



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

KRISTIANY MOREIRA DINIZ

**SÍNTESE DO COPOLÍMERO HÍBRIDO ORGÂNICO-  
INORGÂNICO POLI(ETILENO GLICOL DIMETACRILATO-  
PROTOPORFIRINA)-SÍLICA E APLICAÇÃO EM SISTEMA DE  
EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA ON-LINE DE ÍONS  $CD^{2+}$   
ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO  
ATÔMICA COM CHAMA**

KRISTIANY MOREIRA DINIZ

**SÍNTESE DO COPOLÍMERO HÍBRIDO ORGÂNICO-  
INORGÂNICO POLI(ETILENO GLICOL DIMETACRILATO-  
PROTOPORFIRINA)-SÍLICA E APLICAÇÃO EM SISTEMA DE  
EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA ON-LINE DE ÍONS  $CD^{2+}$   
ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO  
ATÔMICA COM CHAMA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira  
Tarley

Londrina  
2013

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

D585s Diniz, Kristiany Moreira.

Síntese do copolímero híbrido orgânico-inorgânico poli (etileno glicol dimetacrilato-protoporfirina)-sílica e aplicação em sistema de extração em fase sólida on-line de íons  $\text{Cd}^{2+}$  acoplada a espectrometria de absorção atômica com chama / Kristiany Moreira Diniz. – Londrina, 2013.

82 f. : il.

Orientador: César Ricardo Teixeira Tarley.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

Inclui bibliografia.

1. Química analítica – Teses. 2. Absorção – Teses. 3. Extração (Química) – Teses. 4. Copolímeros – Teses. I. Tarley, César Ricardo Teixeira. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 543

KRISTIANY MOREIRA DINIZ

**SÍNTESE DO COPOLÍMERO HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO  
POLI(ETILENO GLICOL DIMETACRILATO-PROTOPORFIRINA)-  
SÍLICA E APLICAÇÃO EM SISTEMA DE EXTRAÇÃO EM FASE  
SÓLIDA ON-LINE DE ÍONS  $CD^{2+}$  ACOPLADA A ESPECTROMETRIA  
DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira  
Tarley  
UEL – Londrina - PR

---

Banca: Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski  
UNIPAR – Cascavel - PR

---

Banca: Profa Dra. Maria Cristina Solci  
UEL – Londrina - PR

Londrina, 21 de fevereiro de 2013.

*Dedico este trabalho,  
aos meus pais Ines e Expedito.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor César Ricardo Teixeira Tarley meu agradecimento maior neste trabalho, pela confiança e comprometimento com a pesquisa, e ao grande exemplo profissional.

Agradeço a Deus, por minha fé, força, paciência e autocontrole durante este período de algumas dificuldades. Dificuldades estas que me fizeram crescer e tanto valorizar o milagre desta conquista. Acreditei neste milagre desde o primeiro dia.

Agradeço a toda a minha família, em especial aos meus pais Ines e Expedito, pelo amor e dedicação ao longo da vida, vistos através do exemplo e do trabalho para que nada me faltasse nestes dias. Agradeço eternamente com a minha vida, por acreditarem nos meus sonhos e sempre me incentivarem a prosperar. Orgulho-me muito de vocês!

Agradeço ao professor Douglas Cardoso Dragunski por proporcionar meu primeiro contato com a pesquisa. Pelo exemplo de benevolência, liderança e bom trato com as pessoas, principalmente por acreditar na minha capacidade e ao apoio em seguir a vida acadêmica.

Agradeço ao Departamento de Química, ao Programa de Mestrado em Química, a Universidade Estadual de Londrina, e aos laboratórios 339 e 346 pela oportunidade do mestrado.

Agradeço a todos os professores e servidores da UEL. Em especial a professora Ieda Scarminio pelo apoio, a Ivanira Moreira pela amizade e a professora Maria Cristina Solci por todas as contribuições na banca.

Agradeço a todas as pessoas que conheci em Londrina, pelos dias de festa, pela companhia e principalmente por todas as lições de vida.

Agradeço a todos os colegas do grupo de pesquisa, a Marcela e a Talita pelas discussões e ajuda nos experimentos, ao Eduardo pela companhia diária, a Débora pela atenção, e aos demais integrantes do grupo, Raquel, Bruna, Felipe, Talitinha, Fernanda, Tiago e Giovana, pela convivência e contribuições. Jamais me esquecerei destes momentos.

*“Porque um dia é preciso parar de sonhar, tirar os planos das gavetas e, de algum modo, começar.”*

*Amyr Klink*

DINIZ, Kristiany Moreira. **Síntese do copolímero híbrido orgânico-inorgânico poli(etileno glicol dimetacrilato-protoporfirina)-sílica e aplicação em sistema de extração em fase sólida on-line de íons  $\text{Cd}^{2+}$  acoplada a espectrometria de absorção atômica com chama**. 2013. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

## RESUMO

Neste trabalho foi sintetizado um copolímero híbrido poli(etileno glicol dimetacrilato-protoporfirina)-sílica explorando reações de polimerização iniciadas por radicais livres e pelo processo sol-gel. O material sintetizado foi avaliado como adsorvente de íons  $\text{Cd}^{2+}$  utilizando sistema FIA-FAAS. A caracterização do copolímero foi realizada por FTIR, MEV e análise de área superficial. Isotermas construídas em pH 8,9 mostraram bom ajuste ( $R^2=0,9982$ ) no modelo híbrido de Langmuir-Freundlich para dois sítios ativos de adsorção, indicando a existência de diferentes sítios de ligação com capacidade máxima de adsorção estimada de  $8,28 \text{ mg g}^{-1}$ , corroborando com o modelo de Scatchard, o qual mostrou a presença de duas constantes de afinidade. Os dados cinéticos concordaram com os dados das isotermas, em que a adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  segue a cinética de pseudo-segunda-ordem ( $R^2= 0,9980$ ). A otimização do método de pré-concentração acoplado ao FAAS foi realizada por meio de planejamento fatorial fracionário e matriz de Doehlert. Nas condições otimizadas, 16,0 mL de solução padrão de  $\text{Cd}^{2+}$  foram pré-concentrados em 50,0 mg do copolímero híbrido empacotado em mini-coluna, na vazão de  $8,0 \text{ mL min}^{-1}$ . A dessorção on-line dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  com determinação em FAAS foi realizada a uma vazão de  $5,0 \text{ mL min}^{-1}$ , utilizando  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ . A capacidade máxima de adsorção, determinada sob condições dinâmicas foi de  $2,25 \text{ mg g}^{-1}$ . Foram obtidas as seguintes características do método: curva analítica variando de 0,0 até  $50,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  ( $R^2= 0,9950$ ), limite de detecção de  $0,27 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , fator de pré-concentração de 38,4, frequência analítica de  $30 \text{ h}^{-1}$  e índice de consumo de 0,41 mL. A pré-concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  se mostrou tolerável para vários íons potencialmente interferentes. A eficiência do método para aplicação em amostras reais foi comprovada por meio da aplicação em amostras de água e cigarro. A exatidão foi confirmada pela análise de materiais certificados de referência.

