

DESENVOLVIMENTO DE MATRIZ DE SÍLICA AMINOFUNCIONALIZADA COMO POTENCIAL ADSORVENTE DE ÍONS Pt⁴⁺ EM SISTEMAS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO PARA ANÁLISE POR FAASCaio V. L. V. do Nascimento^a, Arthur L. S. de Araújo^{a, b}, Lidiane M. A. de Lima^{a, b}, Filipe C. P. de Sousa^a, Wagner E. Silva^{a, b}, André F. Lavorante^{a, b} e Mônica F. Belian^{a,*, b}^aDepartamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 52171-900 Recife – PE, Brasil

Recebido: 22/09/2023; aceito: 15/01/2024; publicado online: 15/05/2024

DEVELOPMENT OF AMINOFUNCTIONALIZED SILICA MATRIX AS A POTENTIAL ADSORBENT FOR Pt⁴⁺ IONS IN PRECONCENTRATION SYSTEMS FOR FAAS ANALYSIS. The use of materials such as organofunctionalized silica for application in solid phase extraction (SPE) allows the preconcentration of several ions, including Pt, and subsequent detection. This work aims to synthesize and characterize an organofunctionalized silica (Sil-TMSDT) with the silylant *N*'(trimethoxysilyl)propylethylenetriamine and its application as a solid phase in the preconcentration Pt⁴⁺ ions in aqueous media, using detection by flame atomization atomic absorption spectroscopy (FAAS). The Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra and scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive spectroscopy (EDS) confirmed the aminofunctionalization of the silica. For the adsorption process, a preconcentration mini-column with 200 mg of Sil-TMSDT, a solution of 0.485 mg L⁻¹ of K₂[PtCl₆] at pH 10 and HNO₃ 0.5 mol L⁻¹ as eluent were used, obtaining an enrichment factor of 15-fold with retention efficiency higher than 99%. The Pt⁴⁺ ion determined by FAAS showed a linear response between 0.02 and 0.40 mg L⁻¹; a linear coefficient where R = 0.9981; a 16-fold preconcentration factor; a limit of quantification (LOQ) and limit of detection (LOD) of 0.045 and 0.014 mg L⁻¹, respectively. The proposal system showed analytical applicability to determining Pt⁴⁺ ion in an aqueous medium and could be used to detect traces of this potentially toxic metal in biological fluids such as urine and blood.

Keywords: silica; solid phase extraction; preconcentration; platinum; FAAS.

INTRODUÇÃO

Materiais de sílica vêm se destacando ao longo dos anos devido ao seu potencial uso como suporte químico em processos de separação e adsorção.¹ As propriedades físico-químicas desses materiais, como alta estabilidade térmica e mecânica, conferem a essa classe de compostos aplicações em diversos setores da indústria de transformação, como a cromatografia industrial, química fina farmacêutica, e desenvolvimento de vidros e cerâmicas.² Uma das propriedades mais explorada dos materiais de sílica é a capacidade adsorvente, principalmente quanto ao seu uso frente a espécies químicas de interesse ambiental.

Algumas estratégias sintéticas de desenvolvimento de materiais de sílica têm sido exploradas para o *design* de matrizes que apresentem funcionalidades específicas, capazes de atribuírem ao material, propriedades almejadas como especificidade ou seletividade.³ Um processo de síntese bastante utilizado para conferir propriedades adsorventes otimizadas é a organofuncionalização.⁴

A reatividade da sílica foi inicialmente proposta em 1936, quando à época foi elucidada a presença de grupos silanóis em sua superfície. Através desses grupos é possível compreender como ocorrem processos de modificação química em sua superfície, inclusive com o uso de compostos orgânicos, os quais podem ser covalentemente ligados na matriz inorgânica.⁵ Em virtude disso, diversos materiais de sílica organofuncionalizados vêm sendo desenvolvidos e reportados na literatura,⁶⁻⁹ e mais recentemente esses sistemas têm sido explorados quanto ao seu uso em processos de pré-concentração.

Vários procedimentos podem ser encontrados na literatura¹⁰⁻¹⁴ para a determinação de platina em meio aquoso, tais como a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado

indutivamente (ICP OES), a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP MS) e a espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS). Estas técnicas são utilizadas para determinação de íons Pt na escala de traços em diversas amostras, contudo apresentam desvantagens devido ao alto custo de aquisição, instalação e manutenção do equipamento, além da instrumentação laboriosa.¹⁵

Desta forma, a espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS) se apresenta como uma excelente alternativa na determinação de íons Pt por ser um método rápido, robusto, seletivo, de baixo custo em comparação com os demais equipamentos citados, no entanto, com baixa sensibilidade.^{16,17} A concentração de analitos analisados por FAAS convencionalmente é na faixa de mg L⁻¹, e por tal, analisar traços de platina torna-se inviável, uma vez que as concentrações desse analito em diferentes matrizes são muito baixas.^{18,19} Etapas metodológicas de pré-concentração, em especial a extração em fase sólida (SPE), permitem a diminuição do efeito de matriz através da separação dos interferentes e possibilita o aumento da concentração da espécie química a ser analisada.²⁰ O emprego de SPE permite o redimensionamento da metodologia para determinação de traços e por consequência, viabiliza o uso de técnica menos sensíveis como a FAAS.²¹ Diante disso, esse trabalho consiste no desenvolvimento de uma sílica aminofuncionalizada, como material base para construção de uma coluna SPE de fluxo manual, e avaliação do seu potencial uso como adsorvente na pré-concentração de íons Pt⁴⁺ em amostras aquosas. A pesquisa retrata como um material à base de silício pode ser aplicado em estudos de adsorção utilizando sistemas em fluxo de baixa complexidade, focados um analito incomum e de difícil quantificação como o Pt⁴⁺ e como a relação do material com a aparelhagem metodológica e instrumentação analítica viabilizaram sua determinação e quantificação por FAAS.

*e-mail: monica.freirebelian@ufrpe.br; mfbelian@gmail.com

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e solventes

N'-[3-(Trimetoxisilil)propil]dietilenotriamina 99% (TMSDT), e tetraetilortosilicato (TEOS) 98% foram adquiridos da Sigma Chemical Company (St. Louis, EUA). Álcool etílico 99%, ácido nítrico (HNO₃) 65% e hidróxido de amônio (NH₄OH) 30% foram obtidos da Química Moderna (Araçatuba, SP, Brasil). Os reagentes e solventes utilizados apresentam alta pureza e foram utilizados sem prévia etapa de purificação. Todas as soluções foram preparadas em água ultrapura, a partir de um sistema Milli-Q (Millipore Inc., Bedford, EUA), com resistividade de 18 MΩ cm a 25 °C.

