

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS  
Programa de Pós-graduação em Química

AYLA CAMPOS DO LAGO

**MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO  
MECANIZADO DE ANÁLISE “ON-LINE” BASEADO  
NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO EM  
NANOTUBO DE CARBONO**

Alfenas/MG  
2010

**AYLA CAMPOS DO LAGO**

**MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO  
MECANIZADO DE ANÁLISE “ON-LINE” BASEADO  
NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO EM  
NANOTUBO DE CARBONO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, Área de Concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley

Alfenas/MG  
2010

**AYLA CAMPOS DO LAGO**

**MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO  
MECANIZADO DE ANÁLISE “ON-LINE” BASEADO  
NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO EM  
NANOTUBO DE CARBONO**

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

Aprovada em:

Prof. :Dr. César Ricardo Teixeira Tarley

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

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

Prof. (a): Dr. Eduardo Costa Figueiredo

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

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

Dr. Marcos Roberto Lopes Nascimento

Instituição: Comissão Nacional de Energia Nuclear Assinatura: \_\_\_\_\_

**Aos meus melhores amigos e  
companheiros, pela dedicação, apoio,  
amor e acima de tudo compreensão, aos  
meus pais, Marlene e Carlos dedico esta  
dissertação de mestrado.**

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

- À Deus que só ele é a minha rocha, e a minha salvação...(SL. 62:2);
- À Universidade Federal de Alfenas pela oportunidade concedida;
- À Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e ao Laboratório de Poços de Caldas (LAPOC) pelo suporte técnico;
- Ao professor César Tarley por estes anos de convivência (desde a iniciação científica até o mestrado), pelas experiências vividas e pela dedicação com que abraçou o trabalho, e, diga-se de passagem, não foi fácil. Deixo a você meu carinho e amizade para sempre. Certamente levarei comigo um pouco da sua determinação, disposição e conhecimento.
- Ao professor Pedro Orival Luccas que em todas as ocasiões dispôs-se a me ajudar, deixo registrado aqui o meu carinho e agradecimento de coração;
- Ao meu namorado Ricardo Zenun pelas palavras de conforto e otimismo ditas com carinho nos momentos difíceis;
- À minha tia Marluce, pela ajuda prestada, e, pelos momentos de descontração vividos. Amo-te muito tia você mora no meu coração hoje e sempre;
- Aos amigos: Thiago, Heloisa, Luis Fernando, Bruno Giordano, Amanda Presotto, Fernanda Figueiredo, Deidiane, Ariadne, Camila, Flávio, Solange, Letícia, Vivian, Jorge, Ronaldo e Lucas meus sinceros agradecimentos pelos momentos de trabalho e, também de descontração vividos ao lado de vocês;
- Aos amigos Fernanda Fantin e Estevão pela disponibilidade em me ajudar e pela amizade oferecida;
- Aos meus irmãos não de sangue, infelizmente, mas, de coração: Felipe, Poly, Giovana e Lucimara muito obrigada por me aturarem nas horas difíceis e comemorarem comigo as boas, amo vocês;
- Ao secretário da Pós-Graduação Thiago Bueno Pereira pela colaboração e ajuda prestada;
- Àquele a quem considero mais do que um amigo, e sim um pai, Sr. Donizete, o pai da Giovana, agradeço os bons momentos de coleta e também por que não de azar;

- Aos tios Persiliana, José Rocha e Maria Augusta, pelo carinho com que me acolheram em sua casa; saibam que estarão comigo sempre em meu coração;
- Aos amigos do LAPOC: Éder, Luiza, Alexandre, Daniela, Paulinho, Wilson, Tânia, Michele, Bianca, Maria Célia, Marcelo, Marcos Bronca, Marcos Campista, Cida, Adir, Lurdes, Ellis e Manoel, muito obrigada pelo companheirismo durante estes dois anos;
- Ao amigo Marcos Roberto Nascimento pelas informações cedidas e pelo apoio técnico;
- À Maria Helena Tirollo Tadey, Paulo Fernando Filho, Moacir Cipriani (*in memorian*) e Antônio Luiz Quinelato pela oportunidade concedida junto à CNEN;
- Aos amigos de “viagem” Gilmar, Wagner, Antônio, Célio e Ronivaldo, deixo registrado aqui o meu carinho e amizade para sempre;

*“O sucesso é vazio se você atingir a linha de chegada sozinho”*

**(Howard Schultz)**

## RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um sistema de pré-concentração em fase sólida de íons urânio acoplado “on-line” à espectrofotometria. O método baseia-se na pré-concentração de urânio sobre nanotubo de carbono oxidado com ácido nítrico, com posterior eluição com ácido clorídrico  $0,32 \text{ mol L}^{-1}$  e reação com arsenazo III, sendo a absorbância do complexo monitorada em 650 nm. A triagem dos fatores pertinentes ao sistema foi efetuada por meio de planejamento fatorial de dois níveis, enquanto que a otimização foi realizada usando planejamento Doehlert. As condições otimizadas foram: pH da amostra (3,75); concentração do tampão ( $6,80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ); concentração do arsenazo III (0,08% m/v); concentração do eluente ( $0,32 \text{ mol L}^{-1}$ ); tipo de eluente (HCl) e vazão de pré-concentração ( $7,20 \text{ mL min}^{-1}$ ). Para o estudo de interferentes realizou-se a determinação de urânio por meio de soluções binárias nas seguintes proporções, 1:1; 1:10; 1:100 (m/m), analito/interferente, respectivamente. Os íons de estudo foram:  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , sendo que os dois últimos apresentaram interferência na proporção de 1:10. A precisão ( $n=10$ ) foi avaliada para padrões de 10,0 e 100,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  rendendo desvios padrão relativos de 3,27 e 2,56%, respectivamente. O método apresentou fator de pré-concentração de 228 vezes e respectivos limites de detecção e quantificação de 0,21 e 0,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A exatidão do método foi avaliada a partir da análise de amostras de água de diferentes fontes, bem como água do mar simulada.

**Palavras-chave:** Nanotubos de Carbono – Espectrofotometria – Arsenazo III – Urânio.



## ABSTRACT

In this work a solid phase preconcentration system of uranium on-line coupled to spectrophotometry was developed. The method is based on preconcentration of uranium on carbon nanotube oxidized with nitric acid, with further elution with  $0.32 \text{ mol L}^{-1}$  hydrochloric acid and reaction with Arsenazo III, being the absorbance of the complex monitored at 650 nm. The screening of the factors relevant to the system was carried out from two level factorial design while the optimization was performed using Doehlert design. The following conditions were optimized: sample pH (3.75), buffer concentration ( $6.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), Arsenazo III concentration (0.08% w/v) concentration eluent ( $0.32 \text{ mol L}^{-1}$ ), type of eluent (HCl) and preconcentration flow rate ( $7.2 \text{ mL min}^{-1}$ ). For the study of interfering held the determination of uranium by means of binary solutions in the following ratios, 1:1; 1:10; 1:100 (m/m) analyte/interferent, respectively. The ions study were:  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , where the two latter showed interference in the 1:10 proportion. The precision ( $n=10$ ) was evaluated for the standards  $10.0$  and  $100.0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  yielding relative standard deviations of 3.27 and 2.56%, respectively. The method presented preconcentration factor of 228 and respective detection and quantification limits of  $0.21$  and  $0.7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . The accuracy of the method was assessed from analysis of water samples from different sources as well as simulated seawater.

**Key word:** Carbon Nanotubes – Spectrophotometry – Arsenazo III – Uranium.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01</b> -	Esquema de decaimento da série do $^{238}\text{U}$	21
<b>Figura 02</b> -	Esquema de decaimento da série do $^{235}\text{U}$	21
<b>Figura 03</b> -	Estrutura molecular do Arsenazo III	26
<b>Figura 04</b> -	Número de artigos publicados por ano sobre pré-concentração de metais	28
<b>Figura 05</b> -	Representação ilustrando uma folha de grafite (a) responsável pela formação de um nanotubo de carbono (b)	30
<b>Figura 06</b> -	Representação esquemática da estrutura de um nanotubo de carbono de parede múltipla	31
<b>Figura 07</b> -	Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite	31
<b>Figura 08</b> -	Geometrias dos NTCPS (a) <i>armchair</i> , (b) <i>zig-zag</i> (c) <i>chiral</i>	32
<b>Figura 09</b> -	Percentual de publicações de um total de 9866, referente ao uso dos nanotubos de carbono como sensores, biossensores e extratores de metais	35
<b>Figura 10</b> -	Representação dos nanotubos de carbono modificado com agentes oxidantes e, mecanismo de sorção	36
<b>Figura 11</b> -	Representação do planejamento Doehlert para dois fatores	40
<b>Figura 12</b> -	Modelo do sistema FIA (análise por injeção em fluxo) para determinação de íons urânica	47
<b>Figura 13</b> -	Microscopia eletrônica de varredura para os NTCPM (a) puro e (b) oxidados com ácido nítrico, ampliação de 50000	50
<b>Figura 14</b> -	Difratograma de raios - X para os NTCPM puro e oxidados	51
<b>Figura 15</b> -	(a) Ajuste do modelo linear e (b) Ajuste do modelo quadrático	60
<b>Figura 16</b> -	(a) Superfície de resposta e (b) curvas de níveis relacionando concentração do ligante (CL) e concentração de eluente (CE). O valor da concentração do tampão foi fixado em $0,0050 \text{ mol L}^{-1}$	61
<b>Figura 17</b> -	(a) Superfície de resposta e (b) curvas de níveis relacionando concentração do tampão (CT) e concentração do eluente (CE). O valor da concentração do ligante foi fixado em $0,150 \text{ \% m/v}$	62
<b>Figura 18</b> -	(a) Superfície de resposta e (b) curvas de níveis relacionando concentração do tampão (CT) e concentração do eluente (CE). O valor da concentração do ligante foi fixado em $0,08 \text{ \% m/v}$	65
<b>Figura 19</b> -	Curva analítica construída com a etapa de pré-concentração de urânio	66
<b>Figura 20</b> -	Curva analítica construída sem etapa de pré-concentração de urânio	67

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 01-</b>	Distribuição mundial de $U_3O_8$ .	20
<b>Tabela 02-</b>	Percentual e propriedades radioativas dos isótopos naturais do urânio	22
<b>Tabela 03-</b>	Matrizes Doehlert para dois, três e quatro fatores	41
<b>Tabela 04-</b>	Níveis dos fatores no planejamento fracionário $2^{6-2}$	48
<b>Tabela 05-</b>	Níveis dos fatores no planejamento fracionário $2^{6-2}$ , média e variância da absorvância	52
<b>Tabela 06-</b>	Estimativas de contrastes para os fatores do sistema de pré-concentração de íons uranila	54
<b>Tabela 07-</b>	Matriz de Doehlert para três fatores e resultados	56
<b>Tabela 08-</b>	Análise de variância para ajuste do modelo linear	58
<b>Tabela 09-</b>	Análise de variância para ajuste do modelo quadrático	59
<b>Tabela 10-</b>	Comparação de diferentes métodos de pré-concentração em fase sólida para determinação de urânio	70
<b>Tabela 11-</b>	Resultados de recuperação do sinal analítico de urânio quando preconcentrado na presença de concomitantes	72
<b>Tabela 12-</b>	Resultados do teste de exatidão para a determinação de urânio em amostras de água	75

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ATSDR-</b>	“Agency for Toxic Substances and Disease Registry”-Agência de Substâncias Tóxicas e Registros de Doença
<b>ANOVA-</b>	Análise de Variância
<b>Br-PADAP-</b>	2-(5-Bromo-2-Piridilazo)-5-(Dietilamino)-fenol
<b>C<sub>18</sub>-</b>	Polimetiloctadecil
<b>CCD-</b>	“Central Composite Design” Planejamento Composto Central
<b>CCP-</b>	Cloreto de Cetilpiridínio
<b>CDTA-</b>	“Trans-1,2-Cyclo-hexanediaminetetraacetic Acid - Ácido Trans-1,2 Ciclo-hexanodiamino Tetra-acético
<b>CONAMA-</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>CPE-</b>	“Cloud Point Extraction”-Extração por Ponto Nuvem
<b>CVD-</b>	“Chemical Vapor Deposition”-Deposição Química de Vapor
<b>EC-</b>	Eficiência de Concentração
<b>EDTA-</b>	“Ethylenediamine Tetraacetic Acid”-Ácido Etilenodiamino Tetra-acético
<b>FA-</b>	Frequência Analítica
<b>FAAS-</b>	“Atomic Absorption Spectrometry with Flame” - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
<b>FIA-</b>	“Flow Injection Analysis” – Análise por Injeção em Fluxo
<b>FPC-</b>	Fator de Pré-concentração
<b>GF AAS-</b>	“Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace” - Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite
<b>IC-</b>	Índice de Consumo
<b>ICP OES-</b>	“Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry” – Plasma Indutivamente Acoplado à Espectrometria de Emissão Ótica
<b>ICP-MS-</b>	“Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry” – Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado
<b>INB-</b>	Indústrias Nucleares do Brasil
<b>IUPAC-</b>	“International Union Pure and Applied Chemistry”-União internacional de Química Pura e aplicada
<b>LD-</b>	Limite de Detecção
<b>LLE-</b>	“Liquid-liquid Extraction”-Extração Líquido-líquido
<b>LQ-</b>	Limite de Quantificação
<b>MEV-</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>NTC-</b>	Nanotubo de Carbono
<b>NTCPM-</b>	Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla
<b>NTCPS-</b>	Nanotubos de Carbono de Parede Simples

<b>PAR-</b>	4-(2-Piridilazo) Resorcinol
<b>PI-</b>	Par-Iônico
<b>PTFE-</b>	Politetrafluoretileno
<b>RSM-</b>	“Methodology Response Surface”-Metodologia de Superfície de Resposta
<b>SDS-</b>	“Sodium Dodecyl Sulfate” - Dodecil Sulfato de sódio
<b>SPE-</b>	“Solid-Phase Extraction”-Extração em Fase Sólida
<b>TAC-</b>	2-(2-benzotiazolilazo) -2- p-cresol
<b>WHO-</b>	“World Health Organization”-Organização Mundial da Saúde

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	18
<b>2.1</b>	<b>A química do Urânio</b>	18
2.1.1	<i>Aspectos históricos</i>	18
2.1.2	<i>Fontes de Urânio</i>	19
2.1.3	<i>Ocorrência mundial</i>	19
2.1.4	<i>Dados físicos, químicos e isotópicos</i>	20
2.1.5	<i>Compostos do urânio</i>	22
2.1.6.	<i>Toxicidade do urânio</i>	23
2.1.7	<i>Comportamento químico do urânio em humano</i>	23
<b>2.2</b>	<b>Técnicas analíticas utilizadas para determinação de urânio</b>	24
<b>2.3</b>	<b>Métodos de pré-concentração e extração</b>	27
2.3.1	<i>Materiais sorventes usados em SPE</i>	28
2.3.2	<i>Nanotubos de carbono</i>	30
2.3.2.1	Características gerais	30
2.3.2.2	Aplicações analíticas dos nanotubos de carbono	31
<b>2.4</b>	<b>Análise por injeção em fluxo</b>	37
<b>2.5</b>	<b>Métodos de otimização de parâmetros experimentais</b>	38
2.5.1	<i>Planejamento fatorial</i>	39
2.5.2	<i>Planejamento Doehlert</i>	39
2.5.3	<i>Metodologia de superfície de resposta</i>	41
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	43
<b>3.1</b>	<b>Objetivos específicos</b>	43
<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	44
<b>4.1</b>	<b>Instrumentação e acessórios</b>	44
<b>4.2</b>	<b>Reagentes</b>	44
<b>4.3</b>	<b>Preparo da minicoluna de nanotubo de carbono oxidada com ácido nítrico</b>	45
<b>4.4</b>	<b>Sistema de pré-concentração “on-line”</b>	46
<b>4.5</b>	<b>Procedimento de otimização</b>	48
4.5.1	<i>Planejamento fatorial de dois níveis</i>	48

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	49
<b>5.1</b>	<b>Caracterização do adsorvente</b>	49
5.1.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	49
5.1.3	<i>Difração de raios - X</i>	50
<b>5.2</b>	<b>Otimização multivariada do sistema de pré-concentração em fluxo</b>	51
5.2.1	<i>Planejamento fatorial de dois níveis</i>	51
5.2.2	<i>Otimização utilizando planejamento Doehlert para três fatores</i>	55
<b>5.3.</b>	<b>Parâmetros de eficiência do sistema de pré-concentração em fluxo para determinação de urânio</b>	66
<b>5.4</b>	<b>Estudo de interferentes</b>	71
<b>5.5</b>	<b>Exatidão do método e aplicação em amostras</b>	74
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	76
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	77
	APÊNDICE A – ARTIGO SUBMETIDO AO JORNAL INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ANALYTICAL CHEMISTRY	89

## 1 INTRODUÇÃO

A determinação de espécies químicas orgânicas e inorgânicas em baixas concentrações (em geral  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e em diferentes amostras que se faz necessário requer constantes avanços e aprimoramentos dos métodos analíticos (NAMIÉSNIK, 2000).

Dentre estas espécies analíticas ressalta-se à quantificação do urânio. O urânio metálico, na sua forma pura, é quimicamente ativo e apresenta propriedades mecânicas. Com um elevado ponto de fusão o urânio é muito utilizado na fabricação de ligas para o revestimento de reatores nucleares além da produção de energia nuclear. No entanto, urânio e seus compostos assim como o chumbo são altamente tóxicos provocando progressivas ou até mesmo irreversíveis lesões renais e, em casos agudos podem levar a incapacidade renal e até mesmo a morte (PRASADA RAO; METILDA; GLADIS, 2006).

Segundo Gilman et al. (1998) a dose diária tolerável de urânio é de  $0,6 \mu\text{g Kg}^{-1}$  do peso corporal por dia. A WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2004) estabelece que a concentração máxima de urânio em água potável e água do mar deve ser inferior a  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $1-3 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. A inalação de compostos de urânio pode causar a deposição do elemento nos pulmões e através da corrente sanguínea o elemento pode atingir os rins.

De acordo com o exposto, o monitoramento e controle do urânio, em amostras ambientais, tais como solo, sedimento e principalmente águas é de grande importância, requerendo, desta forma, o estabelecimento de protocolos analíticos com desempenho melhorado (Adaptado de MALTEZ, 2007). Para tanto, a literatura reporta o emprego de técnicas espectroanalíticas tais como, a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS), a espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) e a espectrofotometria UV-Visível (PRASADA RAO; METILDA; GLADIS, 2006).

De acordo com Tangen & Lund (1999) a escolha da técnica para a determinação de metais traços requer o conhecimento das capacidades e limitações das diferentes técnicas disponíveis, tais como limites de detecção e tolerância aos contaminantes. Neste sentido, métodos de pré-concentração e extração se fazem necessários, pois melhoram o limite de detecção analítico, aumentam a sensibilidade em várias ordens de grandeza, favorecem a precisão dos resultados e oferecem um alto grau de seletividade (PYRZYNSKA; TROJANOWICZ, 1999). Muitos procedimentos com este objetivo são descritos na literatura,



dentre os quais vale ressaltar a extração líquido-líquido (*Liquid-liquid Extraction LLE*) (FACCHIN; PASQUINI, 1998), a extração por ponto nuvem (*Cloud Point Extraction CPE*) (SHARIATI; YAMINI; ZANJANIM, 2008) e a extração em fase sólida (*Solid-phase Extraction SPE*) (STARVIN; PRASADA RAO, 2006). Dentre as técnicas de pré-concentração citadas, a SPE é mais utilizada por apresentar vantagens em relação as demais tais como, disponibilidade de vários sorventes e a fácil adaptação em sistemas por análise em fluxo (CAMEL, 2003; MIRANDA et al., 2002).

Os adsorventes sólidos mais comuns utilizados como fases extratoras em sistemas FIA incluem a sílica modificada ( $C_{18}$ ), polímeros adsorventes tipo Amberlite IRA-904, politetrafluoro etileno, carvão ativado e espuma de poliuretano (KILIAN; PIRZYNSKA, 2002). No entanto, há uma busca freqüente por novos adsorventes que satisfaçam às exigências dos sistemas de pré-concentração, ou seja, materiais com elevada área superficial, baixo coeficiente de expansão quando submetido a alta pressão, seletividade e que apresentem estabilidade em ampla faixa de pH. Neste sentido, um material recentemente usado em ciências analíticas são os nanotubos de carbono (NTC). Estes materiais possuem alta estabilidade química e grande área superficial demonstrando alta capacidade e eficiência na adsorção de metais (BARBOSA et al., 2007). Quando se propõe o uso de um novo adsorvente em sistema de pré-concentração “on-line” faz-se necessário o emprego de etapas de otimização, uma vez que são muitos os parâmetros que podem afetar o desempenho do método analítico proposto. Assim, Barros Neto e colaboradores (2007) enfatizam o uso da otimização multivariada em detrimento a otimização univariada. Esta última apresenta como desvantagens o tempo gasto para otimização e a ausência de informações a cerca das interações entre fatores que podem afetar o sistema em estudo. As técnicas envolvendo otimização multivariada, atualmente vêm sendo aplicadas em ciências experimentais por permitirem, dentre outras vantagens, a otimização simultânea de todos os fatores envolvidos no sistema com menor número de experimentos, maior rapidez e principalmente maior eficiência.

Diante do exposto, e considerando a importância de se desenvolver novos métodos analíticos para determinação de urânio, é apresentado nesta dissertação um método espectrofotométrico mecanizado de análise visando a pré-concentração de urânio em amostras de interesse ambiental, utilizando nanotubos de carbono como adsorvente. O método apresenta características analíticas superiores àqueles previamente publicados, principalmente

no tocante ao baixo custo, ampla faixa linear dinâmica, alta frequência analítica e aos baixos limites de detecção e quantificação.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 A química do Urânio

#### 2.1.1 Aspectos históricos

O urânio foi descoberto em 1789 pelo químico e farmacêutico alemão Martin Heinrich Klaproth em um mineral de nome *pitchblende* (ANKE et al., 2009). Cinquenta anos mais tarde, o francês Eugene Peligot provou que Klaproth apenas tinha conseguido isolar o dióxido de urânio e não o metal, e em 1841 conseguiu isolar o urânio metálico, reduzindo cloreto de urânio anidro ( $UCl_4$ ) com potássio (GREY, 1993).

