

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**PREPARAÇÃO DE SÍLICA ORGANOFUNCIONALIZADA À BASE DE ZIRCÔNIA E
ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E
PESTICIDAS ORGANOCLORADOS**

ANA MARIA GELLER

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de Mestre em Química

Maio de 2003

*Em memória de meu pai
Arturo e à minha mãe Marlene
pelos exemplos de vida e amor.*

“Se as coisas são inatingíveis, ora! Não é motivo para não querê-las. Que triste seriam os caminhos se não for a presença distante das estrelas.”

Mário Quintana

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. João Henrique, por me aceitar como aluna, pela confiança no trabalho, grande paciência e por todos os ensinamentos.

À Profa. Tânia Pizzolato, pela oportunidade de trabalho, ensinamentos e amizade.

À Profa. Maria do Carmo pela ajuda na “cromatografia”, participação na banca e amizade.

As Professoras Martha Bohrer Adaime e Ione Maluf Baibich pela disponibilidade e valiosas contribuições no exame de qualificação e na banca da dissertação.

À Profa. Fernanda Stedile pelas análises de RBS e disponibilidade para ensinamentos teóricos desta técnica.

Aos colegas dos laboratórios: D-110 e E-206 pelo estímulo, ajuda e amizade.

A Marisa Adams pelos momentos de desabafo, descontração, estudo e ajuda compartilhados.

A Carla Schuck e Patrícia Schossler pela amizade e todos os momentos vividos na UFRGS.

Aos colegas do laboratório K-106 pela ajuda e acolhida, em especial a Daniela Bianchini pela capacidade de compartilhar conhecimento.

Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química pela amigável convivência.

À Capes pela bolsa de mestrado, apoio fundamental para a realização deste trabalho.

Aos meus tios Louvane e Ivan pelo grande incentivo e acolhida desde os primeiros anos de Porto Alegre.

Aos meus irmãos Martim, Maria Irene e Amadeo por acreditarem em mim, pelas palavras de estímulo e apoio incondicional.

À minha mãe pela paciência e pelas palavras de incentivo e estímulo nas horas em que tudo parecia tão difícil e quase impossível.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	III
ÍNDICE DE TABELAS.....	VII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	VIII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT.....	X
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	1
1.1 -Pré-concentração/extração em sólidos adsorventes.....	1
1.1.1 O processo de sorção.....	1
1.1.2 O procedimento de pré-concentração/extração.....	3
1.2 – Sílica.....	5
1.2.1 A superfície da sílica.....	5
1.2.2 A organofuncionalização da sílica.....	8
1.2.2.1 Método <i>Grafting</i>	9
1.2.2.2 Método Sol-Gel.....	10
1.3 - Óxido de Zircônio.....	12
1.4 - Importância do monitoramento ambiental.....	13
1.4.1 - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).....	13
1.4.2 - Pesticidas organoclorados.....	17
1.5 – Objetivos.....	22
2. MATERIAS E MÉTODOS.....	23
2.1 – Solventes, reagentes e padrões.....	23
2.2 – Limpeza da vidraria.....	24
2.2.1 – No laboratório da preparação das sílicas organofuncionalizadas.....	24
2.2.2 – No laboratório dos estudos de adsorção.....	24
2.3 – Preparação das sílicas organofuncionalizadas.....	25
2.3.1 - <i>Grafting</i> dos zirconocenos.....	25
2.3.1.1 – <i>Endcapping</i> da sílica preparada por <i>grafting</i> dos zirconocenos	26
2.3.2 – Síntese da sílica híbrida.....	26
2.3.2.1 – Sílica híbrida sem centro metálico.....	26
2.3.2.2 – Sílica híbrida com centro metálico.....	27

2.4 - Caracterização das sílicas organofuncionalizadas.....	27
2.4.1 - Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	27
2.4.2 - Reflectância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier..	27
2.5 – Preparação das soluções estoque.....	28
2.5.1 – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).....	28
2.5.2 – Pesticidas organoclorados.....	28
2.6 – Preparação da solução do padrão interno (PI) para os pesticidas organoclorados.....	29
2.7 – Avaliação da capacidade de adsorção dos sólidos adsorventes.....	29
2.7.1 – Estudos de adsorção.....	29
2.7.2 – Estudo do “volume de quebra”.....	31
2.7.3 – Estudo da lixiviação do pesticida heptacloro epóxido.....	32
2.8 – Análise cromatográfica.....	34
2.8.1 – Cromatografia à gás com detetor seletivo de massas (GC/MSD) para os HPA.....	34
2.8.2 – Cromatografia à gás com detetor de captura de elétrons (GC/ECD) para os pesticidas organoclorados.....	34
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
3.1 – Natureza das sílicas organofuncionalizadas.....	36
3.2 – Caracterização das sílicas organofuncionalizadas.....	37
3.2.1 – Resultados da análise por RBS.....	37
3.2.2 – Resultados da análise por DRIFTS.....	42
3.3 – Resultados da análise cromatográfica dos estudos de adsorção.....	46
3.3.1 – Cromatografia à gás com detetor seletivo de massas para os HPAs.....	46
3.3.2 – Cromatografia à gás com detetor de captura de elétrons para os pesticidas organoclorados.....	51
3.3.2.1 – Efeito da substituição no anel ciclopentadienila.....	57
3.3.2.2 – Efeito <i>endcapping</i>	58
3.3.2.3 - Efeito da metalação nos sólidos preparados por sol-gel.....	60
3.3.2.4 - Efeito do átomo de zircônio nos adsorventes.....	61
3.3.2.5 - Efeito do pH.....	64

3.3.2.6 – Resultados do estudo do “volume de quebra”.....	68
3.3.2.7 – Resultados do estudo de lixiviação do heptacloro epóxido.....	70
4. CONCLUSÕES.....	73
5. BIBLIOGRAFIA.....	74
6. ANEXO.....	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema dos mecanismos de retenção: adsorção e partição.....	2
Figura 2: Representação das 4 fases do procedimento da pré-concentração/extração.	4
Figura 3: Tipos de grupos silanóis presentes na superfície da sílica.....	5
Figura 4: Desidratação da superfície da sílica, com formação de ponte siloxano.....	6
Figura 5: Desidratação da superfície da sílica em sítios geminais.....	6
Figura 6: Número de grupos OH de sílica-géis em função da temperatura e dos reagentes empregados.....	8
Figura 7: Reação de <i>grafting</i> do composto $[ZrCl_2(nBuCp)_2]$ com grupos silanóis isolados sobre o suporte.....	9
Figura 8: Reações químicas do processo sol-gel para alcoóxidos.....	10
Figura 9: Reação de preparação de sílica funcionalizada contendo ligantes indenil na superfície e seu respectivo derivado de Zr.....	11
Figura 10: Substituintes organosilanos usados na organofuncionalização da sílica.....	12

Figura 11: Estrutura dos 16 HPAs de controle prioritário no meio ambiente [54, 57].....	15
Figura 12: Estruturas dos pesticidas organoclorados estudados [57, 63].....	19
Figura 13: Esquema do sistema utilizado na síntese e lavagem/filtração dos adsorventes.....	29
Figura 14: Procedimento de lavagem do sólido adsorvente e pré-concentração/extração dos compostos estudados.....	31
Figura 15: Procedimento de condicionamento, pré-concentração, lixiviação e extração do pesticida heptacloro epóxido.....	33
Figura 16: Proposta de estrutura e notação para as sílicas organofuncionalizadas envolvidas nesse estudo [71] (a) preparados por <i>grafting</i> . (b) preparados por sol-gel....	36
Figura 17: Esquema do princípio de detecção do RBS.....	37
Figura 18: Representação da relação número atômico e energia na análise por RBS, onde M = massa atômica, E = energia, K = coeficiente de difusão elástica [74].....	38
Figura 19: Espectro de RBS de uma amostra <i>n</i> BuCp com indicação da localização do degrau do Si.....	39
Figura 20: Espectro de RBS de uma amostra <i>n</i> BuCp com indicação da localização do degrau do Zr.....	40
Figura 21: Tipos de reflectância no grão [75].....	43
Figura 22: Esquema do princípio da medida da técnica DRIFTS [75].....	43
Figura 23: Espectro por DRIFTS do adsorvente <i>n</i> BuCp antes do estudo de adsorção (0,2 % Zr/SiO ₂).....	44

Figura 24: Representação do impedimento estérico de moléculas já imobilizadas ao acesso dos grupos silanóis na superfície da sílica.....	45
Figura 25: Esquema do sistema quadrupolo utilizado na separação de íons no equipamento utilizado [78].....	46
Figura 26: Cromatograma da solução padrão dos 16 HPAs prioritários em hexano de concentração $60 \mu\text{g L}^{-1}$, para cada composto. Identificação numérica de acordo com a Tabela 9.....	47
Figura 27: Cromatogramas: (A) primeiro eluído – hexano; (B) segundo eluído – diclorometano; (C) eluato (extração líquido-líquido) – hexano de uma amostra percolada no adsorvente <i>n</i> BuCp. Identificação numérica dos 16 HPAs segundo a Tabela 9.....	49
Figura 28: Esquema do detector de captura de elétrons. (Adaptado da referência 53).....	52
Figura 29: Avaliação da influência do controle do pH no procedimento de pré-concentração/extração dos compostos organoclorados, em três diferentes adsorventes <i>n</i> BuCp, S1 e LC-18.....	53
Figura 30: Cromatograma obtido por GC/ECD da solução padrão dos pesticidas e do PI (aldrin) na concentração de 1 mg L^{-1} , em acetona.....	54
Figura 31: Cromatogramas típicos da análise do eluído em acetona de amostras aquosas previamente acidificadas a pH = 2,0. (A) <i>n</i> BuCp e (B) S1.....	55
Figura 32: Cromatogramas típicos da análise do eluato em hexano de amostras aquosas previamente acidificadas a pH = 2,0. (A) <i>n</i> BuCp e (B) S1.....	56
Figura 33: Avaliação da recuperação dos pesticidas organoclorados, nos sólidos obtidos por <i>grafting</i> , com relação ao substituinte no anel Cp: <i>n</i> Bu, <i>i</i> Bu, Me e	

comparação com o adsorvente comercial LC-18.....	57
Figura 34: Avaliação do efeito <i>endcapping</i> na adsorção dos pesticidas nos adsorventes tipo <i>grafting</i> com ligante <i>nBuCp</i> e comparação com o adsorvente comercial LC-18.....	58
Figura 35: Avaliação da recuperação dos pesticidas organoclorados no eluato dos adsorventes <i>nBuCp</i> , <i>nBuCp</i> com <i>endcapping</i> e comparação com o eluato do adsorvente comercial LC-18.....	59
Figura 36: Avaliação do efeito da metalação nos sólidos preparados por sol-gel: S1 e C1. Comparação com o adsorvente comercial LC-18.....	60
Figura 37: Avaliação do efeito do átomo de zircônio nos adsorventes: <i>nBuCp</i> , C1, mistura manual e óxido de zircônio na recuperação dos pesticidas. Comparação com o adsorvente comercial LC-18.....	62
Figura 38: Avaliação da recuperação dos pesticidas organoclorados no eluato dos adsorventes: C1, <i>nBuCp</i> , óxido de zircônio e mistura manual. Comparação com o eluato do adsorvente comercial LC-18.....	63
Figura 39: Avaliação da influência do pH no procedimento de pré-concentração/extração das amostras nos adsorventes: <i>nBuCp</i> , <i>nBuCp endcapping</i> , S1, mistura manual e óxido de zircônio. Comparação com o adsorvente comercial LC-18.....	65
Figura 40: Gráficos de “volume de quebra” para o adsorvente <i>nBuCp</i> do eluído e eluato da amostra percolada em pH = 5,0.....	71
Figura 41: Massa de heptacloro epóxido fixada no adsorvente segundo os resultados obtidos da análise do eluato em função da massa inicial.....	71
Figura 42: Massa do heptacloro epóxido lixiviada do adsorvente em função da massa	

inicial.....

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas e atividade carcinogênica dos 16 HPAs prioritários para o monitoramento ambiental.....	16
Tabela 2: Propriedades físico-químicas, LD-50 e classificação dos pesticidas organoclorados estudados [57, 60].....	20
Tabela 3: Poluentes monitorados pela Portaria 36/90 e seus valores máximos permitidos [66].....	21
Tabela 4: Misturas dos solventes orgânicos em proporção (V/V) utilizadas para a extração dos HPAs.....	30
Tabela 5: Condições cromatográficas para a análise dos HPAs.....	34
Tabela 6: Condições cromatográficas para a análise dos pesticidas organoclorados....	35
Tabela 7: Percentual do teor de zircônio sobre a sílica (Zr/SiO_2) antes e após a utilização nos estudos de adsorção.....	41
Tabela 8: Bandas de estiramento C-H atribuídas aos ligantes <i>n</i> Bu sobre o zircônio encontradas nesse trabalho.....	44
Tabela 9: Fragmento quantificador (<i>m/z</i>), tempo de retenção nas condições de análise e os coeficientes de correlação das curvas analíticas nas condições de análise por GC/MSD.....	48
Tabela 10: Avaliação do efeito do solvente na extração dos pesticidas organoclorados nos adsorventes: LC-18, <i>n</i> BuCp e S1.....	52
Tabela 11: Recuperação de pesticidas organoclorados em fases comerciais C18.....	64

Tabela 12: Ordem decrescente de recuperação com relação ao sólido adsorvente..... 67

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

td	velocidade média do tempo de dessorção
Cs	concentração molar do analito no adsorvente
Dm	razão de distribuição das massas
u	velocidade linear do eluente
C _s u	transferência de massa da amostra para o filme e do filme para o eluente
q	constante
df	espessura do filme líquido
D _s	coeficiente de difusão do analito no filme líquido imobilizado no adsorvente
C8	sílica modificada com cadeia linear de 8 carbonos - octasilano
C18	sílica modificada com cadeia linear de 18 carbonos - octadecilsilano
PTFE	politetrafluoretileno
CP-MAS-NMR	<i>Cross Polarization, Magic Angle Spin Nuclear Magnetic Resonance</i> (Ressonância Magnética Nuclear de Spin de Ângulo Mágico com Polarização Cruzada)
TEOS	tetraetoxiortossilicato
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)
HPAs	hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
CNNPA	Comissão Nacional de Normas e Padrões de Alimentos
LD50	dose que mata 50 % dos animais de um dado grupo para um determinado produto testado
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
RBS	<i>Rutherford Backscattering spectrometry</i> (Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford)
DRIFTS	Diffuse reflectance infrared Fourier Transform Spectroscopy (Reflectância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier)

PI	padrão interno
V/V	proporção em volume
THF	tetrahidrofurano
Ac. etila	acetato de etila
DCM	diclorometano
DMF	dimetilformamida
ACN	acetonitrila
LC-18	adsorvente comercial - Supelco, sílica modificada com octadecilsilano
GC/MSD	cromatografia à gás com detector seletivo de massas
GC/ECD	cromatografia à gás com detector de captura de elétrons
Cp	sílica organofuncionalizada por <i>grafting</i> , com ligante $[ZrCl_2(Cp)_2]$
<i>n</i> BuCp	sílica organofuncionalizada por <i>grafting</i> com ligante $[ZrCl_2(nBuCp)_2]$
<i>i</i> BuCp	sílica organofuncionalizada por <i>grafting</i> com ligante $[ZrCl_2(iBuCp)_2]$
MeCp	sílica organofuncionalizada por <i>grafting</i> com ligante $[ZrCl_2(MeCp)_2]$
S1	sílica organofuncionalizada pelo método sol-gel com grupos indenil
C1	sílica organofuncionalizada pelo método sol-gel, S1 reagida com $ZrCl_4 \cdot 2THF$.
DBS	detector de barreira de superfície
UV-vis	ultra violeta no visível
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i> (Infravermelho com Transformada de Fourier)
DRS	<i>Diffuse reflectance spectroscopy</i> (Espectroscopia de Reflectância Difusa)
m/z	razão massa carga
tr	tempo de retenção
SPE	<i>Solid-phase Extraction</i> (Extração em Fase Sólida)
SPME	<i>Solid-phase Microextraction</i> (Microextração em Fase Sólida)
PDMS	polidimetilsiloxano

RESUMO

O trabalho realizado conjuga informações de preparação e caracterização de materiais à base de sílica, com avaliação de possível aplicação potencial na área de química analítica ambiental.

As sílicas organofuncionalizadas foram preparadas segundo 2 métodos: *grafting* e sol-gel. Os 4 sólidos obtidos por *grafting* diferem essencialmente na natureza da esfera de coordenação em torno do centro metálico (átomo de zircônio), enquanto que os 2 sólidos obtidos pelo processo sol-gel são sólidos híbridos, contendo ligantes indenil, grupos silanóis e etóxidos na superfície, diferindo entre si pela presença de centro metálico.

Os teores de metal, determinados por RBS, nas sílicas organofuncionalizadas ficaram em torno de 0,3 % para os sólidos preparados por *grafting* e 4,5 %, no caso, do sólido preparado por sol-gel. A análise por DRIFTS confirmou a presença dos ligantes orgânicos e, ainda, grupos silanóis residuais nos adsorventes preparados por *grafting*.

A capacidade de adsorção das sílicas organofuncionalizadas foi avaliada frente a duas famílias de compostos: HPAs e pesticidas organoclorados. A identificação e quantificação dos HPAs foi conduzida através de cromatografia gasosa com detector seletivo de massas. Os resultados da capacidade de adsorção para os 16 HPAs prioritários não foram quantitativamente considerados satisfatórios, em parte devido à dificuldade de solubilidade em água. A determinação quantitativa da eficiência dos adsorventes sólidos, na pré-concentração/extração dos pesticidas organoclorados, foi realizada através da cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons. Os resultados de recuperação, para os compostos organoclorados: heptacloro epóxido, dieldrin e endrin foram considerados satisfatórios e em concordância com valores encontrados com o adsorvente comercial LC-18. O lindano apresentou boa recuperação especificadamente nos adsorventes preparados por sol-gel. De uma forma geral, os resultados indicam a possibilidade de utilização futura dos adsorventes sólidos preparados em protocolos de pré-concentração/extração de organoclorados a nível de traços.

ABSTRACT

The present study combines synthesis and characterization of silica-based materials, which were evaluated in environmental analytical chemistry.

Chemically-modified silicas were prepared by 2 methods: grafting and sol-gel. The 4 solids prepared by grafting varied essentially the coordination sphere around the metal center (Zr), while those prepared by the sol-gel method were hybrid silicas, bearing indenyl ligands, silanol and ethoxyde groups on the surface, differing by the presence of metal center (Zr).

Zirconium contents, determined by RBS, in the chemically-modified silicas were *ca.* 0.3 wt.-% Zr/SiO₂ in the solids prepared by grafting, while 4.5 wt.-% Zr/SiO₂ in the case of the phase prepared by the sol-gel method. DRIFTS analysis confirmed the presence of organic ligands and residual silanol groups in the case of solids prepared by grafting.

Adsorption capacities of the chemically-modified silicas were evaluated in two families of compounds, namely PAHs and organochloride pesticides. The identification and quantification of PAHs were performed by gas chromatography coupled to mass spectroscopy detector. The results of adsorption capacities for the 16 studied PAHs were not satisfactory, partially due to their low water solubility. Quantitative determination of the capability of the synthesized solids in organochloride pesticides pre-concentration/extraction was evaluated by gas chromatography coupled to electron capture detector. The results observed for heptachlor epoxide, dieldrin and endrin were considered satisfactory and in accordance with contents observed with commercial LC-18 phase. Lindane presented good recuperation results specifically in the case of sol-gel phase. Generally these results indicate future potentiality of the present solid phase in the development of pre-concentration/adsorption protocols of organochloride analytes in trace levels.

1 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 – Pré-concentração/extração em sólidos adsorventes

A análise envolvendo a identificação e quantificação de compostos orgânicos no ambiente apresenta algumas dificuldades inerentes, que devem ser consideradas: a complexidade da matriz, o grande número de compostos que podem ser detectados em uma simples amostra, bem como a baixa concentração destes. Esses fatores têm fomentado o desenvolvimento de novas técnicas e procedimentos analíticos [1]. Aliado a isso, novas legislações, cada vez mais rigorosas, exigem protocolos analíticos mais sensíveis e confiáveis.

A pré-concentração/extração fazendo uso de sólidos adsorventes foi desenvolvida na década de 70, como um meio alternativo aos métodos tradicionais analíticos: extração em Soxhlet e extração líquido-líquido. A pré-concentração/extração com o sólido adsorvente caracteriza-se por ser uma técnica rápida, de fácil aplicação, com menor consumo de solvente, de ampla aplicabilidade, atualmente sendo utilizada nos métodos padrões de análise ambiental [2-6].

1.1.1 – O processo de sorção

O processo no qual uma substância está associada aos sólidos adsorventes é geralmente denominado de sorção. Este processo de transferência de massa envolve interações do tipo van der Waals, dipolo-dipolo, pontes de Hidrogênio e ligações iônicas entre as moléculas gasosas ou moléculas dissolvidas nos sólidos adsorventes [7]. A seleção do melhor adsorvente a ser utilizado em um processo de pré-concentração/extração depende do conhecimento prévio do mecanismo de interação entre o adsorvente e o analito. A retenção processa-se por fenômenos distintos: adsorção e/ou partição [8-10] representados na Figura 1.

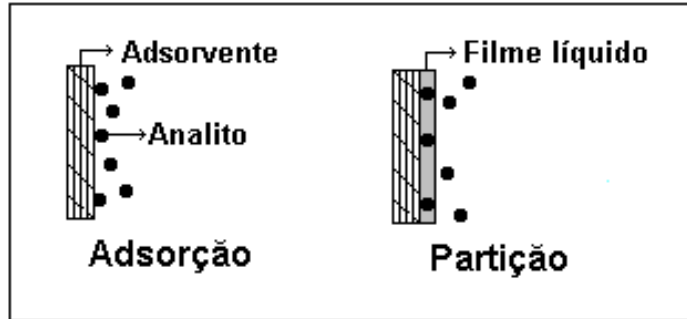


Figura 1: Esquema dos mecanismos de retenção: adsorção e partição. (Adaptado da referência 9).

Na adsorção, os analitos interagem com a superfície do sólido dotado com alto poder adsorvente. Trata-se de um fenômeno seletivo intersuperfícies. A natureza das forças de atração envolvidas pode ser do tipo adsorção química (quimissorção) ou adsorção física (fisissorção). A taxa de transferência de massa é controlada pela velocidade média do tempo de dessorção (t_d), como representado na equação (1):

$$C_s = \frac{2 t_d D_m u}{(1 + D_m)^2} \quad (1)$$

onde C_s = concentração molar do analito no adsorvente; D_m = razão de distribuição das massas; u = velocidade linear do eluente.

A partição é um fenômeno que se baseia na solubilidade do composto entre duas fases. Um equilíbrio termodinâmico é estabelecido rapidamente de maneira que, a uma temperatura constante, as concentrações da substância dentro de cada uma das fases permaneçam constantes. A dessorção é baseada no coeficiente de partição entre o filme líquido imobilizado no adsorvente (suporte) e o eluente. A taxa de transferência de massa é controlada pela velocidade de difusão do analito para o filme líquido no qual a dessorção pode ocorrer, como mostrado na equação (2):

$$C_s u = \frac{q D_m d_f^2 u}{(1 + D_m)^2 D_s} \quad (2)$$

onde C_{su} = transferência de massa da amostra para o filme e do filme para o eluente; q = constante, dependente da dispersão do filme líquido; d_f = espessura do filme líquido; D_s = coeficiente de difusão do analito no filme líquido imobilizado no adsorvente.

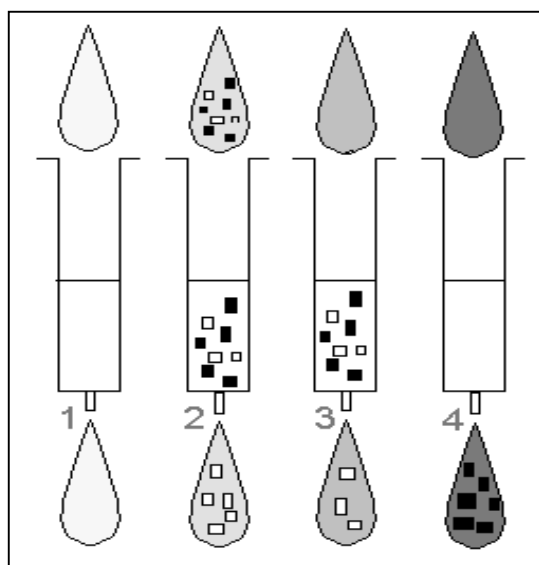
A taxa de transferência de massa dos analitos extraídos de uma fase para a outra é dependente, em ambos os processos de adsorção e partição, de uma grande área interfacial entre as partículas e a amostra [10].

1.1.2 – O procedimento de pré-concentração/extração

O procedimento de pré-concentração/extração consiste na percolação da amostra através do sólido adsorvente. Normalmente, os adsorventes são montados em seringas de plástico ou vidro com membranas filtrantes de ambos os lados, sendo este conjunto denominado, geralmente, de coluna de extração ou cartucho. O volume e a dimensão do cartucho, a quantidade dos adsorventes e o volume dos solventes empregados no processo dependem da quantidade da amostra, da sua natureza, da natureza e da capacidade do adsorvente e dos compostos a serem analisados, denominados de analitos [5].

A eluição dos analitos do adsorvente é feita mediante a passagem de um solvente orgânico apropriado que redissolve os analitos. Usualmente, o volume de solvente necessário para a completa eluição dos analitos é muito menor do que o volume original de amostra. A concentração dos analitos é deste modo realizada. O solvente utilizado nesta etapa deve também possuir compatibilidade com a técnica analítica final pela qual a amostra será analisada.

O condicionamento do cartucho visa preparar o adsorvente para interagir com os analitos. É recomendado de forma especial nos adsorventes à base de sílica organofuncionalizada, onde as cadeias orgânicas possam vir a estar entrelaçadas e colapsadas. O solvente de condicionamento serve, portanto, para ordenar a cadeia hidrocarbonada, como, por exemplo, em fases funcionalizadas com cadeias de 8 carbonos (C8) ou 18 carbonos (C18), aumentando a superfície disponível para a interação com o analito. Além disto, o condicionamento deve manter o adsorvente úmido durante e após esta etapa, evitando-se assim a formação de canais preferenciais que conduziriam ao insucesso da extração [5,11]. Na Figura 2 tem-se o esquema das várias etapas de uma pré-concentração/extração em sólidos adsorventes.



- 1- Preparação e condicionamento do cartucho;
- 2- Pré-concentração/extração dos analitos (percolação da amostra);
- 3- Lavagem do cartucho e do adsorvente, eliminação das interferências (opcional);
- 4- Eluição dos analitos do adsorvente, (obtenção do extrato final);

Figura 2: Representação das 4 fases do procedimento da pré-concentração/extração em sólidos adsorventes [11].

Além do empacotamento dos adsorventes em colunas, existe a possibilidade de trabalho com discos. Nesse caso, o adsorvente sólido é depositado sobre a superfície de um disco de politetrafluoretileno (PTFE) ou um disco de fibra de vidro, com diâmetro variável de 4,6; 47 ou 93 mm. O curto caminho da amostra e o pequeno tamanho de partículas (diâmetro compreendido entre 8 – 40 μm) permitem uma eficiente pré-concentração/extração dos analitos com um fluxo relativamente alto de percolação da amostra através do adsorvente sólido, quando comparado com o sistema de cartucho. Assim, os discos podem ser usados para reduzir o tempo de análise quando o volume de amostra requerido é alto [12].

Os sólidos adsorventes normalmente utilizados nos processos de pré-concentração/extração, são materiais à base de sílica, especialmente sílica funcionalizada com grupos octadecilsilano (C18). Contudo, uma grande variedade de resinas porosas poliméricas do tipo Amberlite XAD [13] (originadas da reação de copolimerização do estireno e divinilbenzeno), carvão ativado e carbono grafitizado constituem outras classes de sólidos adsorventes [3, 5, 6]. Alguns sólidos inorgânicos, como a alumina (ácida, básica ou neutra) e florisil (sílica-gel com magnésio) são também utilizados [5].

Assim, tendo presente a necessidade de fases sólidas quimicamente resistentes, de grande área superficial, de fácil manipulação, baixo custo e, principalmente seletivas, as sílicas

organofuncionalizadas com zirconoceno e o óxido de zircônio são apresentados como propostas de sólidos adsorventes para o desenvolvimento de protocolos de pré-concentração/extração.

1.2 – Sílica

Segundo o método de preparação, e por conseqüência, de acordo com suas propriedades existem várias classes de sílicas amorfas [14]. Na classe das sílicas, denominadas de micropartícula, destacam-se a sílica-gel e aerogel [15] devido a sua importância comercial e suas aplicações como suporte para catalisadores e como agente seqüestrante de metais [16, 17]. As sílicas organofuncionalizadas têm apresentado grande aplicação como fase estacionária em cromatografia e como material adsorvente em processos de pré-concentração/extração [18-20].