Instrumentação

Os espectros de absorção eletrônica foram obtidos a partir de um espectrofotômetro, modelo Agilent 8453 da Shimadzu (Kyoto, Japão), com faixa espectral de 190-900 nm. As amostras foram solubilizadas em água Milli-Q, nas concentrações entre 1×10^{-5} e 1×10^{-3} mol L⁻¹ para realização das varreduras. Os espectros vibracionais foram registrados em um espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIR), modelo IR Tracer-100 da Shimadzu (Kyoto, Japão) utilizando modo ATR, na faixa de 4000-400 cm⁻¹. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas por um equipamento MEV Tescan® (Brun, República Checa), modelo VEGA3, utilizando um filamento de tungstênio e uma tensão de aceleração de 15 kV. As amostras examinadas foram previamente revestidas com fina camada de ouro (metalização) (Denton Vacuum, Sputtering Desk V, EUA), para evitar o acúmulo de cargas superficiais durante o ensaio. O MEV acoplado ao espectrômetro de raios-X por energia dispersiva (EDS) permitiu o mapeamento dos elementos presentes nas amostras. As isotermas de adsorção de nitrogênio foram realizadas em um Micromeritics equipamento Gemini 2375, com pré-tratamento das amostras a temperatura de 60 °C e pressão de 100 μmHG por 24 h. A área superficial foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller)²² e volume de poros pelo método BJH (Barret-Joyner-Halenda).²³

Procedimento de síntese da sílica organofuncionalizada (Sil-TMSDT)

A síntese da sílica organofuncionalizada foi realizada através do processo sol-gel catalisada em meio básico. Em

um frasco âmbar de 100 mL foi adicionado 2 mL (9,0 mmol) de tetraetilortosilicato (TEOS) e 25 mL de etanol.^{24,25} Após homogeneização, foram adicionados à mistura reacional 520 μL (2,5 mmol) do agente sililante, o *N*'-[3-(trimetoxisilil)propil] dietilenotriamina 99% (TMSDT) e 0,5 mL de hidróxido de amônio, a qual foi homogeneizada e irradiada em banho de ultrassom a 40 °C por 4 h. Por fim, o solvente foi removido sob pressão reduzida e o produto foi purificado com lavagens sucessivas de etanol (3 × 10 mL), com obtenção de um pó branco, codificado como "Sil-TMSDT" (rendimento reacional = 91%). A sílica foi então secada e caracterizada por técnicas espectroscópicas e análise térmica. Para fins de comparação e comprovação do processo de organofuncionalização, foi realizado o mesmo procedimento reacional sem adição de agente sililante, sendo o produto codificado como "sílica" (rendimento reacional = 96%).

Parâmetros para calibração e quantificação de Pt⁴⁺ por FAAS

Para o desenvolvimento do método de pré-concentração de Pt⁴⁺, as amostras foram determinadas por um espectrofotômetro de absorção atômica, com fonte de ionização de chamas (FAAS), modelo PinAAcle 500 da PerkinElmer (Waltham, Massachusetts, EUA). Os parâmetros de operação do FAAS para a determinação da platina foram: comprimento de onda de 266 nm, faixa de trabalho 0,1-20 mg L⁻¹, intensidade da lâmpada 30 mA, fluxo de ar 10 L min⁻¹, fluxo de acetileno 2,5 L min⁻¹, e lâmpada de platina da PerkinElmer (Waltham, Massachusetts, EUA).

O material de referência certificado Pt⁴⁺ em matriz de HNO₃ foi adquirida da SpecSol®-QuimLab (Jacareí, SP, Brasil), na concentração de 1000 ± 4 mg L⁻¹ (Ref. AAPT100V - 125 mL). Soluções de trabalho entre 0,1 e 20,0 mg L⁻¹ de Pt⁴⁺ foram preparadas por diluições da solução de referência de 1000,0 mg L⁻¹ em HNO₃ 5% (v/v).

Parâmetros da etapa de pré-concentração

O acondicionamento da Sil-TMSDT como fase estacionária foi realizado numa minicoluna de acrílico de formato interno cilíndrico com 40 mm de comprimento e 2 mm de raio (volume interno de 0,5 mL), projetada pelo nosso grupo de pesquisa. A cela possui dois conectores *barb fitting* em suas extremidades para a adição de tubos Tygon® como caminho analítico dos fluidos carreadores (Figura 1S). Na etapa de pré-concentração, foi adicionado 200 mg da sílica modificada, Sil-TMSDT, à seco para o preenchimento da coluna de SPE. O material foi compactado com 20 mL de água

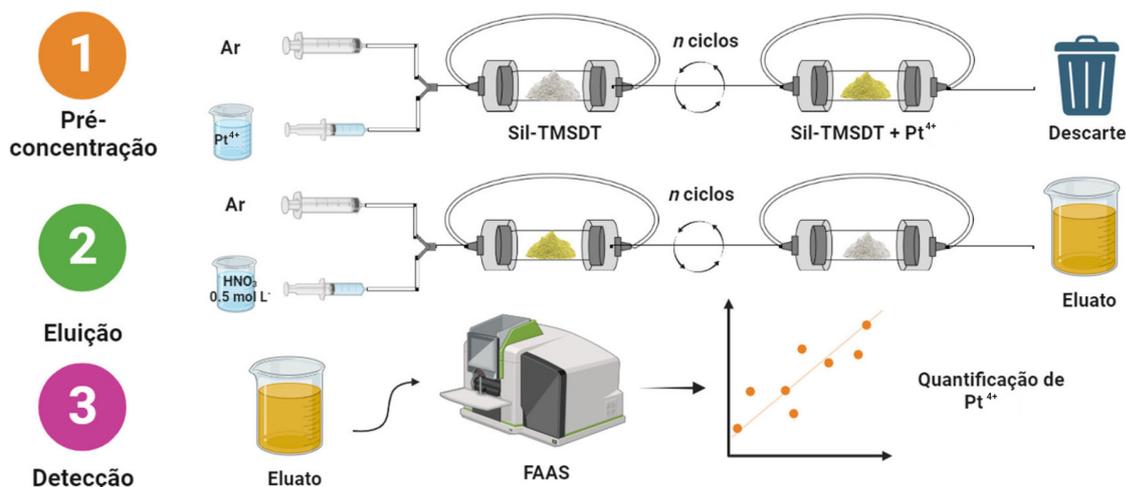


Figura 1. Esquema mostrando as etapas do processo de pré-concentração de íons Pt⁴⁺ e determinação via FAAS