**Palavras-chave:** Copolímero híbrido orgânico-inorgânico poli(etileno glicol dimetacrilato-protoporfirina)-sílica. Cádmio. Pré-concentração. Isotermas

DINIZ, Kristiany Moreira. **Synthesis of poly(ethylene glycol dimethacrylate-protoporphyrin)-silica hybrid copolymer and on-line solid-phase extraction of Cd<sup>2+</sup> ions coupled to flame atomic absorption spectrometry.** 2013. 82 p. Dissertation (Master's degree in Chemistry)-Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

## ABSTRACT

A hybrid copolymer poly(ethylene glycol dimethacrylate-protoporphyrin)-silica, synthesized by free radical copolymerization and sol-gel process was evaluated as a new adsorbent for solid-phase extraction of Cd<sup>2+</sup> ions. Characterization of hybrid polymer was performed by FTIR, SEM and surface area analyzes. Adsorption isotherms built at pH 8.9 were very well adjusted ( $R^2 = 0.9982$ ) to hybrid non-linear Langmuir-Freundlich model for two sites adsorption, indicating the existence of different affinity constants for binding sites, which was confirmed by Scatchard plot. The estimated maximum adsorption capacity was found to be 8.28 mg g<sup>-1</sup>. The adsorption kinetics data also corroborated to the isotherm, where the Cd<sup>2+</sup> ions adsorption followed the pseudo-second-order kinetic ( $R^2 = 0.9980$ ). The on-line preconcentration procedure, optimized by means of factorial designs, was based on sample preconcentration (16 mL) at pH 8.9 through 50 mg of hybrid copolymer packed in mini-column at 8.0 mL min<sup>-1</sup> flow rate. The on-line desorption of Cd<sup>2+</sup> ions towards the FAAS detector was carried out in countercurrent at 5.0 mL min<sup>-1</sup> flow rate using 0.8 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>. Using the on-line preconcentration procedure, the maximum adsorption capacity determined from breakthrough curve was found to be 2.25 mg g<sup>-1</sup>. Analytical curve ranged from 0.0 up to 50.0 µg L<sup>-1</sup> ( $R^2 = 0.9950$ ), limit of detection of 0.27 µg L<sup>-1</sup>, preconcentration factor of 38.4, sample throughput of 30 h<sup>-1</sup> and consumptive index of 0.41 mL, were achieved. The preconcentration method, very tolerable to several foreign ions, was successfully applied to the Cd<sup>2+</sup> ions determination in water samples and cigarette sample. The accuracy was checked from analysis of certified reference materials.

**Keywords:** Hybrid copolymer poly(ethylene glycol dimethacrylate-protoporphyrin)-silica. Preconcentration. Cadmium. Isotherm.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b>	– Extração líquido-líquido .....	18
<b>Figura 2</b>	– Extração ponto nuvem .....	19
<b>Figura 3</b>	– Mini-coluna utilizada em extração em fase sólida on-line (SPE).....	19
<b>Figura 4</b>	– Monômeros orgânicos com características funcionais.....	21
<b>Figura 5</b>	– Estrutura da IX-protoporfirina.....	23
<b>Figura 6</b>	– Reações envolvidas na polimerização via radicais livres.....	24
<b>Figura 7</b>	– Reações de hidrólise e condensação .....	25
<b>Figura 8</b>	– Representação dos materiais híbridos de classe I.....	26
<b>Figura 9</b>	– Representação dos materiais híbridos de classe II (a) e III (b).....	26
<b>Figura 10</b>	– Distribuição dos pontos experimentais da matriz de Doehlert .....	28
<b>Figura 11</b>	– Esquema proposto para a síntese do copolímero híbrido.....	37
<b>Figura 12</b>	– Estrutura da mini-coluna contendo a fase sólida .....	39
<b>Figura 13</b>	– Diagrama do sistema de fluxo para a pré-concentração de íons Cd <sup>2+</sup> no copolímero híbrido .....	39
<b>Figura 14</b>	– Espectro de infravermelho FTIR do copolímero híbrido.....	43
<b>Figura 15</b>	– Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	44
<b>Figura 16</b>	– Passagem de fluxo (A) partículas esféricas e (B) peça monolítica .....	44
<b>Figura 17</b>	– Valores de pH inicial e final obtidos no experimento de pH <sub>pcz</sub> .....	46
<b>Figura 18</b>	– Influência do tempo de contato na adsorção de Cd <sup>2+</sup> no copolímero .....	47
<b>Figura 19</b>	– Modelo de pseudo-primeira ordem .....	47
<b>Figura 20</b>	– Modelo de pseudo-segunda ordem .....	48
<b>Figura 21</b>	– Modelo de Elovich.....	48
<b>Figura 22</b>	– Modelo de difusão intrapartícula .....	49
<b>Figura 23</b>	– Isoterma da adsorção de íons Cd <sup>2+</sup> .....	52
<b>Figura 24</b>	– Modelo linear de Langmuir .....	53
<b>Figura 25</b>	– Modelo não-linear de Langmuir .....	53
<b>Figura 26</b>	– Modelo linear de Freundlich.....	54
<b>Figura 27</b>	– Modelo não-linear de Freundlich.....	54
<b>Figura 28</b>	– Modelo híbrido de Langmuir-Freundlich para um sítio.....	55
<b>Figura 29</b>	– Modelo híbrido de Langmuir-Freundlich para dois sítios .....	55

<b>Figura 30</b> – Modelo de Dubinin-Radushkevich .....	56
<b>Figura 31</b> – Modelo de Scatchard .....	56
<b>Figura 32</b> – Diagrama de Pareto dos efeitos.....	61
<b>Figura 33</b> – Superfície de resposta obtida a partir da matriz de Doehlert .....	64
<b>Figura 34</b> – Curva de exaustão/ruptura do copolímero .....	66
<b>Figura 35</b> – Curva de calibração obtida com a etapa de pré-concentração .....	68
<b>Figura 36</b> – Curva de calibração obtida sem a etapa de pré-concentração .....	68

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Comparação da área superficial de polímeros orgânicos com o copolímero híbrido .....	45
<b>Tabela 2</b> – Comparação dos parâmetros cinéticos da adsorção de $Cd^{2+}$ utilizando o poli(etileno glicol dimetacrilato-protoporfirina)-sílica .....	51
<b>Tabela 3</b> – Parâmetros previstos a partir da isoterma de adsorção de $Cd^{2+}$ no copolímero híbrido poli(etileno glicol dimetacrilato-protoporfirina)-sílica utilizando diferentes modelos de isotermas .....	58
<b>Tabela 4</b> – Fatores, níveis de planejamento fatorial $2^{5-1}$ e suas respostas analíticas.....	60
<b>Tabela 5</b> – Matriz de Doehlert utilizada na otimização do pH e concentração de tampão (CT) .....	62
<b>Tabela 6</b> – ANOVA obtida para o modelo quadrático gerado pela matriz de Doehlert .....	63
<b>Tabela 7</b> – Avaliação do sinal para $Cd^{2+}$ na presença de interferentes em diferentes proporções .....	67
<b>Tabela 8</b> – Características analíticas do método obtidas a partir das curvas de calibração.....	70
<b>Tabela 9</b> – Comparação de métodos de pré-concentração de $Cd^{2+}$ acoplados a FAAS .....	71
<b>Tabela 10</b> – Aplicação do método proposto para a determinação de íons $Cd^{2+}$ em amostras de água e cigarro e sua comparação com GFAAS.....	72
<b>Tabela 11</b> – Análise de materiais certificados de referencia para determinação de $Cd^{2+}$ utilizando o sistema de pré-concentração de $Cd^{2+}$ acoplado a FAAS.....	73

