

VICTOR DOS SANTOS AZEVEDO LEITE

**EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA PARA A DETERMINAÇÃO DE
CROMO (VI) EM ÁGUA UTILIZANDO HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES
INTERCALADOS COM AMINOÁCIDOS COMO ADSORVENTES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa - Campus Rio Paranaíba, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

RIO PARANAÍBA

MINAS GERAIS – BRASIL

2018

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca da Universidade Federal
de Viçosa - Câmpus Rio Paranaíba**

T

L533e
2018

Leite, Victor dos Santos Azevedo, 1992-

Extração em fase sólida dispersiva para a determinação de cromo (VI) em água utilizando hidróxidos duplos lamelares intercalados com aminoácidos como adsorventes / Victor dos Santos Azevedo Leite. – Rio Paranaíba, MG, 2018.

vii, 74f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Frederico Garcia Pinto.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Hidróxidos duplos lamelares (HDL). 2. Cromo (VI).
3. Aminoácidos. I. Universidade Federal de Viçosa. Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas. Mestrado Multicêntrico em Química de Minas Gerais. II. Título.

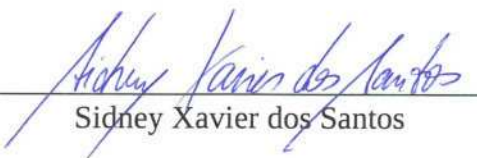
631.4

VICTOR DOS SANTOS AZEVEDO LEITE

EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA PARA A DETERMINAÇÃO DE
CROMO (VI) EM ÁGUA UTILIZANDO HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES
INTERCALADOS COM AMINOÁCIDOS COMO ADSORVENTES

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Viçosa - Campus Rio Paranaíba, como parte
das exigências do Programa de Pós - Graduação
Multicêntrico em Química de Minas Gerais,
para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

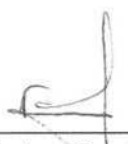
APROVADA: 16 de julho de 2018.



Sidney Xavier dos Santos



Geraldo Humberto Silva



Frederico Garcia Pinto
(Orientador)

Dedicatória

*Queria dedicar essa dissertação
a meu avô Jorge que não está mais
entre nós, e a minha mãe Enilda e
ao meu irmão Higor.*

Agradecimentos

Queria agradecer primeiramente a Deus por me conceder saúde e disposição para concluir com essa importantíssima etapa em minha vida.

Gostaria de agradecer principalmente minha mãe Enilda, meu irmão Higor e minha avó Zelia pelo apoio todos esses anos, me dando força e sendo os alicerces para realização do meu sonho.

Agradeço a Brenda Lima pelo companheirismo, confiança, paciência e carinho nesses anos de convivência, sendo uma pessoa importantíssima na minha vida.

Aos meus amigos, que desde de os tempos da graduação se tornaram minha nova família, que levarei para resto de minha vida. Gostaria de agradecer imensamente aos meus amigos: Valber, Alexandre (Xandão), Barbara Santos, Barbara Helena, Pio e Addila. Que Deus conserve essa amizade.

Aos professores que contribuíram para minha formação nesta etapa. Meu orientador professor Frederico Garcia, meu co-orientador Jairo Troto. Obrigado pelo conhecimento que me passaram e amizade.

Aos membros do Laboratório de Compostos Lamelares (LCL), em destaque aos técnicos Jader e Vander, que deram todo suporte para que essa trabalho fosse realizado. Obrigado também pela amizade de vocês.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela concessão da bolsa de estudo.

“Sem sacrificios não há vitórias.”

Sumário

Resumo	vi
Abstract.....	vii
1 INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1 Cromo.....	1
1.2 Extração em Fase Sólida (SPE)	3
1.3 Extração em Fase Sólida Dispersiva (DSPE)	5
1.4 Hidróxidos duplos lamelares (HDL)	6
1.5 Aminoácidos	11
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	13
2 NOVO MÉTODO DE EXTRAÇÃO SELETIVA E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CROMO (VI) COM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR DE Zn-Al INTERCALADO COM L-ALANINA	16
Introdução	18
Resultado e Discussão	25
Conclusão.....	40
Referências.....	41
3 EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CROMO (VI) VIA DSPE COM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR DE Zn-Al INTERCALADO COM L-ASPÁRTICO.....	45
Introdução	47
Resultados e Discussão.....	55
Conclusão.....	66
Referências.....	67
4 QUADRO COMPARATIVO ENTRE OS DOIS MÉTODOS	71
5 CONCLUSÕES GERAIS	72
6 ANEXOS.....	73

Resumo

LEITE, Victor dos Santos Azevedo Leite, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa *Campus* Rio Paranaíba, julho de 2018. **Extração em fase sólida dispersiva para a determinação de cromo (VI) em água utilizando hidróxidos duplos lamelares intercalados com aminoácidos como adsorventes.** Orientador: Frederico Garcia Pinto. Coorientadores: Jairo Tronto e Pablo Damasceno Borges.

Neste trabalho foram desenvolvidos métodos para a determinação de cromo hexavalente, Cr (VI), em água utilizando espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). As metodologias consistem na extração seletiva e pré-concentração de Cr (VI) via extração em fase sólida dispersiva (DSPE), utilizando como adsorventes hidróxidos duplos lamelares (HDLs) de Zn e Al intercalados com aminoácidos, *L-alanina* (ZnAl-ALA-HDL) e *L-aspartico* (ZnAl-ASP-HDL). Parâmetros que influenciam na extração de Cr (VI) foram otimizados, como pH inicial, tempo de contato e íons interferentes. A especiação ocorreu em pH 5,2 para ZnAl-ALA-HDL e pH 5,5 para ZnAl-ASP-HDL. Os HDLs utilizados como adsorventes foram dissolvidos em H₂SO₄ 5,0 mol·L⁻¹ e o Cr (VI) determinado por FAAS, dispensando o uso da etapa de eluição. Os métodos apresentaram intervalo de resposta entre 20 e 700 µg·L⁻¹ e limite de detecção (LOD) de 7,1 µg·L⁻¹, ($r^2 > 0,99$) quando utilizado o ZnAl-ALA-HDL como adsorvente, e intervalo de resposta entre 10 e 700 µg·L⁻¹ ($r^2 > 0,999$) com LOD de 3,13 µg·L⁻¹ para o ZnAl-ASP-HDL. A confiabilidade dos métodos foram verificadas pela análise de uma amostra de água certificada contendo Cr (VI) (Cr (VI)-QC1453) por estudos de adição e recuperação do analito em água de beber.

Abstract

LEITE, Victor dos Santos Azevedo Leite, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa *Campus* Rio Paranaíba, July, 2018. **Solid dispersive phase extraction for the determination of chromium (VI) in water using layered double hydroxides intercalated with amino acids as adsorbents.** Adviser: Frederico Garcia Pinto. Co-Advisers: Jairo Tronto and Pablo Damasceno Borges.

In this work, methods for the determination of hexavalent chromium, Cr (VI), in water by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) were developed. The methodologies are sequential extraction and preconcentration of Cr (VI) via solid phase dispersive extraction (DSPE), using Zn and Al layered double hydroxides (LDH) intercalated with amino acids, L-alanine (ZnAl-ALA- LDH) and L-aspartic acid (ZnAl-ASP-LDH). Parameters that influence Cr (VI) extraction were optimized, such as initial pH, contact time and interfering ions. Speciation occurred at pH 5.2 for ZnAl-ALA-LDH and pH 5.5 for ZnAl-ASP-LDH. LDH used as adsorbents were dissolved in 5.0 mol.L⁻¹ H₂SO₄ and Cr (VI) determined by FAAS, dispensing the use of the elution step. The methods presented a linear range of 20 to 700 µg·L⁻¹ and a detection limit (LOD) of 7.1 µg·L⁻¹, ($r^2 > 0.99$) when using ZnAl-ALA- LDH as an adsorbent and a linear range of 10 to 700 µg·L⁻¹ ($r^2 = 0.999$) with LOD of 3.13 µg·L⁻¹ for ZnAl-ASP-LDH. The reliability of the method was verified by the analysis of a sample of certified water containing Cr (VI) (Cr (VI) -QC1453) by studies of the recovery of analyte in drinking water.

1 INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Cromo

O cromo (Cr) é muito utilizado nas indústrias têxteis e de corantes, no curtimento de couros, no acabamento de peças cromadas, gerando grandes volumes de águas residuais, que sem tratamento podem causar grandes danos ao meio ambiente e a saúde humana. O Cr pode ser encontrado em abundância no ambiente em dois estados de oxidação, Cr (VI) e Cr (III) [1].

O Cr (III) é conhecido atualmente como elemento essencial para a sobrevivência dos seres vivos, sendo utilizado para metabolismo de carboidratos e lipídios. As principais espécies de cromo trivalente no meio aquoso são, Cr(OH)^{2+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_4^- e Cr(OH)_3 . A distribuição das espécies é dependente diretamente do pH, como apresenta a Figura 1.1 [2].

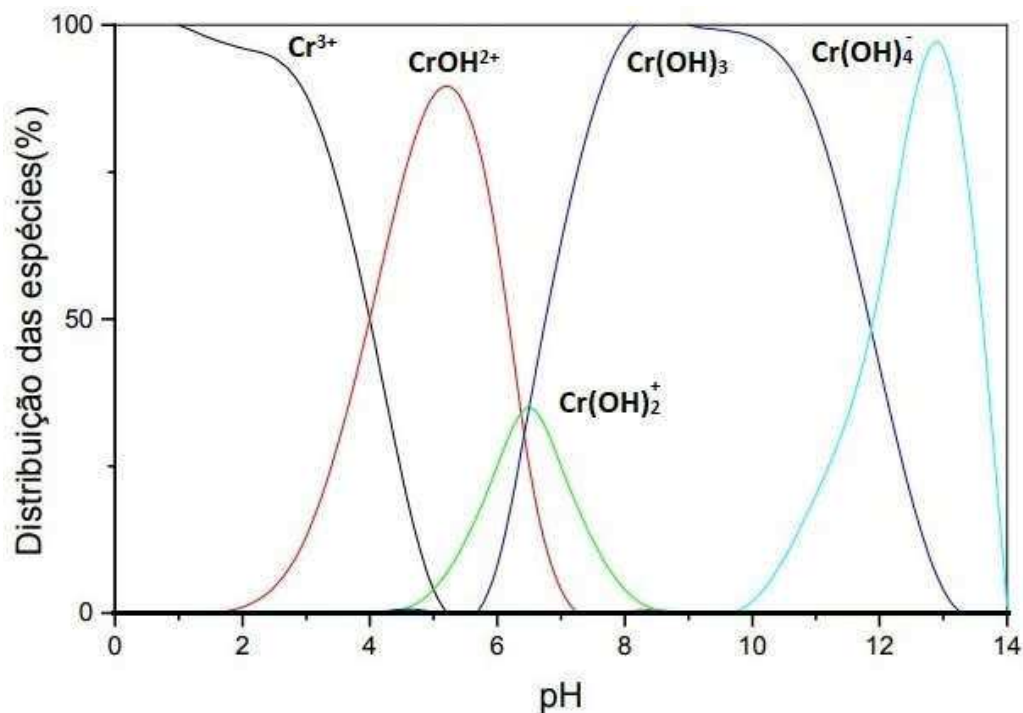
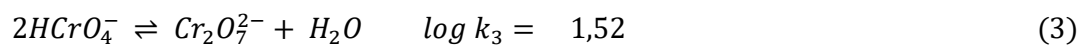
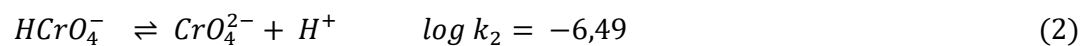
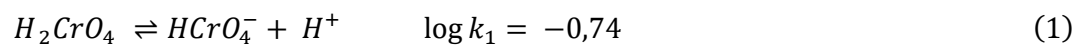


Figura 1.1: Diagrama da distribuição das espécies de Cr (III) em função do pH [3].

Cr (VI) apresenta-se na natureza como duas espécies de oxiânion, cromato (CrO_4^{2-}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) [1]. Os equilíbrios das espécies de Cr (VI) podem ser descritos de acordo com as reações abaixo:



Os valores de pH do meio influenciam diretamente na distribuição das espécies de Cr (VI). A Figura 1.2 mostra a quantidade relativa em função do pH [3].

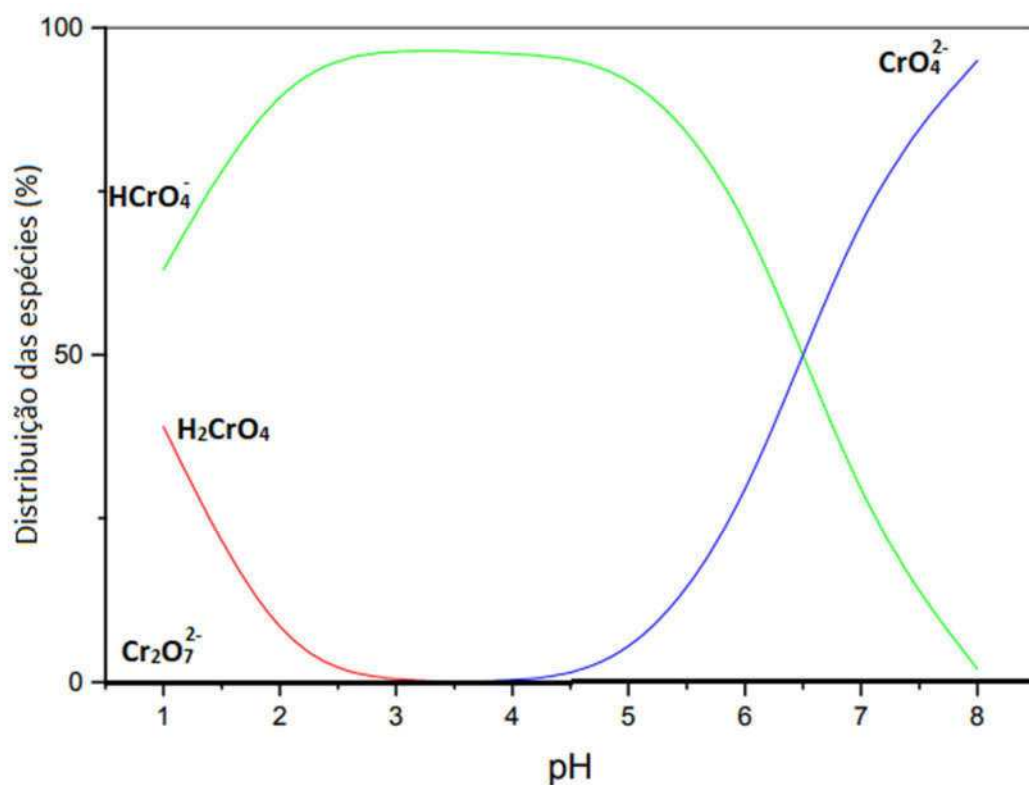


Figura 1.2: Diagrama da distribuição das espécies de Cr (VI) em função do pH [3].

Com grande importância econômica, os produtos contendo Cr (VI) como dicromato e o ácido crômico, são muito utilizados em indústrias de tintas, manufaturado de couro e no tratamento de madeira. Esses produtos são considerados mutagênicos e carcinogênicos ao ser humano devido à presença do Cr (VI) [2].

Segundo a resolução Nº 020/1986 do Conselho nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e a Organização Mundial de Saúde (OMS), o limite de Cr (VI) permitido em água potável é de $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto para espécie Cr (III) é de $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [4].

Por causa da grande diferença na característica físico-química e atividade biológica entre as espécies de cromo, diferentes métodos têm sido utilizados para a especiação deste elemento [5–7].

Dentre os técnicas de preparo de amostras mais utilizados para a especiação de metais por Espectrometria de absorção atômica, se destaca a Extração em Fase Sólida (SPE).

1.2 Extração em Fase Sólida (SPE)

A SPE é o método mais utilizado para limpeza de fase, extração e pré-concentração de traços de poluentes ambientais [8,9]. A SPE pode ser utilizada em diferentes matrizes, incluindo água, urina, sangue, bebidas, solo e tecido animal [10,11].

O princípio básico consiste em aplicar uma solução que contenha analito(s) em um sólido (adsorvente) com capacidade de reter seu analito de interesse, deixando passar o que for indesejável. Após a separação o analito alvo é eluído do adsorvente. A solução utilizada para eluição pode ter característica polar ou apolar, dependendo da interação com o analito [12].

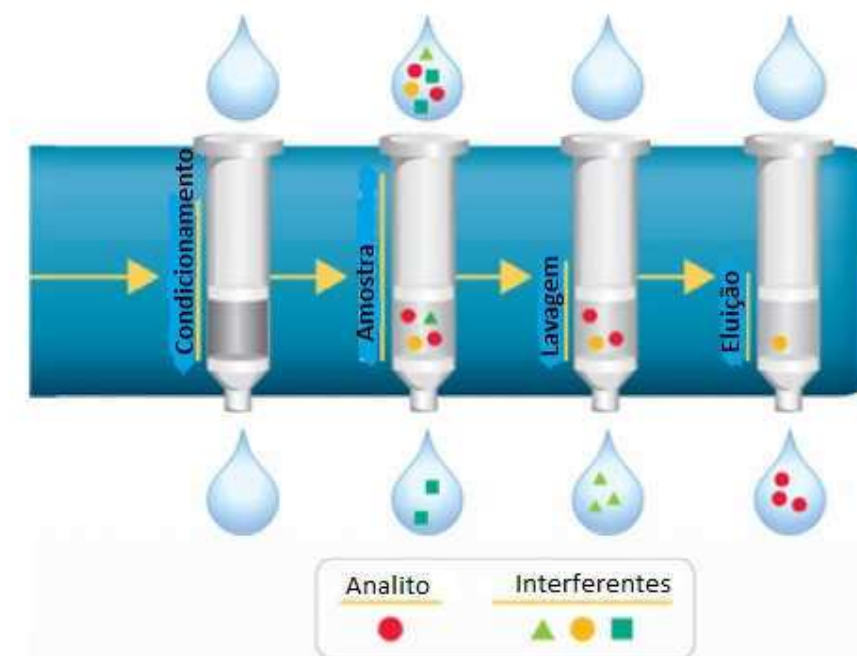


Figura 1.3: Esquema da Extração em Fase Sólida [12].

Na literatura encontram-se alguns trabalhos recentes sobre a utilização deste método para isolamento de substâncias.

Utilizando como adsorvente o grafeno modificado com brometo de pentafluorobenzil imidazólio, Zhang e colaboradores [13], extraíram três auxinas de brotos de soja. A SPE acoplada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi aplicada para determinação de ácido índol-3-acético, 1-naftalenoacético e 2,4-diclorofenoxiacético, que em condições otimizadas obteve intervalos lineares de $0,03\text{-}5\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $0,03\text{-}5\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e $0,09\text{-}5\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. O método obteve grande sucesso na determinação de auxinas.

Wang *et al.*[14] utilizaram NiAl-HDL incorporado à fibra de algodão para extração das drogas norfloxacin, ciprofloxacina e enrofloxacin via SPE. Após a extração as drogas foram eluídas com NaOH e suas concentrações foram determinadas pela técnica de HPLC acoplada

com detector de fluorescência. O método apresentou bom coeficiente de correlação ($r^2 > 0,995$) e baixo LOD ($0,01 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), sendo aplicado em ovos de galinha e fígado de porco.

1.3 Extração em Fase Sólida Dispersiva (DSPE)

Análogo ao SPE, Anastassiades e colaboradores desenvolveram um método conhecido como QuEChERS (rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro), que foi utilizado inicialmente para extração e determinação de pesticidas em frutas e vegetais. Uma parte desse método consiste na limpeza da fase, conhecida como extração em fase sólida dispersiva (DSPE) [15].