A sílica-gel pertence ao grupo dos xerogéis e pode ser preparada por diversas rotas. A rota comumente mais empregada, envolve a precipitação de um mistura de ortosilicatos (Na_4SiO_4) e metasilicato (Na_2SiO_3) em pH inferior a 10 [21]. Sua área específica varia de 200 a $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o diâmetro médio de poros situa-se entre 2 e 7 nm [22].

A sílica do tipo aerogel é obtida a partir da pirólise de SiCl_4 em presença de vapor de água. O sólido resultante é isento de impurezas alcalinas e metálicas, possuindo uma área específica compreendida entre 100 e $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com um diâmetro de poro médio entre 2 e 5 nm. As sílicas do tipo aerogel são materiais muito estáveis frente a tratamentos térmicos elevados, mesmo em presença de água [23].

1.2.1 – A superfície da sílica

A superfície da sílica consiste em uma camada de grupos silanóis (Si-OH) com água fisicamente adsorvida. A maior parte da água desorve entre 125 e $225 \text{ }^\circ\text{C}$, sem afetar a presença dos grupos silanóis, que se apresentam sob 3 formas distintas: silanóis isolados (I), silanóis geminais (II) e silanóis vicinais (III) como apresentado na Figura 3.

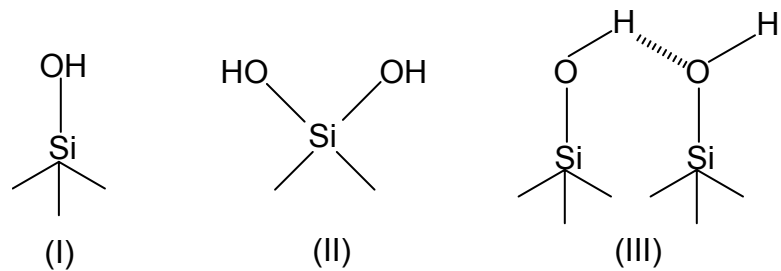


Figura 3: Tipos de grupos silanóis presentes na superfície da sílica.

Com o aumento da temperatura, os grupos silanóis são progressivamente eliminados, conduzindo à formação de pontes siloxano (IV) conforme a Figura 4.

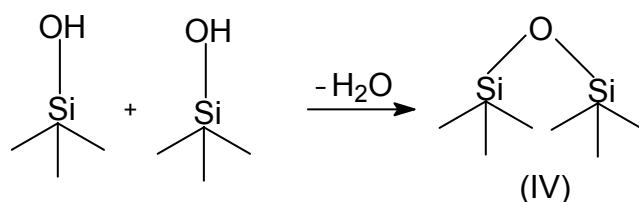


Figura 4: Desidratação da superfície da sílica, com formação de ponte siloxano.

A formação de sítios do tipo (V) apresentados na Figura 5, a partir de desidratação de grupos silanóis geminais é improvável de acontecer [24].

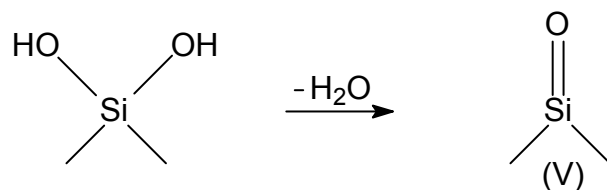


Figura 5: Desidratação da superfície da sílica em sítios do tipo geminais.

A determinação do número de grupos OH na superfície da sílica, bem como de qualquer outro óxido, permite revelar sua reatividade em uma determinada reação de superfície, pois as

interações de fixação da superfície da sílica-gel com, por exemplo, os grupos organofuncionais dependem da quantidade e da distribuição dos grupos silanóis presentes em sua superfície. A maior parte dos trabalhos desenvolvidos no sentido de determinar o número de grupos OH não se restringiu apenas em sua medida, mas tiveram também, por objetivo, sua caracterização (por exemplo: natureza ácida ou básica, posição terminal, em ponte ou associados). Vários métodos foram desenvolvidos, compreendendo uma combinação de reações químicas e técnicas físicas. No entanto, não existe um método universal de determinação da densidade de grupos OH, pois o valor medido encontra-se intrinsecamente ligado à reatividade das moléculas sondas empregadas [25].

A escolha do método é função do objetivo da dosagem e das propriedades intrínsecas do sistema a estudar. Em situações cujo único interesse reside em determinar o número total de sítios OH presentes, técnicas de análise térmica, dentre as quais a análise termogravimétrica ou a análise térmica diferencial são as mais práticas e satisfatórias [26]. Contudo, estas técnicas não permitem a distinção entre os diversos tipos de grupos OH, pois a perda de água é contínua em uma ampla faixa de temperatura. Técnicas mais recentes de ressonância magnética nuclear de estado sólido (CP-MAS-NMR)¹ permitem obter essa diferenciação [28-30].

Embora a escolha apropriada do reagente permita algumas vezes a distinção entre os diversos tipos de sítios OH, o fator estérico desempenhado pelo reagente não pode ser desconsiderado.

Morrow e McFarlan [31, 32] demonstraram que, no caso da sílica, a taxa de reação é inversamente proporcional ao volume do reagente. Além disso, as espécies quimicamente adsorvidas são capazes de impedir as reações de grupos silanóis vizinhos, por razões igualmente estéricas.

Cabe ainda comentar que em métodos de determinação de grupos OH baseados em espectroscopia molecular no infravermelho (IV), a pressão utilizada na confecção das pastilhas causa um aumento no contato entre as partículas, que se traduz por sua vez, a um número maior de sítios OH inacessíveis aos reagentes [33].

¹ CP-MAS-NMR: *cross polarization, magic angle spin nuclear magnetic resonance*. O ângulo mágico permite remover o alargamento do sinal no RMN oriundo de acoplamentos dipolares não-resolvidos e outras interações anisotrópicas, através da rotação rápida da amostra em determinado ângulo, denominado "ângulo mágico", que para spin nuclear $\frac{1}{2}$ é $54^{\circ} 44'$ em relação ao campo magnético aplicado. Isso resulta na remoção de mecanismos de alargamento de linhas, incluindo acoplamentos homo- e heteronucleares, anisotropias em deslocamento químico e anisotropias de suscetibilidade magnética.[27]

A medida torna-se mais simples em sistemas onde haja formação de gás, e onde esse seja o objeto de medida. Nesse caso, considera-se que cada grupo OH seja capaz de liberar um átomo de H, uma molécula de hidrocarboneto, de HCl ou H₂, em reação com um composto dotado de um ligante alquil, halogênio ou hidreto.

A sílica foi o suporte mais estudado ao longo do desenvolvimento de métodos de dosagem de grupos OH. O valor medido é função da metodologia, mais precisamente da reatividade das hidroxilas perante aos reagentes. A Figura 6 reúne resultados da bibliografia obtidos a partir de troca isotópica com D₂O e através de reações com MeMgI e LiMe, para uma série de sílica-géis, cujas áreas específicas variam de 39 a 410 m² g⁻¹ [34]. A dispersão dos valores é grande, sobretudo a altas temperaturas.

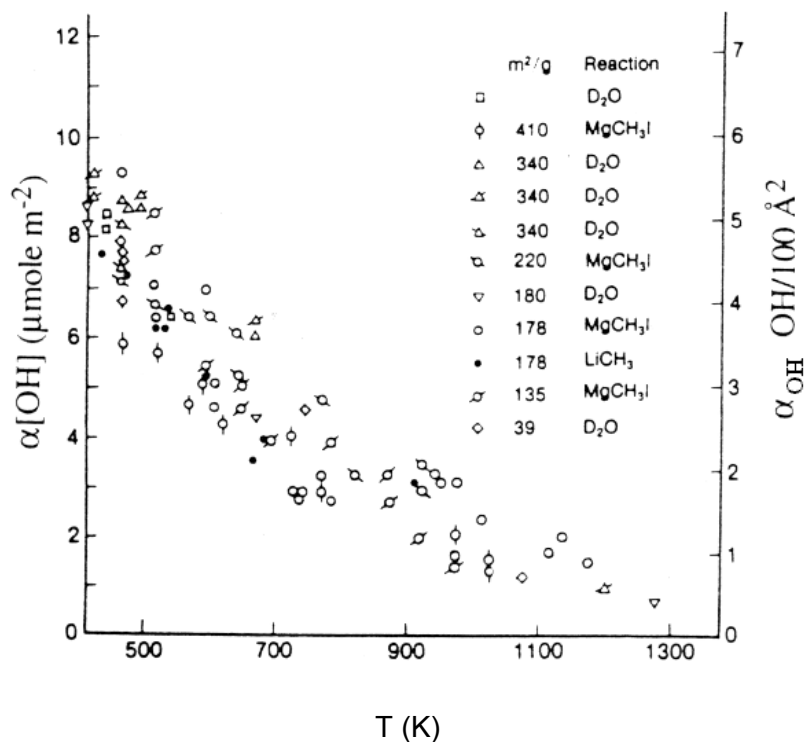


Figura 6: Número de grupos OH de sílica-géis em função da temperatura e dos reagentes empregados [34].

De acordo com a Figura acima, a densidade de grupos silanol em sílicas totalmente hidrolisadas (tratamento térmico na faixa de 100-200 °C) é da ordem de 5 OH nm⁻². Tratamentos típicos a 450 °C reduzem esse valor à cerca de 1,5 OH nm⁻².

Segundo Zhuravlev [35], o número total de grupos silanóis não é função da natureza da sílica. Grande número de amostras de sílicas amorfas (sílica-géis, aerogéis, vidros porosos), diferindo entre si pelo método de preparação, área específica e distribuição de tamanho de poros, foram analisados. Empregando o método de troca isotópica com D₂ e análise por espectroscopia de massa, um valor médio de 4,9 OH nm⁻² foi encontrado, independentemente da origem e das características estruturais.

1.2.2 – A organofuncionalização da sílica

A sílica tem sido o material preferido para a funcionalização com grupos orgânicos imobilizados sobre sua superfície, tendo em vista suas características de área superficial relativamente elevada, estabilidade térmica, além da presença de sítios de fixação (grupos silanóis) bem definidos em sua superfície [36]. Assim, o material organofuncionalizado apresenta as características físicas da sílica (suporte), enquanto os reagentes (compostos orgânicos, compostos de coordenação, organometálicos, entre outros) imobilizados sobre sua superfície são responsáveis pelas propriedades químicas [37].

Nessa reação de organofuncionalização da sílica gel, sabe-se que somente uma parte dos grupos silanóis reage, podendo sobrar uma determinada quantidade de grupos silanóis residuais. Esses grupos geralmente apresentam propriedades diferentes do grupo imobilizado, alterando assim as propriedades da sílica organofuncionalizada, podendo, sobretudo, atuar na retenção de analitos. Os grupos silanóis residuais podem ser eliminados pelo processo de *endcapping*, através da reação com moléculas pequenas, capazes de ter acesso à superfície, dentre eles o trimetilclorosilano [38].

Na literatura, encontram-se descritos vários métodos de funcionalização de suportes, dependendo da natureza do material, dos reagentes, bem como de sua aplicação final. Dentre esses métodos, cabe aqui destacar dois: o *grafting* [39] e o *método sol-gel* [40].

1.2.2.1 – Método *Grafting*

O método *grafting* consiste na imobilização de grupos orgânicos ou de compostos organometálicos através da reação entre o hidrogênio (ácido de Brønsted) dos grupos silanóis (Si-OH) da sílica, com ligantes lábeis do reagente de interesse, tais como haletos, hidretos ou alcóxidos [39]. A título de exemplificação, e considerando os reagentes empregados no

presente trabalho, a Figura 7 ilustra a reação de imobilização entre um zirconoceno e grupos silanóis (isolados) presentes na superfície da sílica.

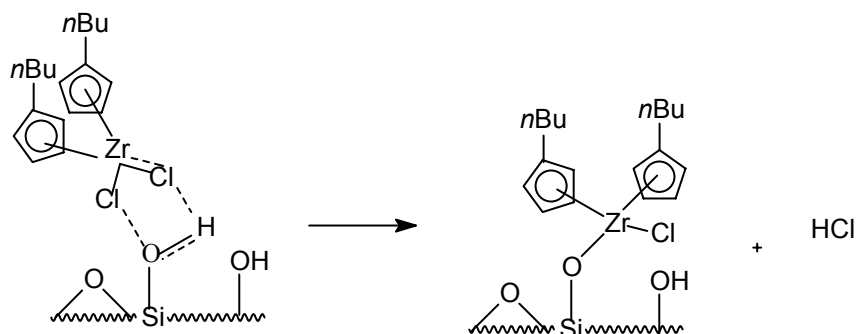


Figura 7: Reação de *grafting* do composto $[\text{ZrCl}_2(\text{nBuCp})_2]$ com grupos silanóis isolados sobre o suporte [39].

Na reação ilustrada na Figura 7, o número de moléculas imobilizadas depende do número e tipo de grupos silanóis disponíveis sobre a superfície, bem como de sua acessibilidade, que pode depender, por sua vez, do efeito estérico desempenhado pelas próprias moléculas já imobilizadas sobre a superfície.

Cabe ainda salientar que o processo de *grafting* distingue-se da *impregnação*, por possuir etapas de lavagens em seu protocolo de preparação. As etapas de lavagens visam garantir que as moléculas imobilizadas sobre a superfície do suporte encontrem-se efetivamente ligadas quimicamente à superfície, e não simplesmente depositadas. No processo de impregnação, geralmente a solução com o reagente é simplesmente colocada em contato com o suporte, e o solvente removido por vácuo, de forma que todo o conteúdo de composto reagente, inicialmente adicionado, encontra-se no produto final. Esse processo mais rápido que o *grafting* (pela ausência das etapas sucessivas de lavagens) pode ser empregado rotineiramente à condição que se trabalhe em níveis de concentrações inferiores à saturação da superfície para o reagente em questão, de forma a garantir que todo o reagente colocado em contato com o suporte reaja quimicamente com os sítios disponíveis sobre a superfície.

1.2.2.2 – Método Sol-Gel

O outro processo de preparação de sílicas funcionalizadas constitui-se do método sol-gel [40]. Neste caso, tem-se a formação de uma suspensão coloidal (sol) que através de reações de policondensação forma uma matriz sólida (gel). O gel resultante é seco sob condições supercríticas ou sob vácuo, gerando sólidos denominados, respectivamente, aerogéis e xerogéis.

As reações químicas que ocorrem durante o processo sol-gel são a hidrólise e a condensação, representadas na Figura 8.

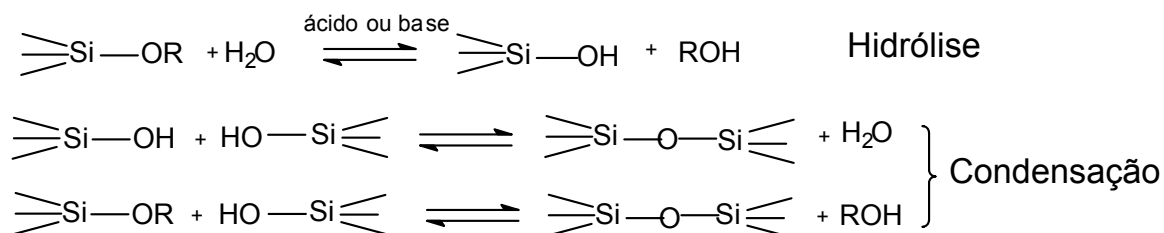


Figura 8: Reações químicas do processo sol-gel para alcoóxidos [40].

Inúmeros parâmetros durante as etapas de preparação e secagem (solvente, pH, temperatura, tempo de estocagem até o uso do material, entre outros) influenciam as propriedades finais do material (área específica, tamanho do grão, volume de poros, número de ligantes orgânicos, etc). Por exemplo, em condições de pH ácido (pH 2-5) a reação de hidrólise é favorecida levando a formação de um polímero com pequeno tamanho de poro. Em pH básico, a reação apresenta um mecanismo diferenciado com a formação de oligômeros, resultando em cadeias caracterizadas por partículas grandes com grandes poros.

A reação mais utilizada para a obtenção de sílicas organofuncionalizadas (ou *sílicas híbridas*, como são comumente chamadas) é a própria integração da molécula ou grupos orgânicos durante o processo sol-gel, representada na Figura 9.

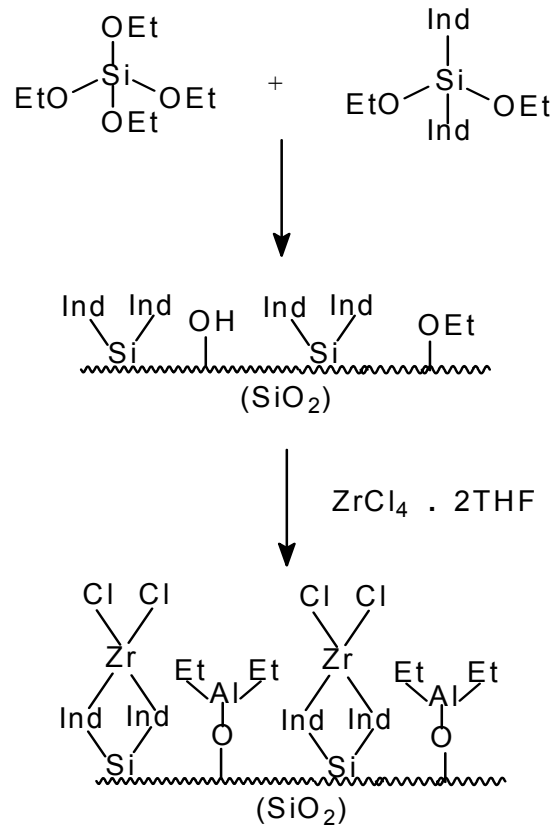


Figura 9: Reação de preparação de sílica funcionalizada contendo ligantes indenil na superfície e seu respectivo derivado com Zr.

As modificações mais importantes são baseadas nas ligações covalentes dos grupos orgânicos. A Figura 10 mostra a seleção de grupos orgânicos funcionais já incorporados com sucesso na sílica-gel.

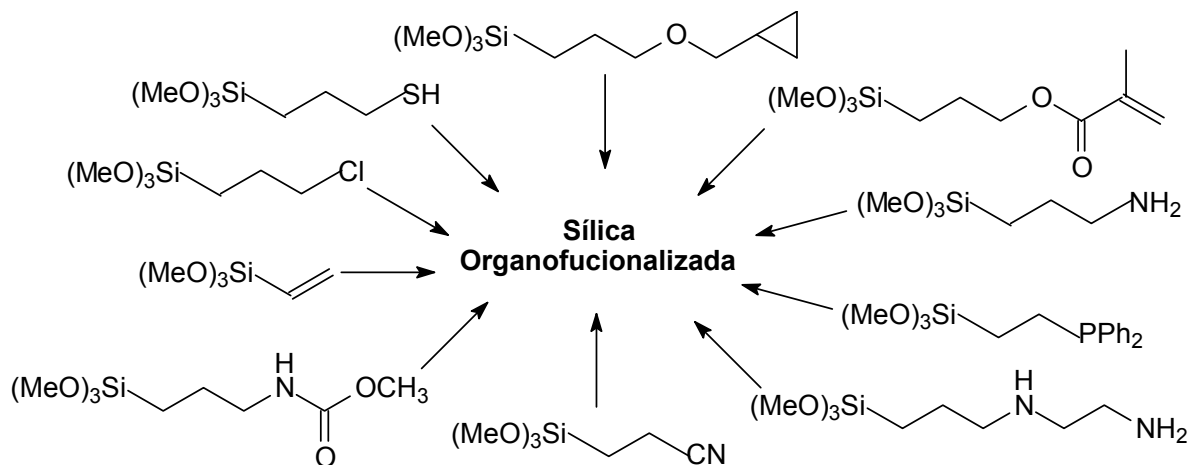


Figura 10: Substituintes organosilanos usados na organofuncionalização da sílica [40].

O processo sol-gel apresenta, em parte, uma maior versatilidade que o método *grafting*, porém tendo em vista o grande número de variáveis envolvidas, o método sol-gel apresenta maiores problemas de reprodutibilidade [41, 42]. Assim, a escolha do método está diretamente associada às propriedades que se deseja conferir à sílica organofuncionalizada, bem como à disponibilidade de reagentes.

1.3 – Óxido de zircônio

Comparada com a sílica, materiais como o óxido de zircônio exibem uma superfície química completamente diferente [43]. Na superfície do óxido de zircônio, os sítios presentes são classificados como ácidos fortes de Lewis. Estes sítios são promovidos por átomos de zircônio (IV) que não possuem todas as suas ligações de coordenação completas podendo interagir com bases fortes de Lewis, como fosfatos, hidróxidos, fluoretos e outros [44]. Além disso, o óxido de zircônio apresenta uma maior estabilidade frente a condições ácidas e básicas, maior eficiência e tolerância a mudanças de solventes, e ainda, alta resistência mecânica e resistência a temperaturas elevadas [45]. Em estudos recentes [46-49] estas características são demonstradas na aplicação do óxido de zircônio como fase estacionária ou como modificador de polímero usado como fase estacionária para a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), com potencial aplicação para os mais variados tipos de amostras, tais

como: ácido benzóico, aminas orgânicas, proteínas, ânions inorgânicos e orgânicos e pesticidas.

1.4 – Importância do monitoramento ambiental

A primeira lei de proteção ambiental de que se tem conhecimento data de cerca de 500 anos a.C., em Atenas, e obrigava a população a depositar o lixo fora dos muros da cidade. De lá até a Segunda Guerra Mundial, todos os atos de proteção ambiental foram esporádicos e aleatórios. Só a partir desta guerra, a preocupação com o meio ambiente e a ecologia ganhou espaço no mundo. O uso, até então indiscriminado, de produtos químicos passou a ser restringido e também começaram as preocupações com outras atividades humanas que poderiam produzir ou lançar produtos tóxicos no meio ambiente. Ficou claro para a humanidade que nem a água nem o ar poderiam ser usados como depósitos tóxicos indefinidamente [50].

O monitoramento ambiental de SO_x, NO, NO₂, CO, dioxinas, furanos, pesticidas organoclorados, organofosforados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, metais pesados entre outros é fundamental para avaliar a qualidade, o grau de poluição, bem como promover o desenvolvimento de métodos alternativos para diminuir a emissão e melhorar os métodos de descontaminação do meio ambiente.

1.4.1 – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Os HPAs são um importante grupo de contaminantes do meio ambiente, devido a sua atividade mutagênica e carcinogênica. O primeiro relato identificado de câncer em trabalhadores, pela presença dos HPAs, remonta ao ano de 1775 nos limpadores de chaminés. O câncer de pele desenvolvido por estes trabalhadores foi atribuído à presença do benzo(a)pireno contido nas cinzas e que teria sido aspirado e absorvido no trato respiratório [51]. Desde então, pesquisas envolvendo estes compostos foram realizadas com o intuito de elucidar os mecanismos de atuação dos HPAs no organismo humano [52, 53].

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos encontrados em amostras ambientais podem ser de origem biogênica (fontes naturais) ou antropogênicas. As fontes naturais incluem processos de biossíntese e degradação, combustão natural de florestas e exsudação de petróleo. Já as principais fontes antropogênicas, resultantes da atividade humana, estão relacionadas com a queima de combustíveis fósseis, como carvão e petróleo e seus derivados,

sob condições de deficiência de oxigênio na qual o carbono do combustível não é totalmente convertido a CO ou CO₂. Os HPAs podem estar ainda presentes na fumaça de cigarro e em alimentos defumados, além dos derrames de óleos ou derivados, efluentes industriais e urbanos, escoamento de águas pluviais e efluentes ligados à exploração e produção de petróleo em plataformas [54, 55].

A principal diferença com relação à origem (combustão ou petrogênica) dos HPAs diz respeito à composição. Compostos mono-, bi- e triaromáticos, alquilados ou não, são em geral constituintes de derivados de petróleo, com menores quantidades de tetra- e pentaromáticos. As misturas de HPAs geradas por queima, seja de combustíveis derivados de petróleo, seja de madeira, formam predominantemente HPAs não alquilados de quatro ou mais anéis condensados.

Com base nas propriedades e peso molecular, os HPAs podem ser divididos em dois grupos: os com baixo peso molecular, que possuem dois ou três anéis aromáticos, como os naftalenos, fenantrenos e antracenos; e os com alto peso molecular, compostos por quatro a seis anéis aromáticos, como os fluorantenos, pirenos e crisenos, entre outros. Na Figura 11 estão apresentados as estruturas, número de identificação e a fórmula dos 16 HPAs prioritários controlados no meio ambiente.

A composição e a complexidade das misturas de HPAs dependem das fontes emissoras. Em geral, elas contêm uma grande variedade de HPAs em diferentes níveis de concentração. No caso de matrizes ambientais de material particulado atmosférico, os HPAs mais leves estão na fase gasosa, sendo em geral, volatilizados. No entanto, os HPAs mais pesados estão adsorvidos sobre o material particulado, onde ficam retidos e, em atmosferas contaminadas, podem ser absorvidos pelo trato respiratório, causando enfermidades [54].

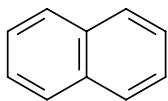
Devido a sua natureza hidrofóbica, a solubilidade dos HPAs na água é baixa e conseqüentemente sua concentração em água é muito baixa. (A solubilidade diminui com o aumento do peso molecular). Entretanto, os HPAs adsorvem-se facilmente ao material particulado, sendo depositados sobre sedimentos [55]. A precipitação atmosférica é o principal veículo de transporte destes compostos para as águas superficiais ou para as águas subterrâneas. A Organização Mundial da Saúde fixou uma concentração de HPAs nas águas para consumo, obtido a partir de águas superficiais, recomendando um nível máximo de 200 ng L⁻¹ para os "HPAs totais". Este termo refere-se à soma de 6 HPAs especificados: fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3-

cd)pireno. Um valor superior a 200 ng L⁻¹ indica contaminação, tornando a água inaceitável para o consumo [56].

Naftaleno

N° no CAS: 91-20-3

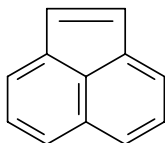
Fórmula: C₁₀H₈



Acenaftileno

N° no CAS: 208-96-8

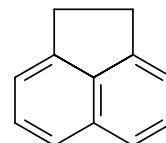
Fórmula: C₁₂H₈



Acenafteno

N° no CAS: 83-32-9

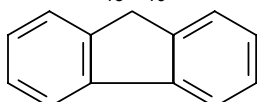
Fórmula: C₁₂H₁₀



Fluoreno

N° no CAS: 86-73-7

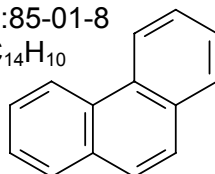
Fórmula: C₁₃H₁₀



Fenantreno

N° no CAS: 85-01-8

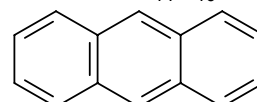
Fórmula: C₁₄H₁₀



Antraceno

N° no CAS: 120-12-7

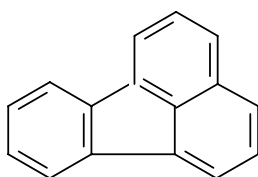
Fórmula: C₁₄H₁₀



Fluoranteno

N° no CAS: 206-44-0

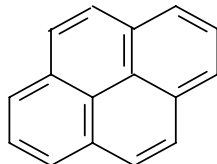
Fórmula: C₁₆H₁₀



Pireno

N° no CAS: 129-00-0

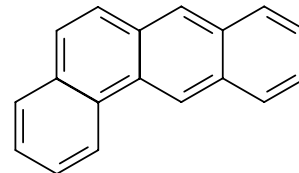
Fórmula: C₁₆H₁₀



Benzo(a)antraceno

N° no CAS: 56-55-3

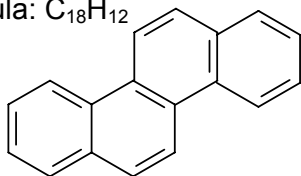
Fórmula: C₁₈H₁₂



Criseno

N° no CAS: 218-01-9

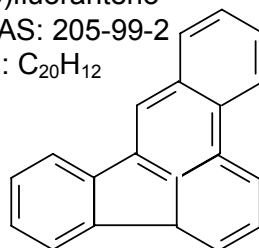
Fórmula: C₁₈H₁₂



Benzo(b)fluoranteno

N° no CAS: 205-99-2

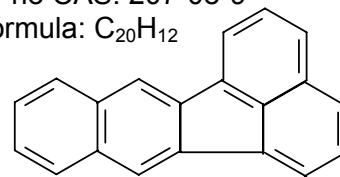
Fórmula: C₂₀H₁₂



Benzo(k)fluoranteno

N° no CAS: 207-08-9

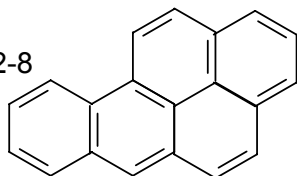
Fórmula: C₂₀H₁₂



Benzo(a)pireno

N° no CAS: 50-32-8

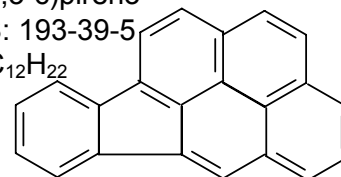
Fórmula: C₂₀H₁₂



Indeno(1,2,3-c)pireno

N° no CAS: 193-39-5

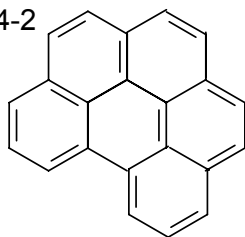
Fórmula: C₁₂H₂₂



Benzo(g,h,i)perileno

N° no CAS: 191-24-2

Fórmula: C₂₂H₁₂



Dibenzo(a,h)antraceno

N° no CAS: 53-70-3

Fórmula: C₂₂H₁₄

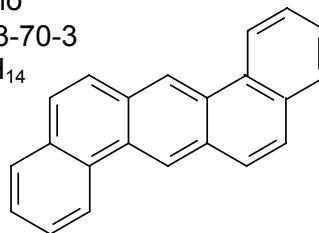


Figura 11: Estrutura dos 16 HPAs de controle prioritário no meio ambiente [54,57].