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
2.1	CÁDMIO.....	16
2.2	MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO .....	17
2.2.1	Adsorventes utilizados como fase sólida .....	19
2.3	PORFIRINAS.....	21
2.4	MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS .....	23
2.5	OTIMIZAÇÃO DE MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO .....	26
2.6	MODELOS CINÉTICOS .....	28
2.6.1	Modelo de Pseudo-Primeira-Ordem .....	28
2.6.2	Modelo de Pseudo-Segunda-Ordem .....	29
2.6.3	Modelo Cinético de Elovich .....	29
2.6.4	Modelo Cinético de Difusão-Intrapartícula.....	30
2.7	MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	30
4.6.1	Modelo de Langmuir .....	31
4.6.2	Modelo de Freundlich .....	31
4.6.4	Modelo de Dubinin–Radushkevich .....	32
4.6.5	Modelo de Scatchard.....	33
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	34
3.1	OBJETIVO GERAL .....	34
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	34
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTAL</b> .....	35
4.1	EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS.....	35
4.2	REAGENTES .....	36
4.3	SÍNTESE DO COPOLÍMERO HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO POLI(ETILENO GLICOL DIMETACRILATO-PROTOPORFIRINA)-SÍLICA .....	36
4.4	PONTO DE CARGA ZERO ( $PH_{PCZ}$ ).....	37
4.5	ESTUDO CINÉTICO .....	37
4.6	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	38

4.7	SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE $Cd^{2+}$ USANDO SISTEMA FIA-FAAS .....	38
4.8	CURVA DE EXAUSTÃO/RUPTURA .....	39
4.9	ESTUDO DE ÍONS INTERFERENTES E PREPARO DAS AMOSTRAS.....	40
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>42</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO POLI(ETILENO GLICOL DIMETACRILATO-PROTOPORFIRINA)-SÍLICA.....	42
5.1.1	Caracterização do Copolímero Híbrido por FTIR, MEV e BET.....	42
5.1.2	Determinação do Ponto de Carga zero ( $pH_{pcz}$ ).....	45
5.1.3	Cinética de Adsorção de Íons $Cd^{2+}$ no Copolímero Híbrido.....	46
5.1.4	Isotermas de Adsorção.....	52
5.2	APLICAÇÃO DO COPOLÍMERO NA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA ON-LINE DE ÍONS $Cd^{2+}$ ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA.....	59
5.2.1	Otimização do Método de Pré-Concentração de $Cd^{2+}$ Usando Sistema FIA-FAAS .....	59
5.2.2	Curva de Exaustão/Ruptura .....	65
5.2.3	Estudo de Interferentes .....	66
5.2.4	Características Analíticas do Método .....	68
5.2.4	Validação e Aplicação do Método .....	72
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>74</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>75</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente por diversos tipos de poluentes, dentre eles os metais pesados tem sido de grande preocupação (SOUZA, et al., 2012; MANTA, et al., 2002). O cádmio é um dos poluentes ambientais mais graves e apresenta risco para animais e seres humanos mesmo em baixas concentrações. A Agência Internacional de Pesquisa sobre o câncer classifica o cádmio como um carcinogêneo humano, estando entre as espécies metálicas tóxicas, na lista de prioridades de poluentes pela Agência de Proteção Ambiental (EPA, 1992; ZHAI, et al., 2007). Segundo a ANVISA, a concentração máxima permitida em água potável é de  $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (ANVISA, 2005).

Um dos problemas na determinação de cádmio são as baixas concentrações encontradas em diferentes tipos de amostras. Mesmo com o avanço da instrumentação analítica no aumento da detectabilidade, o aprimoramento e/ou desenvolvimento de métodos analíticos baseados em etapas de pré-concentração torna-se necessário para viabilizar a análise em diversas matrizes, diminuindo os limites de detecção e aumentando a sensibilidade destes métodos (AZEVEDO, et al.; SOYLAK, et al., 2003).

Muitos métodos de pré-concentração são conhecidos (LIU, et al., 2004; AMIN; GOUDA, 2012), como a extração em ponto nuvem, filtração em membrana, extração em fase sólida, extração líquido-líquido (LEE), micro-extração líquido-líquido, extração com micro-gota (SDME) (REZAEI, et al., 2006), e micro-extração líquido-líquido dispersiva (ZHAO, et al., 2006). Contudo, pode-se destacar o desempenho da extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction – SPE*) frente a estes outros métodos, por apresentar inúmeras vantagens como o baixo custo, fácil automação, menor gasto de reagente e grande variedade de fases sólidas adsorventes naturais e sintéticas disponíveis comercialmente (CAMEL, 2003).

Muitos adsorventes sintéticos tais como Amberlite XAD-2, Amberlite XAD-16 e espuma de poliuretano requerem, para extração de íons metálicos, o uso de agentes complexantes com intuito de melhorar a seletividade. Os agentes complexantes podem ser imobilizados quimicamente na matriz polimérica dos referidos adsorventes. Também, podem ser fisicamente adsorvidos na fase polimérica como complexos metálicos; neste caso, faz-se necessário utilizar linhas adicionais ao sistema FIA de extração. Neste último caso, usualmente são

empregados solvente orgânicos para eluir os complexos metálicos, gerando resíduos tóxicos e diminuindo a extensão da curva analítica (SUGII, et al., 1988; DURAN, et al., 2008).

Problemas analíticos desta natureza podem ser contornados utilizando polímeros que contenham monômeros com características funcionais, tais como, acrilamida, ácido metacrílico, 1-vinilimidazol e 4-vinilpiridina. Nestes polímeros, o monômero atua como sítio de ligação do íon metálico, não requerendo, assim, agentes complexantes auxiliares, tal como ocorre com os adsorventes sintéticos mencionados. Adicionalmente, dependendo da escolha dos monômeros, o polímero pode conferir grande seletividade e acessibilidade para o íon de interesse devido à estabilidade química e propriedades texturais do polímero (TARLEY, et al., 2005; RIVAS, et al.; KARA, et al., 2004; PEKEL; GÜVEN, 1999; UZUN, et al., 2006). O uso de adsorventes contendo monômeros funcionais também confere ao método analítico, menor geração de resíduos tóxicos, pois ácidos minerais diluídos em detrimento aos solventes orgânicos são usados como eluentes (WARDENCKI, et al., 2007).

Desta forma, a síntese de polímeros que contenham um monômero funcional com propriedades quelantes é de interesse analítico. Staden e Staden, em 2010 fizeram uma longa revisão sobre o uso de porfirinas e seus derivados explorando as propriedades cromogênicas em sistemas de análises por injeção em fluxo (STADEN; STADEN, 2010). Estas moléculas apresentam propriedades quelantes, por possuir um anel macrocíclico aromático com anéis pirrol, formado por quatro átomos de nitrogênio e um extenso sistema de elétrons deslocalizados. Essa propriedade favorece a formação de complexos com metais de transição (BIESAGA, et al., 2000; LEE, et al., 2011; KILIAN; PYRZYŃSKA, 2003).

A protoporfirina é um monômero orgânico, derivado da porfirina que possui grupos vinílicos polimerizáveis. Assim, a síntese de novos polímeros contendo na cadeia polimérica, agentes quelantes como a protoporfirina, é uma estratégia interessante no desenvolvimento de fases sólidas de íons metálicos, com alta capacidade quelante. No entanto, é importante mencionar que a incorporação de monômeros orgânicos em cadeias poliméricas, tais como a protoporfirina, confere aos polímeros caráter hidrofílico, causando inchaço e resistência do adsorvente à passagem de fluxo das soluções aquosas. Para minimizar estes efeitos, estudos recentes apresentam vantagens na síntese de polímeros híbridos contendo

monômeros orgânicos e inorgânicos, preparados com a introdução de monômeros inorgânicos contendo grupos silanos através da polimerização via processo sol-gel (TARLEY, et al., 2011).