A DSPE consiste em adicionar um sólido (adsorvente) em uma amostra líquida para que seja extraído o analito alvo, sem a necessidade de formação de coluna e condicionamento do adsorvente. Com o sólido disperso, há um aumento da superfície de contato entre o adsorvente e o analito, garantindo maior interação entre eles [16]. A Figura 1.4 apresenta um esquema da DSPE.

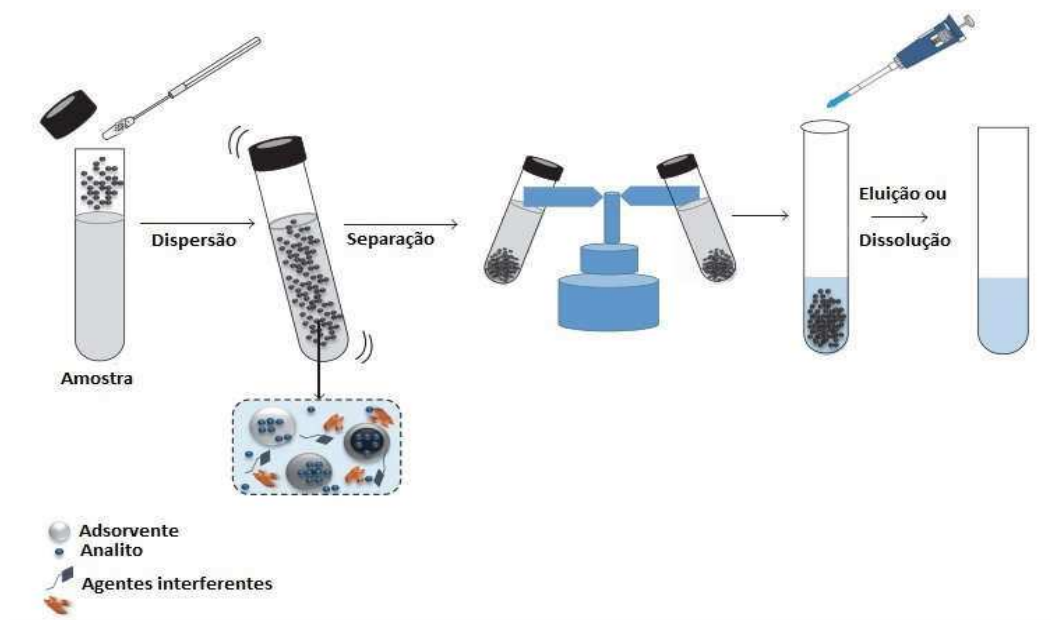


Figura 1.4: Esquema da Extração em Fase Sólida Dispersiva [17].

Na literatura encontra-se trabalhos recentes da aplicação da DSPE em diversa matrizes.

Akbarzade *et al.*[18] utilizaram um óxido de grafeno magnético como adsorvente para a extração em pré-concentração de íons chumbo em amostras reais de água e amostras de alimentos. O método foi aplicado via DSPE acoplado com GFAAS e em condições otimizadas obteve-se um fator de enriquecimento de 600 e um LOD de 0,18 ng·L⁻¹. A confiabilidade do método foi avaliada pela análise de uma amostra certificada contendo chumbo (ERA-1340).

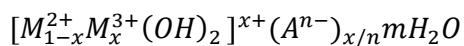
Um compósito formado por Fe₃O₄ revestido de *quantum dots* de carbono/ácido oléico foi utilizado por Yang *et al.*[19] para determinação de compostos fenólicos em amostras de água e leite via DSPE e HPLC. Em condições otimizadas o método apresentou faixa linear de 0,09 a 0,17 µg·L⁻¹ e uma porcentagem de recuperação na faixa de 94,5-102,1 %.

Dentre os adsorventes que podem ser utilizados na DSPE, têm-se os hidróxidos duplos lamelares (HDL).

1.4 Hidróxidos duplos lamelares (HDL)

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são argilas aniônicas sintéticas do tipo da hidrotalcita, [Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O].

Por não apresentarem uma composição definida, as argilas sintéticas não podem levar o mesmo nome das argilas naturais (hidrotalcita, manasseita, piroaurita, etc.). Os HDL's também apresentam um tamanho de partícula reduzido, sendo um dos requisitos para serem considerados como argilas. Podendo ser representando pela fórmula geral a seguir:



Onde: M^{2+} representa um cátion bivalente; M^{3+} representa um cátion trivalente; A^{n-} representa o ânion intercalado com carga n^- . [20]

1.4.1 Estrutura e Composição

Para melhor elucidação da estrutura dos HDL utiliza-se a brucita como estrutura modelo. A brucita é um mineral que possui a composição $Mg(OH)_2$, onde os cátions de magnésio estão localizados no centro do octaedro e possuem hidroxilas em seus vértices. Os octaedros compartilham as arestas formando uma camada plana (lamelas) e neutra que são mantidas por ligações de hidrogênio. Ao ocorrer a substituição isomórfica de um cátion bivalente por um cátion trivalente, a lamela passa a ter uma carga residual positiva. Para ocorrer a eletroneutralidade na estrutura é necessário a presença de um ânion entre as lamelas, que juntamente com moléculas de água promovem o empilhamento das lamelas dos hidróxidos duplos, o domínio interlamelar apresenta-se pouco ordenado.

A Figura 1.5 apresenta esse tipo de substituição isomórfica que resulta em uma estrutura do tipo da hidrotalcita [20].

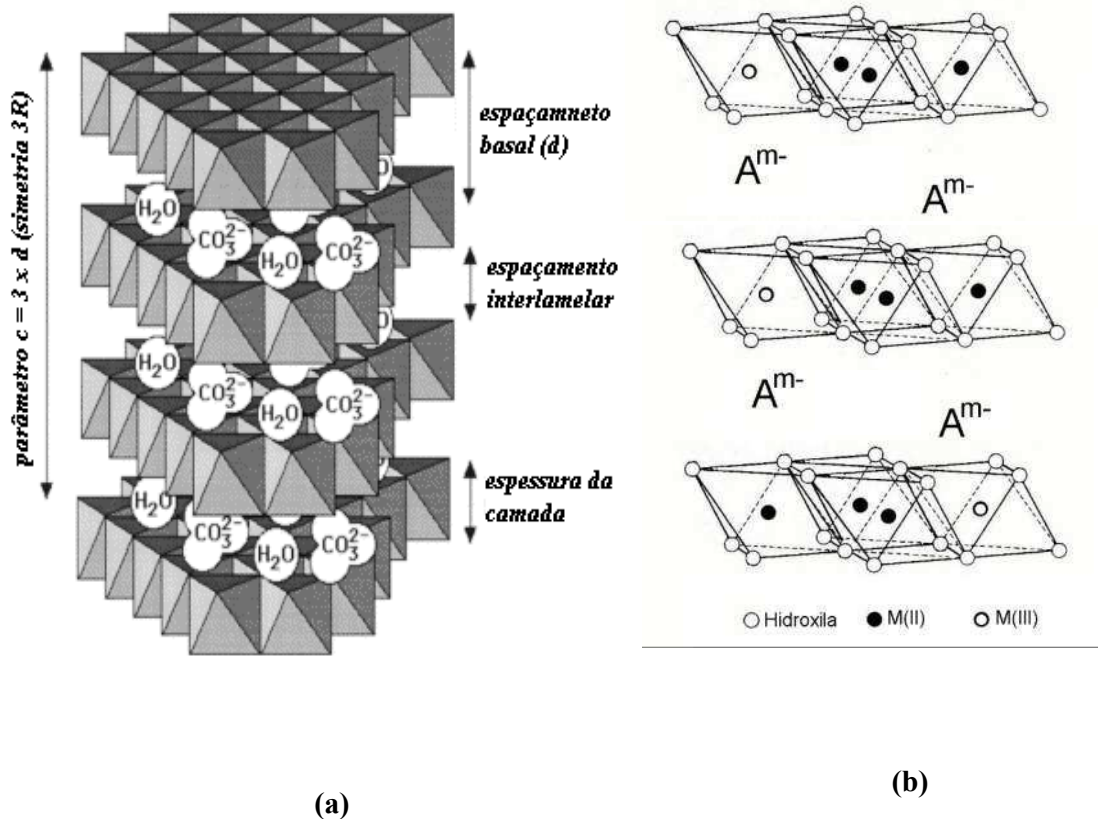


Figura 1.5: (a) Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita; (b) representação geral da estrutura do tipo da hidrotalcita com a distribuição dos cátions e hidroxilas [21].

A variação de cátions metálicos em HDL naturais e sintéticos vem sendo estudada. O raio iônico desses metais deve estar na faixa de 0,5 até 0,74 Å para ocorrer a formação de HDL e os mesmos devem apresentar coordenação octaédrica. A proporção entre os metais bivalentes e trivalentes, junto com a substituição dos ânions intercalados, gera uma grande variedade de material a ser sintetizado, ainda com a possibilidade de conter mais de um tipo de cátion bivalente ou trivalente. A Tabela 1.1 apresenta a combinação de cátions bivalentes e trivalentes utilizados na obtenção de HDL [22].

Tabela 1.1: Combinação de cátions para formação de um HDL

Cátions	Bivalente							
Trivalente	Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca
Al	x	x	x	x	x	x	x	x
Cr	x				x	x	x	
Mn	x	x						
Fe	x		x	x				
Co					x			
Ni					x		x	
La					x			
Ga	x	x						
Sc	x							

1.4.2 Síntese

A síntese dos HDLs se divide em dois tipos de métodos, direto e indireto. Os métodos diretos conhecidos são: sal-base, sal-óxido, síntese hidrotérmica, preparação eletroquímica e método sol-gel. Já os métodos indiretos são: troca aniônica simples, troca aniônica por regeneração de material calcinado e troca aniônica com formação de um sal entre os tensoativos.

O método mais utilizado para síntese de HDLs é a co-precipitação a pH constante. Uma solução de cátions é adicionada sobre uma solução contendo o ânion de interesse, e simultaneamente é adicionado uma solução de hidróxido (NaOH ou KOH) para manter o pH da solução constante [23]. A velocidade com que essas soluções são adicionadas vai

influenciar diretamente na cristalinidade do material. A Figura 1.6 apresenta uma faixa ótima de pH para obtenção de alguns HDL.

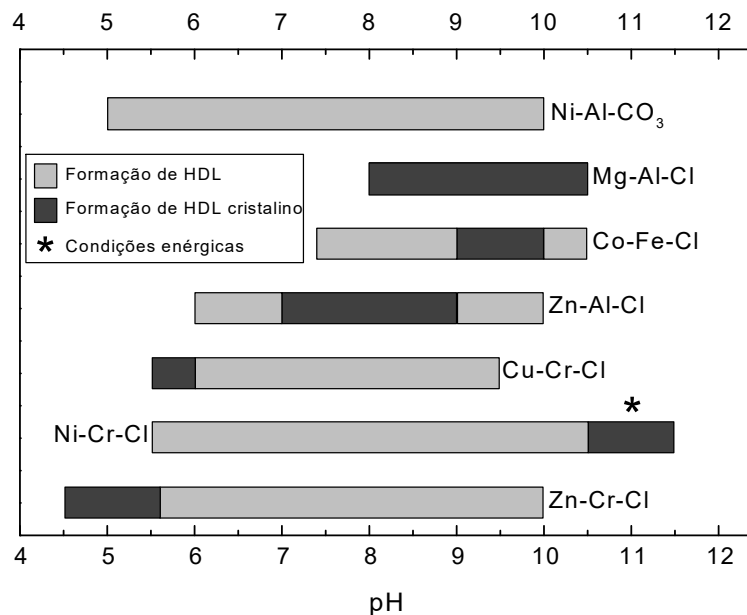


Figura 1.6: Faixa de pH ótimas para obtenção de alguns HDL.

1.4.3 ZnAl-aminoácido-HDL

Como apresentado acima o HDL permite a intercalação de ânions para equilibrar as cargas positivas em sua estrutura. Uma classe de moléculas interessante para intercalação são os aminoácidos pois no pH de síntese do HDL como o de Zn e Al que foram utilizados neste trabalho, seus grupos carboxílicos se apresentam desprotonados, com isso são intercalados nas lamelas por interação eletrostática.

A partir do HDL-aminoácido já formado uma aplicação atraente é utilizar esse material para realizar especiação de Cr em água. Em meios levemente ácidos o grupo amino do aminoácido intercalado se apresenta com carga positiva devido a sua protonação, e essa característica possibilita a interação do HDL com as espécies de Cr (VI), que dependendo do pH do meio podem ser encontradas em solução na forma de HCrO_4^- , CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, possibilitando uma extração seletiva das espécies de Cr (VI) em relação ao Cr (III).

O HDL tende a se dissolver em meio muito ácido ($\text{pH} < 3$) devido a hidrólise de suas lamelas, e essa propriedade o torna atrativo para o uso como adsorvente na DSPE pois após a extração do analito, a etapa de eluição pode ser eliminada por dissolução do HDL e assim além da extração surge a possibilidade de pré-concentração dos analitos [24].

Com as características supracitadas, o HDL-aminoácidos se apresenta como um interessante material para especiação e pré-concentração de Cr (VI) em água via DSPE.

1.5 Aminoácidos

Alanina

Alanina (ácido 2-amino-propanóico), é um importante aminoácido para os seres vivos, pois é componente de proteínas. Desempenha importantes funções no organismo, como, por exemplo, transferência de azoto a para o fígado, metabolismo da glicose, ajuda na proteção contra acumulação de substâncias tóxicas que são liberadas de células musculares. Possui $\text{pK}_a = 2,35$ para o grupo carboxílico e $\text{pK}_a = 9,87$ para o grupo amino [25].

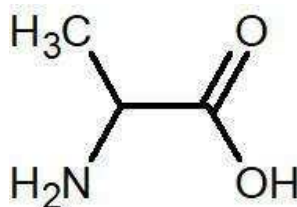


Figura 1.7: Estrutura da Alanina

Ácido Aspártico

Ácido aspártico (ácido 2-amino-butanodionico) é um dos componentes das proteínas nos seres vivos. Tendo uma possível função neurotransmissor excitatório no cérebro. É um metabolito do ciclo da ureia e participa da gliconeogênese. Possui $\text{pK}_{a1} = 2,09$ e $\text{pK}_{a2} = 3,86$ para os grupos carboxílicos e $\text{pK}_a = 9,82$ para o grupo amino [25].

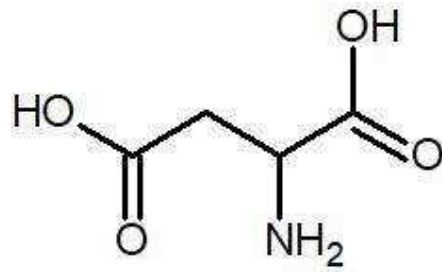


Figura 1.8: Estrutura do Ácido Aspártico

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Baird, M. Cann, Química Ambiental, 4 Edição, (2011).
- [2] A.D.Q. De Ferreira, O impacto do crômio nos sistemas biológicos, *Quim. Nova.* 25 (2002) 572–578.
- [3] M. Sperling, S. Xu, B. Welz, Determination of chromium(III) and chromium(VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection, *Anal. Chem.* 64 (1992) 3101–3108.
- [4] R. Rakhunde, L. Deshpande, H.D. Juneja, Chemical speciation of chromium in water: A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42 (2012) 776–810.
- [5] W. Chen, G. Zhong, Z. Zhou, P. Wu, X. Hou, Automation of Liquid-Liquid Extraction-Spectrophotometry Using Prolonged Pseudo-Liquid Drops and Handheld CCD for Speciation of Cr(VI) and Cr(III) in Water Samples, *Anal. Sci.* 21 (2005) 1189–1193.
- [6] X. Zhu, B. Hu, Z. Jiang, M. Li, Cloud point extraction for speciation of chromium in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Water Res.* 39 (2005) 589–595.
- [7] A. Tunçeli, A.R. Türker, Speciation of Cr (III) and Cr (VI) in water after preconcentration of its 1, 5-diphenylcarbazone complex on amberlite XAD-16 resin and determination by FAAS, *Talanta.* 57 (2002) 1199–1204.
- [8] M. Pedrouzo, S. Reverté, F. Borrull, E. Pocurull, R.M. Marcé, Pharmaceutical determination in surface and wastewaters using high-performance liquid chromatography-(electrospray)-mass spectrometry, *J. Sep. Sci.* 30 (2007) 297–303.
- [9] S. Rodriguez-Mozaz, M.J. Lopez de Alda, D. Barceló, Advantages and limitations of on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography-mass spectrometry technologies versus biosensors for monitoring of emerging contaminants in water, *J. Chromatogr. A.* 1152 (2007) 97–115.
- [10] M. Hennion, Solid-phase extraction : method development , sorbents , and coupling with liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 856 (1999) 3–54.

- [11] F. Augusto, L.W. Hantao, N.G.S. Mogollón, S.C.G.N. Braga, New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 43 (2013) 14–23.
- [12] A. Andrade-Eiroa, M. Canle, V. Leroy-Cancellieri, V. Cerdà, Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I), *TrAC - Trends Anal. Chem.* 80 (2016) 641–654.
- [13] H. Zhang, X. Wu, Y. Yuan, D. Han, F. Qiao, H. Yan, An ionic liquid functionalized graphene adsorbent with multiple adsorption mechanisms for pipette-tip solid-phase extraction of auxins in soybean sprouts, *Food Chem.* 265 (2018) 290–297.
- [14] X. Wang, W. Zhou, C. Wang, Z. Chen, In situ immobilization of layered double hydroxides onto cotton fiber for solid phase extraction of fluoroquinolone drugs, *Talanta.* 186 (2018) 545–553.
- [15] M. Anastassiades, S.J. Lehotay, D. Stajnbaher, F.J. Schenck, Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce., *J. AOAC Int.* 86 (2003) 412–31.
- [16] W. Xiong, C. Cheng, Y. Yang, Determination of total chromium in tea samples by suspension dispersive solid phase extraction combined with silver nanoparticles and using flame atomic absorption spectrometry, *Anal. Methods.* 7 (2015) 2093–2099.
- [17] G. Islas, I.S. Ibarra, P. Hernandez, J.M. Miranda, A. Cepeda, Dispersive Solid Phase Extraction for the Analysis of Veterinary Drugs Applied to Food Samples: A Review, *Int. J. Anal. Chem.* 2017 (2017).
- [18] S. Akbarzade, M. Chamsaz, G.H. Rounaghi, Highly selective preconcentration of ultra-trace amounts of lead ions in real water and food samples by dispersive solid phase extraction using modified magnetic graphene oxide as a novel sorbent, *Anal. Methods.* 10 (2018) 2081–2087.
- [19] D. Yang, X. Li, D. Meng, Y. Yang, Carbon quantum dots-modified ferrofluid for dispersive solid-phase extraction of phenolic compounds in water and milk samples, *J. Mol. Liq.* 261 (2018) 155–161.
- [20] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications., *Catal. Today.* 11 (1991) 173–301.

- [21] V. Rives, M.A. Ulibarri, Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates, *Coord. Chem. Rev.* 181 (1999) 61–120.
- [22] A. Deroy, C. Forano, J.P. Besse, Anionic clays-trends in pillaring chemistry, in: *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, Amer Chemical Soc 1155 16TH ST, NW, Washington, DC 20036, 1991: p. 127–PETR.
- [23] E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, J.B. Valim, Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides, *J. Braz. Chem. Soc.* 11 (2000) 64–70.
- [24] M. Sajid, C. Basheer, Layered double hydroxides: Emerging sorbent materials for analytical extractions, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 75 (2016) 174–182.
- [25] D.L. Nelson, M.M. Cox, *Lehninger princípios de bioquímica*, São Paulo Sarvier. 3 (2002).