Na Tabela 1 encontram-se algumas propriedades físico-químicas e a atividade carcinogênica dos 16 HPAs prioritários [54, 57].

Tabela 1: Propriedades físico-químicas e atividade carcinogênica dos 16 HPAs prioritários para o monitoramento ambiental

Composto	Massa molar (g)	PF (°C)	PE (°C)	P vapor (torr 20 °C)	Sol. H ₂ O (mg L ⁻¹)	log K _{ow}	Atividade carcinog.
Naftaleno	128	80	218	4,92 x10 ⁻²	30	3,36	0
Acenafteno	152	96	270	2,00 x10 ⁻²	3,47	4,07	0
Acenaftileno	154	92	294	2,90 x10 ⁻²	3,93	4,32	0
Fluoreno	166	116	279	1,30 x10 ⁻²	1,98	4,17	0
Fenantreno	178	101	340	6,80 x10 ⁻⁴	1,29	4,46	0
Antraceno	178	216	340	1,96 x10 ⁻⁴	7,0 x10 ⁻²	4,44	0
Fluoranteno	202	111	375	6,00 x10 ⁻⁶	2,6 x10 ⁻¹	4,53	+
Pireno	202	149	399	6,85 x10 ⁻⁷	1,4 x10 ⁻¹	5,30	0
Benzo(a)antraceno	228	158	400	5,00 x10 ⁻⁹	1,4 x10 ⁻²	5,60	+
Criseno	228	255	448	6,30 x10 ⁻⁷	2,0 x10 ⁻³	5,60	+
Benzo(b)fluoranteno	252	167	481	5,00 x10 ⁻⁷	1,2 x10 ⁻³	6,60	++
Benzo(k)fluoranteno	252	217	480	5,00 x10 ⁻⁷	5,5 x10 ⁻⁴	6,84	++
Benzo(a)pireno	252	179	495	5,00 x10 ⁻⁷	3,8 x10 ⁻³	6,00	+++
Indeno (1,2,3-cd)pireno	278	163	524	1,00 x10 ⁻¹⁰	6,2 x10 ⁻²	6,00	+
Dibenzo(a,h)antraceno	276	262	542	1,00 x10 ⁻¹⁰	5,0 x10 ⁻³	7,00	+
Benzo(ghi)perileno	276	222	534	1,00 x10 ⁻¹⁰	2,6 x10 ⁻⁴	7,69	+

Legenda:

K_{ow} : coeficiente de partição, relação octanol:água.

(0) – não carcinogênico

(+) – pouco carcinogênico

(++) – carcinogênico

(+++) – muito carcinogênico

A seriedade dos efeitos causados pela exposição aos HPAs motivou o desenvolvimento de metodologias analíticas específicas para a identificação e quantificação destes compostos [58, 59].

1.4.2 – Pesticidas organoclorados

Os pesticidas são substâncias que podem matar diretamente um organismo indesejável ou controlá-lo de alguma maneira (por exemplo, interferindo em seu processo reprodutivo) [60]. No Brasil, a resolução da antiga Comissão Nacional de Normas e Padrões de Alimentos (CNNPA) do Ministério da Saúde definiu pesticidas como: *substância (ou mistura de substâncias) destinada a prevenir a ação ou destruir direta ou indiretamente insetos, ácaros, fungos, roedores, nematóides, ervas daninhas, bactérias e outras formas de vida animal ou vegetal prejudiciais à lavoura, à pecuária, a seus produtos e outras matérias-primas. Nessa definição incluem-se ainda os desfolhantes, desseccantes e as substâncias reguladoras do crescimento vegetal; excluem-se as vacinas, os medicamentos, antibióticos de uso veterinário e agentes de controle biológico* [61].

Durante o último século, o desenvolvimento e o uso de pesticidas ocupou um lugar de destaque para o aumento da produção agrícola. A utilização de pesticidas organoclorados tem sido uma das principais fontes de contaminação do meio ambiente, uma vez que, os organoclorados apresentam como características gerais: a estabilidade química, a pouca solubilidade em água, a inércia frente a ácidos e bases e, sob a luz solar, a possibilidade de sofrerem reações químicas formando metabólitos com estabilidade similar ou até maior que os compostos de origem [62, 63].

São várias as formas do homem ficar exposto aos pesticidas, e, portanto, sujeito aos seus efeitos tóxicos: é o consumidor dos alimentos tratados com pesticidas, são os trabalhadores industriais que os produzem, os agricultores que os aplicam e a população em geral quando utiliza os inseticidas no combate aos pequenos insetos. Com base no grau de risco para o homem, os pesticidas são classificados em 4 classes de risco. Assim, segundo a LD50 por via oral em estado sólido, os pesticidas são classificados em:

- Muito perigosos LD50 < 5 mg/kg
- Perigosos LD50 5 –50 mg/kg
- Moderadamente perigosos LD50 50 –500 mg/kg
- Pouco perigosos LD50 > 500 mg/kg

Por outro lado, e de acordo com a sua estrutura química, os pesticidas podem ainda ser classificados em inorgânicos e orgânicos. Os compostos organoclorados como o DDT (p,p'-diclorodifeniltricloroetano), aldrin, dieldrin, endrin, heptacloro, heptacloro epóxido, lindano entre

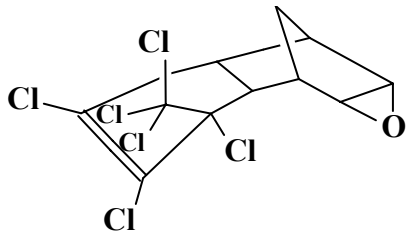
outros, por apresentarem estabilidade química, baixa volatilidade, uma elevada solubilidade em lipídios e uma baixa velocidade de biotransformação e de degradação persistem no meio ambiente e dentro de várias cadeias alimentares. Esses compostos produzem alterações na atividade elétrica do sistema nervoso central (SNC), exercendo, neste sistema, os seus efeitos mais proeminentes. O envenenamento por inseticida organoclorado traduz-se, de um modo geral, por tremores e convulsões resultantes da estimulação repetitiva do SNC [62].

Na Figura 12 estão representados as estruturas, o número de identificação e a fórmula dos pesticidas organoclorados envolvidos nesse estudo e na Tabela 2 são mostradas algumas de suas respectivas propriedades físico-químicas, LD50 e classificação [57, 63].

Dieldrin

Nº no CAS: 60-57-1

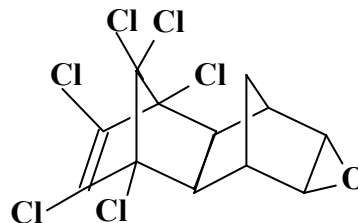
Fórmula: $C_{12}H_8Cl_6O$



Endrin

Nº no CAS: 72-20-8

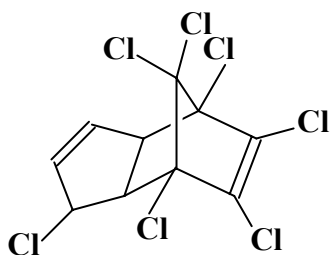
Fórmula: $C_{12}H_8Cl_6O$



Heptacloro

Nº no CAS: 76-44-8

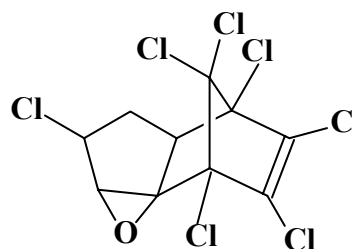
Fórmula: $C_{10}H_5Cl_7$



Heptacloro epóxido

Nº no CAS: 1024-57-3

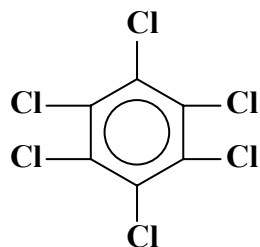
Fórmula: $C_{10}H_5Cl_7O$



Hexaclorobenzeno

Nº no CAS: 118-74-1

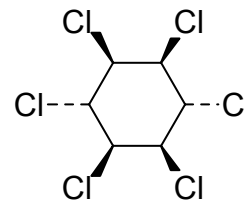
Fórmula: C_6Cl_6



Lindano

Nº no CAS:

Fórmula: $C_6H_6Cl_6$



Aldrin

Nº no CAS: 309-00-2

Fórmula: $C_{12}H_8Cl_6$

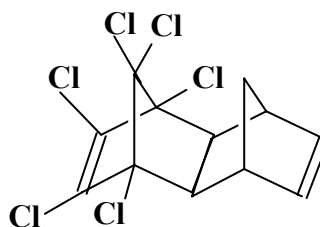


Figura 12: Estruturas dos pesticidas organoclorados estudados [57, 63]

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas, LD50 e classificação dos pesticidas organoclorados estudados [57, 63].

Composto	Massa Molar (g)	PF (°C)	P vapor 20-25 °C (mmHg)	Sol. H ₂ O 20-25 °C (g L ⁻¹)	log K _{ow}	LD50 * (mg kg ⁻¹)	Classe
Dieldrin	380,91	176-177	3,1 x 10 ⁻⁶	0,0002	4,30-5,40	46	Insetic.
Endrin	380,91	---	2,0 x 10 ⁻⁷	0,00023	4,45-5,20	18	Insetic.
Heptacloro	373,32	95-96	3,0 x 10 ⁻⁴	6 x 10 ⁻⁵	5,27-6,06	100	Insetic.
Heptacloro epóxido	389,32	160-161,5	2,0 x 10 ⁻⁶	0,00027	ND	---	Insetic.
Hexacloro benzeno	284,78	231	1,09 x 10 ⁻⁵	insolúvel	---	---	Fungic.
Lindano	290,63	112.5	9,4 x 10 ⁻⁶	0,0073	3,66-3,85	88	Insetic.
Aldrin	364,91	104	7,5 x 10 ⁻⁵	10	5,60-7,40	39	Insetic.

Legenda:

K_{ow} : coeficiente de partição, relação octanol:água.

(*) - esta LD50 corresponde a dose oral para ratos macho.

(---) – informação não encontrada.

(ND) – não determinado.

Insetic.: inseticida

Fungic.: fungicida

Para a avaliação do potencial de impacto dos pesticidas no meio ambiente, é preciso considerar sua distribuição e destino no solo e na água. As principais fontes de emissão de pesticidas encontrados em águas naturais são: o escoamento de águas de áreas cultivadas, a entrada direta através de pulverização durante a aplicação, a distribuição de efluentes industriais, esgotos e, ainda, a lixiviação provocada por águas pluviais [62, 63].

Os solos são importantes depósitos terrestres de pesticidas, controlando o fluxo dessas substâncias através de processos de adsorção, degradação e vaporização, podendo ainda conduzir os pesticidas para ambientes aquáticos, via lixiviação e erosão das áreas usadas para a agricultura.

A preocupação com a contaminação de ambientes aquáticos aumenta, principalmente, quando a água é usada para o consumo humano. A Comunidade Econômica Européia estabeleceu em $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ a concentração máxima admissível de qualquer pesticida em águas destinadas para o consumo humano e em $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para o total de resíduos, sem deixar claro se são considerados ou não seus metabólitos. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e a Organização Mundial da Saúde estabeleceram níveis máximos para pesticidas individuais em água destinada ao consumo humano, baseados em estudos toxicológicos e epidemiológicos [64].

No Brasil, a portaria número 020/CONAMA, de 18 de junho de 1986, estabeleceu limites máximos de contaminantes em águas, de acordo com o seu destino. A Resolução 36/GM, de 19 de janeiro de 1990, do Ministério da Saúde (Padrão de Potabilidade de Água Destinada ao Abastecimento de Populações Humanas) estabelece limites de pesticidas em águas destinadas ao consumo humano (Tabela 3). No entanto, estas legislações acima citadas não contemplam a maioria dos pesticidas em uso, como por exemplo, os inseticidas piretróides e a maioria dos herbicidas [65].

Tabela 3: Poluentes monitorados pela Portaria 36/90 e seus valores máximos permitidos [66].

Poluentes orgânicos monitorados	Valor máximo permitido ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Aldrin e Dieldrin*	0,03
Benzeno	10
Benzo-a-pireno	0,01
Clordano	0,3
DDT	1
Endrin*	0,2
Heptacloro e heptacloro epóxido*	0,1
Hexaclorobenzeno*	0,01
γ-Lindano*	3
Metoxicloro	30
Pentaclorofenol	10
Tetracloroeto de carbono	3
Tetracloroeteno	10
Toxafeno	5
Tricloroeteno	30
Trihalometanos	100
1,1-dicloroeteno	0,3
1,2-dicloroetano	10
2,4-D	100
2,4,6-triclorofenol	10

* pesticidas envolvidos neste estudo.

Diante da necessidade de desenvolvimento de protocolos de pré-concentração/extração cada vez mais eficientes que permitam a determinação de poluentes orgânicos em níveis de traços, aliada à pesquisa de desenvolvimento de novos adsorventes, torna-se relevante a investigação de materiais que propiciem maior seletividade e reprodutibilidade com potencial de uso na pré-concentração/extração de compostos orgânicos de interesse ambiental.

1.5 – Objetivos

Objetivo Geral:

Sintetizar adsorventes à base de sílica funcionalizada com derivados de zircônio e avaliá-los em processos de pré-concentração/extração de HPAs e pesticidas organoclorados.

Objetivos Específicos:

- Sintetizar e caracterizar os novos materiais à base de sílica organofuncionalizada com derivados de zircônio.
- Avaliar a potencialidade dos adsorventes sólidos em pré-concentração/extração de HPAs e pesticidas organoclorados.
- Comparar o comportamento dos adsorventes preparados com um adsorvente comercial.
- Estabelecer correlações entre a natureza das sílicas organofuncionalizadas e as propriedades de adsorção, frente a HPAs e pesticidas organoclorados.

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2. MATERIAS E MÉTODOS

2.1 – Solventes, reagentes e padrões

Solventes utilizados nos procedimentos de limpeza da vidraria: acetona comercial (Eflutec e/ou Nuclear) e hexano (Merck) com grau de pureza para análise.

Solvente utilizado na síntese das sílicas organofuncionalizadas: tolueno (Nuclear) destilado na presença de sódio e benzofenona.

Solventes usados no preparo das soluções padrões, estudos de adsorção, "volume de quebra" e lixiviação: hexano, acetona e metanol (Omnisolv e/ou Mallinckrodt), diclorometano e acetonitrila (Mallinckrodt) e tolueno (Omnisolv), todos estes com grau de pureza para análise de resíduos. Dimetilformamida e acetato de etila (Merck) com grau de pureza para análise.

Reagentes utilizados na preparação das sílicas organofuncionalizadas: sílica (PQ Corporation CS – 2133 – EUA), especificações: área: 350 m² g⁻¹, volume de poro: 2,39 mL g⁻¹, diâmetro médio de poro: 272 Å. Lote: KCO 22799. Zirconocenos² (Boulder):

diclorobis(ciclopentadienil)zircônio(IV)	[ZrCl ₂ (Cp) ₂]
diclorobis(metilciclopentadienil)zircônio(IV)	[ZrCl ₂ (MeCp) ₂]
diclorobis(<i>i</i> butilciclopentadienil)zircônio(IV)	[ZrCl ₂ (<i>i</i> BuCp) ₂]
diclorobis(<i>n</i> butilciclopentadienil)zircônio(IV)	[ZrCl ₂ (<i>n</i> BuCp) ₂]

trimetilclorosilano (Aldrich), tetraetilortosilicato – TEOS (Aldrich), trietilalumínio (AKZO), ZrCl₄ (Aldrich).

Reagentes usados nos estudos de adsorção, "volume de quebra" e lixiviação: sulfato de sódio anidro (Merck) previamente seco em forno a 400 °C por 12 horas e estocado em dessecador, lã de quartzo (Merck), óxido de zircônio (Rieder de Häen AG) e o adsorvente comercial octadecil – LC-18 (Supelco).

² Nomenclatura e fórmula segundo Jones, C. J. *A Química dos elementos dos Blocos d e f*, Bookman: Porto Alegre, 2002, 73.[67]

Padrões: mistura padrão de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), com os compostos: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno e indeno (1,2,3-cd)pireno, de concentração 2000 mg L⁻¹ em cloreto de metileno e benzeno 50:50 (V/V). Lote LA94558 da Supelco.

Padrões individuais dos pesticidas orgnoclorados: hexaclorobenzeno, lote LA90320; lindano, lote LA87945; heptacloro, lote LA85751; heptacloro epóxido, lote LA241-62A; endrin, lote LA90516 todos da Supelco e aldrin e dieldrin do lote P8224K da Polyscience.

2.2 - Limpeza da vidraria

A limpeza da vidraria é muito importante no momento de preparação das sílicas organofuncionlizadas, porque uma contaminação pode levar à decomposição dos reagentes que são facilmente hidrolisáveis. Na análise em nível de traços a limpeza da vidraria continua fundamental, pois como a quantidade de analitos é muito pequena qualquer contaminação pode influenciar ou até mascarar a análise a ser realizada.

2.2.1 – No laboratório da preparação das sílicas organofuncionalizadas

O procedimento de limpeza da vidraria consiste na lavagem do material com detergente neutro, enxaguado com água em abundância e por fim é feito um enxágüe com acetona comercial. A vidraria é colocada na estufa à temperatura aproximada de 120 °C por 30 minutos. Antes da sua utilização, a vidraria é resfriada sob vácuo dinâmico e submetida a pelo menos 3 seqüências de vácuo/argônio, de forma a garantir a atmosfera inerte necessária as manipulações realizadas.

2.2.2 – No laboratório dos estudos da capacidade de adsorção

O material é lavado com detergente neutro e enxaguado com água em abundância. Posteriormente, é enxaguado com água deionizada e por último é feito um enxágüe com

acetona comercial. A vidraria é levada ao forno, a 300 °C, por 30 minutos e após embalada com papel alumínio, para evitar possível contaminação.

Para o material volumétrico, após o enxágüe com acetona comercial e evaporação do solvente na temperatura ambiente, é feito um enxágüe com hexano. Após a evaporação deste, o material é embalado.

2.3 - Preparação das sílicas organofuncionalizadas

Os sólidos adsorventes foram preparados de acordo com duas rotas de preparação: funcionalização de sílica por *grafting* e síntese de sílica híbrida pelo método sol-gel. Tendo em vista a natureza higroscópica dos compostos organosilanos e zirconocenos, durante toda a preparação, foi utilizada a técnica de Schlenk, que permite a manipulação de materiais em condições anaeróbicas. O princípio envolvido na técnica Schlenk³ permite que um frasco ao ser conectado em uma linha de vácuo/gás inerte possa ser evacuado da presença de ar e umidade. Uma vez que o frasco esteja purgado, a tampa pode ser removida desde que exista fluxo suficiente do gás inerte entrando pela abertura do braço lateral e no gargalo de forma impedir que ar penetre no recipiente [68, 69].

Vidraria, agulhas e seringas empregadas nas transferências de material foram submetidas à secagem em estufa e resfriamento sob vácuo dinâmico ou fluxo contínuo de argônio.

2.3.1 - Grafting dos zirconocenos

Aproximadamente 3,0 g de sílica foram aquecidas em ampola de Pyrex a 450 °C por aproximadamente 16 horas sob vácuo (10^{-4} mbar). Após o resfriamento, sob vácuo dinâmico, a sílica foi transferida para um balão Schlenk sob atmosfera inerte de argônio. Dada à reatividade dos zirconocenos frente ao oxigênio e à água, realizaram-se todas as manipulações seguintes sob atmosfera inerte de argônio (Figura 13). Ao material, foi adicionada uma solução, em tolueno, de zirconoceno correspondendo a 0,5 % de zircônio sobre sílica (%Zr/SiO₂). (As soluções dos zirconocenos em tolueno foram preparadas imediatamente antes do processo de

³ O frasco com braço lateral, para uso com gás inerte, foi descrito pela primeira vez por Walter Schlenk em 1913. [69].

grafting). O sistema foi agitado a temperatura ambiente por 30 minutos, e, posteriormente, lavado ao ar com 10 alíquotas de 2 mL de tolueno cada em um sistema constituído de um tubo Schlenk dotado de placa de vidro sinterizado conectado a um tubo Schlenk (Figura 13). O sólido resultante foi seco sob vácuo durante 4 horas em filtro-Schlenk à temperatura ambiente.

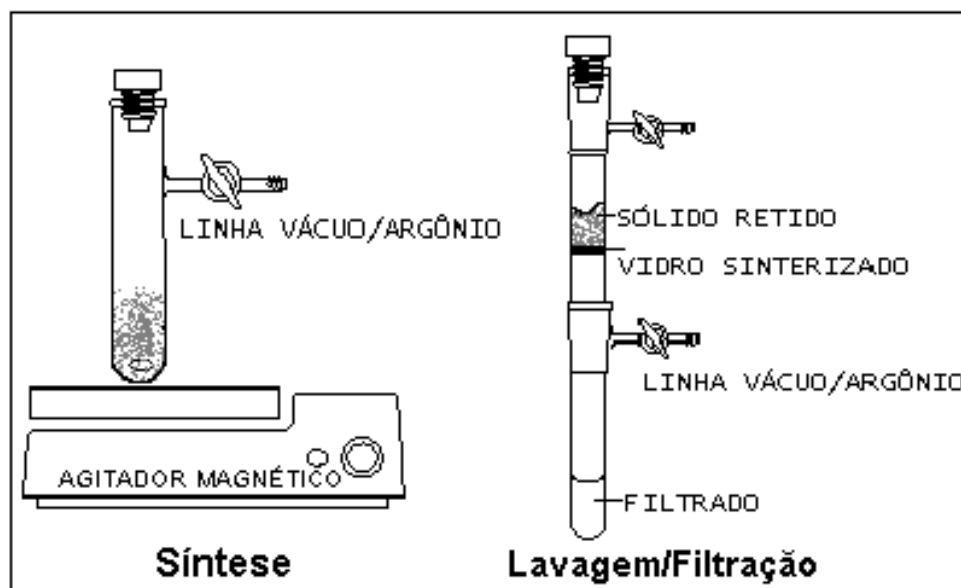


Figura 13: Esquema do sistema utilizado na síntese e lavagem/filtração dos adsorventes.

2.3.1.1 – *Endcapping* da sílica preparada por *grafting* dos zirconocenos

Em um balão Schlenk, foram colocados 1,0 g de sílica preparada por *grafting* com $[ZrCl_2(nBuCp)_2]$, 8 mL de tolueno e aproximadamente 0,2 mL de trimetilcloro silano. O sistema foi agitado à temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente, o sólido foi lavado ao ar com 5 alíquotas de 2 mL de tolueno e seco sob vácuo durante 2 horas em filtro-Schlenk.

2.3.2 - Síntese da sílica híbrida – Método sol-gel

2.3.2.1 – Sílica híbrida sem centro metálico

Em um balão Schlenk bitubulado, foram adicionados 10 mL de tolueno, 3,5 mmóis de *bis* indenildietoxisilano - $(Ind)_2Si(OEt)_2$, preparado segundo a literatura [70] e 35 mmóis de

tetraetilortosilicato – TEOS. Ao balão, foi acoplado um funil de adição contendo 74 mmóis de ácido fórmico empregado como catalisador da reação. O ácido fórmico foi adicionado lentamente ao balão sob atmosfera inerte de argônio, com agitação constante e temperatura aproximada de 60 °C. Após 16 horas de reação, o solvente foi removido sob vácuo e a sílica modificada foi seca durante 4 horas também sob vácuo em filtro-Schlenk à temperatura ambiente.

2.3.2.2 – Sílica híbrida com centro metálico

Aproximadamente 1,0 g de sílica híbrida, preparada segundo o item 2.3.2.1 reagiu com 5,0 mL de solução de trietilalumínio em hexano. O sólido resultante foi então, reagido com solução de butillítio, 6 mL, a temperatura ambiente. O sólido foi deixado em refluxo por 8 horas, e posteriormente, foi lavado com 3 alíquotas de 30 mL de hexano. Ao sólido resultante, foi adicionado 1,9 g de $ZrCl_4$ em THF a temperatura ambiente. O sólido amarelado foi lavado com 6 alíquotas de 30 mL de THF e seco sob vácuo em filtro-Schlenk a temperatura ambiente [70].

2.4 – Caracterização das sílicas organofuncionalizadas

2.4.1 – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

O teor de metal na sílica, antes e após o estudo de adsorção, foi realizado pela técnica de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS). O equipamento utilizado foi um acelerador Tandetron 4130 HC (*High Voltage Engineering Europa B.V.*) localizado no IF-UFRGS.

Cerca de 100 mg da sílica organofuncionalizada foram pressionadas sob 2,5 ton/cm² para a obtenção dos discos ou pastilhas necessários à introdução da amostra no aparelho. Não houve preocupação com relação à exposição das amostras ao ar ou umidade ambiente, uma vez que a técnica permite a quantificação do átomo, independente de sua natureza. Preocupou-se apenas em evitar umidade excessiva que pudesse comprometer a integridade das pastilhas ou a pressão nas câmaras de análise. Além disso, teve-se o cuidado para que as pastilhas não soltassem nenhum resíduo sólido na forma de pó, pois isto poderia prejudicar a bomba turbo molecular. O tempo de análise foi de aproximadamente 30 minutos para cada amostra.

2.4.2 – Reflectância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS)

A presença dos ligantes zirconocenos na superfície da sílica, antes e após o estudo de adsorção, foi realizada usando a técnica de Reflectância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS). Os espectros foram obtidos do espectrômetro Bomem MB – 102 (32 scans, resolução de 4 cm^{-1}).

A amostra em pó foi transferida para o porta amostra e acoplada ao equipamento. As medidas de DRIFTS foram realizadas à temperatura ambiente. A técnica tem como vantagem a utilização da amostra em pó, sem a necessidade de preparação de filmes ou de pastilhas, nem transparência do material.

2.5 - Preparação das soluções estoque

2.5.1 – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Inicialmente, foram preparados, em hexano, 10 mL de solução estoque 20 mg L^{-1} e 100 mL de solução estoque $200\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ da mistura padrão de HPA de concentração 2000 mg L^{-1} , contendo os compostos: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno e indeno (1,2,3-cd)pireno. Da solução, de $200\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, foram retiradas as alíquotas para o preparo das soluções de calibração de modo que: a curva “A” tivesse as seguintes concentrações: 2, 5, 10, 15 e $20\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ e a curva “B” 40, 60, 80, 100 e $150\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. Todas estas soluções foram também preparadas em hexano.

A partir da solução estoque de 20 mg L^{-1} , prepararam-se as soluções aquosas nas concentrações escolhidas para os ensaios.

2.5.2 – Pesticidas organoclorados

Inicialmente, foram preparados 10 mL de soluções estoque, em acetona, de concentração 100 mg L^{-1} para cada um dos padrões individuais dos pesticidas organoclorados: hexaclorobenzeno, lindano, heptacloro, heptacloro epóxido, endrin, e dieldrin. A partir destas soluções estoque, preparou-se a solução sintética contendo 10 mg L^{-1} de cada um dos

compostos organoclorados também em acetona. Com base nesta solução, foram preparadas as soluções aquosas na concentração escolhida para os ensaios.

2.6 – Preparação da solução do padrão interno (PI) para os pesticidas organoclorados

Como padrão interno utilizou-se o pesticida aldrin. Primeiramente, foram preparados 10 mL de uma solução estoque em acetona de concentração 150 mg L^{-1} . A partir da solução estoque, através de diluição, foram preparados 10 mL de solução de concentrações 30 e 4 mg L^{-1} e ainda a solução de concentração $160 \mu\text{g L}^{-1}$, todas em acetona.

2.7 - Avaliação da capacidade de adsorção dos sólidos adsorventes

A água, utilizada na preparação das soluções e no condicionamento dos sólidos adsorventes, foi submetida ao processo de purificação *Milli-Q* com o uso de cartuchos *Millipore* e resistividade controlada em $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$.

2.7.1 - Estudos de adsorção

Em uma coluna de polipropileno com capacidade para 3 mL, cerca de 145 mg de fase sólida, foi empacotada devidamente sustentada por um *frit* ou membrana filtrante de polietileno. Em seguida, o sólido adsorvente foi lavado com 3 mL de metanol, e 5 mL de solvente orgânico: acetona ou hexano. A seguir o sistema foi condicionado, utilizando 3 mL de metanol, seguido de 20 mL de água *Milli-Q*.

