

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**AValiação DAS PROPRIEDADES PRÉ-CONCENTRADORAS DE
METAIS DAS SÍLICAS MODIFICADAS PARA ANÁLISE POR
FLUORÊSCÊNCIA DE RAIOS-X**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

NOEMI NAGATA

Orientadora: Profa. Dra. MARIA IZABEL MARETTI SILVEIRA, BUENO
Co-orientador: Prof. Dr. LAURO TATSUO KUBOTA

Campinas - 1997

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	
Tít	Unicamp
N.º	131a
V.	Es.
COMBO BC/	32216
PROC.	281157
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	25/11/97
N.º CPD	

CM-00103059-9

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Nagata, Noemi
N131a Avaliação das propriedades pré-concentradoras de metais das sílicas modificadas para análise por fluorescência de raios-x / Noemi, Nagata. -- Campinas, [SP : s.n.], 1997.

Orientadora: Maria Izabel Maretti Silveira Bueno
Co-orientador: Lauro Tatsuo Kubota.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Fluorescência de raios-x. 2. Sílicas modificadas.
3. Pré-concentração. I. Bueno, Maria Izabel Maretti Silveira II. Kubota, Lauro Tatsuo. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Sandra, Ricardo e Tina

À vocês, que como eu

acreditam que AMIZADE não é:

Política, “conchavo” ou jogos de interesse;

Provaram que a distância e o tempo

não foram empecilhos para continuarmos nos querendo bem,

E me auxiliaram de alguma forma

para que eu completasse este trabalho:

*Meus agradecimentos especiais pela paciência, pelos conselhos,
pelo companheirismo que adentraram madrugadas e pelos
“raptos”. Todos eles, demonstrações sinceras de como realizar
pequenas ações para deixar feliz a quem gostamos.*

À Lucy, Iarinha e Chris

Pelos ombros e ouvidos amigos, acompanhados da feliz convivência dos últimos 6 anos.

*Aquele a quem desejo o maior bem do mundo, sendo que o único que posso lhe oferecer é
todo o meu AMOR e CARINHO:*

Patricio Guillermo Peralta Zamora

*"Cada vez que veo esos labios dando una sonrisa
esos ojos teniendo brillo al mirarme,
no puedo evitar quedarme maravillada
sin darle varias gracias a mi Dios
por tenerte colocado, em mi camino.*

*Por eso siempre ruego
a los piadosos ángeles
que siempre te pongam bajo su protección
Y ellos si que me han escuchado,
y alguien especial a ti te han enviado,
un protector de día y de noche que no descansa,
un protector que te quiere y que te abraza*

*Y yo solo puedo agradecerle a estos seres angelicales
por ponerte bajo su custodia espiritual,
y besar los pies de aquel que te protege
por no dejar que te vayas aun mas allá.*

*Y yo me encuentro observando atentamente
todavía esos suaves y dulces ojos
que compiten eternamente con tus labios,
los cuales son absorbedores y poderosos."*

*Muchas, muchas gracias,
por todo que has hecho por mi:
por las alegrías
por las tristezas, seguidas hasta hora por felizes reconciliaciones
por las correcciones de mi trabajo,
por todo incentivo, ayuda, amor y cariño.*

*Às minhas segundas mães: Bell, Nilda e Tia Maria
pela dedicação de verdadeiras mães para comigo.*

*Às famílias Goto e Ferreira,
por todo interesse
e amparo que me ofereceram.*

*E principalmente aos meus pais, Marelene e Roberto, meu pequeno irmão, Hiroaki,
que acreditaram, me apoiaram, me incentivaram e me amaram muito para que eu chegasse
até aqui. Meu muito Obrigada!*

*Espero que Deus esteja contente e satisfeito por nos ter unido em laços de família, durante
nossa breve passagem por esta vida.*

CURRICULUM VITAE

DADOS PESSOAIS

Noemi Nagata

Data de Nascimento: 09/07/72

Nacionalidade: Brasileira

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação:

Licenciatura em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 1994.

Bacharel em Química Tecnológica, Instituto de Química, UNICAMP, 1995.

PARTICIPAÇÃO EM SIMPÓSIOS, WORKSHOPS E CONGRESSOS

- ♦ VIII Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA-1995) - Belo Horizonte

Curso realizado: Estatística Aplicada ao Controle de Dados Analíticos

Trabalho (apresentação - poster): "Estudo Quimiométrico para Avaliação das Formas de Apresentação de Amostra Sólida em Fluorescência de Raios-X para Elementos Leves".

- ♦ VI Workshop Anual de Usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron LNLS - Campinas (16 e 17/11/96)

- ♦ 2º Mini-Simpósio de Novas Estratégias em Química e Biotecnologia de Materiais Renováveis
UNICAMP - Campinas (25 e 26/11/95)

- ♦ 19º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química
Poços de Caldas (27 a 30/05/96)

Trabalho (apresentação - poster e oral): "Avaliação das Condições de Pré-Concentração em Sílicas Gel Modificadas e Análise por Fluorescência de Raios-X de Cd, Hg e Pb por Quimiometria".

- ♦ I Reunião Nacional de Microbiologia Aplicada ao Meio Ambiente
UNICAMP - Campinas (29 a 31/08/96)

- ♦ XXXVI Congresso Brasileiro de Química
USP - São Paulo (1 a 5/09/96)

Trabalho (apresentação - poster): "Avaliação das Potencialidades da Polianilina como Adsorvente de Metais por Fluorescência de Raios-X".

Trabalho (apresentação - poster): "Utilização de Recursos Quimiométricos para a Resolução de Problemas Analíticos Clássicos. Determinação Espectrofotométrica de Misturas de Lantanídeos.

- ♦ Workshop Associado: Luz Síncrotron e Meio Ambiente
LNLS - Campinas (11 e 12/11/96)

- ♦ IX Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA-1997) - São Carlos

Trabalho (apresentação - poster): "Avaliação da Pré-Concentração de Hg^{2+} pela Sílica-Propil Imidazol para Análise por Fluorescência de Raios-X".

Trabalho (apresentação - poster): "Pré-Concentração de Cd^{2+} , Pb^{2+} E Hg^{2+} pela Sílica-Zircônio Fosfato e Análise por Fluorescência de Raios-X".

ARTIGOS

- ♦ Peralta-Zamora, P.; Cornejo-Ponce, L.; Nagata, N.; Poppi, R. J.; **Chemometric Alternatives for Resolution of Classical Analytical Problems. Spectrophotometric Determination of Lanthanide Mixtures**; *Talanta*; **44**; (1997); 1815-1822.
 - ♦ Peralta-Zamora, P.; Cornejo-Ponce, L.; Nagata, N.; Poppi, R. J.; **Alternativas Quimiométricas para Resolução de Problemas Analíticos Clássicos. Determinação Espectrofotométrica de Misturas de Zircônio e Háfio**.
Artigo aceito para publicação na revista Química Nova
-

- ◆ Nagata, N.; Bueno, M. I. M. S.; Kubota, L. T.; Peralta-Zamora, P.; **Pre-Concentration Properties of Modified Silica Gel For Metal Analysis in Water by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence.**

Artigo submetido para Analyst

- ◆ Nagata, N.; Kubota, L. T.; Bueno, M. I. M. S.; Peralta-Zamora, P.; **Adsorção de Cd(II), Pb(II) e Hg(II) em Sílica Quimicamente Modificada com Fosfato de Zircônio(IV).**

Artigo submetido para Journal of Colloids and Interface Science

- ◆ Peralta-Zamora, P.; Esposito, E.; Cornejo-Ponce, L.; Nagata, N.; Bueno, M.I.M.S.; Dúran, N.; **Determinação de Elementos Metálicos por Fluorescência de Raios-X após Pré-Concentração em *Phanerochaete chrysosporium*;** Proceeding da I Reunião Nacional de Microbiologia Aplicada ao Meio Ambiente; Vol. 01, IQ-UNICAMP; (1997); 267-272.

AGRADECIMENTOS

- ◆ À Prof^a Dr^a Maria Izabel Maretti Silveira Bueno pela orientação, dedicação, apoio, amor, carinho e amizade no decorrer de todo este trabalho.
 - ◆ Ao Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota, pela co-orientação repleta de valiosas sugestões, pelos ensinamentos profissionais e principalmente pela amizade.
 - ◆ À direção do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas condições fornecidas para a realização deste trabalho.
 - ◆ Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos concedida. À Fundação de Amparo e Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo financiamento do conserto das avarias do EDXRF no início deste trabalho.
 - ◆ Aos professores e funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, que direta ou indiretamente ajudaram no decorrer deste trabalho. Destaque especial à Adélia, Helena, Paulo e Billy pelas boas conversas e pelo auxílio de inquestionável importância para a concretização deste projeto.
 - ◆ Aos meus colegas de laboratório: Antenor, Bete, Cida, Cristiane, Eric, Fernando, Helena, Hermes, Jefferson, Lolô, Renato, Rosangela, Rose, Silvia, Simone, Vilarinho, pela agradável convivência diária.
 - ◆ À Betinha, ao Ronaldo, ao Alexandre, que sempre estiveram presentes nos momentos mais difíceis e felizes do decorrer desses dois anos de trabalho, meus sinceros agradecimentos.
 - ◆ À Sandrinha e ao Edgar, pela agradável companhia de final de dia dos últimos meses.
 - ◆ Aos meus companheiros de longa jornada: Akira, Chris, Déborah, Iarinha, Lucy, Lúcio, Patricia, Renato, Sara, Toshio e Walmir, pelas relações harmoniosas de todos estes anos.
-

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	i
ÍNDICE DE TABELAS.....	iv
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	3
I. INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	5
I.1. METAIS DE INTERESSE.....	6
I.1.1. Cádmio.....	6
I.1.2. Chumbo.....	7
I.1.3. Mercúrio.....	8
I.2. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DE ENERGIA DISPERSIVA (EDXRF)	9
1.2.1. Aspectos Instrumentais.....	11
I.3. METODOLOGIAS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO.....	16
I.3.1. Extração Líquido-Sólido.....	17
I.3.1.1. Sílicas Quimicamente Modificadas.....	17
II. OBJETIVOS.....	20
III. PARTE EXPERIMENTAL.....	21
III.1. REAGENTES UTILIZADOS.....	21
III.2. EQUIPAMENTOS.....	21

III.3. MATERIAL VOLUMÉTRICO.....	22
III.4. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES-PADRÃO.....	22
III.4.1. Soluções-Padrão dos Íons Metálicos de Interesse (2000 mg L ⁻¹)	22
III.4.2. Solução Coquetel-Estoque (100 mg L ⁻¹).....	23
III.5. PREPARAÇÃO DAS MATRIZES DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO.....	23
III.5.1. Modificação Química da Superfície da Sílica Gel com Fosfato de Zircônio.....	23
III.5.2. Modificação Química da Superfície da Sílica Gel com Propil Imidazol.....	25
III.6. CARACTERIZAÇÃO DAS SÍLICAS MODIFICADAS.....	25
III.6.1. SiZrP.....	25
III.6.2. Silm.....	27
III.7. METODOLOGIA DA PRÉ-CONCENTRAÇÃO.....	27
III.7.1. Adsorção de Metais Pesados em Sílicas Gel Modificadas...	27
III.7.2. Verificação da Adsorção como Função da Sílica Gel Modificada.....	28
III.8. ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE ADSORÇÃO.....	29
III.8.1. Estudo do efeito do pH na pré-concentração dos metais de interesse.....	29
III.8.2. Estudo do efeito do tempo na pré-concentração dos metais de interesse.....	29
III.8.3. Estudo do efeito do volume da fase aquosa na pré- concentração dos metais de interesse.....	29

III.8.4. Estudo do efeito da massa de adsorvente na pré-concentração dos íons metálicos de interesse.....	30
III.9. CURVAS ANALÍTICAS.....	30
III.10. ESTUDO MULTIVARIADO.....	32
 IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	 33
IV.1. MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO.....	33
IV.1.1. SiZrP.....	33
IV 1.2. Silm.....	35
IV.2. ESTUDOS PRELIMINARES.....	37
IV.3. ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE ADSORÇÃO.....	43
IV.4. CURVAS ANALÍTICAS.....	51
IV.5. ESTUDO MULTIVARIADO.....	63
 V. CONCLUSÃO.....	 73
 VI. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	 75
 VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: (A) Efeito fotoelétrico; (B) Emissão de Raios-X provenientes de transições eletrônica.....	10
Figura 2: Diagrama das transições e suas respectivas denominações.....	11
Figura 3: Representação do tubo de raios-X.....	12
Figura 4: Diagrama do detector de estado sólido Si(Li).....	15
Figura 5: Espectro de infra-vermelho obtido utilizando-se pastilha de sílica modificada com grupo propil imidazol.....	36
Figura 6: Espectros de fluorescência de raios-X obtidos após metodologia de pré-concentração em sílicas quimicamente modificadas, ($[M^{2+}] = 4 \text{ mg L}^{-1}$).....	39
(A) Espectro da SiZrP com Pb^{2+} e Cd^{2+} adsorvidos e Silm com Hg^{2+} adsorvido [voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA (Pb) e 0,07 mA (Hg), tempo de irradiação: 100s, filtro: fino 0,05 mm Rh].	
(B) Espectro da SiZrP com Cd^{2+} e Pb^{2+} adsorvidos e Silm com Hg^{2+} adsorvido [voltagem: 50 kV, corrente: 0,25 mA, tempo de irradiação: 100s, filtro: six 0,63mm Cu].	
Figura 7: Espectros de fluorescência de raios-X para sílicas modificadas.....	40
(A) Espectro da SiZrP sem adsorção dos metais de interesse e da SiZrP após adsorção com o coquetel trabalho ($[M^{2+}] = 4 \text{ mg L}^{-1}$).	
(B) Espectro da Silm sem adsorção dos metais de interesse e da Silm após adsorção com o coquetel trabalho ($[M^{2+}] = 4 \text{ mg L}^{-1}$).	

Figura 8: (A) Efeito do pH na pré-concentração de (▲)Cd ²⁺ e (■)Pb ²⁺ em sílica modificada com fosfato de zircônio. (B) Efeito do pH na pré-concentração de Hg ²⁺ em sílica modificada com propil imidazol, ([M ²⁺] = 4 mg L ⁻¹).....	44
Figura 9: (A) Efeito do volume na pré-concentração de (▲)Cd ²⁺ e (■)Pb ²⁺ em sílica modificada com fosfato de zircônio. (B) Efeito do volume na pré-concentração de Hg ²⁺ em sílica modificada com propil imidazol, (número de moles dos M ²⁺ = 1,2 mg).....	46
Figura 10: (A) Efeito do volume na pré-concentração de (▲)Cd ²⁺ e (■)Pb ²⁺ em sílica modificada com fosfato de zircônio. (B) Efeito do volume na pré-concentração de Hg ²⁺ em sílica modificada com propil imidazol, ([M ²⁺] = 4 mg L ⁻¹).....	48
Figura 11: (A) Efeito da massa de sílica modificada com fosfato de zircônio na pré-concentração de (▲)Cd ²⁺ e (■) Pb ²⁺ . (B) Efeito da massa de sílica modificada com propil imidazol na pré-concentração de Hg ²⁺ , ([M ²⁺] = 4 mg L ⁻¹ , 50 mL de fase aquosa).....	50
Figura 12: Curva do coeficiente de distribuição do chumbo obtidas para a sílica modificada fosfato de zircônio em função da concentração de equilíbrio, (pH 4,5; 50 mL de fase aquosa; 0,2 g de SiZrP).....	52
Figura 13: Curva analítica para metodologia de pré-concentração de chumbo em sílica modificada com fosfato de zircônio. (▲) fase sólida pré-concentrada e (■) solução aquosa sem pré-concentração.....	53

Figura 14: Curva do coeficiente de distribuição do cádmio obtidas para a sílica modificada fosfato de zircônio em função da concentração de equilíbrio. (pH 4,5; 50 mL de fase aquosa; 0,2 g de SiZrP).....	54
Figura 15: Curva analítica para metodologia de pré-concentração de cádmio em sílica modificada com fosfato de zircônio. (▲) fase sólida pré-concentrada e (■) solução aquosa sem pré-concentração.....	55
Figura 16: Curva analítica para metodologia de pré-concentração de mercúrio em sílica modificada com fosfato de zircônio. (▲) fase sólida pré-concentrada e (■) solução aquosa sem pré-concentração.....	57
Figura 17: Curva analítica para metodologia de pré-concentração de mercúrio em sílica modificada com propil imidazol. (▲) fase sólida pré-concentrada e (■) solução aquosa sem pré-concentração.....	59
Figura 18: Isoterma de adsorção de (●) Hg^{2+} , (▲) Cd^{2+} e (■) Pb^{2+} (pH 4,5; 50 mL de fase aquosa; 0,2 g de SiZrP).....	62
Figura 19: Diagrama do efeito de interação entre os fatores pH vs tipo de sílica modificada vs massa de adsorvente para a adsorção de Cd^{2+} ..	66
Figura 20: Diagrama do efeito de interação entre os fatores pH vs tipo de sílica modificada vs massa de adsorvente para a adsorção de Pb^{2+} ..	68
Figura 21: Diagrama do efeito de interação entre os fatores pH vs tipo de sílica modificada vs massa de adsorvente para a adsorção de Hg^{2+} ..	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros otimizados de voltagem e filtro para análise de cada um dos elementos.....	14
Tabela 2: Preparação dos padrões para quantificação de zircônio e fosfato.....	26
Tabela 3: Volumes estudados e suas respectivas concentrações.....	30
Tabela 4: Fatores e níveis estudados no planejamento fatorial.....	32
Tabela 5: Planejamento Fatorial completo (2^3).....	32
Tabela 6: Bandas na região de infra-vermelho observado para sílica modificada com grupos propil imidazol.....	37
Tabela 7: Dados de adsorção de Hg^{2+} e Pb^{2+} em sílica gel.....	41
Tabela 8: Influência do tempo na pré-concentração de Cd^{2+} e Pb^{2+} em SiZrP e Hg^{2+} em Silm.....	45
Tabela 9: Coeficientes de Distribuição de mercúrio em SiZrP.....	56
Tabela 10: Parâmetros da avaliação da metodologia analítica.....	58
Tabela 11: Parâmetros da avaliação da metodologia analítica para pré-concentração de mercúrio em Silm.....	60
Tabela 12: Análise por fluorescência de raios-X para cádmio em cada um dos 8 experimentos.....	63
Tabela 13: Estimativa dos efeitos para a pré-concentração de Cd^{2+}	65
Tabela 14: Análise por fluorescência de raios-X para chumbo em cada um dos 8 experimentos.	67
Tabela 15: Estimativa dos efeitos para a pré-concentração de Pb^{2+}	67

Tabela 16: Análise por fluorescência de raios-X para mercúrio em cada um dos 8 experimentos.	69
Tabela 17: Estimativa dos efeitos para a pré-concentração de Hg^{2+}	70

RESUMO

A extração líquido-sólido por batelada usando sílicas quimicamente modificadas foi estudada como um método de pré-concentração para metais pesados não-essenciais, tais como cádmio, chumbo e mercúrio, para subsequente análise por Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva (EDXRF). Sílicas modificadas com fosfato de zircônio (SiZrP - 0,27 mmol g⁻¹ de fosfato) e /ou propil imidazol (Silm - 0,29 mmol g⁻¹ de grupos imidazol) foram preparadas para utilização como sólido extrator. Os melhores parâmetros de adsorção foram obtidos usando 50 mL de fase aquosa a pH 4,5, tempo de adsorção de 15 minutos, e 0,2 g de adsorvente.

A sílica modificada com grupos propil imidazol mostrou alta seletividade para Hg²⁺ (já que ela não adsorve significativa quantidade de chumbo e cádmio), ampla faixa linear de trabalho (0,5 - 50 mg L⁻¹), um fator de pré-concentração de 107, sensibilidade de 11,73 cps/mg L⁻¹ e limite de detecção de 0,089 mg L⁻¹.

Para a SiZrP os fatores de pré-concentração obtidos para Cd²⁺, Pb²⁺ and Hg²⁺ foram 43, 47 e 43, respectivamente. As faixas lineares de trabalho foram 0,5 a 10 mg L⁻¹ para cádmio, 0,5 a 50 mg L⁻¹ para chumbo e 0,5 a 116 mg L⁻¹ para mercúrio. A sensibilidade dependeu da linha de emissão característica de cada elemento. Os limites de detecção foram 0,071 mg L⁻¹ para cádmio, 0,200 mg L⁻¹ para chumbo e 0,339 mg L⁻¹ para mercúrio. A partir dos coeficientes de distribuição, a afinidade da SiZrP para os íons metálicos estudados aumentam na ordem: Cd(II)<Pb(II)<Hg(II). Duas vezes mais chumbo foi adsorvido pela superfície da SiZrP (Nf = 10,0 mmol g⁻¹) em relação a cádmio (Nf = 5,0 mmol g⁻¹), e para o

mercúrio, a capacidade é maior, entretanto não foi observado um patamar de adsorção.

Um estudo por planejamento fatorial mostrou que as melhores condições dos parâmetros de pré-concentração e seletividade das sílicas modificadas são as mesmas observadas no estudo univariado. Contudo, o parâmetro tipo de sílica modificada mostrou interação significativa com o parâmetro massa de adsorvente. Valores otimizados foram obtidos usando menor massa de sílica modificada (SiZrP ou Silm), sugerindo uma alta capacidade de adsorção destes materiais

As estabilidades das sílicas modificadas foram excelentes, seguida da possibilidade de sua reutilização após regeneração em soluções ácidas, por até 10 vezes.

ABSTRACT

Batch-wise liquid-solid extraction using chemically modified silica was studied as a pre-concentration method for non-essential heavy-metals, such as cadmium, lead and mercury, for subsequent analysis by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF). Silicas modified with zirconium phosphate (SiZrP - 0.27 mmol g⁻¹ of phosphate) and/or propyl imidazol (Silm - 0.29 mmol g⁻¹ of imidazol groups) were prepared to be used as the solid extractor. The best adsorption parameters were obtained using 50 mL of aqueous phase at pH 4.5, an adsorption time of 15 minutes and 0.2 g of adsorbent.