2 NOVO MÉTODO DE EXTRAÇÃO SELETIVA E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CROMO (VI) COM HIDRÓXIDO DUPLO LAMAEAR DE Zn-AI INTERCALADO COM L-ALANINA

Victor dos Santos Azevedo Leite¹, Brenda Gabriela Lima de Jesus¹, Valber Georgio de Oliveira Duarte¹, Vera Regina Leopoldo Constantino², Celly Miekko Shinoraha Izumi³, Jairo Tronto¹, and Frederico Garcia Pinto^{1*}

*1 – Universidade Federal de Viçosa, Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Campus de Rio Paranaíba, Rodovia BR 354 km 310, CEP 38810-000, Rio Paranaíba - MG, Brazil. *e-mail: frederico.pinto@ufv.br*

2 – Universidade de São Paulo, Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental, Av. Lineu Prestes 748, CEP 05508-000, São Paulo - SP, Brazil.

3 – Universidade Federal de Juiz de Fora, Departamento de Química, Rua José Lourenço Kelmer, s/n, CEP 36036-900, Juiz de Fora - MG, Brazil.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvida uma nova e eficiente metodologia analítica para a determinação de cromo hexavalente, Cr (VI), em água por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). Este método consiste na extração seletiva e pré-concentração de Cr (VI) em água por meio da extração em fase sólida dispersiva (DSPE), utilizando como adsorvente um hidróxido duplo lamelar de zinco e alumínio intercalado com L-Alanina (ZnAl-ALA-HDL). Foram estudados e otimizados parâmetros experimentais que influenciam na eficiência da determinação de Cr (IV) como, por exemplo, o pH do meio, o tempo de contato entre o Cr (VI) e o adsorvente e os íons interferentes. Após a extração de Cr (VI), na presença de Cr (III), em pH 5,2, o ZnAl-ALA-HDL foi dissolvido em H_2SO_4 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Uma propriedade interessante desse material é a sua imediata dissolução em valores de pH abaixo de 3. A dissolução completa do ZnAl-ALA-HDL após a adsorção, garantiu que todo Cr (VI) adsorvido fosse analisado por FAAS, dispensando o uso de eluentes durante o processo e diminuindo assim o tempo de extração. Além da extração seletiva de Cr (VI), o método também permitiu aumento de sensibilidade e a redução de interferências pela pré-concentração. A calibração foi linear na faixa de 20 a $700 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($r^2 > 0,99$). Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram $7,1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $23,6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. O desvio padrão relativo (RSD) foi 2,7 % ($n = 10$). A exatidão do método foi verificada pela análise de uma água certificada contendo Cr (VI) (Cr (VI)-QC1453) e por estudos de recuperação em amostras contendo de água de beber (*drink water*).

Palavras-chaves: especiação; cromo (VI); hidróxidos duplos lamelares; FAAS.

INTRODUÇÃO

O cromo (Cr) é um elemento muito utilizado em processos industriais, como na galvanoplastia, no curtimento de couros, em acabamentos de peças metálicas, nas indústrias têxteis e de corantes, etc [1]. Devido ao grande uso do cromo na indústria, este elemento é frequentemente encontrado em águas de efluentes industriais. O cromo pode ser encontrado no ambiente em dois estados de oxidação, Cr (VI) e Cr (III), possuindo cada espécie diferentes características físico-químicas e toxicidades.

O Cr (III) é essencial para sobrevivência de organismos vivos, pois atua na manutenção dos níveis glicose, já o Cr (VI), que se apresenta na natureza como oxiânion (CrO_4^{2-}), é um agente extremamente carcinogênico [2,3]. Segundo a *International Agency for Research on Cancer* (USEPA) e o *World Health Organization* (WHO), os limites permitidos para o Cr total e Cr (VI) em água de beber, são de $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente [4]. Portanto, em estudos que tratam sobre níveis de contaminação de Cr em água, é essencial não somente a determinação total deste elemento presente nas amostras, mas também da quantidade individual de Cr (VI).

Muitas técnicas analíticas têm sido empregadas para a determinação de Cr em água, dentre elas se destacam a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS)[5], espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF-AAS) [6], espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) [7] e a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) [8]. Entretanto, essas técnicas não são capazes de realizar a identificação das espécies de Cr presentes nas amostras (especiação) sem a prévia separação dos íons Cr (III) e Cr (VI) antes das análises. Além disso, a determinação direta do Cr, que em várias amostras é encontrado em baixas concentrações, dependendo do instrumento utilizado, pode não ser possível devido à baixa sensibilidade de algumas técnicas, como é o caso da FAAS.

A extração em fase sólida (SPE) é um dos métodos mais utilizados para o preparo de amostras para a separação e pré-concentração de analitos [R]. Em 2003, Anastassiades *et al.* [9] propuseram um eficiente método de extração baseado na SPE, a extração em fase sólida dispersiva (DSPE), método esse que foi utilizado para a determinação de pesticidas em frutas e vegetais. A DSPE foi aplicada na limpeza da fase acetonitrila, após a extração do pesticida. Uma amina primária e secundária foi utilizada como sorvente para retirar componentes polares da matriz. A mistura foi agitada em Vortex por 30 segundos e as fases foram separadas por centrifugação. Assim a amostra foi injetada sem interferentes para análise com a técnica de cromatografia gasosa (GC). Neste processo, o adsorvente é disperso na solução da amostra e coletado por centrifugação após a extração. A principal vantagem deste método é o aumento da área superficial ativa entre o adsorvente e o analito. Em relação à SPE convencional, a DSPE consome menor tempo e apresenta maior sensibilidade e eficiência na extração.

Trabalhos recentes encontrados na literatura têm demonstrado o potencial dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) como extratores para analitos de interesse utilizando o método DSPE [10,11]. Os HDLs são materiais formados pelo empilhamento de lamelas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados intercalados entre essas lamelas. Os HDLs possuem a fórmula geral: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} são cátions divalentes e trivalentes, respectivamente, e A^{n-} o ânion intercalado [12]. Praticamente não há limitação para a natureza dos ânions interlamelares que podem compensar a carga residual positiva das lamelas.

Tang *et al.* [13] utilizou a DSPE acoplado com cromatografia líquida de alta performance (HPLC) para determinar diversos produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal, ácido acetilsalicílico, ácido 2,5-dihidroxibenzoico, 2-fenilfenol e fenoprofeno. Foram utilizadas como adsorvente microesferas (*core-shell*) de Fe_3O_4 -Hidróxido Duplo Lamelar

(Fe₃O₄-HDL) para extração dos analitos de interesse (fármacos). Após a extração, o Fe₃O₄-HDL foi dissolvido em uma solução ácida e injetado no HPLC. A técnica se mostrou eficiente na extração e determinação dos fármacos, apresentando mais de 96,3% de recuperação dos compostos e RSD de 4,1%, $n = 6$.

Assim, a utilização de um HDL como adsorvente para extração e pré-concentração de Cr (VI) por DSPE, pode significar uma estratégia interessante. Para isto, o HDL seria sintetizado com a intercalação de um ânion de interesse, que apresente em sua estrutura, átomos que possam se ligar seletivamente ao Cr (VI). Neste caso, a intercalação de aminoácidos entre as lamelas dos HDLs são uma boa opção por dois motivos: (i) no pH de síntese dos HDLs (meio básico), os aminoácidos se encontram na forma aniônica, o que torna possível sua intercalação; (ii) após a síntese, dependendo do valor de pH do meio, os átomos de nitrogênio dos aminoácidos intercalados podem estar protonados e a carga positiva gerada nestes átomos pode ser capaz de atrair, por força eletrostática, os oxiânions de Cr (VI).

Uma vantagem do uso dos HDLs na DSPE é a possibilidade da dissolução deste material em meio ácido, após a extração e separação dos analitos da solução da amostra, eliminando assim a etapa de eluição destes compostos do adsorvente. A etapa de dissolução do HDL simplifica o processo e minimiza possíveis perdas do analito. Dessa forma, uma máxima recuperação do analito pode ser obtida [14].

Neste trabalho, foi realizada a síntese e a caracterização de um HDL de zinco e alumínio intercalado com L-Alanina (ZnAl-ALA-HDL). O ZnAl-ALA-HDL foi utilizado como adsorvente dissolúvel para a extração e pré-concentração de Cr (VI) em água via DSPE e posterior determinação por FAAS. Ao melhor de nosso conhecimento, esta é a primeira vez que um HDL intercalado com aminoácido é utilizado como adsorvente dissolúvel para a determinação de Cr (VI).

Experimental

Todos os reagentes utilizados apresentaram grau analítico e foram utilizados como recebidos. Todas as soluções foram preparadas usando água ultrapura, resistividade 18,2 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (Direct-Q[®] Water Purification System). $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Dinâmica), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica), NaOH (99%, Merck), L-Alanina (98%, Sigma-Aldrich). Os demais reagentes foram: K_2CrO_4 (99,5 %, Neon), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (97 %, Dinâmica), H_2SO_4 P.A. (Isofar), HNO_3 (65%, Vetec), $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ (Lafan), NH_4OH P.A. (Isofar), KMnO_4 P.A. (Isofar). Água certificada Cr(VI)-QC1453 da Sigma-Aldrich foi utilizada nos estudos de exatidão.

Síntese do ZnAl-ALA-LDH

ZnAl-ALA-LDH foi preparado pelo método de co-precipitação a pH constante. Foi preparada uma solução dissolvendo-se 8,92 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 3,75 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 40 mL de H_2O . Esta solução contendo os cátions foi gotejada lentamente em um recipiente contendo 4,45 g de L-Alanina dissolvidas em 200 mL de água deionizada. NaOH $1,0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ foi adicionado para manter o valor de pH em 8,5 ($\pm 0,5$). A síntese foi realizada em atmosfera de N_2 . O precipitado formado foi filtrado e lavado várias vezes com H_2O e seco à pressão reduzida na presença de sílica gel à temperatura ambiente.

Caracterização dos sólidos

A análise de difração de raios X no pó (DRXP) foi realizada em um equipamento Shimadzu XRD-6000 usando radiação $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$) com um passo de $0,02^\circ\text{ s}^{-1}$. As curvas de TGA-DTG-DSC e TGA-MS foram realizadas usando um equipamento Netzsch

modelo STA 409 PC - Luxx acoplado a um Netzsch modelo QMS 403 C - Aeölos. A razão de aquecimento utilizada foi $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com fluxo de N_2 (99 %) de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ e faixa de aquecimento que variou entre a temperatura ambiente e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. A análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi realizada utilizando um microscópio de varredura Quanta 3D FEG. A amostra foi suportada no porta amostra pela dispersão do pó sobre uma fita adesiva dupla face condutora. Uma cobertura de ouro foi aplicada sobre as amostras antes das medidas, utilizando um Sputter BAL-TEC, MED 0.20. As concentrações de Zn e Al presentes no ZnAl-ALA-HDL foram determinadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica em chama (FAAS) Varian AA240FS, após a preparação de uma curva padrão. Para as medidas de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho foi utilizado um espectrofotômetro Jasco FTIR 4100 com acessório de reflectância total atenuada (ATR). As determinações quantitativas de L-Alanina e de íons NO_3^- presentes no ZnAl-ALA-LDH foram realizadas utilizando métodos colorimétricos descritos na literatura, estes métodos empregam a técnica de espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis. Os espectros de FT-Raman foram registados utilizando um espectrómetro RFS 100 FT-Raman Bruker equipado com um detector Ge e utilizando excitação pelo comprimento de onda de 1064 nm a partir de um laser Nd: YAG.

Análise da concentração de cromo

As concentrações de Cr nas soluções foram determinadas usando um FAAS. Uma lâmpada de catodo oco de Cr marca Varian, operada a 10 mA , foi utilizada como fonte de luz no comprimento de onda de $357,9\text{ nm}$. A porcentagem de Cr adsorvido no ZnAl-ALA-HDL foi quantificada conforme a Equação 1:

$$\%_{\text{adsorvida}} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot 100\% \quad (1)$$

onde C_0 é a concentração inicial de Cr ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e C_e é a concentração final de Cr ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Para os estudos de especiação de Cr, foram preparadas soluções de cada íon, Cr (III) e Cr (VI) em diferentes concentrações. Após o procedimento de extração, cada espécie de Cr foi determinada por FAAS.

Em todos os experimentos o material sólido foi separado da solução por centrifugação.

Estudo do pH de adsorção de Cr (III) e Cr (VI)

Suspensões foram preparadas pela adição de 20 mg de ZnAl-ALA-HDL em 50 mL de soluções contendo Cr (III) e Cr (VI) ($2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Os valores de pH nas soluções foram ajustados entre 3 e 10, utilizando soluções de HNO_3 $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e NH_4OH $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, mantidos a temperatura ambiente durante 24h. A concentração de Cr (VI) no sobrenadante foi determinada por FAAS.

Cinética de Adsorção de Cr (VI)

Suspensões foram preparadas pela adição de 20 mg de ZnAl-ALA-HDL em 50 mL de soluções contendo Cr (VI) ($2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), valor de pH = 5,2 e temperatura ambiente. As suspensões foram colocadas em banho termostatizado, sob agitação, durante diferentes intervalos de tempo entre 5 min e 1 h. A concentração de Cr (VI) no sobrenadante foi determinada por FAAS.

Isoterma de Adsorção de Cr (VI)

Os experimentos realizados para a construção das isotermas de adsorção foram feitos pelo método de batelada. Para isto, uma massa constante de 20 mg de ZnAl-ALA-HDL foi adicionada em 50 mL das soluções contendo o Cr (VI), valor de pH = 5,2, temperatura

ambiente, durante 12 h. A faixa de concentração das soluções variou de 2,0 a 30 mg·L⁻¹. A concentração de Cr (VI) no sobrenadante foi determinada por FAAS. Foi aplicado os seguintes modelos de isoterma de adsorção:

O modelo da Isoterma de Langmuir é descrito pela equação 1:

$$q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida do soluto no equilíbrio por grama do adsorvente (mg g⁻¹), C_e é a concentração do sorbato no equilíbrio (mg·L⁻¹), $Q_{\max}$ (mg·g⁻¹) e b (L·mg⁻¹) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente.

O modelo de Langmuir supõe que a superfície do adsorvente possua sítios energéticos idênticos e que cada molécula do adsorbato ocupe um único sítio, conseqüentemente prevê a formação de uma monocamada de cobertura de adsorbato na superfície do adsorvente.

O modelo da Isoterma de Freundlich que é conhecido ser satisfatório para baixas concentrações do adsorbato é expresso pela equação 2:

$$q_e = k_F \times C_e^{1/n} \quad (2)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida do soluto no equilíbrio por grama do adsorvente (mg·g⁻¹), C_e é a concentração do soluto no equilíbrio (mg·L⁻¹), k_F e n são constantes de Freundlich que relatam a capacidade de adsorção e a intensidade da adsorção, respectivamente.

A isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e, por esta razão, não assume uma capacidade de adsorção em monocamada.

Procedimento de pré-concentração e determinação de Cr (VI) via DSPE

Foram adicionados 20 mg de ZnAl-ALA-HDL em 50 mL de solução de Cr (VI), valor de pH = 5,2 e a temperatura ambiente. Após 15 min de contato, o sólido foi separado do sobrenadante por centrifugação a 8500 rpm por 10 min. Em seguida, este sólido foi dissolvido

em 1,5 mL de H_2SO_4 5 mol·L⁻¹. A concentração de Cr (VI) presente no sólido dissolvido foi determinada por FAAS.

Íons interferentes

Para o estudo do efeito de íons interferentes presentes na solução na recuperação de Cr (VI), que passaram pelo procedimento de DSPE, foi preparada uma solução contendo 100 µg·L⁻¹ de Cr (VI), 100 µg·L⁻¹ de Cr (III) e os íons interferentes F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Zn²⁺, nas concentrações de 1000, 2000 e 3000 µg·L⁻¹. Essas soluções foram submetidas ao procedimento de extração como descrito no item anterior e a concentração de Cr (VI) foi determinada por FAAS.

Validação do método

Uma curva analítica de Cr(VI) foi preparada na faixa de concentração entre 20 e 700 µg·L⁻¹ em volume de 50 mL e valor de pH otimizado. Foi adicionado em cada ponto da curva 20 mg do ZnAl-ALA-HDL, após o tempo de 15 min a solução foi centrifugada e o sólido separado. O sólido referente a cada concentração da curva foi dissolvido em 1,5 mL de H_2SO_4 5 mol·L⁻¹. A concentração de Cr (VI) presente no sólido dissolvido foi determinada por FAAS.

RESULTADO E DISCUSSÃO

Características do sólido

A Figura 2.1 mostra o difratograma de raios X para o ZnAl-ALA-HDL. É possível notar a presença de picos basais (00l) relacionados com o plano de empilhamento das lamelas, característicos da formação de HDLs. O difratograma sugere a formação de um HDL com a presença de duas fases (co-intercalação de diferentes íons), uma referente a intercalação de íons nitrato e outra a intercalação da L-Alanina, ambos presentes nos reagentes da síntese

[15]. O valor de espaçamento basal encontrado para fase NO_3^- , calculado a partir da equação de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$) e utilizando os valores de θ dos picos basais identificados no difratograma como $\bullet(003)$ e $\bullet(006)$, foi de 7,36 Å, este valor é coincidente com valores reportados na literatura para a intercalação de íons NO_3^- entre as lamelas dos HDLs [16]. Para a fase L-Alanina intercalada o valor de espaçamento basal encontrado, calculado pela equação de Bragg e utilizando os valores de θ dos picos basais $\blacksquare(003)$, $\blacksquare(006)$ e $\blacksquare(009)$ foi de 8,81 Å. Na literatura é possível encontrar valores diferentes de d para intercalação de L-Alanina em HDLs, entretanto o método utilizado é diferente do reportado nesse trabalho ($d = 7,8$). [17]. Vale aqui salientar que as quantidades de NO_3^- determinados no HDL por meio de análise quantitativa, corrobora com o resultado da co-intercalação de íons NO_3^- e L-Alanina neste material.