A retenção dos HPAs foi realizada mediante a percolação de 20 mL da solução aquosa fortificada nas concentrações de 0,2; 2,5 e 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Já para os pesticidas organoclorados a concentração, da solução aquosa, foi de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Teve-se o cuidado para que a fase sólida não secasse entre os processos de condicionamento e retenção. O descarte (solução que passou pela coluna do adsorvente) foi recolhido em um béquer limpo, e, posteriormente foi transferido para um funil de separação, onde foi submetido a uma extração líquido-líquido.

A extração líquido-líquido foi realizada com duas alíquotas de 5 mL de hexano cada, sendo que ambas as fases orgânicas foram somadas e denominadas “*Eluato*”.

O adsorvente contendo os analitos foi submetido a vácuo durante 3 minutos para a completa retirada da água. A eluição foi feita com 5 mL de solvente orgânico. Este extrato foi denominado “*Eluído*”.

Para os HPAs os solventes de eluição testados foram: hexano e diclorometano e ainda as misturas de solventes representadas na Tabela 4.

Tabela 4: Misturas dos solventes orgânicos em proporção (V/V) utilizadas para a extração dos HPAs.

Hexano/Tolueno	Hexano/Ac. etila	DCM/DMF	Acetona/ACN
50/50	50/50	66/33	50/50
30/70	30/70		
20/80			

Legenda: Ac. etila – acetato de etila; DCM – diclorometano, DMF – dimetilformamida; ACN – acetonitrila.

Já para os pesticidas organoclorados os solvente de eluição foram: acetona e hexano.

Os extratos “*Eluído*” e “*Eluato*”, foram individualmente passados por uma coluna contendo aproximadamente 6 g de sulfato de sódio anidro, a fim de retirar quaisquer traços de umidade. O sulfato de sódio foi sustentado na coluna por lã de quartzo. Posteriormente, o volume foi reduzido a 1 mL sob leve fluxo de nitrogênio ultra puro. (Quando utilizado, o PI foi adicionado após esta etapa). As amostras foram então devidamente armazenadas para posterior análise cromatográfica.

Uma solução de ácido sulfúrico 1:2 em (V/V) foi usada nos ensaios onde havia a necessidade de ajuste do pH.

Para os ensaios com o adsorvente comercial octadecil - LC-18, procedeu-se à abertura do cartucho para a pesagem de aproximadamente 145 mg. Além das sílicas organofuncionalizadas por *grafting*, método sol-gel e a LC-18 foi avaliada a capacidade de adsorção do óxido de zircônio e de uma mistura manual em proporção 0,5 % do óxido de zircônio em sílica. A montagem da coluna com estes sólidos foi realizada a partir dos mesmos procedimentos utilizados para as sílicas organofuncionalizadas. A metodologia da lavagem, pré-concentração/extração do sólido adsorvente é mostrada na Figura 14.

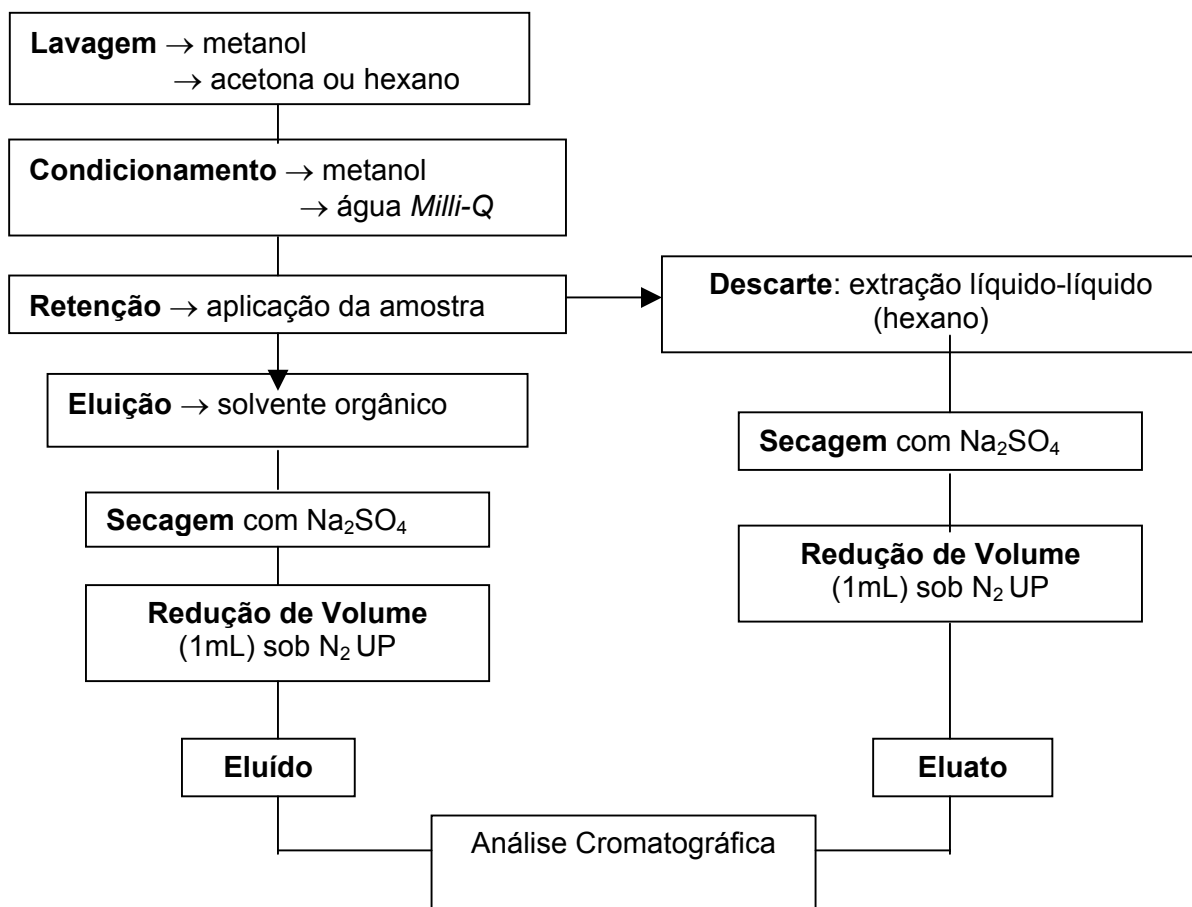


Figura 14: Procedimento de lavagem do sólido adsorvente e pré concentração/extração dos compostos estudados.

2.7.2 – Estudo do “volume de quebra”

O adsorvente utilizado nesse estudo foi preparado segundo o método *grafting* com $[ZrCl_2(nBuCp)_2]$. Usando o mesmo procedimento para a montagem da coluna com o adsorvente e o condicionamento com metanol e água *Milli-Q* (item 2.7.1), foram realizados ensaios para determinar o “volume de quebra” dos pesticidas organoclorados.

Os volumes de amostra percolados foram de: 20, 30, 50, 100 e 250 mL com concentração de 2; 1,34; 0,8; 0,4 e 0,16 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. Desse modo, a massa de analito foi mantida constante em 40 μg para cada um dos pesticidas organoclorados. Após a aplicação da amostra, o descarte foi submetido a uma extração líquido-líquido com duas

alíquotas de 5 mL de hexano, sendo que estas fases orgânicas foram somadas e denominadas “Eluato”.

O adsorvente contendo os analitos foi submetido a vácuo durante 3 minutos para a completa retirada da água e a eluição foi feita com 5 mL de acetona. Este extrato foi denominado “*Eluído*”.

Os extratos “*Eluído*” e “*Eluato*” foram secos em coluna de sulfato de sódio anidro e tiveram seu volume reduzido a 1 mL conforme o descrito no item 2.7.1. O PI foi adicionado aos extratos para quantificação.

2.7.3 – Estudos de lixiviação do pesticida heptacloro epóxido

O adsorvente utilizado nesse estudo foi preparado segundo o método *grafting* com $[ZrCl_2(nBuCp)_2]$. Usando o mesmo procedimento para a montagem da coluna com o adsorvente e o condicionamento com metanol e água *Milli-Q* (item 2.7.1), foram realizados ensaios para verificar a lixiviação do pesticida heptacloro epóxido.

A retenção do heptacloro epóxido foi realizada mediante a percolação de 20 mL da solução aquosa nas concentrações de 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 e 10 mg L⁻¹. Após a aplicação da amostra, 5 alíquotas de 10 mL de água *Milli Q* foram percoladas pela coluna contendo o adsorvente. Esses extratos, foram recolhidos em uma proveta limpa, e, posteriormente submetidos à extração líquido-líquido com duas alíquotas de 5 mL de hexano. Estas fases orgânicas foram somadas e denominadas “Lixiviado X”, onde “X” significa o número correspondente a ordem da passagem da alíquota.

A eluição do adsorvente foi feita com 5 mL de acetona e o extrato denominado “*Eluído*”. Nesse estudo, também procedeu-se à análise do descarte e obteve-se o “*Eluato*”.

O “*Eluato*”, os “Lixiviado X” e o “*Eluído*” foram secos em coluna de sulfato de sódio anidro e tiveram o seu volume reduzido a 5 mL sob leve fluxo de nitrogênio ultra puro. O PI foi adicionado aos extratos para quantificação.

Uma segunda e terceira eluição também foram realizadas, sendo os extratos denominados “*Eluído 2*” e “*Eluído 3*” respectivamente. Estes extratos não foram percolados pela coluna de sulfato de sódio anidro, mas tiveram o volume ajustado a 5 mL sob leve fluxo de nitrogênio ultra puro e o PI também foi adicionado para a quantificação. O procedimento do estudos de lixiviação é mostrado na Figura 15.

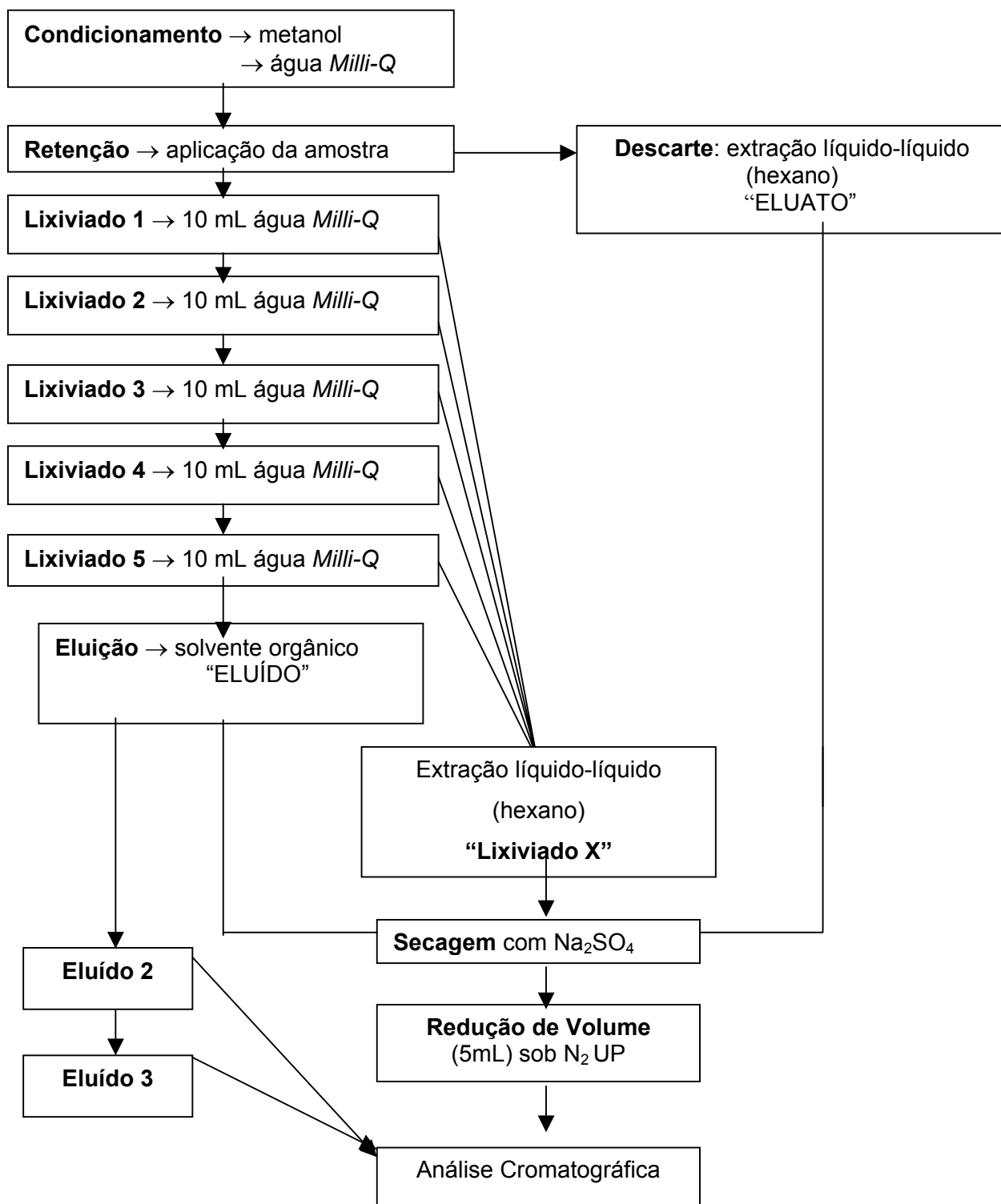


Figura 15: Procedimento de condicionamento, pré-concentração, lixiviação e extração do pesticida heptacloro epóxido.

2.8 – Análise cromatográfica

2.8.1 – Cromatografia a gás com detetor seletivo de massas (GC/MSD) para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

As análises por cromatografia a gás com detetor seletivo de massas (GC/MSD) foram realizadas em um Cromatógrafo Agilent modelo 6890 com detetor seletivo de massas (MSD) modelo 5973, equipado com injetor automático modelo 7698. O gás de arraste foi o Hélio. A coluna utilizada foi de fase estacionária 5% fenil metilpolisiloxano, uma HP-5/MS, (Agilent) (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm).

Para a identificação dos compostos presentes nas amostras denominadas “Eluídos” e “Eluatos” a análise cromatográfica foi realizada nas condições apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Condições cromatográficas para a análise dos HPAs

Temperatura do injetor	290 °C
Temperatura da interface	295 °C
Programação do forno	40°C (1 min), 6 °C min ⁻¹ , 200 °C (10 min)
Volume injetado	1 µL
Fluxo constante	1 mL min ⁻¹
Modo de injeção	<i>Splitless</i>

2.8.2 – Cromatografia a gás com detetor de captura de elétrons (GC/ECD) para os pesticidas organoclorados

As análises por cromatografia a gás com detetor de captura de elétrons (GC/ECD) com fonte de Ni⁶³, foram realizadas em um Cromatógrafo Varian modelo STAR 3600 CX, utilizando como gás de arraste H₂ grau ECD e gás de *make up* N₂, grau ECD. A coluna utilizada foi de fase estacionária 5% fenil metilpolisiloxano, SBP-5, Supelco (12 m × 0,2 mm × 0,33 µm).

Para a identificação dos compostos presentes nas amostras denominadas “Eluídos” e “Eluatos” a análise cromatográfica foi realizada nas seguintes condições apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Condições cromatográficas para a análise dos pesticidas organoclorados

Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura do detector	324 °C
Programação do forno	100°C (0 min), 15 °C min ⁻¹ , 200 °C (6 min)
Volume injetado	1 µL
Pressão na cabeça da coluna	10 psi
Modo de injeção	<i>Splitless</i>

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 – Natureza das sílicas organofuncionalizadas

Os adsorventes sólidos utilizados nesse trabalho podem ser agrupados em duas famílias, de acordo com o método de preparação, a saber: *grafting* e sol-gel. No primeiro caso, foram obtidos 4 sólidos distintos, cuja proposta de estrutura e notação encontram-se representadas na Figura 16 (a).

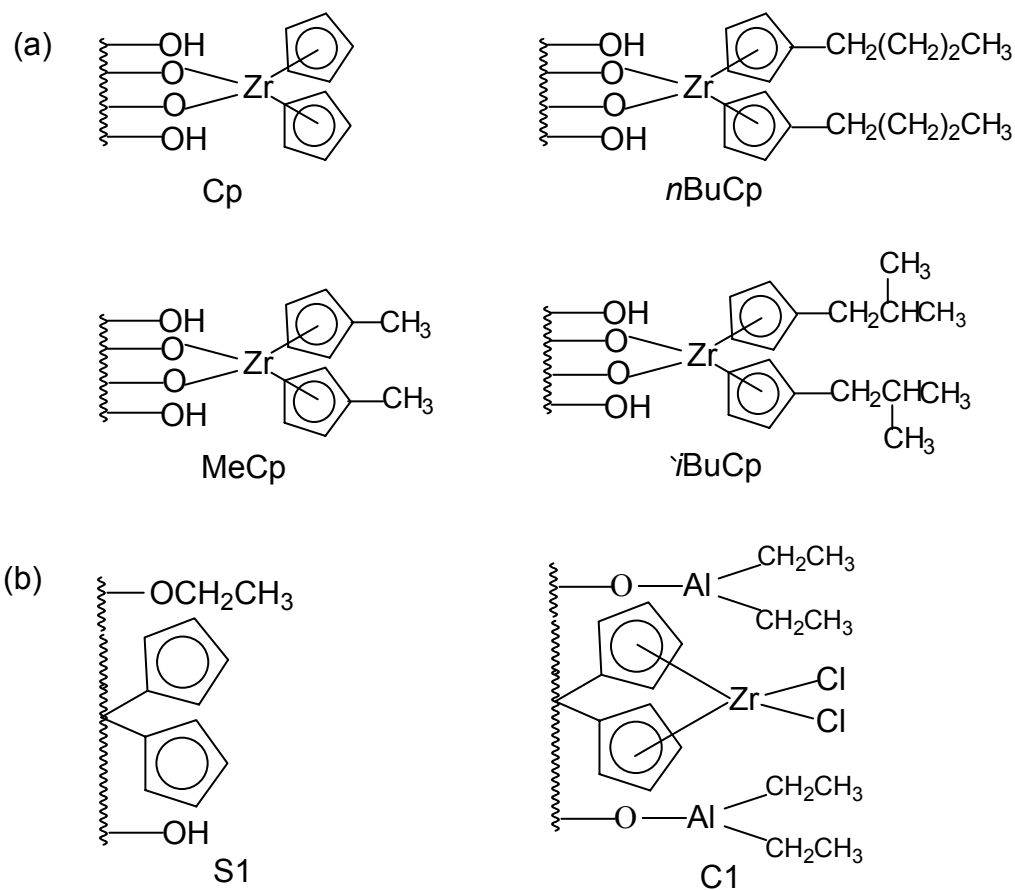


Figura 16: Proposta de estrutura e notação para as sílicas organofuncionalizadas envolvidas nesse estudo [71]. (a) preparados por *grafting*. (b) preparados por sol-gel

Os 4 sólidos obtidos por *grafting* diferem essencialmente na natureza da esfera de coordenação em torno do centro metálico, conferindo potencialmente efeitos eletrônicos e estéricos diferenciados. Nesse sistema, conforme anteriormente descrito, as espécies geradas na superfície provém da reação do ligante cloreto do organometálico com os hidrogênios ácidos dos grupos silanol da sílica. De acordo com dados da literatura, espécies bidentadas são resultantes nessas reações [71].

Os sólidos obtidos pelo processo sol-gel são representados por S1 e C1 conforme a Figura 16 (b). O sólido S1 é isento de centro metálico, sendo constituído de ligantes indenil, grupos silanóis e etóxidos na superfície, estes últimos residuais do método de preparação. O sólido C1 é o derivado metálico previamente tratado com alquilalumínio (AlEt_3) para consumo prévio de grupos silanol e etóxi residuais e posterior reação com $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$. Cabe salientar que nesses 2 casos, tem-se uma ligação Si-C [70].

3.2 – Caracterização das sílicas organofuncionalizadas

Os adsorventes sintetizados foram caracterizados por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Reflectância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS), a seguir comentadas.

3.2.1 – Resultados da análise por RBS

O teor de metal nos sólidos adsorventes foi determinado mediante RBS. Essa técnica consiste em incidir um feixe de partículas alfa com alta energia. As partículas alfa podem interagir com os átomos da superfície de diferentes formas: o feixe incidente pode chocar-se elasticamente com um átomo e retroespalhar; pode colidir com um átomo, refletir em outra direção, chocar com outro átomo e retroespalhar; pode passar direto (probabilidade mínima), etc. Parte dos feixes retroespalhados são coletados por um detector de barreira de superfície (DBS), posicionados preferencialmente a um ângulo de 165° em relação ao feixe incidente. O equipamento empregado no presente trabalho era dotado de dois detectores, posicionados 165° em relação ao feixe incidente, visando o aumento do número de contagens, melhorando a estatística do experimento [72, 73] (Figura 17).

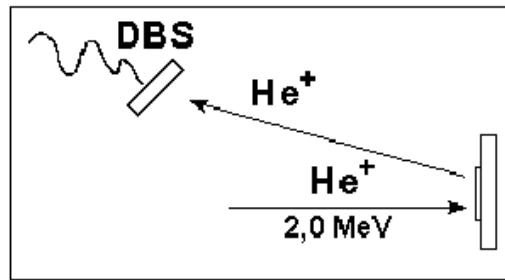


Figura 17: Esquema do princípio de detecção RBS.

A energia das partículas retroespalhadas está relacionada à diferença de massa atômica (M) entre os constituintes da amostra. Cada patamar obtido no espectro corresponde a uma espécie atômica e é proporcional à quantidade da espécie na amostra (Figura 18). Além disso, para uma massa atômica (M_A), a profundidade do átomo na amostra traduz-se também no espectro de energia, ou seja, átomos no seio da amostra retroespalham as partículas α , que perdem energia ao atravessar a própria amostra em direção ao detector, atingindo-o com menor energia. Em outras palavras, essa técnica permite traçar o *perfil em profundidade* dos átomos constituintes da amostra.

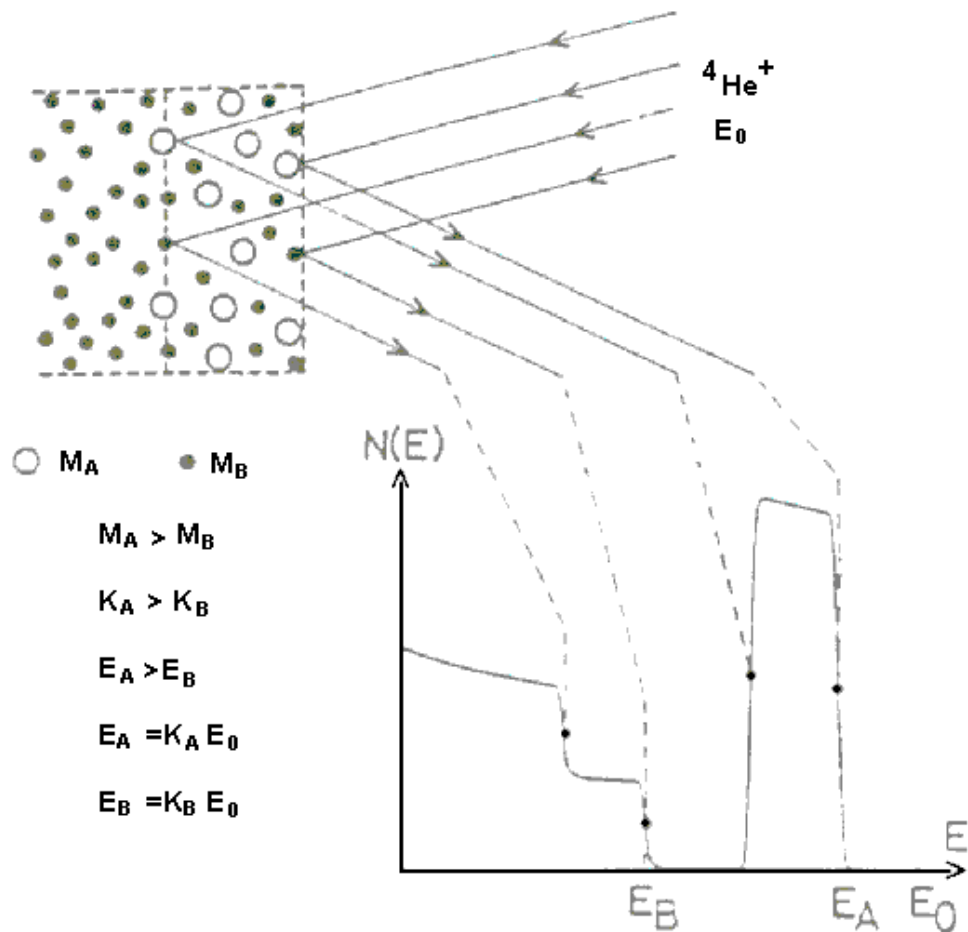


Figura 18: Representação da relação número atômico e energia na análise por RBS, onde M = massa atômica, E = energia, K = coeficiente de difusão elástica [74].

A seção de choque de difusão elástica é função quadrática do produto das massas dos átomos $[(Z_1 \times Z_2)^2]$. Assim, essa técnica apresenta uma grande sensibilidade para elementos pesados, sendo portanto, indicada para a determinação dos metais pesados dispersos em matrizes leves. Tem-se então, a possibilidade de uma análise elementar quantitativa direta sem a necessidade de digestão da amostra, nem utilização de padrões, uma vez que os resultados podem ser expressos em termos de razão atômica.

As Figuras 19 e 20 apresentam espectros típicos de RBS de uma amostra composta de zirconoceno e sílica. No espectro, são identificáveis os sinais correspondentes ao silício (canal

243) e zircônio (canal 358) respectivamente. A diferença significativa no número de contagens decorre da maior quantidade de Si em relação ao Zr presente na amostra.

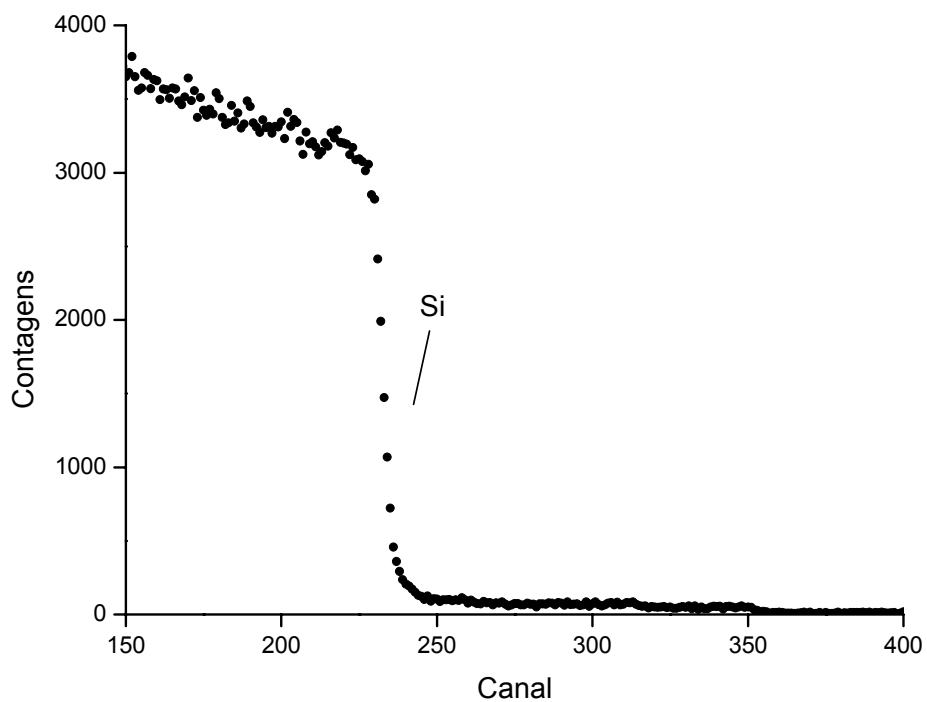


Figura 19: Espectro de RBS de uma amostra *n*BuCp com indicação da localização do degrau do Si.