destilada, e em seguida inseriu-se 40 mL da solução de K₂[PtCl₆] com concentração de 1 × 10⁻⁴ mol L⁻¹. Posteriormente à adsorção, realizou-se a passagem de 2,5 mL do eluente (HNO₃ 0,5 mol L⁻¹) em 3 ciclos, a fim de arrastar os íons Pt⁴⁺ na superfície da Sil-TMSDT. Em seguida, o eluato foi analisado por meio da espectroscopia de absorção eletrônica e FAAS (Figura 1).

O fator de enriquecimento (FE) é o parâmetro mais utilizado para avaliar sistemas de pré-concentração e é definido como sendo a razão entre a concentração da solução do analito pré-concentrado (CPC) e a concentração real (CR) da solução de analito usada para a pré-concentração (Equação 1).²⁶ A eficiência de retenção (ER) avalia a porcentagem do analito que está sendo adsorvido pelo material adsorvente.²⁷ A ER é definida pelo percentual referente a razão da diferença entre a CPC e a concentração do analito quantificada no descarte (CL) e a CPC (Equação 2). O fator de pré-concentração (FPC) é definido como sendo a razão entre o volume da amostra inicial (VI) utilizado na pré-concentração e o volume final (VF) do concentrado, que é o volume do eluente (Equação 3).²⁶

$$FE = \frac{CPC}{CR} \quad (1)$$

$$ER = \frac{(CPC - CL)}{CPC} \times 100 \quad (2)$$

$$FPC = \frac{VI}{VF} \quad (3)$$

Tratamento de dados

Os parâmetros estatísticos do trabalho foram avaliados de acordo com as especificações do guia para validação de métodos analíticos da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA)²⁸ e do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO).²⁹ A precisão dos ensaios foi calculada através do desvio padrão relativo percentual (DPR%) de 30 medidas consecutivas da solução de referência com concentração de 100 mg L⁻¹ de Pt⁴⁺ (Equação 4). O DPR% é o resultado da razão entre o desvio padrão (s) do ponto em relação à média (\bar{x}) dos pontos. O parâmetro de exatidão foi realizado com o objetivo de obter concordância entre os resultados encontrados com um valor de referência. Nesse estudo, a exatidão foi evidenciada por meio de um valor de referência certificado e conhecido. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) são baseados na relação entre a sensibilidade da curva analítica (a) e o desvio padrão (s) em relação ao menor ponto da curva (Equações 5 e 6).

$$DRP\% = 100 \frac{s}{\bar{x}} \quad (4)$$

$$LD = \frac{10s}{3a} \quad (5)$$

$$LQ = \frac{10s}{a} \quad (6)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A sílica foi organofuncionalizada seguindo a rota heterogênea, que consistiu em duas etapas de reação, como apresentado na Figura 2. Na primeira ocorreu a formação dos grupos silanóis na superfície da sílica através da hidrólise lenta em meio básico (Figura 2a), em seguida, ocorreu a reação entre o agente sililante e os grupos silanóis, a partir do ancoramento do agente sililante N'-[3-(trimetoxisilil)propil] dietilenotriamina na superfície da sílica por ligações do tipo Si-O-Si com os grupos silanóis OH da superfície da sílica.²⁵

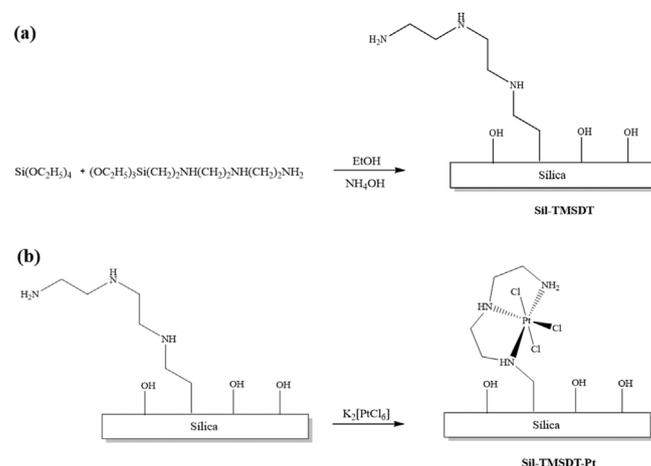


Figura 2. Reação proposta para a formação da rede de sílica organofuncionalizada (a) e para a interação entre Sil-TMSDT e os íons Pt⁴⁺ no sistema de pré-concentração (b)

A Figura 3a apresenta os espectros no infravermelho do Sil-TMSDT e o sólido resultante da interação matriz-Pt, após lavagens sucessivas e secagem sob baixa pressão. O espectro de FTIR do composto Sil-TMSDT apresenta bandas referentes aos grupos silanóis

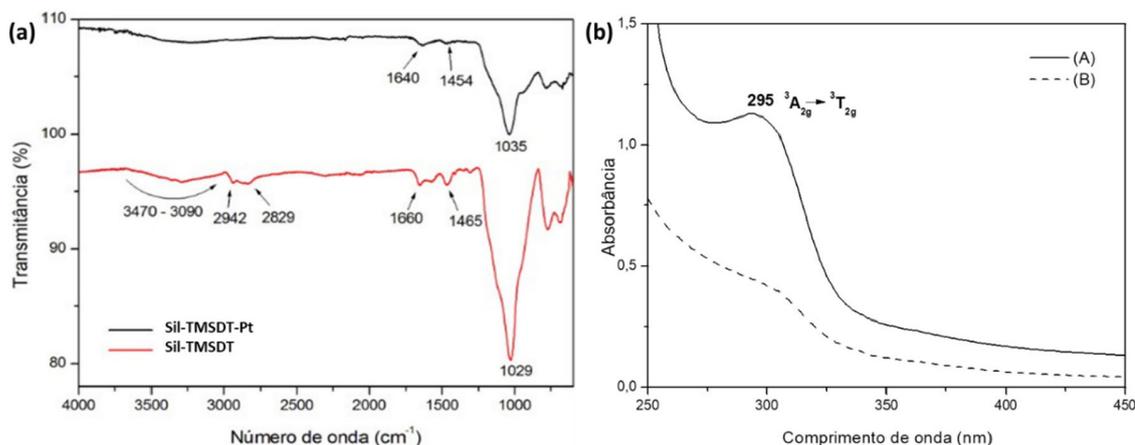


Figura 3. (a) Espectros de FTIR do Sil-TMSDT (em vermelho) e do Sil-TMSDT-Pt (em preto) e (b) espectros de absorção eletrônica da solução de K₂[PtCl₆] 10⁻⁴ mol L⁻¹ antes (A) e após (B) a adsorção na coluna de pré-concentração