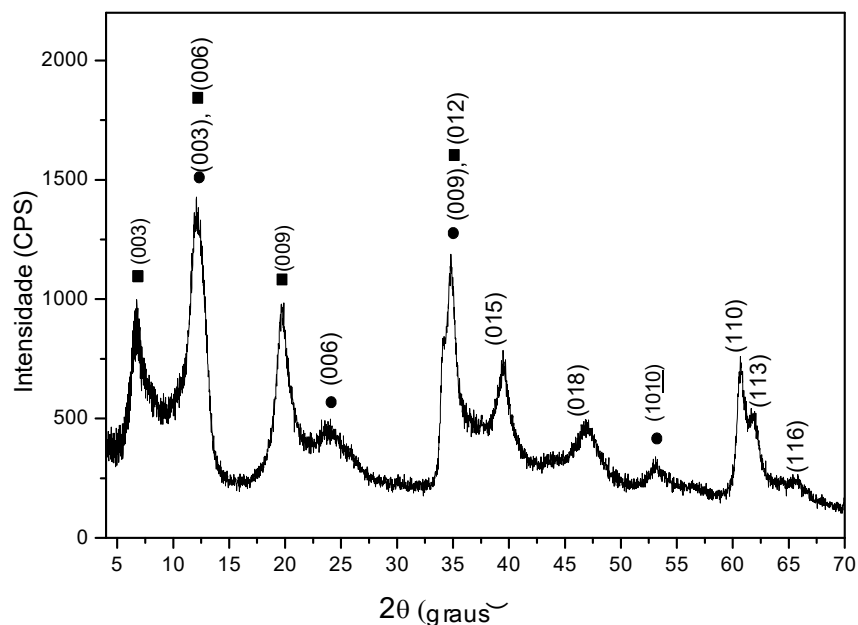


Figura 2.1: Difratograma para ZnAl-ALA-LDH (■ ZnAl-Ala-HDL e ● ZnAl-NO₃-HDL)

A Figura 2.2 mostra os espectros FT-Raman das amostras ZnAl-NO₃-HDL, ZnAl-ALA-HDL e ZnAl-ALA-HDL-Cr. O espectro FT-Raman da L-Alanina sólida também é apresentado para fins de comparação. O espectro de ZnAl-NO₃-HDL apresenta bandas de 546 e 482 cm⁻¹ atribuídas a $\nu(\text{Al-OH})$ e $\nu(\text{Zn-OH})$ [18]; a banda a 1060 cm⁻¹ é atribuída ao ν_1 de nitrato [19]. O espectro de ZnAl-ALA-HDL mostra bandas características de alanina a 725 e 860 cm⁻¹ devido à flexão e vibração fora do plano do grupo COO⁻. As bandas de 1602 e 1421 cm⁻¹ são atribuídas ao alongamento de COO⁻ simétrico e antisimétrico, respectivamente. As faixas devido ao estiramento do CH são observadas na região de 2950 a 3000 cm⁻¹ [20–22]. Estas bandas são ligeiramente deslocadas e apresentam intensidades relativas diferentes das observadas no espectro da alanina sólida porque a L-Alanina está na forma zwitteriônica no sólido e na forma aniônica na ZnAl-ALA-HDL. O espectro FT-Raman de ZnAl-ALA-LDH-Cr se assemelha ao espectro de ZnAl-ALA-HDL indicando que a alanina também está presente após a extração de Cr. Não foi possível observar o sinal do cromato visto que sua concentração é muito baixa para ser detectada através da espectroscopia Raman. A banda a 1051 cm⁻¹ observada nos espectros de ZnAl-ALA-LDH e ZnAl-ALA-LDH-Cr é devida ao íon carbonato.

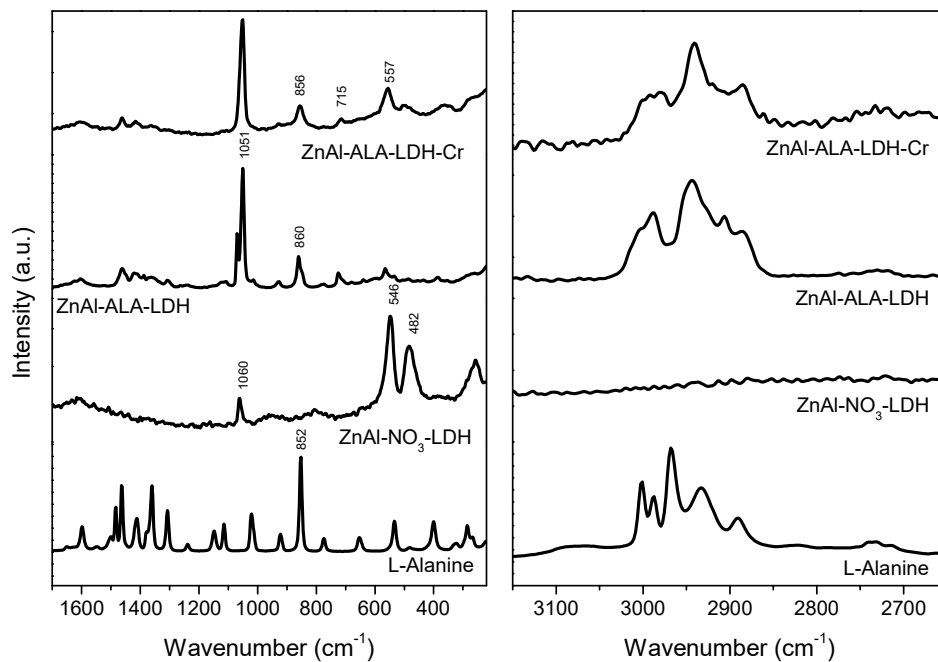


Figura 2.2: Espectro Raman da L-Alanina, ZnAl-NO₃-LDH, ZnAl-ALA-LDH, e ZnAl-ALA-LDH-Cr.

As imagens representativas de SEM da Figura 3 mostram a morfologia do ZnAl-ALA-HDL em duas magnitudes diferentes. É possível notar pelas imagens, a formação de uma superfície com a presença de placas bastante compactas e sobrepostas.

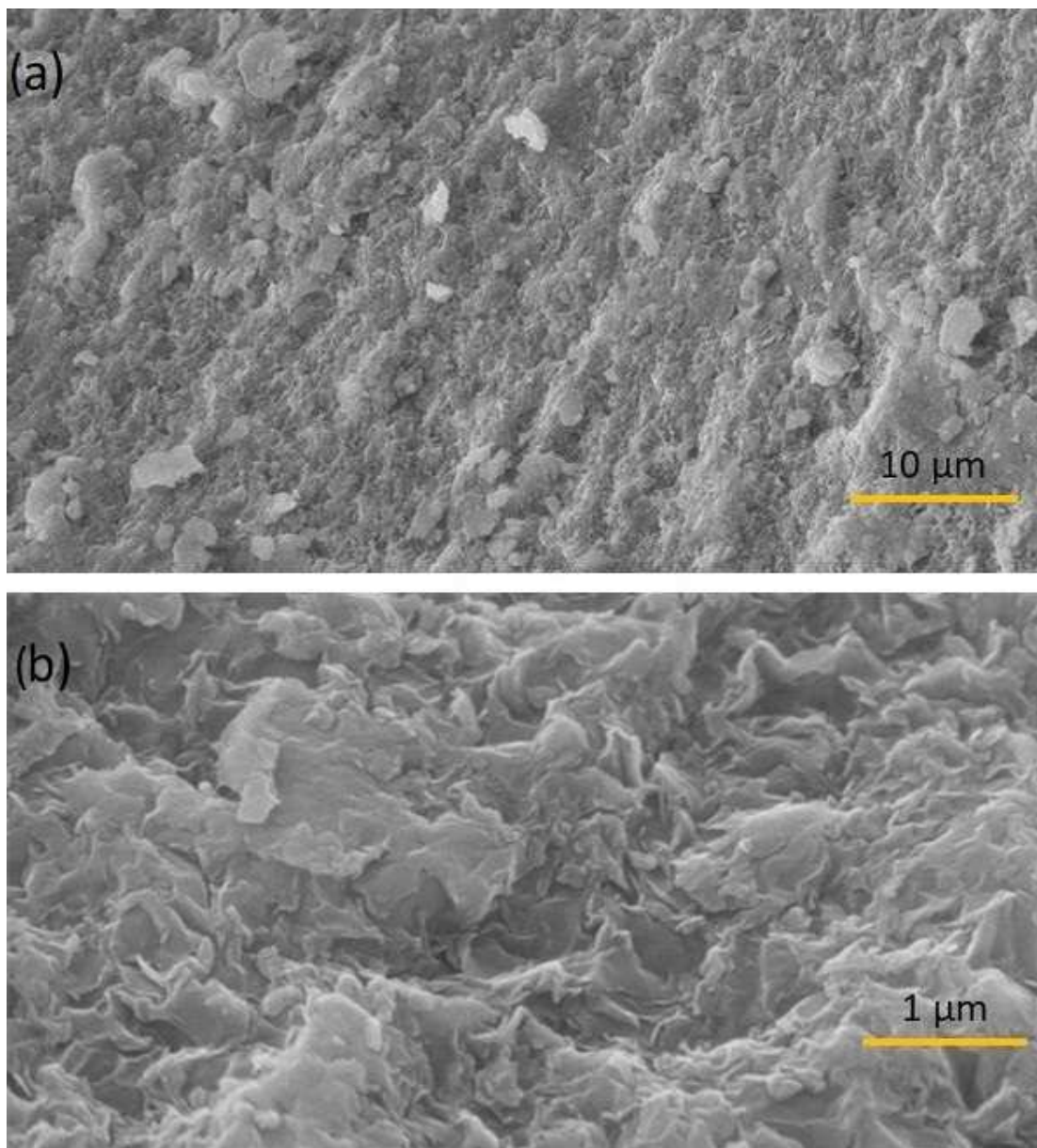


Figura 2.3: Imagens representativas da superfície do ZnAl-ALA-HDL obtidas por SEM em duas magnitudes: (a) 3 KX e (b) 10 KX.

Os resultados das análises de TGA-DTG-DSC e TGA-MS para a decomposição térmica do ZnAl-ALA-HDL são apresentadas nas Figuras 2.4(a) e 2.4(b), respectivamente. A curva TGA, Figura 2.4(a), apresenta duas etapas de decomposição térmica. A primeira etapa ocorre na faixa de temperatura de 25 °C até 230 °C, com perda de massa de 12 %. A segunda etapa ocorre na faixa de temperatura de 230 °C até 550 °C, com perda de massa de 27 %. A análise da curva DSC revela que na primeira etapa de decomposição térmica, ocorre um processo endotérmico, a análise dos espectros de massas Figura 2.4(b), nessa região de temperatura, indica a perda de H₂O ($m/z = 18$), que devem estar adsorvidas na superfície dos cristalitos e, ou, intercaladas entre as lamelas do HDL. Na segunda etapa de decomposição térmica, a curva DSC apresenta um processo predominantemente exotérmico, característico da decomposição de compostos orgânicos (L-Alanina). A análise dos espectros de massas nesta região de temperatura indica que além da perda de perda de CO₂ ($m/z = 44$), também ocorre a perda de H₂O ($m/z = 18$). Estas moléculas de H₂O são formadas durante o processo de desidroxilação das lamelas do HDL.

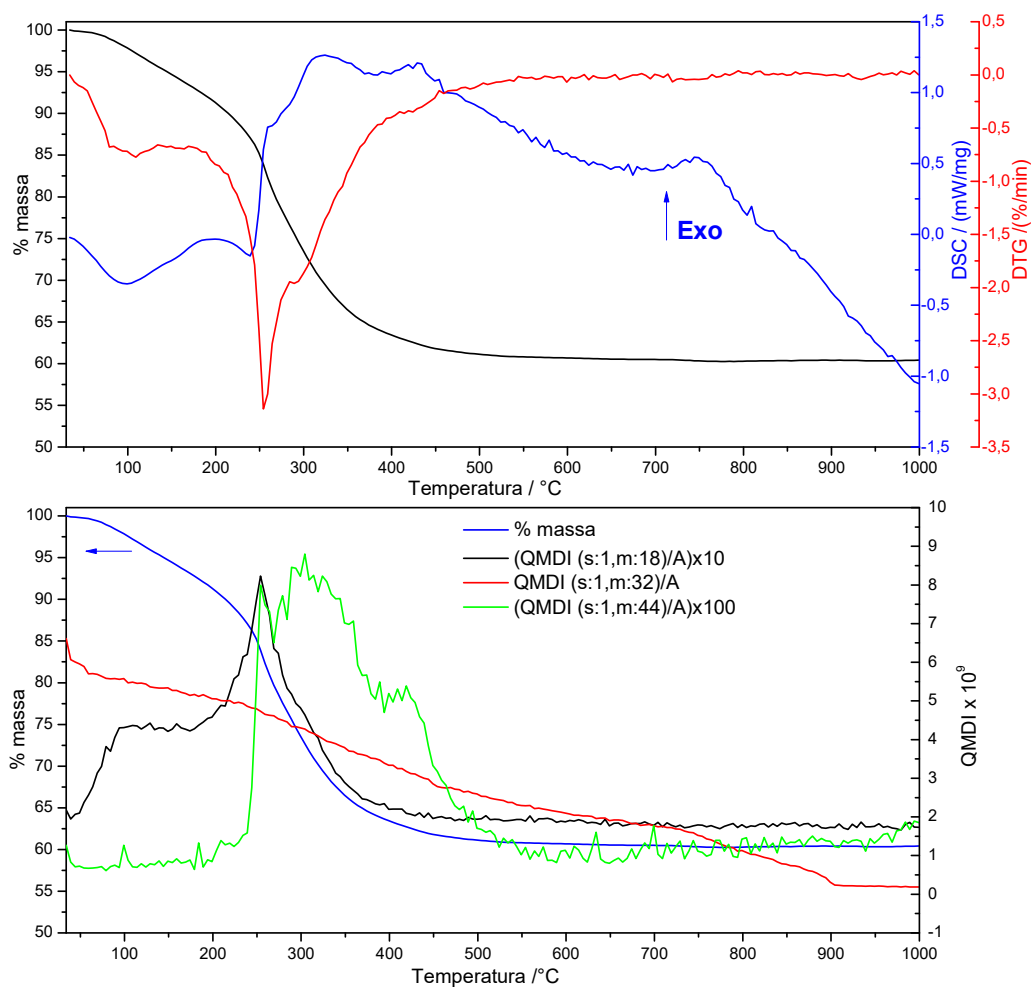


Figura 2.4: ZnAl-ALA-HDL (a) TGA-DTG-DSC; (b) TGA-MS $m/z = 18$, $m/z = 32$ e $m/z = 44$; atmosfera N₂.

A razão molar Zn/Al no HDL foi determinada por FAAS e o valor encontrado foi de 1.7. Dessa forma o valor da variável x na fórmula do HDL ($Zn_{1-x}Al_x(OH)_2(ALA,NO_3^-)_{x/n} \cdot nH_2O$) é 0,37. A análise termogravimétrica (Figura 4) possibilitou inferir a quantidade de água no HDL, considerando a faixa de temperatura entre 25 °C e 230 °C onde são liberadas

moléculas de H₂O de hidratação e, ou, intercalação. As quantidades dos ânions foram determinada e a fórmula química aproximada do HDL foi calculada como Zn_{0,63}Al_{0,37}(OH)₂(ALA)_{0,32}(NO₃⁻)_{0,05}·0,9H₂O.

Efeito do pH

Em estudos de especiação de metais utilizando SPE, o valor do pH desempenha um papel efetivo para a separação de uma das espécies de interesse [23]. A influência do pH na especiação de Cr foi estudada e os valores de pH iniciais nas soluções foram ajustados entre 3 e 10. Como observado na Figura 2.5, com valor de pH = 5,2, o ZnAl-ALA-HDL mostrou-se efetivo para a adsorção seletiva de Cr (VI) na presença de Cr (III) em solução aquosa, sendo removidos mais de 90 % de Cr(VI) da solução contendo 2 mg·L⁻¹ das duas espécies, o estudo foi realizado para cada espécie separadamente. Em valor de pH próximo de 5, a espécie predominante de Cr (VI) é HCrO₄⁻ [24] e a superfície do ZnAl-ALA-HDL está carregada positivamente devido à protonação dos grupos amino do aminoácido L-Alanina (pK_a = 9,87). Dessa forma, nesse valor de pH, ocorre uma interação eletrostática entre o oxiânion HCrO₄⁻ e os grupos amino protonados da superfície do HDL.

O Cr (III), apresentou baixa afinidade pela superfície positiva do HDL em valor de pH = 5, pois neste pH o Cr apresenta-se como cátion na forma de Cr(OH)²⁺. Em valores de pH acima de 8 a concentração de Cr(III) na solução diminuiu muito, chegando a quase 100% de remoção da solução em pH = 9 em decorrência da precipitação dessa espécie de Cr na forma de Cr(OH)₃. Além disso, a partir do pH = 9 a capacidade de adsorção do Cr(VI), que apresenta-se neste pH na forma de CrO₄²⁻, pelo ZnAl-ALA-HDL diminuiu consideravelmente uma vez que a partir de pH = 9,87 (pH = pK_a) começa a predominar na espécie desprotonada. Com base nesses resultados o pH escolhido para a extração e pré-concentração seletiva de Cr (VI) foi de 5,2.

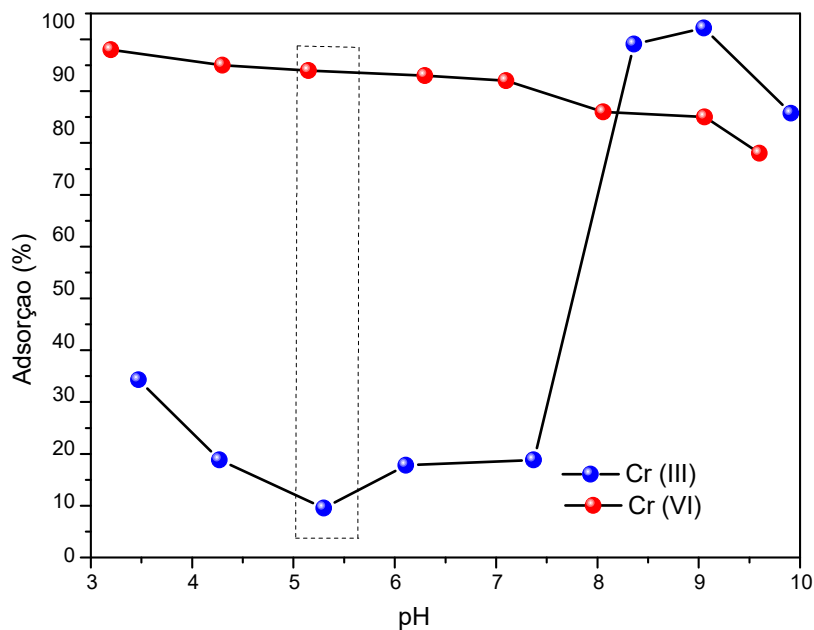


Figura 2.5: Efeito do pH na retenção de Cr (III) e Cr (VI) em ZnAl-ALA-HDL.

Efeito do tempo de contato

O efeito do tempo de contato para a extração seletiva de Cr (VI) pelo ZnAl-ALA-HDL foi investigado na faixa de tempo de 5 a 60 min, os resultados são apresentados na Figura 2.6. Com 15 min de contato, praticamente 100 % do Cr (VI) presente na solução foi adsorvido pelo ZnAl-ALA-HDL. Após esse período, a quantidade de Cr (VI) adsorvida pelo material é praticamente constante. Esse tempo foi escolhido para os demais dos estudos.

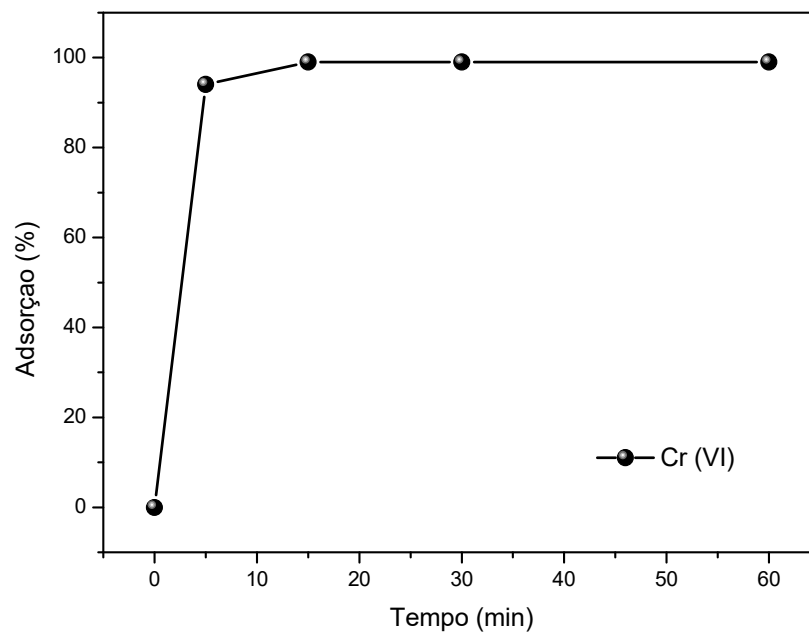


Figura 2.6: Efeito da variação do tempo de adsorção de Cr (VI) utilizando ZnAl-ALA-HDL. Condições: $m = 20$ mg, $v = 50$ mL, $\text{Cr (VI)} = 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{pH} = 5,2$.