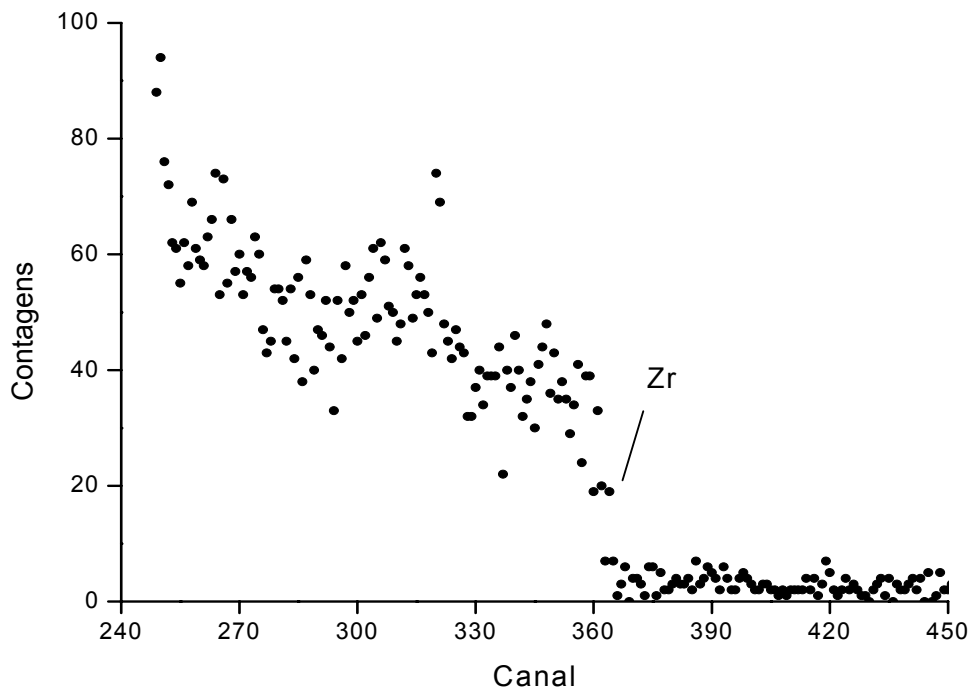


Figura 20: Espectro de RBS de uma amostra *n*BuCp com indicação da localização do degrau do Zr.

Na reação de organofuncionalização da sílica, a solução do zirconoceno apresentava uma concentração inicial de 0,5 % de zircônio sobre a sílica (Zr/SiO_2). Após tempo de contato de 30 minutos, conforme descrito no Capítulo 2, item 2.3.1, os adsorventes sólidos foram lavados com tolueno, a fim de garantir que as espécies sobre a superfície fossem apenas as ligadas quimicamente à sílica. Pela análise de RBS, as concentrações finais do zircônio determinadas, antes e após os estudos de adsorção, encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7: Percentual do teor de zircônio sobre a sílica (Zr/SiO₂) antes e após a utilização nos estudos de adsorção.

Símbolo	Teor de Zr/SiO ₂ (% em peso)*	
	Antes da adsorção	Após a adsorção
Cp	NA	0,3
MeCp	0,2	0,2
nBuCp	0,2	0,2
iBuCp	0,3	0,3
C1	NA	4,5
S1	sem metal	sem metal

NA = não analisado

* erro da técnica estimado em 10 %

Para os adsorventes preparados por *grafting*, os resultados observados permitem dizer que o teor do zirconoceno realmente fixado, foi inferior àquele inicialmente empregado. Assim, os valores contidos na Tabela 7 representam os níveis de saturação da superfície para esses compostos. De acordo com esses dados, os ligantes do grupo Cp (Me, nBu, iBu) [39, 71] não desempenham, aparentemente, um efeito estérico importante durante a reação de fixação dos zirconocenos, uma vez que os teores imobilizados ficaram compreendidos entre 0,2 – 0,3 % de Zr/SiO₂. A semelhança entre os teores para a série de adsorventes preparados por *grafting*, sugerem que as possíveis diferenças da capacidade de pré-concentração/extração eventualmente encontradas nos estudos de adsorção, possam vir a ser decorrentes exclusivamente das diferenças estruturais encontradas nos ligantes da esfera de coordenação em torno do átomo de zircônio.

Os adsorventes submetidos aos estudos de adsorção foram ainda lavados com solventes orgânicos, condicionados (metanol e água), percolados com a amostra (pré-concentração) e extraídos novamente com solvente orgânico. Observou-se que, com todos esses tratamentos, houve a manutenção do teor do metal nos adsorventes preparados por *grafting*. Isto significa que mesmo sendo utilizados vários solventes orgânicos no processo de adsorção, a ligação entre o zirconoceno e a sílica é mantida, pois aparentemente perdas por lixiviação não são observadas.

Para o sólido adsorvente C1, preparado pelo método sol-gel, a análise por RBS revelou um teor de metal bem mais elevado quando comparada com os sólidos preparados por grafting. Esta diferença é decorrente das condições de preparação: no caso do grafting, o teor fixado inicialmente é proporcional ao número de grupos Si-OH presentes na superfície, e posteriormente, ao longo da reação de fixação, pelos sítios OH acessíveis às moléculas presentes em solução, que podem ser impedidas pelo efeito estérico desempenhado por moléculas já imobilizadas sobre a superfície. No caso da preparação via sol-gel, já se dispõe dos ligantes volumosos, no caso indenil, garantindo, por sua vez, um maior teor metálico final. Cabe salientar que estudos sobre a influência do metal só possuem significância para os sólidos preparados pela mesma rota. Consequentemente, a influência do Zr pode ser avaliada entre os sólidos C1 com 4,5 % de Zr/SiO₂ e S1 isento de metal.

No caso do sólido C1, a avaliação sobre a lixiviação não é possível, pois só existem dados referentes ao sólido já utilizado nos processos de adsorção, ou seja, sólidos submetidos aos solventes orgânicos e a água. Porém, em decorrência do tipo de ligação (Si-C), perdas por lixiviação são menos esperadas.

3.2.2 – Resultados da análise por DRIFTS

A presença dos compostos orgânicos ligados ao zircônio, nos adsorventes preparados por grafting, pode ser confirmada através das bandas referentes aos estiramentos $\nu(\text{CH}_3)$ e $\nu(\text{CH}_2)$ obtidas pela análise por DRIFTS.

A técnica de reflectância difusa foi desenvolvida para examinar espectros moleculares nas regiões do Infravermelho (IV) e Ultravioleta-visível (UV-vis)⁴ em amostras opacas (não transparentes a radiação) ou de difícil compactação (que impedem a confecção de pastilhas). Quando a radiação infravermelha é direcionada para a superfície de uma amostra sólida, 2 tipos de reflexões podem ocorrer: uma é a reflectância difusa e a outra é a especular (Figura 21). A componente especular é a radiação que é refletida diretamente da superfície e que não foi absorvida pela amostra. A reflectância difusa é a radiação que penetra na amostra e dela emerge.

⁴ Para a região UV-vis a técnica é simplesmente denominada Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS).

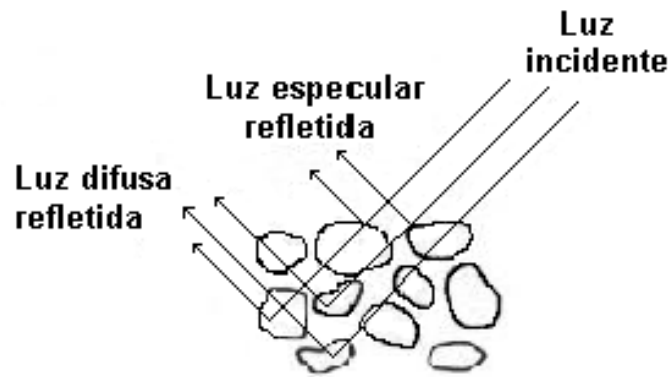


Figura 21: Tipos de reflectância no grão [75].

A maioria dos fabricantes de instrumentos de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) oferecem adaptadores que se ajustam ao compartimento da célula e permitem medidas de reflectância difusa. Esse adaptador faz com que o feixe colimado originário do interferômetro seja refletido por 2 espelhos planos até a lente parabólica (P1), que focaliza a radiação sobre um pequeno recipiente contendo a amostra (S) sob a forma de pó. A radiação difusa é coletada por espelhos elipsoidais (E) e focalizada por uma segunda lente parabólica (P2) sobre o detector (D), conforme a Figura 22. Os espectros obtidos nessa técnica de reflectância difusa freqüentemente diferem dos espectros comuns de transmitância e por essa razão, o espectro é usualmente transformado para unidades Kubelka-Munk que compensa essas diferenças [75].

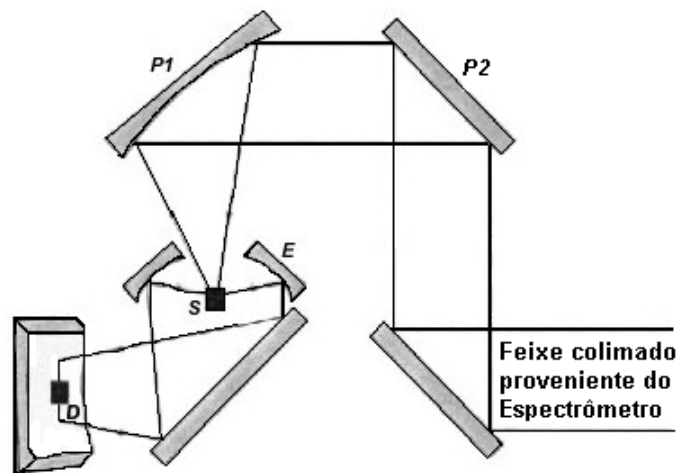


Figura 22: Esquema do princípio da medida da técnica DRIFTS [75].

A Figura 23 apresenta um espectro típico de DRIFTS dos sólidos sintetizados.

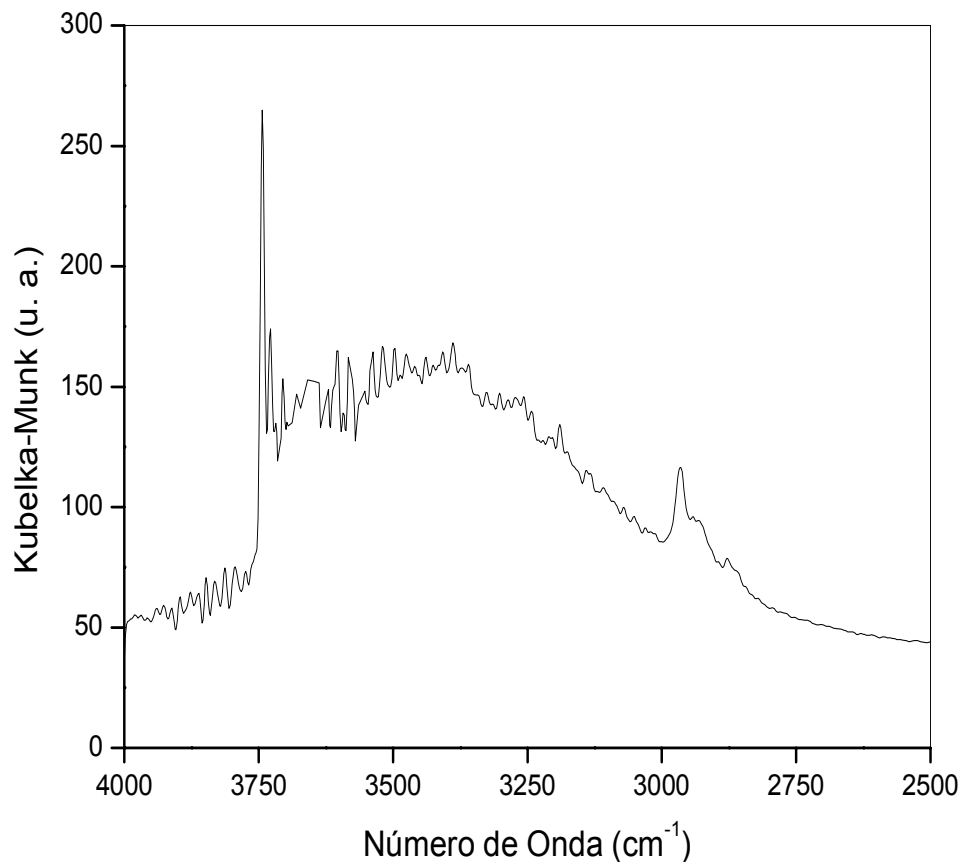


Figura 23: Espectro por DRIFTS do adsorvente *n*BuCp antes dos estudos de adsorção (0,2 % Zr/SiO₂).

No espectro da Figura 23 pode-se observar uma banda fina a 3744 cm⁻¹, atribuída a grupos silanol isolados [36]. A presença de ligantes butila pode ser observada pelo conjunto de bandas situadas entre 2970 e 2860 cm⁻¹, cujas atribuições com base na literatura [76], encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8: Bandas de estiramento C-H atribuídas aos ligantes *n*Bu sobre o zircônio encontradas nesse trabalho.

Nº de onda (cm ⁻¹) experimental	Modo vibracional ⁷⁶
2965	$\nu(\text{CH}_3)$ assimétrico
2932	$\nu(\text{CH}_2)$ assimétrico
2878	$\nu(\text{CH}_3)$ simétrico
2857	$\nu(\text{CH}_2)$ simétrico

A banda larga em torno de 3400 cm⁻¹ sugere interações intermoleculares entre grupos Si-OH e água adsorvida ou com o anel aromático. Não se pode descartar a possibilidade de interação entre o grupo silanol e os grupos aromáticos Cp, em analogia a bandas reportadas na literatura em sistemas oriundos da adsorção de anisol sobre sílica [77] e cujas bandas observadas foram atribuídas como resultantes da interação entre grupos Si-OH e elétrons π do anel aromático. Cabe ainda salientar que as bandas $\nu(\text{C-H})$ referentes ao anel aromático Cp devem ocorrer em número de onda superiores a 3100 cm⁻¹, e portanto, podem estar encobertas pela banda larga centrada por volta de 3400 cm⁻¹.

A permanência dos ligantes *n*Bu foi também observada após o processo de adsorção, que inclui: etapas de lavagem, condicionamento, pré-concentração/extração descrito no Capítulo 2, item 2.7.1. Isto leva a crer, na estabilidade desses grupos frente a esses tratamentos com solventes orgânicos e água. Cabe salientar que a técnica de DRIFTS é essencialmente sensível à rugosidade da superfície, de forma que nenhuma conclusão (semi)quantitativa pode ser tirada da comparação entre 2 espectros.

Tendo em vista a solução inicial de zirconoceno de concentração 0,5 % Zr/SiO₂ e que apenas cerca de 0,2 % Zr/SiO₂ foi fixado, seria possível acreditar que esse valor de saturação observado fosse decorrente do consumo total de sítios de imobilização (grupos silanóis) sobre a superfície da sílica. No entanto, de acordo com o espectro da Figura 23, para esses teores de saturação, restam ainda grupos silanóis isolados. Dessa forma, a limitação do teor de fixação em valores próximos a 0,3 % Zr/SiO₂ é provavelmente decorrente de um efeito estérico desempenhado pelas moléculas já imobilizadas que impede o acesso de moléculas em solução a grupos silanóis residuais (Figura 24).

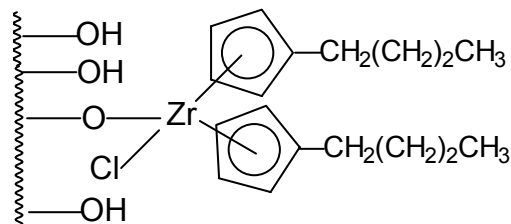


Figura 24: Representação do impedimento estérico de moléculas já immobilizadas ao acesso dos grupos silanóis na superfície da sílica.

Cabe salientar que na estrutura proposta na Figura 24, ligantes cloreto possam vir a reagir com os grupos OH, gerando portanto espécies bidentadas, através de ligação Si-O-C.

3.3 – Resultados da análise cromatográfica dos estudos de adsorção

3.3.1 – Cromatografia a gás com detetor seletivo de massas para análise de HPAs

A técnica de cromatografia a gás com detetor seletivo de massas (GC/MSD) foi utilizada para a análise dos HPAs, pois este detetor é o mais adequado para identificar compostos com semelhança estrutural, como é o caso dos HPAs.

No detetor seletivo de massas utilizado, a separação dos íons é realizada com um sistema do tipo quadrupolo. O esquema deste sistema, mostrado na Figura 25, faz uso de campo elétrico para separar os íons de acordo com a razão massa/carga (m/z). O quadrupolo consiste de 4 barras cilíndricas ou hiperbólicas, dispostas geometricamente como se estivessem nos vértices de um quadrado. Ao percorrerem este caminho os íons são separados. Os pólos têm uma diferença de potencial fixa e uma rádio frequência alternada. Dependendo do campo elétrico produzido, somente íons com uma determinada razão m/z podem ser focalizados no detetor; todos os demais íons são direcionados para as placas e assim eliminados. Pela variação da força e frequência do campo elétrico, diferentes íons podem ser detectados resultando em um espectro de massas [78].

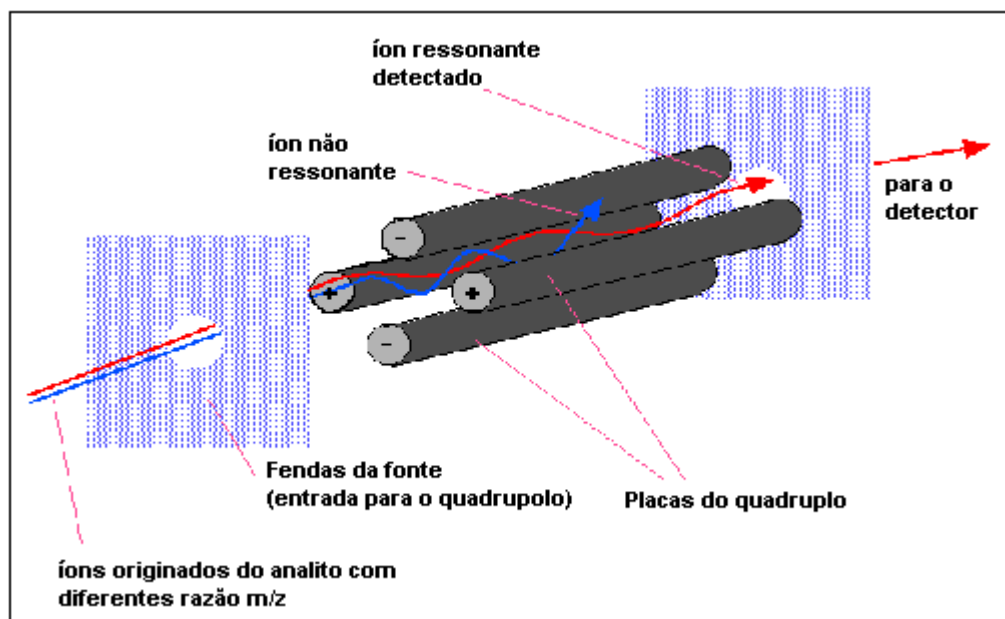


Figura 25: Esquema do sistema de quadrupolo utilizado na separação de íons no equipamento utilizado [78].

O equipamento utilizado permite que sejam realizadas análises do tipo TIC – *Total ion chromatogram* também chamado de análise no modo SCAN, ou usando o método SIM – *Single ion monitoring*. No modo SCAN para cada espectro o número total de íons detectados na faixa de massa varrida é somado e graficado em função do tempo, gerando o espectrograma. Já no modo SIM, um fragmento da espécie de interesse é selecionado e o cromatograma é gerado graficando-se o número de íons detectados com a massa desse fragmento em função do tempo ($m/z \times \text{tempo}$), ou seja, além do tempo de retenção utiliza-se o fragmento massa/carga no momento da identificação e quantificação.

Utilizando o método SCAN foram feitas análises de solventes orgânicos percolados através das sílicas organofuncionalizadas e posteriormente concentrados, a fim de avaliar uma possível lixiviação dos substituintes orgânicos ligados e portanto, avaliar a estabilidade do material preparado. O resultado de tais análises foi considerado satisfatório: os adsorventes apresentaram boa estabilidade, sendo que perdas de ligantes por lixiviação não foram observadas. Porém, alguns picos de contaminação por ftalatos (proveniente do cartucho de

plástico utilizado) foram detectados, mas com tempos de retenção não coincidentes com aqueles dos compostos de interesse.

A Figura 26 apresenta o cromatograma da solução padrão dos 16 HPAs prioritários de concentração $60 \mu\text{g L}^{-1}$, para cada composto, em hexano.

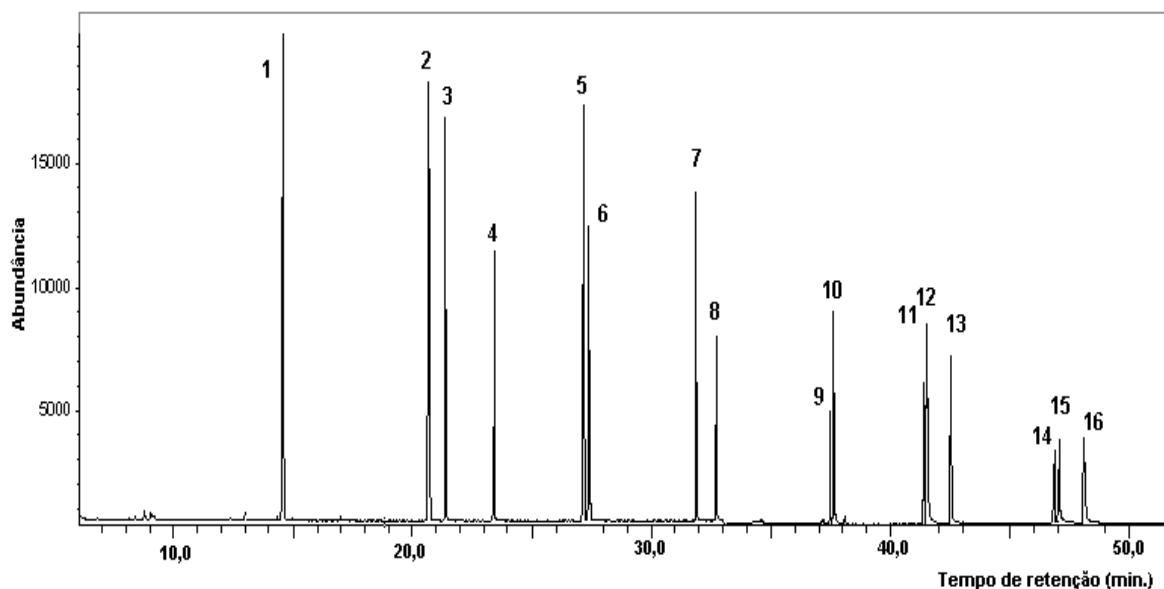


Figura 26: Cromatograma da solução padrão dos 16 HPAs, em hexano, na concentração $60 \mu\text{g L}^{-1}$, para cada composto. Identificação numérica de acordo com a Tabela 9.

Pela análise da Figura 26 observa-se a boa resolução para os 16 HPAs, nas condições de análise (Capítulo 2, Tabela 5). Porém pode-se verificar sobreposição parcial dos compostos 11 - 12 e 14 - 15. Este tipo de problema foi resolvido analisando-se os padrões e as amostras no método SIM. A Tabela 9 mostra os dados: fragmentos (m/z) selecionados, os tempos de retenção e os coeficientes de correlação das curvas analíticas, para a análise dos 16 HPAs. Cabe salientar que a curva “A” refere-se à faixa de $2 - 20 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto a curva “B”, é de $40 - 150 \mu\text{g L}^{-1}$ (vide Capítulo 2, item 2.5.1).

Tabela 9: Fragmento quantificador (m/z), tempo de retenção e coeficientes de correlação das curvas analíticas nas condições de análise por GC/MSD.

Composto	Razão m/z	t retenção (min)	Coeficiente de correlação (r^2)	
			Curva "A" (2 – 20 $\mu\text{g L}^{-1}$)	Curva "B " (40 –150 $\mu\text{g L}^{-1}$)
01- Naftaleno	128	13,88	0,997	0,996
02- Acenaftileno	152	19,89	0,999	0,997
03- Acenafteno	154	20,63	0,997	0,994
04- Fluoreno	166	22,60	0,995	0,994
05- Fenantreno	178	26,20	0,997	0,994
06- Antraceno	178	26,40	0,998	0,991
07- Fluoranteno	202	30,89	0,997	0,992
08- Pireno	202	31,70	0,993	0,989
09- Benzo(a)antraceno	228	36,50	0,999	0,991
10- Criseno	228	36,60	0,994	0,991
11- Benzo(k)fluoranteno	252	40,40	0,994	0,986
12- Benzo(b)fluoranteno	252	40,50	0,995	0,927
13- Benzo(a)pireno	252	41,40	0,994	0,923
14- Benzo(g,h,i)perileno	276	45,30	0,992	0,989
15- Dibenzo(a,h)antraceno	278	45,49	0,977	0,982
16- Indeno(1,2,3-c,d)pireno	276	46,28	0,972	0,986

Os dados da Tabela 9 demonstram, que para os HPAs mais pesados (incluindo-se os pares de compostos 11-12 e 14-15), o coeficiente de correlação linear das curvas de calibração são inferiores àqueles obtidos para os demais compostos. No entanto, em se tratando de HPAs pesados, tendo em vista a dificuldade de volatilização dos compostos bem como a maior retenção destes analitos na coluna, os valores obtidos foram considerados satisfatórios.

A Figura 27 apresenta os cromatogramas típicos obtidos na análise de uma amostra percolada no adsorvente *n*BuCp para o primeiro eluído, segundo eluído e eluato.

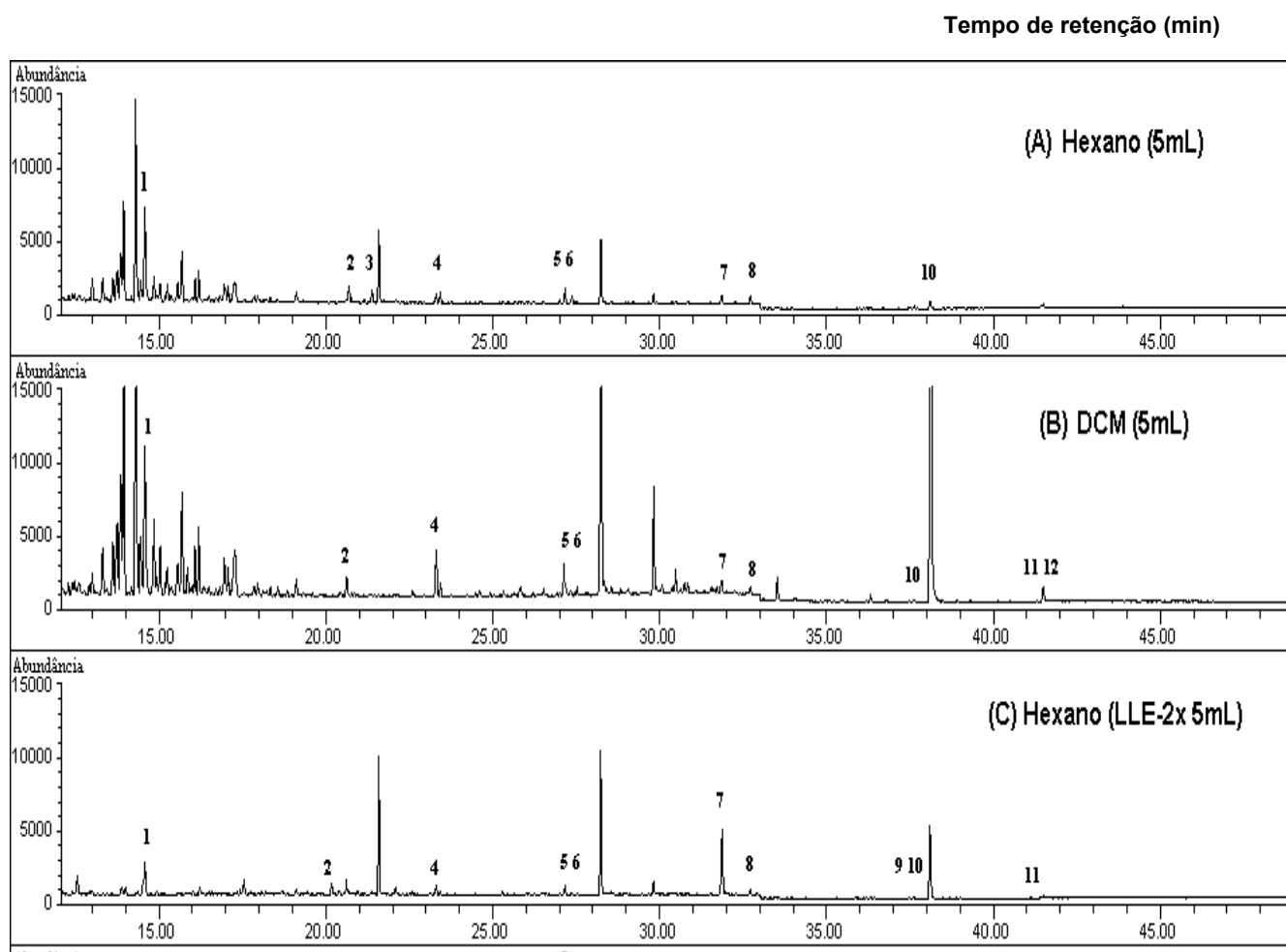


Figura 27: Cromatogramas: (A) primeiro eluído – hexano; (B) segundo eluído – diclorometano; (C) eluato (extração líquido- líquido) – hexano de uma amostra percolada no adsorvente *n*BuCp. Identificação numérica dos 16 HPAs segundo a Tabela 9.