Dentre as vantagens destes polímeros híbridos, destaca-se a facilidade na síntese, baixa densidade, alta estabilidade química e controle do diâmetro de poros, obtendo assim um material com menor caráter hidrofílico, ou seja, menor molhabilidade. Desta forma, o desenvolvimento de métodos de pré-concentração on-line por análise de injeção em fluxo utilizando como fase sólida extratora estes polímeros com alta capacidade adsortiva e baixa resistência ao fluxo das soluções, figura uma alternativa atraente do ponto de vista analítico (TARLEY, et al., 2011).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CÁDMIO

O cádmio é extensamente distribuído pela crosta terrestre com  $0,16 \text{ mg kg}^{-1}$  e pode ser encontrado em minerais combinado com enxofre, cloro e oxigênio. Sua principal fonte natural de lançamento na atmosfera é a atividade vulcânica. As condições climáticas também o transportam através dos rios até os oceanos, sendo este o maior fluxo global de seu ciclo. As principais aplicações e fontes antropogênicas do cádmio são divididas em cinco principais categorias, como o recobrimento do aço e do ferro, devido à sua alta resistência à corrosão, estabilizador para cloreto de polivinila (PVC), em pigmentos amarelo para plástico e vidro, em baterias de níquel-cádmio e ligas fundíveis (AZEVEDO, et al., 2003; FAN, et al., 2012; MELO, et al., 2000).

A contaminação em seres humanos pode ocorrer através da ingestão de água e alimentos, por consequência da poluição do solo. A mesma pode ocorrer também através do sistema respiratório, principalmente pela ingestão oral da fumaça de cigarro e a contaminação do ar proveniente de outras fontes, como a incineração de resíduos. As vísceras de animais e mariscos constituem o grupo de maior abrangência. Sua toxicidade é similar em animais e humanos, sendo caracterizada por náuseas, diarreias, dores abdominais e edema pulmonar. Em níveis elevados o cádmio é considerado carcinógeno, com a capacidade de se ligar com as proteínas rompendo as pontes dissulfeto e provocando o estresse oxidativo (FERREIRA, et al., 2007; ZHAI, et al., 2007).

Diante desta problemática, alguns órgãos de controle ambiental estabeleceram limites máximos permitidos para o cádmio em águas e alimentos. A CETESB (Companhia de Tecnologia em Saneamento Ambiental) e o CONAMA (Conselho Nacional do Meio ambiente) estabeleceram o limite máximo permitidos em águas subterrâneas, doces e salinas de classe 1 de até  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (CETESB, 2011). A ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) prediz o limite máximo permitido em água potável de até  $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e WHO (Organização Mundial da Saúde) limite inferior de ingestão diária de  $2,0 \mu\text{g}$  em água potável e até  $35 \mu\text{g}$  em alimentos (ANVISA, 2005; WHO, 2011). Considerando que o cádmio está presente na sociedade em diversos campos tecnológicos, para que o meio ambiente esteja

em segurança, se torna necessário o desenvolvimento de métodos de monitoramento capazes de detectar baixas concentrações em diferentes tipos de matrizes, como solo, água, ar, alimentos, bebidas e fluidos biológicos (FERREIRA, et al., 2007).

## 2.2 MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

Muitas técnicas espectroanalíticas conhecidas são frequentemente descritas na literatura para a determinação de cádmio, como a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Eventualmente, algumas técnicas como espectrometria de absorção atômica baseada em spray térmico (TS-FF-AAS) e espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto (HG-AAS), são também utilizadas no desenvolvimento de métodos analíticos (BURHAM, 2009).

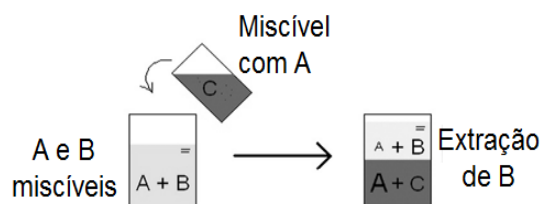
Dentre as técnicas apresentadas para a determinação de cádmio, a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), se destaca por apresentar sobre estas técnicas, o baixo custo, a facilidade operacional, a rapidez das análises e a baixa interferência. No entanto, a FAAS apresenta uma sensibilidade inferior em relação às demais técnicas espectroanalíticas mencionadas. No comprimento de onda de 228,8nm a detecção pode chegar a  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$  e em 316,1nm a sensibilidade de  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ , isso torna a técnica vantajosa para se determinar concentrações elevadas e evitando grandes diluições. Porém, frente a concentrações na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  faz-se necessário a busca por novas alternativas para a detecção (FERREIRA, et al., 2007).

Apesar do grande desenvolvimento da instrumentação analítica, métodos analíticos baseados em etapas de pré-concentração ainda são imprescindíveis para a separação e extração dos analitos de interesse, aumentando a razão analito/matriz e garantindo ao método maior sensibilidade e aumentando os limites de detecção. Estas etapas baseiam-se em diferentes processos, como eletroquímicos, precipitação ou co-precipitação e filtração em membrana. Ferreira, et al., em 2007, fez uma revisão sobre métodos para determinação de cádmio utilizando técnicas espectroanalíticas, mostrando que as aplicações de métodos de

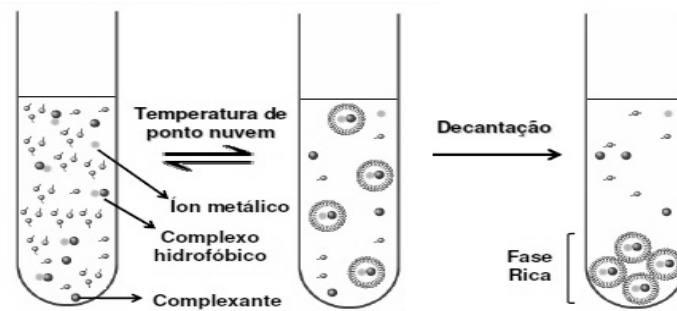
separação/pré-concentração mais comuns envolvem extração líquido-líquido, extração por ponto nuvem e extração em fase sólida (FERREIRA, et al., 2007).

A extração líquido-líquido (*Liquid-Liquid Extraction-LLE*), Figura 1, se baseia na solubilidade dos elementos em duas fases imiscíveis. Para isolar o analito é necessário removê-lo da solução aquosa da matriz da amostra por adição de solventes imiscíveis. Apesar da sua eficiência para a remoção de interferentes, LLE é um processo caro, lento e apresenta um elevado consumo de reagentes tóxicos e compostos orgânicos. Assim, para minimizar estes problemas a extração líquido-líquido foi modificada e novas técnicas foram criadas como: a micro-extração líquido-líquido (*Liquid-Phase Microextraction LPME*) e micro-extração líquido-líquido dispersiva (*Dispersive Liquid-Liquid Microextraction DLLM*). Estas técnicas conferem menor volume de solventes utilizados e proporciona menor geração de resíduos, contudo não deixa de ser um método caro e moroso (REZAEI; BERIJANI, 2006).