A utilização do urânio em sua forma natural data de 79 D.C.; quando artesãos aplicavam este metal na superfície de vidros e de cerâmicas. Segundo Carvalho (2001) o urânio foi largamente utilizado como corante entre 1830 e 1940, pois produzia colorações amarelo-esverdeadas, com efeitos fluorescentes a altas temperaturas ( $1050^{\circ}C$ ). Em 1850 o urânio já era bem conhecido por esta finalidade na Europa ocidental, atingindo o auge da popularidade na segunda metade do século XIX. Mais tarde passou-se a usar o nitrato de urânica para fixar as chapas fotográficas.

O urânio foi o primeiro elemento onde se descobriu o fenômeno da radioatividade em 1896 por Henri Becquerel, no entanto a correta interpretação do fenômeno e a atribuição do nome radioatividade foi dado por Marie Curie (SANCHES, 2002).

Em 1938, Otto Hahn e Fritz Strassmann, descobriram a fissão do urânio. Eles concluíram que o bombardeamento do urânio com nêutrons dava origem a isótopos de elementos mais leves, como o kriptônio ou o bário, por fissão do seu núcleo, liberando uma grande quantidade de energia, a soma das massas desses elementos era exatamente igual à massa do urânio (SEGRÉ, 1989).

### 2.1.2 Fontes de Urânio

O urânio é facilmente encontrado na crosta terrestre em concentrações que variam de 2,4 a 3,2 mg Kg<sup>-1</sup>, está presente tanto em rochas como no solo, rios e oceanos, sendo mais abundante que o iodo, selênio e cádmio. A concentração de urânio na crosta terrestre varia de acordo com o material no qual ele está misturado e no local do globo terrestre onde foi encontrado (ANKE et al., 2009).

A presença do urânio na natureza é tão grande a ponto de se detectarem traços de urânio em alimentos e até mesmo em tecidos humanos. Segundo ATSDR (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 1999) o corpo humano contém aproximadamente 56 µg de urânio, sendo 32 µg (56%) no esqueleto, 11 µg no tecido muscular, 9 µg na gordura, 2 µg no sangue e menos de 1 µg nos pulmões, fígado e rins. Estas concentrações de urânio presentes no organismo são obtidas da ingestão diária de urânio sob a forma de alimentos e água, muito pouco é inalado. De acordo com Fisenne et al. (1988) a ingestão diária de urânio estimada é de 1-2 µg e 1,5 µg em alimentos e água para consumo, respectivamente. No entanto, estudos relatam que o urânio no corpo humano é obtido principalmente de alimentos, especialmente legumes, cereais e sal de mesa (FISENNE et al., 1987).

### 2.1.3 Ocorrência mundial

O urânio na crosta terrestre é encontrado em areias monazíticas, rochas fosfatadas e fertilizantes. Em minérios ele ocorre como uranite (UO<sub>2</sub>), *pitchblende* (U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) ou como minerais secundários (óxidos complexos, silicatos, fosfatos, vanadatos) (BLEISE; DANESI; BURKAT, 2003). O minério de urânio mais comum é a uraninita composta por uma mistura de UO<sub>2</sub> e U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> a maior reserva deste mineral é encontrada na África (RUZICKA, 1993). Com relação à produção de energia nuclear a espécie U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> é a principal responsável, sendo que o Brasil ocupa a sétima posição mundial na distribuição de reservas deste mineral. A Tabela 1 apresenta a distribuição das reservas mundiais de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

TABELA 1

Distribuição mundial de  $U_3O_8$ .

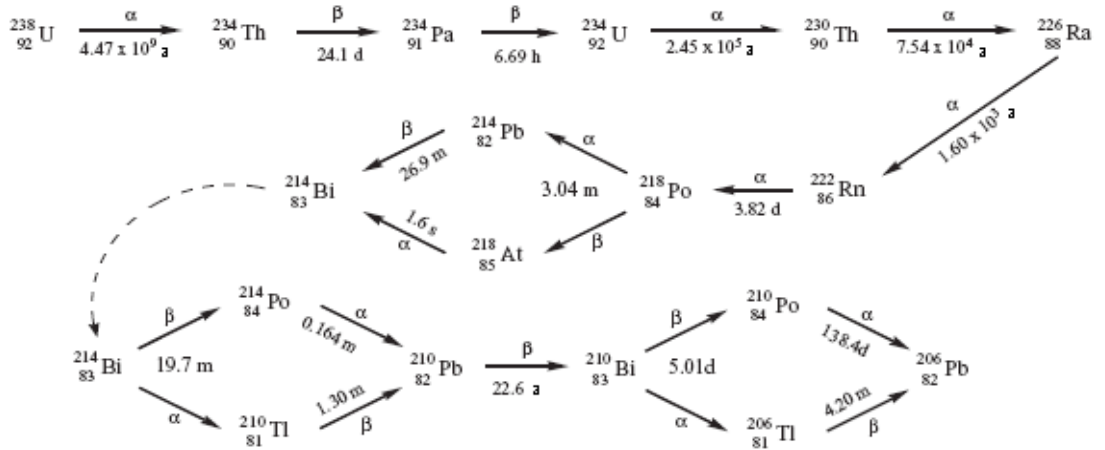
País	*t $U_3O_8$	tU
Austrália	1 462 000	1 243 000
Cazaquistão	961 000	817 000
Rússia	641 000	546 000
África do Sul	512 000	435 000
Canadá	497 000	423 000
Estados Unidos	399 000	342 000
Brasil	310 000	279 000

\*t = toneladas. Fonte: INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL.

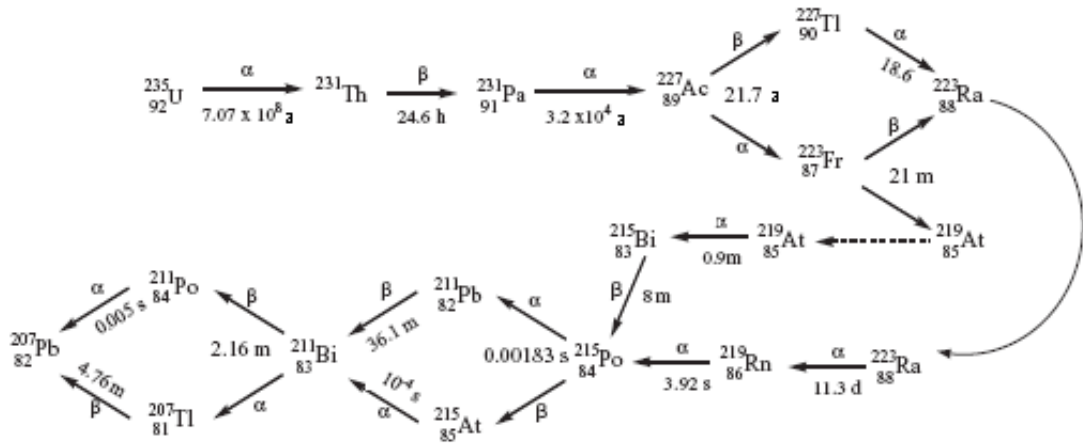
#### 2.1.4 Dados físicos, químicos e isotópicos

Pertencente à série dos actinídeos o urânio é um elemento radioativo natural, e o mais pesado, apresentando maior densidade ( $19,05 \text{ g cm}^{-3}$ ), quando comparado aos demais elementos, 65% maior que a do Pb e 1,4 vezes maior que a do Hg, e também apresenta o maior ponto de fusão,  $1132 \text{ }^\circ\text{C}$ . É um elemento facilmente oxidável, pois, em presença do oxigênio torna-se revestido com uma camada de óxido. Assim, na natureza ocorre principalmente em sua forma oxidada (BURKART; DANESI; HENDRY, 2005).

O urânio natural é uma mistura de três isótopos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ . Os isótopos  $^{238}\text{U}$  e  $^{235}\text{U}$  são os geradores de duas séries de decaimento cujos nuclídeos finais são o  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}$  respectivamente. A série do  $^{238}\text{U}$  (Figura 1) é a mais extensa e este nuclídeo tem uma abundância de 99,27%, enquanto seu descendente  $^{234}\text{U}$  apresenta-se com 0,0055% em abundância. O  $^{235}\text{U}$  encabeça a segunda série de decaimento (Figura 2), sendo encontrado na natureza em uma fração de 0,72% (CRAFT et al., 2004). A Tabela 2 mostra o percentual, bem como as propriedades radioativas dos isótopos naturais do urânio.



**Figura 1.** Esquema de decaimento da série do  $^{238}\text{U}$ . Os símbolos  $\alpha$  e  $\beta$  ao lado das setas indicam o tipo de decaimento e os tempos mostrados são as meias vidas; a (anos); d (dias); h (horas); m (minutos) e s (segundos) (CRAFT et al, 2004).



**Figura 2.** Esquema de decaimento da série do  $^{235}\text{U}$ . Os símbolos  $\alpha$  e  $\beta$  ao lado das setas indicam o tipo de decaimento e os tempos mostrados são as meias vidas; a (anos); d (dias); h (horas); m (minutos) e s (segundos) (CRAFT et al, 2004).

TABELA 2  
 Percentual e propriedades radioativas dos isótopos naturais do urânio.

Isótopo	Percentual <sup>a</sup>	Radioatividade (Bq)	Energia Alfa (MEV)	Tempo de meia- vida (anos)
<sup>234</sup> U	0,0055	48,9	4776 (72,5%)	2,45x10 <sup>5</sup>
<sup>235</sup> U	0,72	2,2	4597 (5%) 4395 (55%) 4370 (6%) 4364 (11%) 4216 (5,7%)	7,04x10 <sup>8</sup>
<sup>238</sup> U	99,27	48,9	4196 (77%) 4147 (23%)	4,46x10 <sup>9</sup>

<sup>a</sup>Percentual do total de urânio em rochas e solos; Bq = Becquerel.

### 2.1.5 Compostos do urânio

O urânio pode existir em cinco estados de oxidação: +2, +3, +4, +5 e +6. No entanto, em soluções aquosas a valência é +4 ou +6. O urânio tetravalente é razoavelmente estável e forma hidróxidos, fluoretos hidratados e fosfatos de baixa solubilidade. O urânio hexavalente é o estado mais estável ocorrendo em soluções aquosas na forma de íon urânila (UO<sub>2</sub>)<sup>+2</sup> (ZAVODSKA et al., s/d).

Urânio metálico quando aquecido entre 250 e 300°C reage com hidrogênio formando hidretos de urânio. Esta reação é reversível, podendo ocorrer modificações no cristal do composto; com a formação de carbonetos (UC, UC<sub>2</sub>, U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>) e nitretos (UN, UN<sub>2</sub>, U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), compostos semimetálicos e relativamente inertes. Eles apresentam mínima solubilidade em ácidos, reagem com a água e pode inflamar no ar para formar U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. O urânio como já foi mencionado ocorre também sob a forma de fluoretos. Todos os fluoretos de urânio (UF<sub>3</sub>, UF<sub>4</sub>, UF<sub>6</sub>) podem ser produzidos utilizando tetrafluoreto de urânio. O UF<sub>4</sub> em si é preparado pela hidrofluorinação do dióxido de urânio. Brometos e iodetos de urânio também ocorrem, são formados pela reação direta do bromo e iodo, respectivamente, com urânio ou adicionando UH<sub>3</sub>. Outros compostos de urânio incluem os oxihaletos, principalmente UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, UOCl<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e UO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (ZAVODSKA et al., s/d).

### 2.1.6 Toxicidade do urânio

O urânio é um metal cujos efeitos biológicos são muito semelhantes a outros metais pesados como o Pb, Hg e Cd (ZAMORA et al., 1998). É identificado como um nefrotóxico. No entanto, ao contrário do que se pensava, os efeitos nefrotóxicos do urânio mais prováveis se devem às suas propriedades químicas e muito pouco à sua radioatividade embora, a ingestão ou inalação de urânio, em grandes doses de radiação ionizante têm potencial real ou teórico de serem cancerígenos, teratogênicos e mutagênicos. Segundo Morris et al. (1990) o DNA é a molécula biológica mais sensível à radiação ionizante; quando esta molécula é exposta a baixos níveis de radiação pode sofrer danos ou até mesmo a fragmentação.

### 2.1.7 Comportamento químico do urânio em humano

A absorção de urânio é baixa em todas as rotas de exposição (inalação via oral e cutânea). A absorção de compostos de urânio por inalação ocorre no trato respiratório por meio da transferência entre membranas celulares. As partículas de pó inaladas podem ser depositadas nos pulmões dependendo do seu tamanho e da sua solubilidade em fluidos biológicos, causando desta forma inflamação intersticial do epitélio alveolar, que reduzem a função respiratória dos pulmões. A estimativa da absorção de urânio inalado sob a forma de partículas é de 0,76 a 5%; baseado em definições sobre a excreção urinária. Absorção gastrointestinal de urânio pode variar de menos 0,1 a 6%, dependendo da solubilidade dos compostos de urânio. Quanto à absorção cutânea, experimentos em animais indicam que compostos solúveis de urânio são os mais facilmente absorvidos. Estudos realizados indicaram que cerca de 2% do urânio da água potável e de fontes alimentares é absorvida em seres humanos. Outra análise abrangente mostra que a absorção é de 0,2% para os compostos insolúveis e de 2% para compostos de urânio hexavalente e solúvel (LEGGET; HARRISON, 1995; SPENCER; OSIS; ISABEL, 1990). Uma vez no sangue, o urânio é distribuído para os órgãos do corpo. Em virtude da oxigenação do sangue, o urânio encontra-se na forma de íon uranila ( $\text{UO}_2^{+2}$ ), 40% desta espécie se ligam às proteínas plasmáticas, como a transferrina, e 60% formam complexos com ânions presentes no plasma sanguíneo, tais como citrato e bicarbonato, estes complexos são mais estáveis que os com as proteínas. O complexo do

urânio com o bicarbonato é ultrafiltrável podendo atravessar membranas celulares, sendo responsável pela distribuição do urânio preferencialmente nos ossos, fígado e rins. Tal complexo é estável em pH neutro, como o do sangue, e não muito reativo. Em contrapartida, o complexo em pH baixo, como o da urina, é muito reativo, sendo reabsorvido pela via renal, causando danos aos rins como foi mencionado anteriormente (McDIARMID et al., 1990).

## **2.2 Técnicas analíticas utilizadas para determinação de urânio**

O monitoramento dos teores de urânio em matrizes ambientais é um dos parâmetros para controle ambiental e geoquímico (NUCCETLLI; GRANDOLFO; RISICA, 2005). No entanto, técnicas espectrométricas analíticas convencionais, como a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) apresentam inconvenientes para a determinação de traços de urânio. Segundo Ferreira e colaboradores (2006) a determinação de urânio usando FAAS exige a utilização de uma chama de óxido nitroso e acetileno, pois o urânio forma óxidos refratários na região da chama; além disso, a técnica apresenta baixa sensibilidade, determinando concentrações da ordem de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo inviável para a determinação de urânio em amostras de interesse ambiental, principalmente águas naturais, que segundo estudos de Singh e colaboradores (2001) os valores encontrados encontram-se na faixa de  $0,26$  a  $2,56 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  dependendo do local. A aplicação da GFAAS também é limitada para a determinação de baixas concentrações de urânio, pois a temperatura de pirólise não pode ser superior a  $1000^\circ\text{C}$ , pois, o urânio forma carbonetos acima desta temperatura (GOLTZ et al., 1995). No tocante a ICP OES sabe-se que a referida técnica apresenta sensibilidade inadequada para a determinação de urânio, pois, os limites de detecção encontram-se na faixa de  $100$  a  $316 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . A técnica espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma boa alternativa para a determinação de urânio em baixas concentrações. No entanto, esta técnica apresenta um alto custo, sendo raramente encontrada em laboratórios. Uma outra técnica que foi muito utilizada em meados de 1970 para a determinação de radionuclídeos é a fluorescência de raios-X e, assim como a ICP OES, esta técnica também é multi-elementar, porém, não é sensível a amostras líquidas (PRASADA RAO; METILDA; GLADIS, 2006).



Tendo conhecimento que o urânio é um emissor alfa, técnicas radioquímicas também podem ser empregadas para a determinação do referido metal, baseado na sua propriedade de emitir energia sob a forma de partículas alfa. Segundo Antoniou et al. (2008) as técnicas radioquímicas de detecção comumente usadas são: a espectrometria alfa com detector de silício e detector de contagem proporcional a gás. A vantagem de se usar a primeira técnica é a seletividade; em contrapartida a análise de urânio por esta técnica é morosa, sendo necessária uma exaustiva preparação química da amostra. A segunda técnica tem como principal desvantagem a baixa eficiência de contagem das partículas alfa, uma vez que estas são auto-absorvidas.

Segundo Ingle Junior (1998), para análise de rotina, a técnica mais eficaz para determinação de íons urânica é a espectrofotometria de UV-visível em função da sua robustez, portabilidade, custo relativamente baixo e simplicidade (fácil operação e manutenção). Para a determinação espectrofotométrica de espécies na região UV-visível, normalmente é necessário o uso de reagentes para conversão da espécie de interesse em uma forma que permita a medida da absorção de radiação (ROCHA; TEIXEIRA, 2004).

De acordo com a literatura, diversos corantes orgânicos têm sido usados com êxito para a determinação de urânio por espectrofotometria, dentre estes, os azo-corantes tem-se sobressaído por apresentarem coeficientes de absorvidade molar elevados, e por serem encontrados facilmente em laboratórios (KURODA et al, 1990).

Abbas e colaboradores (2001) estudaram a determinação espectrofotométrica de urânio (VI) em amostras de águas doce e salinas, usando o reagente colorimétrico 4-(2-Piridilazo) Resorcinol (PAR) em presença de cloreto de cetilpiridínio (CCP). A reação do U (VI) com o agente complexante ocorre em pH 6 e a absorbância é monitorada em 563 nm. A faixa linear obtida foi de 0,4 – 4,0 mg L<sup>-1</sup> e o limite de detecção de 0,25 mg L<sup>-1</sup>.

Teixeira et al. (1999) também determinaram urânio (VI) em águas usando como reagente cromogênico o 2-(2-Tiazolilazo)-p-Cresol (TAC). O TAC reage com urânio em pH 6,5 formando um complexo que é estável por 3h. O método permite a determinação de urânio na faixa de 0,3 a 12,0 mg L<sup>-1</sup> e limite de detecção de 26 µg L<sup>-1</sup> em 588nm.

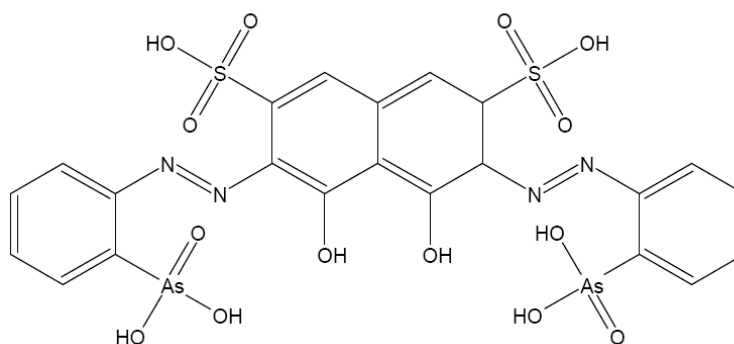
Pakalns, (1980) fez uso do azo corante 2-(5-Bromo-2-Piridilazo)-5-(dietilamino)-fenol (Br-PADAP) para determinação de U (VI) em águas, onde os limites de detecção para urânio em águas doce e salinas foram de 20,0 e 60,0 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A absorbância do complexo foi monitorada em 577 nm.

Khan e colaboradores (2006) relatam o uso do ácido 1,8 dihidroxinaftaleno-3,6 dissulfônico-2,7 bis (azo-2) fenilarsônico, Arsenazo III (Figura 3) por apresentar coeficiente de absorvidade molar maior que os demais reagentes cromogênicos empregados para determinação de urânio em diversas amostras. Segundo os autores a principal vantagem deste reagente encontra-se na alta estabilidade do complexo formado com urânio, o que torna possível a sua análise até em meio ácido, sem ocorrer hidrólise. Desta forma, metais que dependem de meios alcalinos para formarem complexos com o Arsenazo III não interferem na determinação do urânio.

Segundo a literatura o Arsenazo III reage com urânio em meio ácido (pH 1 a 3) formando espécies complexas de 1:1 com absorvidade molar de  $5,3$  a  $5,9 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$  (ROHWER; RHEEDER; HOSTEN, 1997).

Savvin (1964) foi um dos pioneiros a utilizar o reagente Arsenazo III para determinação de urânio (VI) em amostras de água, a faixa linear obtida foi de  $10,0$  a  $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e a absorvância do complexo formado foi monitorada em  $650 \text{ nm}$ .

Apesar das vantagens conferidas pelo Arsenazo III, vale ressaltar, que a espectrofotometria é uma técnica limitada no tocante à sensibilidade e seletividade. Assim, procedimentos de pré-concentração são oportunos para a determinação de urânio em amostras ambientais (teores da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), pois permitem que a análise do componente de interesse na matriz se torne possível, reduzindo significativamente as interferências, e obtendo um limite de detecção adequado (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2000).