De acordo com os cromatogramas da Figura 27, observa-se significativa redução de intensidade nos picos dos analitos para os 3 casos apresentados: 1ª eluição, 2ª eluição e análise do eluato, quando comparado com o cromatograma da solução padrão de HPAs. Um adsorvente sólido é eficiente para a pré-concentração/extração quando permite uma adsorção reversível dos analitos, ou seja, apresenta no 1º equilíbrio do processo uma interação analito/adsorvente preferencial à interação analito/água e permite ainda uma interação analito/solvente de eluição, de rápido equilíbrio. Considerando a adequada separação

cromatográfica e as curvas de calibração satisfatórias, as hipóteses levantadas na tentativa de explicar esta redução da intensidade dos picos e consequentemente avaliar a capacidade de adsorção das sílicas organofuncionalizadas através dos ensaios e pré-concentração/extração são: adsorção irreversível dos HPAs nos adsorventes; dificuldade na preparação da amostra aquosa e, com menor importância, adsorção dos HPAs nas paredes dos recipientes de vidro usados nos experimentos.

A adsorção irreversível pode ser observada devido à grande diferença de massa entre a quantidade adicionada na solução aquosa e os resultados obtidos do somatório eluído e eluato, determinados experimentalmente. Uma segunda extração, da mesma coluna, com mistura de solventes também foi avaliada, sem contudo, aumentar consideravelmente a quantidade de massa extraída. As misturas de solventes avaliadas são apresentadas no Capítulo 2, item 2.7.1 – Tabela 4.

Os HPAs são sabidamente insolúveis em água [54, 55, 58]. Assim, a amostra foi preparada por solubilização da solução dos compostos, em hexano e água. Aparentemente, a solução era macroscopicamente homogênea, mas a existência de pequenas gotículas eram eventualmente observadas. Na tentativa de melhorar a solubilização, várias tentativas foram realizadas, como por exemplo: adição de metanol para melhorar a interação hexano/água, fato que, ao contrário, aumentava a separação das fases. A adição de acetona mostrou-se mais adequada, considerando a aparência da solução. Porém, o observado nas análises foi a falta de concordância e reprodutibilidade dos dados.

Aliado aos ensaios com os solventes, o banho ultrassônico foi utilizado para melhorar a homogeneização da solução aquosa. No entanto, demonstrou-se ineficiente nessas condições.

Segundo Marcé e colaboradores [58] a extração de HPAs não é um processo simples dada à hidrofobicidade destes compostos. A adição de solvente orgânico, no preparo da amostra aquosa, é um parâmetro crítico, pois se a concentração do solvente for baixa pode não ser suficiente para solubilizar os HPAs de alto peso molecular. Já se a concentração for muito alta, o volume de amostra percolada deve ser pequeno para que os HPAs de baixo peso molecular não sejam lixiviados pelo próprio solvente da amostra.

Kiss e colaboradores [79], mencionam a adição de solvente orgânico como uma necessidade para manter a ativação do sólido adsorvente de característica apolar, pois a água da amostra poderia prejudicar a ativação do mesmo. Como consequência disto, as moléculas de HPAs teriam dificuldade de adsorção e, assim, baixa retenção, levando a recuperações

também baixas. A concentração do solvente orgânico também é apontada como alternativa para o preparo da amostra aquosa, mas ainda exige desenvolvimento do protocolo analítico.

Apesar do interesse ambiental dos HPAs, os resultados quantitativos obtidos foram considerados inadequados para a correta avaliação da capacidade de adsorção das sílicas organofuncionalizadas sintetizadas em nosso laboratório. Diante disto, os estudos de investigação da capacidade de adsorção não puderam ser realizados com estes analitos.

3.3.2 – Cromatografia a gás com detector de captura de elétrons para análise de pesticidas organoclorados

A técnica de cromatografia a gás com detector de captura de elétrons (GC/ECD) foi utilizada para a análise dos pesticidas organoclorados, pois o detector de Captura de Elétrons é o mais indicado para este tipo de composto, tornando possível a análise em concentrações muito baixas.

O princípio no qual está baseado o ECD envolve a interrupção do fluxo de corrente eletrônica do detector pela chegada de um analito que contém átomos eletrofílicos, como o cloro. O fluxo de corrente é gerado por um elemento radioativo, normalmente Ni^{63} , que emite continuamente partículas beta (elétrons de alta energia) a uma taxa relativamente constante. As partículas beta colidem com as moléculas do gás de arraste e criam uma “nuvem” de elétrons em movimento lento na câmara de detecção. A corrente resultante é amplificada e enviada para o computador que recebe um sinal constante do detector. O fluxo de corrente do ECD muda com a chegada de um analito com afinidade por elétrons: os compostos alvo diminuem o fluxo da corrente porque alguns dos elétrons são capturados pelos átomos eletrofílicos presentes no analito. Para um dado analito, quanto maior é a quantidade de composto que chega ao detector, maior é a redução da corrente. O computador determina o grau de diminuição e correlaciona o sinal com a concentração do analito gerando o cromatograma [53]. Um esquema do detector ECD é representado na Figura 28.

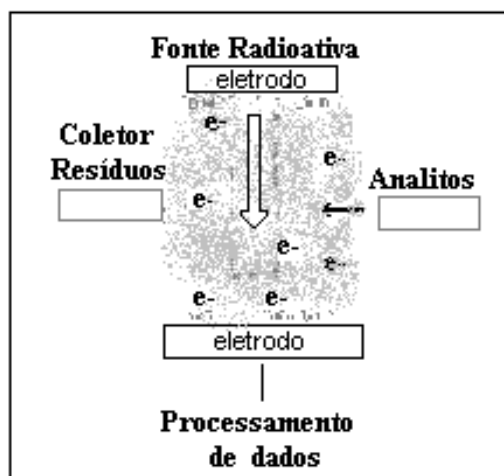


Figura 28: Esquema do detector de captura de elétrons. (Adaptado da referência 53).

Nesse trabalho, os primeiros estudos realizados foram para determinar o solvente orgânico mais adequado na etapa de eluição. Neste caso, aos eluídos não foi adicionado padrão interno, mas apenas realizada a comparação das áreas dos compostos da amostra com as áreas obtidas da solução padrão analisada nas mesmas condições (padronização externa).

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para os adsorventes *n*BuCp, representante da família dos zirconocenos imobilizados por *grafting* e S1, da preparação sol-gel. Para fins comparativos, também foi utilizado o adsorvente comercial LC-18.

Tabela 10: Avaliação do efeito do solvente na etapa de eluição dos pesticidas organoclorados dos adsorventes: LC-18, *n*BuCp e S1

	LC-18		<i>n</i> BuCp		S1	
	Acetona	Hexano	Acetona	Hexano	Acetona	Hexano
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Hexaclorobenzeno	14	17	15	20	18	8
Lindano	73	50	18	35	45	24
Heptacloro	18	14	18	16	20	1
Heptacloro epóxido	49	40	44	29	56	17
Dieldrin	43	33	41	16	52	12
Endrin	49	45	47	31	59	14

De acordo com a Tabela 10, como os compostos heptacloro epóxido, dieldrin e endrin, apresentaram maior homogeneidade de comportamento frente aos diferentes adsorventes e solventes empregados, optou-se pela acetona como solvente para a eluição. Cabe ressaltar que para os compostos hexaclorobenzeno e heptacloro, a recuperação com hexano para a fase S1 é extremamente baixa.

Além da escolha do solvente, foi avaliada a influência do pH na pré-concentração/extração dos pesticidas organoclorados. Os resultados são apresentados na Figura 29. O controle do pH da amostra é recomendado pois, conforme a literatura [12, 64, 80], para estes compostos, em meio ácido ocorre diminuição da solubilidade em água e as interações com o adsorvente sólido poderão ser aumentadas de tal forma que o equilíbrio seja deslocado no sentido do sólido adsorvente, melhorando a pré-concentração/extração do analito da amostra. Esse fato foi observado também pelo Grupo de Química Analítica e Ambiental do IQ-UFRGS na pesquisa de metodologia para análise de pesticidas organoclorados em água potável [81].

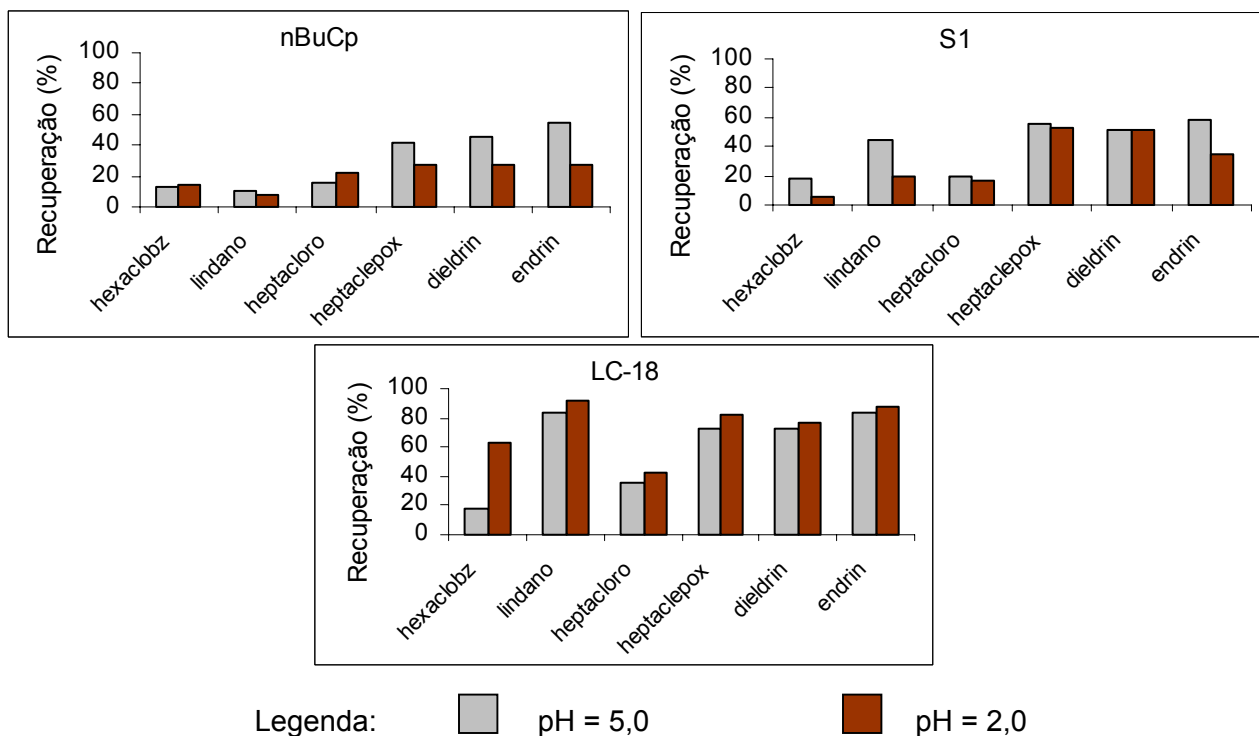


Figura 29: Avaliação da influência do pH na etapa de pré-concentração/extração dos compostos organoclorados, em três diferentes adsorventes *nBuCp*, S1 e LC-18.

De acordo com a Figura 29, excluindo o adsorvente comercial LC-18 que apresentou melhor recuperação para amostras acidificadas a pH = 2,0, observou-se significativa variação no comportamento dos compostos frente a este parâmetro. Para o adsorvente *nBuCp* a melhor recuperação foi para amostras que tiveram o pH ajustado em 5,0, com exceção dos compostos hexaclorobenzeno e heptacloro. No adsorvente S1, o observado foi uma significativa redução na recuperação dos compostos hexaclorobenzeno e lindano quando as amostras eram acidificadas a pH = 2,0. Com o objetivo de verificar e confirmar estas tendências, optou-se por manter, nos estudos subsequentes, estas duas condições de pH.

Com base nestes resultados preliminares, os ensaios foram repetidos, utilizando a acetona como solvente para a etapa de eluição. Para a quantificação, utilizou-se o método da padronização interna, utilizando aldrin como padrão interno (PI). A Figura 30 apresenta o cromatograma da solução padrão dos pesticidas organoclorados juntamente com o PI nas condições estabelecidas. Cabe lembrar que o aldrin foi utilizado como padrão interno por ser

estável e por apresentar estrutura similar aos compostos analisados tendo tempo de retenção intermediário em relação aos demais compostos. Ou seja, o aldrin apresenta as características recomendadas para um bom padrão interno [38]. No Anexo 1 estão descritas as relações matemáticas utilizadas nas determinações quantitativas.

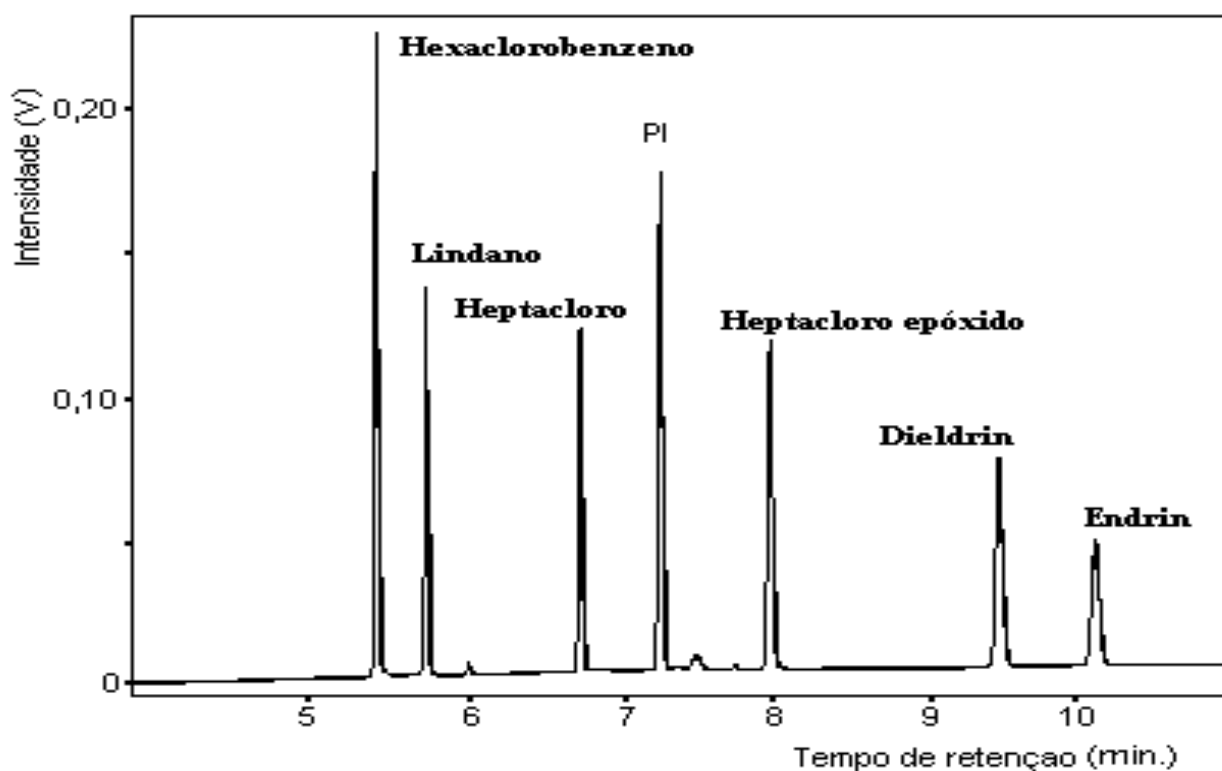


Figura 30: Cromatograma obtido por GC/ECD da solução padrão dos pesticidas e do PI (aldrin) na concentração de 1 mg L^{-1} , em acetona.

A Figura 31 apresenta 2 cromatogramas típicos obtidos da análise do eluído dos adsorventes *n*BuCp e S1, respectivamente. Na Figura 31 pode ser observada a boa linha de base apresentada, sem a presença de picos interferentes. A mesma constatação pode ser observada na Figura 32 a qual refere-se aos cromatogramas típicos da análise do eluato dos adsorventes *n*BuCp e S1, respectivamente.

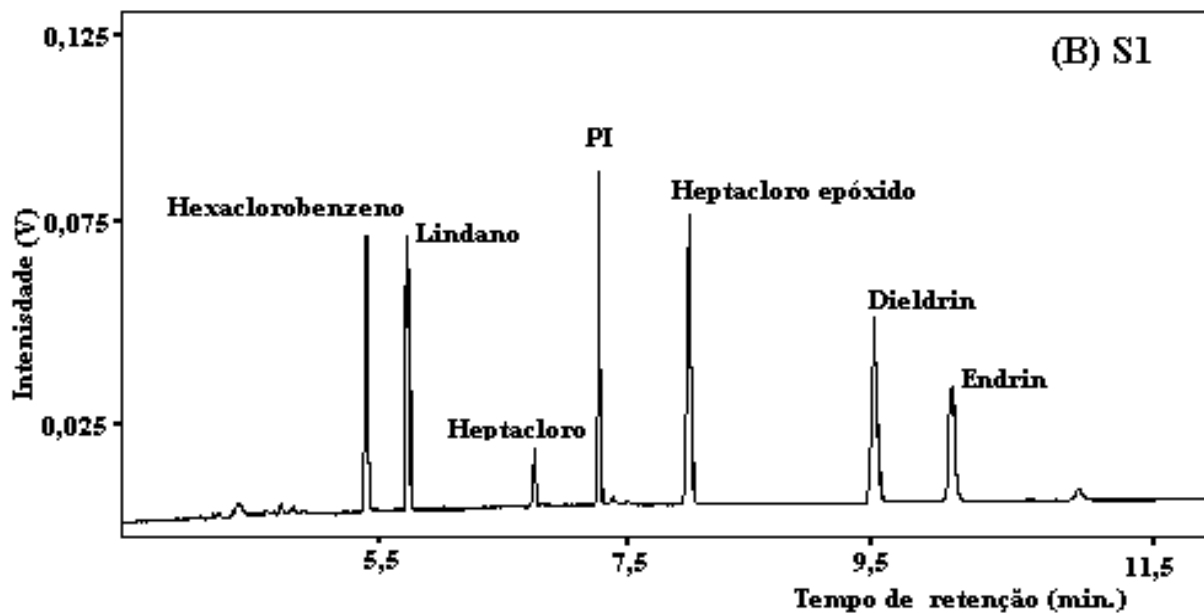
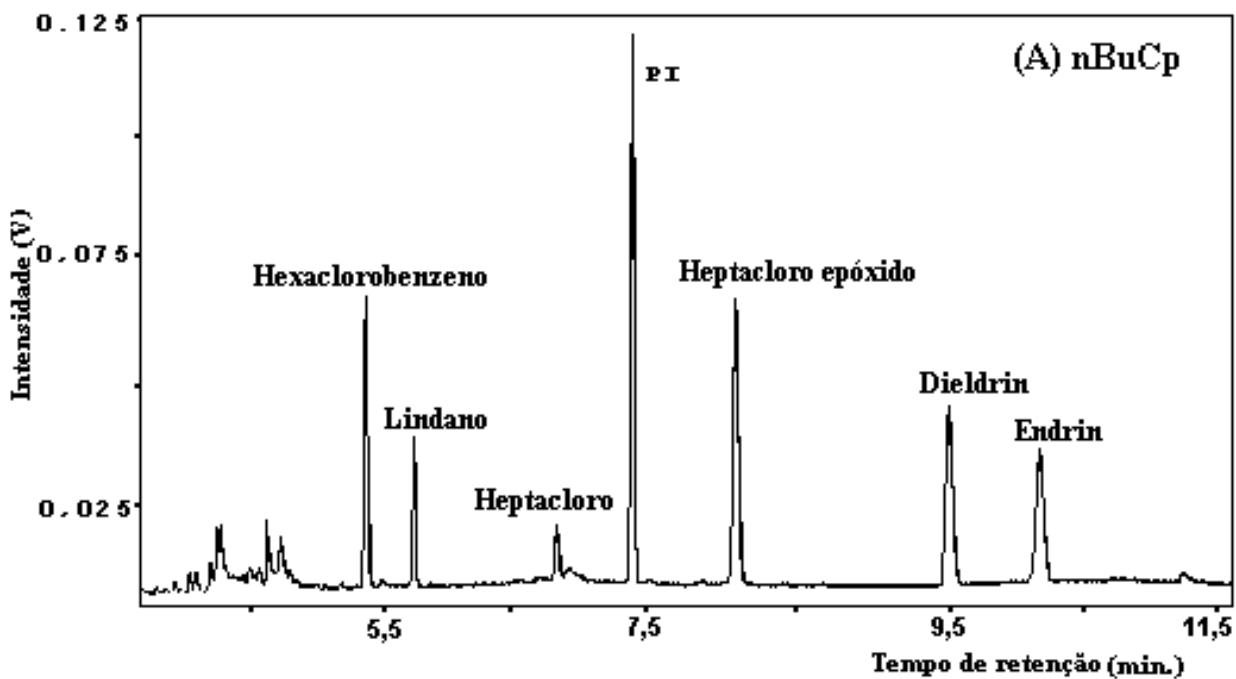


Figura 31: Cromatogramas típicos da análise do eluído em acetona de amostras aquosas previamente acidificadas a pH = 2,0. (A) nBuCp e (B) S1.

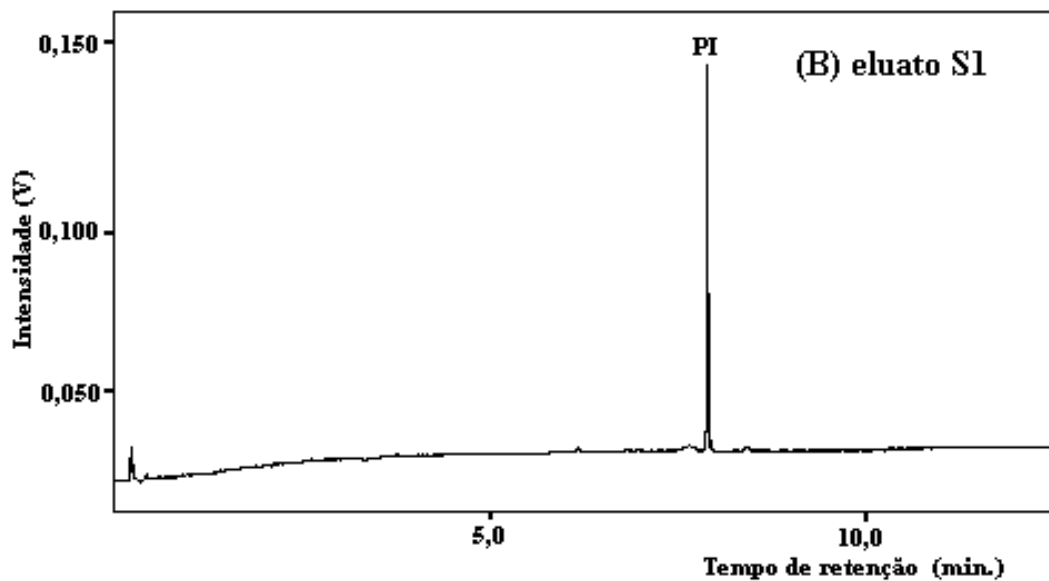
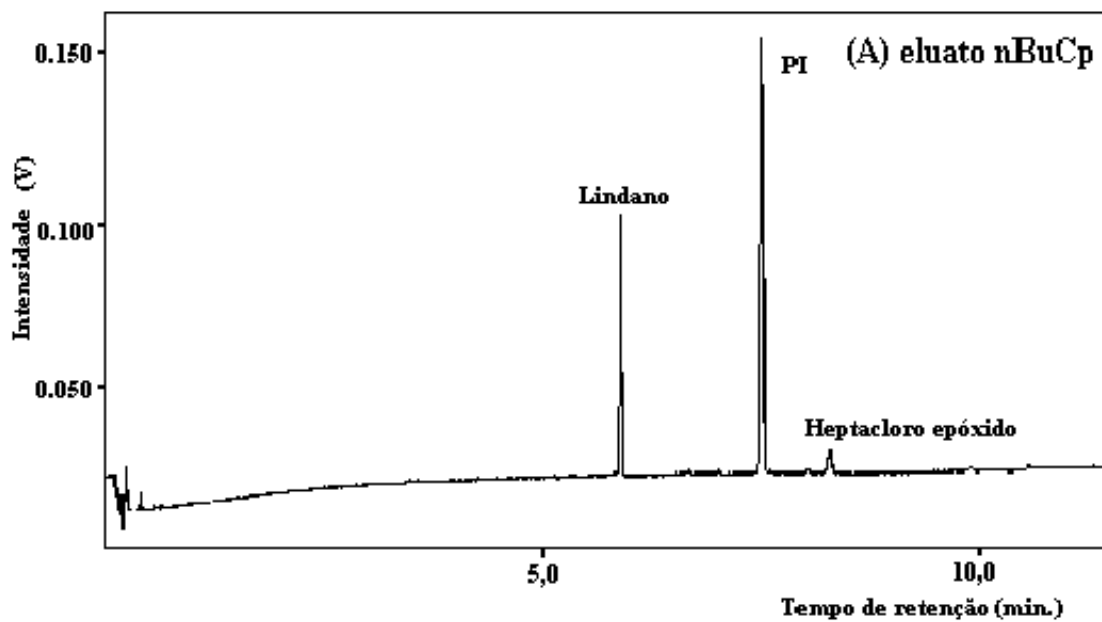


Figura 32: Cromatogramas típicos da análise do eluato em hexano de amostras aquosas previamente acidificadas a pH = 2,0. (A) *n*BuCp e (B) S1.

Com o objetivo de facilitar a discussão dos resultados com relação ao comportamento dos sólidos adsorventes na adsorção dos pesticidas organoclorados, os efeitos foram analisados separadamente. Os resultados a seguir referem-se a amostras com pH = 5,0 e para fins comparativos sempre foi apresentado o resultado do adsorvente comercial LC-18.

3.3.2.1 – Efeito da substituição no anel ciclopentadienila

A Figura 33 apresenta a influência da substituição no anel Cp para os 4 sólidos obtidos pelo método *grafting*, com relação aos pesticidas estudados.

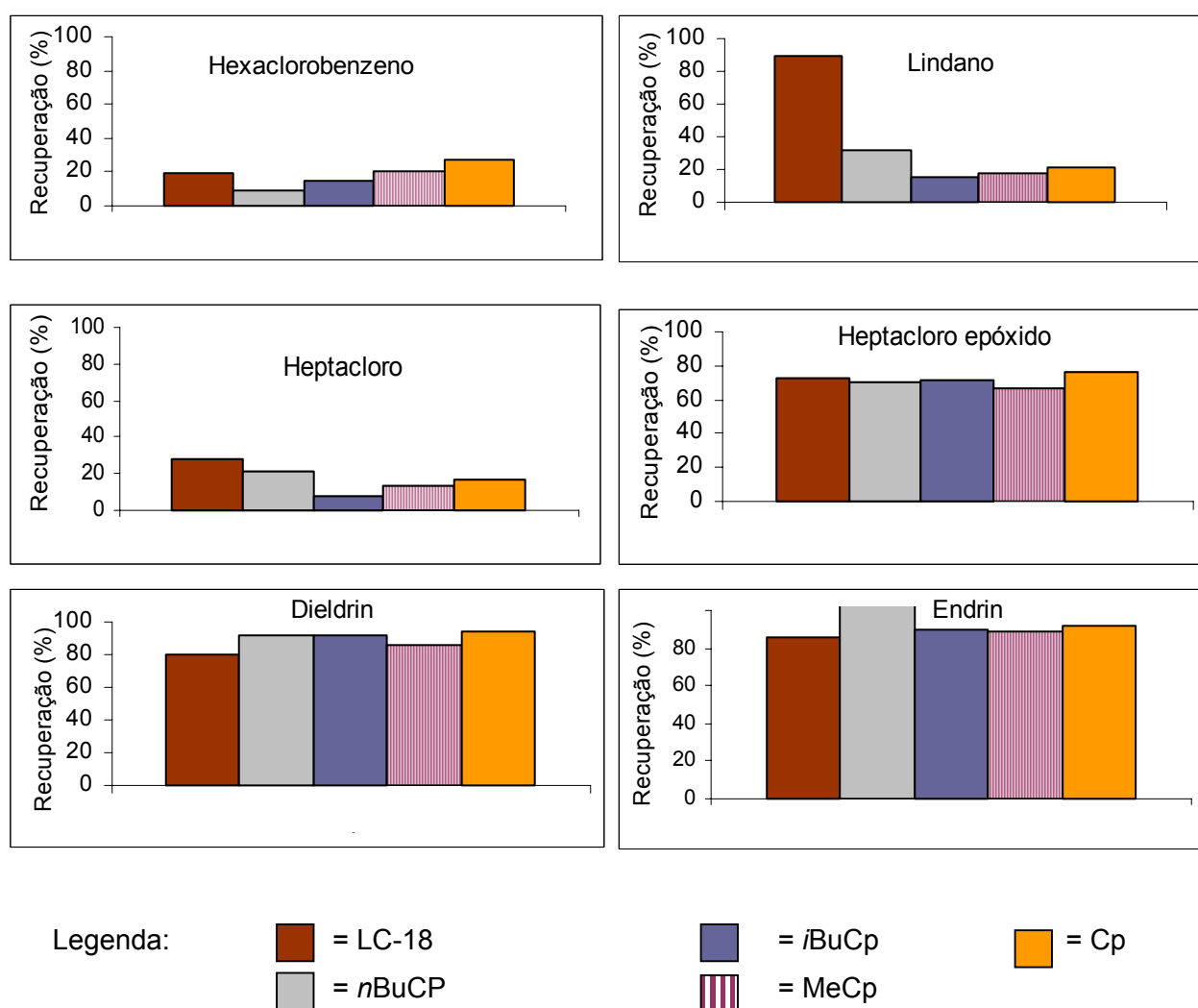


Figura 33: Avaliação da recuperação dos pesticidas organoclorados, nos sólidos obtidos por *grafting*, com relação ao substituinte no anel Cp: nBu, iBu, Me e comparação com o adsorvente comercial LC-18.