Isoterma de adsorção

Experimentos em batelada foram utilizados para interpretar o equilíbrio de adsorção. Os resultados são apresentados na Figura 2.7. Os dados experimentais obtidos foram analisados segundo os modelos das Isotermas de Langmuir e Freundlich [25,26] .

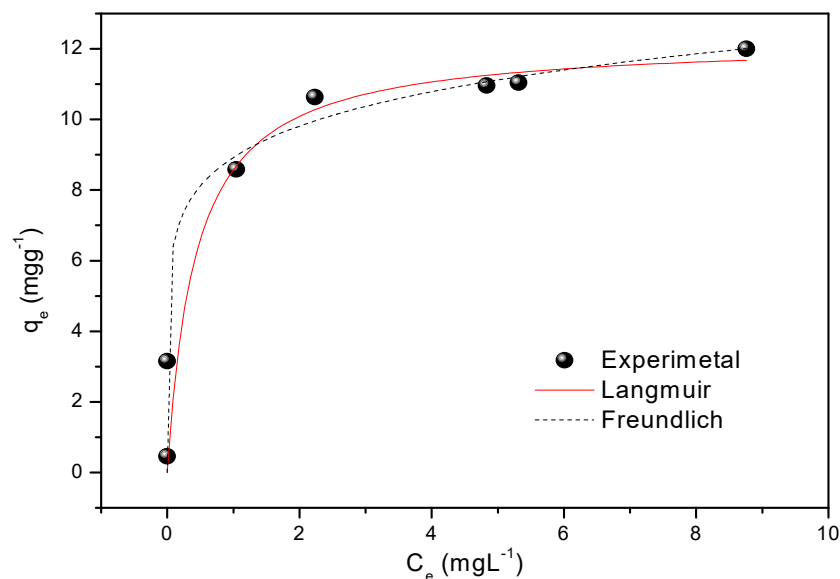


Figura 2.7: Isoterma de adsorção de Cr (VI) em ZnAl-ALA-HDL.

A Tabela 2.1 apresenta as constantes obtidas para as Isotermas de Langmuir e Freundlich. Pode-se observar pelos dados da Tabela 1 que os dois modelos de isoterma, Langmuir e Freundlich, apresentaram coeficientes de correlação (R^2) aceitáveis e bem próximos, sendo o R^2 do modelo de Langmuir um pouco melhor. Dessa forma, considerando o modelo de Langmuir, a superfície do material adsorvente apresentou-se ser homogênea com a formação de uma monocamada de Cr (VI) recobrindo a superfície do adsorvente após a adsorção.

Tabela 2.1. Parâmetros das isotermas de adsorção de Cr (VI) segundo Langmuir e Freundlich.

Langmuir			Freundlich		
Q_m (mg·g ⁻¹)	b (L·mg ⁻¹)	R_L^2	k_f	n	R_F^2
12.25	2.335	0.90	8.923	7.313	0.89

A capacidade máxima de adsorção de Cr (VI) no ZnAl-ALA-LDH (Q_m), segundo o modelo de isoterma de Langmuir, foi de 12,25 mg·g⁻¹.

Íons interferentes

O Cr (VI) em amostras de “águas reais” inevitavelmente coexiste com vários outros íons em solução. Estes íons podem interferir no procedimento de determinação de Cr (VI) descrito neste trabalho. Dessa forma, foi investigada a influência de alguns interferentes, que geralmente são encontrados em água, como, por exemplo, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺ e Mg²⁺, na recuperação de Cr (VI). Cr (III) também foi colocado em solução na mesma concentração que a espécie Cr (VI). Também foi avaliado o aumento da concentração desses interferentes em relação à concentração de Cr (VI), em 10, 30 e 50 vezes. De acordo com Tabela 2.2, os interferentes estudados não influenciaram na recuperação/determinação de Cr (VI) em água, sendo observada uma quantitativa recuperação (entre 98 e 110%) de Cr (VI).

Tabela 2.2. Efeito de íons coexistentes na determinação de 100 µg·L⁻¹ Cr (VI) em solução aquosa utilizando ZnAl-ALA-HDL via DSPE (n = 3).

Íons Interferentes	Concentração dos íons interferentes (µg·L ⁻¹)	Cr (VI) adicionado (µg·L ⁻¹)	Cr (VI) encontrado (µg·L ⁻¹)	Recuperação (%)
Cr (III)*, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, e Mg²⁺	1000	100	98.00 ± 2.82	98
	3000	100	110.00 ± 7.76	110
	5000	100	108.00 ± 2.30	108

* Cr (III): 100 µg·L⁻¹

Validação de método

Os parâmetros de mérito obtidos para a determinação de Cr (VI) via DSPE e FAAS utilizando ZnAl-ALA-HDL como adsorvente dissolvível foram determinados e são apresentados na Tabela 2.3. A curva de calibração foi realizada utilizando soluções de 50 mL, com concentração crescente do analito (20-700 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Todos os pontos (soluções) da curva de calibração foram submetidos ao procedimento de pré-concentração para a determinação de Cr (VI) via DSPE conforme descrito na parte experimental deste trabalho. A curva de calibração apresentou coeficiente regressão linear (R^2) igual a 0,9979.

O método analítico descrito nesse trabalho apresentou boa precisão com desvio padrão relativo de 2,7 % para dez medidas sucessivas em solução de 50 mL contendo 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr (VI). O limite de detecção, definido como a menor quantidade do analito que um método pode detectar, foi calculado como sendo 3 vezes o desvio padrão obtido por 10 leituras do branco dividido pela inclinação da curva de calibração. O limite de quantificação, que expressa a real quantidade do analito em uma amostra com precisão e exatidão consideráveis, foi determinado como sendo 10 vezes o desvio padrão obtido por 10 leituras do branco dividido pela inclinação da curva de calibração. Foram encontrados os valores de 7,1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para o limite de detecção e 23,6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para o limite de quantificação.

Tabela 2.3. Parâmetros analíticos do método para pré-concentração e determinação do Cr (VI) via DSPE/FAAS utilizando ZnAl-ALA-HDL como adsorvente

Parâmetros analíticos	
Curva de calibração	$A = 0,30675C - 0,00157$
Coeficiente de regressão (R^2)	0.9979
Faixa linear ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	20 - 700
Precisão (RSD, %) (n=10)	2,70
Limite de detecção ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	7,10
Limite de quantificação ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	23,6

A exatidão do método foi avaliada pela análise de um padrão certificado de água e por estudos de recuperação utilizando o procedimento otimizado (Tabela 2.4). Os experimentos de recuperação de Cr (VI) foram conduzidos após adição de Cr (VI) em amostras de água de beber em três níveis de contaminação: 30, 50 e 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. A faixa de porcentagem de recuperação obtida foi de 88,52 a 110,08 %. Os resultados apresentados de recuperação evidenciam que a metodologia não apresentou problemas relacionados ao efeito de matriz visto que a recuperação do Cr (VI) apresentou valores dentro da faixa aceitável de 80-120 % [27]. Além disso, o resultado observado para a análise de uma amostra certificada, Cr (VI)-QC1453, mostra que o valor obtido é consistente com o valor referência confirmando a confiabilidade do método obtido quanto à exatidão das medidas.

Tabela 2.4. Resultados analíticos para a determinação de Cr (VI) em amostras de água de beber e em um padrão certificado de água após a determinação por DSPE/FAAS

	Cr (VI) adicionado ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cr (VI) encontrado ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água de beber	30	$28,16 \pm 1,64$	93,86
	50	$44,26 \pm 0,98$	88,52
	100	$94,59 \pm 9,10$	94,59
Água certificada (Cr (VI)-QC1453)	$18^a \pm 1,04$	$19,96 \pm 2,46$	110,08

^aIntervalo aceito: 15,1 a 20,9 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

O método proposto neste estudo foi comparado com outros métodos descritos na literatura e algumas informações importantes são apresentadas na Tabela 2.5. Em todos os estudos a matriz estudada foi a água. Pode-se observar que o método apresentado neste trabalho possui desempenho melhor ou similar a outros métodos analíticos publicados anteriormente em termos do limite de detecção (LOD).

Tabela 2.5. Comparação da DSPE/FAAS utilizando ZnAl-ALA-LDH para a determinação de Cr (VI) em água com outros trabalhos da literatura

Método	LOD ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD (%)	FE ^a	Referência
SPE-FAAS	45	-	25	[28]
SPE-FAAS	14	2,0	40	[29]
LLE-UV-Vis	7,5	75	5	[30]
CPE-HPLC	5,2	1,0	19	[31]
SPE-FAAS	7,1	2,7	6,6 ^b	Este trabalho

^aFE: fator de enriquecimento

^bFator de enriquecimento estimado pela razão entre os coeficientes angulares das curvas com e sem a etapa de pré-concentração.

O diferencial deste trabalho é a apresentação de um HDL para ser utilizado como adsorbente em trabalhos de especiação de metais via DSPE que pode ser dissolvido imediatamente após o procedimento de extração pelo controle do pH. Com a dissolução total deste material contendo o analito adsorvido, este último é liberado totalmente para a solução. Dessa forma, além da redução significativa do tempo experimental pela exclusão da etapa de eluição com solventes na DSPE, tem-se a máxima recuperação do analito.

Além disso, a partir dos resultados apresentados nesse trabalho, outras metodologias analíticas poderão ser desenvolvidas com o mesmo material utilizando procedimentos com microamostragem onde a redução do volume a ser introduzido no instrumento de análise poderá aumentar drasticamente o fator de enriquecimento do método de análise. Vale ressaltar que, a nova metodologia apresentada aqui pode ser facilmente automatizada e o nanocompósito modificado para apresentar maior facilidade de separação da solução da amostra.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi realizada a síntese e a caracterização de um HDL de zinco e alumínio intercalado com L-Alanina (ZnAl-ALA-HDL) para a aplicação como adsorbente dissolúvel para a determinação de Cr (VI) em água via DSPE/FAAS. O ZnAl-ALA-HDL apresentou capacidade máxima de adsorção de Cr (VI) de 12,25 mg·g⁻¹. A adsorção do Cr (VI) apresentou adequação para ao modelo da Isoterma de Langmuir. A extração seletiva de Cr (VI) no ZnAl-ALA-HDL se mostrou dependente do pH inicial, sendo o valor de pH = 5.2 o escolhido. O novo método para a determinação de Cr (VI) via DSPE, utilizando ZnAl-ALA-HDL se mostrou simples, eficiente e rápido, apresentando LOD de 7,1 µg·L⁻¹, precisão (RSD, n=10) de 2,70% e tempo de contato para que ocorra a adsorção máxima de Cr (VI) de 15 min.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos do Laboratorio de Compostos Lamelares (LCL) e ao suporte financeiro da CAPES.

REFERÊNCIAS

- [1] S.K. Behzad, M.M. Amini, A. Balati, M. Ghanbari, O. Sadeghi, Adsorption and determination of Cr(VI) in environmental samples using triazine-modified Fe₃O₄ nanoparticles: kinetics and equilibrium modeling, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 78 (2016) 446–456.
- [2] R.A. Anderson, Essentiality of chromium in humans, *Sci. Total Environ.* 86 (1989) 75–81.
- [3] S.C. Gad, Acute and chronic systemic chromium toxicity, *Sci. Total Environ.* 86 (1989) 149–157.
- [4] R. Rakhunde, L. Deshpande, H.D. Juneja, Chemical speciation of chromium in water: A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42 (2012) 776–810.
- [5] Y.-W. Wu, J. Zhang, J.-F. Liu, Z.-L. Deng, M.-X. Han, F. Jiang, D.-Z. Wang, H.-K. Wang, H.-Z. Yuan, Determination of chromium species in environmental water and human serum samples by FAAS after magnetic solid phase extraction., *At. Spectrosc.* 32 (2011) 41–47.
- [6] H. Jiang, T. Yang, Y. Wang, H. Lian, X. Hu, Magnetic solid-phase extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation of Cr (III) and Cr (VI) in environmental waters, *Talanta.* 116 (2013) 361–367.
- [7] C. Cui, M. He, B. Chen, B. Hu, Chitosan modified magnetic nanoparticles based solid phase extraction combined with ICP-OES for the speciation of Cr(iii) and Cr(vi), *Anal. Methods.* 6 (2014) 8577–8583..
- [8] G. Niu, W. Liu, T. Wang, J. Ni, Journal of Colloid and Interface Science Absorption of Cr (VI) onto amino-modified titanate nanotubes using 2-Bromoethylamine hydrobromide through SN2 reaction, 401 (2013) 133–140.

- [9] M. Anastassiades, S.J. Lehotay, D. Stajnbaher, F. Schenck, Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile, *J. AOAC Int.* 86 (2003) 412–431.
- [10] S. Tang, H.K. Lee, Application of dissolvable layered double hydroxides as sorbent in dispersive solid-phase extraction and extraction by co-precipitation for the determination of aromatic acid anions, *Anal. Chem.* 85 (2013) 7426–7433.
- [11] Y. Hamid, M. Reza, method for the sensitive and selective bathocuproinedisulfonic acid-intercalated layered double hydroxide nanosheets, *New J. Chem.* 42 (2018) 5489–5498.
- [12] K.H. Goh, T.T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, *Water Res.* 42 (2008) 1343–1368.
- [13] S. Tang, G.H. Chia, Y. Chang, H.K. Lee, Automated Dispersive Solid-Phase Extraction Using Dissolvable Fe₃O₄ - Layered Double Hydroxide Core – Shell Microspheres as Sorbent, (2014).
- [14] M. Sajid, C. Basheer, Layered double hydroxides: Emerging sorbent materials for analytical extractions, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 75 (2016) 174–182.
- [15] S.P. Newman, W. Jones, Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests, *New J. Chem.* 22 (1998) 105–115.
- [16] A. Halajnia, S. Oustan, N. Najafi, A.R. Khataee, A. Lakzian, The adsorption characteristics of nitrate on Mg-Fe and Mg-Al layered double hydroxides in a simulated soil solution, *Appl. Clay Sci.* 70 (2012) 28–36.
- [17] H. Nakayama, N. Wada, M. Tsuhako, Intercalation of amino acids and peptides into Mg-Al layered double hydroxide by reconstruction method, *Int. J. Pharm.* 269 (2004) 469–478.
- [18] A.C. Vieira, R.L. Moreira, A. Dias, Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Me₆Al₂(OH)₁₆Cl₂·4H₂O (Me) Mg, Ni, Zn, Co, and Mn) and Ca₂Al(OH)₆Cl·2H₂O Hydrotalcites, *J. Phys. Chem.* 113 (2009) 13358–13368.
- [19] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 2009, (n.d.).

- [20] L.D. Barron, A.R. Gargaro, L. Hecht, P.L. Polavarapu, Vibrational Raman optical activity of alanine as a function of pH, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 48 (1992) 261–263.
- [21] B. Hernández, F. Pflüger, M. Nsangou, M. Ghomi, Vibrational analysis of amino acids and short peptides in hydrated media. IV. amino acids with hydrophobic side chains: L-Alanine, L-Valine, and L-Isoleucine, *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 3169–3178.
- [22] G. Zhu, X. Zhu, Q. Fan, X. Wan, Raman spectra of amino acids and their aqueous solutions, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 78 (2011) 1187–1195.
- [23] R.J. Reeder, M.A.A. Schoonen, A. Lanzirrotti, Metal Speciation and Its Role in Bioaccessibility and Bioavailability, *Rev. Mineral. Geochemistry.* 64 (2006) 59–113.
- [24] M. Sperling, S. Xu, B. Welz, Determination of chromium(III) and chromium(VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection, *Anal. Chem.* 64 (1992) 3101–3108.
- [25] M.A. Karimi, R. Shahin, S.Z. Mohammadi, A. Hatefi-Mehrjardi, J. Hashemi, J. Yarahmadi, Speciation analysis of Cr(III) and Cr(VI) after solid phase extraction using modified magnetite nanoparticles, *J. Chinese Chem. Soc.* 60 (2013) 1339–1346.
- [26] Y. Liu, X. Meng, J. Han, Z. Liu, M. Meng, Y. Wang, R. Chen, S. Tian, Speciation, adsorption and determination of chromium(III) and chromium(VI) on a mesoporous surface imprinted polymer adsorbent by combining inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and UV spectrophotometry, *J. Sep. Sci.* 36 (2013) 3949–3957.
- [27] AOAC, Official methods of analysis of AOAC International, 1995.
- [28] A. Tunçeli, A.R. Türker, Speciation of Cr (III) and Cr (VI) in water after preconcentration of its 1, 5-diphenylcarbazone complex on amberlite XAD-16 resin and determination by FAAS, *Talanta.* 57 (2002) 1199–1204.
- [29] S.Q. Memon, M.I. Bhanger, M.Y. Khuhawar, Use of modified sorbent for the separation and preconcentration of chromium species from industrial waste water, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 511–516.

- [30] W. Chen, G. Zhong, Z. Zhou, P. WU, X. HOU, Automation of liquid-liquid extraction-spectrophotometry using prolonged pseudo-liquid drops and handheld CCD for speciation of Cr (VI) and Cr (III) in water samples, *Anal. Sci.* 21 (2005) 1189–1193.

- [31] T.-H. Ding, H.-H. Lin, C.-W. Whang, Determination of chromium (III) in water by solid-phase microextraction with a polyimide-coated fiber and gas chromatography-flame photometric detection, *J. Chromatogr. A.* 1062 (2005) 49–55.

3 EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CROMO (VI) VIA DSPE COM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR DE Zn-AI INTERCALADO COM L-ASPÁRTICO

Victor dos Santos Azevedo Leite¹, Vera Regina Leopoldo Constantino², Celly Miekó Shinoraha Izumi³, Jairo Tronto¹, and Frederico Garcia Pinto^{1*}

*1 – Universidade Federal de Viçosa, Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Campus de Rio Paranaíba, Rodovia BR 354 km 310, CEP 38810-000, Rio Paranaíba - MG, Brazil. *e-mail: frederico.pinto@ufv.br*

2 – Universidade de São Paulo, Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental, Av. Lineu Prestes 748, CEP 05508-000, São Paulo - SP, Brazil.

3 – Universidade Federal de Juiz de Fora, Departamento de Química, Rua José Lourenço Kelmer, s/n, CEP 36036-900, Juiz de Fora - MG, Brazil.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um novo método analítico para determinação de Cr (VI), que pode ser aplicado em amostras aquosas e analisado por meio de espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), utilizando a extração de fase sólida dispersiva (DSPE) como via para a especiação e a pré-concentração de Cr (VI). Neste novo método, um Hidróxido Duplo Lamelar de zinco e alumínio intercalado com o aminoácido L-Aspártico (ZnAl-ASP-HDL) foi utilizado como material adsorvente. Os parâmetros que influenciam na seletividade do Cr (VI) em solução, como, por exemplo, o valor do pH inicial, o tempo de contato e os íons interferentes, foram estudados e otimizados. Em soluções contendo a presença concomitante das espécies Cr (VI) e Cr (III), os melhores resultados de extração de Cr (VI) foram obtidos em pH =5,5, com extração máxima após o tempo de contato de 10 min com o adsorvente. A presença de íons interferentes, como, por exemplo, F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Zn^{2+} , não alterou significativamente a quantidade de extração do Cr (VI) da solução. Após a extração do Cr (VI) da solução, o ZnAl-ASP-HDL foi dissolvido em H_2SO_4 5 mol·L⁻¹ e analisado por FAAS, eliminando assim a etapa de utilização de eluentes, o que permitiu o aumento da sensibilidade da análise, eliminando o efeito de matriz. O método apresentou uma faixa linear de 10 a 700 µg·L⁻¹ e coeficiente de correlação $r^2 = 0,9990$, no qual os limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ) foram de 3,13 µg·L⁻¹ e 10,43 µg·L⁻¹, respectivamente. A confiabilidade do método foi verificada em uma amostra de água certificada contendo Cr (VI) [Cr (VI)-QC1453] e na recuperação do analito em amostras de água de beber (*drink water*).