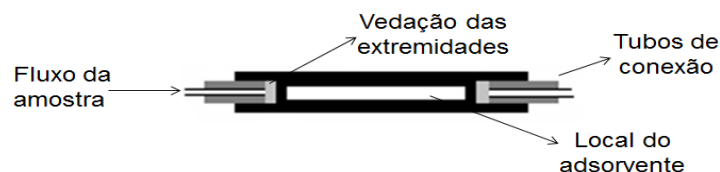
**Figura 1 – Extração líquido-líquido.**



A extração em ponto nuvem, Figura 2, consiste na pré-concentração com a formação de um complexo moderadamente solúvel em água. Esse procedimento oferece conveniência e simplicidade, quando comparado com a LLE, incluindo maiores fatores de extração e pré-concentração, menor custo e menor toxicidade para o analista e para o meio ambiente. Com base nas propriedades de agentes tensoativos, micelas são formadas a partir de moléculas de surfactante e os analitos são particionados entre as fases aquosa e micelar. Porém, a extração em ponto nuvem em relação a outros métodos, consiste em um processo lento, podendo haver contaminação. Seu acoplamento a sistema de análise de injeção em fluxo on-line pode gerar bolhas decorrentes do aquecimento, dificultando a detecção do analito (REZENDE, et al., 2011).

**Figura 2 – Extração ponto nuvem.**

A extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction* SPE) é uma técnica muito empregada para extração e/ou pré-concentração de íons cádmio quando os mesmos estão presentes em baixas concentrações. Sabe-se que a extração em fase sólida é a técnica mais utilizada em relação à extração líquido-líquido e por ponto nuvem, devido ao número de adsorventes naturais e sintéticos comercialmente disponíveis, ao baixo custo, menor consumo de reagentes, rapidez, simplicidade e facilidade de automação (SAHAN; SAHIN, 2012). O procedimento de SPE on-line ou automatizado consiste na percolação da amostra através de uma mini-coluna, Figura 3, preenchida com o adsorvente apropriado, sendo o analito retido pelos sítios ativos do adsorvente. Em seguida, o analito é eluído on-line usando pequenos volumes de solvente mineral diluído (CAMEL, 2003).

**Figura 3 – Mini-coluna utilizada em extração em fase sólida on-line (SPE).**

### 2.2.1 Adsorventes Utilizados como Fase Sólida

Diversos tipos de adsorventes são utilizados na extração em fase sólida, como nanotubos de carbono, resinas de troca iônica, celulose, alumina e espuma de poliuretano (BURHAM, 2009). As resinas poliméricas quelantes como amberlite XAD-2, XAD-4 e outras do grupo amberlite, são materiais muito utilizados para constituir a fase sólida adsorvente em sistemas de pré-concentração. Neste caso, reagentes complexantes podem ser introduzidos no material adsorvente química ou fisicamente. A primeira ocorre através da modificação, onde a

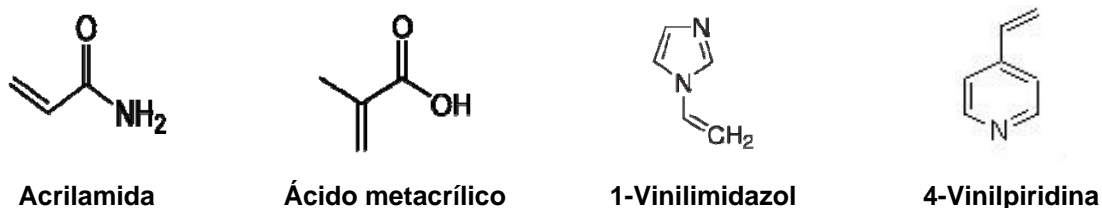
funcionalização por meio de ligações químicas é formada entre o complexante e o material polimérico. Porém, o processo de incorporação, e a síntese destas resinas em laboratório é um processo cuidadoso e demorado (FERREIRA, et al., 2007).

A modificação física é feita por impregnação na matriz sólida, onde linhas adicionais contendo o agente complexante são utilizadas no sistema de pré-concentração. O procedimento consiste em percolar pelo material adsorvente o complexante para que fique impregnado na superfície e posteriormente a amostra contendo o analito é então percolada pela coluna. Os agentes complexantes mais utilizados em pré-concentração on-line são os ditiocarbamatos, 8-hidroxiquinoline e a 1,10-fenantrolina (LAN; YANG, 1994; MARTINS, 2004; LEMOS, 2008). Em 2007, Duran, et al., utilizou o complexante dietilditiocarbamato de sódio e Prasad, et al., em 2006 utilizou como agentes quelantes a Quinoline-8-ol, 5,7-dichloroquinoline-8-ol (DCQ), 5,7-dibromoquinoline-8-ol (DBQ), 5,7-diiodoquinoline-8 ol (DIQ) e benzofenona, ambos para a pré-concentração de cádmio (PRASAD 2006 ; DURAN, 2007).

Desta forma, apesar da adsorção física ser mais simples na prática, o uso de solventes orgânicos são fundamentais para eluir os complexos formados, obtendo-se curvas analíticas com menor faixa linear, tendo em vista a influência dos agentes complexantes no processo de atomização. Assim, a síntese de novos adsorventes capazes de reter íons metálicos em sua superfície sem uso de agentes complexantes, é de grande interesse analítico, tendo em vista o uso de eluentes a base de ácidos minerais e o menor gasto de reagentes (WARDENCKI, et al., 2007).

Diante disto, a síntese de polímeros que contenham em sua estrutura, monômeros com capacidade quelante se mostra uma alternativa interessante para a formação de fases sólidas extratoras com alta capacidade de adsorção (BIESAGA, et al., 2000). Os monômeros acrilamida, ácido metacrílico, 1-vinilimidazol, e 4-vinilpiridina (Figura 4), são exemplos de quelantes que possuem sítios de ligação para os íons metálicos, sendo capaz de formar complexos com o analito.

**Figura 4** – Monômeros orgânicos com características funcionais.



### 2.3 PORFIRINAS

As porfirinas são moléculas orgânicas de origem natural que apresentam coloração vermelho ou púrpura e absorvem luz em um comprimento de onda próximo de 410 nm, dando esta cor característica. Estas desempenham grande papel biológico no transporte de elétrons em reações enzimáticas do grupo heme ligadas com o ferro, são utilizadas em terapia fotodinâmica, tratamento contra a malária, conversão de luz em energia em células solares, interruptores de fluorescência e fotossíntese, quando ligadas ao magnésio (KILIAN, 2001).

As porfirinas e seus derivados são amplamente utilizados em aplicações analíticas. Suas propriedades já foram utilizadas em sensores eletroquímicos, em determinações catalíticas, em modificação de eletrodos voltamétricos, e na modificação de fases estacionárias de HPLC. As aplicações mencionadas resultam de sua estrutura e propriedades, por possuir um anel macrocíclico aromático substituído com propriedades quelantes, consistindo de quatro anéis pirrol, com um extenso sistema de elétrons deslocalizados, favorecendo a formação de fortes complexos com metais de transição (KILIAN, 2001, 2003).

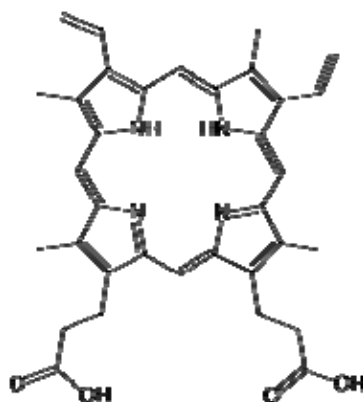
Kilian em 2001 realizou um estudo de adsorção de íons bivalentes utilizando resinas poliméricas do tipo Amberlite, modificadas com carboxifenilporfirina (TCPP), para avaliar a ordem de afinidade de alguns metais. Com este estudo pode concluir que a adsorção de alguns metais é favorável em pHs alcalinos, e a ordem crescente de afinidade foi de  $Pb^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Mg^{2+}$ . Estes íons reagem com as porfirinas formando um complexo mononuclear distorcendo sua simetria. A retenção de cádmio frente a outros metais como o chumbo, níquel e cobre pode ser explicada pelo tamanho de seu raio iônico. A formação de complexos com íons grandes ocorre rapidamente e são instáveis, esta característica é favorável, uma vez que o principal interesse na utilização das porfirinas em fases

sólidas é também a rápida dessorção do analito, através da etapa de eluição (KILIAN, 2001; PYRZYŃSKA, 2005).

