal of Medicinal Chemistry*; 40, 3057-3063, 1997.
- [112] - Barthelemy S., Vergnes L., Moynier M., Guyot D., Labidalle S., Bahraoui E.; **Curcumin and curcumin derivatives inhibit Tat-mediated transactivation of type 1 human immunodeficiency virus long terminal repeat**; *Research in Virology*; 149, 43-52, 1998.
- [113] - Ahsan H., Hadi S.M.; **Strand scission in DNA induced by curcumin in the presence of Cu(II)**; *Cancer Letters*; 124, 23-30, 1998.
- [114] - Chauhan D.P.; **Chemotherapeutic potential of curcumin for colorectal cancer**; *Current Pharmaceutical Design*; 8, 1695-1706, 2002.
- [115] - Borsari M., Ferrari E., Grandi R., Saladini M.; **Curcuminoids as potential new iron-chelating agents: spectroscopic, polarographic and potentiometric study on their Fe(III) complexing ability**; *Inorganica Chimica Acta*; 328, 61-68, 2002.
- [116] - Barclay L.R.C., Vinqvist M.R., Mukai K., Goto H., Hashimoto Y., Tokunaga A., Uno H.; **On the antioxidant mechanism of curcumin: Classical methods are needed**

to determine antioxidant mechanism and activity; *Organic Letters*; 2, 2841-2843, 2000.

[117] - Masuda T., Maekawa T., Hidaka K., Bando H., Takeda Y., Yamaguchi H.; **Chemical studies on antioxidant mechanism of curcumin: Analysis of oxidative coupling products from curcumin and linoleate**; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*; 49, 2539-2547, 2001.

[118] - Jovanovic S.V., Boone C.W., Steenken S., Trinoga M., Kaskey R.B.; **How curcumin works preferentially with water soluble antioxidants**; *Journal of the American Chemical Society*; 123, 3064-3068, 2001.

[119] - Frank N., Knauft J., Amelung F., Nair J., Wesch H., Bartsch H.; **No prevention of liver and kidney tumors in Long-Evans Cinnamon rats by dietary curcumin, but inhibition at other sites and of metastases**; *Mutation Research*; 523-524, 127-135, 2003.

[120] - Sreejayan N., Rao M.N.A., Priyadarsini K.I., Devasagayam T.P.A.; **Inhibition of radiation-induced lipid peroxidation by curcumin**; *International Journal of Pharmaceutics*; 151, 127-130, 1997.

[121] - Polasa K., Raghuram T.C., Krishna T.P., Krishnaswamy K.; **Effect of turmeric on urinary mutagens in smokers**; *Mutagenesis*; 7, 107-109, 1992.

[122] - John V.D., Kuttan G., Krishnankutty K.; **Anti-tumour studies of metal chelates of synthetic curcuminoids**; *Journal of Experimental & Clinical Cancer Research*; 21, 219-224, 2002.

[123] - Sakano K., Kawanishi S.; **Metal-mediated DNA damage induced by curcumin in the presence of human cytochrome P450 isozymes**; *Archives of Biochemistry and Biophysics*; 405, 223-230, 2002.

[124] - Tonnesen H.H.; **Solubility, chemical and photochemical stability of curcumin in surfactant solutions**; *Pharmazie*; 57, 820-824, 2002.

[125] - Ciszewski A.; **Catalytic oxidation of methanol on a glassy carbon electrode electrochemically modified by a conductive Ni^{II}-curcumin film**; *Electroanalysis*; 7, 1132-1135, 1995.

[126] - Tonnesen H.H., Smistad G., Agren T., Karlsen J.; **Studies on curcumin and curcuminoids. XXIII: Effects of curcumin on liposomal lipid peroxidation**; *International Journal of Pharmaceutics*; 90, 221-228, 1993.

[127] - López F.J., Giménez E., Hernández F.; **Analytical study on the determination of boron in environmental water samples**; *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*; 346, 984-987, 1993.

- [128] - Bachelier N., Verchere J.F.; **Formation of neutral complexes of boric acid with 1,3-diols in organic solvents and in aqueous solution**; *Polyhedron*; 14, 2009-2017, 1995.
- [129] - Began G., Sudharshan E., Udaya Sankar K., Appu Rao A.G.; **Interaction of curcumin with phosphatidylcholine: A spectrofluorometric study**; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*; 47, 4992-4997, 1999.
- [130] - Arrieta A.F., Haglund K.A., Mostad A.; **Conjugation and hydrogen bonding in a curcumin analogue**; *Acta Crystallographica*; C56, e594-e595, 2000.
- [131] - Sorenson J.R.J.; **Cu, Fe, Mn, and Zn chelates offer a medicinal chemistry approach to overcoming radiation injury**; *Current Medicinal Chemistry*; 9, 639-662, 2002.
- [132] - Tsalev D.L., Aprianov Z.K.; **"Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice"**; Vol.1, CRC Press, Inc.; 1984.
- [133] - Seiler H.G., Sigel H., Sigel A.; **"Handbook of Toxicity of Inorganic Compounds"**; Marcel Dekker, Inc.; 1998.
- [134] - Minear R.A., Keith L.H.; **"Water Analysis – Inorganic Species"**; Vol.1; Part 1; Academic Press, Inc; 1982.
- [135] - Leyden D.E.; **"Fundamentals of X-Ray Spectrometry as Applied to Energy-Dispersive Techniques"**; Tracor X-ray, Mountain View, California, 1984.
- [136] - Bertin E.P.; **"Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis"**; Plenum Publishing Corporation, New York, 1975.
- [137] - Penner-Hahn J.E.; **X-ray absorption spectroscopy in coordination chemistry**; *Coordination Chemistry Reviews*; 190-192, 1101-1123, 1999.
- [138] - Nagy L., Yamashita S., Yamaguchi T., Sipos P., Wakita H., Nomura M.; **The local structures of Cu(II) and Zn(II) complexes of hyaluronate**; *Journal of Inorganic Biochemistry*, 72, 49-55, 1998.
- [139] - Lamberti C., Spoto G., Scarano D., Pazé C., Salvalaggio M., Bordiga S., Zecchina A., Turnes Palomino G., D'Acapito F.; **Cu^I-Y and Cu^{II} zeolites: a XANES, EXAFS and visible-NIR study**; *Chemical Physics Letters*, 269, 500-508, 1997.
- [140] - Levy D., Artioli G., Gualtieri A., Quartieri S., Valle M.; **Chromium crystal chemistry mullite-spinel refractory ceramics**; *Materials Research Bulletin*, 34, 711-720, 1999.
- [141] - Fukumi K., Chayahara A., Kageyama H., Kadono K., Kitamura N., Mizoguchi H., Horino Y., Makihara M.; **XANES study on coordination geometry of implanted Cu⁺**

ions in silica glass: dependence on doses; *Journal of Non-Crystalline Solids*, 271, 171-175, 2000.