**Figura 3**-Estrutura molecular do Arsenazo III.

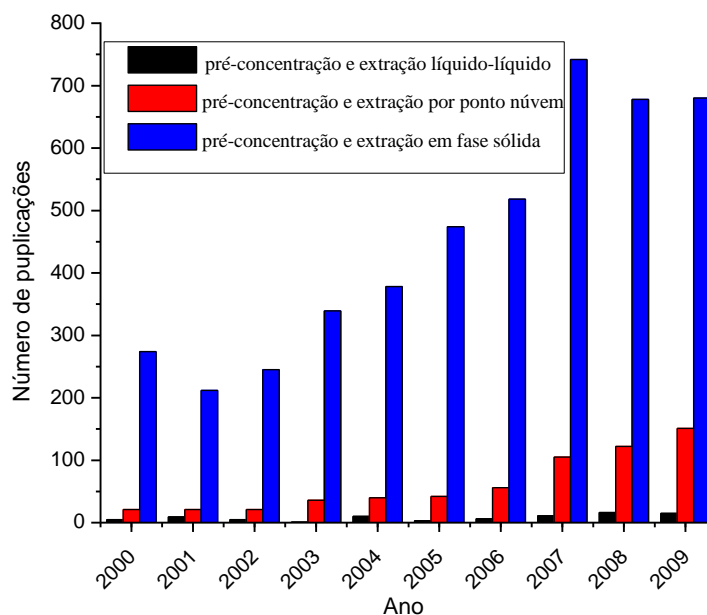
### 2.3 Métodos de pré-concentração e extração

A pré-concentração também chamada pelo nome genérico de enriquecimento é um dos diferentes processos para aumentar a razão analito/matriz. Neste processo a matriz original é convertida em uma nova matriz adequada para a determinação analítica. A pré-concentração como já foi mencionado melhora o limite de detecção analítico, aumenta a sensibilidade em várias ordens de magnitude, aumenta o grau de precisão dos resultados e pode promover melhoria de seletividade. Geralmente, o processo de enriquecimento consiste em (i) separar o elemento de interesse dos constituintes majoritários de uma matriz ou somente separar os interferentes mais significativos e (ii) concentrar o analito ou isolá-lo em uma fase de volume menor que a inicial, onde observa um aumento do sinal analítico (PYRZYNSKA; TROJANOWICZ, 1999). As técnicas de pré-concentração até então desenvolvidas para a determinação de urânio são baseadas nos princípios físicos e químicos. Estes incluem extração líquido-líquido convencional (LLE) (TAKAHASHI; IGARASHI, 1999) extração por ponto nuvem (CPE) (SHARIATI; YAMINI; ZANJANIM, 2008) extração em fase sólida (SPE) (AZIZ; BEHEIR; SHAKIR, 1993), membranas líquidas (GURELI; APAK, 2004) e coprecipitação (KIMURA; KOBAYASHI, 1985).

Introduzida em meados de 1970 com a finalidade de minimizar as desvantagens da LLE, a extração em fase sólida vem sendo a mais utilizada em métodos de pré-concentração (FONT et al., 1993). Isto se deve às inúmeras vantagens da técnica de pré-concentração em questão, em detrimento às demais, como: flexibilidade, podendo ser acoplada em sistemas de análise por injeção em fluxo, maior fator de enriquecimento; disponibilidade de vários sorventes; ausência de emulsão; regeneração da fase sólida; baixo custo devido ao menor consumo de reagentes e, conseqüentemente, menor geração de resíduos (PRASADA RAO; METILDA; GLADIS, 2006). A abordagem básica da SPE envolve o contato de uma amostra líquida através de uma coluna, um cartucho, um tubo ou um disco contendo um sorvente que retenha o analito. Depois deste primeiro passo o analito retido pelo sorvente é recuperado após eluição com um eluente apropriado (LISKA, 2000).

A Figura 4 relaciona o número de artigos publicados nos últimos 10 anos envolvendo pré-concentração de metais por meio de extração líquido-líquido, extração por ponto nuvem e extração em fase sólida. Como observado os métodos envolvendo pré-concentração em fase

sólida vêm ganhando destaque ao longo dos últimos anos, em detrimento aos demais métodos de extração.



**Figura 4-** Número de artigos publicados por ano sobre pré-concentração de metais usando as seguintes palavras chave: liquid-liquid extraction and metal; solid phase extraction and metal e cloud point extraction and metal de acordo com a pesquisa no banco de dados do *Web of Science*.

### 2.3.1 Materiais sorventes usados em SPE

Os sorventes empregados na SPE podem ser classificados com base em suas funções inorgânicas (óxidos inorgânicos, como,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) e orgânicas. Os sorventes orgânicos podem ser naturais como a celulose ou, sintéticos, estes se dividem em poliméricos (resinas poliméricas, materiais fibrosos) e não poliméricos (carbono ativado) (PRASADA RAO; METILDA; GLADIS, 2006).

Segundo Camel (2003) o mecanismo de adsorção do analito na SPE depende da natureza do sorvente, e do mecanismo de retenção, a saber: partição, quelação, par-iônico ou troca iônica.

#### (a) Partição

No mecanismo de partição a retenção do analito pela fase sólida acontece preferencialmente por interação hidrofóbica por meio da solubilização do mesmo pelo

sorvente em questão (CHAVES; QUEIROZ, 2008). Cita-se neste caso a sílica ligada a grupos funcionais octadecila e octila C<sub>-18</sub> e C<sub>-8</sub>, respectivamente. Geralmente a retenção do analito por estes materiais é baseada na complexação do mesmo com agentes quelantes adequados formando um produto hidrofóbico que então é retido pelo sorvente (DOJOZAN; POURNAGHIAZAR; TOUTOUNCHIASR, 1998).

#### (b) Quelação

Diversos grupos funcionais podem ser usados com a finalidade de quelar o analito de interesse. Os átomos utilizados com maior frequência são nitrogênios (presentes em aminas, grupos azóicos, amidas, nitrilas), oxigênio (hidroxilas, carbonilas, éter, fenóis), enxofre presentes em tiois, tiocarbamatos (UEDA; KOSHINO; YAMAMOTO, 1985; SAEED; AHMAD, 2005). Os grupos funcionais quelantes são introduzidos no sorvente por três meios: (i) a síntese de novos sorventes contendo tais grupos; (ii) a funcionalização dos grupos já existentes no sorvente; e (iii) impregnação destes grupos no sorvente, com uma solução contendo o agente quelante, neste caso, porém, pode acontecer de o agente quelante ser retirado do sorvente durante a eluição, reduzindo desta forma o tempo de vida do sorvente impregnado. De acordo com Mahmoud (1997) a ligação do analito ao sorvente modificado com quelante depende de vários fatores tais como: natureza e tamanho do íon; natureza do átomo doador presente no ligante; condições tamponantes que favorecem alguns metais e natureza do sólido de apoio.

#### (c) Par-iônico

Este tipo de interação é muito utilizado quando o sorvente é apolar, como exemplo C<sub>-18</sub>. Desta forma, reagentes contendo porções apolares (longas cadeias alifáticas de hidrocarbonetos) e polares (grupamento ácido ou básico), são empregados com intuito de favorecer a adsorção; estes reagentes são chamados de par – iônico (PI). Assim, a porção apolar do PI interage com o sorvente, enquanto a polar faz par com as espécies presentes na matriz, um dos reagentes utilizados como PI é o dodecil sulfato de sódio (*Sodium Dodecyl Sulfate* - SDS) (CARSON, 2000).

#### (d) Troca iônica

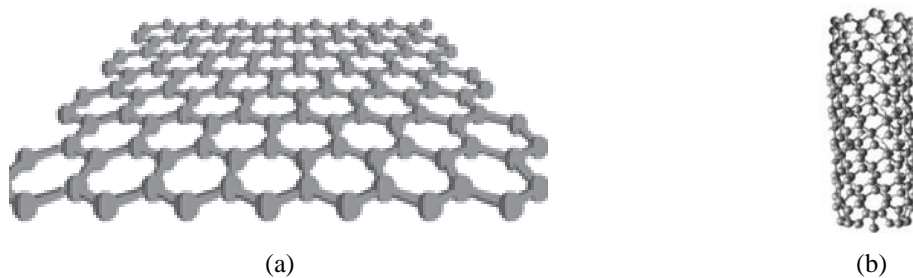
Os sorventes de troca-iônica podem ser aniônicos ou catiônicos que, podem trocar o contra-íon associado pelo analito de interesse. Na extração o contra-íon presente na fase sólida é deslocado pelo analito (na forma iônica), este então irá aderir à parte iônica do sorvente. Os principais fatores que afetam a extração por troca iônica são: pH; tamanho da

partícula; tipo e vazão do eluente. Considerando que os mecanismos de adsorção do analito pela fase sólida ocorrem por interação ou mesmo ligação do analito com os sítios presentes na superfície do material sorvente, constata-se que a escolha adequada do sorvente é de fundamental importância para se ter um fator de enriquecimento satisfatório. Neste sentido, o material sorvente deve apresentar elevada área superficial, resistência química e elevada capacidade adsortiva (GUSHIKEM, 1991; EL-SHEIKH; SWEILEH; AL-DEGS, 2007). Desta forma os nanotubos de carbono têm se destacado, pois, atendem às exigências citadas acima, além de propriedades metálicas condutoras (TROJANOWICZ, 2006).

### 2.3.2 Nanotubos de carbono

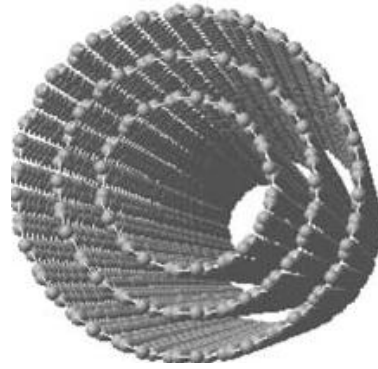
#### 2.3.2.1 Características gerais

Um nanotubo de carbono é formado de arranjos hexagonais de átomos de carbono  $sp^2$  construído a partir de uma folha de grafite (grafeno) (Figura 5a) enrolada em forma cilíndrica (Figura 5b) (BELLONI et al., 2009).



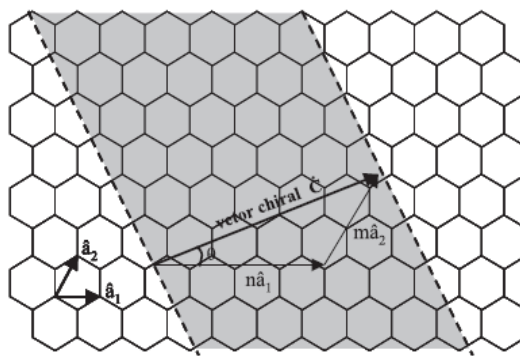
**Figura 5**-Representação ilustrando uma folha de grafite (a) responsável pela formação de um nanotubo de carbono (b). Fonte: SOUZA FILHO; FAGAN, 2007.

Os NTC podem ser classificados em duas formas: nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) (Figura 5b) e de parede múltipla (NTCPM) (Figura 6) (DAY; MAU, 2001). Tais estruturas são obtidas dependendo da condição e do tipo de síntese adotada. No entanto, apesar de muitos progressos terem sido realizados no aprimoramento dos diferentes métodos de síntese, o processo de crescimento não é totalmente controlado na construção do NTC (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

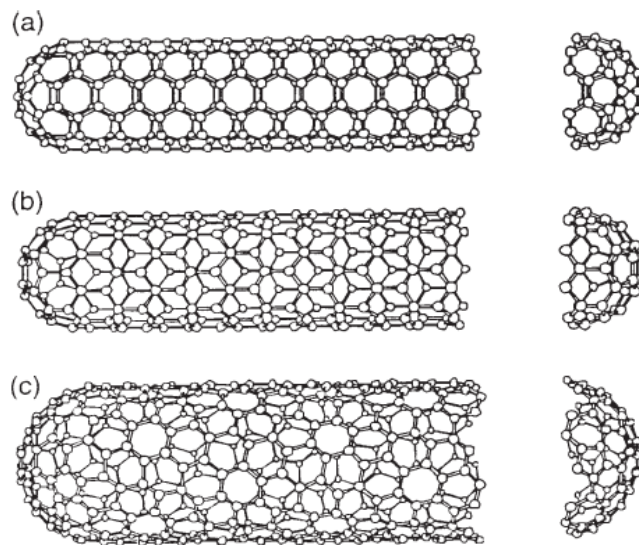


**Figura 6**-Representação esquemática da estrutura de um nanotubo de carbono de parede múltipla. Fonte: MERKOÇI, 2006.

A maioria das propriedades dos NTCPM depende do seu diâmetro e ângulo *chiral*, também chamado ângulo de quiralidade,  $\phi$ . Estes dois parâmetros resultam dos chamados índices de Hamada ( $n, m$ ) (HAMADA; SAWADA, 1992). Conforme já mencionado, um NTCPS pode ser construído a partir de uma folha de grafite enrolada de tal forma que coincidam dois sítios cristalograficamente equivalentes de sua rede hexagonal. O vetor  $C_h$  chamado *chiral*, que define a posição relativa dos dois sítios é definido mediante dois números inteiros ( $n, m$ ) e pelos vetores unitários da rede hexagonal  $\hat{a}_1$  e  $\hat{a}_2$  ( $C = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$ ) como mostrado na Figura 7.



**Figura 7**- Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite. Fonte: HERBST; MACEDO; ROCCO, 2004.



**Figura 8-** Geometrias dos NTCPS (a) *armchair*, (b) *zig-zag* (c) *chiral*. Fonte: HERBST; MACEDO; ROCCO, 2004.

Dependendo dos valores relativos do par  $(n, m)$ , os NTCPS podem ser: *armchair* ( $n = m$ ), *zig-zag* ( $n, m = 0$ ), ou *chiral* ( $n \neq m \neq 0$ ) e estão definidos pelo ângulo de quiralidade  $\phi$ . Se  $\phi$  varia de 0 a  $30^\circ$  podem ser gerados tubos partindo do tipo *zig-zag* até o *armchair* como limites, passando pelos tubos *chiral* (HAMADA; SAWADA, 1992). As três variedades de NTCPS são ilustradas na Figura 8.

Os NTC são bastante longos (comprimento micrométrico) com diâmetro típico de 1,5 nm para os NTCPS e de 2 a 100 nm para os NTCPM com distância entre as camadas de 0,3 a 0,4 nm (HARRIS, 1999). A simples maneira pela qual a folha de grafeno é enrolada determina a estrutura dos NTC e suas propriedades eletrônicas. Devido ao pequeno diâmetro, efeitos mecânicos-quânticos determinam a estrutura eletrônica dos NTC. Isto significa que as condições de quantização ao longo dos NTC determinam se os NTC agem como metal ou semicondutor. Desta forma, devido às propriedades de simetria do grafeno, é possível determinar as propriedades eletrônicas dos NTC em função dos índices de Hamada  $(n, m)$ , onde um nanotubo é metálico quando  $n-m$  é múltiplo de 3, ao passo que em caso contrário é semicondutor. Todos os nanotubos do tipo *armchair* são metálicos, enquanto que os *zig-zag* e *chiral* podem ser metálicos ou semicondutores (SAITO; DRESSELHAUS, G; DRESSELHAUS, 1998; BARROS et al., 2006). As propriedades eletrônicas dos NTCPS perfeitos assemelham-se às propriedades dos NTCPM, por causa do fraco acoplamento entre os cilindros de carbono concêntricos. Além disso, por se tratarem de estruturas *quasi-*



unidimensionais, o transporte eletrônico nos NTC metálicos (tanto NTCPS como NTCPM) ocorre de forma balística, isto é, sem espalhamento, o que possibilita a condução de correntes através de grandes extensões do nanotubo sem aquecimento (BAUGHMAN; ZAKHIDOV; DE HEER, 2002).

Os nanotubos com paredes múltiplas foram observados pela primeira vez por Sumio Iijima, em 1991, um microscopista que descobriu a deposição de nanotubo e outras nanopartículas sobre um cátodo durante a síntese de fulerenos sob atmosfera de hélio (IJIMA, 1991). Dois anos depois, Iijima & Ichihashi (1993) e Bethune *et al* (1993) em contribuições independentes publicaram simultaneamente a síntese dos nanotubos de parede simples. Debatem-se até os dias atuais a quem devem ser atribuídos os créditos da descoberta dos nanotubos de carbono. Entretanto, não há dúvidas que as pesquisas na área de nanotubos de carbono consolidaram-se após o trabalho de Iijima, devido à caracterização mais apurada dos materiais (IJIMA, 1991).

Ambos, NTCPS e NTCPM, conforme já mencionado, possuem propriedades elétricas relevantes. Além disto, como as ligações C-C em estrutura gráficas é uma das mais fortes da natureza, os NTC apresentam uma das estruturas mais robustas já conhecidas, com elevada resistência mecânica, química, flexibilidade e resistência à ruptura quando dobrados ou torcidos (LI; et al., 1996). Em face destas características, os NTC vêm sendo empregados nas mais diversas aplicações, tais como: emissores de elétrons para televisores; sensores de gases e sensores biológicos; materiais de reforço em polímeros; em diodos; em novos dispositivos para medicina; catalisadores de reações heterogêneas etc. Não obstante, devido à elevada área superficial os NTC também são excelentes adsorventes de espécies químicas. O uso adequado dos NTC com paredes simples ou múltiplas depende do destino de sua aplicação. Cita-se, por exemplo, a aplicação mais indicada dos NTCPS como catalisadores em detrimento aos NTCPM, uma vez que sua área superficial é maior. Entretanto, cabe salientar que o custo de produção dos NTCPS é consideravelmente maior, pois requer um controle mais apurado dos parâmetros de síntese. Quando os NTC são aplicados como adsorventes, os NTCPM são mais indicados em função de seu custo inferior de aquisição. Todavia, maiores impurezas destes materiais são observadas, geralmente catalisadores metálicos (Fe, Co e Ni) e carbono amorfo, requerendo um prévio tratamento (lavagens com ácidos minerais concentrados) do material para remoção dos catalisadores (IJIMA; ICHIHASHI, 1993).

A síntese dos NTC tem sido realizada por meio de três métodos: descarga elétrica por arco voltaico, abrasão por laser e deposição química de vapor do inglês *Chemical Vapor*

*Deposition* (CVD). O método por descarga elétrica, pioneiro na síntese dos NTCPM, consiste da aplicação de um arco voltaico entre dois eletrodos de grafite distantes 1 mm na presença de gás inerte (hélio ou argônio) a baixa pressão (entre 50 e 700 mbar). A superfície dos eletrodos é modificada com carbeto de silício (SiC), e com a aplicação do arco voltaico, uma parte do ânodo evaporado produz fulereno na forma de fuligem, sendo a outra parte depositada no cátodo. De maneira geral, quando a síntese é efetuada com catalisadores metálicos (Fe, Co, etc) depositados no ânodo, enquanto o cátodo é empregado na forma pura, NTCPS são produzidos. Entretanto, é importante atentar que o diâmetro dos tubos, grau de pureza, tipo de nanotubo (NTCPS ou NTCPM) são propriedades dependentes do tipo, qualidade e distribuição dos catalisadores. Além dos gases hélio e argônio utilizados no método, trabalhos têm relatado que o uso de gás metano também pode ser empregado e com resultados mais satisfatórios para a síntese dos NTCPM (MERKOÇI, 2006). Estes dados evidenciam que a decomposição térmica do metano, além de elevar a temperatura na síntese, produz hidrogênio. A eficiência do hidrogênio na síntese dos NTCPM tem sido reportada na literatura (ZHAO et al., 1997). A desvantagem deste método refere-se ao processo de purificação dos NTCPM, uma vez que a remoção de material carbonáceo (exceto nanotubo de carbono) e catalisadores metálicos é bastante onerosa.

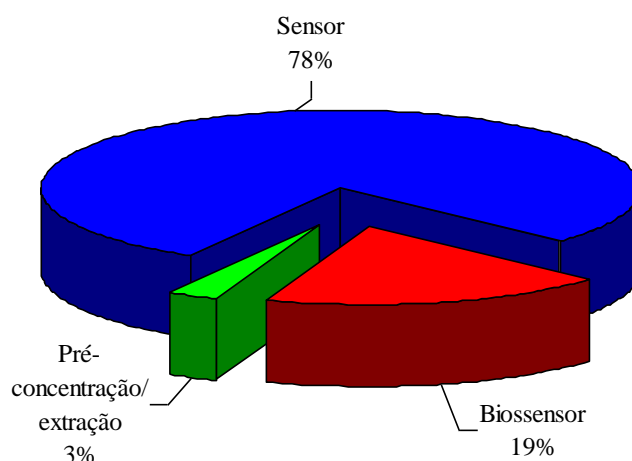
O método de preparo dos NTC baseado em ablação por laser consiste na incidência de um laser de CO<sub>2</sub> sobre o alvo, composto à base de carbono dopado com catalisador metálico, localizado no centro de um tubo de quartzo. O alvo é vaporizado em alta temperatura na presença de atmosfera de argônio e NTCPS são produzidos. O método possui vantagens no tocante à alta qualidade do material obtido, podendo ser controlado o diâmetro e o crescimento dos NTCPS. Mudanças na temperatura do tubo de quartzo, catalisadores metálicos e fluxo de argônio afetam diretamente o diâmetro dos NTCPS (BERNSTEIN, 1990).

Os dois métodos supracitados não permitem controlar o alinhamento dos NTC durante a síntese. Esta desvantagem pode ser contornada usando o método de deposição de vapor químico. Este método é baseado na decomposição catalítica de vapor de carbono usando como fonte geralmente metano, etileno, benzeno, xileno em atmosfera inerte e em temperaturas relativamente baixas (500-1000°C). O vapor de carbono é introduzido em um forno aquecido contendo catalisadores metálicos adsorvidos em sua superfície. A decomposição do vapor de carbono origina os NTC que crescem sobre a superfície do catalisador. Os três principais parâmetros que influenciam no crescimento dos NTC são: tipo

de hidrocarboneto, tipo de catalisador e temperatura do forno. Além da possibilidade de produzir NTC em larga escala, o método CVD também permite sintetizar NTCPS (CHE et al., 1998).

### 2.3.2.2 Aplicações analíticas dos nanotubos de carbono

As propriedades excepcionais dos nanotubos de carbono têm motivado a sua aplicação em diversas áreas, no entanto o seu potencial ainda é pouco explorado no tocante à química analítica. A Figura 9 mostra o percentual de trabalhos publicados na área de química analítica relacionado ao uso dos nanotubos de carbono como biossensores, sensores e extratores de espécies químicas, nos últimos 10 anos.