presentes na estrutura da sílica (Si–OH) entre 3470 e 3090 cm^{-1} , uma banda larga e intensa em 1029 cm^{-1} referente aos grupos siloxano (Si–O–Si), presentes na estrutura da sílica funcionalizada (Figura 2a).³⁰ É possível observar também a presença de bandas de estiramentos em 2942 e 2829 cm^{-1} referentes aos grupos N–H, e estiramentos em 1465 e 1660 cm^{-1} referentes a ligação C–N e N–H de aminas,^{31,32} respectivamente, presentes no grupo propilietilenotriamina do sililante. Essas bandas sugerem a formação da sílica funcionalizada com o TMSDT através do sítio nitrogênio, de acordo com a Lei de Hook, com geometria octaédrica (Figura 2b).³³

Ao comparar os espectros da Sil-TMSDT e Sil-TMSDT-Pt (Figura 3a) é possível observar deslocamentos das bandas referentes ao estiramento N–H (de 1660 para 1640 cm^{-1}) e do C–N (de 1465 para 1454 cm^{-1}) para menores números de onda, sugerindo assim, a coordenação da platina com a sílica funcionalizada através do nitrogênio presente nos grupos amino da estrutura da sílica organofuncionalizada.³⁴ A estrutura proposta da platina coordenada ao Sil-TMSDT, através dos sítios de nitrogênio, com geometria octaédrica característica de íons Pt^{4+} está representada na Figura 2b.

Na Figura 3b são apresentados os espectros de espectroscopia de absorção eletrônica da solução padrão de Pt^{4+} na concentração 10^{-4} mol L^{-1} antes (A) e após (B) ser inserida na coluna de pré-concentração contendo a sílica aminofuncionalizada. O espectro de absorção eletrônica do $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ (A), apresenta a transição eletrônica em 295 nm, característico da transição $d-d$ do metal (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$), de acordo com o diagrama de Tanabe-Sugano.³³ Foi observado que a mesma solução após a adsorção na coluna de pré-concentração (B)

diminuiu a absorvância em aproximadamente 80%, o que sugere a adsorção dos íons Pt^{4+} pela sílica organofuncionalizada. Na Figura 4 são apresentadas as curvas de TG das amostras de sílica e Sil-TMSDT.

A partir das curvas de TG é possível observar uma mudança no comportamento térmico das duas amostras. Na curva de TG da sílica, Figura 4a, observa-se duas perdas de massa consecutivas, correspondentes a perda de água de superfície (~ 13%) e desidratação da rede de sílica (~ 5%), com consequente formação de SiO_2 . A curva de TG da sílica aminofuncionalizada apresentou uma queda próxima de 100 °C referente a perda de água superficial (Figura 4b). Com base nos dados de massa residual de SiO_2 (58%) é possível sugerir uma fórmula mínima para a rede de sílica organicamente modificada, $\text{Si}_{15}\text{O}_{59}\text{C}_5\text{H}_{27}\text{N}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Na Figura 5 são apresentadas as micrografias das amostras de sílica e Sil-TMSDT.

A partir das micrografias de MEV na Figura 5a, observa-se que a amostra de referência da sílica apresenta uma ampla distribuição granulométrica, partículas com formas irregulares, característica de materiais amorfos.³⁵ A imagem dessa amostra exibe blocos com tamanhos menores que 5 μm . Observa-se que a amostra Sil-TMSDT (Figura 5b) também possui uma ampla distribuição granulométrica, no entanto, com formas mais regulares. Embora não tenha sido possível observar diferenças significativas na morfologia das estruturas, foi possível verificar, via EDS (ver Material Suplementar) a presença de nitrogênio na sílica modificada. Sendo este elemento, proveniente do sililante utilizado, confirmando assim, o processo de organofuncionalização da sílica. Na Figura 6 são apresentadas as isotermas de adsorção de N_2 das amostras de sílica e Sil-TMSDT.

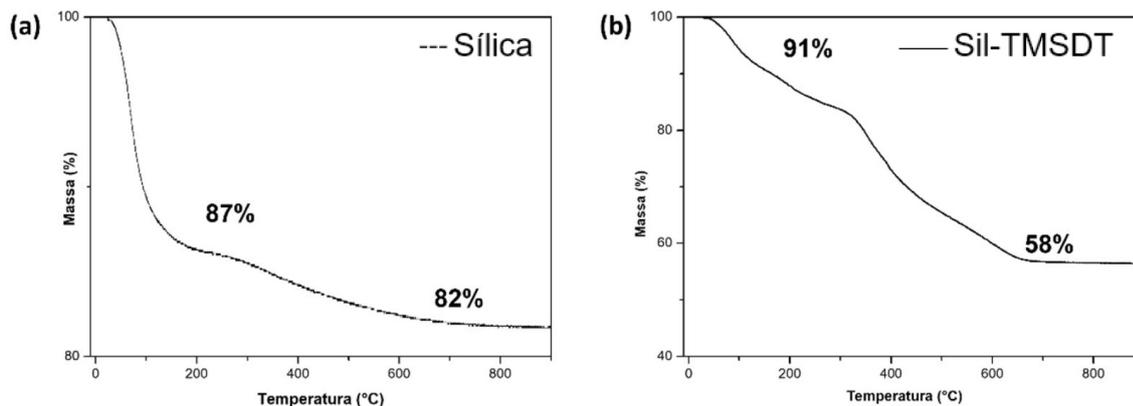


Figura 4. Curvas de TG das amostras de sílica (a) e Sil-TMSDT (b), a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e vazão de ar sintético de 50 mL min^{-1}