Palavras-chaves: especiação; cromo (VI); hidróxidos duplos lamelares; L-Aspártico

INTRODUÇÃO

O cromo (Cr) é um metal de transição que existe em vários estados de oxidação, de -2 até +6. A origem natural deste metal é do intemperismo de rochas, emanção vulcânica e erosão do solo. O Cr se apresenta na natureza principalmente em duas formas, cromo trivalente, Cr (III), e hexavalente, Cr (VI) [1,2]. É um elemento muito utilizado na indústria metalúrgica, beneficiamento de couro, corantes e têxteis [3]. O Cr (III) é essencial para sobrevivência de organismos vivos, pois atua na manutenção da glicose, já o Cr (VI), que se apresenta na natureza como oxiânion (CrO_4^{2-}), é um agente extremamente carcinogênico [4,5]. A atividade humana é a grande responsável pela contaminação do Cr (VI) no meio ambiente. Os limites de Cr (VI) em água de beber, segundo a *International Agency for Research on Cancer* (USEPA) e o *World Health Organization* (WHO), são de $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente [6].

Ao longo dos anos, diversas técnicas analíticas vêm sendo empregadas para a determinação de Cr em meio aquoso, sendo que as técnicas espectrométricas que mais se destacam são a espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) [7], a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF-AAS) [8], a espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ET-AAS) [9], a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (IC-OES) [10] e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) [11]. Todavia, o uso destas técnicas necessita de um pré-tratamento das amostras para separar as espécies de Cr (III) e Cr (VI) presentes, pois em uma análise as técnicas supracitadas não são capazes de diferenciar as diferentes espécies deste metal. A baixa sensibilidade de algumas técnicas também é um fator que pode atrapalhar a determinação direta do Cr, podendo haver a necessidade de pré-concentrar a amostra, como é o caso da FAAS [12].

Para especiação e pré-concentração do Cr em solução, algumas técnicas de separação podem ser empregadas previamente à determinação do elemento. Dentre elas, a extração ponto nuvem (CPE) [13], método de co-precipitação [14], extração com solvente [15], microextração capilar [16] e extração em fase sólida (SPE) [17,18].

Similar à SPE, a técnica de extração em fase sólida dispersiva (DSPE) é parte de um método proposto por Anastassiades *et al.* no ano de 2003, abreviada como QuEChERS (rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro) [19]. Esta técnica foi primeiramente utilizada para determinação de pesticidas presentes em frutas e vegetais. Quando comparadas, a DSPE apresenta algumas vantagens com relação a SPE, como, por exemplo, um menor tempo de análise, uma maior sensibilidade e uma maior eficiência na extração, pois o adsorvente é disperso na solução da amostra, resultando em um maior contato entre o analito e o adsorvente.

Na literatura, trabalhos recentes têm demonstrado o potencial dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) como extratores de analitos de interesse via DSPE [20,21]. Os HDLs são materiais formados pelo empilhamento de lamelas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados intercalados entre essas lamelas inorgânicas. Os HDLs possuem a fórmula geral: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} são cátions divalentes e trivalentes, respectivamente, e A^{n-} o ânion intercalado [22].

Tang *et al.* [23] utilizaram MgAl-HDLs intercalados com três tipos diferentes de ânions ($-Cl^-$, $-NO_3^-$ e $-CO_3^{2-}$) como adsorventes para a extração e determinação de vários ácidos aromáticos (ácido protocatecuico, ácido salicílico, ácido benzóico, ácido mandélico, e ácido ftálico). Para isto, foi aplicado o método de DSPE utilizando cromatografia líquida de alta performance com detector ultravioleta-visível (HPLC-UV-vis). Parâmetros como a temperatura, o valor do pH e o tempo de extração foram otimizados para cada tipo diferente de HDL. O MgAl- NO_3 -HDL foi escolhido para desenvolvimento do método, apresentando

uma faixa linear de 0,03–1,47 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e coeficiente de correlação de $R^2= 0,9903$. O método foi eficiente na extração dos ácidos orgânicos em meio aquoso.

Hamid *et al.*[24] utilizaram o ácido dissulfônico de bathocuproine intercalado em MgAl-HDL como adsorvente para a determinação colorimétrica de íons Fe^{2+} extraído via DSPE. Após a extração, o adsorvente foi dissolvido e a concentração de Fe^{2+} foi determinada por espectrofotometria UV-Vis. Os resultados apresentaram faixa linear de 0.5-100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($R^2= 0,9972$) e um LOD de 0.4 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. O método proposto foi bem sucedido na determinação de Fe^{2+} em bebidas e amostras de água.

A utilização como adsorvente de um aminoácido intercalado em um HDL é uma estratégia interessante para especiação e pré-concentração do Cr (VI) via DSPE, já que dependendo do valor do pH da suspensão, o aminoácido pode apresentar seu grupo amino protonado e gerar assim uma atração eletrostática com o oxianion de Cr (VI). A possibilidade de dissolução deste HDL adsorvido Cr (VI) em meio ácido, após a extração e separação do analito de interesse, elimina a etapa de eluição. Com isso, há uma simplificação do processo e uma menor perda do analito, com possibilidade de obtenção de uma máxima recuperação [25].

Neste trabalho, foi realizada a síntese e a caracterização de um HDL de zinco e alumínio intercalado com L-Aspártico (ZnAl-ASP-HDL). O ZnAl-ASP-HDL foi utilizado como adsorvente na extração seletiva e pré-concentração de Cr (VI) em água via DSPE e FAAS. Ao melhor de nosso conhecimento, esta é a primeira vez que um HDL intercalado com o aminoácido L-Aspártico é utilizado como adsorvente dissolúvel para a determinação de Cr (VI) via DSPE/FAAS.

Experimental

Todos os reagentes utilizados apresentaram grau analítico e foram utilizados como recebidos. Todas as soluções foram preparadas usando água ultrapura, resistividade 18,2 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (Direct-Q[®] Water Purification System). $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Dinâmica), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica), NaOH (99%, Merck), L-Aspártico (98%, Sigma-Aldrich). Os demais reagentes foram: K_2CrO_4 (99,5 %, Neon), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (97 %, Dinâmica), H_2SO_4 P.A. (Isofar), HNO_3 (65%, Vetec), $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ (Lafan), NH_4OH P.A. (Isofar), KMnO_4 P.A. (Isofar). Água certificada Cr(VI)-QC1453 da Sigma-Aldrich foi utilizada nos estudos de exatidão.

Síntese do ZnAl-ASP-HDL

O ZnAl-ASP-HDL foi preparado pelo método de co-precipitação a pH constante. Para isto, foi preparada uma solução contendo 9,0 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 3,70 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 40 mL de H_2O . Essa solução contendo os cátions foi gotejada lentamente em um recipiente contendo 7,1 g de L-Aspártico dissolvidas em 200 mL de água deionizada. NaOH 1,0 mol·L⁻¹ foi adicionado para manter o valor de pH em 8,5 ($\pm 0,5$). A síntese foi realizada em atmosfera de N_2 . O precipitado formado foi filtrado e lavado várias vezes com H_2O e seco à pressão reduzida na presença de sílica gel à temperatura ambiente.

Caracterização dos sólidos

A análise de difração de raios X no pó (DRXP) foi realizada em um equipamento Shimadzu XRD-6000 usando radiação Cu-K α_1 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) com um passo de 0.02° s⁻¹. As curvas de TG-DSC-MS foram realizadas usando um equipamento Netzsch modelo STA 409 PC - Luxx acoplado a um Netzsch modelo QMS 403 C - Aeólos. A razão de aquecimento

utilizada foi 10 °C·min⁻¹, com fluxo de N₂ (99 %) de 100 cm³·min⁻¹ e faixa de aquecimento que variou entre a temperatura ambiente e 1000 °C. A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada utilizando um microscópio de varredura Quanta 3D FEG. A amostra foi suportada no porta amostra pela dispersão do pó sobre uma fita adesiva dupla face condutora. Uma cobertura de ouro foi aplicada sobre as amostras antes das medidas, utilizando um Sputter BAL-TEC, MED 0.20. As concentrações de Zn e Al presentes no ZnAl-ASP-HDL foram determinadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica em chama (FAAS) Varian AA240FS. Para as medidas de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho foi utilizado um espectrofotômetro Jasco FTIR 4100 com acessório de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros de FT-Raman foram registrados utilizando um espectrômetro RFS 100 FT-Raman Bruker equipado com um detector Ge e utilizando excitação pelo comprimento de onda de 1064 nm a partir de um laser Nd: YAG.

Análise da concentração de cromo

As concentrações de Cr em solução foram determinadas usando um espectrofotômetro de absorção atômica em chama da Varian modelo AA240FS. Uma lâmpada de cátodo oco de Cr marca Varian, operada a 10 mA, foi utilizada como fonte de luz no comprimento de onda de 357,9 nm. A porcentagem de Cr adsorvido no ZnAl-ASP-HDL foi quantificada conforme a Equação 1:

$$\%_{adsorvida} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot 100\% \quad (1)$$

onde C_o é a concentração inicial de Cr (mg·L⁻¹) e C_e é a concentração final de Cr (mg·L⁻¹).

Para os estudos de especiação de Cr, foram preparadas soluções de cada íon, Cr (III) e Cr (VI) em diferentes concentrações. Após o procedimento de extração, cada espécie de Cr

foi determinada por FAAS. Para a determinação de Cr total, Cr (III) foi oxidado à Cr (VI) utilizando KMnO_4 , conforme descrito na literatura [26].

Em todos os experimentos o material sólido foi separado da solução por centrifugação.

Estudo do valor do pH de adsorção de Cr (III) e Cr (VI)

O ZnAl-ASP-HDL foi empregado em soluções contendo Cr (III) e Cr (VI) ($2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), na quantidade de 20 mg de HDL em 50 mL de solução, com valores de pH na faixa de 3 até 10. Os valores de pH foram ajustados utilizando soluções de HNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e NH_4OH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A concentração de Cr (VI) no sobrenadante foi determinada por FAAS.

Cinética de Adsorção de Cr (VI)

Uma massa de 20 mg do HDL foi suspenso em 50 mL de solução contendo Cr (VI) ($2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em $\text{pH} = 5,5$ e 25°C . As suspensões foram colocadas sob agitação em banho termostaticado, em intervalos de tempo de 5 min a 1 h para medir o tempo para máxima adsorção. A concentração de Cr (VI) no sobrenadante foi determinada por FAAS.

Isoterma de Adsorção de Cr (VI)

Para construção das isotermas de adsorção foram realizados experimentos em 50 mL solução, na faixa de concentração de $2,0$ a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr (VI). Utilizou-se uma massa de 20 mg de ZnAl-ASP-LDH, em $\text{pH} = 5,5$, e temperatura ambiente em um período de 12 h. o Cr (VI) restante presente em solução foi determinado por FAAS. Os dados obtidos nesse experimento foram aplicados em dois modelos de isoterma, sendo eles:

O modelo da Isoterma de Langmuir é descrito pela equação 1:

$$q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida do soluto no equilíbrio por grama do adsorvente (mg g^{-1}), C_e é a concentração do sorbato no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), $Q_{\max}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e b ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente.

O modelo de Langmuir supõe que a superfície do adsorvente possua sítios energéticos idênticos e que cada molécula do adsorbato ocupe um único sítio, consequentemente prevê a formação de uma monocamada de cobertura de adsorbato na superfície do adsorvente.

O modelo da Isoterma de Freundlich que é conhecido ser satisfatório para baixas concentrações do adsorbato é expresso pela equação 2:

$$q_e = k_F \times C_e^{1/n} \quad (2)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida do soluto no equilíbrio por grama do adsorvente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e é a concentração do soluto no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), k_F e n são constantes de Freundlich que relatam a capacidade de adsorção e a intensidade da adsorção, respectivamente.

A isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e, por esta razão, não assume uma capacidade de adsorção em monocamada.

Procedimento de pré-concentração e determinação de Cr (VI) via DSPE

20 mg de ZnAl-ASP-HDL foram suspensos em 50 mL de uma solução contendo Cr (VI) ($\text{pH} = 5,5$) por um tempo de contato de 10 min. Após este tempo a solução foi submetida a centrifugação a 8500 rpm por 10 min. O sólido separado do sobrenadante foi dissolvido em 0.70 mL de H_2SO_4 5,0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. O Cr (VI) oriundo da dissolução do sólido foi determinado por FAAS.

Íons interferentes

A interferência de outros íons no processo de extração de Cr (VI) foi realizada por via DSPE, em uma solução contendo concomitantemente $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr (VI), $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr (III). A solução supracitada também continha os íons interferentes F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Zn^{2+} , nas concentrações de 1000, 2000 e 3000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. A determinação do Cr (VI) ocorreu por FAAS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características do sólido

Figura 3.1 apresenta o difratograma de raios X para o ZnAl-ASP-HDL. É possível notar a presença de picos basais (00 l) relacionados com o plano de empilhamento das lamelas, característicos da formação de HDLs. O valor de espaçamento basal encontrado para L-Aspártico, calculado a partir da equação de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$), utilizando os valores de θ dos picos basais ■(003), ■(006) e ■(009) foi de 12,4 Å. Na literatura são reportados valores de d para intercalação de L-Aspártico em HDLs próximos ao encontrado neste trabalho [27,28].

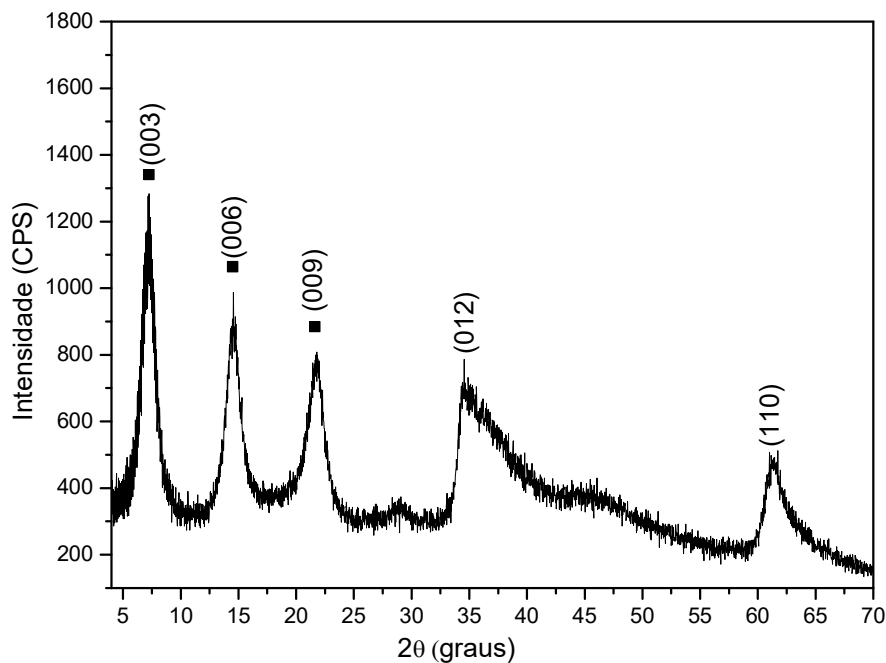


Figura 3.1: Difratograma de raios X para ZnAl-ASP-HDL.

As imagens representativas de SEM apresentadas na Figura 3.2 mostram a morfologia do ZnAl-ASP-HDL em diferentes magnificações. O material apresenta a formação de uma superfície com placas compactas e sobrepostas.

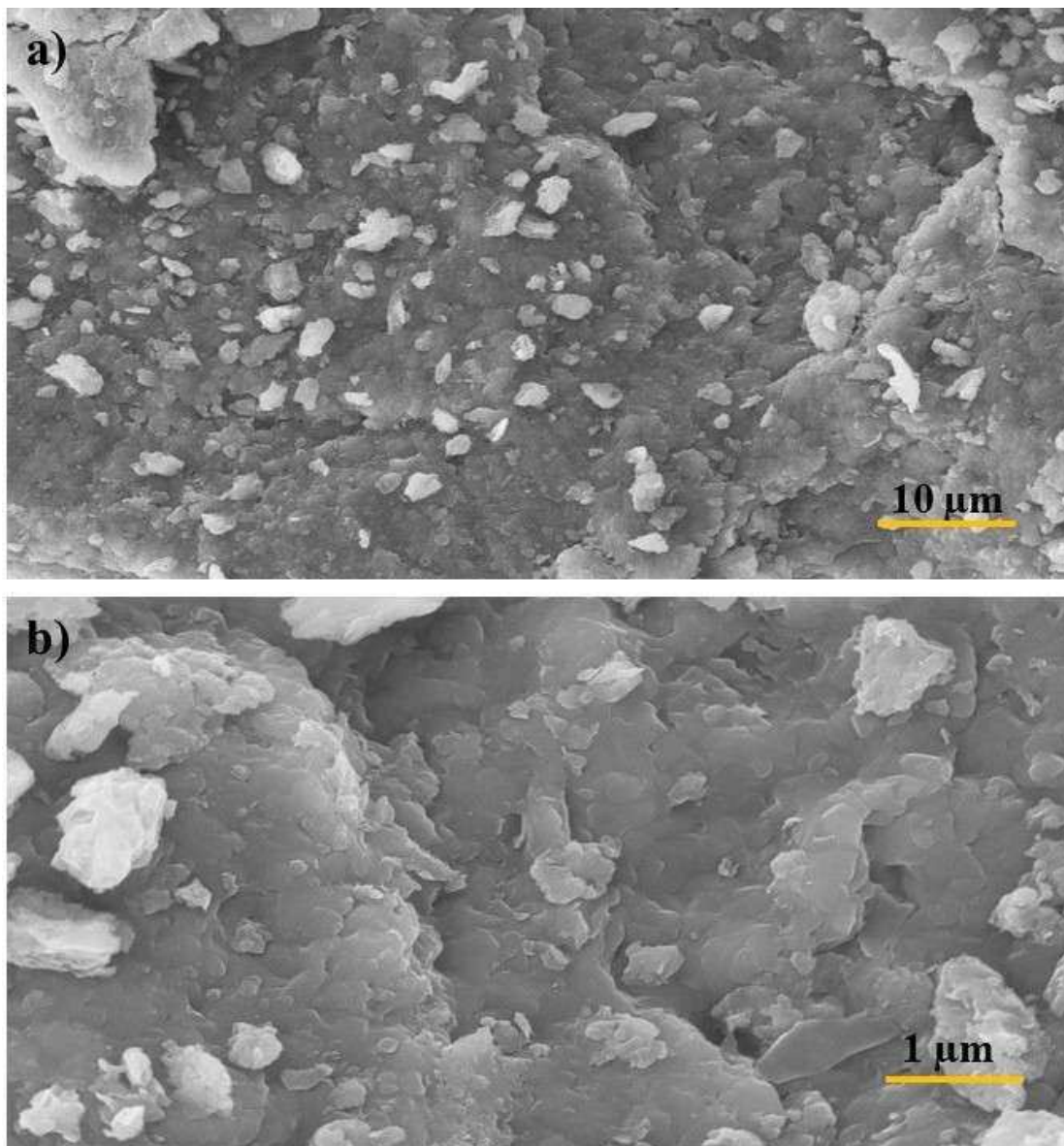


Figura 3.2: Imagens representativas da superfície do ZnAl-ASP-HDL obtidas por MEV em duas magnitudes: (a) 3 KX e (b) 10 KX.