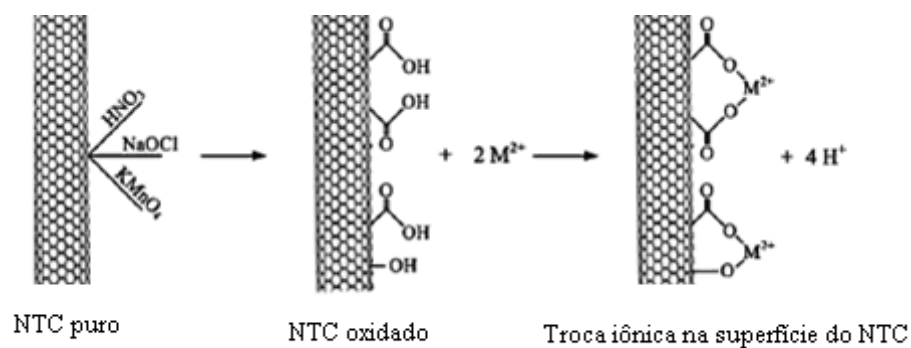


**Figura 9**-Percentual de publicações de um total de 9866, referente ao uso dos nanotubos de carbono como sensores, biossensores e extratores de metais. Pesquisa realizada no banco de dados do *Web of science* com as seguintes palavras chave: carbon nanotube and sensor, carbon nanotube and biosensor, carbon nanotubes and preconcentration.

Pela análise da Figura 9 nota-se que o uso dos nanotubos de carbono como material adsorvente é pouco expressivo, em detrimento às outras aplicações (sensores e biossensores), assim o emprego deste material como adsorvente ainda pode ser mais explorado no tocante à pré-concentração de metais.

Segundo Souza Filho & Fagan (2007), os nanotubos de carbono puro quando utilizados como adsorventes apresentam reatividade química muito baixa, além de não serem

solúveis em meios aquosos, em vista disto, a funcionalização dos mesmos tem sido vista como uma forma de explorar o potencial destes materiais, uma vez que estes quando funcionalizados exibem propriedades diferentes dos nanotubos puro, dentre estas propriedades ressalta-se as propriedades químicas. A funcionalização dos nanotubos pode ser de dois tipos, por interações não covalentes, a qual envolve somente adsorção física e não ligação química, e interações covalentes. Dai e colaboradores (2003) relatam que interações covalentes ocorrem principalmente pelo uso de agentes oxidantes como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{KMnO}_4$  dentre outros, que interagem com a estrutura dos nanotubos de carbono promovendo abertura, fratura e defeitos, tais como pentágonos e heptágonos. Assim, o processo de oxidação promove a dispersão dos nanotubos de carbono além de incluir sobre a superfície dos mesmos grupos funcionais como  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ , ou  $\text{C}=\text{O}$  que permitem a formação de sítios de ligação capazes de reter íons metálicos (ZHAO et al., 1997). Li e colaboradores (2002) entendem que estes grupos funcionais causam um aumento de carga negativa na superfície dos nanotubos de carbono, e, conseqüentemente aumentam a capacidade de troca iônica entre a superfície e os íons metálicos acarretando em uma melhora na adsorção. Devido às propriedades mencionadas, vários trabalhos foram realizados utilizando nanotubos de carbono modificados como adsorvente de íons metálicos como  $\text{Pb (II)}$  (BARBOSA et al., 2007; TARLEY et al., 2006)  $\text{Ni (II)}$  (LU; LIU, 2006)  $\text{Zn (II)}$  (LU; CHIU, 2006),  $\text{Cd (II)}$  e  $\text{Cu (II)}$  (LI et al., 2003). A Figura 10 representa a modificação dos nanotubos de carbono com agentes oxidantes, bem como o mecanismo de adsorção.



**Figura 10-** Representação dos nanotubos de carbono modificados com agentes oxidantes e mecanismo de adsorção. Fonte: PURNACHADRA RAO; LU; SU, 2007.

## 2.4 Análise por injeção em fluxo

A década de setenta foi muito promissora no lançamento de novas tecnologias. O processo de análise por injeção em fluxo (FIA) teve início naquela época, em meados de 1975, com trabalhos desenvolvidos por Ruzicka & Hansen (1975). Inicialmente, a inserção da amostra no fluxo era realizada empregando seringas hipodérmicas, o que deu origem ao nome do processo (VALCARCEL; CASTRO, 1984).

O conceito básico da análise por injeção em fluxo é a inserção da amostra em um fluido carregador que a transporta para o detector. Imediatamente após a injeção, a zona de amostragem em um dispositivo de injeção em fluxo tem um perfil de concentração retangular, conforme a amostra se move através da tubulação, a banda vai se alargando e a amostra sofre dispersão ao longo do percurso, gerando gradientes de concentração (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Segundo Poppi (1993) a análise por injeção em fluxo é uma combinação de três princípios básicos: injeção de uma amostra, dispersão controlada e reprodutibilidade no tempo dos eventos que ocorrem desde a injeção até a chegada ao detector.

Como características favoráveis da análise por injeção em fluxo, ressaltam-se a alta velocidade de amostragem (pode chegar a 300 determinações por hora), o baixo consumo de amostras e reagentes, a facilidade de automação e a versatilidade (REIS, 1996). É importante salientar que o sistema FIA também permite o acoplamento de diversos acessórios no percurso analítico, para melhorar o desempenho do sistema tais como: bobinas reacionais, membranas filtrantes, colunas de sorção, confluências, injetor proporcional, dentre outros (BURGUERA, 1989).

A modalidade de sistema de fluxo mais simples é de linha única, onde o reagente é o próprio carregador da amostra, nesta configuração a mistura da amostra com o reagente ocorre exclusivamente por dispersão o que pode causar queda do sinal analítico. A fim de suprir esta limitação sistemas em confluência são empregados, assim cada fração da amostra recebe a mesma quantidade de reagente diminuindo a dispersão. No entanto, se o intuito for minimizar o consumo de reagentes os sistemas de zonas coalescentes e fluxo intermitente são apropriados; no primeiro caso o reagente é injetado ao mesmo tempo que a amostra, já no fluxo intermitente a economia de reagente acontece durante a etapa de amostragem (REIS, 1996).

Atualmente, a possibilidade de uma grande quantidade de dados tem crescido muito, devido ao desenvolvimento de novas técnicas e instrumentação que permitem uma resposta de forma mais rápida, cita-se neste caso o acoplamento FIA-SPE. Neste tipo de acoplamento vários parâmetros podem afetar a eficiência de extração do analito tais como: vazão da amostra, vazão do eluente, tipo de eluente, concentração do eluente, pH da amostra, o volume da amostra a ser percolado dentre outros (POOLE; GUNATILLEKA; SETHURAMAN, 2000). Neste contexto, a aplicação de ferramentas estatísticas é de fundamental importância, principalmente para explorar e tratar os dados extraídos do sistema com a finalidade de se obter um procedimento analítico eficiente e reprodutível (PEREIRA FILHO, 2003).

## **2.5 Métodos de otimização de parâmetros experimentais**

Para otimizar um procedimento analítico é necessário ajustar todos os fatores envolvidos no sistema a fim de se obter as melhores condições para a análise. O método de otimização comumente usado é a otimização univariada. Neste método todos os fatores que estão sendo analisados são fixados em um certo nível, menos um deles, e este por sua vez é então variado até que se encontre a melhor resposta. Após, esta condição é fixada, e um novo fator será otimizado variando como o primeiro, o processo se repete sendo que cada fator é otimizado separadamente (DO SANTOS; SANTOS; FERREIRA, 2003). Alguns dos inconvenientes da estratégia univariada são: o grande número de ensaios necessários para a otimização; o que consome tempo, trabalho e material, e a falta de informações acerca das interações entre o fator em estudo e os demais que afetam o sistema. Assim, experimentos envolvendo otimização multivariada vêm ganhando destaque por permitirem otimizar todos os fatores pertinentes ao sistema simultaneamente com um número reduzido de experimentos e ainda fornecem dados acerca da interação entre os fatores (VALE et al., 2004).

Os procedimentos para otimização baseiam-se primeiramente na realização de uma triagem, utilizando planejamentos fatoriais completos ou fracionários, com a finalidade de descartar os fatores que não são significativos para o sistema e, em segundo lugar obter uma função matemática que relaciona a resposta analítica e os fatores significativos para o sistema. Posteriormente, pontos críticos podem ser obtidos, fazendo uso da metodologia de superfície de resposta (RSM) (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

### 2.5.1 Planejamento fatorial

Em um planejamento fatorial são investigadas as influências de todos os fatores, bem como a interação dos mesmos sobre a resposta analítica. No entanto, para estudar o efeito de qualquer fator é necessário fazê-lo variar de um determinado nível, desta forma precisamos ter o fator em pelo menos dois níveis diferentes (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Se a combinação de  $k$  fatores é estudada em dois níveis, um planejamento fatorial consiste de  $2^k$  experimentos. Normalmente, os níveis dos fatores são nomeados pelos sinais (+) e (-) para os níveis superior e inferior, respectivamente (TEOFILO; FERREIRA, 2006).

Como já foi mencionado, o planejamento fatorial pode ser completo ou fracionário, o planejamento fatorial completo necessita de  $2^k$  ensaios para sua execução, portanto a sua principal desvantagem é o grande número de experimentos que devem ser realizados a cada fator adicionado. Por exemplo, com sete fatores seriam necessários 128 ensaios o que torna o experimento moroso, além disso, se considerarmos que os efeitos de ordem maior, como para  $k > 4$ , não são muito significativos, a realização de ensaios para estimar os efeitos de interação não são muito relevantes (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007; BOSQUESENDRA et al., 1995). Para situações desta natureza utiliza-se os planejamentos fatoriais fracionários, os quais permitem retirar conclusões a respeito dos efeitos mais importantes como se fosse realizado um fatorial completo. Nos planejamentos fatoriais fracionários o número de ensaios é dado por  $2^{k-b}$ , em que  $k$  é o número de fatores e  $b$  é o tamanho da fração (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Para a etapa de otimização utilizam-se planejamentos Doehlert, que se baseiam na metodologia de superfície de resposta.

### 2.5.2 Planejamento Doehlert

Uma alternativa para delinear experimentos de segunda ordem, é o planejamento uniforme proposto por David H. Doehlert em 1970, o qual em sua homenagem foi chamado de matriz ou planejamento Doehlert (DOEHLERT, 1970). Este planejamento é baseado em desenhos que são aplicados na otimização dos fatores em estudo; oferece algumas vantagens em relação aos planejamentos Box-Behnken e composto central (do inglês *central composite*

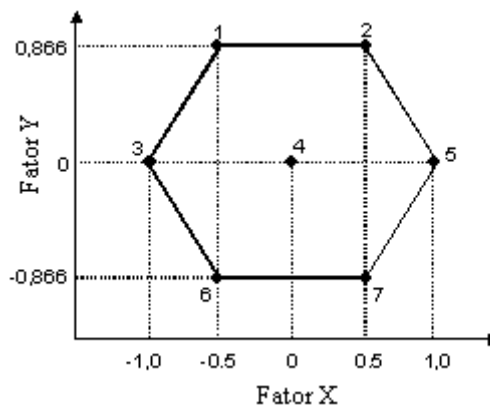
*design* CCD), como o menor número de experimentos e sua eficiência em se deslocar através do domínio experimental quando os níveis não forem bem escolhidos (MASSART et al., 2003; NECHAR et al., 1995).

Ferreira e colaboradores (2004) explicam que no planejamento Doehlert o número de níveis não é o mesmo para todos os fatores, desta forma um fator pode ser estudado em cinco níveis enquanto o outro em apenas três, assim tem-se a vantagem de estudar o fator de maior efeito em um maior número de níveis, a fim de se obter maior informação sobre o sistema.

A matriz de Doehlert para dois fatores consiste em um ponto central e seis pontos formando um hexágono regular (GARCÍA-CAMPAÑA et al., 1997). A Figura 11 representa o desenho regular para o planejamento Doehlert com dois fatores e as respectivas coordenadas de seus pontos. O número de experimentos ( $N$ ) necessários para a construção do modelo é dado por  $K^2 + K + C_o$  onde  $K$  é o número de fatores e  $C_o$  é o número de experimentos no ponto central. Segundo Teófilo & Ferreira (2006) cada modelo é definido levando-se em conta o número de fatores e os valores codificados da matriz experimental, a relação entre os valores codificados e os reais é dado por:

$$C_i = \frac{(X_i - X_i^0)\alpha}{\Delta X_i} \quad (1)$$

Onde o termo  $C_i$  é o valor codificado para o nível do fator  $i$ ,  $X_i$  é o seu valor experimental,  $X_i^0$  é o valor experimental no ponto central,  $\Delta X_i$  é a distância entre o valor experimental no ponto central e o experimental no nível superior ou inferior e  $\alpha$  é o valor limite codificado para cada fator.



**Figura 11**-Representação do planejamento Doehlert para dois fatores. Figura adaptada de NECHAR et al., 1995.



Os valores codificados das matrizes do planejamento Doehlert para dois, três e quatro fatores podem ser visualizados na Tabela 3.

TABELA 3  
Matrizes Doehlert para dois, três e quatro fatores.  
Fatores Experimentais – Matriz Doehlert

	2 fatores		3 fatores			4 fatores			
	$x_{1a}$	$x_{2a}$	$x_{1b}$	$x_{2b}$	$x_{3b}$	$x_{1c}$	$x_{2c}$	$x_{3c}$	$x_{4c}$
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	1	0	1	0	0	1	0	0	0
3	0,5	0,866	0,5	0,866	0	0,5	0,866	0	0
4	-1	0	0,5	0,289	0,817	0,5	0,289	0,817	0
5	-0,5	-0,866	-1	0	0	0,5	0,289	0,204	0,791
6	0,5	-0,866	-0,5	-0,866	0	-1	0	0	0
7	-0,5	0,866	-0,5	-0,289	-0,817	-0,5	-0,866	0	0
8			0,5	-0,866	0	-0,5	-0,289	-0,817	0
9			0,5	-0,289	-0,817	-0,5	-0,289	-0,204	-0,791
10			-0,5	0,866	0	0,5	-0,866	0	0
11			0	0,577	-0,817	0,5	-0,289	-0,817	0
12			-0,5	0,289	0,817	0,5	-0,289	-0,204	-0,791
13			0	-0,577	0,817	-0,5	0,866	0	0
14						0	0,577	-0,817	0
15						0	0,577	-0,204	-0,791
16						-0,5	0,289	0,817	0
17						0	-0,577	0,817	0
18						0	0	0,613	-0,791
19						-0,5	0,289	0,204	0,791
20						0	-0,577	0,204	0,791
21						0	0	-0,613	0,791

Fonte: FERREIRA et al., 2004.

### 2.5.3 Metodologia de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta baseia-se na construção de modelos matemáticos empíricos que empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado, dando condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até obter a região ótima definida pelos fatores (TEOFILO; FERREIRA, 2006). Basicamente, os modelos polinomiais são de três tipos; o mais simples deles contém somente termos de primeiro grau, que descrevem a relação entre os fatores e a respostas:

$$Y=a+bA+cB+\varepsilon \quad (2)$$

O próximo modelo contém termos que descrevem a interação entre diferentes fatores:

$$Y=a+bA+cB+fAB+\varepsilon \quad (3)$$

Segundo Bosque-Sendra *et al.* (1995), o modelo quadrático é o mais adequado para descrever o ponto crítico de um sistema, uma vez que pode se adequar a uma grande variedade de superfícies. O modelo polinomial abaixo descreve uma função quadrática para dois fatores:

$$Y=a+bA+cB+dA^2+eB^2+fAB+\varepsilon \quad (4)$$

Onde nas funções acima:

$Y$  - resposta experimental;

$A$  e  $B$  – fatores a serem otimizados;

$a$  - termo independente que corresponde a média dos resultados;

$b$  e  $c$  – coeficientes dos termos lineares;

$d$  e  $e$  – coeficientes dos termos quadráticos;

$f$  – coeficiente do termo de interação;

$\varepsilon$  – erro experimental.

### 3 OBJETIVOS

Objetivo geral: Desenvolvimento de uma metodologia analítica para a determinação de urânio em amostras ambientais empregando pré-concentração em fase sólida “on-line” em nanotubo de carbono e posterior detecção espectrofotométrica, utilizando arsenazo (III) como agente complexante.

#### 3.1 Objetivos específicos

- Avaliar o desempenho do uso dos NTC como adsorvente em um sistema em fluxo para pré-concentração de urânio;
- Otimizar de forma multivariada os fatores químicos e de fluxo do sistema de pré-concentração;
- Determinar as figuras de mérito (limite de detecção e quantificação, exatidão, precisão e faixa linear) para a metodologia de pré-concentração proposta;
- Avaliar o desempenho do método proposto para a determinação de urânio em amostras de água.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Instrumentação e acessórios

Para a medida do analito no eluato foi utilizado um espectrofotômetro de simples feixe UV-visível (BEL photonics) com célula de fluxo de 1cm de caminho óptico, sendo a aquisição dos dados feita mediante uma interface (Advantech) PCL 711S e um software no formato Visual Basic.

Para impulsionar o fluido foi utilizado uma bomba peristáltica (Ismatec IPC-08, Glattzbrugg, Suíça) de oito canais equipada com tubos de Tygon. Um injetor comutador 2-3-2 feito em acrílico foi utilizado para comutar as etapas de pré-concentração/eluição.

Para medidas dos valores de pH utilizou-se um pHmetro (Metrohm 827). Para pesagem dos reagentes foi utilizada uma balança analítica (Shimadzu Ay 220) com incerteza de  $\pm 0,0001$  g.

A caracterização morfológica do material foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando o microscópio de varredura eletrônica (modelo JEOL – JSM 6360 LV, Tokyo, Japão) com voltagem de aceleração de 20 KV. Os espectros de raios-X foram obtidos a partir de um difratômetro de raios – X (Shimadzu, modelo 6000, Kyoto, Japão), operando com raios - X incidentes ( $\lambda = 1.54060$  Å) e ângulo  $2\theta$  variando entre 5 e 80°.

Para aquisição dos dados, relacionados à análise de variância utilizou-se o programa computacional STATÍSTICA (versão 6.0).

### 4.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico. Água ultrapura de um sistema de purificação Milli-Q® marca Millipore® (Bedford, MA, USA) foi usada para preparo de todas as soluções. A vidraria foi mantida em solução de HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) durante 12h, para descontaminação. Antes do uso, elas foram enxaguadas com água desionizada e secas em ambiente livre de poeira.

As soluções foram preparadas da seguinte forma:

1. Soluções padrão de urânio para curva de calibração sem e com pré-concentração. Estas soluções foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque de urânio (acetato de uranila, Merck)  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , conservada em meio nítrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ;
2. Tampão acetato (pH 3,75). Foi preparado pela dissolução de 0,06 g de acetato de sódio (Vetec) em água desionizada e o pH ajustado a 3,75 com  $\text{HNO}_3$  (Merck);
3. Solução de Arsenazo III (0,08% m/v). ( $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$ ) (ácido 1,8 dihidroxinaftaleno-3,6 dissulfônico-2,7 bis (azo-2) fenilarsônico). Foi preparada pela dissolução de 0,08 g do reagente (Aldrich) com adição de 0,08g de carbonato de sódio (Vetec) e aferição para 100 mL com água desionizada;
4. Ácido clorídrico. Foi preparado pela diluição direta com água desionizada de um determinado volume da solução do ácido concentrado (Merck 37%) necessário à obtenção da concentração desejada;
5. Nanotubo de carbono de parede múltipla (pureza acima de 93%, 10-40 nm de diâmetro interno e 5-20 mm de comprimento) (Korean).

### 4.3 Preparo da minicoluna de nanotubo de carbono oxidada com ácido nítrico

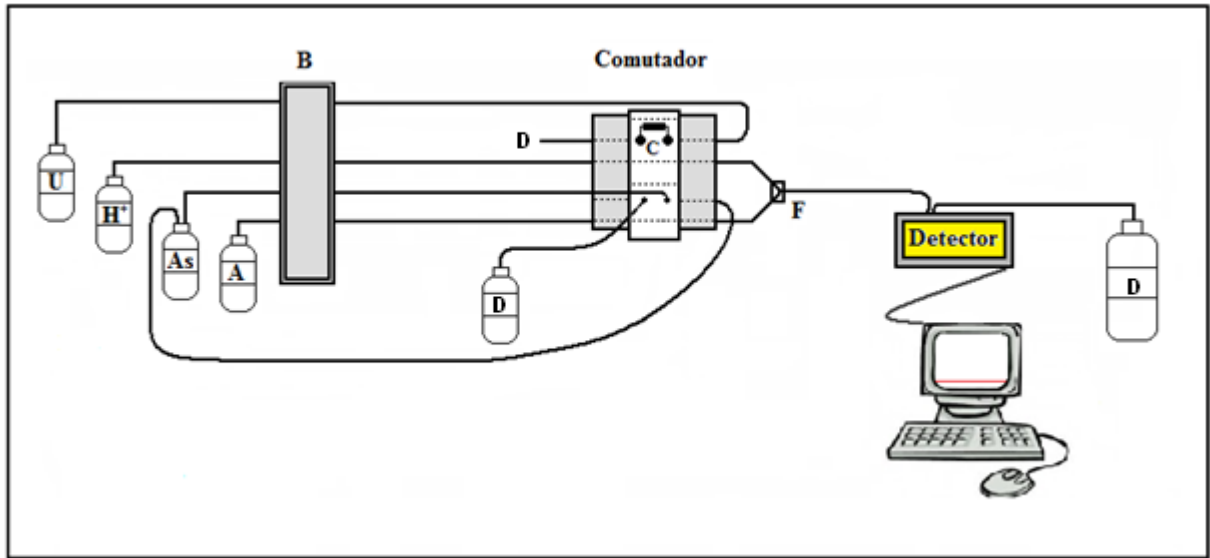
O procedimento para oxidação dos NTCPM, foi feito segundo Barbosa *et al.* (2007). Cerca de 500 mg de NTCPM foram dispersos em 30 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado, seguido de aquecimento em refluxo por 1h à temperatura de  $120^\circ\text{C}$ . Após esta etapa, sucessivas lavagens com água desionizada foram feitas a fim de eliminar o excesso de ácido (pH da água de lavagem próximo de 7). Finalmente, o material foi seco a  $100^\circ\text{C}$  e armazenado à temperatura ambiente até sua utilização. Após este procedimento uma minicoluna de polietileno com dimensões de 6 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro interno foi preenchida com 30 mg de nanotubo oxidado; lã de vidro foi introduzida nas extremidades da minicoluna a fim de prevenir possíveis perdas de adsorvente durante a operação do sistema.