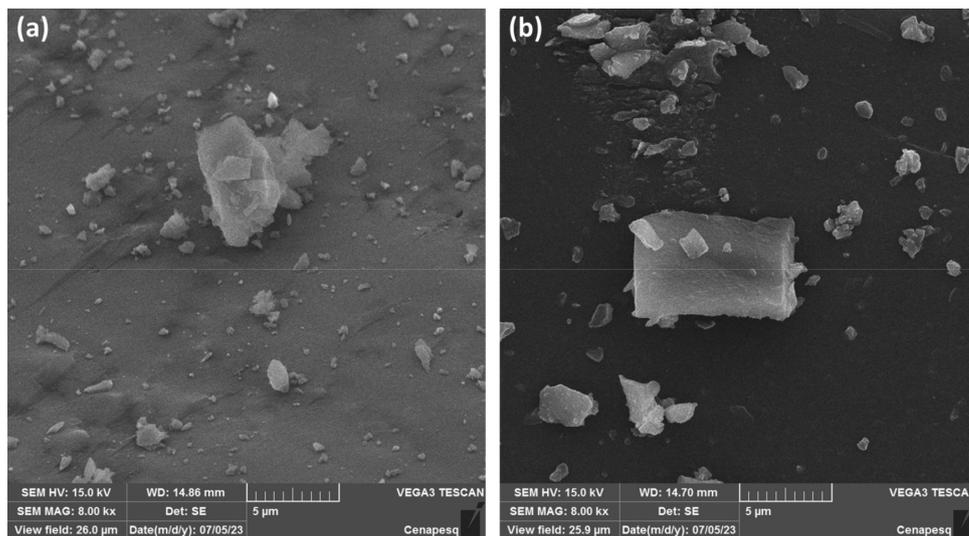


Figura 5. Micrografias de MEV de superfície das amostras (a) sílica e (b) Sil-TMSDT

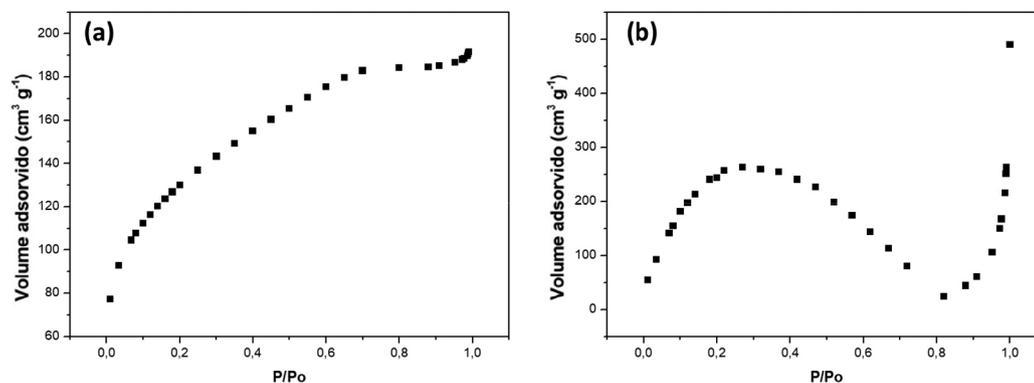


Figura 6. Isotermas de adsorção de N_2 da sílica (a) e da Sil-TMSDT (b)

A isoterma de adsorção de N_2 (Figura 6b) mostrou que o Sil-TMSDT exibe padrão de isoterma do tipo II, característica de materiais de intervalo mesoporosos a macroporosos, diferentemente do seu precursor sílica que apresentou um padrão de isoterma do tipo I (Figura 6a), característico de materiais microporosos.²³ A Tabela 1 apresenta os valores da área superficial (total, interna e externa), volume de poro e diâmetro médio de poro das amostras de sílica e da Sil-TMSDT.

Tabela 1. Propriedades texturais das amostras de sílica e Sil-TMSDT

Propriedades texturais	Sílica	Sil-TMSDT
$S_{BET}(\text{total}) / (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	466,31	109,28
$S_{INT} / (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	81,25	-
$S_{EXT} / (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	385,06	131,37
Volume dos microporos / ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,0324	0,0202
Diâmetro médio dos poro / Å	31,007	34,659

S_{BET} : área superficial total; S_{INT} : área superficial interna calculada pelo método t-plot; S_{EXT} : área superficial externa ($S_{EXT} = S_{BET} - S_{INT}$).

De acordo com estudos anteriores, a diminuição no valor da área superficial específica, após ancoragem dos grupos funcionalizantes na superfície da sílica deve-se ao recobrimento dos poros da superfície através de grupos orgânicos, impedindo dessa maneira o acesso e adsorção física de moléculas de nitrogênio gasoso durante a medida da área.³⁶ Em contrapartida, foi observado um aumento no diâmetro médio dos poros, confirmando a predominância de materiais mesoporosos,¹⁴ sobretudo, indicando um aumento da capacidade de adsorção do material. Ressalta-se que vários estudos têm demonstrado que materiais de sílica modificados com diferentes

grupos funcionais orgânicos, incluindo grupos tióis e amino, têm sido seletivos e apresentam uma alta capacidade de adsorção de íons Pt^{2+} , Pt^{4+} e Pd^{2+} .³⁷⁻³⁹

A curva analítica de íons Pt^{4+} foi construída utilizando as soluções derivadas do padrão de referência (Figura 7a) nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0; 15,0 e 20,0 mg L^{-1} para obtenção os parâmetros de sensibilidade e repetibilidade. A curva ($y = 0,0024x - 0,0012$) apresentou um bom coeficiente de correlação linear $R = 0,9981$, superior a 95%, confirmando a capacidade de quantificação do método por FAAS. O DPR% do experimento após 30 leituras de um padrão de 100 mg L^{-1} foi estimado em 4,2% considerando média de 0,2360 dos valores de absorvância, sendo o desvio padrão $\pm 0,0010$. Este resultado é aceitável dado que valores de DPR até 20% são aceitáveis para determinações utilizando concentrações na faixa de mg L^{-1} (ppm) como descrito pelos órgãos fiscalizadores nacionais.^{28,29} Os valores de DPR também estão em concordâncias com outros estudos que fazem uso de sílicas modificadas e emprego SPE.^{26,40} O desvio padrão calculado da leitura de menor concentração da curva analítica foi 0,00001 utilizando soluções de referência Pt^{4+} . Posteriormente, os valores de LD e LQ calculados foram 0,014 e 0,045 mg L^{-1} , respectivamente.