[142] - Engemann C., Hormes J., Longen A., Dötz K. H.; **An X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) study on organochromium complexes at the Cr K-edge**; *Chemical Physics*, 237, 471-481, 1998.

[143] - Smith B.W.; Parsons M.L.; **Preparation of standard solutions. Critically selected compounds**; *Journal of Chemical Education*, 50, 679-681, 1973.

[144] - Samek L., Injuk J., Van Espen P., Van Grieken R.; **Performance of a new compact EDXRF spectrometer for aerosol analysis**; *X-Ray Spectrometry*; 31, 84-86, 2002.

[145] - Baccan N.; de Andrade J.C.; Godinho O.E.S; Barone J.S.; **“Química Analítica Quantitativa Elementar”**; Editora Edgard Blucher, 1985.

[146] - Brushwood D.E., Perkins H.H.; **Determining the metal content of cotton**; *Textile Chemist and Colorist*; 26(3), 32-35, 1994.

[147] - Jasim F., Ali F.; **Measurements of some spectrophotometric parameters of curcumin in 12 polar and nonpolar organic solvents**; *Microchemical Journal*; 39, 156-159, 1989.

[148] - **Manual do AXIL-QXAS**, documento versão (1995-1996).

[149] - He F., Van Espen P.J.; **General approach for quantitative energy dispersive X-ray fluorescence analysis based on fundamental parameters**; *American Chemical Society*, 63, 2237-2244, 1991.

[150] - IUPAC; **Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis – II. Data interpretation**; *Spectrochimica Acta*; 33, 241-245, 1975.

[151] - Valcárcel M., Cárdenas S., Gallego M.; **Sample screening systems in analytical chemistry**; *Trends in Analytical Chemistry*, 18, 685-694, 1999.

[152] - Brenner I.B., Zander A.T.; **Axially and radially viewed inductively coupled plasmas – a critical review**; *Spectrochimica Acta Part B*; 55, 1195-1240, 2000.

[153] - Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C.; **“Identificação espectrométrica de compostos orgânicos”**; Ed. Guanabara, 85, 1994.

[154] - Waheed S., Ashraf C.M.; **Direct dyes and their related properties**; *Journal of the Chemical Society of Pakistan*; 20, 149-155, 1998.

[155] - Wang Y., Wang K.M., Shen G.L., Yu R.Q.; **A selective optical chemical sensor for o-nitrophenol based on fluorescence quenching of curcumin**; *Talanta*; 44, 1319-1327, 1997.

[156] - Cesareo R., Castellano A., Cuevas A.M.; **Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of thin and intermediate environmental samples**; *X-Ray Spectrometry*, 27, 257-264, 1998.

CAPÍTULO VII

Anexos

"Em nome do cientismo, comportamentos pragmáticos e raciocínios técnicos, que atropelam os esforços de entendimento abrangente da realidade, são impostos e premiados. Numa universidade de 'resultados', é assim escarmentada a vontade de ser um intelectual genuíno, empurrando-se mesmo os melhores espíritos para a pesquisa espasmódica, estatisticamente rentável. Essa tendência induzida tem efeitos caricatos, como a produção burocrática dessa ridícula espécie de 'pesquiseiros', fortes pelas verbas que manipulam, prestigiosos pelas relações que entretêm com o uso dessas verbas, e que ocupam assim a frente da cena, enquanto o saber verdadeiro praticamente não encontra canais de expressão."

Milton Santos

Em discurso numa aula inaugural para alunos de sua faculdade na Universidade de São Paulo, onde fez críticas a universidade que se deixa corromper pela urgência dos "resultados" e denúncias de uma certa "intelectualidade" que a tudo assiste calada, beneficiando-se desse processo.

7.ANEXOS

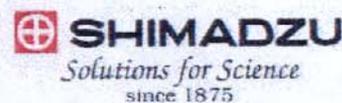
7.1 - Anexo 1

element	K α	K β 1	K β 2	L α 1	L β 1	L β 2	L γ 1	L α 2	L α 3	L β 3	L γ 2	L γ 3
1 H												
2 He												
3 Li												
4 Be												
5 B	0.183		0.192									
6 C	0.277		0.284									
7 N	0.392		0.400									
8 O	0.525		0.532									
9 F	0.677		0.687									
10 Ne	0.849		0.867									
11 Na	1.041	1.067	1.072									
12 Mg	1.254	1.296	1.303									
13 Al	1.487	1.553	1.560									
14 Si	1.740	1.829	1.840									
15 P	2.013	2.136	2.144									
16 S	2.308	2.464	2.471									
17 Cl	2.622	2.816	2.820									
18 Ar	2.957	3.191	3.203									
19 K	3.313	3.590	3.608									
20 Ca	3.691	4.013	4.038	0.341	0.345				0.353	0.349		
21 Sc	4.089	4.461	4.488	0.396	0.400							
22 Ti	4.509	4.932	4.966	0.452	0.458							
23 V	4.950	5.428	5.464	0.511	0.519							
24 Cr	5.412	5.947	5.989	0.573	0.583				0.742	0.693	0.599	
25 Mn	5.895	6.491	6.538	0.638	0.649							
26 Fe	6.400	7.058	7.111	0.705	0.718					0.721	0.708	
27 Co	6.925	7.650	7.710	0.776	0.791					0.794	0.779	
28 Ni	7.473	8.265	8.332	0.852	0.869					0.871	0.854	
29 Cu	8.042	8.906	8.981	0.930	0.950					0.953	0.933	
30 Zn	8.632	9.572	9.661	1.012	1.035				1.198	1.045	1.022	
31 Ga	9.243	10.265	10.368	1.098	1.125				1.303	1.145	1.117	
32 Ge	9.876	10.983	11.104	1.188	1.219				1.413	1.249	1.217	
33 As	10.532	11.727	11.865	1.282	1.317				1.529	1.359	1.324	
34 Se	11.209	12.496	12.655	1.379	1.419				1.653	1.475	1.434	
35 Br	11.909	13.292	13.471	1.481	1.526				1.782	1.599	1.553	
36 Kr	12.634	14.113	14.325	1.586	1.637				1.916	1.730	1.677	
37 Rb	13.376	14.961	15.204	1.694	1.752				2.064	1.866	1.807	
38 Sr	14.142	15.837	16.108	1.807	1.872				2.217	2.009	1.941	
39 Y	14.934	16.739	17.038	1.923	1.996				2.377	2.154	2.080	
40 Zr	15.748	17.669	18.000	2.042	2.125	2.219	2.303		2.541	2.305	2.222	
41 Nb	16.584	18.622	18.987	2.166	2.257	2.367	2.462		2.710	2.464	2.371	
42 Mo	17.446	19.609	20.004	2.293	2.395	2.518	2.624		2.881	2.627	2.524	
43 Tc	18.327	20.620	21.047	2.424	2.537				3.055	2.795	2.678	
44 Ru	19.237	21.657	22.120	2.559	2.683	2.836	2.965		3.233	2.966	2.838	
45 Rh	20.170	22.725	23.218	2.697	2.835	3.001	3.144		3.417	3.145	3.002	
46 Pd	21.125	23.820	24.349	2.839	2.990	3.172	3.329		3.608	3.330	3.173	
47 Ag	22.105	24.942	25.517	2.984	3.151	3.348	3.520		3.807	3.526	3.351	
48 Cd	23.110	26.097	26.715	3.134	3.317	3.528	3.717		4.019	3.728	3.538	
49 In	24.140	27.279	27.943	3.287	3.487	3.714	3.921		4.237	3.939	3.730	
50 Sn	25.195	28.489	29.194	3.444	3.663	3.905	4.131		4.465	4.157	3.929	
51 Sb	26.279	29.725	30.486	3.605	3.844	4.101	4.348		4.699	4.382	4.132	
52 Te	27.392	30.996	31.816	3.770	4.030	4.302	4.571		4.940	4.613	4.342	
53 I	28.515	32.296	33.169	3.938	4.221	4.508	4.801		5.192	4.854	4.598	
54 Xe	29.660	33.628	34.594	4.110					5.453	5.104	4.782	