#### 4.4 Sistema de pré-concentração “on-line”

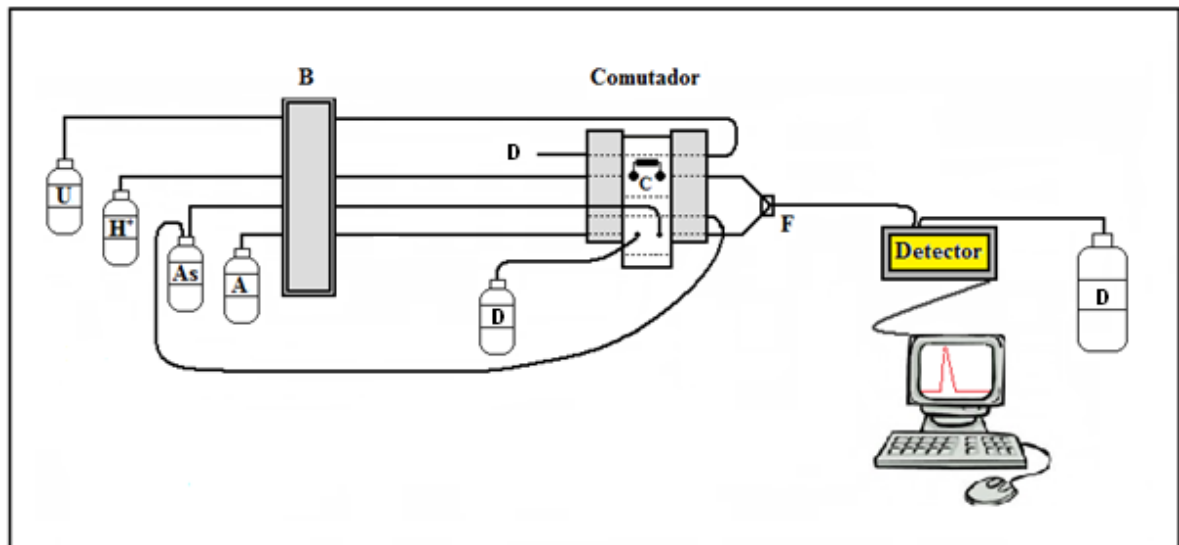
O diagrama do sistema de pré-concentração “on-line” é mostrado na Figura 12. O sistema foi construído com uma bomba peristáltica, quatro tubos de tygon de diâmetros diferentes, injetor comutador 2-3-2, minicoluna de NTCPM modificado com ácido nítrico e um espectrofotômetro interfaceado ao computador.

A etapa de pré-concentração (Figura 12a) consistiu no transporte da amostra (tamponada em pH 3,75 com tampão acetato  $0,0068 \text{ mol L}^{-1}$ ) contendo  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  de uranila sobre a minicoluna de NTCPM oxidados (30 mg) a uma vazão de  $7,2 \text{ mL min}^{-1}$ , durante 4 min. e 18s. Nesta etapa, o complexante arsenazo III retorna para o frasco e somente a água conflui no ponto F com o ácido clorídrico  $0,318 \text{ mol L}^{-1}$  sendo bombeados até o detector.

A etapa de eluição (Figura 12b) foi realizada após o posicionamento da minicoluna no fluxo do eluente (HCl  $0,318 \text{ mol L}^{-1}$ ) a uma vazão de  $1,9 \text{ mL min}^{-1}$ . Cabe ressaltar que o eluente percola pela minicoluna no sentido inverso ao de amostragem, assim problemas associados com efeito de memória são minimizados. O eluato contendo os íons uranila conflui no ponto F com a solução de arsenazo III (0,08 %m/v), a uma vazão de  $1,3 \text{ mL min}^{-1}$ , formando o complexo  $[(\text{AsUO}_2\text{H})^{-2}]$ , cuja absorvância é medida em 650 nm (HOSTEN; ROHWER, 1997). É importante salientar que adotou-se neste trabalho um sistema em fluxo intermitente, ou seja o consumo do reagente arsenazo III ocorre somente durante a etapa de eluição. Brancos analíticos foram adotados com o intuito de monitorar possível contaminação por parte dos reagentes. Os sinais analíticos (absorvância) foram processados como altura máxima de pico pelo software do instrumento.



(a)



(b)

**Figura 12-** Modelo do sistema FIA (análise por injeção em fluxo) para determinação de íons urânica: B, bomba peristáltica; C, mini-coluna de nanotubos de carbono; D, descarte; F, confluência; U, íons urânica ( $7,2 \text{ mL min}^{-1}$ );  $\text{H}^+$ , ácido clorídrico ( $0,318 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,9 \text{ mL min}^{-1}$ ); As, arsenazo III ( $0,08\% \text{ m/v}$ ,  $1,3 \text{ mL min}^{-1}$ ); A, água ( $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ ). (a) etapa de pré-concentração, (b) etapa de eluição.

## 4.5 Procedimento de otimização

Durante todo o processo de otimização, o sistema de pré-concentração “on-line” foi operado no modo de amostragem baseado no volume, usando-se 30 mL de uma solução de urânio  $80 \mu\text{g L}^{-1}$ , percolados sobre 30 mg de nanotubos de carbono tratados com ácido nítrico concentrado.

### 4.5.1 Planejamento fatorial de dois níveis

A influência dos fatores químicos e de fluxo envolvidos no sistema de pré-concentração em fluxo, incluindo pH da amostra (pH), concentração do tampão (CT), concentração do eluente (CE), tipo de eluente (TE), vazão de pré-concentração (VP) e concentração do ligante (CL), foi investigada por meio de um planejamento fatorial fracionário  $2^{6-2}$ , composto de 16 ensaios. Planejamentos desta natureza são indicados, pois podem reduzir consideravelmente o número de experimentos. Considerando o número de fatores pertinentes ao sistema de pré-concentração em fluxo como 6, um planejamento fatorial completo com dois níveis ( $2^6$ ) resultaria em 64 experimentos. Os níveis de máximo e mínimo para os fatores de estudo estão dispostos na Tabela 4.

TABELA 4  
Níveis dos fatores no planejamento fracionário  $2^{6-2}$ .

Sigla	Fatores	Níveis	
		Mínimo	Máximo
pH	pH da amostra	3,75	5,75
VP	Vazão de pré-concentração ( $\text{mL min}^{-1}$ )	3,2	7,2
CT	Concentração tampão ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,0125	0,125
CE	Concentração eluente ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,5	1,5
CL	Concentração do ligante (m/v %)	0,01	0,06
TE	Tipo de eluente	HCl	HNO <sub>3</sub>



A partir da triagem destes fatores, empregou-se o planejamento Doehlert para os fatores mais significativos a fim de otimizar o método.

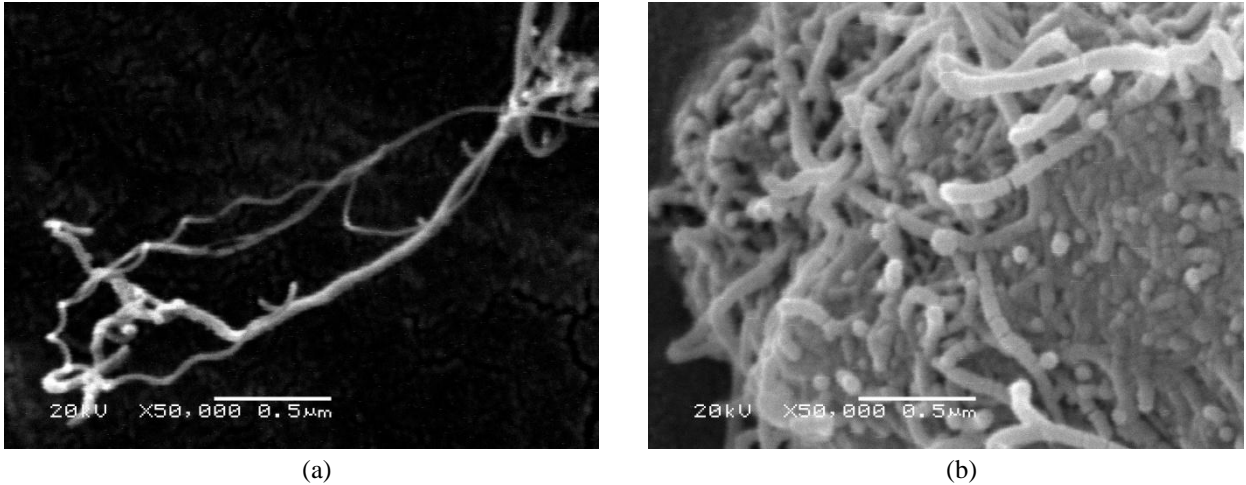
## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Caracterização do adsorvente**

Para a caracterização dos nanotubos oxidados foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a difração de raios – X.

#### *5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

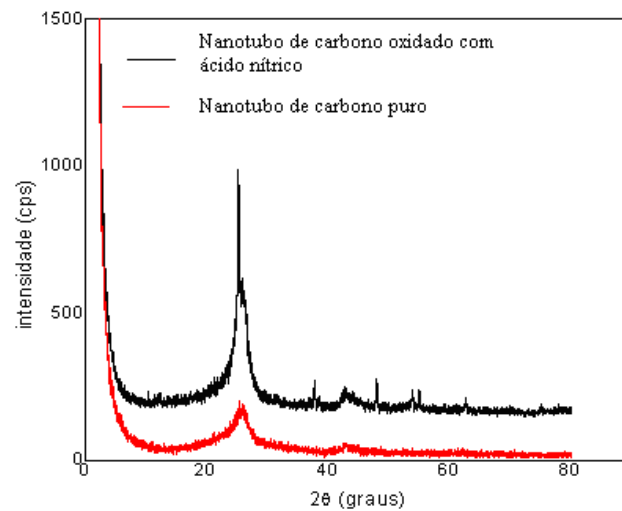
Pela análise das micrografias apresentadas na Figura 13, observou-se que o diâmetro dos nanotubos de carbono oxidados (b) aumentou quando comparado aos dos nanotubos puro (a); esta afirmação esta de acordo com a literatura (TARLEY et al., 2006) que relata que o tratamento ácido abre as estruturas dos nanotubos de carbono, inserindo sobre os mesmos grupos funcionais, principalmente o grupamento carboxílico o qual pode participar como trocador iônico durante o processo de adsorção. Uma outra afirmação pode ser retirada no que diz respeito à purificação dos nanotubos de carbono. Na Figura 13a observa-se áreas brilhantes e claras sobre a superfície dos nanotubos de carbono, estas, são atribuídas ao uso de catalisadores durante a síntese do material. Na Figura 13b nota-se que estas áreas diminuíram de intensidade o que corrobora com dados da literatura os quais relatam que o tratamento ácido garante a purificação do material eliminando desta forma possíveis resíduos de catalisadores (CHIANG et al., 2001).



**Figura 13-** Microscopia eletrônica de varredura para os NTCPM (a) puro e (b) oxidados com ácido nítrico, ampliação de 50000.

### 5.1.3 Difração de raios – X

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios – X para os NTCPM puros e tratados com ácido nítrico. Pela análise do difratograma observa-se dois picos característicos  $2\theta = 25$  e  $45^\circ$  atribuídos, respectivamente, ao espaçamento entre as camadas e dentro das camadas, e nota-se que os picos em  $25^\circ$  são mais intensos que os de  $45^\circ$  (TARLEY et al., 2006). Como os NTCPM são considerados folhas de carbono enroladas em um formato cilíndrico, o espaçamento entre as camadas pode variar de 3,4 a 3,9 Å, no entanto, o que se observa é que a intensidade do pico em  $25^\circ$  para os NTCPM oxidados é maior que os NTCPM puros. Este fato pode ser explicado devido à grande quantidade de carbono amorfo, obtido após a grafitação dos nanotubos de carbono garantida pelo tratamento ácido, e, como consequência disso, tem-se mudanças no espaçamento entre as camadas do material.



**Figura 14-** Difratoograma de raios – X para os NTCPM puro e oxidado.

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

### 5.2.1 Planejamento fatorial de dois níveis

A Tabela 5 apresenta a matriz de planejamento experimental ( $2^{6-2}$ ) para os fatores estudados, contendo os resultados (absorbância) obtidos em duplicata, bem como a média e a variância para os mesmos. Neste planejamento, a matriz geradora utilizada foi I = CT.CE.CL. pH.VP.TE.

TABELA 5  
Níveis dos fatores no planejamento fracionário 2<sup>6-2</sup>, média e variância da absorbância.

Sigla	Fatores	Níveis	
		Mínimo	Máximo
CT	Concentração do tampão (mol L <sup>-1</sup> )	0,0125	0,125
CE	Concentração do eluente (mol L <sup>-1</sup> )	0,5	1,5
CL	Concentração do ligante (m/v %)	0,01	0,06
pH	pH da amostra	3,75	5,75
VP	Vazão de pré-concentração (mL min <sup>-1</sup> )	3,2	7,2
TE	Tipo de eluente	HCl	HNO <sub>3</sub>

Ensaio	Fatores						Absorbância	Média	Desvio Padrão
	CT	CE	CL	pH	VP	TE			
1	-	-	-	-	-	-	0,5589/0,5516	0,5553	0,00516
2	+	-	-	-	+	-	0,3713/0,3701	0,3707	0,00085
3	-	+	-	-	+	+	0,1553/0,1690	0,1621	0,00969
4	+	+	-	-	-	+	0,0860/0,0790	0,0825	0,00500
5	-	-	+	-	+	+	0,5542/0,5656	0,5599	0,00806
6	+	-	+	-	-	+	0,3849/0,3982	0,3915	0,00940
7	-	+	+	-	-	-	0,3261/0,3218	0,3240	0,00304
8	+	+	+	-	+	-	0,3499/0,3548	0,3523	0,00346
9	-	-	-	+	-	+	0,4190/0,4066	0,4128	0,00877
10	+	-	-	+	+	+	0,2754/0,2652	0,2703	0,00721
11	-	+	-	+	+	-	0,2454/0,2455	0,2454	0,00007
12	+	+	-	+	-	-	0,2506/0,2488	0,2497	0,00127
13	-	-	+	+	+	-	0,6235/0,6367	0,6301	0,009330
14	+	-	+	+	-	-	0,0901/0,0784	0,0843	0,00827
15	-	+	+	+	-	+	0,2213/0,2277	0,2245	0,00453
16	+	+	+	+	+	+	0,2566/0,2515	0,2540	0,00361

Nota: Todos os ensaios foram realizados com 80 µg L<sup>-1</sup> de urânio.

Para avaliar a significância das estimativas de contraste dos fatores, primeiramente foi calculada a estimativa conjunta da variância ( $s_p^2$ ), com 16 graus de liberdade de acordo com a Equação 5:

$$S_p^2 = \frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2 + \dots + (n_{16}-1)s_{16}^2}{(n_1-1) + (n_2-1) + \dots + (n_{16}-1)} \quad (5)$$

Onde,  $n$  é o número de repetições em cada ensaio e  $s^2$  é a variância obtida em cada ensaio. A partir da equação 5, obteve-se a estimativa conjunta da variância de  $4,00 \times 10^{-5}$ . Fazendo uso da Equação 6 é possível calcular a variância experimental.

$$V(\text{estimativa de contraste}) = V[\bar{R}(+)] + V[\bar{R}(-)] = \frac{S_p^2}{n} + \frac{S_p^2}{n} \quad (6)$$

onde  $n$  (neste caso 16) é o número de respostas com sinais positivos e negativos. Assim, a variância experimental obtida foi de  $5 \times 10^{-6}$ . O erro experimental, também conhecido como erro padrão da estimativa, foi calculado extraindo a raiz da variância experimental, sendo, portanto  $2,24 \times 10^{-3}$ . Empregando a distribuição  $t$  de Student, pode-se construir intervalos de confiança para os valores das estimativas e, assim, decidir quais fatores são significativos. Desta forma, multiplicando o erro padrão da estimativa pelo valor de  $t$  crítico (2,120) com 95% de confiança e com 16 graus de liberdade, obtém-se o erro padrão de  $4,74 \times 10^{-3}$  (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Pode-se dizer que um fator é significativo quando a sua estimativa de contraste é maior que o erro padrão. A estimativa de contraste é calculada pela Equação 7

$$\text{Estimativa de contraste} = [\bar{R}(+)] - [\bar{R}(-)] \quad (7)$$

Em que  $\bar{R}$  é a média das respostas positivas (+) e negativas (-). A Tabela 6 reúne as estimativas de contrastes para os fatores do sistema de pré-concentração de íons uranila.

TABELA 6

Estimativas de contrastes para os fatores do sistema de pré-concentração de íons urânila.

Fatores	Estimativas de contrastes
CT	-0,1323
CE	-0,1726
CL	0,0590
pH	-0,0534
VP	0,0650
TE	-0,0568

CT = Concentração do tampão; CE = Concentração do eluente; CL = Concentração do ligante; VP = vazão de pré-concentração, TE = Tipo de eluente.

De acordo com a Tabela 6 conclui-se que todos os fatores em estudo foram significativos. Vale ressaltar que as interações entre os fatores não foram avaliadas, uma vez que realizou-se um planejamento fatorial fracionário o qual apresenta como desvantagem o a confusão entre as interações dos fatores. O fator de maior importância para o sistema foi a concentração do eluente (CE), cujo valor do efeito estimado foi negativo (-0,1726) revelando que o aumento da concentração do eluente de 0,5 para 1,5 mol L<sup>-1</sup> acarreta em decréscimo na resposta analítica. Isto pode ser entendido pelo fato de que a reação dos íons urânila com arsenazo III se processa em meio moderadamente ácido (pH em torno de 1 a 3), ao passo que, em meio excessivamente ácido a reação não se completa, uma vez que os sítios de ligação do Arsenazo III, a saber grupos arsônicos, com os quais os íons urânila têm afinidade se encontram protonados (pka 3 e 4 = 2,5) (ROWATT; WILLIAMS, 1989).

O segundo fator de maior importância significativa foi a concentração do tampão (CT) apresentando também uma estimativa de contraste negativa (-0,1323) indicando que, o emprego de concentrações maiores do tampão, ou seja, 0,125 mol L<sup>-1</sup> acarreta diminuição do sinal analítico. Uma explicação plausível para este fato deve-se ao fato dos íons provenientes do tampão competirem com o analito pelos sítios de ligação dos nanotubos de carbono (BARBOSA et al., 2007).

A influência da vazão de pré-concentração (VP) apresentou um efeito estimado positivo (0,0650), revelando que em vazões maiores tem-se incremento na resposta analítica, este fato indica que a cinética de transferência do analito sobre a superfície do NTCPM é rápida. Em contrapartida, em vazões inferiores observa-se perda de sinal analítico. Tal comportamento sugere que os íons, por conta da vazão lenta, são sorvidos e dessorvidos com mesma intensidade ao longo da etapa de pré-concentração, resultando em perdas do analito

durante a pré-concentração. De acordo com estes resultados, a vazão de pré-concentração em  $7,2 \text{ mL min}^{-1}$  foi escolhida para os experimentos posteriores, pois, vazões maiores acarretavam vazamentos na coluna.

Quanto ao tipo de eluente (TE) verificou-se um efeito estimado negativo (-0,0568) indicando que o ácido clorídrico é mais eficiente para o sistema. Esta constatação corrobora com dados da literatura, que relata que o ácido nítrico por ser um agente oxidante forte pode oxidar o azo composto arsenazo III e, desta forma comprometer a reação do mesmo com os íons urânica KHAN; WARWICK; EVANS, 2006).

Um outro fator de significância estatística foi a concentração do ligante (CL) que apresentou efeito estimado positivo (0,0590), indicando que o aumento da concentração do arsenazo III favorece a reação química. De fato, o aumento da concentração do reagente desloca a reação no sentido de uma maior formação da espécie  $[(\text{AsUO}_2\text{H})^{-2}]$ .

O fator pH apresentou uma estimativa negativa (-0,0534), revelando que o aumento do pH de 3,75 para 5,75 promove decréscimo no sinal analítico. Segundo Schierz & Zanker (2009) para valores de pH próximos a 5, e/ou superiores, a fração de íon urânica ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), a qual possui maior afinidade pelos sítios ativos dos nanotubos, diminui, e surgem no meio outras espécies, dentre estas, algumas negativas, que são repelidas pelas hidroxilas e carbonilas presentes na superfície dos nanotubos, que nesta faixa de pH se encontram desprotonadas, por apresentarem  $\text{pK}_a$  em torno de 3 a 5 (TARLEY et al., 2006). Adicionalmente, para valores de pH menores que 3,75 há na solução um excesso de íons  $\text{H}^+$  que dificulta a adsorção dos íons urânica pelo nanotubo de carbono. Desta forma, manteve-se o pH da solução em 3,75 a fim de garantir uma melhor resposta analítica.

### 5.2.2 Otimização utilizando planejamento Doehlert para três fatores

Considerando que a concentração do tampão (CT), a concentração do eluente (CE) e concentração do ligante (CL), foram mais significativas, realizou-se a otimização destes fatores por meio de planejamento Doehlert. Cabe lembrar que para este experimento manteve-se a vazão de pré-concentração (VP) em  $7,2 \text{ mL min}^{-1}$ , o pH em 3,75 e como eluente utilizou-se o HCl. Os 15 experimentos requeridos pelo planejamento Doehlert são mostrados na Tabela 7, bem como os resultados obtidos para cada experimento. Vale lembrar que o

planejamento Doehlert para três fatores consiste de 13 experimentos, no entanto, foram realizados experimentos no ponto central em triplicata com intuito de estimar o erro experimental.

TABELA 7

Matriz de Doehlert para três fatores e resultados.