As soluções de Pt^{4+} foram submetidas ao processo de pré-concentração como descrito anteriormente, para construção de uma nova curva analítica exploratória (Figura 7a) para avaliar a eficácia do processo de SPE. Novos padrões internos de Pt^{4+} foram preparados na escala de 20, 50, 100, 300 e 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) e submetidos a cela de imobilização contendo a Sil-TMSDT para adsorção do metal de interesse. O método apresentou uma boa linearidade ($y = 0,1019x + 0,0002$, $R = 0,9969$) a partir dos métodos de regressão aplicados.

A partir da construção da segunda curva analítica ($y = 0,1019x + 0,0002$, $R = 0,9969$) (Figura 7b) foi possível

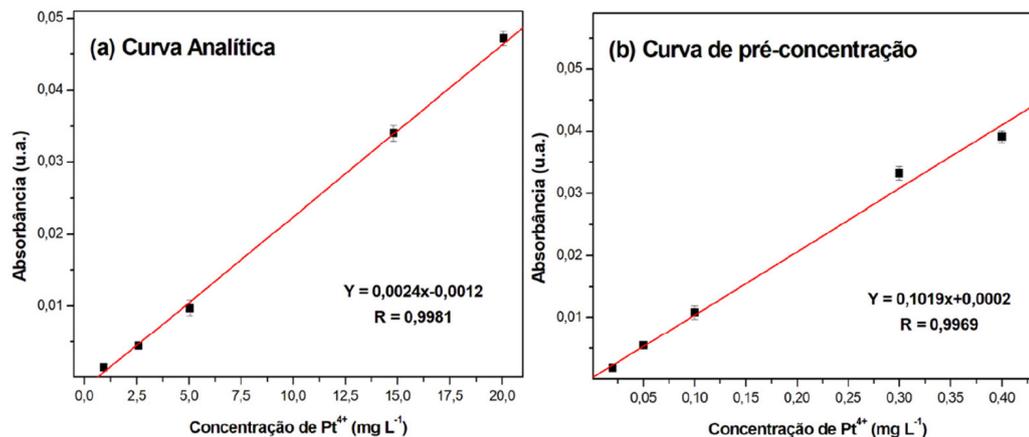


Figura 7. (a) Curva analítica construída com os padrões internos de Pt^{4+} e (b) curva de pré-concentração após a passagem dos padrões diluídos pela Sil-TMSDT

Tabela 2. Parâmetros de avaliação do sistema de pré-concentração de Pt⁴⁺

Padrão interno		Solução pré-concentrada			Parâmetros de pré-concentração		
CR / (µg L ⁻¹)	VI / mL	CL / (mg L ⁻¹)	CPC / (mg L ⁻¹)	VF / mL	FE	ER / %	FPC
0,020	40	0,0	0,015	2,5	12,3	> 99	16x
0,050	40	0,0	0,052	2,5	16,7	> 99	16x
0,100	40	0,0	0,104	2,5	16,6	> 99	16x
0,300	40	0,0	0,32	2,5	17,3	> 99	16x
0,400	40	0,0	0,38	2,5	15,3	> 99	16x
Média	-	-	-	-	15,6 ± 1,9	-	-

CL: concentração no descarte; CPC: concentração da solução pré-concentrada; CR: concentração real da solução inicial; ER: eficiência de retenção; FE: fator de enriquecimento; FPC: fator de pré-concentração; VF: volume final da solução; VI: volume inicial da solução.

estipular a concentração das soluções eluídas pelo HNO₃ 5% (v/v) da Sil-TMSDT, conseqüentemente, os valores de FE, ER e o FPC, apresentados na Tabela 2.

O FE médio calculado empregando cinco concentrações 0,020; 0,050; 0,100; 0,300 e 0,400 µg L⁻¹ forneceu um valor próximo de 15, juntamente com ER acima de 99% porque a CL não foi determinada, provavelmente devido à solução apresentar concentração abaixo do limite de detecção do FAAS. Pode-se concluir que o emprego de uma coluna para SPE tem impacto direto na concentração do analito,⁴¹ visto que um FE médio de 15x é um bom reflexo da eficiente aplicação do material. O alto valor do FPC (16) somado ao ER > 99% reforça a eficácia da concentração de Pt⁴⁺ na superfície da Sil-TMSDT,¹⁹ ao considerar que praticamente toda a platina em solução conseguiu ser capturada e eficientemente transportada para uma solução de volume inferior ao inicial. Outra vantagem da Sil-TMSDT é a possibilidade de reutilização do material^{1,26} em análises/adsorções sequenciadas, após sua ativação com tratamento alcalino brando, conferindo aos sítios nitrogenados capacidade de captura de Pt⁴⁺ novamente. A justificativa da alta eficiência na adsorção de Pt⁴⁺ em função do grupo sililante utilizado, pode ser explicada em função da afinidade entre o centro ácido intermediário metálico e as bases duras nitrogenadas.⁴² Os resultados satisfatórios obtidos de pré-concentração de Pt⁴⁺ por meio da Sil-TMSDT em meio aquoso traz indícios do potencial desse material como ferramenta na determinação de traços de íons Pt em outras matrizes líquidas. Ao considerar amostras biológicas de alta complexidade como sangue e urina, seria necessário a abertura de amostra por digestão ácida apropriada.^{43,44} Uma vez digerida, a amostra líquida acidificada e livre de interferentes pode ser submetida aos procedimentos descritos neste trabalho para quantificação de Pt⁴⁺ e seus resultados submetidos a testes estatísticos comparativos para afirmar a viabilidade do método proposto.