Pela análise da Figura 33, pode-se dizer que, para um dado pesticida, o comportamento dos adsorventes com o zirconoceno sobre a sílica é muito semelhante. Os ligantes orgânicos em torno da esfera de coordenação do átomo de Zr, com comprimentos e configuração diferenciados das cadeias carbônicas, aparentemente não exercem uma influência significativa na capacidade de adsorção.

Pode-se observar também, a grande diferença de recuperação do lindano na fase comercial LC-18, o que sugere um mecanismo de interação analito/adsorvente diferente em relação aos compostos hexaclorobenzeno, heptacloro e heptacloro epóxido. Estes apresentam recuperação semelhante nos adsorventes estudados quando comparado ao adsorvente LC-18, com destaque para a recuperação dos pesticidas heptacloro epóxido, dieldrin e endrin.

3.3.2.2 – Efeito do *endcapping*

A Figura 34 apresenta o efeito do processo *endcapping* (eliminação dos grupos OH residuais da superfície do adsorvente) na adsorção dos pesticidas organoclorados nos sólidos preparados por *grafting* com o ligante *nBuCp* e a comparação com o adsorvente comercial LC-18.

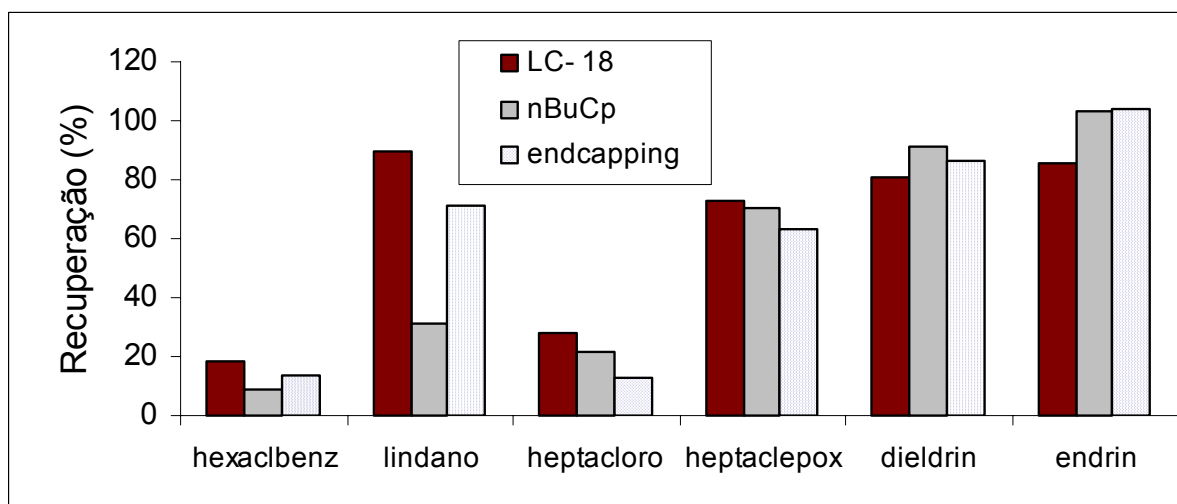


Figura 34: Avaliação do efeito *endcapping* na adsorção dos pesticidas nos adsorventes tipo *grafting* com ligante *nBuCp* e comparação com o adsorvente comercial LC-18.

Os dados apresentados na Figura 34 indicam que o processo de *endcapping* parece não influenciar significativamente no mecanismo de interação analito/adsorvente para os compostos heptacloro epóxido, dieldrin e endrin. As recuperações dos adsorventes com ou sem *endcapping* são iguais ou superiores ao observado para o adsorvente comercial LC-18.

Porém, a análise da Figura 34 mostra que há um aumento na recuperação do lindano no adsorvente com o *endcapping*. Isto pode indicar que a eliminação dos OH residuais favorece o processo de interação analito/solvente, na etapa de eluição, melhorando a recuperação, aproximando-a do resultado com a LC-18.

Com base nos dados apresentados nas Figuras 33 e 34, questionamentos surgiram a respeito das possíveis causas das baixas recuperações dos compostos hexaclorobenzeno e heptacloro nos adsorventes preparados por *grafting* com e sem *endcapping*. Na tentativa de buscar mais informações para explicar este fato, partiu-se para a análise dos eluatos, sendo estes resultados apresentados na Figura 35.

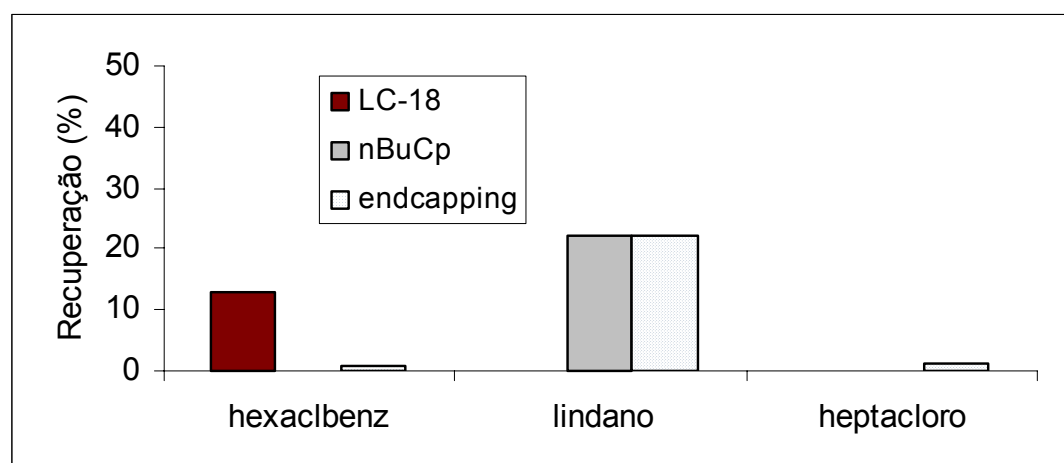


Figura 35: Avaliação da recuperação dos pesticidas organoclorados no eluato nos adsorventes: nBuCp, nBuCp com *endcapping* e comparação com o eluato do adsorvente comercial LC-18.

Pela análise da Figura 35, verifica-se a presença do lindano em quantidades significativas (aproximadamente 20%) no eluato do adsorvente nBuCp sem o *endcapping*. Isto pode indicar que o lindano apresenta baixa interação com este adsorvente sólido e não uma adsorção irreversível, um fato que também pode ocorrer neste tipo de sistema. O lindano, em relação aos demais pesticidas, não apresenta elétrons π , o que parece ser um efeito importante

na interação entre os analitos e os adsorventes estudados. Aparentemente, a ausência de elétrons π não influencia a interação do lindano nos adsorventes LC-18 e *n*BuCp com *endcapping*, que teoricamente, são adsorventes de característica hidrofóbica mais acentuada.

Já com relação aos compostos hexaclorobenzeno e heptacloro, a hipótese sugerida para a baixa recuperação observada, tanto no eluído (Figura 33) como no eluato (Figura 34) seria uma interação muito forte com o adsorvente que levaria à adsorção irreversível. Segundo Reubsaet e Vieskar [82], hidrofobicidade, interações elétrons π , entre outras, são as interações mais importantes no processo de retenção das substâncias em fases mais apolares. Porém, existem poucas informações sobre as características e o mecanismo de interação envolvendo os elétrons π . Contudo, sabe-se que a interação envolvendo elétrons π é favorecida quando a densidade de elétrons π é maior em um dos compostos e menor no outro. Em tese, um sistema atua como base de Lewis e o outro como ácido de Lewis. Dentre os pesticidas estudados, o hexaclorobenzeno apresenta o maior número de ligações π , seguido do heptacloro, três e duas ligações respectivamente.

Além disso, a solubilidade de ambos em água é extremamente baixa, sendo o hexaclorobenzeno considerado insolúvel (Capítulo 1, Tabela 2), o que levaria a uma interação preferencial destes compostos pelo adsorvente. Somado a isto, a acetona (solvente eluição), talvez não tenha apresentado força suficiente para deslocar o equilíbrio no sentido analito/adsorvente de eluição e vencer a força de interação entre os pesticidas e o adsorvente.

3.3.2.3 – Efeito da metalização nos sólidos preparados por sol-gel

Os sólidos adsorventes preparados pelo processo sol-gel apresentam a estrutura diferenciada pela presença do zircônio: o sólido S1 é isento de metal, enquanto o C1 apresenta Zr. A influência do Zr na capacidade de adsorção dos pesticidas é apresentada na Figura 36.

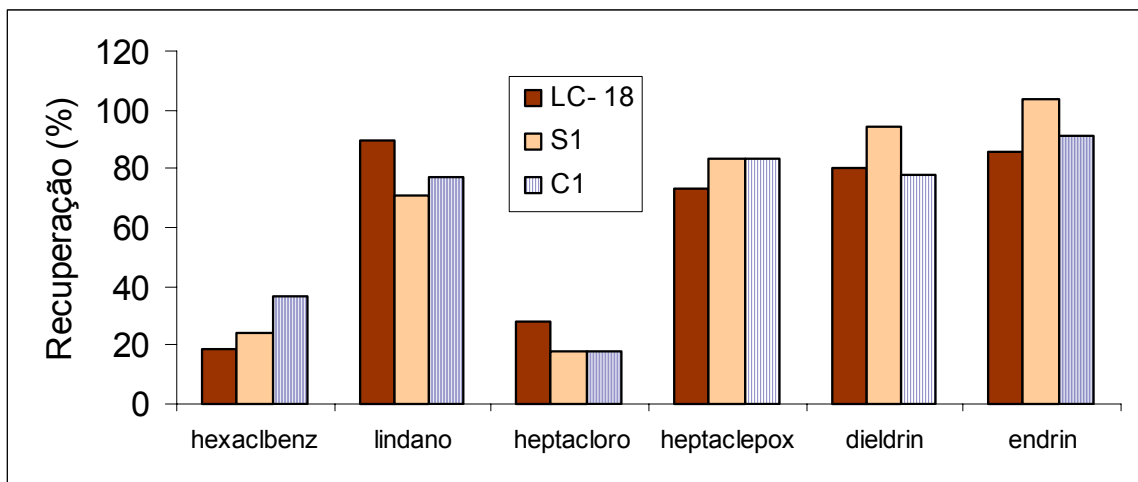


Figura 36: Avaliação do efeito da metalação nos sólidos preparados por sol-gel: S1 e C1. Comparação com o adsorvente comercial LC-18.

A análise da Figura 36 indica que aparentemente a presença do Zr não influencia de forma significativa a capacidade de adsorção dos pesticidas. Porém, cabe salientar, que para os compostos: dieldrin e endrin a recuperação no sólido S1 (sem Zr) foi melhor do que a observada no adsorvente LC-18. Já com relação ao sólido C1 (com Zr) a recuperação foi melhor para o hexaclorobenzeno e heptacloro epóxido e praticamente igual para os compostos dieldrin e endrin.

É possível também verificar que a recuperação do lindano e heptacloro continua sendo melhor no adsorvente comercial LC-18, porém para o lindano a recuperação nos adsorventes S1 e C1 já pode ser considerada satisfatória, quando compara-se com a recuperação dos adsorventes preparados por *grafting*.

Para o composto hexaclorobenzeno, o observado é uma significativa melhora na recuperação usando o adsorvente C1. Isto pode sugerir uma interação menos intensa entre os elétrons π do hexaclorobenzeno com o adsorvente por influência do metal facilitando assim o deslocamento do equilíbrio no sentido analito/solvente de eluição. No entanto, a recuperação não apresenta ainda um nível considerável.

3.3.2.4 – Efeito do átomo de zircônio nos adsorventes

Com o objetivo de verificar a influência da presença do átomo de zircônio nos adsorventes, foram comparadas as capacidades de adsorção dos pesticidas frente aos sólidos: *n*BuCp (grafting), C1 (sol-gel), mistura manual de óxido de zircônio em sílica com teor, em peso, aproximado de 0,5 % do óxido na sílica e ainda o óxido de zircônio puro. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 37.

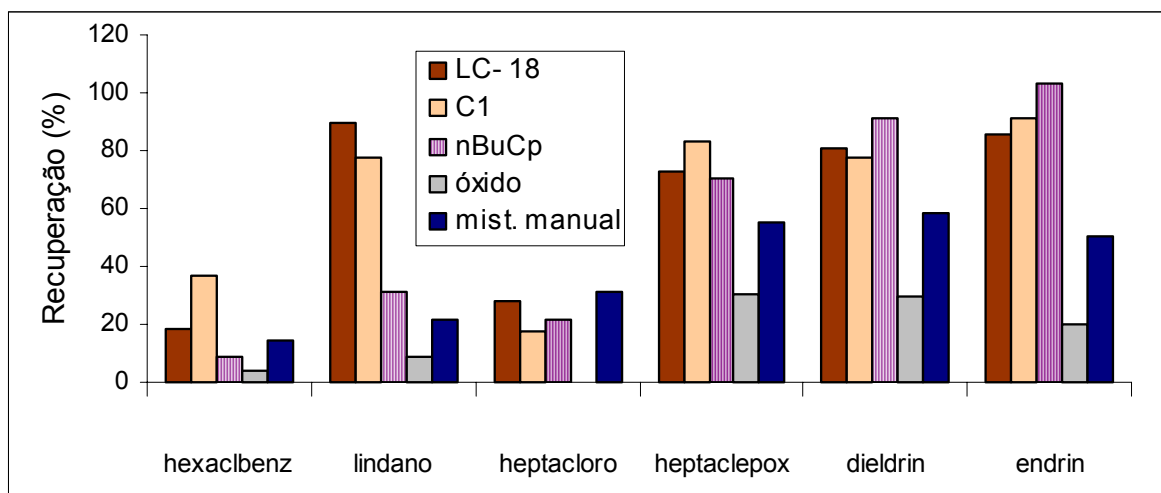


Figura 37: Avaliação do efeito do átomo de zircônio nos adsorventes: *n*BuCp, C1, mistura manual, óxido de zircônio na recuperação dos pesticidas. Comparação com o adsorvente comercial LC-18.

A análise da Figura 37 revela um comportamento com significativas diferenças na recuperação dos pesticidas frente aos adsorventes nas condições de análise utilizadas. Dentre os adsorventes avaliados, o óxido de zircônio apresenta as menores recuperações. Para explicar esse fato, duas hipóteses foram levantadas: o óxido de zircônio apresenta a textura muito fina, assim pode ter ocorrido compactação da fase dificultando o deslocamento dos analitos ao longo da coluna, ou seja, um impedimento físico à passagem da solução ocasionando o depósito de analito sobre a superfície do óxido. A outra hipótese seria a adsorção irreversível dos pesticidas ao óxido. Nesse caso, a acetona não teria tido capacidade para deslocar o equilíbrio no sentido da remoção dos analitos retidos. Cabe salientar que, para as amostras de óxido, a análise do eluato (Figura 38), não apresentou os analitos em

concentração significativa, à exceção do lindano (14 %). Este dado reforça a hipótese de retenção irreversível.

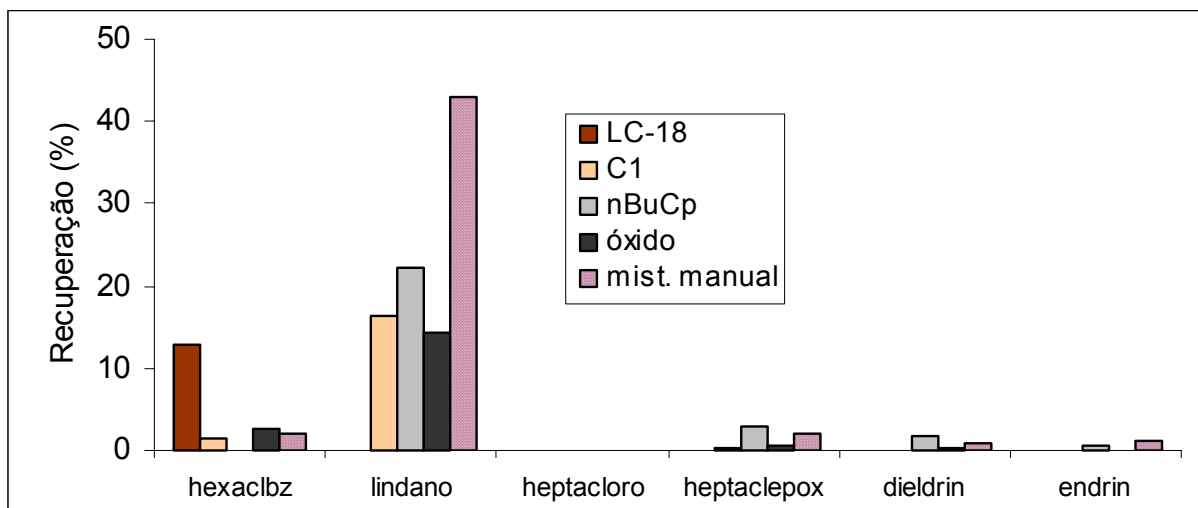


Figura 38: Avaliação da recuperação dos pesticidas organoclorados no eluato dos adsorventes: C1, *nBuCp*, óxido de zircônio e mistura manual. Comparação com o eluato do adsorvente comercial LC-18.

A mistura manual teve um bom desempenho se comparada aos resultados do óxido (vide Figura 37). No entanto, a peculiaridade, é a recuperação do hexaclorobenzeno e heptacloro com valores comparáveis ao adsorvente comercial LC-18.

De um modo geral, a preparação do adsorvente por *grafting* ou sol-gel não influencia significativamente na recuperação dos pesticidas. À exceção do lindano e do hexaclorobenzeno, cuja recuperação é melhor nos adsorventes preparados pelo método sol-gel.

Cabe salientar que as recuperações obtidas neste trabalho, para os compostos: heptacloro epóxido, dieldrin e endrin nos adsorventes LC-18, S1, C1 e nos 4 sólidos obtidos por *grafting* (com e sem *endcapping*) estão em concordância com os valores encontrados na literatura (Tabela 11). O mesmo ocorre para o lindano nos adsorventes LC-18, S1 e C1 e no adsorvente *nBuCp* com *endcapping*.

Tabela 11: Recuperação de pesticidas organoclorados em fases comerciais C18.

Composto	Recuperação (%)			
	C18 - disco (Bakerbond) ⁶⁴	C18 (Waters) ⁸⁰	C18 (Hydra Chromabond) ⁸⁰	LC-18 (Supelco) este trabalho
Lindano	NA	83,8	82,5	89,4
Heptacloro	73	87,9	85,4	27,7
Heptacloro epóxido	94	NA	NA	72,9
Dieldrin	96	84,4	88,0	80,5
Endrin	98	70,5	75,0	85,8

Legenda: NA = não analisado

Concha-Graña e colaboradores [64] salientaram a necessidade da adição de metanol no preparo da amostra aquosa com o intuito de diminuir a retenção dos analitos nos recipientes utilizados, chegando ao valor ideal de 20 % de metanol a ser adicionado antes da fortificação da amostra (500 mL). A extração foi realizada com uma seqüência de solventes orgânicos: acetato de etila (10 mL) e hexano (3mL). Já Pérez-Trujillo e colaboradores [80] realizaram uma comparação entre 3 métodos de extração: extração líquido-líquido, a extração com sólidos adsorventes (SPE) e a micro extração em fase sólida (SPME) chegando a valores bem próximos de recuperação nos 3 métodos. Porém optaram pela indicação da SPME pela praticidade. O solvente de eluição utilizado nos cartuchos comerciais de C18 foi o hexano (10 mL). Ambos os trabalhos usaram para a detecção dos pesticidas, a cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons.

Ainda considerando os dados da literatura (Tabela 11) percebe-se a diferença significativa de recuperação obtida para o heptacloro. Além das hipóteses já discutidas no item 3.3.2.2 para esta baixa recuperação, pode-se considerar também a possibilidade de retenção dos pesticidas nos recipientes utilizados (fato levantado por Concha-Graña e colaboradores [64]). Contudo para afirmações mais conclusivas a este respeito, novos testes, considerando a adição do metanol, seriam necessários.

3.3.2.5 – Efeito do pH

Para a realização desse estudo, as amostras aquosas foram percoladas com pH = 5,0 e pH = 2,0. A Figura 39 apresenta a influência do pH na pré-concentração/extração para os adsorventes: *nBuCp*, *nBuCp endcapping*, S1, mistura manual e óxido de zircônio.

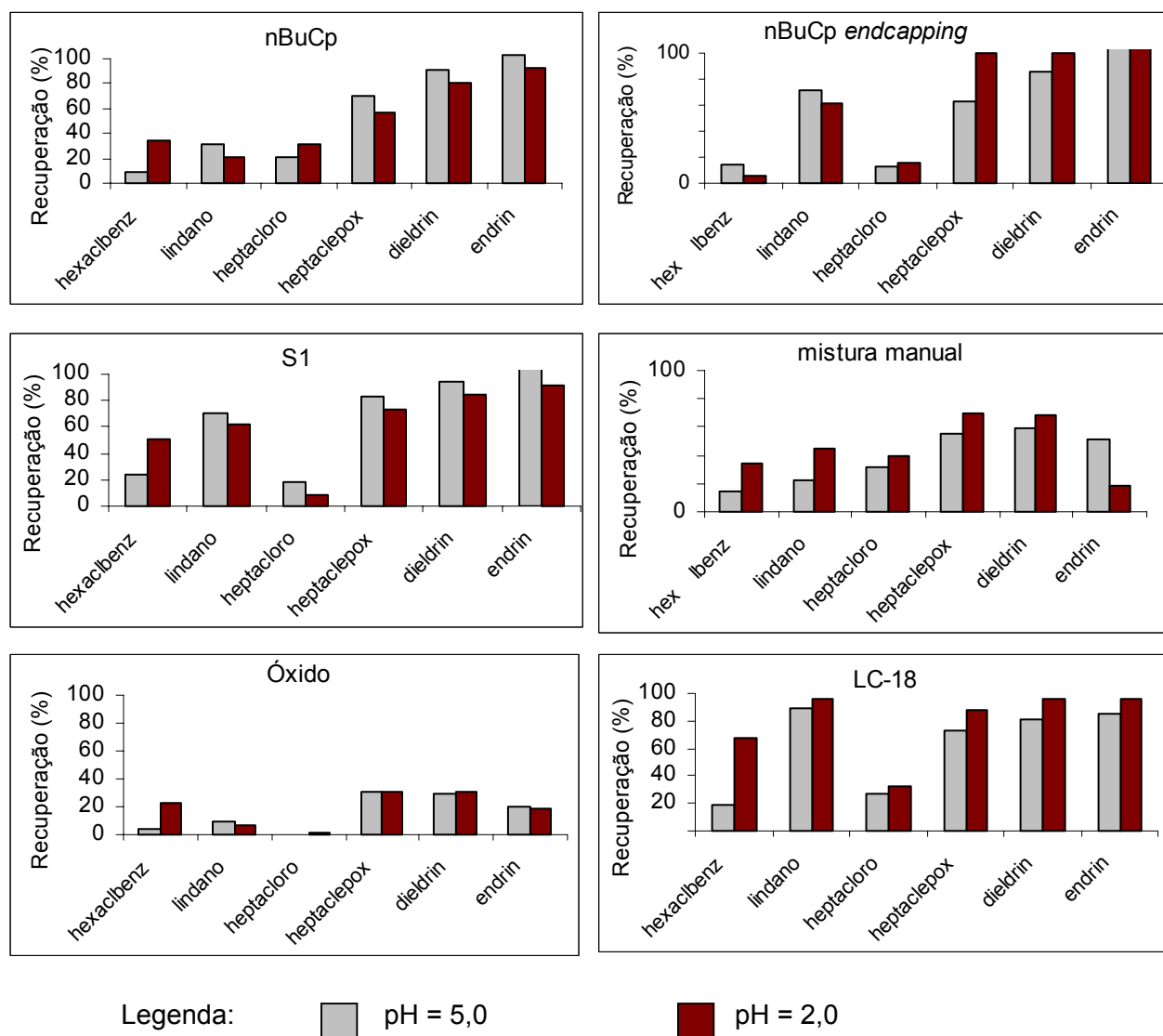


Figura 39: Avaliação da influência do pH no procedimento de pré-concentração/extração das amostras nos adsorventes: *nBuCp*, *nBuCp endcapping*, S1, mistura manual e óxido de zircônio. Comparação com o adsorvente comercial LC-18.

Pela análise da Figura 39, pode-se dizer que a acidificação da amostra aquosa para pH = 2,0 parece não interferir significativamente na pré-concentração/extração dos compostos lindano, heptacloro, heptacloro epóxido, dieldrin e endrin. Já o pesticida hexaclorobenzeno apresenta mudança significativa, pois a acidificação melhorou os resultados de recuperação. Isto pode sugerir alguma alteração no mecanismo de interação pesticida/adsorvente e posteriormente pesticida/solvente de eluição.

De um modo geral, observa-se também 2 comportamentos distintos nos adsorventes: os sólidos *n*BuCp e S1, à exceção do hexaclorobenzeno, apresentam melhores resultados nas amostras de pH = 5,0. Já a fase mistura manual apresenta comportamento semelhante ao adsorvente comercial LC-18, com melhores resultados em pH = 2,0, com exceção do pesticida endrin. Esses resultados sugerem, em parte, a possibilidade de degradação dos adsorventes preparados para valores de pH muito baixos, uma vez que tanto a LC-18 como a mistura manual ZrO_2/SiO_2 demonstraram comportamento esperado, ou seja, apresentaram maior eficiência na retenção para amostras com valores de pH baixo (pH = 2,0). Os resultados da fase *n*BuCp com *endcapping* indicam comportamento semelhante ao do adsorvente comercial LC-18. Em princípio, a degradação dos adsorventes para valores de pH baixos, não seria necessariamente detectável devido a especificidade do detector empregado (ECD). Os produtos potencialmente gerados (derivados de ciclopentadienila, butilas, por exemplo) exigiriam talvez um monitoramento por GC/MSD.

A baixa recuperação no óxido de zircônio não permite classificá-lo em um destes 2 grupos. Porém o comportamento equivalente das amostras nos diferentes pH reforça a idéia de que neste adsorvente ocorra compactação, dificultando à passagem ou adsorção irreversível, como anteriormente sugerido.

É importante salientar que a influência do pH nas amostras percoladas no adsorvente C1 não puderam ser avaliadas, pois o extrato obtido pela passagem da acetona (solvente de eluição) apresentou uma coloração amarela intensa e a análise cromatográfica não foi realizada. Nesse caso, a cor do extrato pode ser decorrente de alguma degradação devida ao pH. Porém tal fato é ainda especulativo e maiores investigações seriam também necessárias.

De um modo geral, como a recuperação de um analito é o resultado do equilíbrio de interações onde estão envolvidos água, analito, adsorvente e solvente extrator, algumas considerações podem ser feitas. Para uma boa recuperação, no 1º equilíbrio do processo onde estão envolvidos água/analito/adsorvente, a interação preferencial deve ser no sentido analito/adsorvente para garantir maior eficiência na pré-concentração. No 2º equilíbrio,

adsorvente/analito/solvente de eluição, a interação preferencial deve ser no sentido analito/solvente de eluição. Considerando os dados de recuperação até aqui apresentados, foi feita uma tentativa de verificar a ordem preferencial de interação de cada pesticida no sistema adsorvente/analito/solvente de eluição. O resultado, em ordem decrescente de recuperação é apresentado no Tabela 12.

Tabela 12: Ordem decrescente de recuperação com relação ao sólido adsorvente.

Adsorvente	Ordem decrescente de preferência pela acetona
LC-18	lindano, endrin, dieldrin, heptacloro epóxido, heptacloro, hexaclorobenzeno
<i>n</i> BuCp	endrin, dieldrin, heptacloro epóxido, lindano, heptacloro, hexaclorobenzeno
<i>endcapping</i>	endrin, dieldrin, lindano, heptacloro epóxido, hexaclorobenzeno, heptacloro
S1	endrin, dieldrin, heptacloro epóxido, lindano, hexaclorobezeno, heptacloro
C1	endrin, heptacloro epóxido, dieldrin, lindano, hexaclorobenzeno, heptacloro
mist. manual	dieldrin, heptacloro epóxido, endrin, heptacloro, indano, hexaclorobenzeno

Com base na Tabela 12, considerando a ordem entre os adsorventes preparados nesse trabalho, o endrin apresenta, na maioria dos adsorventes, a maior recuperação. De uma forma geral, o compostos endrin, dieldrin e heptacloro epóxido são os que apresentam a melhor recuperação nos adsorventes preparados e na mistura manual. Este é um comportamento distinto do observado na LC-18, onde embora observe-se a seqüência endrin, dieldrin e heptacloro epóxido, esta é precedida pelo lindano. Pode-se perceber também, que o *endcapping* no adsorvente *n*BuCp, melhora a recuperação do lindano, mas não ao ponto de seguir a mesma ordem da LC-18.