<i>Ensaio</i>	<i>Fatores</i>			<i>Absorbância</i>
	<i>CL</i> (m/v %)	<i>CE</i> (mol L <sup>-1</sup> )	<i>CT</i> (mol L <sup>-1</sup> )	
<b>1</b>	0 (0,080)	0 (0,45)	0 (0,0050)	0,5370
<b>2</b>	0 (0,080)	0 (0,45)	0 (0,0050)	0,5295
<b>3</b>	0 (0,080)	0 (0,45)	0 (0,0050)	0,5208
<b>4</b>	1 (0,150)	0 (0,45)	0 (0,0050)	0,5816
<b>5</b>	0,5 (0,115)	0,866 (0,6)	0 (0,0050)	0,4043
<b>6</b>	0,5 (0,115)	0,289 (0,50)	0,817 (0,0095)	0,5345
<b>7</b>	-1 (0,010)	0 (0,45)	0 (0,0050)	0,4125
<b>8</b>	-0,5 (0,045)	-0,866 (0,30)	0 (0,0050)	0,4708
<b>9</b>	-0,5 (0,045)	-0,289 (0,40)	-0,817 (0,0005)	0,2425
<b>10</b>	0,5 (0,115)	-0,866 (0,30)	0 (0,0050)	0,6305
<b>11</b>	0,5 (0,115)	-0,289 (0,40)	-0,817 (0,0005)	0,3710
<b>12</b>	-0,5 (0,045)	0,866 (0,60)	0 (0,0050)	0,4332
<b>13</b>	0 (0,080)	0,577 (0,55)	-0,817 (0,0005)	0,2524
<b>14</b>	-0,5 (0,045)	0,289 (0,50)	0,817 (0,0095)	0,3878
<b>15</b>	0 (0,080)	-0,577 (0,35)	0,817 (0,0095)	0,5134

**Nota<sub>1</sub>** Os valores entre parênteses são os valores reais.

**Nota<sub>2</sub>**: Todos os ensaios foram realizados com 80 µg L<sup>-1</sup> de urânio.

De posse dos dados da Tabela 7, avaliou-se a significância dos modelos linear e quadrático para a resposta analítica. Um elemento de extrema importância que deve ser levado em conta quando se analisa ajuste de modelos, é o termo falta de ajuste, assim, para um modelo ser válido ele não deve apresentar falta de ajuste. No entanto, para termos condições de testar se há falta de ajuste, o número de níveis do planejamento experimental deve ser maior que o número de parâmetros do modelo a ser testado, pois o número de graus de liberdade da falta de ajuste é dado por:



$$v_{faj} = (m-p) \quad (8)$$

Em que,  $m$  corresponde ao número de níveis dos fatores e  $p$  ao número de parâmetros do modelo (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

Como no planejamento Doehlert para três fatores o número de níveis é igual a 13 pôde-se avaliar a significância tanto do modelo linear como o quadrático, pois, os números de parâmetros para estes modelos são, respectivamente, 7 (equação 9) e 10 (equação 11).

A equação 9 ilustra a relação entre a concentração do ligante (CL), a concentração do eluente (CE), a concentração do tampão (CT) e a resposta analítica, segundo o modelo linear.

$$\begin{aligned} Abs. = & 0,16 + 4,43(CL) + 0,29(CE) + 10,11(CT) - 8,98(CL)(CE) + \\ & 128,68(CL)(CT) + 1,56(CE)(CT) \end{aligned} \quad (9)$$

O método mais usado para avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é a Análise de Variância (ANOVA). O princípio da ANOVA baseia-se na decomposição algébrica da variação total das observações em torno da média. Uma parte desta variação pode ser explicada pela regressão e o restante pelos resíduos, numa notação mais compacta:

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (10)$$

Onde  $SQ_T$  é a soma quadrática da variação total,  $SQ_R$  é a soma quadrática devido à regressão e  $SQ_r$  é a soma quadrática devido aos resíduos. Através da divisão das somas quadráticas pelos seus respectivos número de graus de liberdade, obtêm-se as chamadas médias quadráticas (MQs). A média quadrática nada mais é que uma estimativa com  $n$  graus de liberdade, da variância dos pontos em torno da regressão, isto é em torno do modelo ajustado. A significância estatística da regressão é avaliada através da razão  $MQ_{regressão}/MQ_{resíduo}$  e se esta segue uma distribuição  $F$ . Assim, se a razão  $MQ_{regressão}/MQ_{resíduo} > F_{tabelado}$  tem-se evidência estatística de uma relação linear entre os fatores e a resposta analítica (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

Com relação à falta de ajuste, esta pode ser verificada comparando-se a razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  com o valor de  $F_{tabelado}$ . Se o valor encontrado for inferior ao valor de  $F_{tabelado}$ , o ajuste do modelo é considerado satisfatório (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

A Tabela 8 mostra a análise de variância para o ajuste do modelo linear aos dados da Tabela 6. Pela análise da Tabela nota-se que  $MQ_{regressão}/MQ_{resíduo}$  é 2,76 comparado com  $F_{6,8}$

= 3,58 (ao nível de 95%), este valor indica que a regressão não é significativa a este nível de confiança. Analisando-se ainda a razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 144,39$ , observa-se claramente que há falta de ajuste do modelo uma vez que este valor é superior ao valor de  $F_{6,2} = 19,33$ .

TABELA 8

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

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Grau de Liberdade (gl)	Media Quadrática (MQ)	F <sub>calculado</sub>	F <sub>tabelado</sub>
Regressão	0,118729	6	0,019788	2,76	3,58
Resíduo	0,057309	8	0,007164		
Falta de ajuste (faj)	0,057178	6	0,009530	144,39	19,33
Erro puro (ep)	0,000131	2	0,000066		
SQ Total	0,176038	14			

% de variação explicada pela regressão: 67,45; % máxima de variação explicada: 99,93.

A equação 11 representa a avaliação dos resultados da Tabela 7 segundo o modelo quadrático.

$$\begin{aligned}
 Abs. = & -0,31 + 5,77(CL) - 6,54(CL)^2 + 1,78(CE) - 1,62(CE)^2 + 78,07(CT) - \\
 & 6522,09(CT)^2 - 8,98(CL)(CE) + 128,68(CL)(CT) - 4,54(CE)(CT)
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

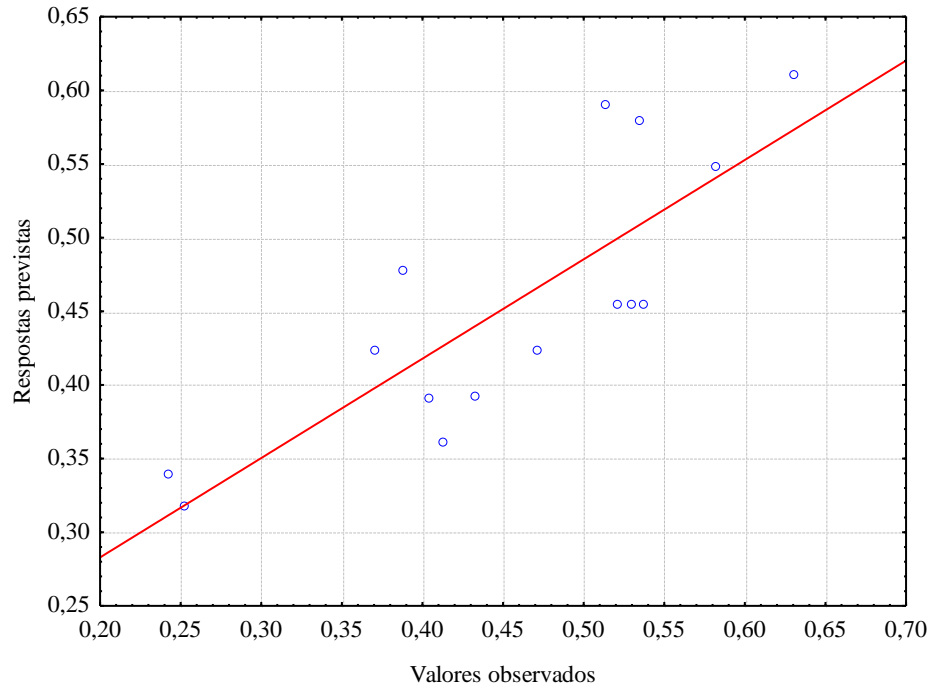
TABELA 9

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

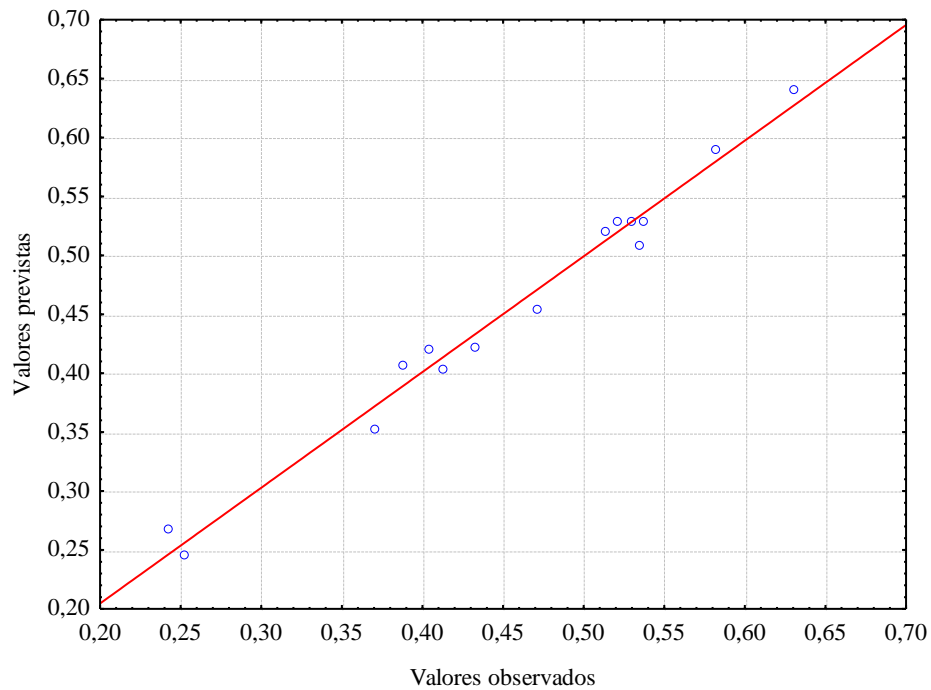
<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma Quadrática (SQ)</b>	<b>Grau de Liberdade (gl)</b>	<b>Media Quadrática (MQ)</b>	<b>F<sub>calculado</sub></b>	<b>F<sub>tabelado</sub></b>
Regressão	0,172853	9	0,019206	30,15	4,77
Resíduos	0,003185	5	0,000637		
Falta de ajuste (faj)	0,003054	3	0,001018	15,42	19,16
Erro puro (ep)	0,000131	2	0,000066		
<b>SQ Total</b>	<b>0,176038</b>	<b>14</b>			

% de variação explicada pela regressão: 98,19 % máxima de variação explicada: 99,92.

Pela análise de variância apresentada na Tabela 9 nota-se que o modelo quadrático é o que melhor representa os dados experimentais, uma vez que a razão  $MQ_{\text{regressão}}/MQ_{\text{resíduo}}$  (30,15) foi maior que  $F_{9,5} = 4,77$  (ao nível de 95%) e  $MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$  (15,42) é menor que  $F_{3,2} = 19,16$ , indicando que não há falta de ajuste do modelo. A Figura 15a e b apresentam respectivamente, o ajuste do modelo linear e quadrático aos dados da Tabela 7.



(a)

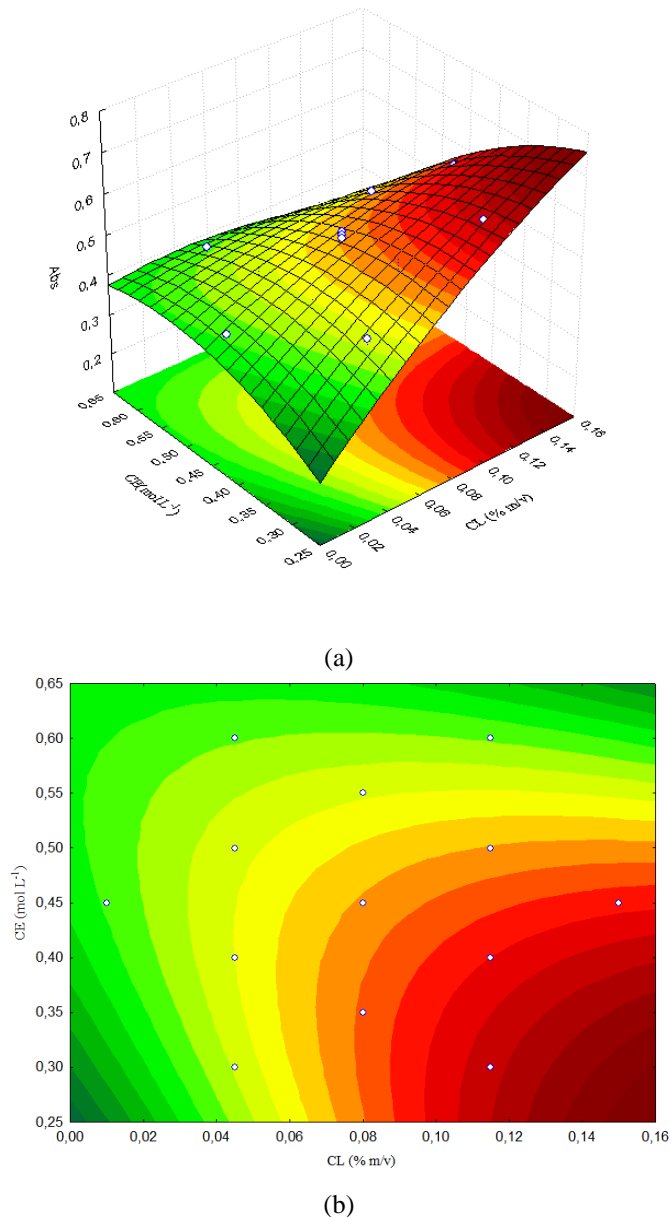


(b)

**Figura 15-** (a) Ajuste do modelo linear e (b) Ajuste do modelo quadrático aos dados da Tabela 6.

Com base nos resultados obtidos dos experimentos da matriz de Doehlert, foram construídas superfícies de respostas que representam a relação entre os fatores investigados dentro do domínio experimental com a resposta analítica (absorbância). Vale lembrar que o modelo quadrático (Equação 11) foi usado para construir as superfícies de resposta e, assim obter a melhor resposta analítica.

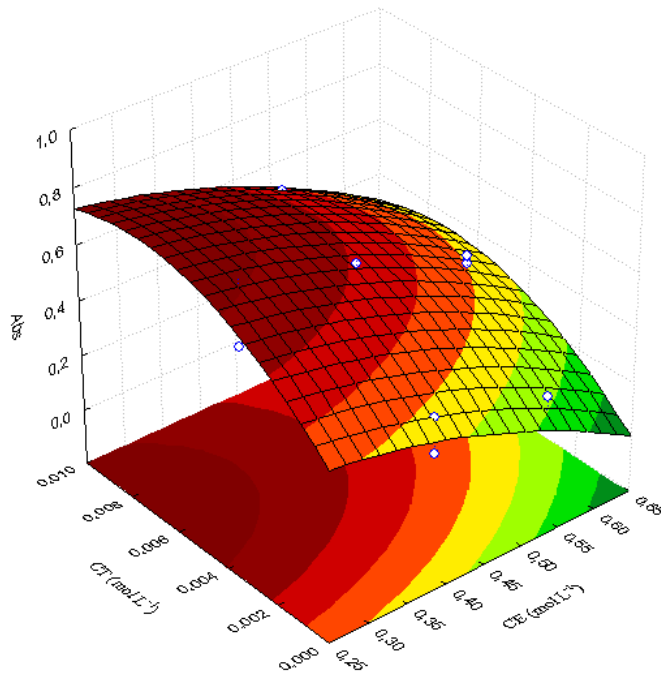
A primeira superfície de resposta foi construída entre os fatores CL e CE (Figura 16). O nível da concentração do tampão foi fixado no ponto central ( $0,0050 \text{ mol L}^{-1}$ ). Como pode se observar na Figura 16, não existe um valor de máximo dentro do domínio experimental utilizado e, um aumento de sinal analítico somente seria alcançado se altas concentrações de arsenazo fossem utilizadas.



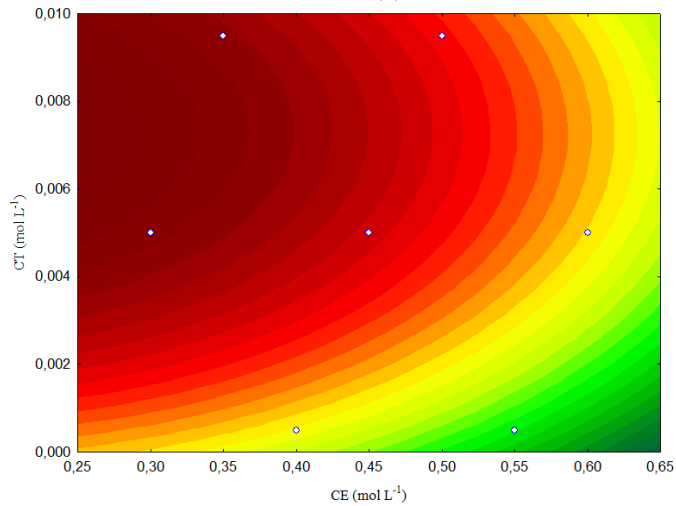
**Figura 16-**(a) Superfície de resposta e (b) curvas de níveis relacionando concentração do ligante (CL) e concentração de eluente (CE). O valor da concentração do tampão foi fixado em  $0,0050 \text{ mol L}^{-1}$ .

Assim sendo, a concentração de arsenazo foi fixada em 0,150 (% m/v) e construiu-se um nova superfície de resposta entre os fatores CT e CE (Figura 17), que é representada pela Equação:

$$Abs. = 0,41 + 0,43(CE) - 1,62(CE)^2 + 97,37(CT) - 6522,09(CT)^2 - 4,54(CE)(CT) \quad (12)$$



(a)



(b)

**Figura 17-** (a) Superfície de resposta e (b) curvas de níveis relacionando concentração do tampão (CT) e concentração do eluente (CE). O valor da concentração do ligante foi fixado em 0,150 (m/v %).

A fim de verificar a presença de pontos críticos na superfície de resposta (Figura 17), o critério de Lagrange foi aplicado, que é baseado no cálculo do determinante de Hessian. Para uma função quadrática de dois fatores,  $A$  e  $B$ , e  $Y$  resposta analítica têm-se:

$$H(A,B) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 Y}{\partial A^2} & \frac{\partial^2 Y}{\partial A \partial B} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial A \partial B} & \frac{\partial^2 Y}{\partial B^2} \end{vmatrix} \quad (13)$$

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

O critério de Lagrange revelou que a superfície de resposta da Figura 17 possui pontos de máximo, uma vez que foram encontrados valores de  $H(CE, CT) > 0$  e  $(\partial^2 Abs. / \partial CE^2) < 0$  nas Equações 14 e 15:

$$H(CE, CT) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 Abs.}{\partial CE^2} & \frac{\partial^2 Abs.}{\partial CE \partial CT} \\ \frac{\partial^2 Abs.}{\partial CE \partial CT} & \frac{\partial^2 Abs.}{\partial CT^2} \end{vmatrix} = 42112,01 \quad (14)$$

$$\left( \frac{\partial^2 Abs.}{\partial CE^2} \right) = -3,24 \quad (15)$$

Os pontos de máximo indicados pelo critério de Lagrange foram encontrados resolvendo-se as equações 16 e 17 em função da CE e CT, respectivamente.

$$\frac{\partial Abs.}{\partial CE} = 0,43 - 3,24CE - 4,54CT = 0 \quad (16)$$

$$\frac{\partial Abs.}{\partial CT} = 97,37 - 13044,18CT - 4,54CE = 0 \quad (17)$$

Mediante a resolução do sistema, foram obtidos os seguintes pontos de máximo: 0,122 mol L<sup>-1</sup> para a concentração do eluente (CE) e 0,0076 mol L<sup>-1</sup> para a concentração do tampão (CT). Quando estes valores obtidos foram substituídos na Equação 12, observou-se um valor de absorvância teórico de 0,7971, superior aos dados experimentais (ver Tabela 6). Embora esta condição teórica tenha fornecido um valor de absorvância elevado, na prática observou-se instabilidade da linha base do sistema, e diminuição do sinal analítico, explicado,

provavelmente pela formação de um intenso gradiente de concentração do Arsenazo. Fenômenos desta natureza são conhecidos como efeito Schlieren, e resultam na formação de interfaces com diferentes índices de refração, que podem provocar refração ou reflexão do feixe de radiação incidente, provocando espalhamento da radiação e, conseqüentemente queda do sinal analítico (ROCHA; NOBREGA, 1996).