The modified silica with propyl imidazol groups showed a high selectivity for Hg²⁺ (since it does not adsorb significant amount of lead and cadmium), wide linear response range (0.5 - 50 mg L⁻¹), a pre-concentration factor of 107, sensitivity of 11.73 cps/mg L⁻¹ and detection limit of 0.089 mg L⁻¹.

For SiZrP the pre-concentration factors obtained for Cd²⁺, Pb²⁺ and Hg²⁺ were 43, 47 and 43, respectively. The linear response ranges were 0.5 to 10 mg L⁻¹ for cadmium, 0.5 to 50 mg L⁻¹ for lead and 0.5 to 116 mg L⁻¹ for mercury. The sensitivity depended on the emission line characteristics of each element. The detection limits were 0.071 mg L⁻¹ for cadmium, 0.200 mg L⁻¹ for lead and 0.339 mg L⁻¹ for mercury. From the distribution coefficients the affinity of SiZrP for the metal ions studied increases in the order: Cd(II) < Pb(II) < Hg(II). Twice as much lead was adsorbed by the SiZrP surface (Nf = 10.0 mmol g⁻¹) in relation to cadmium (Nf = 5.0 mmol g⁻¹). For mercury, the capacity is greater although an adsorption plateau was not observed.

A factorial design showed that the best conditions of the pre-concentration parameters and selectivity of the modified silicas are the same as those observed in a univariate study. However, the modified silica type parameter showed a significant interaction with the mass of adsorbent parameter. Optimized values were obtained using smaller mass of modified silica (SiZrP or Silm), suggesting a high capacity of adsorption of these materials.

The stabilities of the modified silica were excellent, allowing their reuse after regeneration in an acid media for at least 10 times.

I. INTRODUÇÃO TEÓRICA

A Química Analítica é uma área que costuma centralizar a responsabilidade pelo desenvolvimento de novas metodologias analíticas, aplicáveis nos mais variados campos da pesquisa científica. Esta contínua procura pelo estabelecimento de metodologias seletivas, sensíveis, versáteis e econômicas, tem propiciado um significativo desenvolvimento da área, assim como tem sido fundamental para o progresso científico de muitas outras.

Uma das principais linhas de atuação da Química Analítica Aplicada tem sido a Química Ambiental, na qual participa do desenvolvimento de ferramentas necessárias para a realização do importante trabalho de monitoramento, controle e proteção do meio ambiente [1-3].

Dentre o grande número de espécies químicas de importância ambiental, cabe aos metais pesados um lugar de destaque, em função da sua ampla distribuição e do seu acentuado caráter tóxico. Estes elementos tóxicos (mercúrio, chumbo, cádmio, cromo, arsênio, selênio, e outros) são alvo de grande interesse, uma vez que apresentam danos ecotoxicológicos, derivados da tendência de se acumularem em órgãos vitais de homens e animais [4-6]. Exposições contínuas, mesmo em baixas doses, são preocupantes, uma vez que causam progressiva ação tóxica ao longo da vida do indivíduo, conforme o seu grau de acúmulo [7,8]. Mercúrio, chumbo e cádmio, provocam particular interesse pois além das características descritas acima, apresentam caráter não-essencial aos seres vivos [8].

I.1. METAIS DE INTERESSE

I.1.1. Cádmio

O cádmio está amplamente distribuído no meio ambiente em concentrações relativamente baixas, exceto em locais onde estão concentradas atividades antropogênicas. Concentrações de cádmio em águas naturais não poluídas são menores que $1 \mu\text{g L}^{-1}$ e na água do mar situa-se na faixa de $0,04 - 0,30 \mu\text{g L}^{-1}$ [7,9]. Na crosta terrestre, ele está geralmente distribuído em depósitos minerais na forma de sulfeto e óxido, sendo o maior contaminante quando associado com minérios de zinco [5].

As fontes primárias de contaminação de cádmio estão principalmente ligadas às operações de mineração, refino e fusão do material. Estes processos são eminentes nas indústrias que utilizam os compostos de cádmio diariamente na produção de acumuladores de prata-zinco, em baterias de níquel-cádmio, como revestimentos de metais (evitando oxidação), em borrachas e plásticos para melhorar suas propriedades em altas temperaturas, em pigmentos e tintas, em semicondutores para conversão de energia solar e em muitos outros processos industriais [10].

Outra importante rota de contaminação humana ocorre através do cigarro. Cada cigarro pode conter $1-2 \mu\text{g}$ de cádmio, sendo que a exposição por inalação é um modo altamente eficiente para entrada do elemento tóxico no corpo humano. Órgãos como rins, fígado, pulmão e pâncreas tendem a acumulá-lo [9], e são os mais afetados por disfunções e danos, bem como recentes evidências de câncer [5].

I.1.2. Chumbo

O chumbo é o elemento pesado mais abundante na natureza, sendo sua maior fonte natural o mineral galena, no qual o elemento encontra-se na forma de sulfeto. Devido às suas propriedades físicas, como maleabilidade, resistência à corrosão, bem como sua abundância, tem sido amplamente utilizado como matéria-prima nas indústrias [9].

As fontes de contaminação de chumbo no meio ambiente advêm dos processos de mineração, fusão, refino e manufaturamento (confeção de pilhas, pigmentos em tintas, produtos metálicos e revestimento de cabos), bem como a utilização de produtos contendo este elemento. Neste último caso, a grande fonte de emissão é, sem dúvida, o chumbo proveniente da combustão da gasolina, já que o mesmo é utilizado como aditivo neste tipo de combustível [11]. A concentração de chumbo no ar varia muito em diferentes partes do mundo, encontrando-se geralmente entre $0,3-1,1 \mu\text{g m}^{-3}$ nas áreas urbanas e $0,15-0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ nas áreas rurais [9].

Uma vez presente no meio ambiente, o chumbo pode ser transportado no ecossistema pelo ar, pela precipitação de produtos da atmosfera em solos e águas e incorporados por plantas e animais (contaminando sucessivamente a cadeia alimentar). Sendo assim, as duas principais rotas de exposição humana ao chumbo advêm da atmosfera e da alimentação, cuja intensidade e duração podem provocar problemas neurológicos, renais, imunológicos, reprodutivos e cancerígenos [9].

I.1.3. Mercúrio

Todos os minérios de mercúrio conhecidos apresentam baixa quantidade de mercúrio já que, em sua maioria, estão restritamente localizados na crosta terrestre, em uma profundidade mínima de 800 m [11]. Sendo assim, as principais formas de emissão natural de mercúrio são as erupções vulcânicas e a volatilização ou solubilização de rochas, solos e sedimentos [9].

A concentração média deste elemento tóxico em águas não contaminadas varia de 5,0 – 10 ng L⁻¹, podendo ser menor em oceanos abertos com cerca de 3,0 ng L⁻¹ [9]. Sendo assim, são as atividades antropogênicas como o garimpo do ouro [12,13] e a manufatura do mercúrio, as responsáveis pela contaminação do meio ambiente. Os principais usos do mercúrio na indústria estão relacionados com a produção de baterias secas, com o controle de instrumentos industriais, com a produção de cloro-alkali, em tintas anti-mofo, como catalisador, como fungicida, laboratórios em geral e farmacêuticos [9].

O mercúrio existe no meio ambiente em várias formas químicas e a interconversão entre estas formas controlam a mobilidade do mercúrio na natureza [6]. A sua toxicidade e de seus compostos depende predominantemente da sua solubilidade, o que determina a absorção e distribuição no organismo [11]. Além da forma metálica e de sais inorgânicos (os grupos menos tóxicos), o mercúrio é capaz de estabelecer ligações covalentes formando organomercúrios, compostos altamente tóxicos e bioacumuláveis em organismos [6].

O alvo primário do mercúrio elementar e alquilmercúrio de cadeias curtas no corpo humano é o sistema nervoso central. No entanto, órgãos como pulmão e rins também são extremamente vulneráveis à ação tóxica deste elemento [9].

I.2. ESPECTROMÉTRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DE ENERGIA DISPERSIVA (EDXRF)

Em função da comentada importância ambiental das espécies metálicas, muitos esforços têm sido dedicados ao estabelecimento de metodologias analíticas aplicáveis às suas determinações em diversos tipos de matrizes. Neste sentido, uma das maiores contribuições para a análise química destes elementos está relacionada com o desenvolvimento de procedimentos e técnicas instrumentais, as quais permitam a realização de análises cada vez mais sensíveis e seletivas, características vitais para a sua aplicação.

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva (EDXRF) é uma poderosa ferramenta analítica, que permite a determinação multielementar e simultânea de elementos com número atômico maior que 11 (sódio) [14].

Estas características, acompanhadas das vantagens de determinação não destrutiva da amostra, têm propiciado sua vasta aceitação em métodos aplicados de identificação e determinação elementar relacionados à metalurgia [15,16], geologia [17,18], análise clínica [19], e datação arqueológica [20]. Além disso, é uma das poucas técnicas que podem ser aplicadas diretamente a amostras sólidas em ampla variedade de formas (pó, filmes finos, materiais fundidos, etc) [21]. Recentemente, suas aplicações têm se estendido à análise de amostras ambientais, acompanhadas [22] ou não [23] por procedimentos de pré-concentração.

Trata-se de uma técnica espectroscópica de emissão atômica, cujo princípio pode ser descrito como a emissão de fótons de radiação-X característicos do

elemento. Estas emissões são resultado da ocupação de um elétron de maior energia potencial (localizado em camadas mais afastadas do núcleo), em vaga eletrônica de camadas mais internas, esta última provocada pela ejeção de seus elétrons para fora do átomo alvo, devido à excitação pela fonte do instrumento (Figura 1).

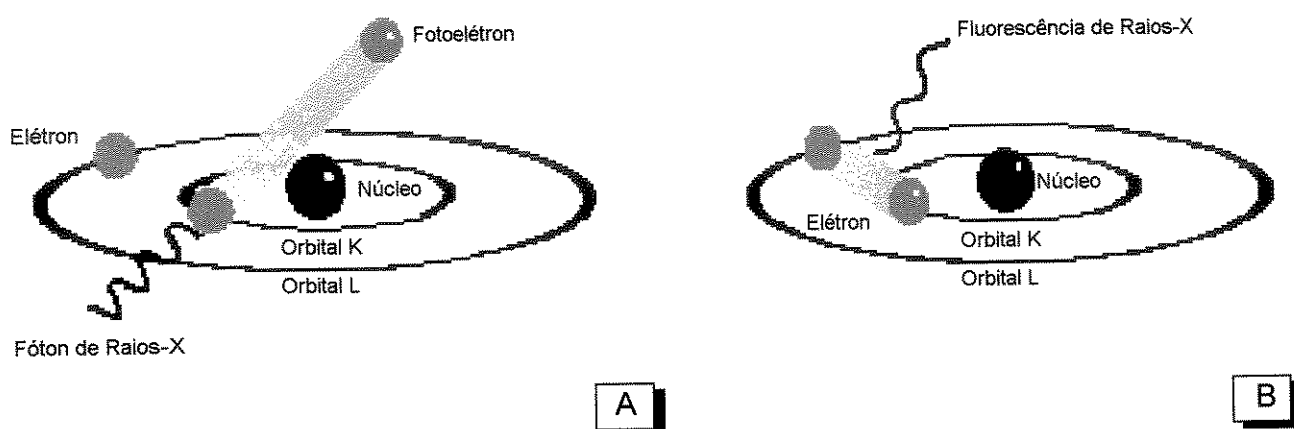


Figura 1: (A) Efeito Fotoelétrico; (B) Emissão de Raios-X provenientes de transições eletrônicas

Estas possíveis transições, responsáveis pelo reestabelecimento da estabilidade eletrônica do átomo, com suas respectivas denominações, estão representadas no diagrama a seguir (Figura 2). A técnica permite a identificação dos elementos presentes na amostra a partir do comprimento de onda da energia de emissão característica (análise qualitativa), e sua determinação quantitativa, a partir dos sinais de intensidade de raios-X obtidos quando a amostra é bombardeada com outra radiação similar [24].

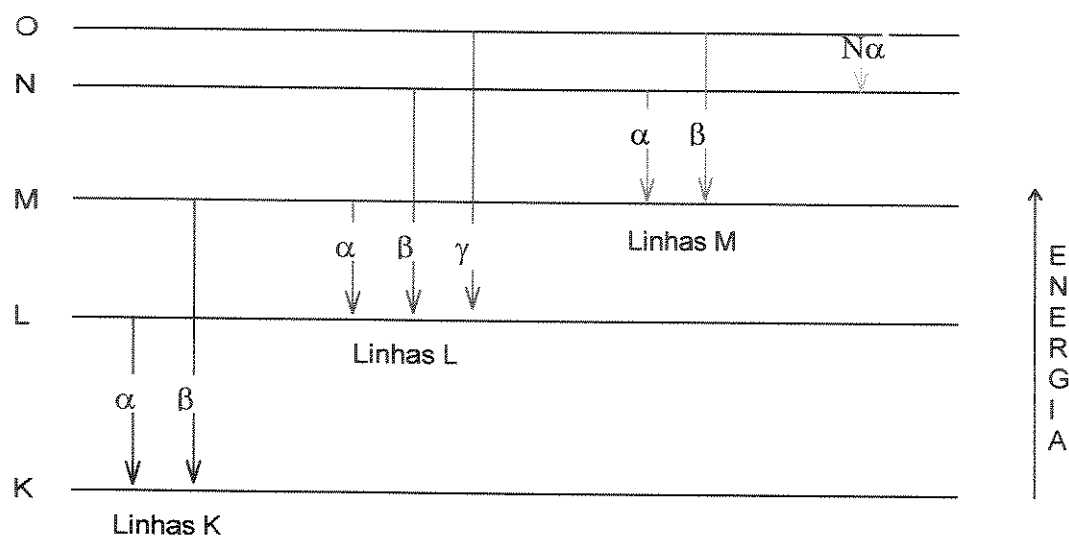


Figura 2: Diagrama das transições e suas respectivas denominações.

1.2.1. Aspectos Instrumentais

A fonte de excitação no Espectrômetro de Energia Dispersiva Spectrace 5000 é constituída por um tubo de raios-X com ânodo de ródio. De acordo com a sua representação esquemática (Figura 3), verifica-se que uma baixa voltagem é aplicada ao cátodo (filamento de tungstênio) provocando o seu aquecimento e consequente emissão térmica de elétrons. Uma combinação do potencial e corrente adequados (previamente estabelecidos pelo analista) são aplicados entre o cátodo e o ânodo (ródio), o que provoca aceleração dos elétrons em direção ao ânodo. A desaceleração decorrente do choque e interação desses elétrons com os elétrons do elemento alvo provocam o processo fotoelétrico no ródio, produzindo assim a emissão contínua de raios-X característicos. Já que o tubo é mantido sob alto vácuo, uma janela de berílio possibilita a passagem da radiação produzida [25].

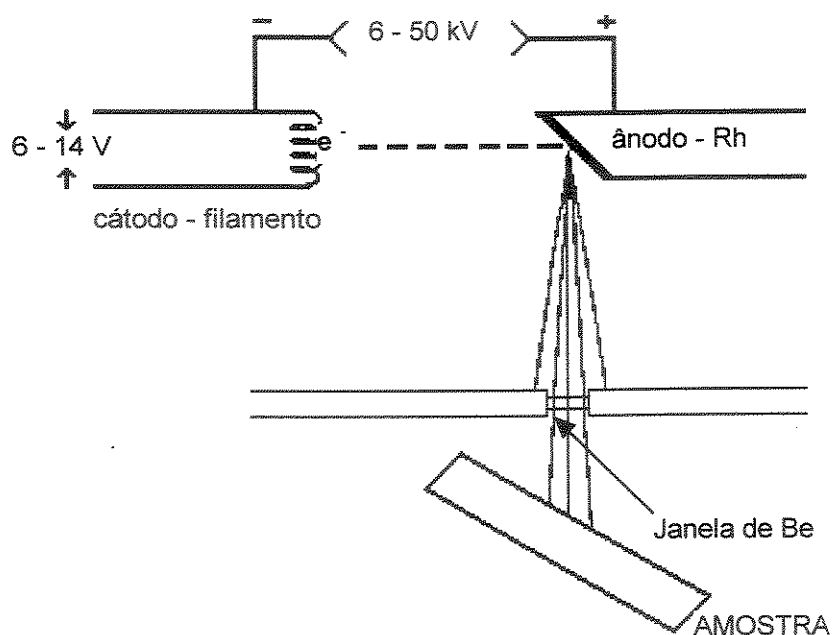


Figura 3: Representação do tubo de raios-X

Os espectrômetros comerciais como o utilizado neste trabalho são acompanhados de filtros denominados primários, colocados entre o tubo de raios-X (após janela de Be) e a amostra. Seu objetivo é filtrar a radiação primária proveniente do tubo de raios-X e, seletivamente, permitir a passagem das linhas características do elemento que compõe o ânodo [25].

Dentro deste contexto, a aquisição do espectro é obtida a partir do pré estabelecimento dos parâmetros descritos a seguir [26].

- ♦ **Voltagem no Tubo de Raios-X:** O estabelecimento de seu valor depende do filtro selecionado e portanto do elemento a ser analisado. A faixa disponível no equipamento varia de 6-50 kV.

- ◆ Corrente no Tubo de Raios-X: Pode ser estabelecida na faixa de 0-0,35 mA, após a Voltagem e o Filtro terem sido selecionados, e levando-se em consideração que o “dead time” (definida pela quantidade de tempo que o detector deve ficar processando o espectro, ou seja, por cerca de 50% do tempo, o detector deve acumular dados e os demais 50% processar os mesmos) deve se aproximar e não exceder em demasia os 50%.
- ◆ Filtro: Responsável pela otimização das condições de excitação para cada um dos elementos. Seu estabelecimento é recomendado em função da faixa de voltagem aplicada ao tubo e dos elementos a serem analisados (vide Tabela 1).
- ◆ Tempo de Irradiação: É o tempo em segundos que o sistema irá irradiar uma determinada amostra.
- ◆ Energia Máxima: Define o limite superior da escala de energia para a aquisição e apresentação do espectro de raios-X, podendo ser 10, 20 ou 40 keV.
- ◆ Atmosfera: Seu estabelecimento também é realizado em função dos elementos a serem analisados. O ar é a atmosfera mais frequentemente utilizada e o vácuo é necessário para a análise de elementos leves em amostras sólidas (ou seja, usualmente aqueles com número atômico inferior a 19).
- ◆ Tempo de pré-Aquecimento: Especifica o período de tempo em segundos (podendo variar de 0-600 s) para que o sistema estabilize entre uma irradiação e outra.

Tabela 1: Parâmetros otimizados de voltagem e filtro para análise de cada um dos elementos.

FILTRO	VOLTAGEM (kV)	ELEMENTOS OTIMIZADOS	OUTROS ELEMENTOS DETECTADOS
Nenhum	8 - 15	Na - S (K) Zn - Mo (L)	K - Fe (K) Tc - Ce (L)
Celulose	8 - 15	Cl - Sc (K) Tc - Cs (L)	Al - Zn (K) Zr - Gd (L)
Alumínio (0,127 mm Al)	10 - 20	Ti - Mn (K) Ba - Sm (L)	Cl - Br (K) Ag - Hf (L)
Fino (0,05 mm Rh)	20 - 30	Fe - Ge (K) Eu - Au (L)	K - Mo (K) Ba - U (L)
Cinco (0,127 mm Rh)	30 - 45	As - Mo (K) Hg - U (L)	Ti - Mo (K)
Seis (0,63 mm Cu)	45 - 50	Tc - La (K)	

Através da excitação da amostra, produzida pela radiação-X proveniente do tubo, ocorre a emissão de raios-X característicos de cada um dos elementos que compõem a mesma. Esta emissão é determinada e quantificada por um detector semi condutor de estado sólido de Si(Li), representado a seguir (Figura 4) [25].

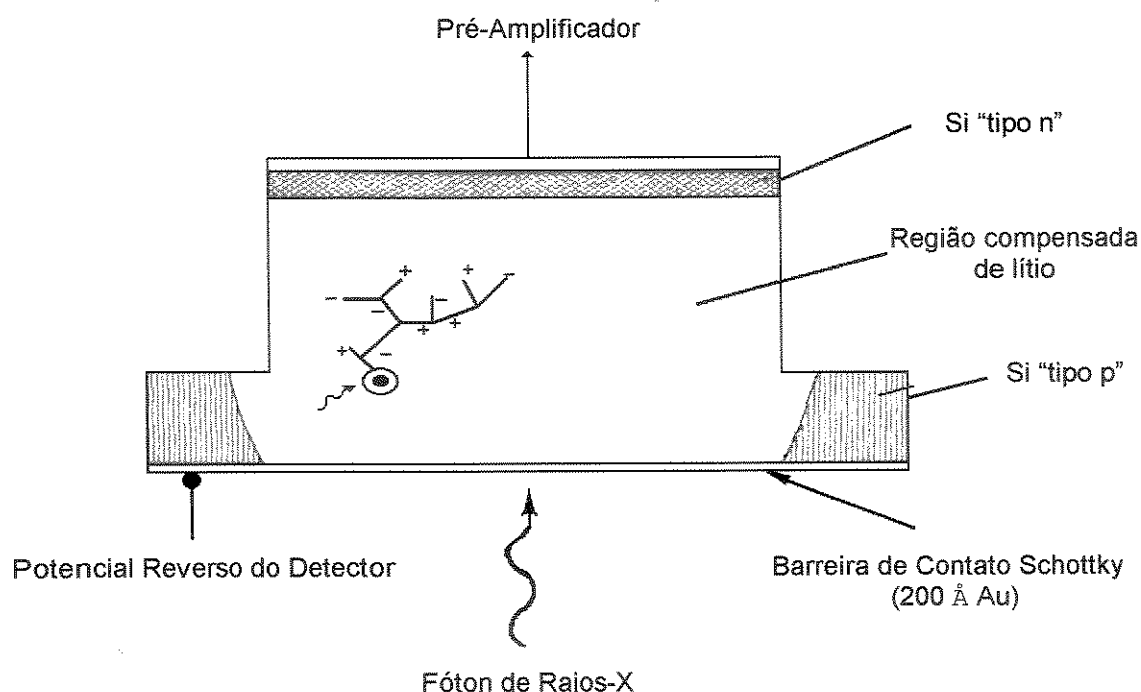


Figura 4: Diagrama do detector de estado sólido Si(Li).