Hipoteticamente, em amostras reais, após a etapa de digestão, as amostras de Pt⁴⁺ seriam submetidas a adição controlada de Na₂S 10% (m/v) para remoção de potenciais interferentes na forma de sulfetos insolúveis.⁴⁵⁻⁵⁰ O processo remove maior parte dos metais de transição interna e elementos potencialmente tóxicos (Tabela 3), principalmente aqueles com reatividade química semelhantes à Pt devido às propriedades verticais, horizontais e diagonais dos elementos químicos. A improvável interferência no método causada pelos elementos “nobres” (Ag, Au, Ir, Os, Pd, Re, Rh e Ru) também foi desconsiderada neste estudo, tendo em vista a ocorrência natural destes metais apenas em amostras de minérios, e não em fluidos biológicos.^{10,18,21,51} Desta maneira, uma amostra real previamente tratada, estaria isenta de interferentes e as cavidades da Sil-TMSDT estariam completamente disponíveis para a captura Pt⁴⁺ favorecendo sua pré-concentração na matriz. Como já visto na literatura,³² a Sil-TMSDT já foi empregada para captura de Pb²⁺ e Ni²⁺, logo a etapa de remoção de interferentes se torna imprescindível para novos estudos com esse tipo de material como adsorvente para quantificação de metais por FAAS.

Tabela 3. Parâmetros de solubilidade dos sulfetos metálicos

Íon	Sulfeto	Kps / (mol L ⁻¹)
Ag ⁺	Ag ₂ S	8,0 × 10 ⁻⁵¹
Bi ³⁺	Bi ₂ S ₃	1,0 × 10 ⁻⁹⁶
Cd ²⁺	CdS	1,0 × 10 ⁻²⁷
Co ²⁺	CoS	5,0 × 10 ⁻²²
Cu ²⁺	CuS	8,0 × 10 ⁻³⁷
Fe ²⁺	FeS	8,0 × 10 ⁻¹⁹
Hg ²⁺	HgS	2,0 × 10 ⁻⁵³
Ni ²⁺	NiS	3,0 × 10 ⁻²¹
Mn ²⁺	MnS	3,0 × 10 ⁻¹⁴
Mo ⁴⁺	MoS ₂	2,2 × 10 ⁻⁵⁶
Pb ²⁺	PbS	3,0 × 10 ⁻²⁸
Sn ²⁺	SnS	1,0 × 10 ⁻²⁶
Sb ³⁺	Sb ₂ S ₃	1,0 × 10 ⁻⁹³
Zn ²⁺	ZnS	1,2 × 10 ⁻²³

Kps: concentração do produto de solubilidade.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi produzida uma sílica aminofuncionalizada, Sil-TMSTD, a partir do processo sol-gel, via catálise básica, como potencial adsorvente de íons Pt⁴⁺. A funcionalização foi comprovada pelas técnicas FTIR, termogravimetria, MEV-EDS e BET, com rendimentos de síntese superiores a 90%. O emprego da Sil-TMSDT na coluna de SPE demonstrou boa pré-concentração de Pt⁴⁺ em meio aquoso. A eficiência da sílica modificada foi comprovada através dos cálculos do fator de enriquecimento (FE), eficiência de retenção (ER) e fator de pré-concentração (FPC), dos quais foram obtidos valores satisfatórios comparados a outros trabalhos. Os valores estimados de LQ e LD foram de 0,045 e 0,014 mg L⁻¹, respectivamente. A eficácia de pré-concentração de Pt⁴⁺ possibilitou o redimensionamento da concentração do analito, viabilizando o uso para quantificação em equipamento menos sensível como o FAAS. As análises realizadas utilizando a coluna SPE preenchida com a Sil-TMSDT acoplada a um sistema em fluxo manual alcançaram resultados com exatidão, precisão e repetibilidade utilizando uma técnica bastante versátil, que permitiu determinação de um elemento potencialmente tóxico, como a platina, de maneira rápida e acessível, podendo ser futuramente aplicada para determinação desse metal em fluidos biológicos, como urina e sangue após ensaios mais detalhados.

MATERIAL SUPLEMENTAR

A foto da cela de SPE e os espectros de EDS da sílica e

Sil-TMSDT, confirmando a funcionalização da sílica modificada estão disponíveis em <http://quimicanova.s bq.org.br>, em formato PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Aos Laboratório de Multiusuários e Análises Químicas (LabMAQ) e Laboratório de Medicamentos, Tecnologias, Energia e Soluções Ambientais (LaMTESA) da UFRPE pela realização das análises e CNPq e CAPES pelo apoio financeiro do projeto.