Pyrzyńska em 2003 relatou também o uso da resina Amberlite IRA-904 modificada com carboxifenil-porfirina (TCPP) para a pré-concentração de  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $V^{5+}$ , onde os solventes extratores foram HCl e  $HNO_3$  e a determinação realizada por FAAS. Com este estudo foi concluído que a cinética de adsorção ocorre na mesma ordem descrita por Kilian em 2001. Seyhan em 2008, fez o uso de resina clorometilada Merrifield modificada com 5,10,15,20-tetrakis(ácido fenoxiacético)-porfirina (PAAP) para a pré-concentração de  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  utilizando também HCl e  $HNO_3$  eluentes e determinação por FAAS, obtendo altos fatores de pré-concentração para estes metais (PYRZYŃSKA, 2003; SEYHAN, 2008).

Staden em 2010 em sua revisão explorando as propriedades cromogênicas de derivados porfirínicos em sistemas de análises por injeção em fluxo (Sistema FIA), apontou para o uso de 5,10,15,20-tetrakis(1-metilpiridina)porfirina na complexação com ácido ascórbico para a determinação de  $Cu^{2+}$  e o uso meso-tetra(4-trimetil-fenil-amonia)-porfirina (TAPP) na determinação de  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  formando complexos coloridos (STADEN; STADEN, 2010).

Apesar das propriedades quelantes mencionadas, o uso das porfirinas no desenvolvimento de novas fases extratoras de íons metálicos tem sido resumido apenas à modificação química de superfície de resinas poliméricas comerciais, para aumentar sua seletividade e capacidade de adsorção (SEYHAN, 2008; PYRZYŃSKA, 2005; SANTOS, 2009). Assim, o preparo de novos polímeros contendo na cadeia polimérica monômeros quelantes com grupos vinílicos polimerizáveis, como a protoporfirina (Figura 5), constitui uma estratégia interessante no desenvolvimento de fases sólidas de íons metálicos com alta capacidade adsortiva.

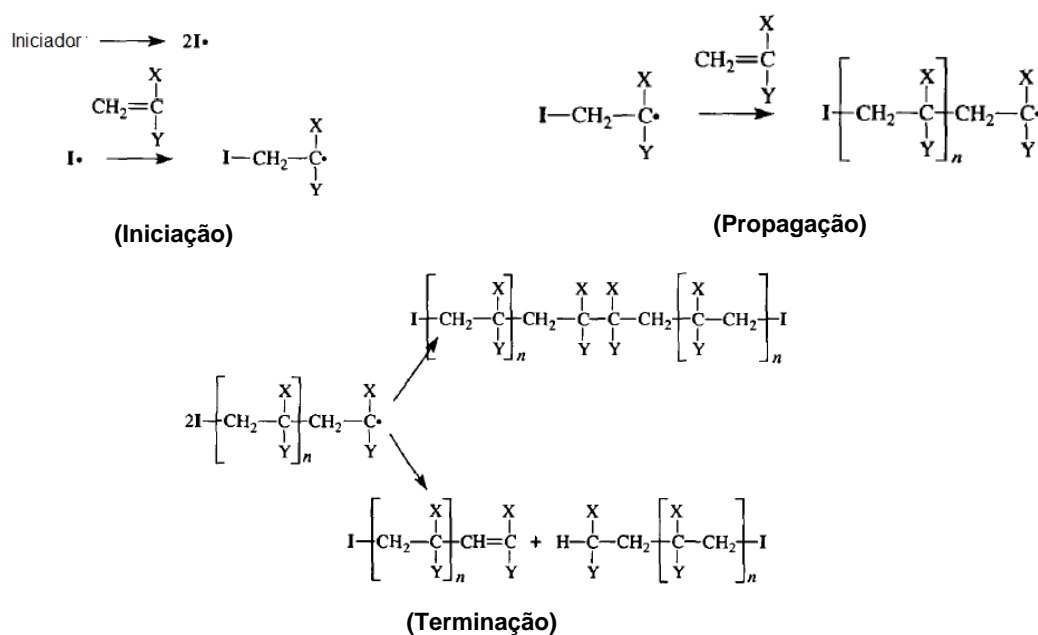
**Figura 5** – Estrutura da IX-protoporfirina.

## 2.4 MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS

Nos últimos anos a tecnologia disponível requer materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Os polímeros híbridos orgânico-inorgânicos são preparados pela combinação de monômeros orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Desta forma, as características desejadas não encontradas em um único constituinte, podem ser vistas com combinação de ambos (JOSÉ; PRADO, 2005).

Os polímeros orgânicos podem ser preparados via polimerização iniciadas por radicais livres (CHUNG; SOLOMON, 1992), (Figura 6), precipitação ou suspensão, em sistema homogêneo, onde todos os reagentes (monômero, solvente, reagente de ligação cruzada e iniciador radicalar) são misturados. A reação ocorre na ausência de oxigênio sob a atmosfera inerte para evitar a retardação da polimerização radicalar. O sólido polimérico resultante é seco, moído e peneirado. Devido à vasta quantidade de monômeros orgânicos comercialmente disponíveis, diferentes tipos de polímeros podem ser preparados dependendo da aplicação específica (YANG, et al., 2008).

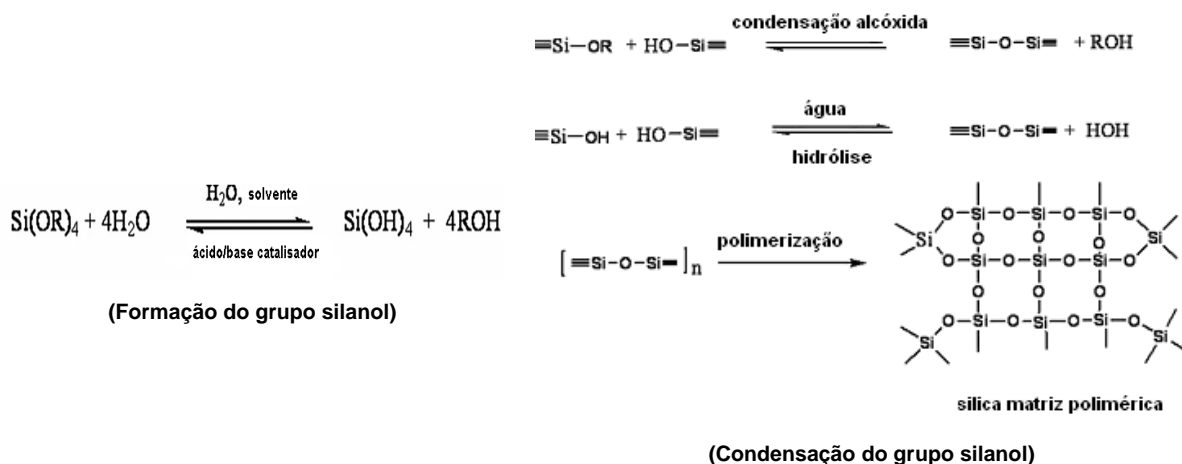
**Figura 6** – Reações envolvidas na polimerização via radicais livres.