Continuação anexo 1

element	K α	K β 1	K β 2	L α 1	L β 1	L β 2	L γ 1	L α 2	L α 3	L β 3	L γ 2	L γ 3
55 Cs	30.857	34.985	35.990	4.287	4.620	4.936	5.281	5.721	5.358	5.012		
56 Ba	32.071	36.381	37.458	4.466	4.828	5.157	5.531	5.996	5.623	5.247		
57 La	33.302	37.800	38.940	4.651	5.042	5.384	5.789	6.269	5.889	5.484	0.833	
58 Ce	34.575	39.261	40.452	4.840	5.262	5.613	6.052	6.548	6.161	5.724	0.883	
59 Pr	35.885	40.744	42.000	5.034	5.489	5.850	6.322	6.835	6.439	5.963	0.929	
60 Nd	37.188	42.272	43.580	5.231	5.722	6.090	6.602	7.130	6.724	6.210	0.978	
61 Pm	38.541	43.826	45.201	5.433	5.962	6.339	6.892	7.436	7.014	6.461		
62 Sm	39.918	45.416	46.858	5.638	6.205	6.587	7.178	7.748	7.314	6.718	1.081	
63 Eu	41.328	47.035	48.526	5.846	6.457	6.843	7.481	8.061	7.620	6.981	1.131	
64 Gd	42.768	48.698	50.237	6.058	6.714	7.103	7.786	8.386	7.932	7.243	1.185	
65 Tb	44.233	50.380	52.007	6.273	6.978	7.367	8.102	8.717	8.253	7.516	1.240	
66 Dy	45.734	52.116	53.790	6.495	7.248	7.636	8.419	9.055	8.583	7.790	1.293	
67 Ho	47.268	53.883	55.624	6.720	7.526	7.912	8.747	9.400	8.917	8.068	1.348	
68 Er	48.813	55.674	57.480	6.949	7.811	8.189	9.089	9.758	9.262	8.358	1.406	
69 Tm	50.421	57.507	59.380	7.180	8.102	8.489	9.426	10.121	9.617	8.650	1.462	
70 Yb	52.051	59.380	61.318	7.416	8.402	8.799	9.780	10.491	9.976	8.944	1.522	
71 Lu	53.696	61.288	63.290	7.656	8.709	9.049	10.144	10.874	10.345	9.249	1.581	
72 Hf	55.400	63.225	65.324	7.899	9.023	9.348	10.516	11.274	10.737	9.558	1.645	
73 Ta	57.110	65.221	67.420	8.146	9.343	9.652	10.896	11.682	11.133	9.877	1.710	
74 W	58.872	67.237	69.498	8.398	9.673	9.982	11.286	12.100	11.539	10.200	1.776	
75 Re	60.658	69.304	71.668	8.653	10.010	10.276	11.686	12.531	11.955	10.531	1.843	
76 Os	62.492	71.420	73.845	8.912	10.355	10.599	12.096	12.972	12.381	10.868	1.914	
77 Ir	64.341	73.582	76.111	9.175	10.709	10.921	12.512	13.424	12.820	11.212	1.980	
78 Pt	66.267	75.739	78.372	9.443	11.071	11.251	12.942	13.883	13.273	11.563	2.050	
79 Au	68.199	77.978	80.719	9.714	11.443	11.585	13.382	14.353	13.736	11.922	2.123	
80 Hg	70.167	80.249	83.100	9.989	11.823	11.924	13.830	14.843	14.215	12.267	2.195	
81 Tl	72.168	82.802	85.507	10.269	12.214	12.272	14.292	15.343	14.701	12.661	2.271	
82 Pb	74.243	84.921	87.995	10.552	12.614	12.623	14.765	15.855	15.205	13.041	2.346	
83 Bi	76.345	87.313	90.566	10.839	13.024	12.980	15.248	16.376	15.720	13.427	2.423	
84 Po	78.472	89.779		11.131	13.447	13.340	15.744					
85 At	80.614	92.319		11.427	13.876		16.252					
86 Rn	82.878	94.862		11.728	14.315		16.771					
87 Fr	85.096	97.473		12.032	14.771	14.450	17.304					
88 Ra	87.437	100.149		12.341	15.239	14.841	17.850					
89 Ac	89.779	102.807		12.653	15.714		18.409					
90 Th	92.182	105.609	109.624	12.969	16.203	15.825	18.984	20.463	19.683	16.299	2.996	
91 Pa	94.645	108.473		13.292	16.703	16.025	19.568	21.172	20.362	16.788	3.083	
92 U	97.167	111.297	115.658	13.616	17.220	16.428	20.167	21.771	20.947	17.165	3.171	
93 Np	99.427	113.748		13.945	17.750	16.841	20.785					
94 Pu												
95 Am												
96 Cm												
97 Bk												
98 Cf												
99 Es												
100 Fm												
101 Md												
102 No												
103 Lr												

<http://www.shimadzu.co.jp>



7.2 - Anexo 2



11355 ICP Multi Element Standard IV

Lot. No. OC030033

This product is intended for use as a reference material in atomic spectrometry. It has been produced from high purity salts, using gravimetric procedures. The concentration of the elements in this solution is analyzed by ICP-OES real-time internal standardization using NIST standard reference materials for calibration.