De acordo com a Figura 4, quando um fóton de raios-X entra na região ativa do detector (zona intrínseca entre as regiões "tipo n" (eletrodo negativo) e "tipo p" (eletrodo positivo)), ocorre um processo de fotoionização com a criação de um par elétron-lacuna para cada 3,8 eV de energia do fóton. Os elétrons deslocam-se para a posição das lacunas na tentativa de neutralizar a "carga positiva" formada, e acabam migrando na direção do eletrodo positivo. As lacunas por sua vez migram para o eletrodo negativo. Este processo gera um pulso elétrico que pode ser posteriormente amplificado [27].

Em função da alta resolução espectral, decorrente principalmente deste tipo de detector, a técnica é pouco suscetível a interferências, motivo pelo qual pode ser utilizada com sucesso em determinações multielementares simultâneas [25].

Entretanto, a baixa sensibilidade relativa apresentada por esta técnica faz com que procedimentos de pré-concentração sejam necessários. Quando a determinação envolve elementos a níveis de traços (tipicamente em concentração de unidades ou décimos de mg L^{-1}) metodologias de pré-concentração baseadas em processo de coprecipitação [28], precipitação [29,30] e adsorção [31,22] têm sido atualmente as mais empregadas. O fato da técnica ser usada adequadamente com amostras sólidas faz com que a implementação de metodologias de pré-concentração, nesta fase, seja bastante conveniente para o estabelecimento de rotinas analíticas via EDXRF.

I.3. METODOLOGIAS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

Embora as técnicas instrumentais evoluam continuamente, melhorando aspectos básicos como sensibilidade e seletividade, a Química Analítica enfrenta em todo momento as grandes dificuldades que derivam de três fatores limitantes: i) a necessidade de determinar quantidades (dos elementos de interesse) cada vez menores, muitas vezes abaixo do limite de quantificação oferecido pelas técnicas disponíveis, ii) as grandes interferências que derivam do caráter complexo de grande parte das matrizes de interesse, e iii) a necessidade de diferenciar e quantificar espécies de um mesmo elemento (especiação). Desta maneira, é bastante frequente a utilização de metodologias analíticas precedidas por operações que visam pré-concentrar o elemento de interesse e, na medida do possível, separá-lo dos interferentes presentes na matriz [32].

Processos de separação, como a extração líquido-líquido [33,34] e a extração líquido-sólido [28,29,35,36], têm sido desenvolvidos com este intuito, vários dos

quais são utilizados com sucesso, desde o começo do século. No entanto, dentre as metodologias de pré-concentração, é a extração líquido-sólido que tem sido objeto de importante pesquisa, principalmente em função de várias técnicas analíticas instrumentais funcionarem adequadamente com amostras sólidas [32].

I.3.1. Extração Líquido-Sólido

O processo de separação ou extração líquido-sólido está baseado na transferência seletiva e diferenciada dos componentes de uma mistura, de uma fase líquida para uma fase sólida [11].

Uma das metodologias de extração líquido-sólido mais populares é aquela que envolve a utilização de resinas trocadoras de íons. No entanto, estes sorventes costumam apresentar falta de seletividade durante o processo de pré-concentração [31] e suscetibilidade à oxidação parcial pelo sorbato, o que pode provocar significativas mudanças na característica de sorção. Neste sentido, a utilização de um sorvente baseado em uma matriz inorgânica pode ser bastante vantajosa [37].

Sendo assim, as novas tendências nesta área estão representadas pela introdução de modificadores em suportes clássicos (ex. sílica gel [38,39,22], carvão ativado [40], celulose [41], alumina [42], resinas de troca iônica [31,43], etc.), visando a obtenção de novos materiais, mais seletivos e/ou mais versáteis.

I.3.1.1. Sílicas Quimicamente Modificadas

Tendo em vista as novas tendências do processo de extração líquido-sólido e as vantagens que podem ser conseguidas com a utilização de materiais

modificados, aprecia-se um grande interesse pelo desenvolvimento de novos materiais, que surgem pela modificação de suportes clássicos com características como versatilidade, baixo custo e propriedades bem definidas. Dentre os mais utilizados, pode-se citar a sílica gel, material que apresenta características bastante adequadas para este tipo de aplicação. Entre as mais importantes temos: porosidade, tamanho de partículas e de poros definidos, alta área superficial, estabilidade mecânica, química e térmica [44] e pequena tendência a intumescimento quando em contato com solventes [45]. Sua superfície de grupos silanóis, reage quimicamente com diversos tipos de espécies [44], o que permite a obtenção de sólidos com diferentes propriedades químicas de superfície, inclusive materiais altamente seletivos que estão sendo empregados nos mais variados processos de adsorção [46,47], imobilização [48,49], cromatografia [50], catálise [51], e outros processos [52,53].

As propriedades de adsorção dessas sílicas funcionalizadas têm despertado grande interesse para fins analíticos [54,55], uma vez que vários estudos demonstram que a maioria desses materiais apresentam grande capacidade de adsorção, e principalmente, seletividade. Esta última característica torna-se de grande importância para a realização de especiação [56]. Muitos trabalhos têm demonstrado que estes materiais modificados são capazes de adsorver íons metálicos, tais como arsênio, selênio, cádmio, chumbo e mercúrio, que são poluentes potenciais.

Tem sido dada maior ênfase às sílicas modificadas com grupos orgânicos, capazes de fornecer um grande número de materiais [57] para adsorção desses íons metálicos de solventes aquosos [58-60] e não aquosos [61-63]. No entanto, as

sílicas modificadas com grupos inorgânicos apresentam outras vantagens como: estabilidade, adsorção de cátions ou ânions dependendo do pH da solução [64] e alta seletividade [65], possibilitando a separação ou até mesmo a especiação [66,56].

Sendo a adsorção o principal processo verificado nos métodos de extração líquido-sólido envolvendo sílicas modificadas, parâmetros quantitativos como capacidades de troca e coeficientes de distribuição podem ser avaliados.

As capacidades de troca são normalmente calculadas através da determinação do N_f , que corresponde à capacidade máxima de adsorção do metal por grama de sílica. O cálculo deste parâmetro pode ser realizado por meio da Eq.[1] [45].

$$N_f = \frac{N_a - N_s}{w} \quad \text{Eq. [1]}$$

onde, N_a corresponde ao número de moles iniciais do íon metálico em solução, N_s ao número de moles do íon metálico restantes na solução em equilíbrio, e w à massa de sílica modificada.

A afinidade dos íons metálicos pela matriz de adsorção pode ser estimada através do cálculo dos coeficientes de distribuição, de acordo com a Eq. [2] [45].

$$D = \frac{N_f}{C} \quad \text{Eq. [2]}$$

Onde N_f corresponde à capacidade máxima de adsorção do metal por grama de sílica e C corresponde à concentração de equilíbrio do íon metálico na solução em contato com a fase sólida.

II. OBJETIVOS

O presente trabalho descreve a implementação de metodologias de pré-concentração para cádmio, chumbo e mercúrio, visando a sua posterior determinação por EDXRF. O projeto envolve a utilização de procedimentos de extração líquido-sólido, empregando-se sílicas quimicamente modificadas com fosfato de zircônio [45,67] e propil imidazol [68,55]. Estes materiais modificados, além de demonstrarem um comportamento adequado para a pré-concentração dos elementos de interesse, apresentam potencialidades na diferenciação das espécies elementares, sendo a última característica constatada para outros materiais modificados, na pré-concentração e separação de várias espécies [38,56].

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. REAGENTES UTILIZADOS

◆ Sílica gel

Sílica gel (Fluka) com granulometria na faixa de 70-230 mesh, diâmetro médio de poros de 60 Å e uma área superficial específica de $S_{\text{BET}} = 422 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ foi previamente ativada a 110 °C por aproximadamente 4 h.

◆ Xileno

Aproximadamente 1000 mL de xileno (CRQ) foram previamente tratados com sódio metálico por 12 h e posteriormente destilado.

◆ Todos os demais reagentes empregados no decorrer do procedimento experimental foram de grau analítico.

III.2. EQUIPAMENTOS

◆ Agitador Mecânico Fisatom (Modelo 753A)

◆ Balança Analítica Fisher-Scientific (Modelo A250)

◆ Potenciômetro digital PROCYON (Modelo PHD-10), equipado com eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado

◆ Analisador de Área Superficial Específica (S_{BET}) Micromeritics Instrument Corporation (Modelo FlowSorb 2300)

◆ Analisador Elementar Perkin-Elmer (Modelo 2400)

- ◆ Espectrômetro de Infra-Vermelho Perkin-Elmer (Modelo 1600 FTIR)
- ◆ Espectrofotômetro Hitachi (Modelo U-2000)
- ◆ Espectrômetro de Absorção Atômica AAS Perkin-Elmer (Modelo 5100)
- ◆ Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva SPECTRACE 5000

III.3. MATERIAL VOLUMÉTRICO

O preparo de soluções foi realizado utilizando-se balões volumétricos. Alíquotas foram recolhidas em pipetas volumétricas previamente calibradas.

Todos os materiais, volumétricos ou não, utilizados no procedimento experimental foram submetidos a lavagem convencional e posteriormente imersos em solução de HNO_3 10% (v/v), durante 24 h [69]. Após este tratamento, apenas uma lavagem com água desionizada foi realizada.

III.4. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES-PADRÃO

III.4.1. Soluções-Padrão dos Íons Metálicos de Interesse (2000 mg L^{-1})

- ◆ Solução de Cádmio (2003 mg L^{-1}): Foi preparada a partir de Cádmio metálico (Baker, 99,9%). Uma massa de 2,0034 g foi inicialmente tratada com 1,5 mL de HNO_3 65% (Vetec), com adição posterior de 5 mL de água desionizada. A mistura foi aquecida até que grande parte do material fosse solubilizado. A seguir, mais 6,5 mL de HNO_3 65% foram adicionados, mantendo-se o aquecimento até total dissolução do material. Finalmente, o volume foi completado a 1000 mL com água desionizada.

♦ Solução de Chumbo (2002 mg L^{-1}): Foi preparada a partir de Nitrato de Chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - Ecibra). Após seco em estufa à 100°C por 24 h, 3,2004 g do sal foram dissolvidos e levados a 1000 mL com solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ [70].

♦ Solução de Mercúrio (2008 mg L^{-1}): Foi preparada a partir de Nitrato de Mercúrio (II) ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Merck). Foram inicialmente solubilizados 3,4314 g do sal com HNO_3 $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ e, posteriormente, levados a 1000 mL com água desionizada [70]. A solução de mercúrio foi padronizada por titulação colorimétrica, utilizando-se difenilcarbazona como indicador, conforme método descrito por Basset e colaboradores [71], uma vez que $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ não é considerado padrão primário.

III.4.2. Solução Coquetel-Estoque (100 mg L^{-1})

Uma alíquota de 25,00 mL de cada Solução Padrão (Hg^{2+} , Pb^{2+} , e Cd^{2+} - previamente diluídas à cerca de 1000 mg L^{-1}) foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL e seu volume completado com água desionizada.

III.5. PREPARAÇÃO DAS MATRIZES DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

III.5.1. Modificação Química da Superfície da Sílica Gel com Fosfato de Zircônio (SiZrP)

A modificação da sílica com fosfato de zircônio foi realizada de acordo com procedimento descrito por Peixoto e colaboradores [72].

ETAPA I

Aproximadamente 80 g da sílica gel ativada foram adicionados a uma solução contendo cerca de 25 g de tetracloreto de zircônio(IV) anidro (ZrCl_4 - Fluka), dissolvidos em 400 mL de etanol anidro (Merck). A mistura foi refluxada por 8 h a temperatura de aproximadamente 80 °C, utilizando-se um sistema de agitação mecânica.

O sólido foi recolhido em funil de placa porosa por filtração a vácuo e lavado com água desionizada até remoção completa de íons cloreto da sílica modificada. Para tal caracterização, o filtrado foi testado com solução de nitrato de prata 0,1 mol L⁻¹ (AgNO_3 - Synth), até que não ocorresse mais precipitação de cloreto de prata (AgCl - precipitado branco).

O material retido (SiZr) após a lavagem foi recolhido e seco em estufa por cerca de 5 h a temperatura de aproximadamente 120 °C.

ETAPA II

Aproximadamente 40 g da sílica gel modificada com zircônio foi imersa em cerca de 400 mL de uma solução aquosa de ácido fosfórico 0,1 mol L⁻¹ (H_3PO_4 - CRQ). A mistura foi mantida apenas sob agitação mecânica, e o sólido foi lavado e filtrado, sendo finalmente levado a temperatura de aproximadamente 100 °C para secagem, por cerca de 5 h.

Esta etapa foi repetida mais uma vez com a outra metade da sílica gel modificada com zircônio.

III.5.2. Modificação Química da Superfície da Sílica Gel com Propil Imidazol (Silm)

A modificação da sílica com grupos propil imidazol foi realizada de acordo com procedimento descrito por Gushikem e Moreira [55].

Aproximadamente 40 g da sílica gel ativada foram adicionadas a uma solução contendo cerca de 7,0 mL de 3-cloropropiltrimetoxissilano, e 2,4 g (2,4152 g) de imidazol (Fluka) dissolvidos em 300 mL de xileno previamente tratado. O sistema foi mantido em refluxo por 8 h, com agitação mecânica a temperatura de 80 °C.

A sílica funcionalizada foi então filtrada, lavada com etanol anidro, mantida em ambiente com ausência de umidade e seca em linha de vácuo.

III.6. CARACTERIZAÇÃO DAS SÍLICAS MODIFICADAS

III.6.1. SiZrP

Foram realizadas análise de Área Superficial Específica e Fluorescência de Raios-X.

Para análise quantitativa por Fluorescência de Raios-X, foram preparados padrões com misturas de sílica gel, oxicloreto de zircônio hexahidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Fluka) e fosfato de sódio previamente seco a 100 °C (Na_2HPO_4 - Nuclear). Tomou-se a precaução quanto ao controle da granulometria dos reagentes. Para tal, todos os reagentes e amostras foram peneirados e somente os materiais com granulometria na faixa de 100-150 mesh foram utilizados.

Padrões na faixa de 0,30-4,50 g de zircônio / 100 g de amostra e 0,50-5,40 g de fosfato / 100 g de amostra foram então preparados por simples pesagem em

balança analítica, com posterior homogeneização. A Tabela 2, mostra a quantidade de cada reagente pesado.

Tabela 2: Preparação dos padrões para quantificação de zircônio e fosfato.

PADRÕES	massa de SiO_2	massa de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	massa de Na_2HPO_4
	(g)	(g)	(g)
P1	2,9506	0,0309	0,0221
P2	2,9107	0,0606	0,0303
P3	2,8710	0,0905	0,0406
P4	2,8322	0,1215	0,0503
P5	2,7918	0,1508	0,0601
P6	2,5814	0,3001	0,1206
P7	2,3416	0,4223	0,2410

Para a construção da curva de calibração e posterior quantificação de zircônio adsorvido na sílica, utilizaram-se condições otimizadas de irradiação para este elemento [26].

Voltagem no Tubo de Raios-X: 30 kV

Corrente no Tubo de Raios-X: 0,05 mA

Filtro: Five (0,127 mm de Rh)

Tempo de Irradiação: 100 s

Atmosfera: Ar

Tempo de pré-aquecimento: 5 s

No caso da determinação de fosfato presente na matriz, foram utilizadas condições de irradiação otimizadas para o elemento fósforo (P) [26].

Vtagem no Tubo de Raios-X: 10 kV

Corrente no Tubo de Raios-X: 0,05 mA

Filtro: Nenhum

Tempo de Irradiação: 100 s

Atmosfera: Vácuo

Tempo de pré-aquecimento: 5 s

III.6.2. Silm

Foram realizadas Análise Elementar (CHN), análise de Área Superficial Específica por técnica de multipontos e Espectroscopia de Infra-Vermelho em pastilha de sílica.

III.7.METODOLOGIA DA PRÉ-CONCENTRAÇÃO

III.7.1.Adsorção de Metais Pesados em Sílicas Gel Modificadas

A metodologia de pré-concentração em batelada foi otimizada de acordo com o procedimento descrito na seção III.8. requerendo 0,2 g da matriz de adsorção (SiZrP ou Silm) em sistema com 50,00 mL da solução de interesse e agitação magnética por 15 minutos.

Posteriormente, a sílica foi filtrada em papel de filtro (Whatman - 40 ashless), lavada com 5,0 mL de água desionizada, e seca em estufa a 90 °C. O material sólido foi analisado por Fluorescência de Raios-X. As seguintes condições de irradiação diferenciadas foram utilizadas [26]:

Cd → Voltagem no tubo de raio-X: 50 kV

Corrente no tubo de raio-X: 0,25 mA

Filtro: Six (0,63 mm de Cu)

Tempo de Irradiação: 100 s

Atmosfera: Ar

Tempo de pré-aquecimento: 5 s

Hg e Pb → Voltagem no tubo de raio-X: 30 kV

Corrente no tubo de raio-X: 0,02 mA (Pb) e 0,07 mA (Hg)

Filtro: Thin (0,05 mm de Rh)

Tempo de Irradiação: 100 s

Atmosfera: Ar

Tempo de pré-aquecimento: 5 s

III.7.2. Verificação da Adsorção como Função da Sílica Gel Modificada

O mesmo processo de adsorção em batelada foi realizado, utilizando-se apenas sílica gel sem modificação como matriz de adsorção (a mesma que serviu como ponto de partida para a modificação das sílicas zircônio/fosfato e propil imidazol).

III.8. ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE ADSORÇÃO

III.8.1. Estudo do efeito do pH na pré-concentração dos metais de interesse

Tal estudo foi realizado em duplicata utilizando-se 0,5 g de adsorvente e 50 mL da solução coquetel trabalho de 4 mg L^{-1} , variando-se o pH de 0 a 5, com incrementos de uma unidade de pH. Para tal ajuste, empregou-se soluções diluídas de HNO_3 e NH_4OH (Merck).

III.8.2. Estudo do efeito do tempo na pré-concentração dos metais de interesse

Este estudo foi realizado utilizando-se 0,5 g de adsorvente e 50 mL da solução coquetel trabalho de 4 mg L^{-1} a pH 3,0. Os tempos avaliados foram de 1, 2, 5, 10, 20, 25, 30 e 40 minutos.

III.8.3. Estudo do efeito do volume da fase aquosa na pré-concentração dos metais de interesse

Para este estudo em particular, duas variações de volume foram empregadas. Em ambas, o estudo foi realizado com tempo de pré-concentração de 15 minutos, utilizando-se 0,5 g de adsorvente e solução coquetel trabalho de 4 mg L^{-1} a pH 3,0.

No primeiro, foi empregada uma variação de volume que manteve constante o número de moles de cada um dos elementos metálicos na fase aquosa, correspondente a 1,2 mg.

Os volumes estudados foram os mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Volumes estudados e suas respectivas concentrações.

Volume (mL)	10	25	50	75	100	150	200	300
[M ²⁺] (mg L ⁻¹)	120	48	24	16	12	8	6	4

No segundo estudo, foi empregada uma variação de volume que mantém constante a concentração da solução a ser pré-concentrada, ou seja, 4 mg L⁻¹, nos mesmos volumes descritos na Tabela 3.

III.8.4. Estudo do efeito da massa de adsorvente na pré-concentração dos íons metálicos de interesse

Finalmente, realizou-se o estudo do efeito da massa de adsorventes, em duplicata, empregando-se 50 mL da solução coquetel trabalho de 4 mg L⁻¹ e 15 minutos de adsorção. A faixa estudada foi de 0,2000 g a 1,0000 g com incrementos de 0,2000 g.

III.9. CURVAS ANALÍTICAS

Elaboraram-se curvas analíticas para cada um dos três elementos de interesse, cádmio, chumbo e mercúrio. Para isto, 50,0 mL das soluções aquosas de Cd²⁺ (0,5 - 200 mg L⁻¹), Pb²⁺ (0,5 - 240 mg L⁻¹) e Hg²⁺ (0,5 - 116 mg L⁻¹) a pH 4,5 foram agitadas durante 15 minutos com 0,2 g da SiZrP. O mesmo procedimento foi adotado para obtenção da curva analítica para mercúrio utilizando-se 0,2 g de Silm. O sobrenadante das adsorções foram coletados. A análise de cádmio e chumbo foi realizada por espectrometria de absorção atômica.

Particularmente, o mercúrio foi determinado por metodologia colorimétrica [73]. Alíquotas contendo entre 0,2 - 2,4 mg L⁻¹ de mercúrio foram transferidas para balão volumétrico de 5,0 mL, adicionou-se 1,0 mL de solução de PAN em etanol 0,05% (m/v), completando-se o volume com solução de etanol 50% (v/v) a pH 11. A medida de absorção do complexo avermelhado formado, Hg-PAN, foi obtida em espectrofotômetro no comprimento de onda de 550 nm, utilizando-se celas de 1 cm de caminho óptico.

Além disso, curvas analíticas da fase líquida foram obtidas para as soluções descritas acima antes da pré-concentração. Para tal, as condições operacionais no Fluorescência de Raios-X foram:

Cd → Voltagem no tubo de raio-X: 47 kV

Corrente no tubo de raio-X: 0,25 mA

Filtro: Six (0,63 mm de Cu)

Tempo de Irradiação: 100 s

Atmosfera: Ar

Tempo de pré-aquecimento: 5 s

Hg e Pb → Voltagem no tubo de raio-X: 30 kV

Corrente no tubo de raio-X: 0,02 mA

Filtro: Thin (0,05 mm de Rh)

Tempo de Irradiação: 100 s

Atmosfera: Ar

Tempo de pré-aquecimento: 5 s

III.10. ESTUDO MULTIVARIADO

Para este estudo complementar, utilizou-se como variáveis presentes no sistema, o tempo de agitação de 15 minutos, o volume de fase aquosa de 50 mL e a concentração dos metais no coquetel de 10 mg L⁻¹. Os fatores e níveis estudados neste planejamento podem ser resumidamente demonstrados pela Tabela 4.