No entanto, é importante mencionar que mesmo apresentando uma síntese simples, a polimerização de monômeros orgânicos muito polares, tais como a protoporfirina, confere aos polímeros caráter hidrofílico, causando inchaço e resistência do adsorvente à passagem de fluxo das soluções aquosas. Para minimizar estes efeitos, estudos recentes apresentam vantagens na síntese de polímeros híbridos contendo monômeros orgânicos e inorgânicos, preparados com a introdução de precursores inorgânicos contendo grupos silanos através da polimerização via processo sol-gel (TARLEY, et al., 2011).

Os polímeros inorgânicos são sintetizados pelo processo sol-gel, caracterizado por reações de hidrólise condensação, Figura 7. A reação sol-gel inicia-se quando um grupo alcóxido é misturado em água com um solvente, na presença de um ácido ou base como catalisador. Geralmente, as reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente, uma vez que a hidrólise foi iniciada não caracterizando uma polimerização, conduzindo a formação de grupos silanóis e a condensação produzindo siloxanos, resultando na produção de álcool e água. Os grupos siloxanos contêm radicais metil provenientes do monômero inorgânico, os quais possuem um caráter hidrofílico menor que os polímeros orgânicos, gerando assim baixa molhabilidade e facilitando o uso destes materiais em colunas sob altas vazões durante as etapas de pré-concentração e a eluição (DÍAZ-GARCÍA, et al., 2005; RAO, 2006).

**Figura 7 – Reações de hidrólise e condensação.**



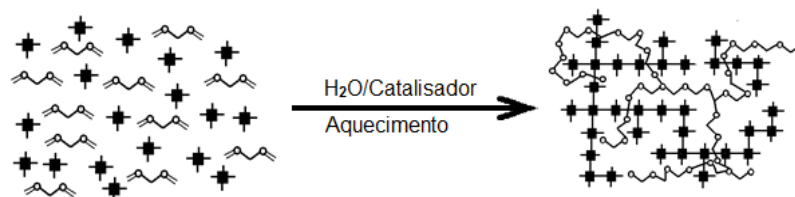
A incorporação de monômeros inorgânicos na matriz polimérica orgânica influencia nas propriedades e composição definitiva do material. A utilização deste processo apresenta várias vantagens tais como o controle do diâmetro médio dos poros e o aumento da área superficial, uma vez que apenas o processo iniciado por radicais livres não permite o controle destes parâmetros texturais (DÍAZ-GARCÍA, 2005). Assim sendo, a preparação de materiais híbridos é de grande interesse, porque não só combinam propriedades das fases orgânica e inorgânica, mas também pode criar composições totalmente novas. Algumas vantagens de materiais híbridos podem ser destacadas tais como: baixo custo e facilidade na síntese, baixa densidade, alta estabilidade química, controle do volume e diâmetro de poros, alta capacidade adsortiva decorrente do monômero orgânico, grande área superficial e, principalmente, menor caráter hidrofílico, conferindo menor molhabilidade, devido à polimerização do monômero inorgânico (JOSÉ; PRADO, 2005; TARLEY, et al., 2011).

A formação de um polímero híbrido homogêneo a partir da combinação de compostos inorgânicos e orgânicos em um único material é um desafio. Isto acontece porque os solventes utilizados na síntese dos polímeros orgânicos podem ser incompatíveis para a solubilização dos inorgânicos, provocando uma separação de fases, desta forma, a escolha do solvente é fundamental. Também, é necessário adicionar ao meio reacional, um monômero que contenha em sua estrutura, grupos vinílicos capazes de reagir com o monômero orgânico e grupos hidrolisáveis para se ligar ao monômero inorgânico, atuando com agente de acoplamento ou “ponte” entre os dois monômeros (TARLEY, et al., 2011).

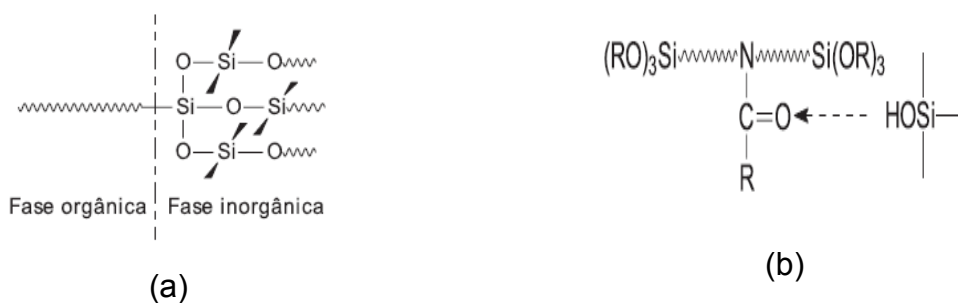
Sassi et al., utilizou o agente de acoplamento 3- (trimetoxisilil)metacrilato de propila (MPTS), para na síntese de um polímero híbrido. A fração orgânica e reativa (grupo vinílico) foi capaz de reagir com o monômero orgânico, dando origem a um material híbrido homogêneo (SASSI, et al., 2002).

Os materiais híbridos são classificados de acordo com a natureza de sua ligação química, os materiais de classe I envolvem ligações de hidrogênio e forças de van der Waals (Figura 8), os de classe II, ligações covalentes (Figuras 9); e os de classe III, correspondem a mistura das duas classes. Os polímeros híbridos orgânico-inorgânicos se diferem destes materiais híbridos convencionais, por apresentarem uma interação em nível molecular, envolvendo ligações covalentes, estando presente dentro da classe II destes materiais (JOSÉ; PRADO, 2005).

**Figura 8** – Representação dos materiais híbridos de classe I. \*Nota: (✱) Fração inorgânica, (🌀) Fração orgânica (JOSÉ; PRADO, 2005).



**Figura 9** – Materiais híbridos de classe II (a) e III (b).



## 2.5 OTIMIZAÇÃO DE MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

Um método analítico de pré-concentração proposto deve apresentar simplicidade, rapidez e eficiência. A otimização deve ser considerada fundamental para se obter melhores condições de análise, principalmente em termos de sensibilidade. Nesta etapa do processo um grande tempo e uma grande quantidade de reagentes são consumidos, principalmente se a otimização for realizada no modo

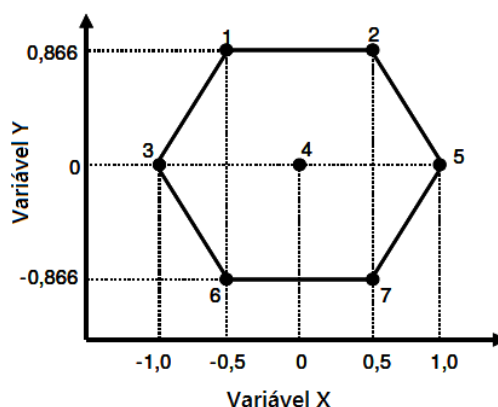
univariado, onde cada fator que influencia no sistema é avaliado separadamente. A grande desvantagem da otimização univariada é que as interações não são levadas em consideração (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Desta forma, procedimentos envolvendo otimização por técnicas multivariadas vem sendo empregados no desenvolvimento de métodos analíticos por serem mais econômicos e efetivos, além de permitir que mais de uma variável seja otimizada simultaneamente. Planejamentos multivariados com dois níveis  $2^k$ , inferior (-) e superior (+), têm sido usados em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta, e não se está preocupado, ainda, com uma descrição muito rigorosa dessa influência. O número de ensaios necessários para a execução de um planejamento fatorial completo aumenta de acordo com o número de fatores  $k$  (NETO, et al., 2010 ).