Composition and concentration:

Ag (Silver)	997 ± 10 mg/l
Al (Aluminium)	905 ± 10 mg/l
* B (Boron)	1930 ± 10 mg/l
Ba (Barium)	993 ± 10 mg/l
Bi (Bismuth)	981 ± 10 mg/l
Ca (Calcium)	995 ± 10 mg/l
Cd (Cadmium)	995 ± 10 mg/l
Co (Cobalt)	991 ± 10 mg/l
Cr (Chromium)	999 ± 10 mg/l
Cu (Copper)	994 ± 10 mg/l
Fe (Iron)	999 ± 10 mg/l
Ga (Gallium)	997 ± 10 mg/l
In (Indium)	995 ± 10 mg/l
K (Potassium)	981 ± 10 mg/l
Li (Lithium)	978 ± 10 mg/l
Mg (Magnesium)	993 ± 10 mg/l
Mn (Manganese)	992 ± 10 mg/l
Na (Sodium)	976 ± 10 mg/l
Ni (Nickel)	1000 ± 10 mg/l
Pb (Lead)	990 ± 10 mg/l
Sr (Strontium)	992 ± 10 mg/l
Tl (Thallium)	991 ± 10 mg/l
Zn (Zinc)	995 ± 10 mg/l

NIST Standard Reference Material

SRM 3101	Batch Code 690504
SRM 3101a	Batch Code 691704
SRM 3107	Batch Code 692308
SRM 3104a	Batch Code 702807
SRM 3106a	Batch Code 692701
SRM 3109a	Batch Code 691605
SRM 3108	Batch Code 691703
SRM 3113	Batch Code 692904
SRM 3113a	Batch Code 690105
SRM 3114	Batch Code 692803
SRM 3126a	Batch Code 692902
SRM 3119a	Batch Code 691702
SRM 3124a	Batch Code 692602
SRM 3141a	Batch Code 691902
SRM 3129a	Batch Code 690701
SRM 3137a	Batch Code 692903
SRM 3130	Batch Code 692606
SRM 3152a	Batch Code 692601
SRM 3136	Batch Code 691505
SRM 7128	Batch Code 692104
SRM 3153a	Batch Code 691402
SRM 3156	Batch Code 691302
SRM 3156a	Batch Code 691104

Matrix: Nitric acid 1 mol/l
 Package: 100 ml PTFE bottles

It is recommended to shake the solution thoroughly prior to use. Never pipet directly from the bottle. Prepare working solutions upon requirement by dilution with 1 molar nitric acid.

Minimum shelf life: August 10, 2003

Date of release: August 10, 2000

Untenecker
 Dr. Harald Untenecker
 Central Analytical Laboratory

MERCK

7.3 - Anexo 3



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material* 1640

Trace Elements in Natural Water

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in evaluating methods used in the determination of trace elements in fresh water. SRM 1640 is composed of natural fresh water collected from Clear Creek, CO, which has been filtered and stabilized with nitric acid at a concentration of 0.5 mol/L. A unit of SRM 1640 consists of approximately 250 mL of solution in a polyethylene bottle, which is sealed in an aluminized plastic bag.

Certified Values and Uncertainties: The certified values expressed as mass fractions and their expanded uncertainties are listed in Table 1 for 17 elements in SRM 1640. The certified values are equally weighted means of the results of two or more independent analytical methods or a single primary method. Each expanded uncertainty is based on a 95 % confidence interval for the mean, and includes an allowance for differences between the analytical methods used and an allowance for solution stability [1].

Reference Values and Uncertainties: The reference values expressed as mass fractions and their expanded uncertainties are provided in Table 2 for an additional ten elements. The reference values are means from a single method or, two or more equally weighted means of results of independent analytical methods for which there is insufficient information to meet NIST certification criteria. Each expanded uncertainty is based on a 95 % confidence interval for the mean and includes an allowance for differences between the analytical method used and an allowance for solution stability but may not include all sources of uncertainty [1].

Information Value: The upper limit information value for thallium, expressed as a mass fraction in Table 3, is an estimate based on the instrumental limit of detection and measurements from a single unit of SRM 1640.

The analytical methods used for the characterization of this SRM are given in Table 4. All values are reported as mass fractions [2].

NOTICE AND WARNINGS TO USERS

Expiration of Certification: This certification of this SRM lot is valid until 1 June 2004 within the measurement uncertainties specified, provided the SRM is handled and stored in accordance with the instructions given in this certificate (see Use). However, the certification will be nullified if the SRM is contaminated or modified.

Use: The SRM should be shaken before use because of potential water condensation. Samples should be analyzed at a room temperature of $22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. To prevent possible contamination of the SRM, pipets should not be inserted into the bottle. After use, the bottle should be recapped tightly and returned to the aluminized bag, which should be folded and sealed with sealing tape. This precaution will protect the SRM from possible environmental contamination and long-term evaporation.

The mass fractions given in Tables 1 and 2 are expressed as microgram per kilogram or milligram per kilogram. These values can be converted to mass concentrations with units of nanograms per cubic centimeter or micrograms per cubic centimeter respectively, by multiplying by the density. The density of SRM 1640 at $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ was measured to be $1.0015\text{ g/cm}^3 \pm 0.0005\text{ g/cm}^3$ (identical to grams per milliliter).

The technical and support aspects involved in the certification and issuance of this SRM were coordinated through the Standard Reference Materials Program by B. S. MacDonald.

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 23 January 1998*
2 October 1997 (original certificate date)

Thomas E. Gills, Chief
Standard Reference Materials Program

*Revision reports the addition of an information value for thallium.
SRM 1640

Page 1 of 4

Continuação anexo 3

Statistical analysis of the experimental data was performed by W.F. Guthrie of the NIST Statistical Engineering Division.

Recognizing contamination at the microgram per kilogram level can be a serious problem, labware should be scrupulously cleaned and only high purity reagents employed. Sampling and manipulations, such as evaporations, should be done in a clean environment, such as a Class-100 clean hood.

Coordination of the NIST technical measurements was under the direction of J.R. Moody of the NIST Analytical Chemistry Division.

The overall coordination of measurements performed by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory, Arvada, CO and by laboratories that participate in the Standard Reference Water Program was under the direction of K. Long.