Tabela 4: Fatores e níveis estudados no planejamento fatorial

FATORES	NÍVEIS	
	-	+
Sílica Modificada	SiZrP	Silm
pH	3,0	4,5
massa adsorvente (g)	0,2000	0,5000

Os 8 experimentos (Tabela 5) foram realizados em duplicata, para estimar o erro padrão dos efeitos e avaliar a significância estatística dos efeitos principais e de interação.

Tabela 5: Planejamento Fatorial completo (2³)

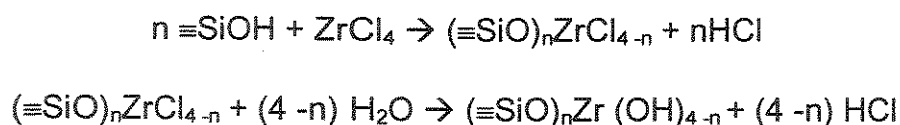
EXPERIMENTOS	pH	V (mL)	m (g)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

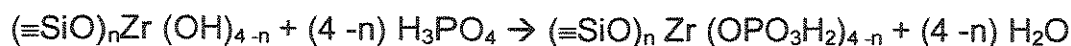
IV.1. MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

IV.1.1. SiZrP

A reação para modificação da superfície da sílica gel com tetracloreto de zircônio(IV) e sua posterior hidrólise podem ser representadas de maneira generalizada, da seguinte forma [72]:



A segunda etapa da reação advém da adição de solução de ácido fosfórico e a reação pode ser representada pela seguinte equação [72]:



A fase de caracterização da modificação química realizada foi realizada via determinação de zircônio e fosfato por espectrometria de fluorescência de raios-X.

Para isto, duas curvas analíticas foram utilizadas como método quantitativo de determinação destes dois elementos, cujos resultados estão expressos através das duas equações de reta apresentadas a seguir.

Curva Analítica para Zr: [Intensidade] = -111,25 + 1076,60[Zr] ($r = 0,9926$)

Curva Analítica para PO_4^{3-} : [Intensidade] = 47,59 + 104,29[PO_4^{3-}] ($r = 0,9958$)

A curva de calibração é linear em ambos os casos. No caso do zircônio, foi possível utilizar estes dados para quantificar as duas amostras de sílica modificada com fosfato de zircônio, sendo que após a *ETAPA II*, as concentrações obtidas foram de 2,82 % e 2,83 % de zircônio, respectivamente. Ou seja, transformando este valor em quantidade de moles de zircônio imobilizados sobre a sílica gel, tem-se $0,31 \text{ mmol g}^{-1}$.

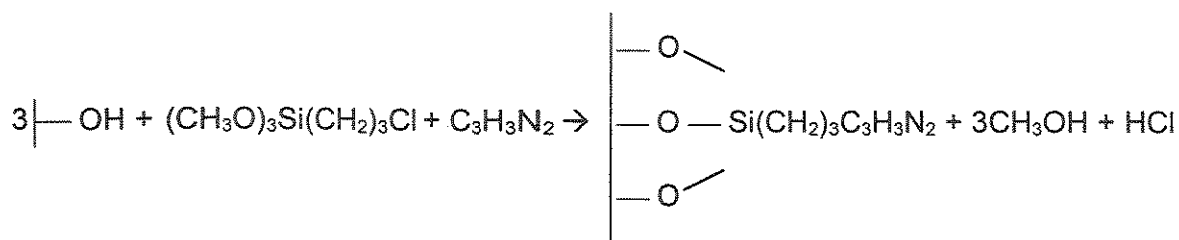
Para a quantificação de fosfato na superfície da sílica gel, o mesmo procedimento foi realizado, uma vez que a curva analítica para esta determinação apresentou-se linear. As duas amostras da modificação apresentaram então quantidades de 2,51 % e 2,57 % de fosfato respectivamente. A média foi utilizada para transformar este valor em quantidade de moles de fosfato disperso na sílica gel modificada com zircônio, que foi de $0,27 \text{ mmol g}^{-1}$. Tendo em vista que a reação entre a sílica zircônio e o grupo fosfato ocorre na proporção de 1:1, e em função dos resultados encontrados corresponderem a uma relação de 1:0,9, é possível afirmar que a reação se processa com boa eficiência. Provavelmente a pequena diferença entre os valores decorre da inacessibilidade de alguns grupos zircônio pelo grupo

fosfato.

Além da quantificação da modificação, uma análise da área superficial por método BET (Brunauer, Emmett, Teller) da sílica resultante foi realizada. Pelo resultado obtido, $S_{\text{BET}} = 427,85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pode-se observar que não houve variação significativa da área superficial após modificação (veja item III.1.), ao contrário do observado por Gushikem e colaboradores [38].

IV.1.2. Silm

Os grupos propil imidazol ligam-se na superfície da sílica de acordo com a seguinte reação [74]:



O grau de funcionalização foi determinado por análise elementar, tendo como resultado $0,29 \text{ mmol g}^{-1}$ de grupos imidazol, e a área específica, determinada por método BET, tendo como resultado $345 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ao contrário da sílica funcionalizada com fosfato de zircônio, pode-se perceber uma diminuição significativa na área superficial da sílica modificada com propil imidazol (veja item III.1.). Isto está relacionado com o processo de imobilização dos grupos organofuncionais na superfície sólida da sílica gel, o que pode provocar a coalescência de alguns poros

e a diminuição da área superficial da mesma [75]. Um outro fator de relevante destaque está relacionado com o tamanho dos poros. Como nem todos os poros apresentam mesmo tamanho, os menores, após organofuncionalização, podem ficar bloqueados, diminuindo assim a área superficial total.

Além disso, de acordo com os espectros na região de infra-vermelho é possível verificar que todas as bandas presentes são representativas do grupamento imidazol, responsável pela modificação química realizada na superfície da sílica gel. A Figura 5 apresenta o espectro na região de infra-vermelho obtido, e a Tabela 6, apresenta as atribuições das principais bandas [76,77].

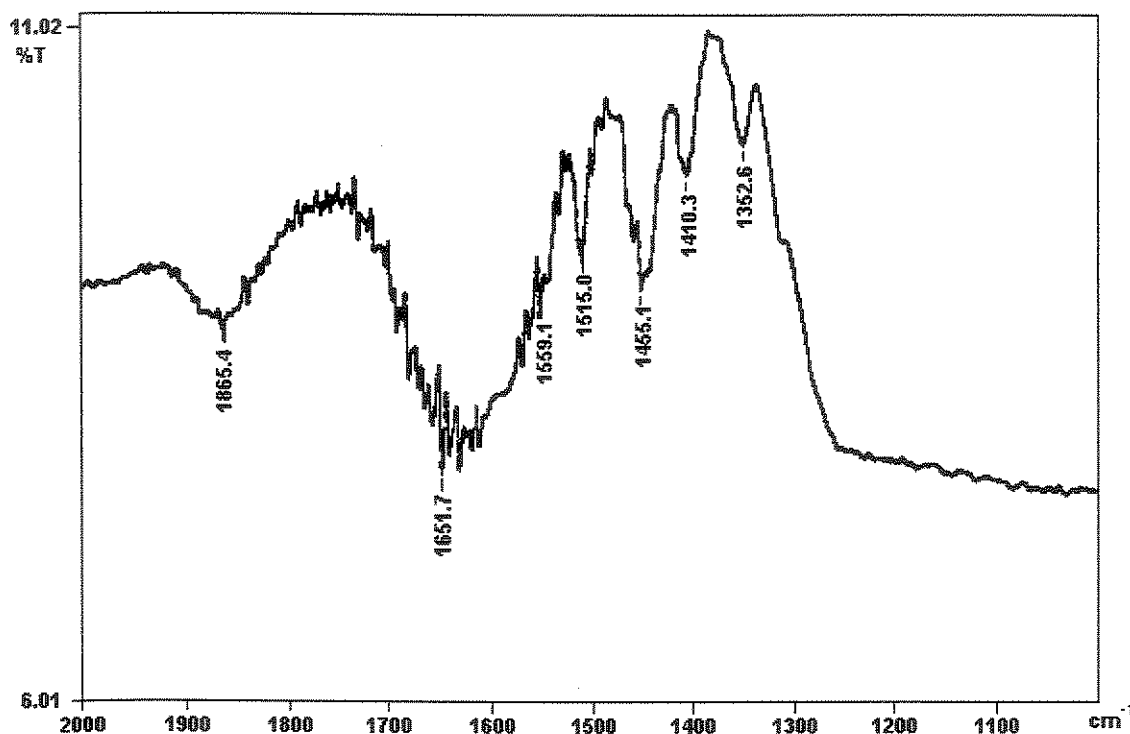


Figura 5: Espectro de infra-vermelho obtido da pastilha de sílica modificada com grupo propil imidazol.

Tabela 6: Bandas na região de infra-vermelho observado para sílica modificada com grupos propil imidazol.

ATRIBUIÇÕES	DADOS EXPERIMENTAIS
	(cm ⁻¹)
estiramento do anel + deformação da ligação C-H	1455 (s)
estiramento do anel imidazóico	1515 (m), 1352 (w)
"corpo da sílica"	1865 (w)
(s)...bandas fortes; (m)...bandas médias; (w)...bandas fracas	

IV.2. ESTUDOS PRELIMINARES

Através dos primeiros estudos realizados, foi possível verificar uma pré-concentração seletiva, decorrente da funcionalização das matrizes, para os elementos de interesse. A sílica SiZrP, apresentou capacidade de adsorção para os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} . Ao contrário, a sílica Silm adsorveu apenas íons Hg^{2+} . Se por um lado ocorre adsorção seletiva em função da matriz de pré-concentração, por outro, pode-se perceber através dos espectros obtidos, que também as condições de irradiação da amostra interferem no sinal dos elementos.

Pelos resultados obtidos (Figura 6), nota-se que a sílica modificada com fosfato de zircônio, ao ser irradiada em condições otimizadas para os elementos Pb e Hg, apresenta ausência total de sinal do elemento Cd. Isto pode ser explicitado já que nestas condições ocorre o registro das linhas de emissão do Rh, elemento responsável pela constituição do ânodo do tubo de Raio-X, que aparecem com

grande intensidade e exatamente na mesma região do pico de maior intensidade do cádmio (linha de emissão $K\alpha$).

No caso inverso, ou seja, utilizando-se condições otimizadas para o elemento Cd, nota-se um sinal desprezível para Pb e Hg. Isto é decorrente da diferenciada otimização de irradiação para cada um dos elementos.

Quanto à sílica modificada com grupos propil imidazol, verificou-se, pelos espectros obtidos (Figura 7), que apenas o Hg^{2+} é adsorvido em sua superfície. Além disso, seu sinal analítico apresenta-se maior do que quando adsorvido em sílica modificada com fosfato de zircônio na presença dos outros íons metálicos. Isto decorre provavelmente devido à competição que existe entre os três elementos por ocupar os diversos sítios ativos desta sílica e, conseqüentemente, pelas diferenças de afinidade da matriz pré-concentradora pelos elementos em questão.

Os espectros a seguir, mostram ambas as seletividades mencionadas anteriormente.

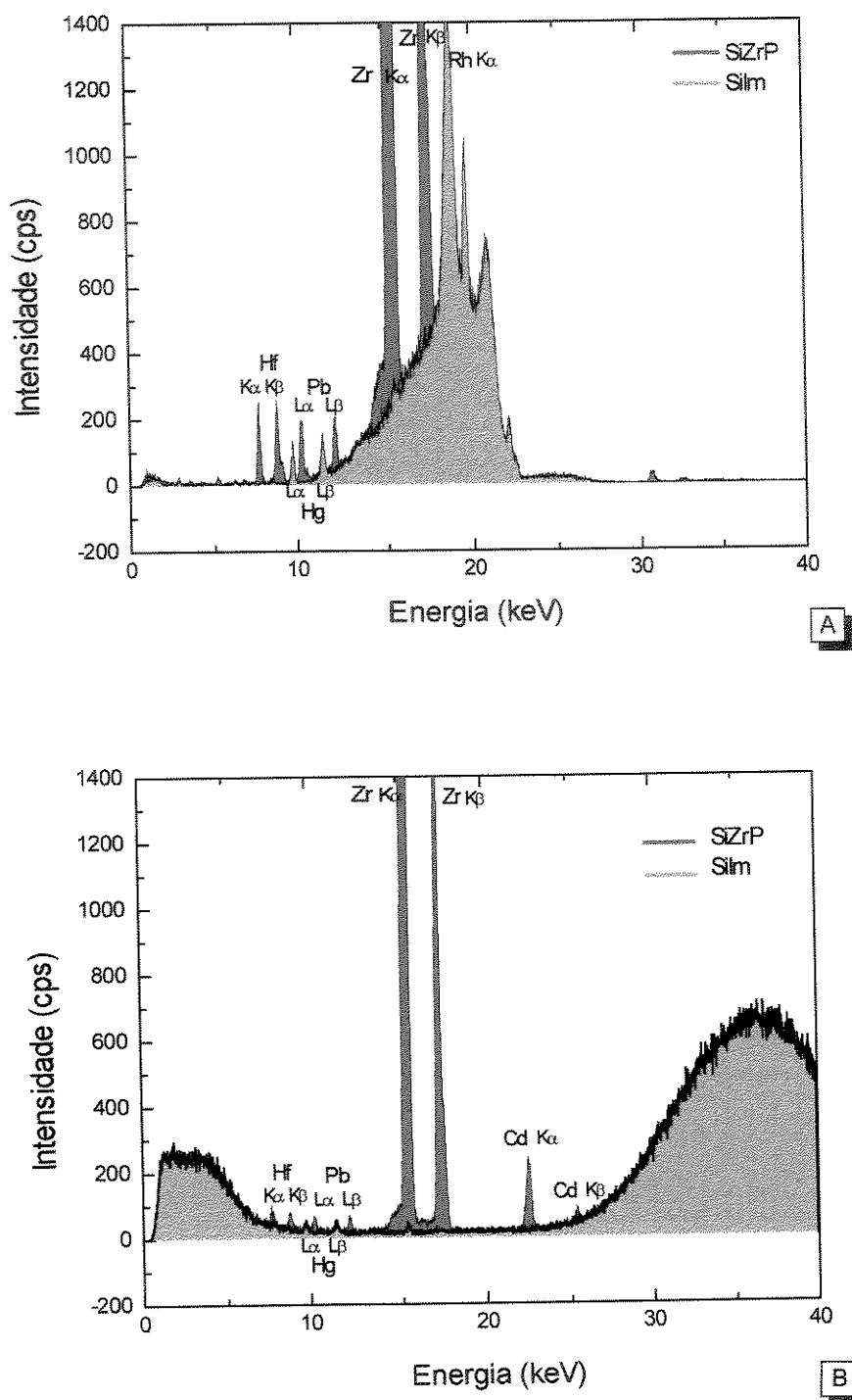
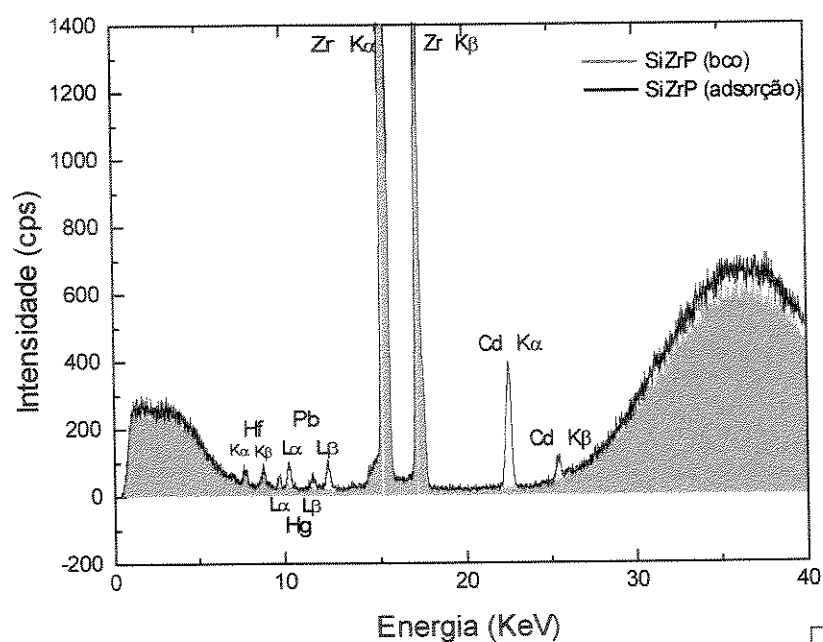


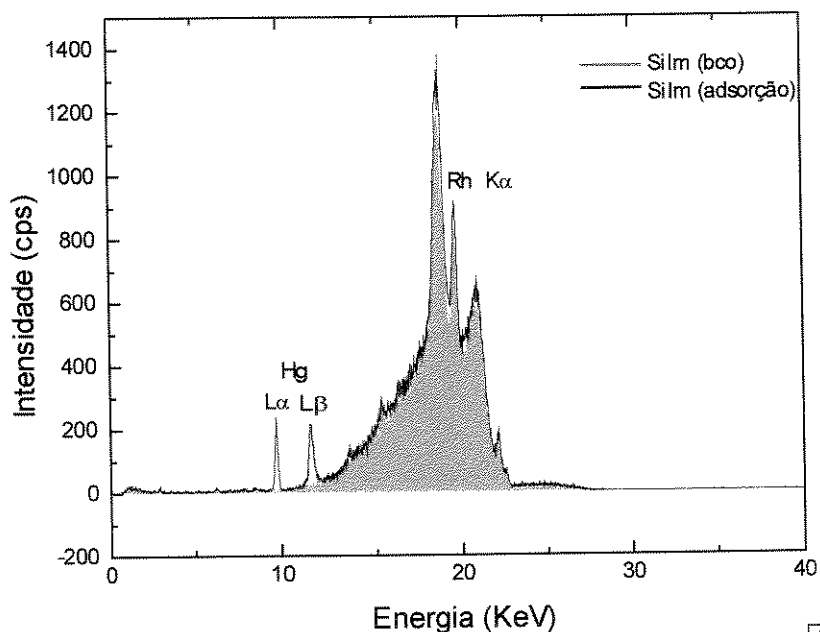
Figura 6: Espectros de fluorescência de raios-X obtidos após metodologia de pré-concentração em sílicas quimicamente modificadas ($[M^{2+}] = 4 \text{ mg L}^{-1}$).

A- Espectro da SiZrP com Pb^{2+} e Cd^{2+} adsorvidos e Silm com Hg^{2+} adsorvido [voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA (Pb) e 0,07 mA (Hg), tempo de irradiação: 100 s, filtro: fino 0,05 mm Rh]

B- Espectro da SiZrP com Cd^{2+} e Pb^{2+} adsorvidos e Silm com Hg^{2+} adsorvido [voltagem: 50 kV, corrente: 0,25 mA, tempo de irradiação: 100 s, filtro: six 0,63 mm Cu].



A



B

Figura 7: Espectros de fluorescência de raios-X para sílicas modificadas.

A- Espectro da SiZrP sem adsorção dos metais de interesse e da SiZrP após adsorção com o coquetel trabalho ($[M^{2+}] = 4 \text{ mg L}^{-1}$).

B- Espectro da Silm sem adsorção dos metais de interesse e da Silm após adsorção com o coquetel trabalho ($[M^{2+}] = 4 \text{ mg L}^{-1}$).

A seletividade em relação à matriz de pré-concentração também pode ser verificada no teste de adsorção dos metais Hg e Pb em sílicas gel sem modificação. De acordo com os resultados obtidos (Tabela 7) é possível verificar que, apesar da ausência de modificadores em sua superfície, a sílica gel mostrou apreciável adsorção para íons Pb^{2+} , e desprezível adsorção para Hg^{2+} .

Tabela 7: Dados da adsorção de Hg^{2+} e Pb^{2+} em sílica gel

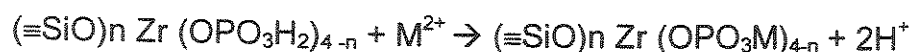
Amostra	Intensidade Hg $L\alpha$ (cps)	Intensidade Pb $L\alpha$ (cps)
SiO_2 / Bco (35-70 mesh)	4,7000	5,2200
$\text{SiO}_2/[\text{M}^{2+}]=4\text{mg L}^{-1}$ (35-70 mesh)	$4,1600 \pm 0,31$	$29,3500 \pm 3,36$
SiZrP (35-70 mesh)	$4,0100 \pm 0,63$	$40,3800 \pm 8,86$
SiO_2 / Bco (70-230 mesh)	3,9700	4,3300
$\text{SiO}_2/[\text{M}^{2+}]=4\text{mg L}^{-1}$ (70-230 mesh)	$5,0100 \pm 0,01$	$43,2600 \pm 2,64$
Silm (70-230 mesh)	$36,3100 \pm 1,37$	$6,2600 \pm 0,57$

No entanto, é possível verificar pela intensidade dos sinais de emissão dos elementos, que a pré-concentração torna-se mais acentuada com a presença de modificadores químicos na superfície da sílica gel, resultando portanto em metodologia mais eficiente para adsorção dos metais de interesse.

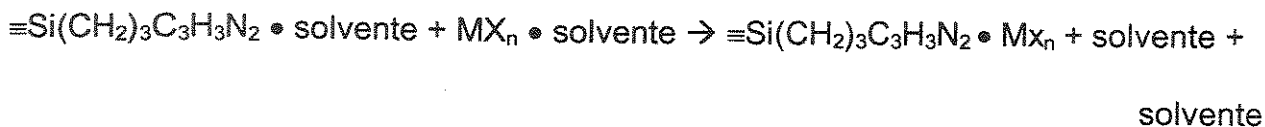
Em termos numéricos, o mercúrio tem um aumento de intensidade de aproximadamente 31 vezes (descontando o branco) quando pré-concentrado em sílica modificada com propil imidazol. No caso do Pb, esta diferença torna-se menos relevante, e a intensidade aumenta cerca de 1,5 vezes, quando se realiza o procedimento de adsorção em sílica modificada com fosfato de zircônio.

Esta melhora em relação à adsorção dos metais de interesse é decorrente dos processos de troca iônica presentes na sílica modificada com fosfato de zircônio e coordenação na sílica modificada com propil imidazol. Isto pode ser melhor visualizado através das equações:

TROCA IÔNICA (processo de adsorção na sílica modificada com fosfato de zircônio) [67].



COORDENAÇÃO (processo de adsorção na sílica modificada com propil imidazol) [55].