REFERÊNCIAS

1. Tabish, M.; Zaheer, M. M.; Baqi, A.; *Journal of Building Engineering* **2023**, *65*, 105676. [Crossref]
2. Saengdee, L.; Pasetto, P.; Sukhawipat, N.; *Prog. Org. Coat.* **2024**, *186*, 107988. [Crossref]
3. Kazemi, M.; Navarchian, A. H.; Ahangaran, F.; *Dent. Mater.* **2023**, *39*, 863. [Crossref]
4. Cesarino, I.; Marino, G.; Cavalheiro, E. T. G.; *Fuel* **2010**, *89*, 1883. [Crossref]
5. Benvenuti, E. V.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1926. [Link] acessado em Abril 2024
6. Vilar, R. B. C.; de Jesus, A.; Benvenuti, E. V.; Silva, M. M. S.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 285. [Link] acessado em Abril 2024
7. Dobrzyńska, J.; Dąbrowska, M.; Dobrowolski, R.; Morlo, K.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2023**, *205*, 106706. [Crossref]
8. Güçoğlu, M.; Şatiroğlu, N.; *J. Mol. Liq.* **2022**, *348*, 118388. [Crossref]
9. Wang, W.; Zhang, S.; Chen, L.; Li, Z.; Wu, K.; Zhang, Y.; Su, Z.; Yin, X.; Hamza, M. F.; Wei, Y.; Ning, S.; *Sep. Purif. Technol.* **2023**, *322*, 124326. [Crossref]
10. Lledó, D.; Grindlay, G.; Serrano, R.; Gras, L.; Sansano, J. M.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2023**, *204*, 106672. [Crossref]
11. Douvris, C.; Vaughan, T.; Bussan, D.; Bartzas, G.; Thomas, R.; *Sci. Total Environ.* **2023**, *905*, 167242. [Crossref]
12. Niemelä, M.; Perämäki, P.; Piispanen, J.; Poikolainen, J.; *Anal. Chim. Acta* **2004**, *521*, 137. [Crossref]
13. Serbin, R.; Bazel, Y.; Ružičková, S.; *Talanta* **2017**, *175*, 46. [Crossref]
14. Dobrzyńska, J.; Dobrowolski, R.; Olchowski, R.; Zięba, E.; Barczak, M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *274*, 127. [Crossref]
15. Komendova, R.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2020**, *122*, 115708. [Crossref]
16. Costa, L. M.; Borges, F. A.; Cavalcanti, M. H. S.; do Lago, A. C.; Tarley, C. R. T.; Martins, G. F. L.; Figueiredo, E. C.; *Anal. Chim. Acta* **2023**, *1251*, 340709. [Crossref]
17. Sá, I. P.; Santos, L. N.; Erik, G. P.; Lima, D. D. C.; Alan, F.; Amorim, C.; *Quim. Nova* **2019**, *42*, 10. [Crossref]
18. Abdulbur-Alfakhoury, E.; Leermakers, M.; *Talanta* **2021**, *223*, 121771. [Crossref]
19. de Ávila, T. C.; Segatelli, G. M.; Beijo, A. L.; Tarley, C. R. T.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 301. [Link] acessado em Abril 2024
20. dos Reis, B. F.; Miranda, C. E. S.; Baccan, N.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 623. [Link] acessado em Abril 2024
21. Kovalev, I. A.; Bogacheva, L. V.; Tsysin, G. I.; Formanovsky, A. A.; Zolotov, Y. A.; *Talanta* **2000**, *52*, 39. [Crossref]
22. Schneider, P.; *Appl. Catal., A* **1995**, *129*, 175. [Crossref]
23. Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. M.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K.; *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739. [Crossref]
24. Ghimire, P. P.; Jaroniec, M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *584*, 838. [Crossref]
25. Lazareva, S. V.; Shikina, N. V.; Tatarova, L. E.; Ismagilov, Z. R.; *Eurasian Chem. J.* **2017**, *19*, 295. [Crossref]
26. da Silva, P. A. B.; de Souza, G. C. S.; Leotério, D. M. S.; Belian, M. F.; Silva, W. E.; Paim, A. P. S.; Lavorante, A. F.; *J. Food Compos. Anal.* **2015**, *40*, 177. [Crossref]
27. Hartenstein, S. D.; Ružička, J.; Christian, G. D.; *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 21. [Crossref]
28. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA); Resolução-RE No. 899, de 29 de maio de 2003, *Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos*; Diário Oficial da União (DOU), Brasília, 2003. [Link] acessado em Abril 2024
29. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO); *DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos*, 2020. [Link] acessado em Abril 2024
30. Foschiera, J. L.; Pizzolato, T. M.; Benvenuti, E. V.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 159. [Crossref]
31. Soto-Cantu, E.; Cueto, R.; Koch, J.; Russo, P. S.; *Langmuir* **2012**, *28*, 5562. [Crossref]
32. Ghorbani, M.; Nowee, S. M.; Ramezani, N.; Raji, F.; *Hydrometallurgy* **2016**, *161*, 117. [Crossref]
33. Lima, L. M. A.; Santos, M. D. F.; Albuquerque, L. S.; Belian, M. F.; Silva, W. E.; Filho, J. R. F.; dos Santos, J. M.; Aguiar, J. S.; Silva, T. G.; *Quim. Nova* **2020**, *43*, 752. [Crossref]
34. Lu, H. T.; *Colloid J.* **2013**, *75*, 311. [Crossref]
35. Croissant, J. G.; Butler, K. S.; Zink, J. I.; Brinker, C. J.; *Nat. Rev. Mater.* **2020**, *5*, 886. [Crossref]
36. Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A. S.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 808. [Crossref]
37. Najafi, M.; Rostamian, R.; Rafati, A. A.; *Chem. Eng. J.* **2011**, *168*, 426. [Crossref]
38. Fayemi, O. E.; Ogunlaja, A. S.; Antunes, E.; Nyokong, T.; Tshentu, Z. R.; *Sep. Sci. Technol.* **2015**, *50*, 1497. [Crossref]
39. Barczak, M.; Dobrzyńska, J.; Oszust, M.; Skwarek, E.; Ostrowski, J.; Zięba, E.; Borowski, P.; Dobrowolski, R.; *Mater. Chem. Phys.* **2016**, *181*, 126. [Crossref]
40. Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 771. [Crossref]
41. Silva Neto, H. A.; Garcia, H. L.; Araujo, R. G. O.; Garcia, C. A. B.; *Sci. Plena* **2018**, *14*, 1. [Crossref]
42. de Moraes, F. V.; de Alcântara, I. L.; Roldan, P. D. S.; de Castro, G. R.; Margionte, M. A. L.; Padilha, P. D. M.; *Eclética Quim.* **2003**, *28*, 9. [Crossref]
43. Grassin-Delyle, S.; Martin, M.; Hamzaoui, O.; Lamy, E.; Jayle, C.; Sage, E.; Etting, I.; Devillier, P.; Alvarez, J. C.; *Talanta* **2019**, *199*, 228. [Crossref]
44. Mahugija, J. A. M.; Kasenya, Z. S.; Kilulya, K. F.; *African Health Sciences* **2018**, *18*, 1226. [Crossref]
45. Liu, D.; Li, C.; Jia, T.; Wu, J.; Li, B.; *Fuel* **2024**, *357*, 129829. [Crossref]
46. Dallago, R. M.; Di Luccio, M.; Golunski, C.; Batistella, L.; *Eng. Sanit. Ambiental* **2008**, *13*, 121. [Crossref]
47. Martins, C. R.; Silva, L. A.; Andrade, J. B.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 2283. [Crossref]
48. Zhang, X.; Zeng, L.; Wang, Y.; Tian, J.; Wang, J.; Sun, W.; Han, H.; Yang, Y.; *J. Environ. Manage.* **2023**, *344*, 118462. [Crossref]
49. El Ainsada, A. N.; Miyauchi, M.; Liu, M.; Yamaguchi, A.; *Mater. Rep.: Energy* **2023**, *3*, 100190. [Crossref]
50. Long, L. L.; Chen, J. J.; Zhang, X.; Zhang, A. Y.; Huang, Y. X.; Rong, Q.; Yu, H. Q.; *NPG Asia Mater.* **2016**, *8*, e263. [Crossref]
51. Maksimova, Y. A.; Dubenskiy, A. S.; Garmash, A. V.; Pashkova, G. V.; Shigapov, I. V.; Seregina, I. F.; Pavlova, L. A.; Sharanov, P. Y.; Bolshov, M. A.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2022**, *196*, 106521. [Crossref]