Table 1. Certified Mass Fractions

Element	$\mu\text{g}/\text{kg}$	Element	$\mu\text{g}/\text{kg}$
Aluminium	52.0 ± 1.5	Iron	34.3 ± 1.6
Antimony	13.79 ± 0.42	Lead	27.89 ± 0.14
Arsenic	26.67 ± 0.41	Manganese	121.5 ± 1.1
Barium	148.0 ± 2.2	Molybdenum	46.75 ± 0.26
Beryllium	34.94 ± 0.41	Selenium	21.96 ± 0.51
Boron	301.1 ± 6.1	Silver	7.62 ± 0.25
Cadmium	22.79 ± 0.96	Strontium	124.2 ± 0.7
Chromium	38.6 ± 1.6	Vanadium	12.99 ± 0.37
Cobalt	20.28 ± 0.31		

Table 2. Reference Mass Fractions

Element	$\mu\text{g}/\text{kg}$	Element	mg/kg
Copper	85.2 ± 1.2	Calcium	7.045 ± 0.089
Lithium	50.7 ± 1.4	Magnesium	5.819 ± 0.056
Nickel	27.4 ± 0.8	Silicon	4.73 ± 0.12
Potassium	994 ± 27	Sodium	29.35 ± 0.31
Rubidium	2.00 ± 0.02		
Zinc	53.2 ± 1.1		

Table 3. Information Mass Fraction

Thallium	$< 0.1 \mu\text{g}/\text{kg}$
----------	-------------------------------

Source and Preparation of Material: A sample of about 3500 L of natural (fresh) water was obtained by the USGS at Clear Creek, CO. It was filtered through a $0.1 \mu\text{m}$ ultra filter and acidified with nitric acid. Analysis of the water by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS), before and after the stabilization process, showed that Arsenic, Beryllium, Cobalt, Selenium, and Zinc were decreased in concentration during the stabilization process. These elements were adjusted to their original concentration levels by the addition of salts of the decreased elements. The stabilized solution was then pumped through an ultra filter, past a UV light source (for sterilization purposes), and then to a bottling station. At the bottling station, the bottles were rinsed with the sample and then filled.

Continuação anexo 3

Table 4. Methods Used for the Analysis of SRM 1640

Elements	Methods
Aluminum	DCP, ETAAS, ICP-AES, ICPMS
Antimony	ETAAS, Hyd-AAS, ICP-AES, ICPMS
Arsenic	ETAAS, Hyd-AAS, ICP-AES, ICPMS
Barium	DCP, ETAAS, ICP-AES, ICPMS, ID-ICPMS
Beryllium	ETAAS, ICP-AES, ICPMS
Boron	COLOR, ICP-AES, ICPMS, ID-TIMS
Cadmium	ETAAS, FAAS, IC, ICP-AES, ICPMS, ID-ICPMS
Calcium	DCP, FAAS, ICP-AES, ICPMS
Chromium	ETAAS, FAAS, IC, ICP-AES, ICPMS
Cobalt	ETAAS, ICP-AES, ICPMS
Copper	ETAAS, FAAS, IC, ICP-AES, ICPMS, ID-ICPMS
Iron	ETAAS, FAAS, ICP-AES, ICPMS, ID-TIMS
Lead	ETAAS, FAAS, IC, ICP-AES, ICPMS, ID-ICPMS
Lithium	ETAAS, FAAS, ICP-AES, ICPMS
Magnesium	DCP, FAAS, ICP-AES, ICPMS
Manganese	DCP, ETAAS, FAAS, ICP-AES, ICPMS
Molybdenum	ETAAS, ICP-AES, ICPMS, ID-ICPMS
Nickel	ETAAS, FAAS, ICP-AES, ICPMS, ID-ICPMS
Potassium	ETAAS, FAAS, FES, ICP-AES, ICPMS
Rubidium	ID-TIMS
Selenium	EAAS, Hyd-AAS, ICP-AES, ICPMS
Silicon	COLOR, ICP-AES, ICPMS
Silver	ETAAS, FAAS, ICP-AES, ICPMS, ID-ICPMS
Sodium	DCP, FAAS, FES, ICP-AES, ICPMS
Strontium	DCP, ETAAS, ICP-AES, ICPMS, ID-ICPMS
Thallium	ICPMS
Vanadium	ETAAS, ICP-AES, ICPMS
Zinc	FAAS, IC, ICP-AES, ICPMS, ID-ICPMS

Methods given in bold indicate that a single NIST primary method was used for certification.

Methods

COLOR	Colorimetry
DCP	Direct current plasma atomic emission spectrometry
ETAAS	Heated graphite atomizer (electrothermal) atomic absorption spectrometry
FAAS	Flame atomic absorption spectrometry
FES	Flame emission spectrometry
Hyd-AAS	Hydride generation-atomic absorption spectrometry
IC	Ion chromatography
ICP-AES	Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry
ICPMS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
ID-ICPMS	Isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry
ID-TIMS	Isotope dilution-thermal ionization mass spectrometry

Continuação anexo 3

Contributing Laboratories and Analysts:

E.S. Beary, M.S. Epstein, K.E. Murphy, P.J. Paulsen, and G.C. Turk: NIST Analytical Chemistry Division

Water Resources Division and approximately 70 laboratories participating in the Standard Reference Water Program, under the direction of K. Long; U.S. Geological Survey, Arvada, CO

P. Taylor, L. Van Nevel, I. Lapijajs, A. Kynartren, A. Held, U. Örnemark, and P. De Bièvre: Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgium

M. Morita; Regional Environmental Division of the National Institute for Environmental Studies, Japan Environmental Agency, Tsukuba, Japan

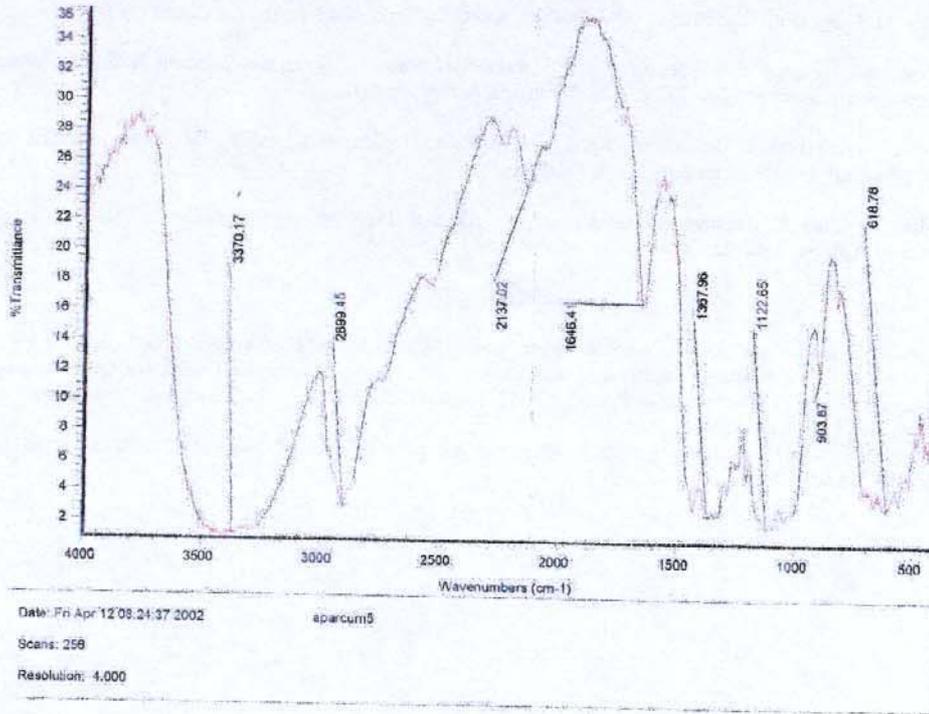
REFERENCES

- [1] *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, ISBN 92-67-10188-9, 1st Ed. ISO, Geneva, Switzerland, (1993); see also Taylor, B.N., and Kuyatt, C.E., "Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurements Results," NIST Technical Note 1297, U.S. Government Printing Office, Washington DC, (1994).
- [2] Taylor, B.N., "Guide for the Use of the International System of Units (SI)," NIST Special Publication 811, 1995 Ed., (April 1995).