É importante destacar que, no processo de adsorção por coordenação da sílica modificada com propil imidazol, o íon metálico encontra-se eletroneutralizado por contra-íons (X_n) da solução, formando uma espécie neutra mais estável. Dentre os elementos aqui estudados, o mercúrio é o mais propenso à formação de complexos e, como consequência, é o único que se coordena ao grupo propil imidazol da superfície da sílica.

IV.3. ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE ADSORÇÃO

O primeiro parâmetro a ser estudado foi o efeito do pH na pré-concentração dos elementos de interesse. A partir do seu resultado, verificou-se que ambas as sílicas utilizadas apresentam semelhantes comportamentos de adsorção. Ou seja, através da Figura 8, é possível perceber que a partir de pH 3,0, tem-se um patamar de máxima adsorção.

Além disso, todas as sílicas que passaram pelo processo de adsorção foram irradiadas em condições diferenciadas para confirmação das melhores condições instrumentais a serem utilizadas. No entanto, todos os gráficos a seguir, demonstram os resultados das melhores condições de irradiação para cada elemento (veja item III.7.1.).

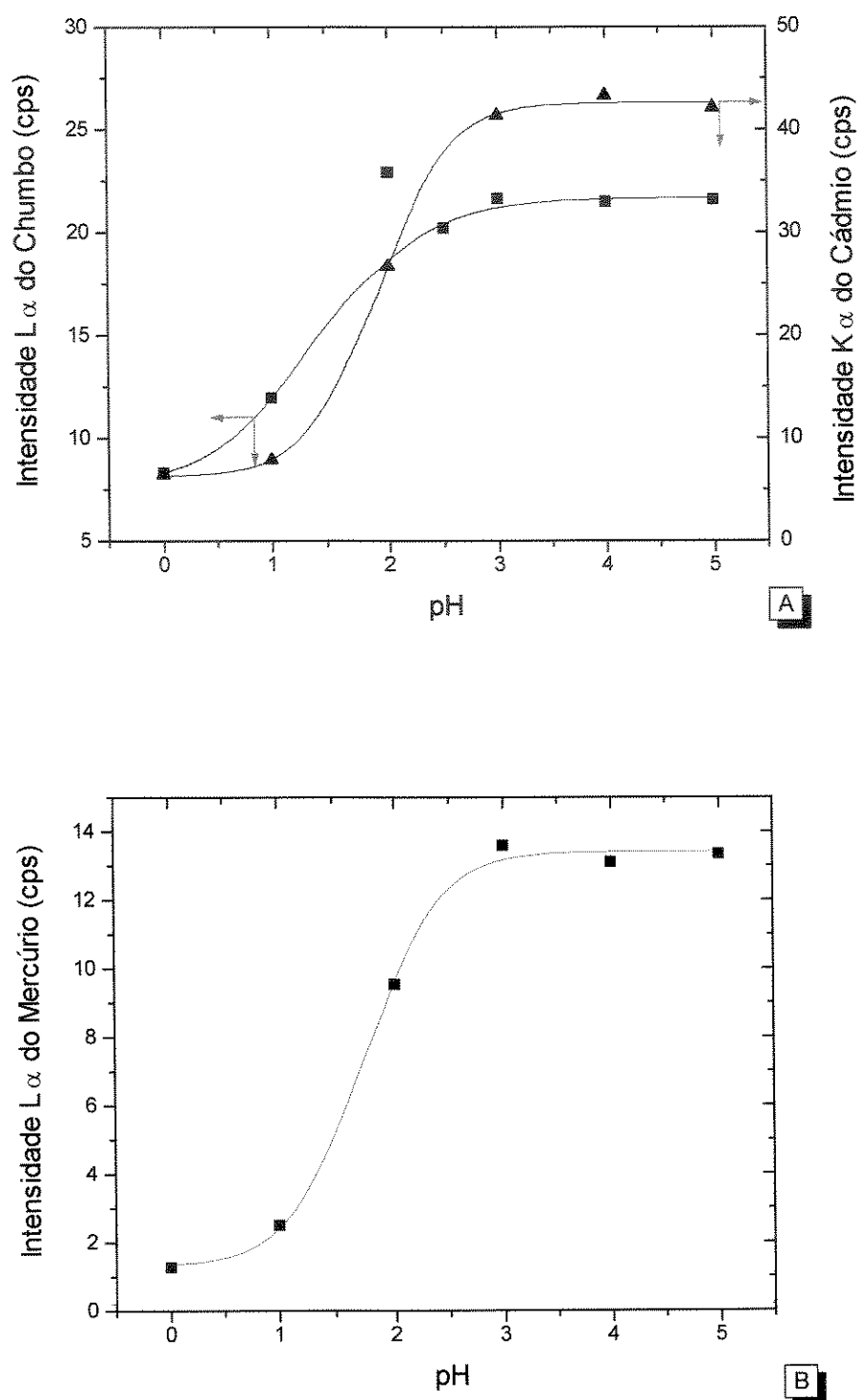


Figura 8: A- Efeito do pH na pré-concentração de (▲)Cd²⁺ e (■)Pb²⁺ em sílica modificada com fosfato de zircônio. B- Efeito do pH na pré-concentração de Hg²⁺ em sílica modificada com propil imidazol, ([M²⁺] = 4 mg L⁻¹).

Em relação ao tempo de pré-concentração, novamente ficou confirmado a rapidez com que esses materiais modificados entram em equilíbrio com a solução de interesse. A partir de 1 minuto de adsorção (Tabela 8), este equilíbrio é atingido (provavelmente decorrente do processo lento de filtração por gravidade); no entanto, o tempo de 15 minutos foi adotado para todos os estudos posteriores, para garantia da homogeneidade da fase sólida adsorção máxima pela matriz de pré-concentração.

Tabela 8: Influência do tempo na pré-concentração de Cd^{2+} e Pb^{2+} em SiZrP e Hg^{2+} em Silm.

Tempo (min)	Intensidade Cd $K\alpha$ (cps)	Intensidade Pb $L\alpha$ (cps)	Intensidade Hg $L\alpha$ (cps)
1	38,16	16,01	11,84
2	37,84	14,09	10,28
5	38,16	13,53	11,24
10	39,00	16,10	11,84
20	39,03	15,59	10,99
25	35,64	15,77	11,73
30	33,55	14,28	11,68
40	33,70	15,79	12,53

O efeito do volume da fase aquosa na adsorção dos metais de interesse também mostrou-se significativo, verificando-se os resultados expressos na Figura 9.

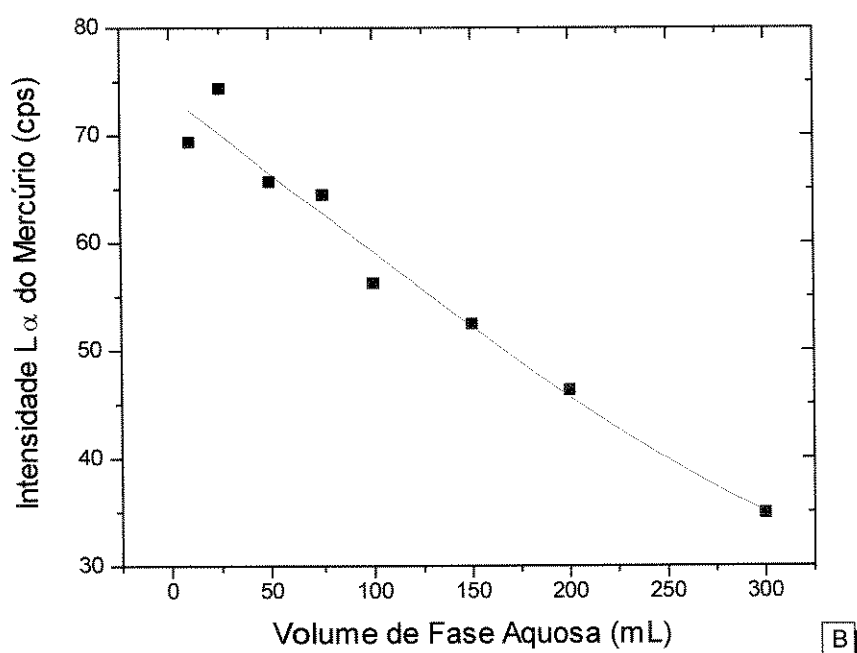
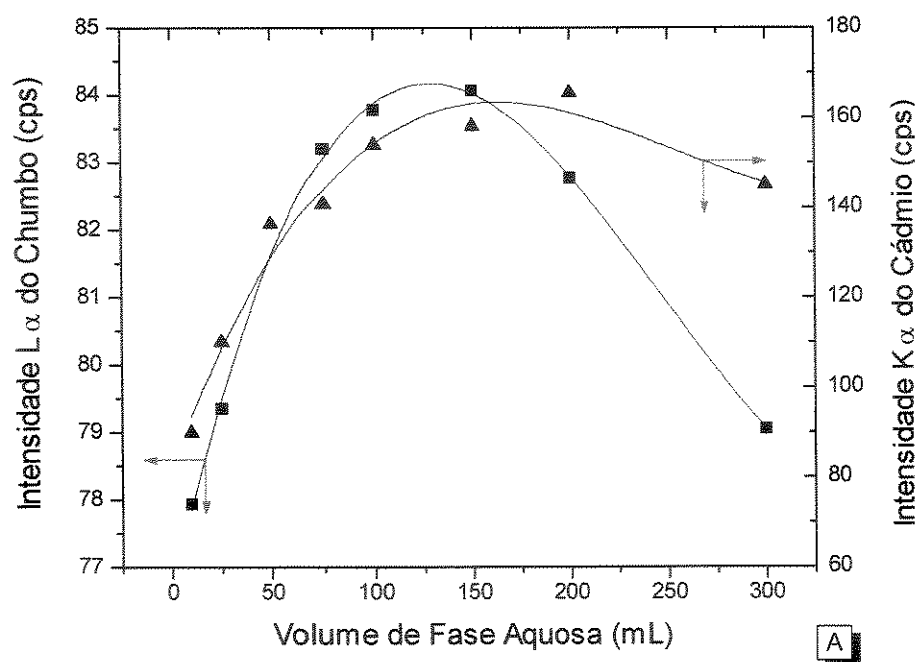


Figura 9: A- Efeito do volume na pré-concentração de ($\blacktriangle$) Cd^{2+} e ($\blacksquare$) Pb^{2+} em sílica modificada com fosfato de zircônio. B- Efeito do volume na pré-concentração de Hg^{2+} em sílica modificada com propil imidazol. (número de moles dos M^{2+} correspondente à 1,2 mg)

As curvas do efeito do volume para o sistema de sílica modificada com fosfato de zircônio na pré-concentração de Cd^{2+} e Pb^{2+} apresentaram um comportamento incomum para volumes menores de fase aquosa, tendo em vista que apenas o volume de solução é alterado e o número de moles das espécies de íons metálicos é mantido constante. No entanto, isto pode ser justificado pelo caráter ácido da matriz pré-concentradora, ou seja, ela tende a liberar íons H^+ em contato com a solução aquosa e, conseqüentemente, diminuir o pH da mesma. Levando-se em consideração que estamos trabalhando em um pH ótimo limite de adsorção (ou seja, igual a 3,0 conforme demonstrado pelos dados do efeito do pH na adsorção utilizando-se sílica modificada com fosfato de zircônio), qualquer diminuição em seu valor, provoca uma menor adsorção do metal de interesse.

No estudo do efeito da quantidade de solução (mL) na pré-concentração dos metais de interesse, onde manteve-se constante a concentração de cada metal, (Figura 10) obteve-se um aumento da intensidade do sinal conforme o aumento da quantidade de solução adicionada ao processo. Entretanto, para o Hg^{2+} , obteve-se o início de um patamar em aproximadamente 200 mL de solução, sendo este provavelmente o número de moles de mercúrio suficiente para a saturação da sílica modificada com propil imidazol. No entanto, dados mais precisos e confiáveis só serão obtidos a partir dos dados do coeficiente de distribuição para mercúrio na sílica modificada com propil imidazol (item IV.4.).

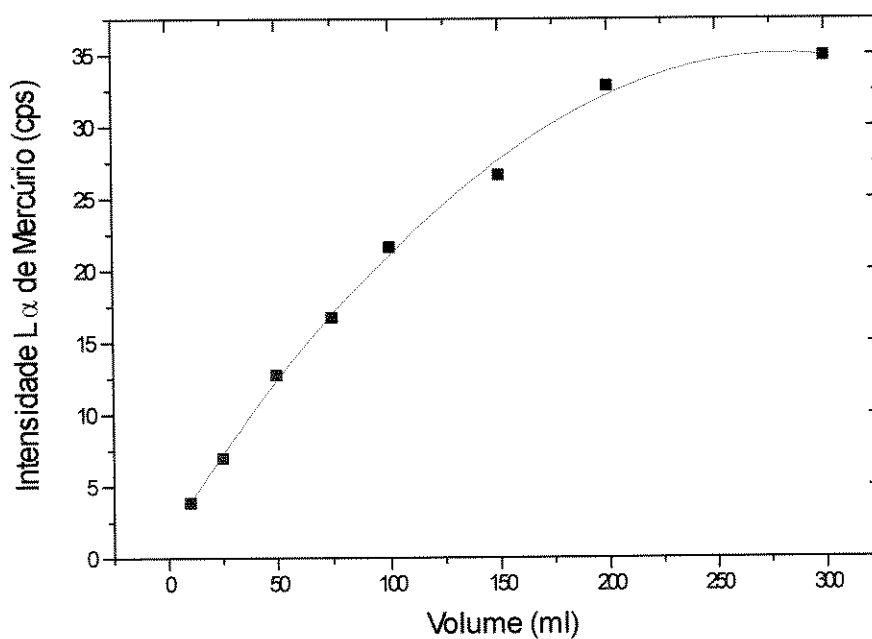
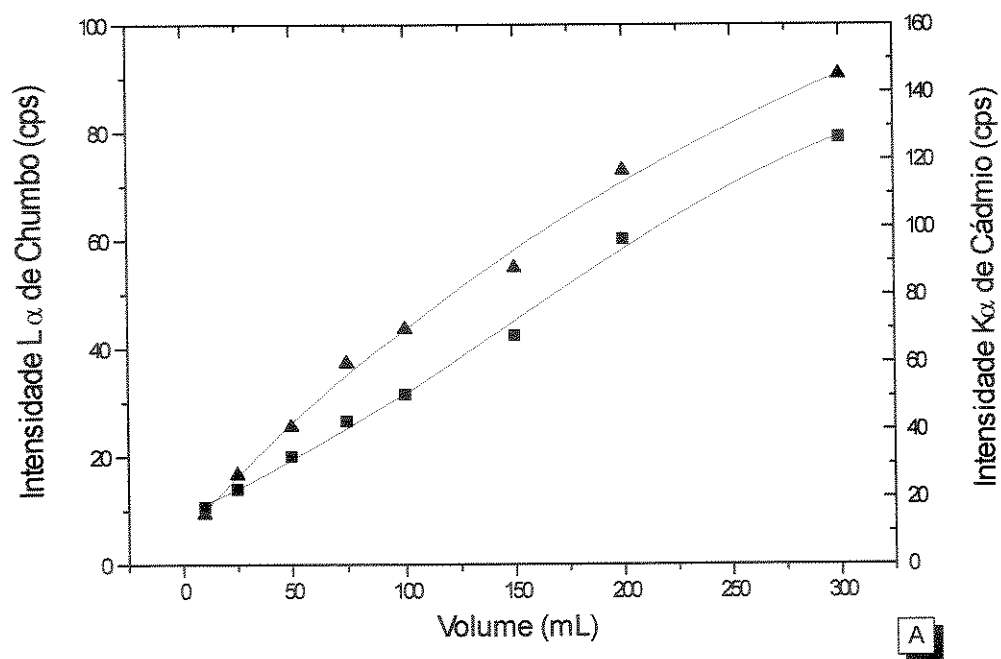


Figura 10: A- Efeito do volume na pré-concentração de ($\blacktriangle$) Cd^{2+} e ($\blacksquare$) Pb^{2+} em sílica modificada com fosfato de zircônio. B- Efeito do volume na pré-concentração de Hg^{2+} em sílica modificada com propil imidazol, $([\text{M}^{2+}] = 4 \text{ mg L}^{-1})$.

Finalmente, o último estudo univariado realizado refere-se a massa de sílica levada para adsorção. Os resultados neste caso indicam que ocorre uma diminuição na intensidade do sinal em função do aumento da massa de adsorvente utilizada (Figura 11), o que certamente decorre da maior dispersão dos metais de interesse na matriz pré-concentradora. No entanto, maiores intensidades de fluorescência de raios-X na menor quantidade de massa de adsorvente é observada, demonstrando a grande eficiência das matrizes pré-concentradoras, ou seja, adsorvem quantidade significativa dos metais de interesse em pequena quantidade de massa de adsorvente. Valores menores de adsorvente não foram estudados, uma vez que a sua quantidade ficaria insuficiente para preenchimento da superfície da cela de amostra levada ao instrumento.

De acordo com os gráficos obtidos, verificou-se um comportamento distinto do efeito da massa de sílica modificada com fosfato de zircônio na adsorção de Cd^{2+} . Uma hipótese plausível para tal comportamento é a saturação da sílica modificada com fosfato de zircônio com íons Cd^{2+} , o que provocaria um decaimento mais discreto da intensidade de fluorescência em função da massa de adsorvente. Isto pode ser explicado pelo fato de que a linha $K\alpha$ do cádmio não sofre nenhuma interferência espectral dos elementos Fe, Ni e S, prováveis elementos contaminantes da sílica gel, e Zr, Hf e Si, elementos presentes na estrutura da matriz pré-concentradora utilizada. Tendo em vista que a capacidade máxima de adsorção é de cerca de $1,0 \mu\text{mol}$ de cádmio para cada $0,2 \text{ g}$ de sílica modificada e, como no presente caso (estudo das variáveis de adsorção), as soluções utilizadas continham $1,78 \mu\text{moles}$ de cádmio, é possível observar uma quantidade suficiente do íon metálico em questão para saturação da matriz de pré-concentração.

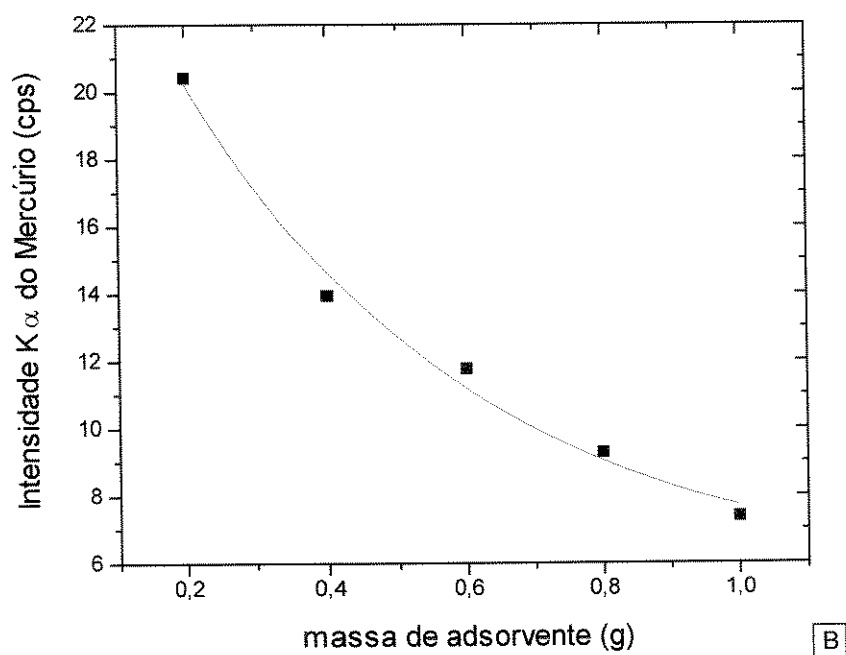
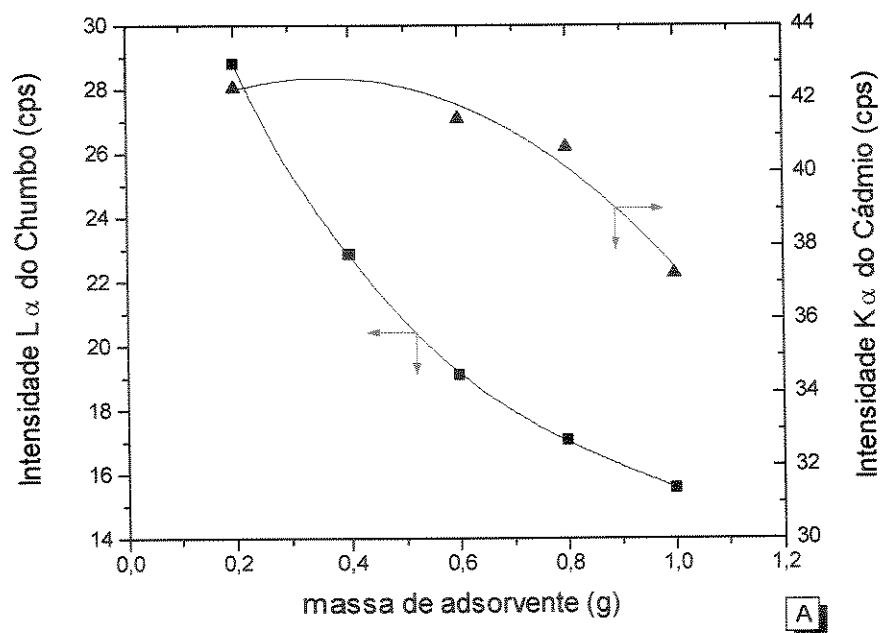


Figura 11: A- Efeito da massa de sílica modificada com fosfato de zircônio na pré-concentração de ($\blacktriangle$) Cd^{2+} e ($\blacksquare$) Pb^{2+} . B- Efeito da massa de sílica modificada com propil imidazol na pré-concentração de Hg^{2+} , ($[\text{M}^{2+}] = 4 \text{ mg L}^{-1}$, 50 mL de fase aquosa).