Como o uso de alta concentração de Arsenazo III foi inviável, optou-se por fixá-la no ponto central em 0,08 (% m/v); superfície de resposta da Figura 18, que pode ser representada pela Equação:

$$Abs. = 0,108 - 1,62(CE)^2 + 88,36(CT) - 6522,09 (CT)^2 + 1,07CE - 4,54(CE)(CT) \quad (18)$$

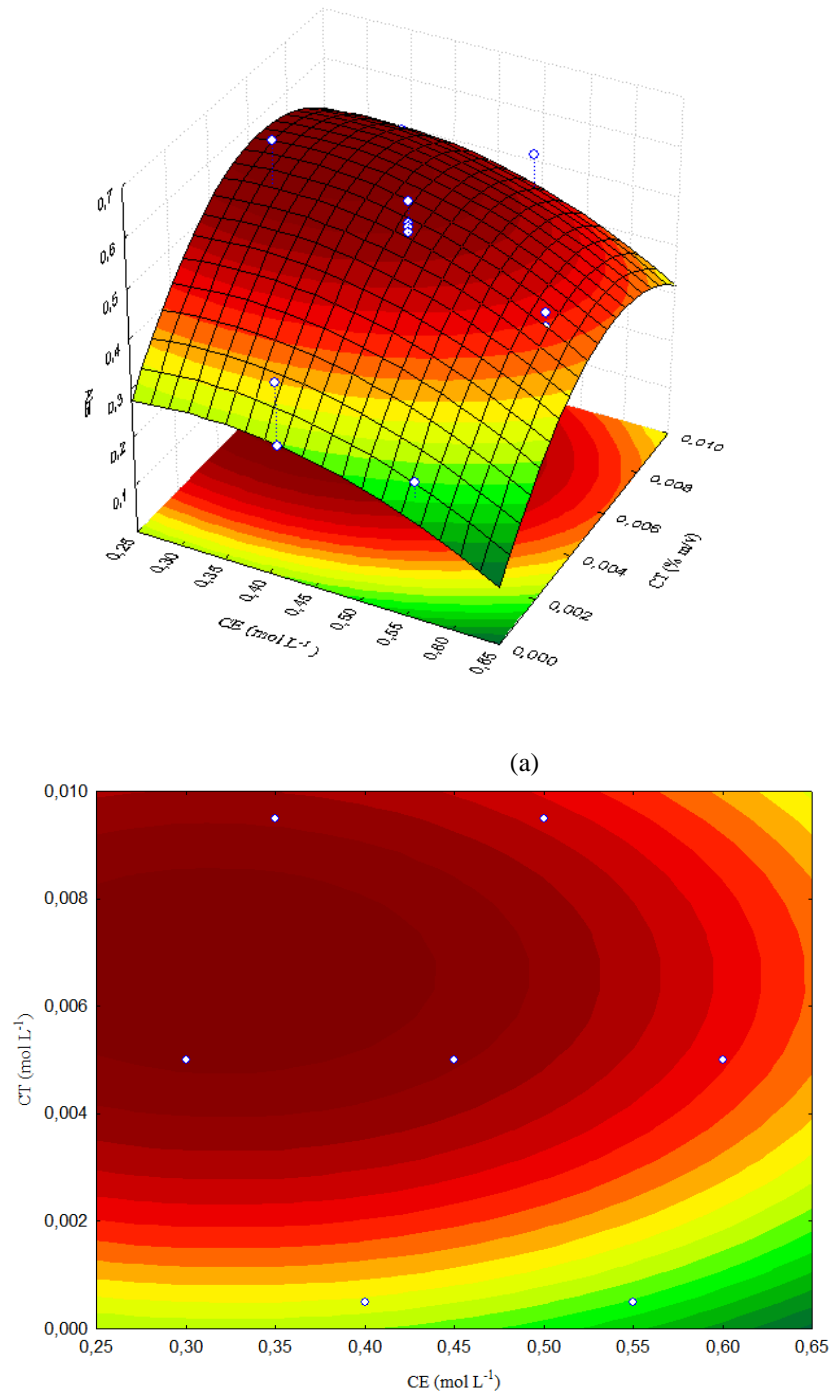
A aplicação do critério de Lagrange para esta equação mostrou que a superfície de resposta apresenta pontos de máximo, pois,  $H(CE, CT) = 42112,01$  e  $(\partial^2 Abs/\partial CE^2) = -3,24$ . Assim, os pontos de máximo foram encontrados pela resolução das Equações 19 e 20.

$$\frac{\partial Abs.}{\partial CE} = 1,07 - 3,24CE - 4,54CT = 0 \quad (19)$$

$$\frac{\partial Abs.}{\partial CT} = 88,36 - 13044,18CT - 4,54CE = 0 \quad (20)$$

Os pontos de máximo encontrados foram de 0,318 mol L<sup>-1</sup> para a concentração do eluente e 0,0068 mol L<sup>-1</sup> para a concentração do tampão. A absorvância prevista foi calculada substituindo os valores de ótimo encontrados na Equação 18; o valor encontrado (0,5742) corrobora com os dados experimentais.



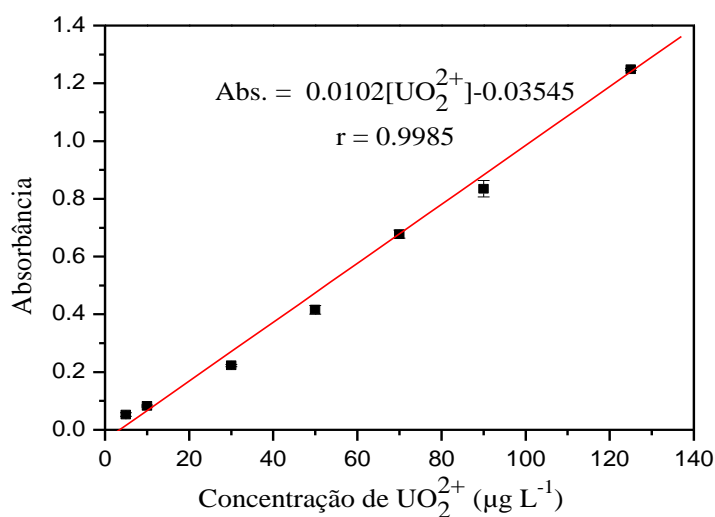


**Figura 18-**(a) Superfície de resposta e (b) curvas de níveis relacionando concentração do tampão (CT) e concentração do eluente (CE). O valor da concentração do ligante foi fixado em 0,08 (% m/v).

### 5.3 Parâmetros de eficiência do sistema de pré-concentração em fluxo para determinação de urânio

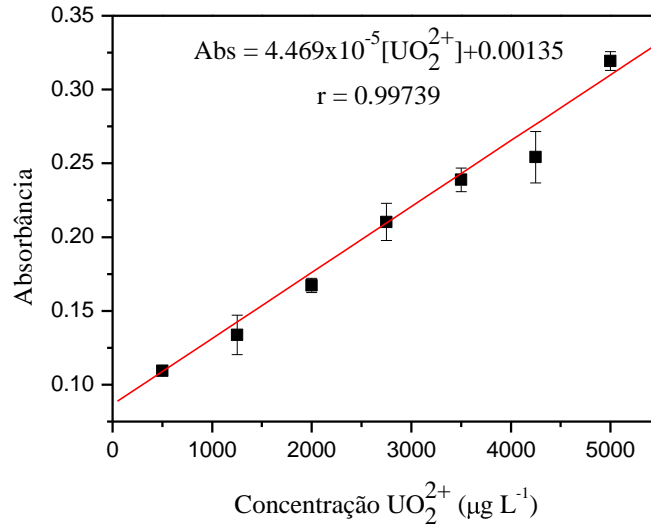
Para descrição do desempenho analítico do método de extração de urânio em NTC, as seguintes figuras de mérito foram investigadas: faixa linear da curva analítica, limites de detecção e quantificação. O desempenho do sistema de pré-concentração foi avaliado com base no fator de pré-concentração (FPC), eficiência de concentração (EC), índice de consumo (IC) e frequência de amostragem (FA) (BEZERRA, 2003).

A equação da curva analítica com pré-concentração das soluções de urânio de 5 a 150  $\mu\text{g L}^{-1}$  para 4 min e 18 s de pré-concentração de amostragem foi  $[\text{Abs} = 0,0102[\text{UO}_2^{2+}] - 0,03545]$  com  $r: 0,9985$  (Figura 19).



**Figura 19**-Curva analítica construída com a etapa de pré-concentração de urânio.

A curva analítica sem o uso de pré-concentração foi  $[\text{Abs} = 4,469 \times 10^{-5}[\text{UO}_2^{2+}] + 0,00135]$  com  $r: 0,9979$  (Figura 20), utilizando padrões de 500 a 5000  $\mu\text{g L}^{-1}$ .



**Figura 20**-Curva analítica construída sem etapa de pré-concentração de urânio.

De posse das curvas analíticas construídas com e sem etapa de pré-concentração foi possível avaliar o desempenho do método proposto através dos parâmetros mencionados.

(a) Fator de pré-concentração (FCP): É o fator mais utilizado para a avaliação de sistemas de pré-concentração e pode ser calculado dividindo-se os coeficientes angulares das curvas com e sem pré-concentração

$$FCP = \frac{b_p}{b_s} \quad (21)$$

$b_p$  = coeficiente angular da curva analítica com pré – concentração

$b_s$  = coeficiente angular da curva analítica sem pré – concentração

Assim, considerando os coeficientes angulares das curvas com e sem pré-concentração como sendo 0,0102 e  $4,469 \times 10^{-5}$ , respectivamente, obtém-se um FCP de 228 vezes.

(b) Frequência analítica (FA): expressa o número de amostras analisadas por minuto. Sabe-se que o tempo gasto para uma leitura é 4 min e 18 s. Assim, em uma hora são efetuadas aproximadamente 15 determinações de urânio.

(c) Eficiência de concentração (EC): Este parâmetro é muito importante em sistemas de pré-concentração, pois um sistema pode apresentar um alto fator de pré-concentração, no entanto exige longos períodos de pré-concentração e elevados volumes de amostra. A eficiência de concentração define o fator de pré-concentração alcançado por um sistema de pré-concentração durante um minuto. Desta forma, como o FPC obtido foi de 228 vezes em um tempo de pré-concentração de 4 min e 18 s, o EC obtido é de aproximadamente  $57 \text{ min}^{-1}$ .

(d) Índice de Consumo (IC): pode ser definido como o volume da amostra, em mililitros, consumido para obter uma unidade do FPC, e pode ser expresso pela Equação:

$$IC = \frac{V_a}{FPC} \quad (22)$$

$V_a$  = volume de amostra consumida para encontrar um valor de FE.

Este fator (IC) foi calculado tendo-se por base o volume de amostra (30 mL) que passa pela coluna e o FPC já determinado. Aplicando-se a equação 22 encontra-se o valor de 0,13 mL para o IC.

Usando as condições otimizadas para o procedimento de pré-concentração em fase sólida de urânio em NTC foi possível calcular os limites de detecção e quantificação para o método proposto. Por definição, o limite de detecção é a menor quantidade de um analito que um método pode detectar, porém, sem precisão e exatidão adequadas. Também, pode ser definido como sendo a menor quantidade detectável estatisticamente diferente do branco. O limite de quantificação expressa a real quantidade do analito na amostra com precisão e exatidão. Matematicamente, segundo a IUPAC (*International Union Pure and Applied Chemistry*) (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987), o LD é obtido a partir da seguinte relação:

$$LD = \frac{3 \times std}{m} \quad (23)$$

onde, *std* é o desvio padrão absoluto de dez leituras do branco e *m* é o coeficiente angular da equação da curva analítica. O LQ, por sua vez, é calculado multiplicando o *std* por 10. Assim sendo, os valores obtidos de LD e LQ para o urânio foram, respectivamente, 0,21 e 0,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

A precisão ( $n=10$ ) avaliada em termos de repetibilidade foi de 3,27 e 2,56% (desvio padrão relativo) analisando soluções padrão de 10 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

Considerando os parâmetros de eficiência do sistema de pré-concentração em fluxo para determinação de urânio, nota-se pela análise da Tabela 10 que o método apresenta vantagens em relação a outros métodos de pré-concentração de urânio publicados na literatura.

TABELA 10

Comparação de diferentes métodos de pré-concentração em fase sólida para determinação de urânio.

Técnica	Adsorvente	Agente quelante	Agente complexante	Modalidade de Pré-concentração	Eluente	FPC	IC (mL)	EC (min. <sup>-1</sup> )	LD (µg L <sup>-1</sup> )	Ref.
Espectrofotométrica	Sílica C <sub>18</sub>	Piroxicam	Arsenazo III	Off-line	HCl	1,67	30,12	2	0,40	(SADEGHI; OHAMMADZADEH; YAMINI, 2003)
Espectrofotométrica	Carbano ativado	DAB	Arsenazo III	Off-line	HCl	100	1	100	5,0	(STARVIN; PRASADA RAO, 2006)
Espectrofotométrica	Duolite C-225	-	PAR	On-line	HCl	85	1,88	35,42	0,27	(GRUDPANA; LAIWRANGRATHA SOOKSAMITIB, 1995)
Espectrofotométrica	Sílica gel	Muxerida	Arsenazo III	Off-line	HCl	400	2,5	4,00	1,00	(SADEGHI; SHEIKHZADEH, 2009)
Espectrofotométrica	UTEVA. Spec <sup>TM</sup>	-	PAR	On-line	HCl	1,2	2,5	1,20	2,00	(GRUDPAN; JAKMUNEE; SOOKSAMITI, 1998)
ICP-MS	Muromac A-1	-	-	On-line	HNO <sub>3</sub>	3,33	2,1	1,67	0,001	(HIRATA et al., 2001)
Espectrofotométrica	Amberlite XAD-4	Ácido succínico	Arsenazo III	Off-line	HCl	20	5	0,60	5	(METILDA et al., 2004)
ICP OES	Sílica	Aldeído salicílico	-	bacht	HNO <sub>3</sub>	100	1	-	0,5	(JAMALI et al., 2006)
Espectrofotométrica	Resina polimérica clorometilada	8 hidroxiquinolina	Arsenazo III	Off-line	Solução de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	1	25	-	(PRAVEEN et al., 2005)
Espectrofotométrica	Amberlite XAD-4	o-vanillinsemicarbazona	Arsenazo III	Off-line	HNO <sub>3</sub>	120	8,33	0,21	100	(JAIN et al., 2001)
Espectrofotométrica	Resina Merrifield clorometilada	Calix[4] areno o-Vanillin semicarbazona	-	Off-line	HCl	143	0,70	3,60	6,14	(JAIN et al., 2006)
ICP OES	Sílica (MCM-41)	fural	-	bacht	HNO <sub>3</sub>	100	1.0	-	0,3	(YOUSEFI et al., 2009)
Espectrofotométrica	NTCPM		Arsenazo III	on-line	HCl	228	0,13	57	0,21	Este trabalho

FPC = fator de pré-concentração; IC = Índice de consumo; EC = Eficiência de concentração; LD = Limite de detecção; Ref = Referência; PAR = 4-(2-Piridilazo) Resorcinol; DAB = diaril azo bisfenol; NTCPM = nanotubo de carbono de parede múltipla..

#### 5.4 Estudo de interferentes

Quando se desenvolve um novo método analítico faz-se necessário avaliar o comportamento de possíveis interferentes no sistema. Como a modificação dos nanotubos de carbono com ácido nítrico concentrado promove a formação de grupos carboxílicos na superfície do material, cujo mecanismo adsorptivo é governado por troca iônica é de extrema importância avaliar o comportamento de adsorção dos íons urânica em presença de metais possivelmente interferentes. Desta forma, foram preparadas soluções binárias contendo o concomitante e o íon urânica na concentração de  $80 \mu\text{g L}^{-1}$ . A influência de cada concomitante na adsorção dos íons urânica foi verificada após comparação do sinal analítico de soluções contendo apenas o analito em questão com aquelas contendo o concomitante. Os íons de estudo foram:  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Estes cátions foram avaliados na seguinte proporção (analito/interferente), 1/1; 1/10; 1/100 (m/m). Adotou-se como interferência na determinação dos íons urânica um percentual de recuperação do sinal analítico menor que 90% ou maior que 110%. Na Tabela 11, estão reunidos os percentuais de recuperação do sinal analítico do íons urânica em presença de cada concomitante.

TABELA 11

Resultados de recuperação do sinal analítico de urânio quando preconcentrado na presença de concomitantes.

Íons metálicos	Proporção íons urânio:íons metálicos (m/m)	Recuperação (%)
Ni <sup>2+</sup>	1:1	100,8
	1:10	98,1
	1:100	103,7
Cu <sup>2+</sup>	1:1	102,0
	1:10	91,7
	1:100	93,5
Fe <sup>3+</sup>	1:1	90,0
	1:10	95,2
	1:100	123,0
Pb <sup>2+</sup>	1:1	103,3
	1:10	140,4
	1:100	182,8
Cd <sup>2+</sup>	1:1	100,3
	1:10	95,2
	1:100	96,1
Mn <sup>2+</sup>	1:1	100,2
	1:10	96,5
	1:100	87,7
Zn <sup>2+</sup>	1:1	100,8
	1:10	41,5
	1:100	81,0
Co <sup>2+</sup>	1:1	104,4
	1:10	108,5
	1:100	85,4
Cr <sup>3+</sup>	1:1	103,4
	1:10	106,2
	1:100	91,7
Th <sup>4+</sup>	1:1	92,0
	1:10	96,8
	1:100	143,4

De acordo com a Tabela 11 os metais que apresentaram interferência negativa foram: Co<sup>2+</sup>(1/100), Zn<sup>2+</sup>(1/10, 1/100) e Mn<sup>2+</sup>(1/100). Khan e colaboradores (2006) em um estudo para determinação espectrofotométrica de U (VI) em meio perclórico relatam que Co<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup> reduzem a absorvância do complexo U-Arsenazo. De fato, estes cátions quando presentes no meio reacional podem reagir com Arsenazo III, sendo o complexo formado absorvido total ou parcialmente em um comprimento de onda diferente do U-Arsenazo. Com a formação do complexo Metal/Ligante a quantidade de Arsenazo III disponível para reagir com o U (VI) diminui e, conseqüentemente o sinal analítico. Uma maneira de eliminar a



interferência destes cátions seria aumentar a quantidade de Arsenazo III no meio o que possibilitaria a leitura do complexo U-Arsenazo.

Quanto aos íons  $Zn^{2+}$  acredita-se que a interferência negativa verificada possa estar relacionada com a concorrência deste cátion com o analito pelos sítios ativos dos nanotubos de carbono diminuindo desta forma a absorbância, uma vez que este o zinco somente reage com Arsenazo III em meio alcalino (ROHWER; RHEEDER; HOSTEN, 1997). Para eliminar a interferência do zinco na absorção do complexo Ferreira e colaboradores (2006) sugerem o uso do agente mascarante ácido trans-1,2 ciclo-hexanodiamino tetra-acético (*trans-1,2-cyclohexanediaminetetraacetic acid*, CDTA).

Interferências positivas foram observadas para os cátions  $Fe^{3+}$ (1/100),  $Pb^{2+}$ (1/10, 1/100),  $Th^{4+}$ (1/100). Este tipo de interferência ocorre tanto na fase sólida como na reação com Arsenazo III, justificando desta forma o aumento do sinal analítico. Íons  $Fe^{3+}$  em pH 3,75 se encontram em sua forma livre não hidrolizada podendo ligar aos sítios do material e, ao ser eluído reagem com Arsenazo III aumentando o sinal analítico; este dado corrobora com resultados encontrados na literatura (KHAN; WARWICK;EVANS, 2006). Para contornar a interferência dos íons  $Fe^{3+}$  Onishi & Sekine (1972) descrevem o uso de ácido ascórbico, o qual reduz os íons Fe (III) a Fe (II), eliminando desta forma a sua interferência na absorbância do complexo U-Asenazo.

Em relação ao  $Pb^{2+}$  sabe-se que este é adsorvido pelos nanotubos de carbono em meio ácido (TARLEY et al., 2006) e, que formam complexos com Arsenazo III cujo máximo de absorção é de 655 nm (ROWATT; WILLIAMS, 1989); com a finalidade de eliminar a interferência deste cátion no meio reacional a adição de CDTA é satisfatória, uma vez que mascara o chumbo (FERREIRA, BEZERRA, FERREIRA, 2006).

Finalmente, em relação aos íons  $Th^{4+}$  a literatura reporta que este é adsorvido pelos nanotubos em meio ácido, pH em torno de 2,5, (CHEN et al., 2007) e que reage com Arsenazo III na faixa de absorção de 614-662 (ROHWER; RHEEDER; HOSTEN, 1997). Como solução para eliminar a interferência do tório na reação U-Arsenazo Hirano e colaboradores (2003) relatam o uso do agente mascarante ácido etilenodiamino tetra-acético (*Ethylenediamine tetraacetic acid*, EDTA).

É importante ressaltar que, apesar da interferência a quantidade destes concomitantes presentes em água natural é bem inferior aos limites toleráveis. Portanto, como será apresentado, o método foi aplicado com exatidão e precisão satisfatórias em amostras de água natural, bem como água de mar simulada.

## 5.5 Exatidão do método e aplicação em amostras

O teste de exatidão do método foi estudado paralelamente à análise das amostras. A exatidão do método foi comprovada por meio de testes de adição e recuperação com emprego de amostras de água de diferentes composições. Amostras de água de mina e água do mar simulada foram enriquecidas com quantidades conhecidas de urânio, a saber  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ , com posterior ajuste do pH com solução tampão  $0,0068 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de sódio. A composição da água de mar simulada foi baseada na literatura (ZOUAGH et al, 2000), sendo  $27,9 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl;  $1,4 \text{ g L}^{-1}$  de KCl;  $2,8 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{MgCl}_2$ ;  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  de NaBr; e  $2,0 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{MgSO}_4$ . As amostras de água de mina foram coletadas em frascos de polietileno seguido da adição de 3 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado para cada 100 mL de amostra coletada e estocada em freezer. Antes de serem submetidas ao sistema de pré-concentração, as amostras de água de mina foram filtradas em membranas de acetato de celulose  $0,45 \mu\text{m}$  sob vácuo e o pH ajustado com tampão acetato de sódio/ácido acético. Como pode ser constatado na Tabela 12, a exatidão do método é assegurada para todas as amostras de água analisadas com base nos percentuais de recuperação (96,70 a 103,65). É importante salientar que apesar das amostras analisadas não apresentarem níveis detectáveis de íons uranila, o método pode ser perfeitamente utilizado visando o monitoramento em amostras de água natural. Dados da literatura apontam que os teores naturalmente encontrados de urânio estão em torno de  $3,4 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$  (ARMID et al., 2008) para água do mar, e na faixa de  $0,1-10 \mu\text{g L}^{-1}$  para águas naturais (SADEGHI; MOHAMMADZADEH; YAMINI, 2003).

TABELA 12

Resultados do teste de exatidão para a determinação de urânio em amostras de água.

Amostras	Concentração de urânio adicionada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Concentração de urânio encontrada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação (%)
Água de mina <sup>1</sup>	0	<LD	-
	20	$19,34 \pm 0,21$	96,70
Água de mina <sup>2</sup>	0	<LD	-
	20	$18,97 \pm 0,34$	94,85
Água de mina <sup>3</sup>	0	<LD	-
	20	$20,73 \pm 0,10$	103,65
Água de Mar (simulada)	0	<LD	-
	20	$19,86 \pm 0,21$	99,29

amostras enriquecidas com  $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . Os resultados são expressos como média  $\pm$  desvio padrão. (n=3), LD = Limite de detecção.