It is the responsibility of users of this SRM to assure that the certificate in their possession is current. This can be accomplished by contacting the SRM Program at: Phone (301) 975-6776 (select "Certificates"), Fax (301) 926-4751, e-mail srminfo@nist.gov, or via the internet <http://ts.nist.gov/srm>.

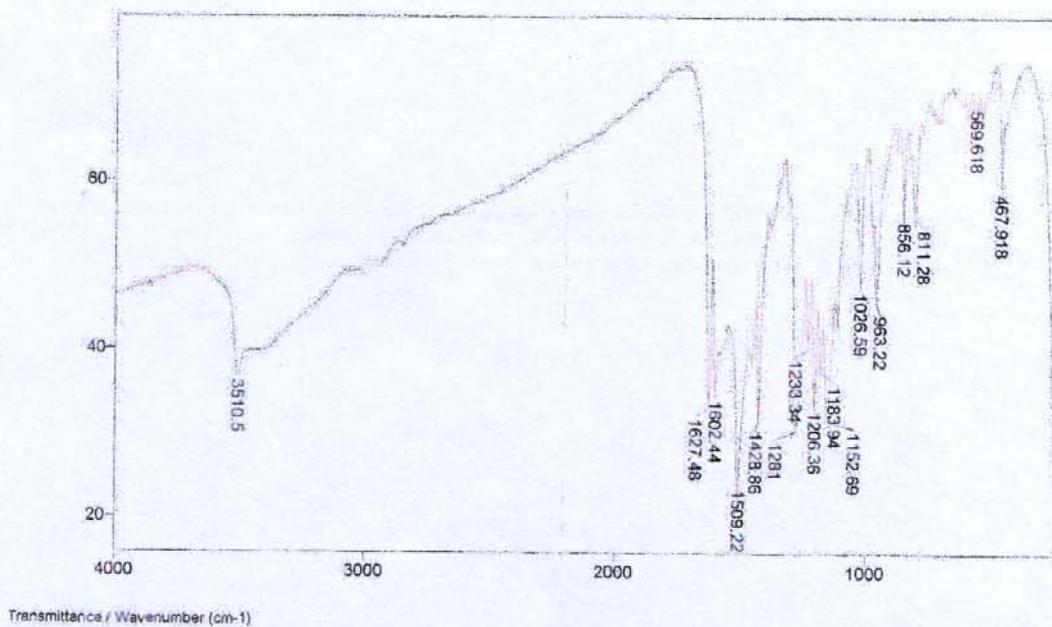
7.4 - Anexo 4

Amostra: Algodão+PAR+Cu



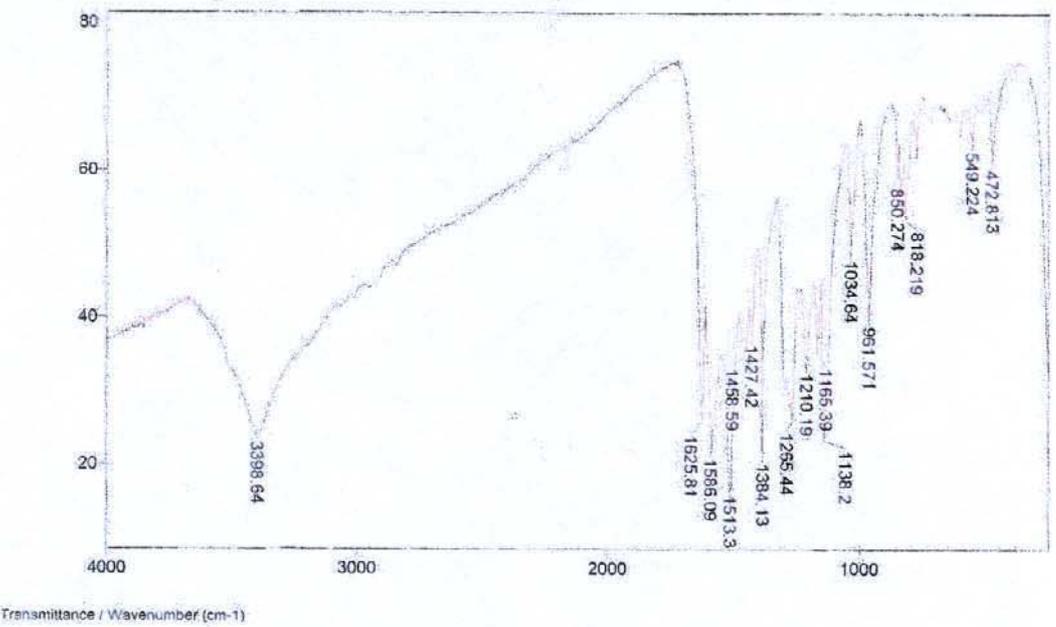
Amostra: CUR pura

File # 1.: CUR Mode = 2 (Mid-IR) 03/04/02 14.22
 Sample Description: Antenor - KBr
 Scans = 16 Res = 4 cm-1 21 scans/min Apod = Cosine