Hwaug e Lee [83], embora não plenamente comparável pela diferença no sistema de pré-concentração-extração, observaram a mesma seqüência de recuperação: endrin, dieldrin e heptacloro epóxido, utilizando o sistema de SPME com fibra de PDMS (polidimetilsiloxano) como adsorvente.

Em todos os adsorventes preparados e na mistura manual, hexaclorobenzeno e heptacloro foram aqueles que apresentaram o menor teor de recuperação, a exemplo do que ocorre na LC-18.

Como a ordem de preferência da mistura manual é distinta da ordem dos adsorventes preparados, sugere-se que não é apenas a presença do átomo de zircônio (nos adsorventes preparados) que poderá influenciar no processo de retenção dos pesticidas organoclorados, mas a presença dos ligantes orgânicos desempenha um papel importante no mecanismo de interação com os analitos.

3.3.2.6 – Resultados do estudo do “volume de quebra”

Segundo Poole e colaboradores [84], o “volume de quebra” (*breakthrough volume*) é o parâmetro característico mais importante para determinar adequadamente o delineamento da amostragem para isolar os analitos. Para se determinar o “volume de quebra”, os analitos são quantitativamente retidos até o ponto em que o próprio solvente da amostra comece a remover o analito retido do adsorvente.

Hennion e Pichon [85] descrevem uma forma de determinar o “volume de quebra” através do aumento do volume de amostra contendo a mesma quantidade de analito. As áreas dos picos correspondente aos analitos são medidas de forma *on-line* após a percolação pelo adsorvente. Teoricamente, se o “volume de quebra” ocorre com o aumento do volume de amostra, aumenta também a concentração do analito no eluato, ou seja, ocorre lixiviação do analito do adsorvente. A própria passagem da amostra prejudica a retenção do analito. Enquanto o “volume de quebra” não é atingido, a relação entre a pré-concentração e a lixiviação é inversamente proporcional, ou seja, se a quantidade pré-concentrada (retida no adsorvente) aumenta, a quantidade detectada no eluato diminui.

Nesse trabalho, a quantidade de analito não adsorvida foi determinada através de extração líquido-líquido, sendo este extrato denominado eluato. A quantidade retida do adsorvente foi extraída com acetona e denominada eluído, conforme descrito no Capítulo 2 item 2.7.2. Os volumes de amostra percolados foram de 20, 30, 50, 100 e 250 mL e a massa de analito foi mantida constante em 40 µg para cada um dos pesticidas. A Figura 40 apresenta os resultados obtidos da análise do eluído e eluato para cada um dos pesticidas estudados.

Cabe lembrar que no eluato a resposta de cada pesticida é o resultado do equilíbrio da interação água/analito/adsorvente, ou seja, a curva representa a interação preferencial do

analito no sistema água/analito. Já no eluído, a resposta do pesticida é o resultado do equilíbrio da interação adsorvente/analito/acetona (solvente de eluição). A curva do eluído representa, em outras palavras, que quanto maior a massa de analito no eluído, tanto maior é a capacidade do solvente em remover o analito adsorvido no sólido.

A solubilidade em água é um dado tabelado que auxilia na compreensão do equilíbrio destas interações. No entanto, como esses dados consideram a interação do pesticida com a água, independente de quaisquer outras interações, alterações de tendência podem ser observadas. Para os pesticidas envolvidos nesse estudo, a ordem crescente de solubilidade é: hexaclorobenzeno < heptacloro < heptacloro epóxido < endrin < dieldrin < lindano, conforme Capítulo 1, Tabela 2.

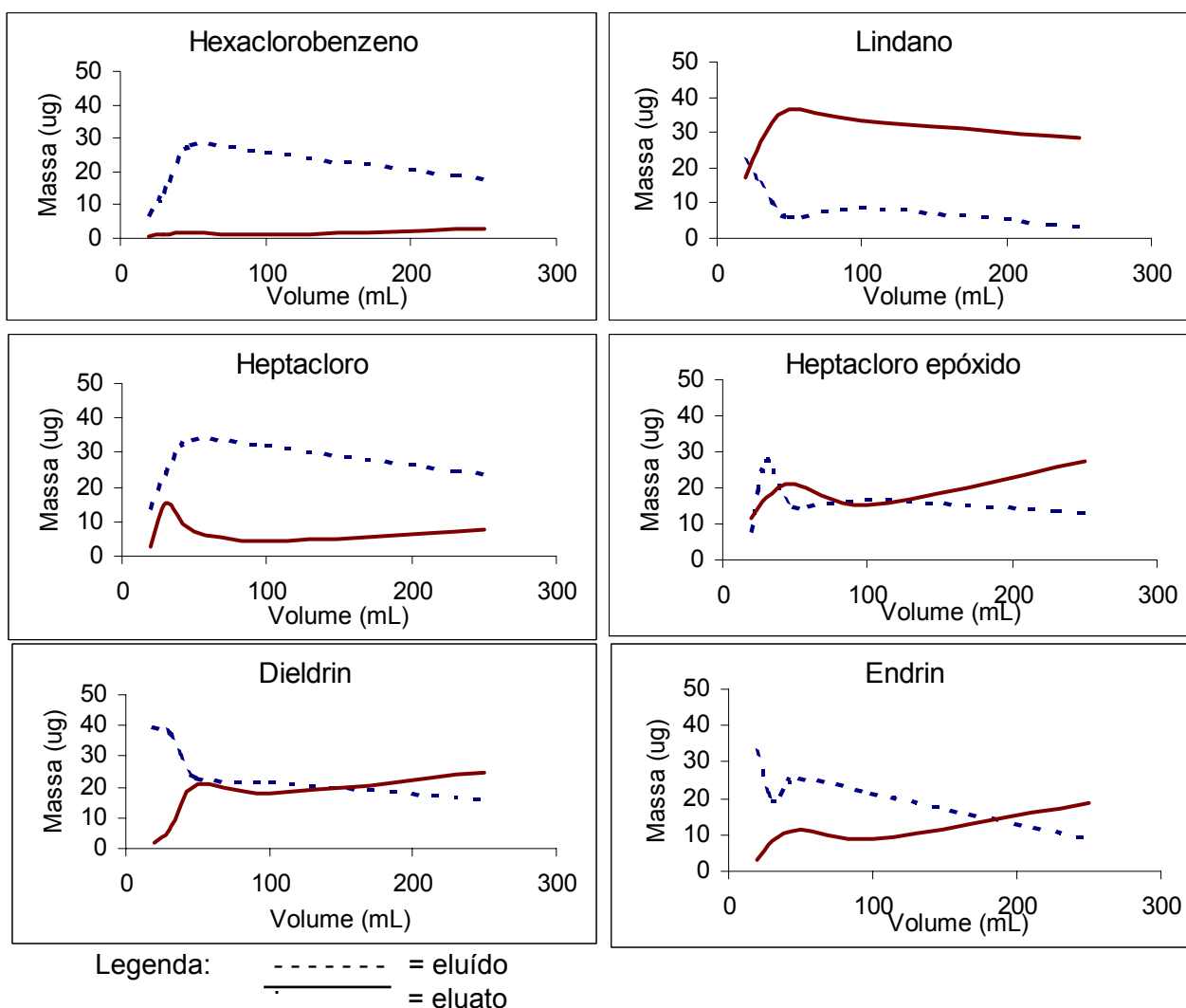


Figura 40: Gráficos de “volume de quebra” para o adsorvente *n*BuCp do eluído e eluato da amostra percolada em pH = 5,0.

Com base nessas considerações, a análise da Figura 40, pelo formato das curvas, indica pelo menos 3 comportamentos diferenciados dos pesticidas frente ao aumento do volume de amostra.

Pode-se dizer que no adsorvente *n*BuCp, o lindano apresenta um baixo “volume de quebra”, pois com o aumento do volume de amostra para valores superiores a 20 mL já aumenta a quantidade de massa no eluato e, como o esperado, diminui no eluído. Nesse caso, para maiores volumes de amostra, a interação do lindano com a água parece ser mais forte do que a interação com o adsorvente, o que está de acordo com os dados de solubilidade, onde este pesticida é um dos mais solúveis em água.

Aparentemente para os pesticidas heptacloro epóxido, dieldrin e endrin o comportamento observado é semelhante. Estes compostos apresentam o “volume de quebra” entre 100 e 200 mL, ou seja, a interação pelo adsorvente *n*BuCp limita-se a volumes baixos de amostra.

O comportamento observado para os pesticidas hexaclorobenzeno e heptacloro sugere que, aparentemente, a interação seja mais forte no sentido do adsorvente no equilíbrio água/adsorvente. Para ambos os pesticidas a resposta no eluato é baixa, indicando uma menor afinidade destes compostos pela água, já esperado em função da baixa solubilidade em água. A análise do eluído sugere que a acetona remove com maior eficiência, do adsorvente, os compostos hexaclorobenzeno e heptacloro. Para o hexaclorobenzeno e heptacloro, a falta de intersecção das curvas eluído e eluato indica que o “volume de quebra” não foi ainda atingido, sugerindo que a capacidade de retenção do adsorvente *n*BuCp, considerando as perdas por lixiviação, não foi alcançada.

3.3.2.7 – Resultados do estudo de lixiviação do heptacloro epóxido

O estudo de lixiviação foi realizado com o adsorvente *n*BuCp e o pesticida heptacloro epóxido. Os ensaios utilizaram-se de soluções aquosas de concentrações variadas (0,5; 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 mg L⁻¹), percolação de água sobre o cartucho após a amostra, conforme descrito no Capítulo 2, item 2.7.3.

A Figura 41 apresenta a massa de heptacloro epóxido fixada no adsorvente em função da massa inicial, tomando como base os resultados obtidos da análise do eluato.

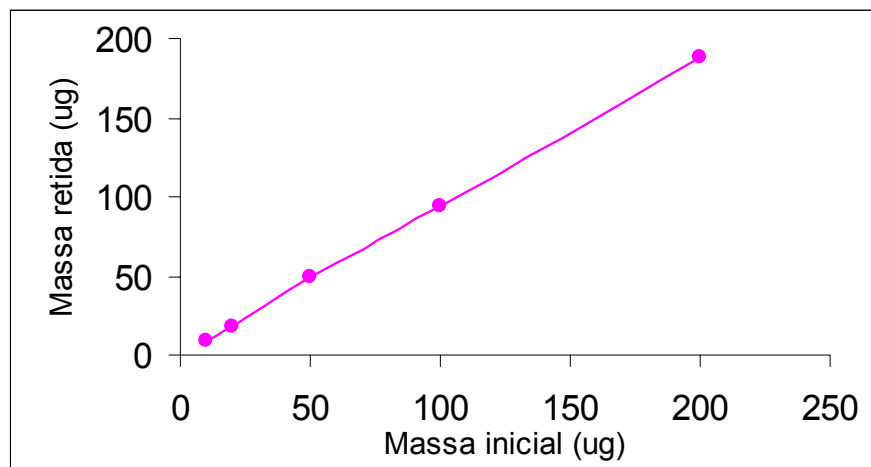


Figura 41: Massa de heptacloro epóxido fixada no adsorvente segundo os resultados obtidos da análise do eluato em função da massa inicial.

A Figura 41 indica a capacidade de retenção do adsorvente *n*BuCp para o heptacloro epóxido. A curva apresenta-se de forma linear ($r^2 = 0,9997$) indicando que praticamente toda a massa de analito percolada pelo cartucho foi retida, ou seja, a saturação da capacidade de adsorção do adsorvente ainda não foi atingida. Pode-se dizer também que a interação heptacloro epóxido é intensa com o adsorvente, pois a reta tem uma inclinação de 45° aproximadamente, isto é, todo o analito presente na solução aquosa é adsorvido na fase.

A Figura 42 apresenta o somatório de massa de heptacloro epóxido lixiviada pela passagem de 50 mL de água divididos em alíquotas de 10 mL em função da massa inicial de amostra.

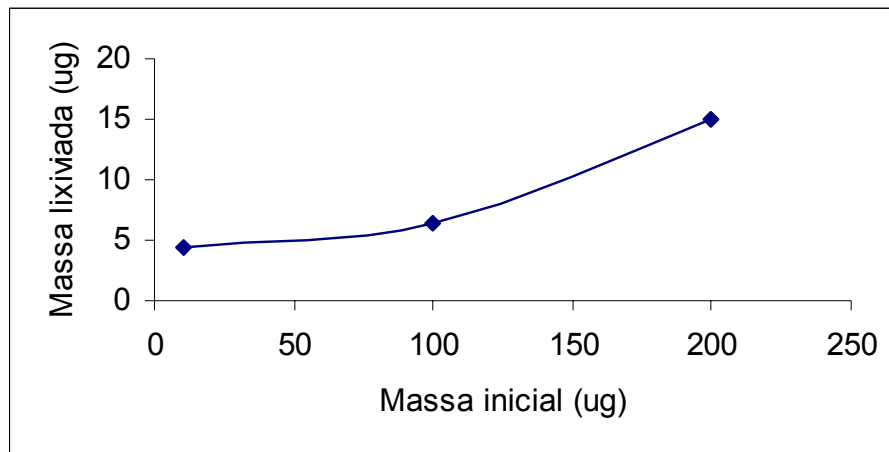


Figura 42: Massa de heptacloro epóxido lixiviada do adsorvente em função da massa inicial.

Pela análise da Figura 42, observa-se que na faixa de 0 – 100 µg de massa inicial, a massa de heptacloro lixiviada é pequena (cerca de 5 µg em 50 mL de água percolada). Isto sugere então que nesta faixa de massa de analito, no adsorvente *n*BuCp, as perdas por lixiviação são pequenas e a interação analito/adsorvente é, aparentemente, mais intensa que interação analito/água. No caso de amostras mais concentradas (acima de 100 µg) observa-se é uma perda mais significativa de massa: a interação analito/adsorvente é talvez enfraquecida e a interação analito/água é aumentada.

Uma extensão dos estudos de lixiviação aos demais pesticidas organoclorados poderia fornecer informações a respeito da força de interação entre esses analitos e os adsorventes preparados. No entanto, o procedimento envolve etapas de extração líquido-líquido, que por sua vez consomem bastante tempo. Contudo, o resultado do procedimento proposto para o heptacloro epóxido demonstrou ser uma ferramenta em potencial para o estudo dos mecanismos de interação nesses sistemas. Desta forma, a partir do que já foi proposto, estudos envolvendo os demais compostos mostram-se como alternativas para trabalhos futuros. Da mesma forma, testes envolvendo amostras reais, com o objetivo de verificar a seletividade dos adsorventes preparados frente a complexidade encontrada nessas situações serão objeto de estudos futuros.

4 - CONCLUSÕES

4 - CONCLUSÕES

As propostas relativamente simples de preparação das sílicas organofuncionalizadas, por *grafting* e síntese da sílica híbrida (método sol-gel), viabilizam a sua produção para o uso como sólidos adsorventes.

As sílicas organofuncionalizadas apresentam boa resistência ao uso de solventes orgânicos e a água. Porém, maiores investigações são necessárias quanto ao seu uso em condições de pH baixos.

Os HPAs foram considerados inadequados para os estudos da capacidade de adsorção das sílicas organofuncionalizadas preparadas por *grafting*, por apresentarem adsorção irreversível, além de apresentarem dificuldades na preparação das amostras e soluções aquosas.

Aparentemente, a substituição no ligante Cp (sólido preparado por *grafting*) não influencia na capacidade de adsorção dos pesticidas organoclorados. O processo *endcapping* melhora a recuperação dos pesticidas, principalmente para o lindano.

Os sólidos adsorventes obtidos pelo método sol-gel, apesar de possuírem uma síntese mais elaborada, apresentam recuperações comparáveis àquelas obtidas com o sólido adsorvente comercial LC-18 para os pesticidas organoclorados.

A presença do átomo de zircônio não influencia, aparentemente, na capacidade de adsorção dos sólidos preparados por sol-gel, mas a esfera de coordenação apresenta certa influência.

A seletividade dos adsorventes preparados é distinta daquela observada para o adsorvente comercial LC-18. Aparentemente a solubilidade em água é fator determinante na seletividade dos organoclorados nos adsorventes. As melhores recuperações foram as dos compostos com solubilidade intermediária em água, ou seja, os compostos heptacloro epóxido, dieldrin e endrin.

Nas condições estudadas, o lindano parece ter o menor “volume de quebra”; os compostos heptacloro epóxido, dieldrin e endrin apresentam comportamento semelhante, porém diferenciado dos compostos hexaclorobenzeno e heptacloro em se tratando do volume de amostra possível de ser utilizado sem que perdas por lixiviação sejam observadas.

Especificadamente para o heptacloro epóxido, o adsorvente *nBuCp* tolera elevados teores de analito: até 200 µg de analito, a saturação do adsorvente não foi ainda observada.

5 - BIBLIOGRAFIA

5. BIBLIOGRAFIA

1. Reeve, R.N., *Environmental Analysis*; John Wiley: Nova Iorque, 1994.
2. Liska, I. *J. of Chromatogr. A* **2000**, 885,3.
3. Pichon, V. *J. of Chromatogr. A* **2000**, 885,195.
4. Settle, F. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*; Prentice Hall: Nova Jersey, 1997.
5. Fritz, J. *Analytical Solid-Phase Extraction*; John Wiley: Nova Iorque, 1999.
6. Wells, M.J.M.; Yu, L.Z. *J. of Chromatogr. A* **2000**, 885, 237.
7. Schwarzenbach, R., Gschwend, P.M., Imboden, D.M. *Environmental Organic Chemistry*; John Wiley: Nova Iorque, 1993.
8. Skoog, D.A. *Principles of Instrumental Analysis*, 3^a Ed., Sanders College: Nova Iorque, 1985.
9. Harris, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 5^a Ed., LTC: Rio de Janeiro, 2001.
10. Ciola, R. *Fundamentos da Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho HPLC*; Edgard Blücher: São Paulo, 1998.
11. Castilho, M. C.; Ramos, F.; Silveira, M.I.N. *Rev. Port. de Farm.* **1999**, 47, 155.
12. Sabik, H.; Jeannot, R.; Rondeau, B. *J. of Chromatogr. A*, **2000**, 885, 217.
13. Junk, G. A.; Richard, J. J.; Grieser, M.D.; Witiak, D.; Witiak, J. L.; Arguello, M. D.; Vick, R.; Svec, H. J.; Fritz, J. S.; Calder, G. V. *J. of Chromatogr.* **1974**, 99, 745.
14. Willey, J. D. *Kirk-Othmer-Concise Encyclopedia of Chemical Technology*; Wiley & Sons: Nova Iorque, 1985, 1054.
15. Satterfield, C. N. *Heterogeneous Catalysis in Practice*; Chem. Eng. Ser., McGraw Hill: Nova Iorque, 1980, 92.
16. Vide, por exemplo: (a) Bailey, D. C.; Langer, S. H. *Chem. Rev.* **1981**, 81, 109.
(b) Iwasawa, Y. *Taibred metal catalysts* Iwasawa Y (Ed.) D. Reidel: Dordrecht, 1986.
17. Torre, M.; Marina, M. L. *Critical Reviews in Anal. Chem.* **1994**, 24(5-6), 327.
18. Airoldi, C. *Quím. Nova* **2000**, 23, 496.
19. Foschiera, J., Dissertação de Mestrado – *Modificação da superfície de sílica gel com grupos aromáticos para aplicação na pré-concentração de compostos fenólicos em meio aquoso – PGQ – UFRGS*, 1999.
20. Pizzolato, T. M.; Foschiera, J. L.; Benevenuto, E. B.; Gomes, F.; Geller, A. M.; Lopes, A.; Peralba, M. C. R.; Santos dos, J. H. Z. *J. of Separation Sci.* no prelo

21. Haber, J. *Catalysis: Science and Technology*; Anderson, J. R.; Boudart, M. (Eds). Springer: Berlin, 1980, 2, 13.
22. Anderson, J. R. *Structure of Metallic Catalysts*; Academic Press: Londres, 1975, 31.
23. Pajonk, G. M. *Appl. Catal.* **1991**, 72, 217.
24. Peri, J. B.; Hensley Jr. A. L. *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 2926.
25. Santos dos, J. H. Z. Tese de doutorado – *Greffage de composés de L'étain(IV) sur oxydes extension aux composés, du titane et du zirconium reactivite en corboxylation du methanol* – UPS – França – 1993.
26. Klier, K.; Shen, J. H.; Zettlermoyer, A. C. *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 1458.
27. Coen, M.; Lindon, J. C.; Gavaghan, E. H.; Eberhard, H.; Wilson, I. D.; Stanley, P. D.; Nicholson, J. K. *Analyst* **2001**, 126, 548.
28. Léonardelli, S.; Facchini, L.; Fretigny, C.; Tougne, P.; Legrand A. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6412.
29. Haukka, S. Lakomaa, E.-L., Root, A., *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5085.
30. Grimmer, A.-R., Rosenberger, H., Bürger, H., Vogel, W., *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 99, 371.
31. Morrow, B. A.; McFarlan, A. J., *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, 120, 61.
32. Morrow, B. A.; McFarlan, A. J., *Langmuir* **1991**, 7, 1695.
33. Tyler, A. J.; Hambleton, F. H., Hockey J. A., *J. Catal.* **1969**, 13, 35.
34. Ogasawara, S., *Shokubai* **1976**, 18, 124.
35. Zhuravlev, L. T., *Langmuir* **1987**, 3, 316.
36. Iler, R.K. *The Chemistry of Silica*; Wiley: Nova Iorque, 1979.
37. Araki, L.N.H.; Aioldi, C. *Quím. Nova* **1999**, 22, 246.
38. Collins, C.H.; Braga, G. L.; Bonato, P. *Introdução a Métodos Cromatográficos*; 6ª Ed.; UNICAMP: Campinas, 1995.
39. Krug, C., Dissertação de Mestrado – *Superfícies porosas recobertas com metalocenos: análise multivariada envolvendo a caracterização com feixe de íons* – PGF – UFRGS, 2000.
40. N. Hüsing, V. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, **1998**, 22
41. Collinson, M.M. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1999**, 29, 289.
42. Franken, L.; Santos, L.S.; Caramão, E.B.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V. *Quím. Nova* **2002**, 25, 563.
43. Trüding, U.; Müller, G.; Unger, K.K. *J. of Chromatogr.* **1990**, 535, 111.
44. Tonhi, E.; Collins, K.E.; Jardim, I.C.S.F.; Collins, C.H., *Quím. Nova* **2002**, 25, 616.
45. Nawrocki, J.; Rignei, M. P.; McCornick, A.; Carr, P. W. *J. of Chromatogr.* **1993**, 657, 229.

46. Kurganov, A.; Danankov, V.; Isaveja, T.; Unger, K.; Eisenbeiss, F. *J. of Chromatogr. A* **1994**, 660, 97.
47. Dunlap, C.J.; McNeff, C.V.; Stoll, D.; Carr, P.W. *Anal. Chem.* **2001**, 599.
48. Trammell, B. C.; Hillmyer, M. A.; Carr, P. W. *Anal. Chem.* **2001**, 73, 3323.
49. Xiang, Y.; Yan, B.; Y, B.; McNeff, C.; Carr, P. W.; Lee, M. *J. of Chromatogr. A* **2003**, 983, 83.
50. Zarkzewski, S.F. *Principles of environmental Toxicology*; ASC Professional Reference Book: Washington D.C., 1991.
51. Alloway, B.J.; Ayres, D.C. *Chemical Principles of Environmental Pollution*, Blackie Academic & Professional: Oxford, 1993.
52. Ware, G.W. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Springer-Verlang: Nova Iorque, 1994.
53. Baird, C. *Química Ambiental 2ª Ed.*, Bookman: Porto Alegre, 2002.
54. <http://www.epa.gov/crs>
55. Vide, por exemplo: (a) Adriano, C.L. Dissertação de Mestrado - *Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no material particulado atmosférico na região de Candiota-RS – PPGE – PUCRS*, 2001
(b) Louro, E.M. Tese de Doutorado – *Desenvolvimento de metodologia analítica de extração com fluido supercrítico de hidrocarbonetos de petróleo bioacumulados por moluscos bivalves (mexilhões) – IQ – UFRJ*, 1997.
56. Alpendurada, M.F. *Rev. Port. Farm.* **1996**, 46, 9.
57. The Index Merck, *An Encyclopedia of Chemical, Drugs, and Biologicals*, 12º Ed., Whitehouse Station: Nova Iorque, 1996.
58. Marcé, R.M.; Borrull, F. *J. of Chromatogr. A* **2000**, 885, 273.
59. Zerhouni, P.; Bengtsson, G. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* **2001**, 79(1),1.
60. Santos, S.; Rezende, M.O.O.; Landraf, M.D.; Silva, S.M.; Amaral, O.L.C. *An Assoc. Bras. Qui.* **2001**,50(2), 49.
61. Freire, R.S.; Pelegrini, R.; Kubota, L.T.; Durán, N. *Quím. Nova* **2000**, 23, 504.
62. Miguel, M. G.; Sousa, S. I. G.; Cardoso, J. C. R. *Rev. Port. de Farm.* **1999**, 49, 105.
63. Barceló, D.; Heninon, M-C. *Trace Determination of Pesticides and their Degradation Products in Water*; Elsevier: Nova Iorque, 1997.
64. Graña, E.C.; Carou, M.I.T.; Lorenzo, S.M.; Mahía, P.L.; Fernández, E.F.; Rodriguez, D.P. *Chromatographia* **2001**, 54, 501.
65. Dores, E.F.G.C.; Freire, E.M.L. *Quím. Nova* **2001**, 24, 27.

66. Resolução 36/GM, Ministério da Saúde (19/01/1990).
67. Jones, C. J. *A Química dos elementos dos Blocos d e f*, Bookman: Porto Alegre, 2002, 73.
68. Schriver, D. F.; Drezdzon, M. A. *The manipulation of Air-sensitive compounds*, 2^a Ed., John Wiley & Sons: Nova Iorque, 1986.
69. Errington, R. J. *Advanced practical inorganic and metalhorganic chemistry*, 1^a Ed., Chapman & Hall: Londres, 1997.
70. Santos dos, J.H.Z.; Ban, H.T.; Teranishi, T.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2000**, 158, 541.
71. Santos dos, J.H.Z.; Greco, P. P.; Stedile, F.C.; Dupont, J. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2000**, 154, 103.
72. Grant, W.A. *Rutherford Backscattering Spectrometry*. In: *Methods of surface analysis*, Walls, J.M. (Ed.), Cambridge University: Cambridge, 1988.
73. Green, P. F.; Doyle, B. L. *New Characterization Techniques for Thin Polymers Films*, em Tong, H.-M.; Nguyen, L. T., Wiley & Sons: Nova Iorque, 1999.
74. Climent, A.; Perrière, J. *Ver. Int. Hautes. Tempér. Réfract.* **1989**, 25, 189.
75. Walls, J. M.; *Methods of Surface Analyses*, Cambridge University: Cambridge, 1989.
76. Colthup, N.B.; Daly, C.H.; Wimberley, S.E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic: Londres, 1990.
77. Low, M. J. D.; Cusamano, J. A *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 3906.
78. Fenn, J. B. *J. of the Am. Soc. for Mass Spc.* **1993**, 4, 524.
79. Kiss, G.; Varga-Puchony, Z.; Hlavay, J. *J. of Chromatogr. A* **1996**, 725, 261.
80. Pérez-Trujillo, J. P.; Frías, S.; Sanchez, M. J.; Conde, J. E.; Rodríguez-Delgado, M. A. *Chromatographia* **2002**, 56, 191.
81. Resultados não publicados.
82. Reubsaet, J. L. E.; Vieskar, R. *J. of Chromatogr. A* **1990**, 841, 147.
83. Hwang, B.-H.; Lee, M.-R. *J. of Chromatogr. A* **2000**, 898, 245.
84. Poole, C. F.; Gunatilleka, A. D.; Sethuraman, R. *J. of Chromatogr. A* **2000**, 885, 17.
85. Hennion, M.-C.; Pichon, V. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 576.

6 - ANEXO

6. ANEXO

Fórmulas utilizadas nos cálculos de recuperação:

1) Fator de Resposta (f), para um composto “i”

$$f_i = \frac{\text{área}_p \times m_i}{\text{área}_i \times m_p}$$

onde: área p = área do composto usado como padrão interno;

área_i = área do composto i;

m_i = massa do composto i no padrão;

m_p = massa do padrão interno no padrão.

2) Massa do composto “i” na amostra

$$m_i = \frac{f_i \times \text{área}_i \times m_p}{\text{área}_p}$$

onde: m_i = massa do composto i na amostra;

m_p = massa do padrão interno na amostra;

f_i = fator de resposta do composto i, calculado com os dados do padrão;

área_i = área do composto i na amostra;

área_p = área do padrão interno na amostra.

3) Porcentagem de recuperação, do composto i na amostra

$$\text{recuperação (\%)} = \frac{m_i \times 100}{m_p}$$

onde: m_i = massa do composto i na amostra;

m_p = massa do padrão interno na amostra.