IV.4. CURVAS ANALÍTICAS

Nesta etapa do trabalho, optou-se pela elaboração de curvas analíticas para cada um dos elementos de interesse separadamente, através da análise (por Fluorescência de Raios-X) da matriz pré-concentradora. Foram realizadas duplicatas de cada padrão, com exceção da concentração de 10 mg L^{-1} que foi feita em quadruplicata. Sendo assim, dados como sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação, desvio padrão relativo, e fator de pré-concentração foram então calculados para avaliação de cada uma das metodologias aplicadas.

Os coeficientes de distribuição dos elementos entre as fases líquidas e sólida e o ponto de saturação em seus respectivos adsorventes foram obtidos pela análise do filtrado por Espectrometria de Absorção Atômica, com exceção do mercúrio, que foi determinado espectrofotometricamente.

O procedimento para elaboração das curvas analíticas consistiu da determinação da concentração de saturação de cada um dos elementos em suas respectivas matrizes pré-concentradoras, a partir dos coeficientes de distribuição (quantificação do equilíbrio de troca iônica - razão das concentrações de um mesmo elemento em equilíbrio na fase trocadora e na solução), determinando-se assim, o limite superior da faixa otimizada de trabalho.

A metodologia de pré-concentração a ser primeiramente analisada foi aquela que utilizou como adsorvente a sílica modificada com fosfato de zircônio. Portanto, os dados da adsorção de chumbo, cádmio e mercúrio foram respectivamente reportados. No primeiro, a faixa de concentração estudada foi de $0,5$ a 240 mg L^{-1} , e a Figura 12 aponta a concentração de chumbo a partir da qual não será

considerada para elaboração da curva analítica do chumbo. No entanto, graficamente é possível verificar que o ponto de saturação real é menor que o denotado, uma vez que o patamar mínimo começa antes do ponto indicado.

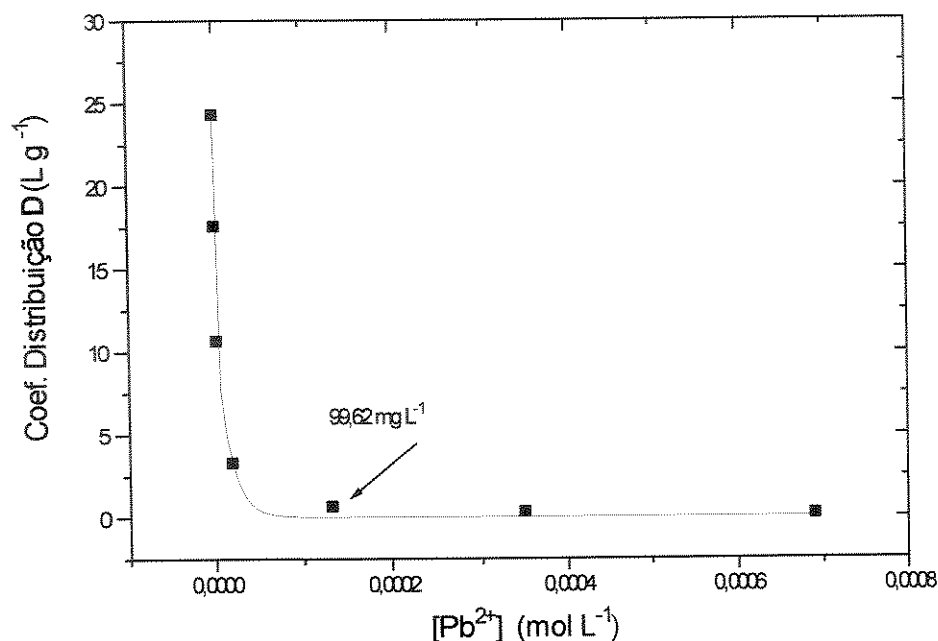


Figura 12: Curva do coeficiente de distribuição do chumbo obtidas para a sílica modificada fosfato de zircônio em função da concentração de equilíbrio, (pH 4,5; 50 mL de fase aquosa; 0,2 g de SiZrP).

Valores de concentração inferiores a $0,99 \text{ mg L}^{-1}$ não foram adicionados à curva de saturação pois apresentam imprecisões na análise por absorção atômica, decorrentes da pequena quantidade de chumbo que restou na solução após a pré-concentração.

Conhecido o ponto de saturação experimental para a metodologia aplicada, elaborou-se a curva analítica para chumbo, descartando-se os valores de concentração igual ou superior a $99,62 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 12). Sendo assim, obteve-se a curva analítica mostrada na Figura 13.

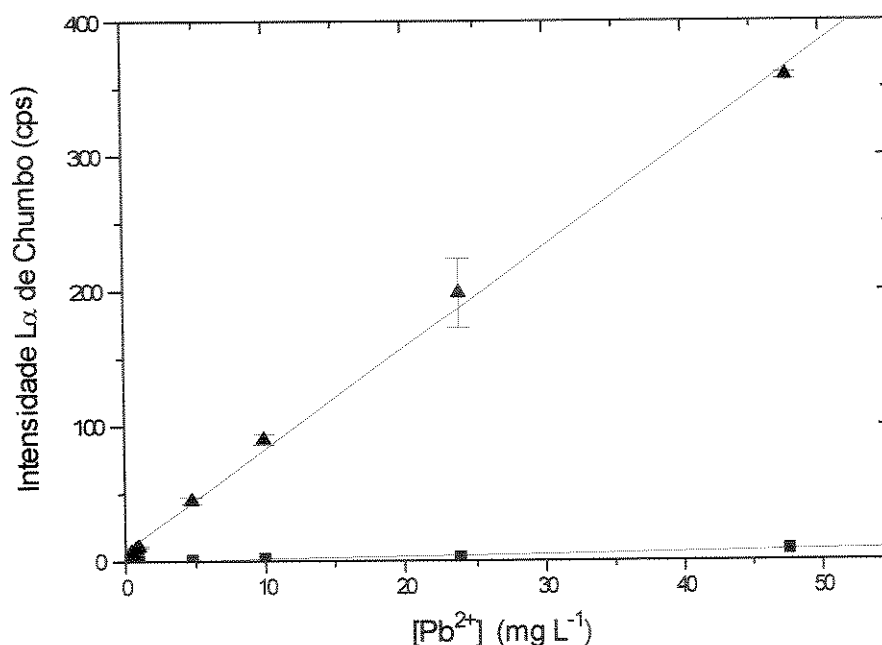


Figura 13: Curva analítica para metodologia de pré-concentração de chumbo em sílica modificada com fosfato de zircônio. ($\blacktriangle$) fase sólida pré-concentrada e ($\blacksquare$) solução aquosa sem pré-concentração.

A curva analítica da pré-concentração de chumbo apresenta-se linear até aproximadamente 50,0 mg L $^{-1}$, representada pela equação da reta [Intensidade] = 7,177 + 7,537[Pb $^{2+}$] e com um coeficiente de correlação de 0,9986. Isto demonstra uma ampla faixa linear, comparado às metodologias de pré-concentração em resinas de troca iônica [78].

Quanto ao cádmio, a faixa estudada foi de 0,5 a 200 mg L $^{-1}$. Tendo em vista que o coeficiente de distribuição depende do adsorvente e do elemento adsorvido, a curva de saturação (Figura 14) também mostra-se diferente com concentração de saturação igual a 24,60 mg L $^{-1}$.

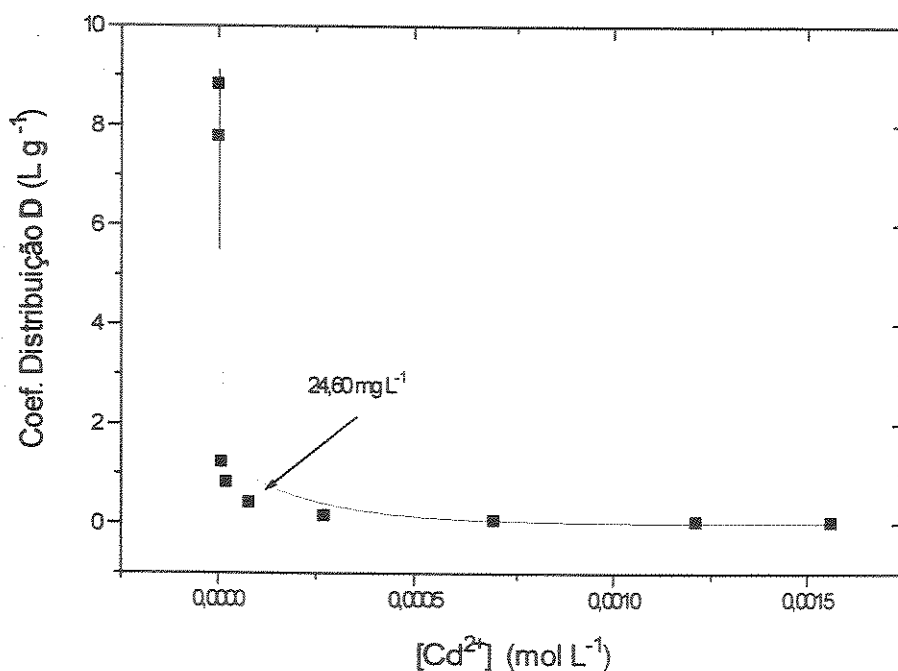


Figura 14: Curva do coeficiente de distribuição do cádmio obtidas para a sílica modificada fosfato de zircônio em função da concentração de equilíbrio. (pH 4,5; 50 mL de fase aquosa; 0,2 g de SiZrP)

Uma vez que a análise por absorção atômica apresenta melhor limite de detecção para cádmio [8], foi possível verificar resultados mais precisos e confiáveis a baixas concentrações deste metal na solução restante do processo de adsorção. Sendo assim, para elaboração do gráfico (Figura 14) para este elemento, descartou-se apenas o valor de concentração de 0,49 mg L⁻¹.

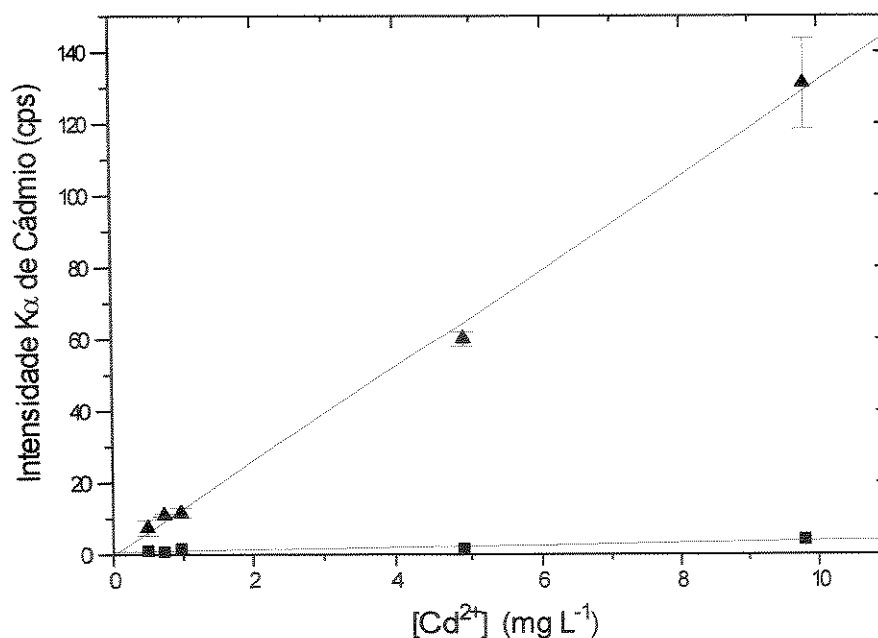


Figura 15: Curva analítica para metodologia de pré-concentração de cádmio em sílica modificada com fosfato de zircônio. (▲) fase sólida pré-concentrada e (■) solução aquosa sem pré-concentração.

No caso da curva analítica para a pré-concentração de cádmio (Figura 15), a faixa linear de trabalho é de 0,50 a 10,0 mg L⁻¹ (menos extensa quando comparada com a do chumbo), representada pela equação da reta [Intensidade] = -0,4781 + 13,21[Cd²⁺], com um coeficiente de correlação de 0,9988, e uma faixa razoável para fins analíticos.

Finalmente, para o mercúrio, a faixa de trabalho estudada foi de 0,5 a 116 mg L⁻¹. Valores superiores de concentração não puderam ser avaliados, uma vez que houve evidências de hidrólise do mercúrio a pH 4,5. Quanto à determinação dos coeficientes de distribuição, poucos valores puderam ser obtidos. No entanto, verifica-se que, mesmo para as soluções mais concentradas da curva analítica, não

houve saturação da matriz pré-concentradora, já que os valores de D continuam diminuindo (Tabela 9).

Tabela 9: Coeficientes de Distribuição de mercúrio.

$[\text{Hg}^{2+}]_{\text{inicial}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	D
77	35,66
100	35,33
116	30,79

Levando-se este fato em consideração, a curva analítica (Figura 16) para mercúrio em SiZrP foi obtida sem que nenhum valor fosse descartado. Ela apresenta uma ampla faixa linear de trabalho ($0,5 - 116 \text{ mg L}^{-1}$), cuja equação da reta é dada por: $[\text{Intensidade}] = 4,728 + 4,370[\text{Hg}^{2+}]$, com coeficiente de correlação de 0,9986.

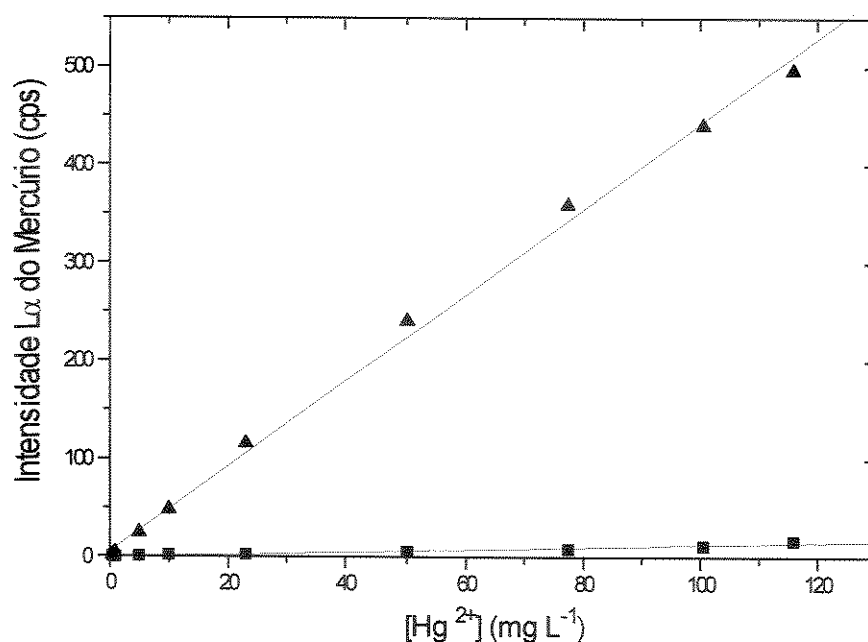


Figura 16: Curva analítica para metodologia de pré-concentração de mercúrio em sílica modificada com fosfato de zircônio. (▲) fase sólida pré-concentrada e (■) solução aquosa sem pré-concentração.

Portanto, a partir das curvas analíticas elaboradas, tem-se os dados de sensibilidade (S), limite de quantificação (LQ), desvio padrão relativo (DPR) calculados pelo método da IUPAC [79,80], limite de detecção (LD) para métodos espectroquímicos [80] e fator de pré-concentração (FP), considerando a razão entre as sensibilidades das duas curvas (solução e pré-concentração) de ambos os elementos pré-concentrados (Tabela 10).

Tabela 10: Parâmetros da avaliação da metodologia analítica para SiZrP.

Metodologia	Mercúrio	Chumbo	Cádmio
Parâmetros			
S (cps/mg L ⁻¹)	4,728	7,537	13,21
LD (mg L ⁻¹)	0,339	0,200	0,071
LQ (mg L ⁻¹)	5,3	4,9	3,1
DPR (%)	7,42	4,26	9,63
FP (vezes)	43,01	47,21	43,01

Os dados tabelados demonstram que, apesar da metodologia de pré-concentração para o cádmio ser mais sensível, a faixa linear de trabalho é menor quando comparada do chumbo e do mercúrio. Este fato decorre da maior sensibilidade que as linhas $K\alpha$ (linha utilizada para determinação de cádmio) apresentam em comparação às linhas $L\alpha$ (linha utilizada para determinação de chumbo e mercúrio). Comparando-se a sensibilidade entre mercúrio e chumbo (cuja linha de emissão para monitoramento da presença desses metais é a mesma), verifica-se que há um aumento de sensibilidade com o aumento do número atômico. Esta correlação também foi observada em trabalho recente [78] para as linhas $K\alpha$, o que indica que pode ser estendida para as linhas de emissão $L\alpha$.

Tendo em vista a pré-concentração altamente seletiva de mercúrio em sílica modificada com propil imidazol (mesmo quando cádmio e chumbo estejam presentes em solução), as figuras de mérito para análise do procedimento analítico também foram calculadas.

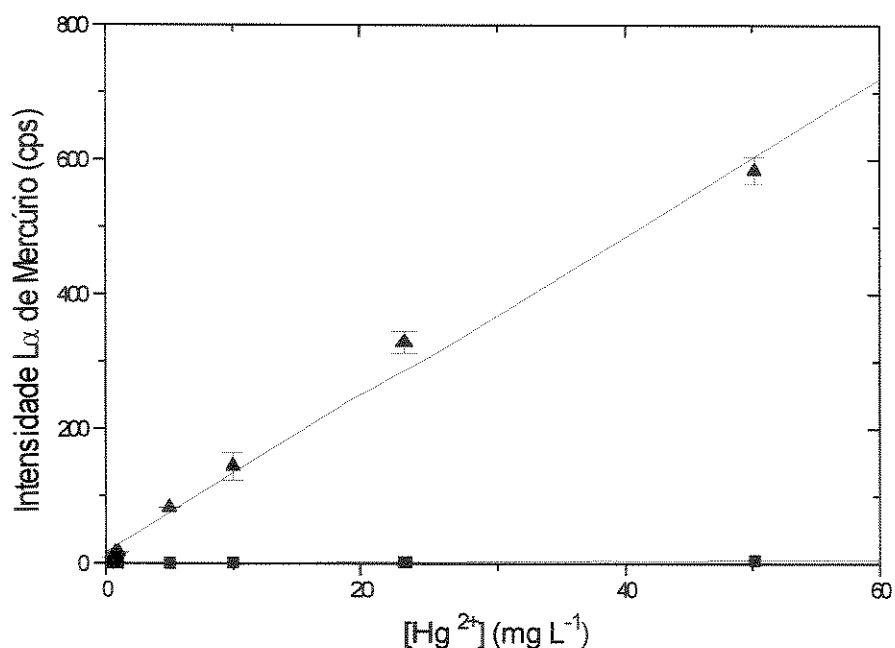


Figura 17: Curva analítica para metodologia de pré-concentração de mercúrio em sílica modificada com propil imidazol. (▲) fase sólida pré-concentrada e (■) solução aquosa sem pré-concentração.

A curva analítica para este sistema de pré-concentração (Figura 17) apresentou faixa linear de trabalho de 0,5 a 50 mg L⁻¹, representada pela equação da reta $[Intensidade] = 16,46 + 11,73[Hg^{2+}]$, com coeficiente de correlação de 0,9949. Os parâmetros analíticos foram calculados de acordo com os mesmos conceitos descritos anteriormente e seus valores estão tabelados na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros da avaliação da metodologia analítica para pré-concentração de mercúrio em Silm.

Parâmetros	Mercúrio
S (cps/mg L ⁻¹)	11,73
LD (mg L ⁻¹)	0,089
LQ(mg L ⁻¹)	3,5
DPR (%)	14,6
FP (vezes)	107

Os resultados mostram que, além da pré-concentração de mercúrio pela Silm ser altamente seletiva, a metodologia apresenta maior sensibilidade e um fator de pré-concentração extremamente elevado. Isto é coerente, já que o segundo parâmetro é diretamente proporcional ao primeiro e principalmente dependente da matriz. No entanto, comparando-se a faixa linear de trabalho, verifica-se que ela é menor que o método de pré-concentração proposto anteriormente, indicando que a capacidade máxima de adsorção de mercúrio da Silm é menor que a da SiZrP.

As metodologias de pré-concentração em SiZrP e Silm demonstraram amplas faixas lineares de trabalho quando comparadas às metodologias de pré-concentração em resinas de troca iônica para análise multielementar de 8 elementos [78]. Os parâmetros como desvios padrão relativos, sensibilidade e limites de detecção, de maneira geral, também apresentaram-se melhor na metodologia proposta. A precisão apresentou-se comparável aos procedimentos de extração líquido-sólido em carvão ativado modificado com zircônio [40], em sílica suportada com 1-(2-pyridylazo)-2-naftol [22], e na coprecipitação com 1,10-fenantrolina e tetrafenilboro [81]. No entanto, verificou-se que as figuras de

mérito analítico, como sensibilidade e limite de detecção, tiveram melhores resultados em processos de precipitação [82] e coprecipitação [81,83].

Além dos parâmetros analíticos, conclusões importantes com relação ao processo de adsorção desses íons metálicos (cádmio, chumbo e mercúrio), também podem ser obtidas através dos dados do coeficiente de distribuição e da quantidade de troca entre a fase líquida e sólida.

Através dos coeficientes de distribuição para o chumbo e cádmio (Figura 12 e 14), e mercúrio (Tabela 9) em sílica modificada com fosfato de zircônio, pode-se tirar conclusões da afinidade desses elementos em relação à matriz pré-concentradora. Os coeficientes de distribuição foram determinados para cada ponto das isothermas, como apresentado nas Figuras 12 e 14. Para o mercúrio, os coeficientes de distribuição não puderam ser todos determinados, uma vez que a quantidade de mercúrio nas soluções restantes daquelas partidas de menor concentração não foram detectáveis. Entretanto, observando-se os valores de D para o mercúrio nas soluções mais concentradas (Tabela 9), verifica-se que ele é maior que para o cádmio e chumbo. Deste perfil, observa-se que $D_{Hg} > D_{Pb} > D_{Cd}$, quando a mesma concentração inicial de íon metálico é usada para comparação. Isto indica que a SiZrP tem uma alta afinidade pelo mercúrio, seguida pelo chumbo e então pelo cádmio.