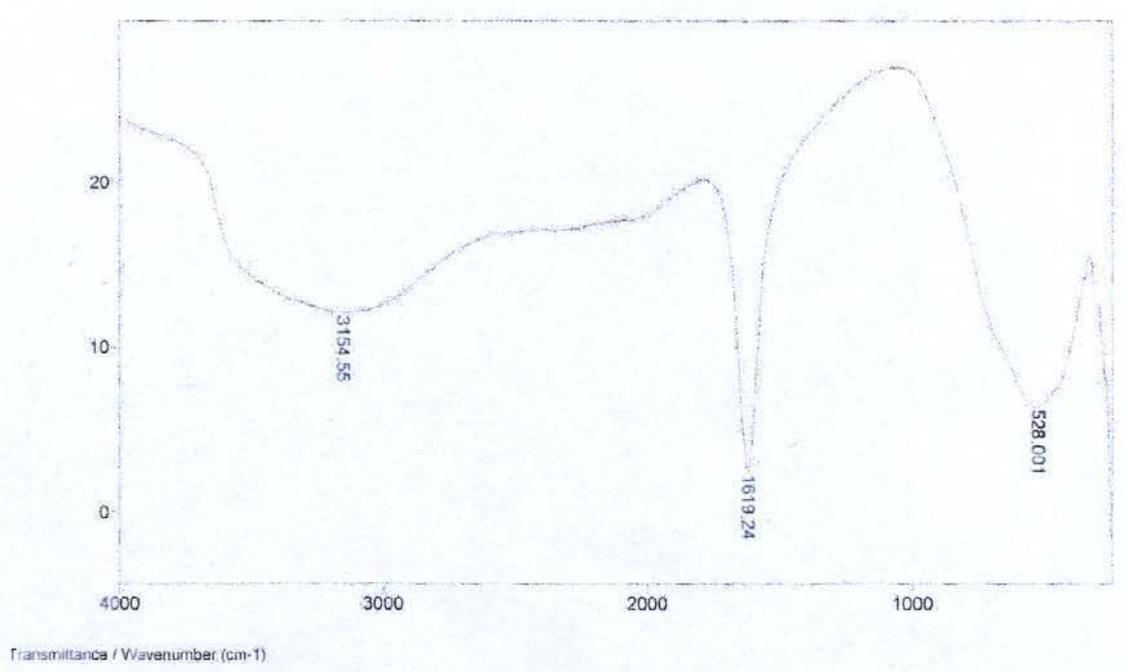
Amostra: CUR+Pb (Evaporação)

File # 1 : CURPB Mode = 2 (Mid-IR) 09/04/02 14:16
 Sample Description: Antenor KBr
 Scans = 16 Res = 4 cm-1 20 scans/min Apod = Cosine



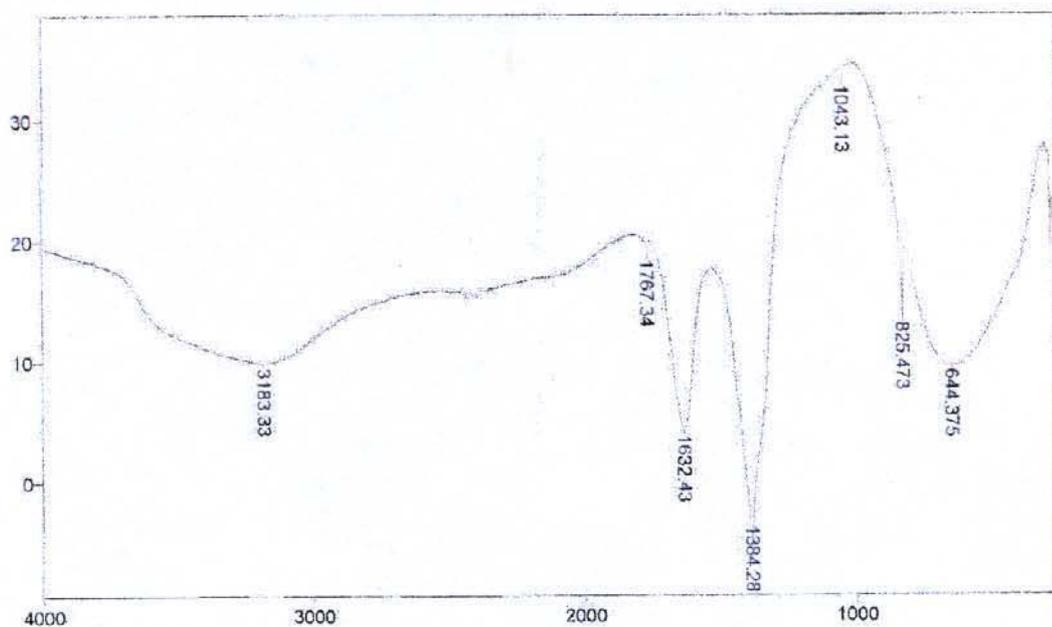
Amostra: CuCl₂·H₂O

File # 1 : CU Mode = 2 (Mid-IR) 04/04/02 10:03
 Sample Description: Antenor KBr
 Scans = 16 Res = 4 cm-1 20 scans/min Apod = Cosine



Amostra: Ni(NO₃)₂•6H₂O

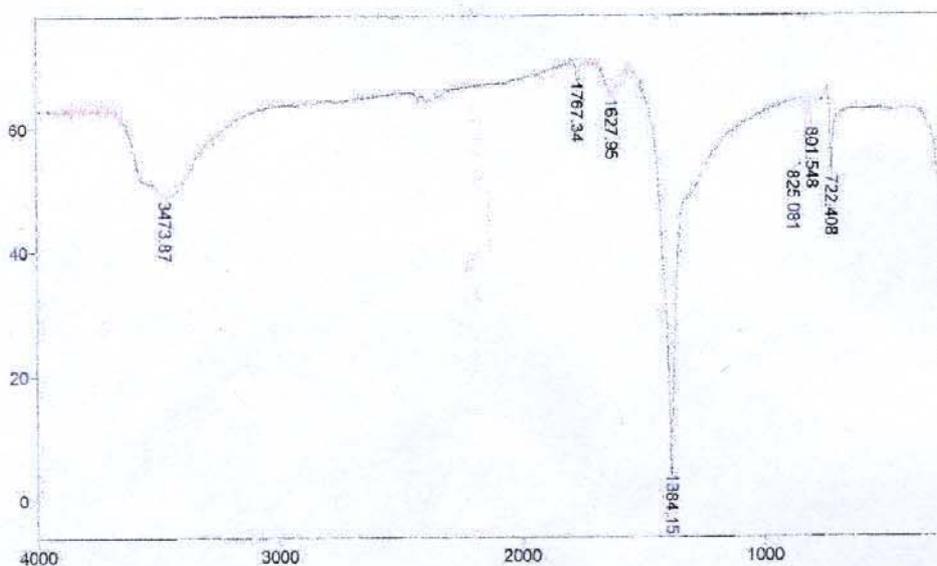
File # 1 : NI Mode = 2 (Mid-IR) 05/04/02 14:51
 Sample Description: Antenor KBr
 Scans = 16 Res = 4 cm-1 20 scans/min Apod = Cosine



Transmittance / Wavenumber (cm-1)