Os resultados das análises de TGA-DTG-DSC e TGA-MS para o ZnAl-ASP-LDH são apresentados Figuras 3.3(a) e 3.3(b), respectivamente. A curva TGA, Figura 3.3(a), apresenta três etapas de decomposição térmica. A primeira etapa ocorre na faixa de temperatura de 25 °C até 150 °C, com perda de massa de 5 %. A segunda etapa ocorre na faixa de temperatura de 150 °C até 250 °C, com perda de massa de 10 %. A terceira etapa ocorre de 250 °C até 700 °C, com perda de 28% de massa. A primeira e segunda etapas de decomposição são processos endotérmicos, como mostrado na curva DSC. A análise dos espectros de massas, Figura 3.3(b), nessas faixas de temperatura, indica a perda de H₂O ($m/z = 18$), estas moléculas de H₂O estão adsorvidas na superfície dos cristalitos e, ou, intercaladas entre as lamelas do HDL. Na terceira etapa de decomposição térmica, a curva DSC apresenta um processo predominantemente exotérmico, característico da decomposição de compostos orgânicos, neste caso o L-Aspártico. A análise dos espectros de massas na região de temperatura onde ocorre a terceira etapa, indica que além da perda de perda de CO₂ ($m/z = 44$) originário da decomposição térmica do L-Aspártico, também ocorre a perda de H₂O ($m/z = 18$), estas moléculas de H₂O são formadas durante o processo de desidroxilação das lamelas do HDL.

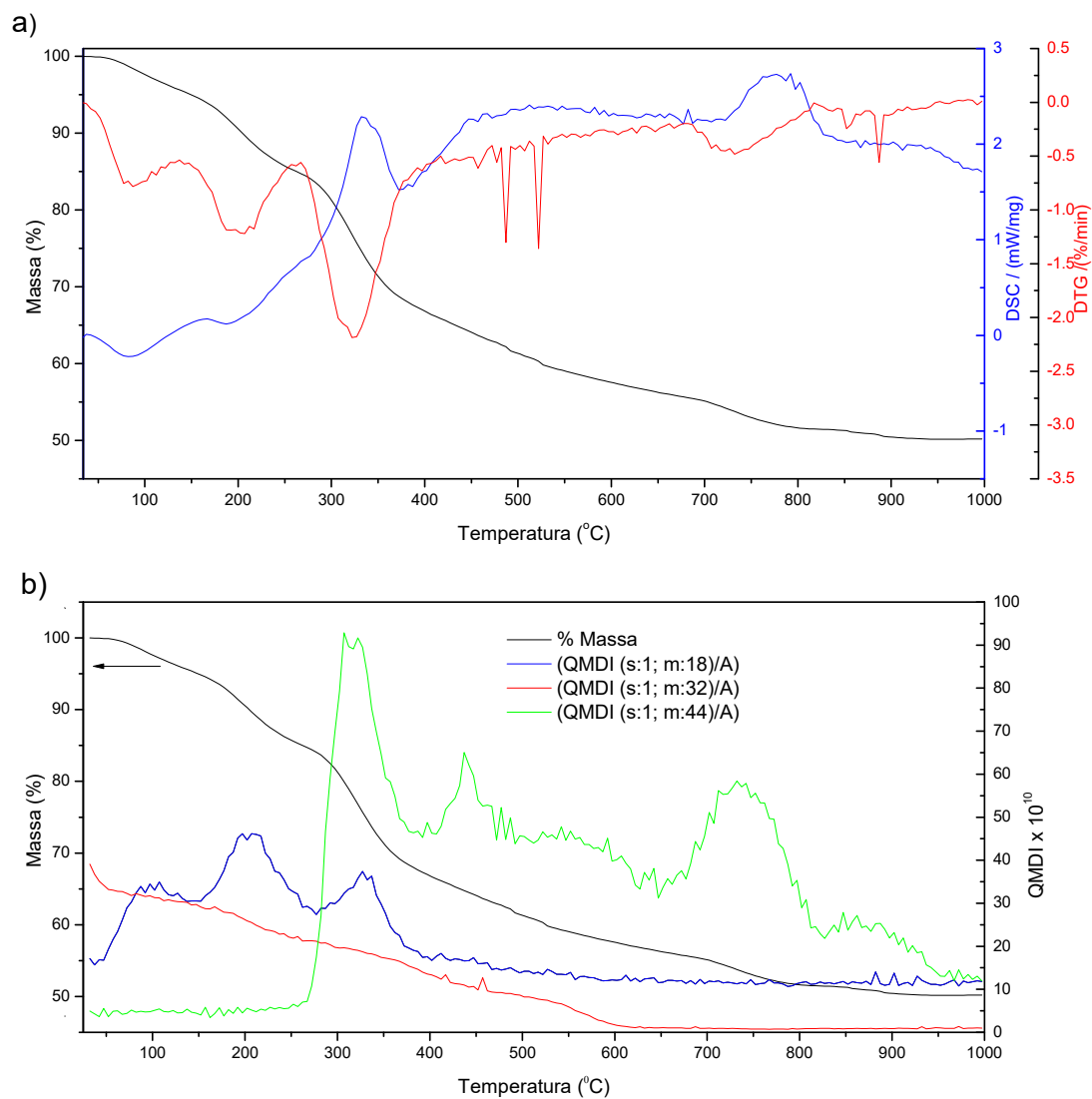


Figura 3.3: (a) TGA-DTG-DSC e (b) TGA-MS em atmosfera N₂ para o ZnAl-ASP-LDH.

Efeito do pH

Para avaliar a influência e efetividade do pH da solução na especiação de Cr, o ZnAl-ASP-HDL foi empregado em soluções no qual o valor do pH foi ajustado na faixa entre 3 e 10. Como observado na Figura 3.4, o adsorvente foi efetivo para adsorção seletiva da espécie de Cr (VI) na presença de Cr (III) em solução aquosa. O HDL removeu cerca de 90% da espécie de Cr (VI) em pH = 5,5 em uma solução de concentração $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para ambas as espécies de Cr. Essa especiação foi possível devido a interação entre a carga negativa da espécie de Cr (VI) e a carga positiva do grupo $-\text{NH}_3^+$ do aminoácido intercalado no HDL. Em valor de pH próximo de 5,0, a espécie predominante de Cr (VI) é o HCrO_4^- [29] e a superfície do ZnAl-ASP-HDL está carregada positivamente devido a protonação dos grupos amino do L-aspartico ($\text{pK}_a = 9.90$). O Cr (III) apresentou baixa afinidade pela superfície positiva do HDL em valor de pH = 5, pois neste pH o Cr exibe a forma $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$. A partir de um valor de pH = 9, a adsorção de Cr (VI) é reduzida consideravelmente, pois o grupo $-\text{NH}_2$, começa a predominar na espécie desprotonada. Com base nesses resultados, o pH escolhido para a extração e pré-concentração seletiva de Cr (VI) neste trabalho foi de 5,5.

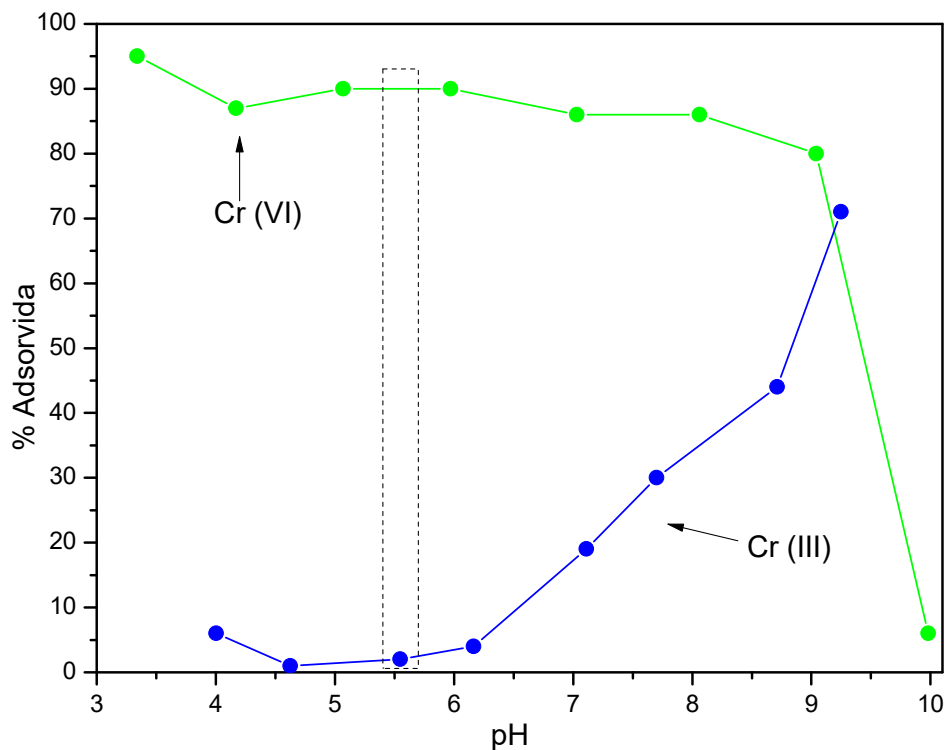


Figura 3.4: Efeito do pH na retenção de Cr (III) e Cr (VI) utilizando o ZnAl-ASP-HDL como adsorvente.

Efeito do tempo de contato

Para investigar o efeito do tempo de contato para extração seletiva do Cr (VI), o ZnAl-ASP-HDL foi empregado em solução aquosa com valor de pH = 5,5 em um período de tempo de 5 a 60 min. Como mostrado na Figura 3.5, após um tempo de contato de 10 min, aproximadamente 100 % da quantidade de Cr que estava em solução foi adsorvida pelo HDL. O tempo de 10 min de contato foi escolhido para os demais estudos deste trabalho.

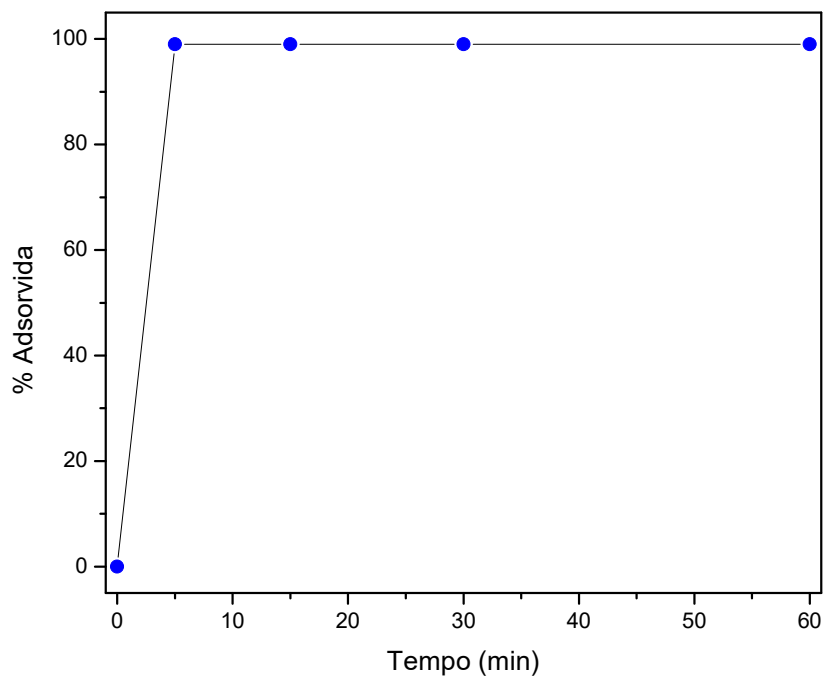


Figura 3.5: Efeito da variação do tempo de adsorção de Cr (VI) utilizando ZnAl-ASP-HDL como adsorvente Condições: $m = 20$ mg, $v = 50$ mL, $\text{Cr (VI)} = 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{pH} = 5.5$.

Isoterma de adsorção

Para um melhor entendimento sobre o equilíbrio de adsorção, os experimentos foram realizados em bateladas. Foram aplicados dois modelos de isoterma de adsorção, de Langmuir e de Freundlich [7,30]. Os resultados são apresentados na Figura 3.6.

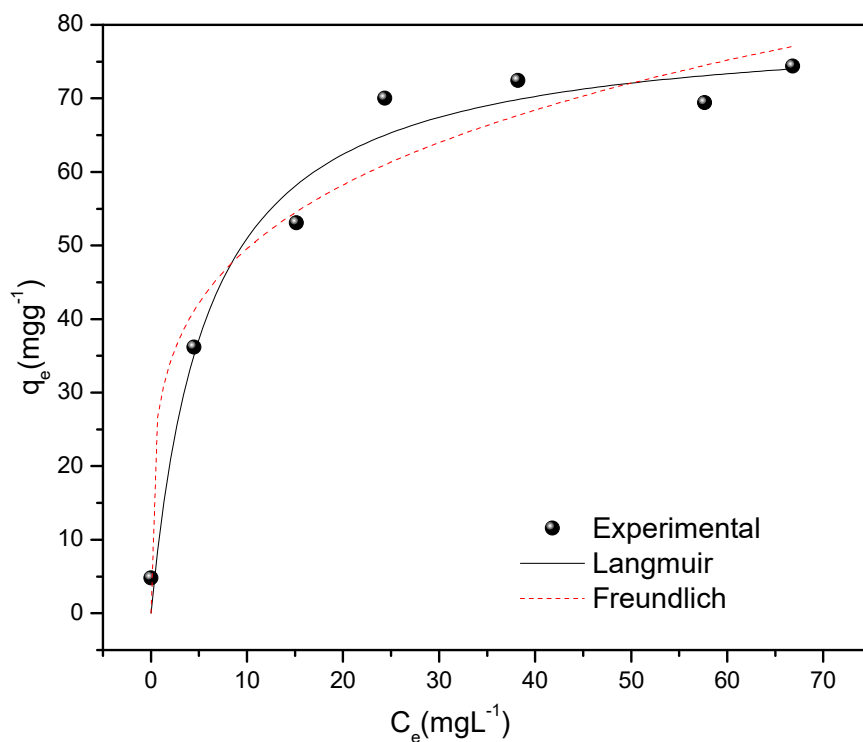


Figura 3.6: Isoterma de adsorção de Cr (VI) em ZnAl-ASP-HDL.

A Tabela 3.1 apresenta os dados obtidos após aplicação de dois modelos de isoterma, Langmuir e Freundlich. Os dois modelos apresentaram bons coeficientes de correlação (R^2), sendo o modelo de Langmuir o de maior adequação aos dados experimentais. Assim, a partir destes dados consideramos o adsorvente com as seguintes características: superfície homogênea e formação de uma monocamada de Cr (VI) após a adsorção.

Tabela 3.1. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção do Cr (VI) por ZnAl-ASP-HDL

Langmuir			Freundlich		
Q_m (mg·g ⁻¹)	b (L·mg ⁻¹)	R_L^2	k_f	n	R_F^2
80,39	0,17	0,97	29,04	4,30	0,94

A capacidade máxima de adsorção de Cr (VI) no ZnAl-ALA-HDL (Q_m), segundo o modelo de isoterma de Langmuir, foi de 80,39 mg·g⁻¹.

Íons interferentes

A influência de diferentes íons interferentes coexistentes em solução foi investigada no processo de adsorção do Cr (VI). Foram utilizados íons comumente encontrados em água, como, por exemplo, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺ e Mg²⁺. O Cr (III) também foi adicionado à solução na mesma concentração que a espécie Cr (VI). A concentração dos íons interferentes em relação ao Cr (VI) foi avaliada na proporção de 10, 30 e 50 vezes maior. Os resultados apresentados na Tabela 3.2, mostram que nenhuma das concentrações estudadas influenciaram na adsorção de Cr (VI) em água, a porcentagem de recuperação do Cr (VI) foi superior 99 %.

Tabela 3.2. Efeito de íons coexistentes na determinação de 100 µg·L⁻¹ Cr (VI) em solução aquosa utilizando ZnAl-ASP-HDL via DSPE (n = 3)

Íons Interferentes	Concentração dos	Cr (VI)	Cr (VI)	Recuperação
	íons interferentes	adicionado	encontrado	(%)
	(µg·L ⁻¹)	(µg·L ⁻¹)	(µg·L ⁻¹)	
Cr (III)*, F ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , e Mg ²⁺	1000	100	99.80 ± 2.15	99,8
	3000	100	99.50 ± 2,64	99,5
	5000	100	99.10 ± 2,37	99,1

* Cr (III): 100 µg·L⁻¹

Validação de método

Os parâmetros de mérito para validação do método de determinação de Cr (VI) em solução, utilizando o ZnAl-ASP-HDL como adsorvente via DSPE, são apresentados na Tabela 3.3. Uma curva analítica de calibração foi preparada no intervalo de concentração de Cr (VI) de 10-700 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo essa curva submetida ao procedimento de pré-concentração. Para esta curva, o coeficiente de correlação (R^2) apresentado foi de 0,9990.

O limite de quantificação e o limite de detecção apresentados pelo método foram de 10,43 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e 3,13 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. O método também apresentou uma boa precisão, com desvio padrão relativo de 2,95 % para 10 medidas sucessivas em solução contendo 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr (VI).

Tabela 3.3. Parâmetros analíticos do método para pré-concentração e determinação do Cr (VI) via DSPE/FAAS utilizando ZnAl-ASP-HDL como adsorvente

Parâmetros analíticos	
Curva de calibração	$A=0,31341C - 0,00455$
Coeficiente de regressão (R^2)	0,9990
Faixa linear ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	10 - 700
Precisão (RSD, %) (n=10)	2,95
Limite de detecção ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3,13
Limite de quantificação ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	10,43

Para avaliar a exatidão do método foram realizados experimentos de recuperação de Cr (VI) em amostras de água de beber em três concentrações diferentes, 30, 50 e 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, a análise também foi realizada em um padrão certificado de água. As porcentagem de recuperação para água de beber apresentaram valores entre 98,0 e 103,2 %, o que indica que o método não apresentou problemas relacionados ao efeito de matriz, apresentando valores

aceitáveis para recuperação de Cr (VI) na faixa de 80-120% [31]. Quando aplicado no material certificado Cr (VI)-QC1453, o método apresentou confiabilidade, pois o valor obtido foi concordante com o valor referência, Os resultados analíticos para a determinação de Cr (VI) em amostras de água de beber e em um padrão certificado de água após a determinação por DSPE/FAAS são apresentados Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Resultados analíticos para a determinação de Cr (VI) em amostras de água de beber e em um padrão certificado de água após a determinação por DSPE/FAAS

	Cr (VI) adicionado ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cr (VI) encontrado ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água de beber	30	$29,4 \pm 2,65$	98,0
	50	$51,6 \pm 1,98$	103,2
	100	$98,70 \pm 2,10$	98,70
Água certificada (Cr (VI)- QC1453)	$18^a \pm 1,04$	$18,34 \pm 1,36$	101,89

^aIntervalo aceito: $15,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $20,9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Quando comparado com alguns dos métodos encontrados na literatura, o método proposto neste trabalho apresentou desempenho similar ou superior em termos de limite de detecção (LOD), como apresentando nos dados comparativos da Tabela 3.5, em que todos os estudos foram realizados com a matriz água.