Os valores da capacidade de troca (N_f) para cada uma das concentrações estudadas possibilitou a obtenção das isothermas de adsorção para a SiZrP para cada um dos elementos metálicos de interesse (Figura 18). Através das isothermas, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção para o chumbo ($10 \mu\text{mol g}^{-1}$) é o dobro da do cádmio ($5 \mu\text{mol g}^{-1}$). No caso do mercúrio, este parâmetro não pôde ser

calculado, já que não foi obtido um patamar máximo de adsorção e, infelizmente, soluções com concentrações maiores (116 mg L^{-1}) não puderam ser estudadas em virtude da hidrólise do mercúrio nas condições otimizadas, ou seja, pH 4,5.

Considerando-se que a SiZrP tem $27 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ de grupos fosfatos (conforme caracterização realizada anteriormente) e, relacionando-as com as capacidades máximas de adsorção de cádmio e chumbo, verifica-se uma razão de 5 e 3 grupos fosfatos para cada metal, respectivamente. Ou seja, os números indicam que é necessário uma menor quantidade de grupos fosfatos para reter o chumbo em relação ao cádmio, possibilitando assim que maior quantidade deste íon metálico seja adsorvido pela sílica quimicamente modificada com fosfato de zircônio.

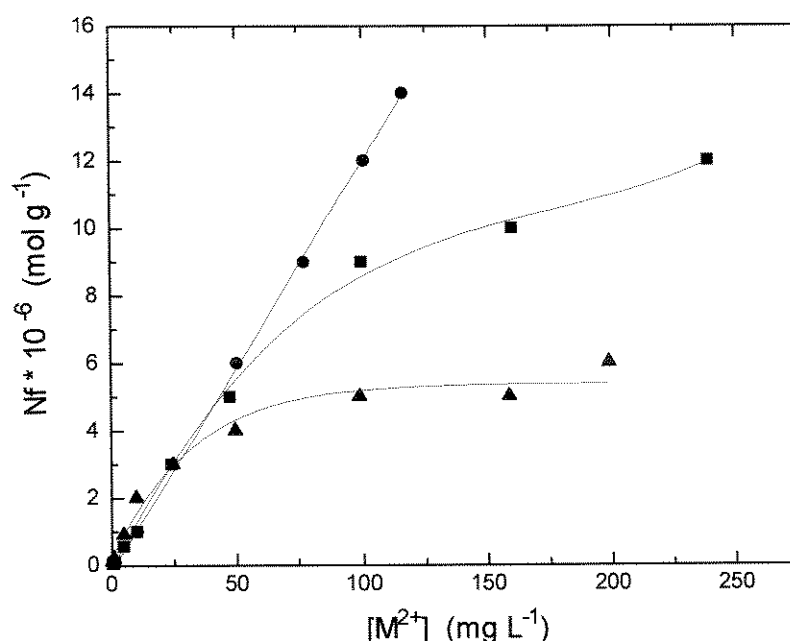


Figura 18: Isoterma de adsorção de (●) Hg^{2+} , (▲) Cd^{2+} e (■) Pb^{2+} (pH 4,5; 50 mL de fase aquosa, 0,2 g de SiZrP).

IV.5. ESTUDO MULTIVARIADO

O estudo complementar de demonstração da seletividade das matrizes de pré-concentração em relação aos elementos de interesse foi realizado por planejamento fatorial completo. Para este estudo multivariado, um fator qualitativo (tipo de sílica modificada) e dois fatores quantitativos - os mais representativos do estudo das variáveis de adsorção - (pH e massa de adsorvente) foram utilizados.

Como fator resposta, foram consideradas as intensidades das linhas de emissão $K\alpha$ para cádmio e $L\alpha$ para mercúrio e chumbo, cujos espectros foram obtidos nas condições otimizadas de cada um dos elementos de interesse. Os resultados estão expressos na Tabela 12:

Tabela 12: Análise por fluorescência de raios-X para Cádmio em cada um dos 8 experimentos.

Ensaio	Intensidade de Cd $K\alpha$		Média
1	48,55 (14)	51,54 (16)	50,05
2	5,080 (10)	5,280 (8)	5,180
3	84,74 (7)	77,28 (6)	81,00
4	5,430 (13)	5,190 (1)	5,310
5	78,06 (5)	57,15 (11)	67,61
6	5,560 (9)	5,770 (12)	5,665
7	87,16 (4)	78,40 (2)	82,78
8	6,350 (3)	6,390 (15)	6,370

* A numeração entre parênteses indica a ordem em que os experimentos foram realizados.

A análise do planejamento fatorial completo, para obtenção das estimativa dos efeitos, foi realizada via programa "STATISTICA for Windows", versão 4.3.

Como pode ser observado na Tabela 12, os ensaios foram realizados em ordem totalmente aleatória para evitar distorções estatísticas dos resultados, o que poderia provocar associações errôneas com as combinações de níveis. Tendo em vista que o número de repetições é o mesmo em todos os ensaios, a estimativa da variância experimental foi calculada como a média aritmética das variâncias observadas em cada um dos ensaios, de acordo com a equação geral [84]:

$$s^2 = (v_1 s_1^2 + v_2 s_2^2 + \dots + v_m s_m^2) / (v_1 + v_2 + \dots + v_m)$$

onde $v_i = n_i - 1$ é o número de graus de liberdade de s_i^2 , a estimativa da variância do i -ésimo ensaio. Como os ensaios foram realizados apenas duas vezes, temos uma estimativa da variância com apenas um grau de liberdade.

No cálculo do erro padrão dos efeitos, considerou-se que cada efeito foi calculado como combinação linear de 8 valores médios de suas respectivas duplicatas, portanto, a variância é dada por:

$$V = (R_+ + R_-).s^2 = (1/8 + 1/8).s^2$$

e o erro padrão de um efeito é a raiz quadrada deste valor. Os resultados estão demonstrados na Tabela 13.

Tabela 13: Estimativa dos efeitos para a pré-concentração de Cd^{2+}

Fatores	Estimativa dos Efeitos	Estimativa como função do erro
1 (tipo de sílica)	-64,7287	-21,5260 σ
2 (pH)	11,74375	3,90547 σ
3 (massa)	5,21875	1,73553 σ
12 (tipo de sílica - pH)	-11,32625	-3,76663 σ
13 (tipo de sílica - massa)	-4,44625	-1,47863 σ
23 (pH - massa)	-3,80375	-1,26497 σ
123 (tipo de sílica - pH - massa)	4,09125	1,36058 σ

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 13, verifica-se que o efeito mais significativo do processo de adsorção de cádmio é o tipo de sílica modificada utilizada para tal. Isto vem confirmar a seletividade destes materiais na adsorção dos diversos íons metálicos. Entretanto, os dados tabelados demonstram que não existem efeitos significativos, principal **3** (massa), segunda ordem **13** (tipo de sílica – massa) e **23** (pH e massa) e também o efeito de terceira ordem **123** (tipo de sílica – pH e – massa), uma vez que seus valores são praticamente iguais ao desvio padrão experimental. A Figura 19 mostra os resultados do planejamento completo e destaca a face do cubo em que os efeitos mais significativos acontecem.

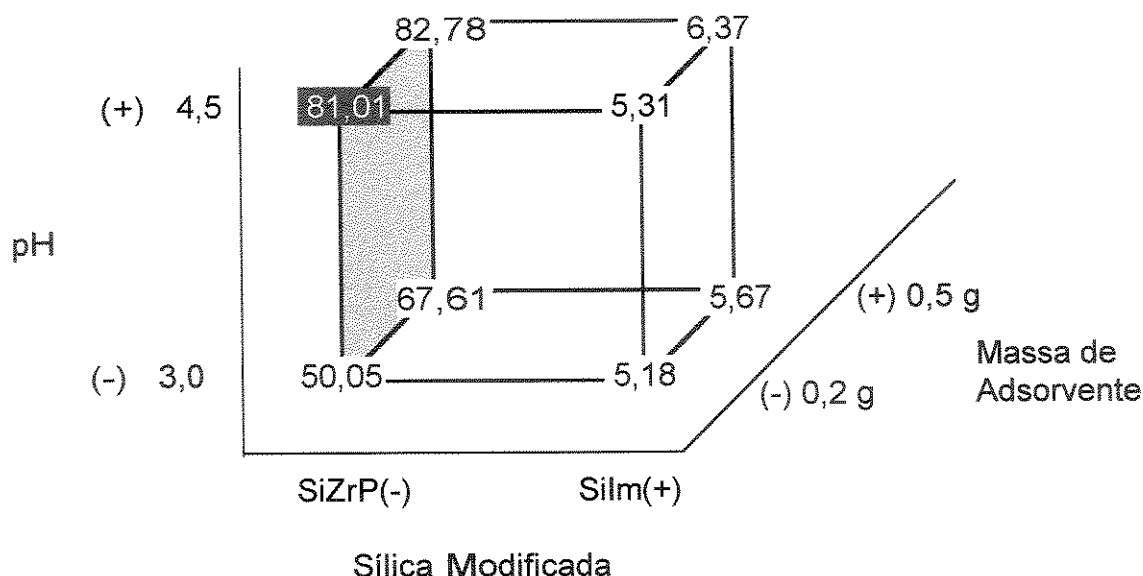


Figura 19: Diagrama do efeito de interação entre os fatores pH vs tipo de sílica modificada vs massa de adsorvente para adsorção de Cd^{2+} .

Pelo diagrama, podemos relatar os seguintes aspectos:

- ◆ Importância do pH na adsorção de cádmio em SiZrP, cujo processo tem melhores resultados a pH 4,5, confirmando a acidez da matriz pré-concentradora.
- ◆ Pequena importância com relação ao efeito da massa de adsorvente, confirmando o estudo univariado para pré-concentração de cádmio em SiZrP.
- ◆ Verifica-se pela face do cubo destacada que o estudo univariado possibilitaria solucionar o problema de otimização do processo de pré-concentração. No entanto, tendo em vista a importância do efeito de interação 12 (tipo de sílica – pH), e a pequena relevância da massa de adsorvente, tem-se que o mesmo estudo indicaria a utilização de uma maior massa, sem que isto fosse realmente necessário e relevante.

Os resultados do estudo multivariado por planejamento fatorial demonstraram a seletividade da matriz de pré-concentração em relação ao cádmio, além de confirmar o estudo univariado e demonstrar os efeitos de interação relevantes.

O mesmo estudo foi realizado para o chumbo, sendo que os resultados são demonstrados na Tabela 14 e 15.

Tabela 14: Análise por fluorescência de raios-X para Chumbo em cada um dos 8 experimentos.

Ensaio	Intensidade de Pb L α		Média
1	89,61	89,92	89,77
2	2,280	2,110	21,95
3	91,47	83,03	87,25
4	3,260	3,650	3,455
5	54,69	54,68	54,69
6	2,630	3,720	3,175
7	52,57	52,30	52,44
8	3,130	3,420	3,275

Tabela 15: Estimativa dos efeitos para a pré-concentração de Pb²⁺

Fatores	Estimativa dos Efeitos	Estimativa como função do desvio
1	-60,865	-57,043 σ
2	-7,995	-7,4930 σ
3	-10,13	-9,4939 σ
12	-5,6125	-5,2601 σ
13	24,8175	23,259 σ
23	-7,3675	-6,9049 σ
123	-7,5	-7,0291 σ

Novamente, o maior efeito observado para a adsorção de chumbo foi o tipo de sílica modificada. Também para este caso, a matriz pré-concentradora adequada para o processo é a SiZrP, quando comparada à Silm. No entanto, pela estimativa dos efeitos como função do desvio, verifica-se que todos os efeitos são importantes. Destaque especial deve ser dado ao efeito de interação 13 (tipo de sílica – massa de adsorvente), já que o seu valor é maior que a estimativa de efeitos principais como o pH e a massa individualmente. Isto ocorre pois estes efeitos individuais são menos importantes se não acompanhados do melhor adsorvente.

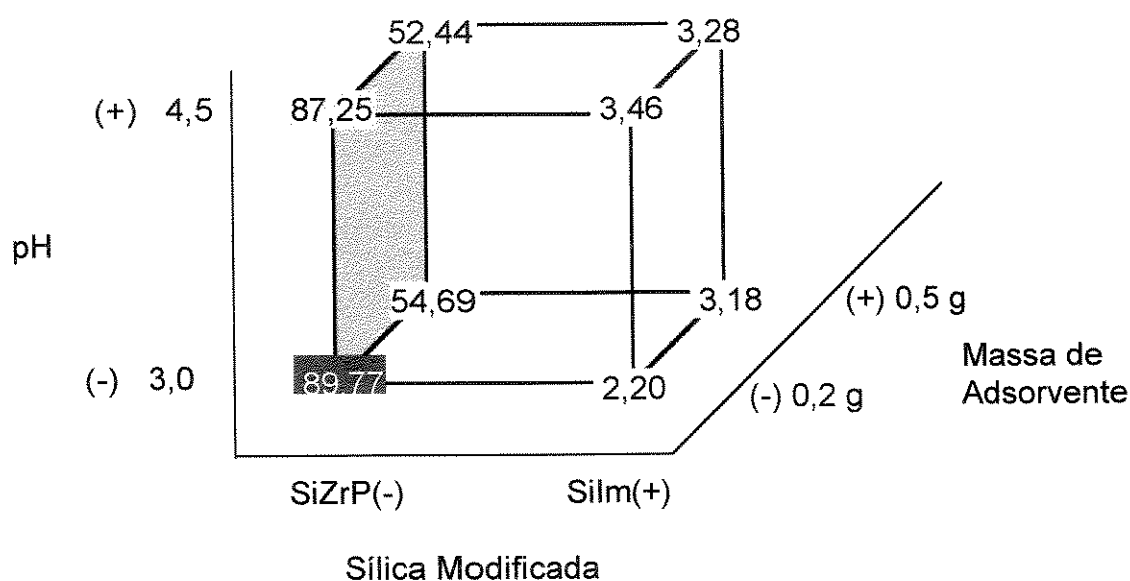


Figura 20: Diagrama do efeito de interação entre os fatores pH vs tipo de sílica modificada vs massa de adsorvente para adsorção de Pb^{2+} .

Enfim, os seguintes resultados podem ser destacados, de acordo com a Figura 20:

- ♦ Importância da massa de adsorvente utilizada confirma os dados do estudo univariado de pré-concentração de chumbo em SiZrP.
- ♦ Resultados menos significativos em relação ao pH da fase aquosa para a adsorção. Isto pode ser comparado e explicado pelo método univariado, pelo qual o patamar de maior adsorção (Figura 8A) inicia-se em aproximadamente 2,5 e, portanto, o efeito da acidez da matriz pode ainda ser recompensado. Portanto, para a pré-concentração de chumbo em SiZrP não há grandes diferenças quanto a alteração de pH 3,0 ou 4,5 (Figura 20)

Finalmente, o estudo multivariado para a pré-concentração de mercúrio em sílicas quimicamente modificadas estão mostrados nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 16: Análise por fluorescência de raios-X para Mercúrio para cada um dos 8 experimentos.

Ensaio	Intensidade de Pb Lα		Média
1	69,31	69,32	69,32
2	32,19	24,83	28,51
3	68,14	61,43	64,79
4	65,98	76,35	71,17
5	34,82	35,35	35,09
6	33,34	38,32	35,83
7	33,01	34,66	33,84
8	36,84	43,22	40,03

Tabela 17: Estimativa dos efeitos para a pré-concentração de Hg^{2+}

Fatores	Estimativa dos Efeitos	Estimativa como função do desvio
1	-6,87125	-3,31336 σ
2	10,26875	4,95166 σ
3	-22,24875	-10,7285 σ
12	13,15875	6,34524 σ
13	10,34125	4,98662 σ
23	-8,79375	-4,24040 σ
123	-10,43375	-5,03122 σ

Pela tabela acima, verifica-se que diferentemente dos casos anteriores, o efeito mais significativo é a massa de adsorvente utilizada na pré-concentração. O tipo de sílica tem importância, no entanto, é menos significativo, demonstrando que tanto a SiZrP quanto a Silm são capazes de adsorver íons mercúrio de soluções aquosas. No entanto, verifica-se pelo diagrama tridimensional (Figura 21) que maiores adsorções são obtidas utilizando-se a Silm a pH 4,5 ou SiZrP a pH 3,0, confirmando a relevância do efeito de interação 12 (tipo de sílica-pH)

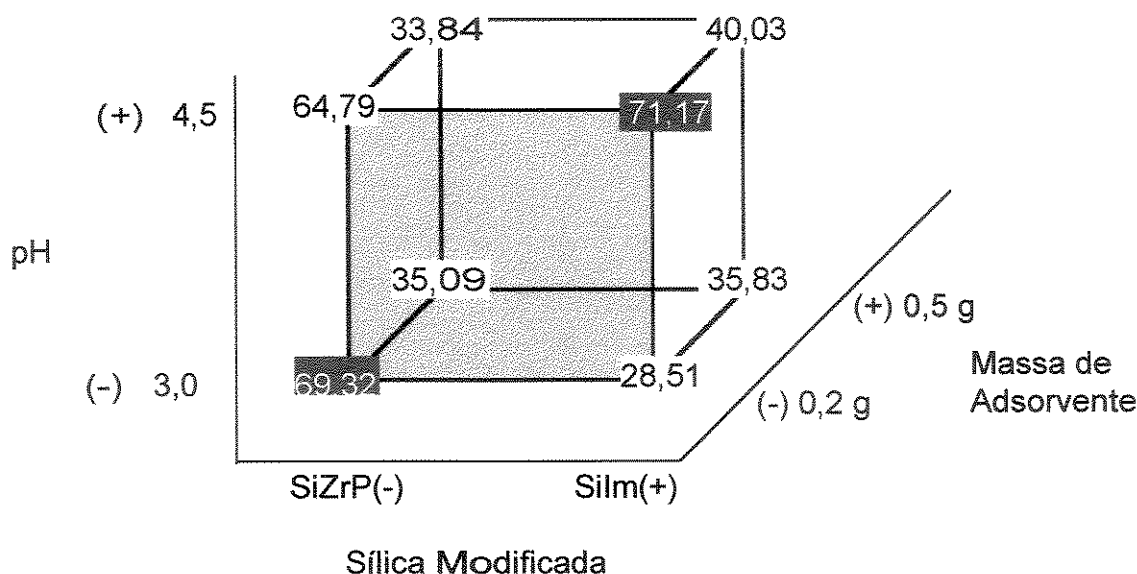


Figura 21: Diagrama do efeito de interação entre os fatores pH vs tipo de sílica modificada vs massa de adsorvente para adsorção de Hg^{2+} .

Pelo diagrama acima, tem-se resultados significativos como:

- ♦ A massa de adsorvente é realmente significativa, tanto que os maiores valores de adsorção de mercúrio apresenta-se na face frontal do cubo. Isto vem confirmar os dados univariados obtidos anteriormente (Figura 11B). Além disso, verifica-se que a pré-concentração de mercúrio em SiZrP, também é influenciada pela massa de sílica empregada no processo (dado não obtido para o estudo univariado), confirmando os dados de capacidade máxima de adsorção, onde mesmo utilizando-se uma pequena massa de adsorvente, o mercúrio contido em solução não é capaz de saturá-la.
- ♦ No estudo univariado da influência do pH na pré-concentração de mercúrio em Silm, um patamar máximo de adsorção a partir de pH 3,0 foi atingido. Isto também foi verificado pelo planejamento fatorial, no qual a faixa de pH entre 3,0 e 4,5 tem pouca influência na adsorção, quando se trabalha com 0,5 g do

adsorvente. O mesmo não foi observado com a utilização de 0,2 g de Silm, explicitando o efeito significativo de terceira ordem **123** (tipo de sílica-pH-massa).

Os resultados obtidos pelo estudo de planejamento fatorial confirmaram os dados do estudo univariado, incluindo a demonstração da seletividade das matrizes de pré-concentração em relação aos elementos de interesse. Ou seja, a SiZrP adsorve todos os três íons metálicos estudados, enquanto a Silm adsorve apenas íons Hg^{2+} , mesmo na presença dos demais.

Importante destaque deve ser dado aos efeitos significativos de interação entre fatores. Eles indicam a importância do estudo multivariado, frente ao estudo univariado que nem sempre permite uma visualização abrangente da influência de fatores correlacionados ou não em um processo de pré-concentração.

V. CONCLUSÃO

Os estudos demonstraram a grande potencialidade de pré-concentração de metais pesados em sílicas gel quimicamente modificadas para serem analisadas por Fluorescência de Raios-X. Além disso, propriedades de seletividade para cada um dos materiais estudados (sílica modificada com fosfato de zircônio e sílica modificada com propil imidazol) foram encontrados. A sílica modificada com fosfato de zircônio adsorve íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} , enquanto a sílica modificada com propil imidazol adsorve apenas Hg^{2+} .

O estudo das variáveis de adsorção estabeleceu os parâmetros de otimização do sistema de adsorção. Para o pH, observou-se um patamar de máxima adsorção na faixa de 3,0 a 5,0, demonstrando a grande versatilidade desses materiais. No entanto, devido ao caráter ácido da matriz, optou-se por utilizar soluções com pH mais elevado (pH = 4,5) possibilitando assim utilizar também um volume menor e mais adequado de fase aquosa, ou seja, 50,00 mL.

Quanto à massa de adsorvente empregada para pré-concentração, verificou-se que uma menor quantidade de massa estabelece uma intensidade de sinal analítico maior, enfocando a grande eficiência de adsorção dos metais de interesse e vantagens em termos de economia. Sendo assim, a massa de 0,2000 g de sílica quimicamente modificada (SiZrP ou Silm) foi adotada.

O estudo por planejamento fatorial possibilitou a confirmação dos resultados do estudo univariado, incluindo a demonstração da seletividade das matrizes de pré-concentração em relação aos elementos de interesse. No entanto, grande destaque deve ser dado aos efeitos de interação entre fatores, já que muitas vezes

apresentam-se maiores que os efeitos principais.

Embora a metodologia de pré-concentração e análise propostos neste trabalho apresentem pouca sensibilidade, observou-se uma boa precisão e uma ampla faixa linear de trabalho quando comparada a metodologias similares. A grande vantagem no procedimento experimental deriva da simplicidade, rapidez e possibilidade de reutilização da matriz adsorvente, pela dessorção dos íons metálicos com tratamento ácido.