Amostra: Pb(NO₃)₂

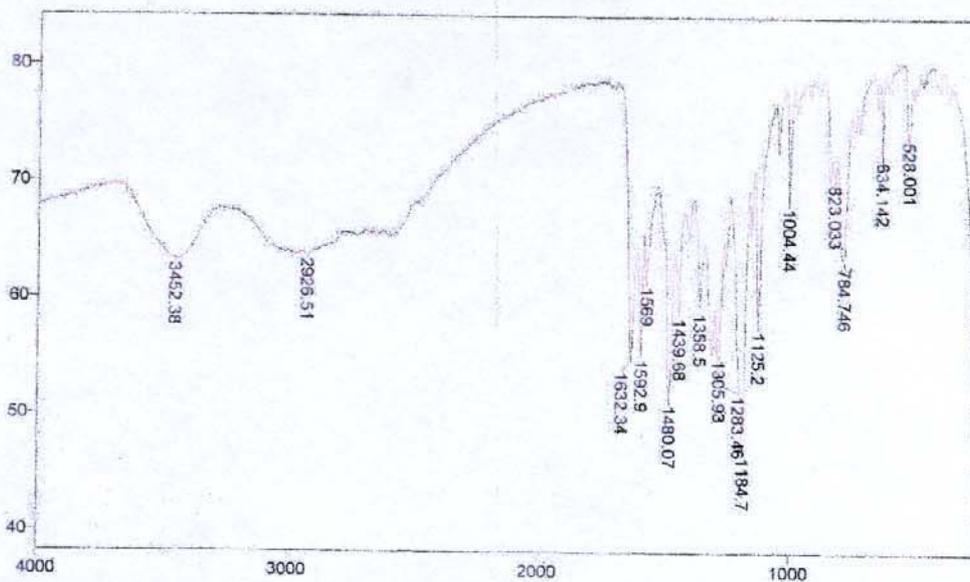
File # 1 : PB Mode = 2 (Mid-IR) 05/04/02 14:30
 Sample Description: Antenor KBr
 Scans = 16 Res = 4 cm-1 21 scans/min Apod = Cosine



Transmittance / Wavenumber (cm-1)

Amostra: PAR puro

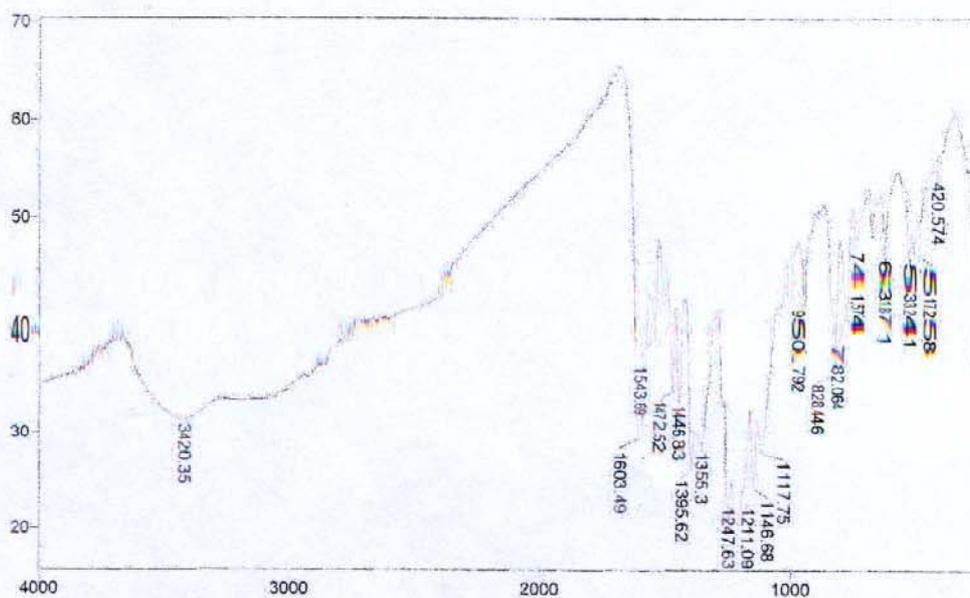
File # 1: PAR Mode = 2 (Mid-IR) 03/04/02 14.29
 Sample Description: Antenor KBr
 Scans = 16 Res = 4 cm-1 20 scans/min Apod = Cosine



Transmittance / Wavenumber (cm-1)

Amostra: PAR+Cu (Síntese)

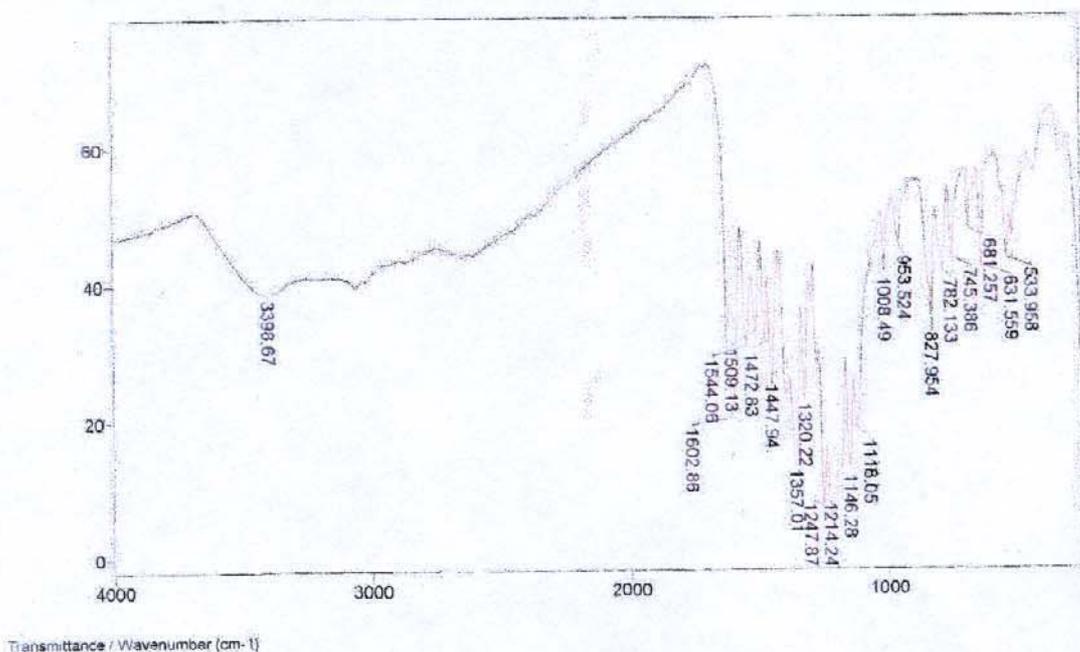
File # 1: CUPAR Mode = 2 (Mid-IR) 04/04/02 10.13
 Sample Description: Antenor KBr
 Scans = 16 Res = 4 cm-1 21 scans/min Apod = Cosine



Transmittance / Wavenumber (cm-1)

Amostra: PAR+Ni (Síntese)

File # 1: NIPAR Mode = 2 (Mid-IR) 05/04/02 15:02
 Sample Description: Antenor KBr
 Scans = 16 Res = 4 cm-1 21 scans/min Apod = Cosine



Amostra: PAR+Pb (Síntese)

File # 1: PBPAR Mode = 2 (Mid-IR) 05/04/02 14:20
 Sample Description: Antenor KBr
 Scans = 16 Res = 4 cm-1 20 scans/min Apod = Cosine