Tabela 3.5. Comparação da DSPE/FAAS utilizando ZnAl-ASP-LDH para a determinação de Cr (VI) em água com outros trabalhos da literatura

Método	LOD ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD (%)	FE ^a	Referência
CP-FAAS	1,17	7,7	40	[32]
SPE-FAAS	14	2,0	40	[33]
LLE-UV-Vis	7,5	75	5	[34]
CPE-HPLC	5,2	1,0	19	[35]
SPE-FAAS	3,13	2,95	7,0 ^b	Este trabalho

^aFE: fator de enriquecimento

^bFator de enriquecimento estimado pela razão entre os coeficientes angulares das curvas com e sem a etapa de pré-concentração

Utilizando a via DSPE, pois apresenta a vantagem de ser dissolvível após o procedimento de extração, garantindo que todo analito de interesse adsorvido pelo material, esteja totalmente livre na solução. Com isso, há uma redução significativa no tempo experimental e a exclusão de uma possível etapa de eluição, garantindo a máxima recuperação do analito, o que demonstra o diferencial deste trabalho em relação ao trabalhos reportados na literatura até o presente momento.

CONCLUSÃO

No presente trabalho, um HDL de zinco e alumínio intercalado com L-Aspártico (ZnAl-ASP-HDL) foi sintetizado e aplicado para especiação e pré-concentração de Cr (VI) em amostras de água, via DSPE. O ZnAl-ASP-HDL apresentou boa seletividade para extração da espécie de Cr (VI), na presença de Cr (III) e outros íons, sendo a extração dependente do pH inicial, cujo o valor de pH= 5,5 apresentou melhor resultado. O ZnAl-ASP-HDL apresentou uma adsorção máxima de $80,39 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, se adequando melhor ao modelo de isoterma de Langmuir. O novo método para determinação de Cr (VI) apresentou um bom

desempenho, com uma precisão (RSD, n=10) de 2,95% e um LOD 3,13 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, valor esse muito próximo ou melhor quando comparado a outros trabalhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos do Laboratório de Compostos Lamelares (LCL) e ao suporte financeiro da CAPES.

REFERÊNCIAS

- [1] H. Oliveira, Chromium as an environmental pollutant: insights on induced plant toxicity, *J. Bot.* 2012 (2012).
- [2] J. Namieśnik, A. Rabajczyk, Speciation analysis of chromium in environmental samples, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42 (2012) 327–377.
- [3] S.K. Behzad, M.M. Amini, A. Balati, M. Ghanbari, O. Sadeghi, Adsorption and determination of Cr(VI) in environmental samples using triazine-modified Fe₃O₄ nanoparticles: kinetics and equilibrium modeling, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 78 (2016) 446–456.
- [4] R.A. Anderson, Essentiality of chromium in humans, *Sci. Total Environ.* 86 (1989) 75–81.
- [5] S.C. Gad, Acute and chronic systemic chromium toxicity, *Sci. Total Environ.* 86 (1989) 149–157.
- [6] R. Rakhunde, L. Deshpande, H.D. Juneja, Chemical speciation of chromium in water: A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42 (2012) 776–810.
- [7] M.A. Karimi, R. Shahin, S.Z. Mohammadi, A. Hatefi-Mehrjardi, J. Hashemi, J. Yarahmadi, Speciation analysis of Cr(III) and Cr(VI) after solid phase extraction using modified magnetite nanoparticles, *J. Chinese Chem. Soc.* 60 (2013) 1339–1346.
- [8] H. Jiang, T. Yang, Y. Wang, H. Lian, X. Hu, Magnetic solid-phase extraction

- combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation of Cr (III) and Cr (VI) in environmental waters, *Talanta*. 116 (2013) 361–367.
- [9] X. Zhu, B. Hu, Z. Jiang, M. Li, Cloud point extraction for speciation of chromium in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Water Res.* 39 (2005) 589–595.
 - [10] C. Cui, M. He, B. Chen, B. Hu, Chitosan modified magnetic nanoparticles based solid phase extraction combined with ICP-OES for the speciation of Cr(iii) and Cr(vi), *Anal. Methods*. 6 (2014) 8577–8583.
 - [11] G. Niu, W. Liu, T. Wang, J. Ni, Journal of Colloid and Interface Science Absorption of Cr (VI) onto amino-modified titanate nanotubes using 2-Bromoethylamine hydrobromide through SN2 reaction, 401 (2013) 133–140.
 - [12] S.L.C. Ferreira, V.A. Lemos, B.C. Moreira, A.C.S. Costa, R. Erthal, An on-line continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectroscopy, 403 (2000) 259–264.
 - [13] H. Shirkhanloo, M. Ghazaghi, M.M. Eskandari, Cloud point assisted dispersive ionic liquid -liquid microextraction for chromium speciation in human blood samples based on isopropyl 2-[(isopropoxycarbothioly)disulfanyl] ethane thioate, *Anal. Chem. Res.* (2016).
 - [14] O.D. Uluozlu, M. Tuzen, M. Soylak, Speciation and separation of Cr(VI) and Cr(III) using coprecipitation with Ni²⁺/2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and determination by FAAS in water and food samples, *Food Chem. Toxicol.* 47 (2009) 2601–2605.
 - [15] J. Nan, X.P. Yan, On-line dynamic two-dimensional admicelles solvent extraction coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry for determination of chromium(VI) in drinking water, *Anal. Chim. Acta.* 536 (2005) 207–212.
 - [16] W. Hu, F. Zheng, B. Hu, Simultaneous separation and speciation of inorganic As(III)/As(V) and Cr(III)/Cr(VI) in natural waters utilizing capillary microextraction on ordered mesoporous Al₂O₃ prior to their on-line determination by ICP-MS, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 58–64.
 - [17] Y.-F. Huang, Y. Li, Y. Jiang, X.-P. Yan, Magnetic immobilization of amine-

functionalized magnetite microspheres in a knotted reactor for on-line solid-phase extraction coupled with ICP-MS for speciation analysis of trace chromium, *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010) 1467.

- [18] A.A. Menegário, P. Smichowski, G. Polla, On-line preconcentration and speciation analysis of Cr(III) and Cr(VI) using baker's yeast cells immobilised on controlled pore glass, *Anal. Chim. Acta.* 546 (2005) 244–250.
- [19] M. Anastassiades, S.J. Lehotay, D. Stajnbaher, F. Schenck, Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile, *J. AOAC Int.* 86 (2003) 412–431.
- [20] S. Tang, G.H. Chia, Y. Chang, H.K. Lee, Automated Dispersive Solid-Phase Extraction Using Dissolvable Fe₃O₄ - Layered Double Hydroxide Core – Shell Microspheres as Sorbent, (2014).
- [21] M. Rajabi, S. Arghavani-Beydokhti, B. Barfi, A. Asghari, Dissolvable layered double hydroxide as an efficient nanosorbent for centrifugeless air-agitated dispersive solid-phase extraction of potentially toxic metal ions from bio-fluid samples, *Anal. Chim. Acta.* 957 (2017) 1–9.
- [22] K.H. Goh, T.T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, *Water Res.* 42 (2008) 1343–1368.
- [23] S. Tang, H.K. Lee, Application of dissolvable layered double hydroxides as sorbent in dispersive solid-phase extraction and extraction by co-precipitation for the determination of aromatic acid anions, *Anal. Chem.* 85 (2013) 7426–7433.
- [24] Y. Hamid, M. Reza, Method for the Sensitive and Selective Bathocuproinedisulfonic Acid-Intercalated Layered Double Hydroxide Nanosheets, *New J. Chem.* 42 (2018) 5489–5498.
- [25] M. Sajid, C. Basheer, Layered double hydroxides: Emerging sorbent materials for analytical extractions, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 75 (2016) 174–182.
- [26] J.U.N. Fang, Z. Gu, D. Gang, C. Liu, E.S. Ilton, Cr (VI) Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon Coated with Quaternized, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 4748–4753.

- [27] J. Tronto, L.P. Cardoso, J.B. Valim, J.M. Marchetti, M.V.B. Bentley, Studies of the intercalation and “in vitro” liberation of amino acids in magnesium aluminium layered double, hydroxides, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 390 (2003) 79–89.
- [28] Q. Yuan, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, Preparation and Investigation of Thermolysis of L -Aspartic Acid-Intercalated Layered Double Hydroxide, (2004) 12381–12387.
- [29] M. Sperling, S. Xu, B. Welz, Determination of chromium(III) and chromium(VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection, *Anal. Chem.* 64 (1992) 3101–3108.
- [30] Y. Liu, X. Meng, J. Han, Z. Liu, M. Meng, Y. Wang, R. Chen, S. Tian, Speciation, adsorption and determination of chromium(III) and chromium(VI) on a mesoporous surface imprinted polymer adsorbent by combining inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and UV spectrophotometry, *J. Sep. Sci.* 36 (2013) 3949–3957.
- [31] AOAC, Official methods of analysis of AOAC International, 1995.
- [32] S. Saracoglu, E. Yilmaz, M. Soylak, Speciation of Chromium after Coprecipitation with Cu-Violuric Acid and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Curr. Anal. Chem.* 8 (2012) 358–364.
- [33] S.Q. Memon, M.I. Bhanger, M.Y. Khuhawar, Use of modified sorbent for the separation and preconcentration of chromium species from industrial waste water, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 511–516.
- [34] W. Chen, G. Zhong, Z. Zhou, P. WU, X. HOU, Automation of liquid-liquid extraction-spectrophotometry using prolonged pseudo-liquid drops and handheld CCD for speciation of Cr (VI) and Cr (III) in water samples, *Anal. Sci.* 21 (2005) 1189–1193.
- [35] A.N. Tang, D.Q. Jiang, Y. Jiang, S.W. Wang, X.P. Yan, Cloud point extraction for high-performance liquid chromatographic speciation of Cr(III) and Cr(VI) in aqueous solutions, *J. Chromatogr. A.* 1036 (2004) 183–188.

4 QUADRO COMPARATIVO ENTRE OS DOIS MÉTODOS

Tabela 4.1. Comparação entres os métodos para especiação e pré-concentração de Cr (VI)

Método	Q_m (mg.g ⁻¹)	Tempo (min)	pH	Intervalo linear (µg.L ⁻¹)	LOD (µg.L ⁻¹)	RSD (%)	Recuperação (%)	FE
ZnAl-ALA-HDL	12,25	15	5,2	20-700	7,10	2,70	88,5 a 110	6,6
ZnAl-ASP-HDL	80,39	10	5,5	10-700	3,13	2,95	98 a 103	7,0

Os dois métodos apresentado na Tabela 4.1 se mostraram eficientes para extração seletiva e pré-concentração de Cr (VI) em água, no entanto o método com o material ZnAl-ASP-HDL mostrou resultados um pouco superior. Pode-se supor que essa superioridade do método é devida intercalação do íon nitrato nas lamelas do ZnAl-ALA-HDL, que apresentou com nitidez uma fase referente ao nitrato em seu difratograma (Figura 2.1), e pelo motivo dessa competição no momento da síntese diminuiu a quantidade de Alanina intercalada. Como o ácido aspártico apresenta seus dois grupos carboxilas desprotonados no momento da síntese, ele apresentou uma maior interação com as lamelas quando comparado ao nitrato, com isso sua intercalação foi muito superior e o ZnAl-ASP-HDL não apresentou fase nitrato em seu difratograma (Figura 3.1). O íon nitrato não apresenta interação com a espécie de Cr (VI), sua presença na estrutura influenciou no processo de adsorção, diminuindo capacidade de adsorção do ZnAl-ALA-HDL e consequentemente influenciou nos parâmetros de validação de método, como intervalo linear, LOD, RSD e FE.

5 CONCLUSÕES GERAIS

A partir dos resultados apresentados nos dois artigos acima foi possível concluir que os materiais ZnAl-ALA-HDL e ZnAl-ASP-HDL foram eficientes na extração seletiva e pré-concentração da espécie Cr (VI) em meio aquoso, utilizando a técnica DSPE. A extração se mostrou dependente do pH inicial da solução, pois está diretamente ligada com a protonação do grupo amino presente nos aminoácidos intercalados no HDLs supracitados. Ambos materiais necessitaram de uma baixo tempo para extrair todo analito presente em solução.

A técnica DSPE se mostrou uma ótima ferramenta no método, pois garantiu a máxima contato com analito e juntamente com os HDLs (ZnAl-ALA-HDL e ZnAl-ASP-HDL) dissolvíveis em meio ácido, foi possível a pré-concentração do Cr (VI), resultando em um maior sinal de absorbância e determinação de concentração ao nível de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (ppb) utilizando a FAAS.

Os métodos desenvolvidos com ZnAl-ALA-HDL e ZnAl-ASP-HDL apresentaram valores de LOD $7,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $3,13 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Mostrando-se eficiente, simples e rápido determinação de Cr (VI) abaixo do limite ($50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) permitido tanto pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) quanto a Organização Mundial da Saúde (OMS).

6 ANEXOS

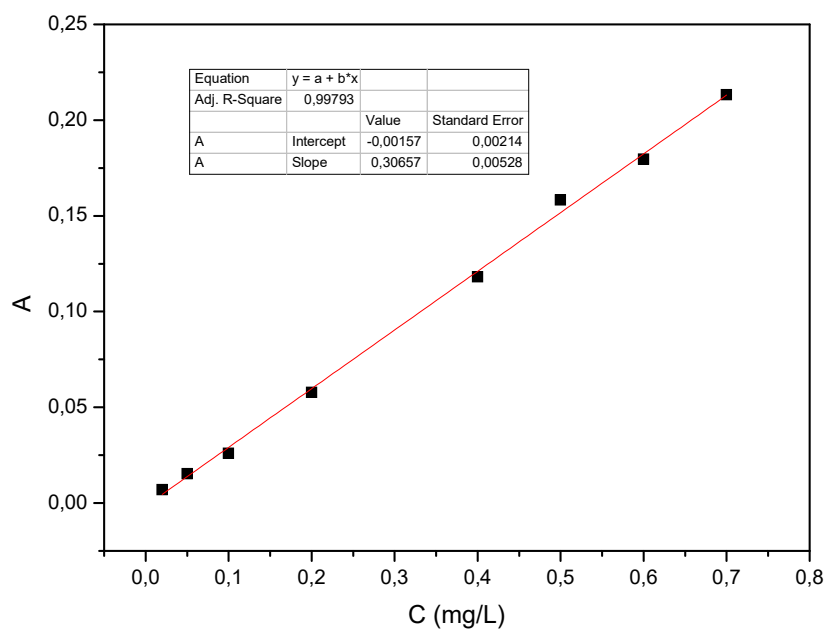


Figura A1: Curva de pré-concentração de Cr (VI) com o ZnAl-ALA-HDL, faixa linear de 20-700 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e pH 5,2.

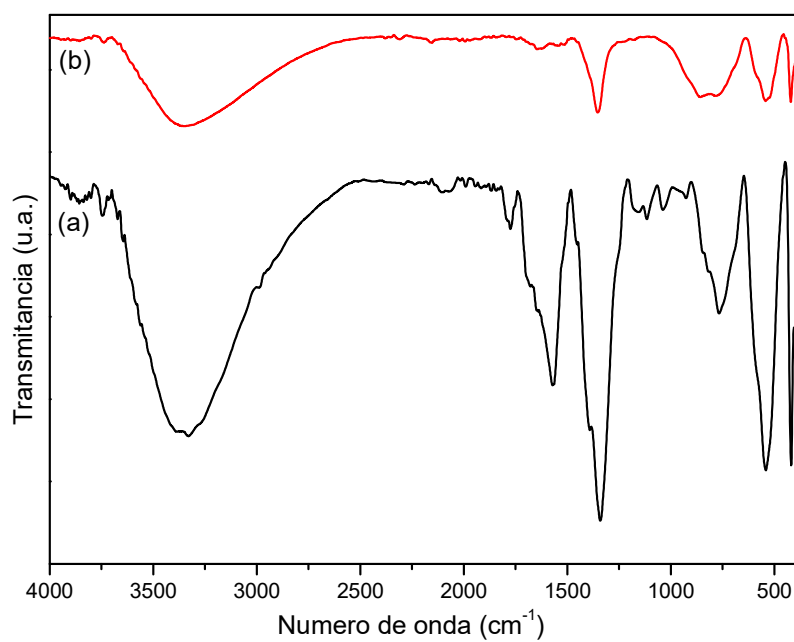


Figura A2: Espectros de FTIR-ATR a) ZnAl-ALA-HDL e b) ZnAl-ALA-HDL-Cr.

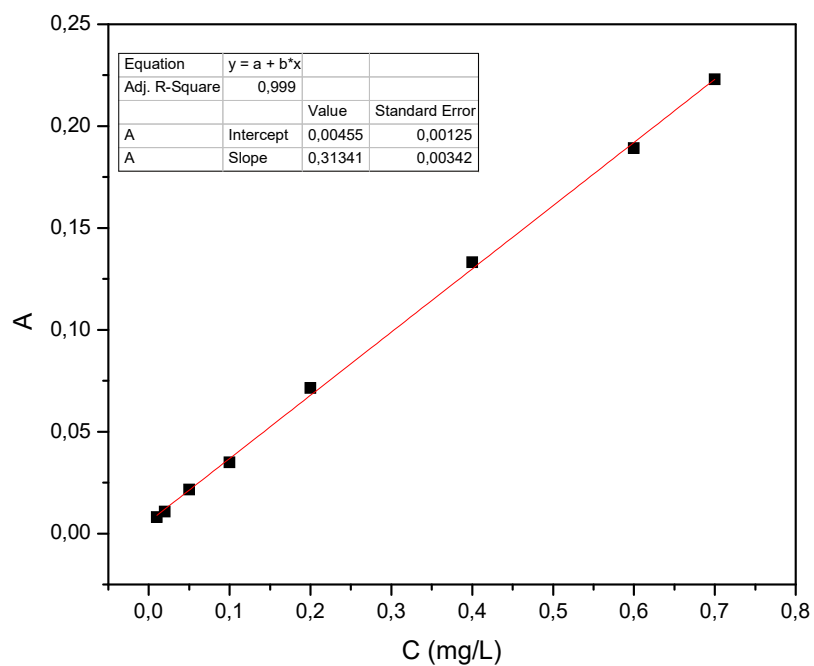


Figura A3: Curva de pré-concentração de Cr (VI) com o ZnAl-ASP-HDL, faixa linear de 10-700 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e pH 5,5.

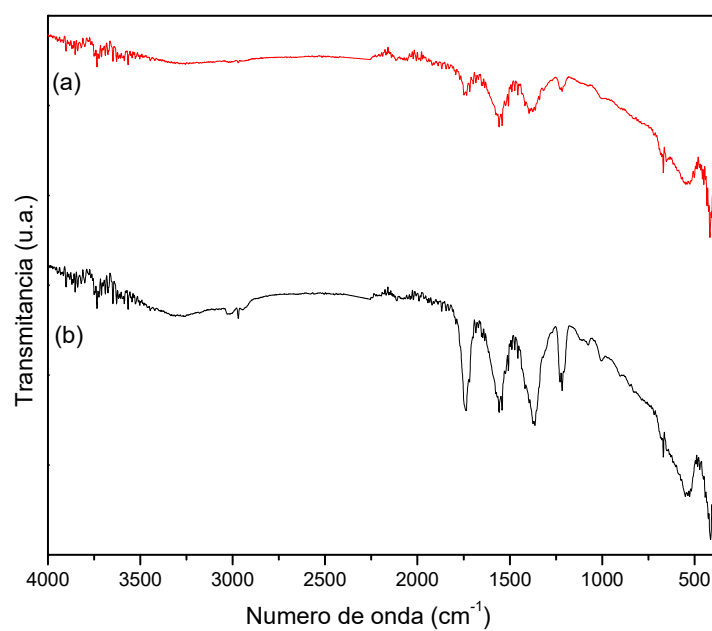


Figura A4: Espectros de FTIR-ATR a) ZnAl-ASP-HDL-Cr e b) ZnAl-ASP-HDL.