A Silm mostrou alta seletividade para adsorção de Hg^{2+} e uma ampla faixa linear de trabalho ($0,5 - 50 \text{ mg L}^{-1}$), com um fator de pré-concentração de aproximadamente 110 vezes. No entanto, chumbo e cádmio não são adsorvidos significativamente.

A SiZrP apresentou menor seletividade e fatores de pré-concentração próximos a 50. A faixa linear de trabalho foi de $0,5$ a 10 mg L^{-1} para cádmio, $0,5$ a 50 mg L^{-1} para chumbo e $0,5$ a 116 mg L^{-1} para mercúrio. O adsorvente apresentou alta capacidade máxima de adsorção para o mercúrio, sendo menor para o chumbo ($N_f = 10 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$), que por sua vez mostrou o dobro da capacidade adsorção quando comparado ao cádmio ($N_f = 5,0 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$). Com relação à afinidade do material adsorvente em relação aos elementos de interesse, foi verificado a seguinte ordem crescente: $\text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Hg}^{2+}$.

VI. PERSPECTIVAS FUTURAS

- ◆ Aplicação da metodologia de pré-concentração proposta neste trabalho, para amostras reais.
- ◆ Estudo de outras sílicas quimicamente modificadas como adsorvente, bem como determinar outros metais que poderiam ser analisados via metodologia proposta.
- ◆ Estudo da viabilidade de utilização de sílicas quimicamente modificadas para pré-concentração de ânions como cromato, sulfato, fosfato, arsenato, selenatos, etc.
- ◆ Avaliação qualitativa e quantitativa de possíveis interferentes na fase de pré-concentração.
- ◆ Utilização desses materiais modificados na especiação com posterior análise por EDXRF, já que o instrumento não consegue distinguir espécies diferentes de um mesmo elemento.
- ◆ Estudo da viabilidade de utilização desses materiais para pré-concentração em fluxo.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Barghigiani, C.; Ristori, T.; Lopez Arenas, J.; **Mercury in Marine Sediment from a Contaminated Area of Northern Tyrrhenian Sea: < 20 μ m Grain-Size Fraction and Total Sample Analysis**; *Sci. Total Environ.*; **192**; (1996); 63-73.
- [2] Tack, F. M.; Verloo, M. G.; **Metal Contents in Stinging Nettle (*Urtica dioica* L.) as Affected by Soil Characteristics**; *Sci. Total Environ.*; **192**; (1996); 31-39.
- [3] Arambarri, P.; Cabrera, F.; González-Quesada, R.; **Quality Evaluation of the Surface Waters Entering the Doñana National Park (SW Spain)**; *Sci. Total Environ.*; **191**; (1996); 185-196.
- [4] Body, P. E.; Inglis, G.; Dolan, P. R.; Mulcahy, D. E.; **Environmental Lead: A Review**; *Crit. Rev. Environ. Control*; **20**; (1991); 299-307.
- [5] Waalkes, P. M.; Coogan, T. P.; Barter, R. A.; **Toxicological Principles of Metal Carcinogenesis with Special Emphasis on Cadmium**; *Crit. Rev. Toxicol.*; **22**; (1992); 175-201.
- [6] Hamasaki, T.; Nagase, H.; Yoshioka, Y.; Sato, T.; **Formation, Distribution, and Ecotoxicity of Methylmetals of Tin, Mercury, and Arsenic in the Environment**; *Crit. Rev. Environ. Sci. Tech.*; **25**; (1995); 45-91.
- [7] Frieberg, L.; Nordberg, G. F.; Vouk, V. B.; "Handbook on the Toxicology of Metals"; Elsevier/North Holland; Amsterdam; (1979).
- [8] Tsalev, D. L. and Zaprianov, Z. K.; "Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice"; CRC Press INC; USA; Vol. 1 e 2; (1985).

- [9] Seiler, H. G.; Sigel, H.; Sigel, A.; "Handbook on Toxicology of Inorganic Compounds"; Marcel Dekker INC; N.Y.; (1988).
- [10] Kirk, R. E.; Othmer, D. F.; "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Wiley; N.Y.; Vol. 4; (1982).
- [11] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; VCH; Germany, Vol. A15, A16 e B5; (1985).
- [12] Ikingura, J. R. and Akagi, H.; **Monitoring of Fish and Human Exposure to Mercury due to Gold Mining in the Lake Victoria Goldfields, Tanzania**; *Sci. Total Environ.*; **191**; (1996); 59-68.
- [13] Nriagu, J. O.; Pfeiffer, W. C.; Malm, O.; Mierle, G.; **Mercury Pollution in Brazil**; *Nature*; **356**; (1992); 389.
- [14] Ewing, G. W.; "Métodos Instrumentais de Análise Química"; Editora Edgard Blucher; Vol. 01; (1972).
- [15] Krishna, G. R.; Ravindra, H. R.; Gopalan, B.; Syamsunder, S.; **Determination of Iron in Nuclear grade Zirconium Oxide by X-Ray Fluorescence Spectrometry Using an Internal Intensity Reference**; *Anal. Chim. Acta*; **309**; (1995); 333-338.
- [16] Bos, A.; Bos, M.; van der Linden, W. E.; **Artificial Neural Networks as a Multivariate Calibration Tool: Modeling the Fe-Cr-Ni System in X-Ray Fluorescence Spectroscopy**; *Anal. Chim. Acta*; **277**; (1993); 289-295.
- [17] Hua, Y. N.; Yap, C. T.; **Concentration Determination of Major and Minor Elements in Iron-Rich and other Geological Samples Using X-Ray Fluorescence Analysis**; *Anal. Sci.*; **10**; (1994); 867-873.

-
- [18] Çevik, U.; Kopya, A. I.; Karal, H.; Sahin, Y.; **Quantitative Analysis of Sea-Bed Sediments from Eastern Black Sea by EDXRF Spectrometry**; *J. Radioanal. Nucl. Chem.*; **201**; (1995); 241-249.
- [19] Bacsó, J.; Uzonyi, I.; **Experimental Investigation of Heterogeneity Effects in X-Ray Fluorescence Analysis of Hair**; *X-Ray Spectrom.*; **24**; (1995); 52-57.
- [20] Swerts, J.; Aerts, A.; Debiscop, N.; Adams, F.; Vanespen, P.; **Age Determination of Chinese Porcelain by X-Ray Fluorescence and Multivariate Analysis**; *Chemom. Intell. Lab. Syst.*; **22**; (1994); 97-105.
- [21] Bertin, E.P.; "Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis"; Plenum Press; N.Y.; (1975).
- [22] Cornejo-Ponce, L.; Peralta-Zamora, P. and Bueno, M. I. M. S.; **Determinação de Chumbo através de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva após Pré-Concentração em Sílica Modificada com 1-(2-Piridilazo)-2-Naftol**; *Quim. Nova*; **19**; (1996); 30-32.
- [23] Ostachowicz, J.; Ostachowicz, B.; Holyńska, B.; Baran, W.; **Application of EDXRF in a Survey of Concentrations of Lead, Zinc and Arsenic in Soil from Selected Areas in Krakow, Poland**; *X-Ray Spectrom.*; **24**; (1995); 81-83.
- [24] Jenkins, R. and De Vries, J. L.; "Practical X-Ray Spectrometry"; 2^a ed; Springer-Verlag New York INC.; (1970).
- [25] Leyde, D. E.; "Fundamentals of X-Ray Spectrometry - as Applied to Energy Dispersive Techniques"; Tracor X-Ray, INC.; (1984).
- [26] "Tracor X-Ray Spectrace 5000, Operators Manual"; Tracor X-Ray, INC.; (1989).

- [27] Hinitz, H. J.; **Some Chemical and Electronic Considerations of Solid State Semiconductor Crystals**; *J. Chem. Ed.*; **63**; (1986); 956-959.
- [28] Eltayeb, M. A. H. and Grieken, R. E. V.; **Coprecipitation with Aluminium Hydroxide and X-Ray Fluorescence Determination of Trace Metals in Water**; *Anal. Chim. Acta*; **268**; (1992); 177-183.
- [29] Civic, N.; **Determination of Trace Metals in Sea Waters of the Albanian Coast by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence**; *J. Radioanal. Nucl. Chem.*; **186**; (1994); 303-314.
- [30] Watanabe, H.; Ueda, T.; **The Precipitation of Traces of Copper, Cadmium, and Lead with 6-Anilino-1,3,5-Triazine-2,4-Dithiol and its Application to X-Ray Fluorescence Spectrometry**; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **53**; (1980); 411-415.
- [31] Masi, A. N. and Olsina, R. A.; **Preparation of Thin Films with Loaded Resins for the Preconcentration and Determination of Rare Earth Elements by X-Ray Fluorescence Spectroscopy**; *X-Ray Spectrom.*; **25**; (1996); 221-224.
- [32] Zolotov, Y. A. and Kuzmin, N. M.; "Preconcentration of Trace Elements"; Wilson & Wilson's - Comprehensive Analytical Chemistry; Vol. XXV; (1990).
- [33] Zuo, G.; Muhammed, M.; **Extraction of Mercury (II) by Thiourea-Based Reagents**; *Solvent Extr. and Ion Exch.*; **13**; (1995); 855-878.
- [34] Holynska, B.; Ostachowicz, B.; Wegrzynek, D.; **Simple Method of Determination of Copper, Mercury and Lead in Potable Water with Preliminary Pre-Concentration by Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry**; *Spectrochim. Acta*; **51(B)**; (1996); 769-773.

- [35] Jones, P.; Challenger, O. J.; Hill, S. J.; **Advances in Chelating Exchange Ion Chromatography for the Determination of Trace Metals Using Dye-Coated Columns**; *Analyst*; **117**; (1992); 1447-1450.
- [36] Brykina, G. D.; Stefanov, A. V.; Okuneva, G. A.; Alekseeva, N. G.; Alekseev, V. A.; Nikitin, Y. S.; **Sorption X-Ray Fluorescence Determination of Heavy Metals in Natural Waters after Group Concentration on Spheronoxine**; *J. Anal. Chem.*; **39**; (1984); 1389-1392.
- [37] Peixoto, C. R. M.; Gushikem, Y. and Baccan, N.; **Selective Spectrophometric Determination of Trace Amounts of Chromium(VI) Using a Flow Injection System with a Microcolumn of Zirconium(IV) Oxide Modified Silica Gel**; *Analyst*; **117**; (1992); 1029-1032.
- [38] Gushikem, Y.; Peixoto, C. R. M. and Kubota, L. T.; **Exchange Property of Titanium(IV) and Zirconium(IV) Oxides Grafted on Silica Gel Surface. Sorption of Chromium(IV) from an Acid Solution**; Proceedings of the International Conference on Ion Exchange (ICIE); (1991); 607-612.
- [39] Kudryavtsev, G. V.; Miltchenko, D. V.; Yagov, V. V. and Lopatkin, A. A.; **Ion Sorption on Modified Silica Surface**; *J. Colloid Interface Sci*; **140**; (1990); 114-122.
- [40] Peräniemi, S. and Ahlgrén, M.; **Optimized Arsenic, Selenium and Mercury Determinations in Aqueous Solutions by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence after Preconcentration onto Zirconium-Loaded Activated Charcoal**; *Anal. Chim. Acta*; **302**; (1995); 89-95.
- [41] Lindomar, R. D. da Silva; Peixoto, C. R. M.; Gushikem, Y.; **Use of α -cellulose Coated with Titanium (IV) Oxide in Separation of Cr^{6+}** ; *Sep. Sci. Technol.*; **31**; (1996); 1045-1057.

- [42] Lin, C. F.; Chang, K. S.; Tsay, C. W.; Lee, D. Y.; Lo, S. L.; Yasunaga, T.; **Adsorption Mechanism of Gallium(III) and Indium(III) onto γ -Al₂O₃**; *J. Colloid Interface Sci.*; **188**; (1997); 201-208.
- [43] Torre, M. and Marina, M. L.; **The State of the Art of Ligand-Loaded Complexing Resins. Characteristics and Applications**; *Crit. Rev. Anal. Chem.*; **24**; (1994); 327-361.
- [44] Iler, R. K.; "The Chemistry of Silica - Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry"; Wiley, USA; (1979).
- [45] Gushikem, Y. and Silva, E. O.; **Cation Exchange of Divalent Metal Ions on Zirconium (IV) Phosphosilicate Cation Exchange**; *J. Braz. Chem. Soc.*; **1**; (1990); 84-86.
- [46] Sarkar, A. R.; Datta, P. K.; Sarkar, M.; **Sorption Recovery of Metal Ions Using Silica Gel Modified with Salicylaldehyde**; *Talanta*; **43**; (1996); 1857-1862.
- [47] Denofre, S.; Gushikem, Y.; Davanzo, C. U.; **Adsorption Property of Nb(V) Oxide Grafted on Silica Gel Surface**; *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*; **28**; (1991); 1295-1305.
- [48] Kubota, L. T.; Gushikem, Y.; **Cyclic Voltammetry Studies of Copper and Nickel Hexacyanoferrate Immobilized on a Silica Gel Surface Coated with Titanium(IV) Oxide**; *J. Electroanal. Chem.*; **362**; (1993); 219-225.
- [49] Zaldizar, G. A. P.; Gushikem, Y.; Benvenutti, E. V.; de Castro, S. C.; Vasquez, A.; **Structure and Electrochemical Property of the Cobalt(II) Hexacyanoferrate Complexes Immobilized on Sn(IV) Oxide Coated on Silica Gel Surface**; *Eletrochim. Acta*; **39**; (1994); 33-36.

- [50] Gambero, A.; Kubota, L. T.; Gushikem, Y.; Airoidi, C.; Granjeiro, J. M.; Taga, E. M.; Alcantara, E. F. C.; **Use of Chemically Modified Silica with β -Diketoamine Groups for Separation of α -Lactalbumin from Bovine Milk whey by Affinity Chromatography**; *J. Colloid Interf. Sci.*; **185**; (1997); 313-316.
- [51] Jin, R. H.; Kurusu, Y.; **Funcionalization of Silica and its Use as a Catalyst: Application of the Modified Silica for Several Nucleophilic Reactions**; *J. Mol. Catal.*; **73**; (1992); 215-224.
- [52] Peralta-Zamora, P.; Esposito, E.; Pelegrini, R.; Groto, R.; Reyes, J.; Durán, N.; **Effluent Treatment of Pulp and Paper, and Textile Industries Using Immobilized Horseradish Peroxidase**; *Environ. Sci. Technol.*; (1997); *in press*.
- [53] Terada, K.; Nakamura, K.; **Preconcentration of Cobalt(II) in Natural Waters with 1-Nitroso-2-Naphtol Supported on Silica Gel**; *Talanta*; **28**; (1981); 123-125.
- [54] Menezes, M. L.; Moreira, J. C. and Campos, T. S.; **Adsorption of Various Ions from Acetone and Ethanol on Silica Gel Modified with 2-, 3-, and 4-Aminobenzoate**; *J. Colloid Interface Sci.*; **179**; (1996); 207-210.
- [55] Gushikem, Y. and Moreira, J. C.; **Adsorption of MX_2 ($M = Mn, Ni, Cu, Zn$, and Cd ; $X = Cl, Br$, and I) and $FeCl_3$ by Modified Silica Surface with Imidazolylpropyl Group**; *J. Colloid Interface Sci.*; **107**; (1985); 70-74.
- [56] Howard, A. G.; Volkan, M. and Ataman, Y.; **Selective Pre-Concentration of Arsenite on Mercapto-Modified Silica Gel**; *Analyst*; **112**; (1987); 159-162.
- [57] Shoniya, N. K.; Staroverov, S. M.; Nikitin, Y. S.; Lisichkin, G. V.; **The Adsorption Properties of Silicas Chemically Modified by Long-Chain Organic Compounds with Functional Groups**; *Russ. J. Phys. Chem.*; **58**; (1984); 702-707.

- [58] Moreira, J. C.; Pavan, L. C.; Gushikem, Y.; **Adsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions on a 2-Mercaptobenzimidazole-Modified Silica Gel**; *Microchim. Acta*; **III**; (1990); 107-115.
- [59] Kocjan, R.; Prezeszlakowski, S.; **Retention of Heavy Metals and Their Separation on Silica Gel Modified with Calconecarboxylic Acid**; *Sep. Sci. Technol.*; **24**; (1989); 291-301.
- [60] Volkan, M.; Ataman, Y.; Howard, A. G.; **Pre-Concentration of Some Trace Metals from Sea Water on a Mercapto-Modified Silica Gel**; *Analyst*; **112**; (1987); 1409-1412.
- [61] Iamamoto, M. S.; Gushikem, Y.; **Adsorption and Pre-Concentration of Some Metal Ions from Ethanol on Silica Gel Modified with Pyridinium Ion**; *Analyst*; **114**; (1989); 983-985.
- [62] Dias Filho, N. L.; Gushikem, Y.; Polito, W. L.; Moreira, J. C.; Ehirim, E. O.; **Sorption and Preconcentration of Metal Ions in Ethanol Solution with a Silica Gel Surface Chemically Modified with Benzimidazole**; *Talanta*; **42**; (1995); 1625-1630.
- [63] Lessi, P.; Dias Filho, N. L.; Moreira, J. C.; Campos, J. T. S.; **Sorption and Preconcentration of Metal Ions on Silica Gel Modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole**; *Anal. Chim. Acta*; **327**; (1996); 183-190.
- [64] Boichinova, E. S.; Tsaikov, T.P.; **Mechanism of Anion Sorption on Hydrated Zirconium Dioxide (HZD)**; *J. Anal. Chem.*; **55**; (1982); 46-49.
- [65] Denofre, S.; **Propriedades do Óxido de Nb(V) Enxertado sobre a Superfície da Sílica Gel**; Dissertação de Mestrado; UNICAMP; (1991).

- [66] Kubota, L. T.; Gushikem, Y.; Moreira, J. C.; **Adsorption of Chromium(VI) by Titanium(IV) Oxide Coated on a Silica Gel Surface**; *Analyst*; **116**; (1991); 281-283.
- [67] Silva, E. O.; **Estudo das Propriedades de Troca Iônica do Silicofosfato de Zircônio(IV)**; Dissertação de Mestrado; (1988).
- [68] Moreira, J. C. and Gushikem, Y.; **Preconcentration of Metal Ions on Silica Gel Modified with 3(1-Imidazolyl)Propyl Groups**; *Anal. Chim. Acta*; **173**; (1985); 263-265.
- [69] Zief, M.; Mitchell, J. W.; "Chemical Analysis - Contamination Control in Trace Element Analysis"; John Wiley & Sons, Inc.; USA; vol. 47; (1976).
- [70] Assumpção, R. M. V.; Morita, T.; "Manual de Soluções, Reagentes e Solventes - Padronização, Preparação e Purificação"; Editora Edgard Blücher LTDA e Editora da Universidade de São Paulo; (1968).
- [71] Basset, J.; Denney, R. C.; Jeffery, G. H. and Mendham, J.; "VOGEL-Análise Inorgânica Quantitativa"; 4ª edição; Editora Guanabara; RJ; (1981).
- [72] Peixoto, C. R. M.; Kubota, L. T. and Gushikem, Y.; **Matrix Effect on Electrochemical Properties of [Co(sepulchrates)]³⁺ Immobilized on Silica Gel and Modified Silica Gel Surfaces**; *J. Braz. Chem. Soc.*; **6**; (1995); 83-87.
- [73] Flaschka, H. A.; Jr. Barnard, A. J.; "Chelates in Analytical Chemistry - A Collection of Monographs"; Marcel Dekker, Inc.; vol. 04; N.Y.; (1972).
- [74] Tancredo, A.; Moreira, J. C.; Gushikem, Y. and Nascimento, O. R.; **Electron Paramagnetic Resonance Study of CuCl₂ Adsorbed on Silica-Gel Surface Modified with 3(1-Imidazolyl)Propyl Groups**; *Colloids Surf.*; **19**; (1996); 41-45.

- [75] Dimas, R. V.; Moreira, J. C.; Kubota, L. T.; Varela, J. A. and Gushikem, Y.; **Small Angle X-ray Scattering Study of Structural Changes in Silica Gel Modified with Organofunctional Groups**; *Colloids Surf.*; **40**; (1989); 1-8.
- [76] Silva, M. A. A.; **Síntese e Imobilização de Complexos de Co (II) com Grupos 3-Propilimidazol Ancorados em (SiO₂)_n**; Dissertação de Mestrado; (1984).
- [77] Cordes, M. N. D.; Walter, J. L. C. S. C.; **Infrared and Raman Spectra of Heterocyclic Compounds - I. The Infrared Studies and Normal Vibration of Imidazole**; *Spectrochim. Acta*; **24(A)**; (1968); 237-252.
- [78] 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; UNICAMP; (1996).
- [79] Currie, L. A.; **Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods, Including Detection and Quantification Capabilities (IUPAC Recommendations 1995)**; *Pure Appl. Chem.*; **67**; (1995); 1699-1723.
- [80] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; "Fundamentals of Analytical Chemistry", 7^a ed.; Saunders College Publishing, USA; (1996).
- [81] Bergerioux, C.; Haerdi, W.; **Coprecipitation of Dissolved Trace Elements - with Combined Organic Precipitating Reagents for Use in X-Ray Fluorescence Analysis**; *Analusis*; **8**; (1980); 169-173.
- [82] Lau, O. W.; Ho, S. Y.; **Simultaneous Determination of Traces of Iron, Cobalt, Nickel, Copper, Mercury and Lead in Water by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry after Preconcentration as their Piperazino-1,4-bis(dithiocarbamate) Complexes**; *Anal. Chim. Acta*; **280**; (1993); 269-277.

- [83] Peris Martinez, V.; Bosch Reig, F.; Gimeno Adelantado, J. V.; Doménech Carbó, M. T.; **Multi-elemental Determination of Heavy Elements in Plastics Using X-Ray Fluorescence after Destruction of the Polymer by Molten Sodium Hydroxide**; *Fresenius J. Anal. Chem.*; **342**; (1992); 586-590.
- [84] Bruns, R. E.; Scarminio, I. S.; Barros Neto, B. de; "Planejamento e Otimização de Experimentos"; editora UNICAMP; Campinas, (1995).