<sup>1</sup>água de mina do parque da cidade de Alfenas

<sup>2</sup>água de mina do parque da cidade de Campestre

<sup>3</sup>água de mina do campus da UNIFAL em Alfenas

## 6 CONCLUSÃO

O presente trabalho de dissertação relatou o emprego dos nanotubos de carbono de parede múltipla como extratores em fase sólida de íons urânila em sistemas de pré-concentração “on-line”. Devido às excelentes propriedades químicas e físicas dos NTCPM, como elevada área superficial e baixo coeficiente de expansão, quando submetidos a altas vazões, o método desenvolvido proporcionou um meio adequado e rápido para determinação de U (VI) em amostras de água em níveis baixos. O alto fator de pré-concentração (228), o baixo índice de consumo (0,13 mL), a alta eficiência de concentração ( $57 \text{ min}^{-1}$ ) e, o baixo limite de detecção ( $0,21 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foram parâmetros que garantiram o bom desempenho do método em relação aos demais publicados na literatura. Tais características fazem do método uma alternativa confiável para o monitoramento de U (VI) em amostras de água, em conformidade com os limites exigidos pelo CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, BRASIL, 2005) e a Organização Mundial da Saúde.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, M. N.; HOMODA, A. M.; MOSTAFA, G. A. E. First derivative spectrophotometric determination of uranium (VI) and vanadium (V) in natural and saline waters and some synthetic matrices using par and cetylpyridinium chloride. **Analytica Chimica Acta**, v. 436, p. 223-231, 2001.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for uranium**. Atlanta: [s.n], 1999.

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

ANKE, M. et al. Uranium transfer in the food chain from soil to plant, animal and man. **Chemie der Erde Geoghemistry**, v. 69, p. 75-90, 2009.

ANTONIOU, S.; TSIALI, A.; PASHALIDIS, I. Alpha radiometry of uranium in surface and groundwaters by liquid scintillation counting after separation of the radionuclide by cation exchange. **Radiation Measurements**, v. 43, p. 1294-1298, 2008.

ARMID, A. et al. Determination of uranium in pore water from coastal sediment by standard addition ICP-MS analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 275, p. 233-237, 2008.

AZIZ, M.; BEHEIR, S. G.; SHAKIR, K. Spectrophotometric determination of uranium in natural waters after preconcentration on TBP-plasticized dibenzoylmethane-loaded polyurethane foams. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 172, p. 319-327, 1993.

BARBOSA, A. F. et al. Solid-phase extraction system for Pb (II) ions enrichment based on multiwall carbon nanotubes coupled on-line to flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 71, p. 1515-1519, 2007.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 3 ed. Campinas: UNICAMP, 2007.

BARROS, E. B. et al. Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. **Physical Reports**, v. 431, p. 261-302, 2006.

BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; DE HEER, W. A. carbon nanotubes--the route toward applications. **Science**, v. 297, p. 787-792, 2002.

BELLONI, F. et al. Can carbon nanotubes play a role in the field of nuclear waste management ? **Environmental Science & Technology**, v. 43, p 1250-1255, 2009.

BERNSTEIN, E. R. **Atomic and molecular clusters**. New York: Elsevier Science, 1990.

BETHUNE, D. S. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, p. 605-607, 1993.

BEZERRA, M. A. **Aplicação de matriz de Doehlert na otimização de um sistema de pré-concentração em linha para determinação de cobre usando Espectrometria de absorção atômica com chama**. 2003. 95f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2003.

BLEISE, A.; DANESI, P. R. BURKAT, W. Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): a general overview. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 64, p. 93-112, 2003.

BOSQUE-SENDRA, J. M. et al. Optimization of analytical methods by using Doehlert's design. **Analytical Proceeding Including Analytical Communications**, v. 32, p. 375, 1995.

BURGUERA. J. L, **Flow injection atomic spectroscopy**. New York: Marcel Dekker, 1989.

BURKART, W.; DANESI, P. R.; HENDRY, J. H. Properties, use and health effects of depleted uranium. **International Congress Series**, v. 1276, p. 133-136, 2005.

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

CARSON, M. C. Ion-pair solid-phase extraction. **Journal Chromatography A**, v. 885, p. 343-350, 2000.

CARVALHO, J, C. M. **O urânio nas artes do vidro**. Lisboa: Universidade de Lisboa, 2001.

CHAVES, R. C.; QUEIROZ, M. E. C. Stir-bar sorptive extraction for drugs analysis in biological fluids. **Química Nova**, v. 31, p. 1814-1819, 2008.

CHE, G. et al. Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method. **Chemical Material**, v. 10, p. 260-267, 1998.

CHEN, et al. Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of Th(IV) on oxidized multi-wall carbon nanotubes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 302, p. 449-454, 2007.

CHIANG, I. W. et al. Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 1157-1161, 2001.

CRAFT, E. et al. Depleted and natural uranium: chemistry and toxicological effects. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B**, v. 7, p. 297-317, 2004.

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

DAI, L.; HE, P.; LI, S. Functionalized surfaces based on polymers and carbon nanotubes for some biomedical and optoelectronic applications. **Nanotechnology**, v. 14, p. 1081-1097, 2003.

DAY, L.; MAU, A. W. H. Controlled synthesis and modification of carbon nanotubes and C-60: carbon nanostructures for advanced polymeric composite materials. **Advanced Material**, v. 13, p. 899-913, 2001.

DO SANTOS, W. N. L.; SANTOS, C. M. C.; FERREIRA, S. L. C. Application of three-variables Doehlert matrix for optimization of an on-line pre-concentration system for zinc determination in natural water samples by flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 75, p. 211-221, 2003.

DOEHLERT; D. H. Uniform shell designs. **Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics)**, v. 19, p. 231-239, 1970.

DOJOZAN, D.; POURNAGHIAZAR, M. H. TOUTOUNCHIASR, J. Preconcentration of trace uranium from seawater with solid phase extraction followed by differential pulse polarographic determination in chloroform auate. **Talanta**, v. 46, p. 123-128, 1998.

EL-SHEIKH, A H.; SWEILEH, J, A.; AL-DEGS, Y, S. Effect of dimensions of multi-walled carbon nanotubes on its enrichment efficiency of metal ions from environmental waters. **Analytica Chimica Acta**. v. 604, p. 119 – 126, 2007.

FACCHIN, I.; PASQUINI, C. Extração líquido-líquido em sistemas de fluxo. **Química nova**, v. 21, p. 1-9, 1998.

FERREIRA, H. S.; BEZERRA, M. A.; FERREIRA, S. L. C. A pre-concentration procedure using cloud point extraction for the determination of uranium in natural water. **Microchimica Acta**, v. 154, p. 163-167, 2006.

FERREIRA, S. L. C. et al. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry—review. **Talanta**, v. 63, p. 1061-1067, 2004.

FISENNE, I. M. et al. The daily intake of,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$ , and  $^{226}\text{Ra}$ . **Health Physics**, v. 53, p. 357–363, 1987.

FISENNE, I. M.; PERRY, P.M.; HARLEY, N. H. Uranium in humans. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 24, p. 127–131, 1988.

FONT, G. et al. Solid-phase extraction in multi-residue pesticide analysis of water. **Journal Chromatography A**, v. 642, p. 135-161, 1993.

GARCÍA-CAMPAÑA, A. M. et al. Sequential response surface methodology for multi-optimization in analytical chemistry with three-variable Doehlert designs. **Analytica Chimica Acta**, v. 348, p. 237-246, 1997.

GILMAN, A. P. et al. Uranyl nitrate: 28-day and 91-day toxicity studies in the Sprague-Dawley Rat. **Toxicological Sciences**, v. 41, p. 117-128, 1998.

GOLTZ, D. M. et al. Vaporization and atomization of uranium in a graphite tube electrothermal vaporizer: a mechanistic study using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry, **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 50, p. 803-814, 1995.

GREY, C. A. Uranium: from ore to concentrate. **Nuclear Engineering**, v. 34, p. 3–9, 1993.

GRUDPAN, K.; JAKMUNEE, J.; SOOKSAMITI, P. Spectrophotometric determination of uranium by flow injection analysis using U/TEVA.Spec<sup>TM</sup> chromatographic resin. **Journal of radioanalytical and nuclear chemistry**, v. 229, p. 179-181, 1998.



GRUDPANA, K.; LAIWRAUNGRATHA, S.; SOOKSAMITIB, P. Flow injection spectrophotometric determination of uranium with in-valve ion-exchange column preconcentration and separation. **Analyst**, v. 120, p. 2107-2110, 1995.

GURELI, L.; APAK, R. Recovery of uranium from ammonium uranyl carbonate (AUC) effluents by combined ion exchange and membrane separation. **Separation Science and Technology**, v. 39, p. 1857-1869, 2004.

GUSHIKEM, Y. Alguns fatores que influenciam a adsorção de uma espécie química pela sílica organofuncionalizada. **Química Nova**, v. 14, p. 175-178, 1991.

HAMADA, N.; SAWADA, S. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, v. 68, p. 1579-1581, 1992.

HARRIS, P. J. F. **Carbon nanotubes and related structures**. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.

HERBST, M. H.; MACEDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, p. 986-992, 2004.

HIRANO, Y.; OGAWA, Y.; OGUMA, K. Simultaneous spectrophotometric determination of uranium and thorium by flow injection analysis using selective masking. **Analytical Sciences**, v. 19, p. 303-307, 2003.

HIRATA, S. et al, Determination of trace metals in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 438, p. 205-214, 2001.

HOSTEN, E.; ROHWER, E. H. Complexation reactions of uranyl with arsenazo III. **Analytica Chimica Acta**, v. 355, p. 95-100, 1997.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p.56-58, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, p. 603-605, 1993.

INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL. **Reservas Mundiais**. Disponível em: [http://www.inb.gov.br/inb/WebForms/Interna2.aspx?secao\\_id=48](http://www.inb.gov.br/inb/WebForms/Interna2.aspx?secao_id=48). Acesso em: 28 fev. 2010.

INGLE JUNIOR., J. D. **Spectrochemical Analysis**. 3.ed. New jersey: E.P.H, 1998.

JAIN, V. K. et al. Pre-concentration, separation and trace determination of lanthanum (III), cerium (III), thorium (IV) and uranium (VI) on polymer supported o-vanillinsemicarbazone. **Analytica Chimica Acta**, v. 429, p. 237-346, 2001.

JAIN, V. K. et al. Simultaneous preconcentration of uranium (VI) and thorium (IV) from aqueous solutions using a chelating calyx[4]arene anchored chloromethylated polystyrene solid phase. **Talanta**, v. 70, p. 257-266, 2006.

JAMALI, M. R. et al, Synthesis of salicylaldehyde-modified mesoporous silica and its application as a new sorbent for separation, preconcentration and determination of uranium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 579, p. 68-73, 2006.

KHAN, M. H.; WARWICK, P.; EVANS, N. Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid. **Chemosphere**, v. 63, p. 1165-1169, 2006.

KILIAN, K.; PIRZYNSKA, K. Application of 5, 10, 15, 20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphine for cadmium preconcentration in flow-injection system. **Analytical Sciences**, v. 18, p. 571-574, 2002.

KIMURA, T.; KOBAYASHI, Y. Coprecipitation of uranium and thorium with barium sulfate. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 91, p. 59-65, 1985.

KURODA, R. et al. Simultaneous determination of uranium and thorium with arsenazo III by second-derivative spectrophotometry. **Talanta**, v. 37, p. 619-624, 1990.

LEGGETT, R. W., HARRISON, J. D. Fractional absorption of ingested uranium in humans. **Health Physics**, v. 68, p. 484-498, 1995.

LI, W. Z. et al. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. **Science**, v. 274, p. 1701-1703, 1996.

LI, Y. H. et al. Lead adsorption on carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 357, p. 263-266, 2002.

LI, Y. H. et al. Competitive adsorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 41, p. 2789-2792, 2003.

LIANG, P. et al. Multiwalled carbon nanotubes a solid-phase extraction adsorbent for the preconcentration of trace metal ions and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, p. 1489-1492, 2004.

LISKA, I. Fifty years of solid-phase extraction in water analysis-historical development and overview. **Journal Chromatography A**, v. 885, p. 3-16, 2000.

LU, C.; CHIU, H. Adsorption of zinc (II) from water with purified carbon nanotubes. **Engineering Science**, v. 61, p. 1138-1145, 2006.

LU, C.; LIU, C. Removal of nickel (II) from aqueous solution by carbon nanotubes **Journal Chemical Technology and Biotechnology**, v. 81, p. 1932-1940, 2006.

MAHMOUD, M. E. Silica gel-immobilized eriochromeblack-T as a potential solid phase extractor for zinc (II) and magnesium (II) from calcium (II). **Talanta**, v. 45, p. 309-315, 1997.

MALTEZ, H. F. **Desenvolvimento de metodologias analíticas baseadas em sistemas de pré-concentração empregando extração em fase sólida e microextração com gota única para determinação de metais-traço em amostras aquosas ambientais**. 2007. 114f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MASSART, D. L. et al. **Handbook of chemometrics and qualimetrics, Part A**. Amsterdam: Elsevier, 2003.

McDIARMID, M.A. et al. The utility of spot collection for urinary uranium determinations in depleted uranium exposed Gulf War veterans. **Health Physics**, v. 77, p. 261-264, 1999.

MERKOÇI, A. Carbon nanotubes in analytical sciences review. **Microchimica Acta**, v. 152, p. 157-174, 2006.

METILDA, P. et al. Amberlite XAD-4 functionalized with succinic acid for the solid phase extractive preconcentration and separation of uranium (VI). **Talanta**, v. 65, p. 192-200, 2004.

MIRANDA, et al. Sistemas interfaceados de análise por injeção em fluxo e eletroforese capilar (FIA-CE): Desafios, aplicações e perspectivas. **Química Nova**, v. 25, p. 412-419, 2002.

MORRIS, K. J., KHANNA, P.; BATCHELOR, A. L. Long-term clearance of inhaled  $UO_2$  particles from the pulmonary region of the rat. **Health Physics**, v. 58, p. 477-485, 1990.

NAMIÉSNIK, J. Trends in environmental analytics and monitoring. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 30, p. 221-269, 2000.

NECHAR, M. et al. The application of Doehlert designs in the optimization of experimental variables in solid phase spectrophotometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 316, p. 185-193, 1995.

NUCCETLLI, C.; GRANDOLFO, M.; RISICA, S. Depleted uranium: possible health effects and experimental issues. **Microchemical Journal**, v. 79, p. 331-335, 2005.

ONISHI, H.; SEKINE, K. Spectrophotometric determination of zirconium, uranium, thorium and rare earths with arsenazo III after extractions with thenoyltrifluoroacetone and tri-n-octylamine. **Talanta**, v. 19, 473-478, 1972.

PAKALNS, P. The effect of surfactants, cations and complexing agents on the spectrophotometric determination of microgram amounts of uranium in waters. **Microchimica Acta**, v. 73, p. 339-344, 1980.

PEREIRA FILHO, E. Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens. **Analytica**, n. 6, p. 38-50, 2003.

POOLE, C. F.; GUNATILLEKA, A. D.; SETHURAMAN, R. Contributions of theory to method development in solid-phase extraction. **Journal Chromatography A**, v. 885, p. 17-39, 2000.

POPPI, R. J. **Construção de um espectrofotômetro com transformada de Hadamard e sua aplicação na Análise por Injeção em fluxo**. 1993. Tese (Doutorado) – UNICAMP, Campinas, 1993.

PRASADA RAO, T.; METILDA, P.; GLADIS, M. Review Preconcentration techniques for uranium(VI) and thorium(IV) prior to analytical determination—an overview. **Talanta**, v. 68, p. 1047-1064, 2006.

PRAVEEN, R. S. et al. Solid phase extractive preconcentration of uranium (VI) using quinoline-8-ol anchored chloromethylated polymeric resin beads. **Talanta**, v. 67, p. 960-967, 2005.

PURNACHADRA RAO, G.; LU, C.; SU, F. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 58, p. 224-231, 2007.

PYRZYNSKA, K.; TROJANOWICZ, M. Functionalized cellulose sorbents for preconcentration of trace metals in environmental analysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 29, p. 313-321, 1999.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v. 24, p. 68-76, 2000.

REIS, B. F. Análise química por injeção em fluxo: vinte anos de desenvolvimento. **Química Nova**, v. 19, p. 51-58, 1996.

ROCHA, F. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-vis. **Química Nova**, v. 27, p. 807-812, 2004.

ROCHA, F. R.; NÓBREGA, J. A. Efeito Schlieren em sistemas de análise por injeção em fluxo. **Química Nova**, v. 19, p. 636-640, 1996.

ROHWER, H.; RHEEDER, N.; HOSTEN, E. Interactions of uranium and thorium with in an aqueous medium. **Analytica Chimica Acta**, v. 341, p. 263-268, 1997.

ROWATT, E.; WILLIAMS, R. J. P. The interaction of cations with the dye arsenazo III. **Biochemical Journal**, v. 259, p. 295-298, 1989.

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

RUZICKA, V. Vein uranium deposits. **Ore geology reviews**, v. 8, p. 247-276, 1993.

SADEGHI, S.; MOHAMMADZADEH, D.; YAMINI, Y. Solid-phase extraction–spectrophotometric determination of uranium(VI) in natural waters. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v. 375, p. 698-702, 2003.

SADEGHI, S.; SHEIKHZADEH, E. Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 861-868, 2009.

SAEED, M. M.; AHMAD, R. Adsorption modeling and thermodynamic characteristics of uranium (VI) ions onto 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) supported polyurethane foam. **Radiochimica Acta**, v. 93, p. 333-339, 2005.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Physical properties of carbon nanotubes**. London: Imperial College Press, 1998.

SANCHES, M. P. Fundamentos de radioproteção. História da radioatividade. **APO-NP-027: Programa específico de treinamento**, 2002. Apostila.

SAVVIN, S. B Analytical application of arsenazo III-II: Determination of thorium, uranium, protactinium, neptunium, hafnium and scandium. **Talanta**, v. 11, p. 1-6, 1964.

SINGH, S. et al. Uranium analysis of geological samples, waters and plants from Kulu Area, Himachal Pradesh, India. **Radiation Measurements**, v. 34, p. 427-431, 2001.

SCHIERZ, A.; ZANKER, H. Aqueous suspensions of carbon nanotubes: Surface oxidation, colloidal stability and uranium sorption. **Environmental Pollution**, v. 157, p. 1088-1094, 2009.

SEGRÉ, E. The discovery of Nuclear Fission. **Physics Today**, v. 42, p. 38-43, 1989.

SHARIATI, S.; YAMINI, Y.; ZANJANIM, M. K. Simultaneous preconcentration and determination of U(VI), Th(IV), Zr(IV) and Hf(IV) ions in aqueous samples using micelle-mediated extraction coupled to inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, p. 583-590, 2008.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, p. 1695-1703, 2007.

SPENCER, H., OSIS, D., ISABEL, M. Measured intake and excretion patterns of naturally occurring  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ , and calcium in humans. **Radiation Research**, v.124, p. 90-95, 1990.

STARVIN, A. M.; PRASADA RAO, T. Solid phase extractive preconcentration of uranium(VI) onto diarylazobisphenol modified activated carbon. **Talanta**, v. 63, p. 225-232, 2006.

TAKAHASHI, Y.; IGARASHI, S. Homogeneous liquid-liquid extraction of uranium(VI) from acetate aqueous solution. **Analytica chimica Acta**, v. 387, p. 71-75, 1999.

TANGEN, A.; LUND, W. A multivariate study of the acid effect and the selection of internal standards for inductively couple plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, v. 54, p. 1831-1838, 1999.

TARLEY, C. R. T. et al. Highly improved sensitivity of TS-FF-AAS for Cd (II) determination at  $\text{ng L}^{-1}$  levels using a simple flow injection minicolumn preconcentration system with multiwall carbon nanotubes. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, p. 1305-1313, 2006.

TEIXEIRA, L. S. G. et al. Spectrophotometric Determination of uranium using 2-(2-Thiazolylazo)-p-cresol (TAC) in the presence of surfactants. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, p. 519-522, 1999.

TEOFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais. **Química Nova**, v. 29, p. 338-350, 2006.

TUZEN, M.; SAYGI, K. O.; SOYLAK, M. Solid phase extraction of heavy metal in environmental samples on multiwalled carbon nanotubos. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 632-639, 2008.

TROJANOWICZ, M. Analytical applications of carbon nanotubes: a review. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, p. 480-489, 2006.

UEDA, K.; KOSHINO, Y.; YAMAMOTO, Y. Preconcentration of uranium in seawater with heterocyclic azo dyes supported on silica gel. **Analytical Letters**, v. 18, p. 2345-2359, 1985.

VALCARCEL, M.; CASTRO, M. D. **Análisis or inyección em flujo**. Cordoba: Implenta San Pablo, 1984.

VALE, M. G. R. et al. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v.77, p. 131-140, 2004.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines to Drinking Water Quality, Health Criteria and Other Supporting, 2004**. Disponível em:  
[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3rev/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/)>. Acesso em: 18 nov. 2009.

YOUSEFI, S. R. et al. Simultaneous extraction and preconcentration of uranium and thorium in aqueous samples by new modified mesoporous silica prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination. **Talanta**, v. 80, p.212-217, 2009.

ZAMORA, L. M. et al. Chronic ingestion of uranium in drinking water: a study of kidney bioeffects in humans. **Society of toxicology**, v. 43, p. 68-77, 1998.

ZAVODSKA, L, et al.Environmental chemistry of uranium. **ENV-081221-A**: Manuscrito.

ZHAO, X. et al. Preparation of high-grade carbon nanotubes by hydrogen arc discharge. **Carbon**, v. 35, p. 775-781, 1997.

ZOUGAGH, M. et al. Application of Doehlert matrix and factorial designs in the optimization of experimental variables associated with the on-line preconcentration and determination of zinc by flow injection inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 15, p. 1589-1594, 2000.



APÊNDICE A – ARTIGO SUBMETIDO AO JORNAL INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ANALYTICAL CHEMISTRY