Neste caso, um planejamento completo com cinco fatores avaliados em dois níveis apresentaria 32 ensaios ( $2^5 = 32$  ensaios). Assim, quando se deseja apenas fazer uma triagem inicial de muitos fatores, é vantajoso aplicar um planejamento fatorial incompleto (fracionário). Estes tipos de planejamentos permitem realizar o planejamento com a mesma qualidade de resposta dos efeitos de cada fator e reduzir ainda mais o número de experimentos, assim o mesmo planejamento citado acima pode ser reduzido ao total de 16 ensaios ( $2^{5-1}=16$  ensaios) (NETO, et al., 2010).

Em um experimento inédito, onde se conhece pouco o comportamento das variáveis do sistema, geralmente usa-se o planejamento fatorial com dois níveis e, após o conhecimento da influência das variáveis no sistema, um planejamento mais completo é empregado. Sendo assim, o uso matriz de Doehlert para se determinar as condições ótimas do sistema se torna uma ferramenta interessante. Para duas variáveis a matriz de Doehlert é representada por um hexágono regular conforme mostrado na Figura 10, onde apenas sete experimentos são realizados (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

**Figura 10** – Distribuição dos pontos experimentais da matriz Doehlert.



A resposta experimental obtida a partir deste planejamento fornece uma função polinomial que pode ser empregada na construção das superfícies de resposta. Para obter as condições ótimas a partir destas superfícies é necessário derivar à equação obtida do planejamento, em função da variável de interesse e igualá-la a zero. Os dados obtidos com os experimentos podem ser tratados em softwares de estatística (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

## 2.6 MODELOS CINÉTICOS

Os modelos cinéticos são utilizados para avaliar a dependência do tempo na dinâmica da adsorção. Diversos modelos são conhecidos para explicar a interação e o tempo de residência do adsorvato na interface solução/material adsorvente. Estes modelos fornecem informações sobre o mecanismo desse processo. Os modelos utilizados estão descritos a seguir.

### 2.6.1 Modelo de Pseudo-Primeira-Ordem

O modelo matemático de pseudo-primeira-ordem proposto por Lagergren, descrito na equação 1, assume que o adsorvato se liga a um único sítio ativo na superfície do adsorvente e a taxa de ocupação dos locais de adsorção é proporcional ao número de locais desocupados (RAKSHAE, et al., 2006).

$$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1)$$

Sendo as variáveis da equação,  $Q_{eq}$  e  $Q_t$  a quantidade adsorvida de íons  $Cd^{2+}$  ( $mg\ g^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente, e  $k_1$  ( $min^{-1}$ ) é a constante de pseudo-primeira-ordem, que indica a taxa de adsorção. Com o coeficiente angular a partir do gráfico plotado de  $\log(Q_{eq} - Q_t)$  versus  $t$  é possível obter o valor da constante  $k_1$ .

### 2.6.2 Modelo de Pseudo-Segunda-Ordem

O modelo de pseudo-segunda-ordem, equação 2, admite que durante o processo de adsorção, o adsorvato pode-se ligar a diferentes sítios ativos na superfície do material e pode também caracterizar um processo de quimissorção (ZOLGHARNEIN; SHAHMORADI, 2010).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} t \quad (2)$$

As variáveis  $Q_{eq}$  e  $Q_t$  indicam a quantidade adsorvida de íons  $Cd^{2+}$  em  $mg\ g^{-1}$  no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente. A constante de pseudo-segunda-ordem  $k_2$  ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ ) representa a taxa de adsorção. A partir de um gráfico  $t/q_t$  versus  $t$ , é possível se obter o coeficiente angular e determinar a constante de velocidade  $k_2$ .

### 2.6.3 Modelo Cinético de Elovich

O modelo cinético de Elovich (Equação 3) preconiza que a adsorção dos íons ocorre em duas fases. Em uma primeira etapa considerada rápida, o adsorvato se liga fortemente aos sítios disponíveis nos tempos iniciais da adsorção, seguido por uma etapa lenta, onde em tempos maiores de adsorção os íons tendem a se difundir para dentro dos poros do material adsorvente. Estas etapas são caracterizadas por mais de um segmento de reta. Este modelo pode corroborar o modelo de pseudo-segunda-ordem e, a existência de duas inclinações, indica a presença de mais de um sítio de ligação (WU, et al., 2009).

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3)$$

Sendo  $\alpha$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), a constante de adsorção nos tempos iniciais e o parâmetro  $1/\beta$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) está relacionado com o número de sítios disponíveis e pode ser considerado como a extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para quimissorção no tempo  $t$ . O gráfico construído  $q_t$  versus  $\ln t$  fornece os valores dos coeficientes angulares, permitindo o cálculo de  $\beta$  (CÁCERES, et al., 2010).

#### 2.6.4 Modelo Cinético de Difusão-Intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula (Equação 4) é utilizado para determinar o efeito da camada limitante à difusão dos íons e o transporte destes íons na superfície do material. Um primeiro segmento de reta é referente a uma etapa rápida e instantânea da adsorção na superfície externa do material adsorvente. A segunda corresponde a uma fase lenta e gradual para dentro dos poros e a presença de uma terceira inclinação está relacionada com fase final do equilíbrio onde a difusão intrapartícula começa a desacelerar devido à baixa concentração de adsorvato na solução (ARASTEH, 2010; WU, et al., 2009).

$$Q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (4)$$

A equação linear deste modelo é descrita pelas constantes  $k_{id}$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ), considerada a taxa de difusão intrapartícula, e  $C$  representa a espessura da camada limite em  $\text{mg g}^{-1}$ . Quanto maior for a inclinação de  $k_{id}$ , mais rápida é a difusão. A partir do gráfico  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  é possível se determinar a quantidade adsorvida no tempo  $t$  em  $\text{mg g}^{-1}$ . O modelo de difusão intrapartícula se ajusta melhor aos dados experimentais durante o período inicial do processo de adsorção (ZOLGHARNEIN; SHAHMORADI, 2010).

#### 2.7 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A relação entre a quantidade adsorvida na superfície ( $y$ ) e a concentração de equilíbrio ( $x$ ) é conhecida como isoterma de adsorção. Os modelos matemáticos são utilizados para explicar como ocorre o processo de adsorção, podendo ser uma adsorção física, onde o adsorvato encontra-se ligado à superfície

somente por forças de van der Waals ou uma adsorção química, envolvendo ligações covalentes ou troca de elétrons. Para avaliar o comportamento da adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície do copolímero, bem como sua capacidade máxima adsortiva, os dados foram aplicados aos modelos de lineares e não-lineares de Langmuir e de Freundlich, híbridos para um e dois sítios de Langmuir-Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Scatchard (PLAZINNSKI, et al., 2009).

#### 4.6.1 Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada, prevendo a saturação dos sítios. A superfície apresenta número finito de sítios ativos distribuídos homogeneamente na superfície, onde todos os sítios têm energias similares e não há interação entre as moléculas adsorvidas (RAKHSHAEI, et al., 2006).

$$Q_{eq} = \frac{K_L b C_{eq}}{(1 + K_L C_{eq})} \quad (5) \qquad \frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{K_L b} + \frac{C_{eq}}{b} \quad (6)$$

As equações, não linear (Equação 5) e linear (Equação 6) de Langmuir, são descritas pelas variáveis  $Q_{eq}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $C_{eq}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) que representam, respectivamente, a concentração na fase líquida no equilíbrio e na fase sólida. O parâmetro  $b$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) indicam a quantidade máxima adsorvida na monocamada e  $K_L$  ( $\text{L g}^{-1}$ ), é a constante de Langmuir relacionada com a afinidade adsorvato-adsorvente.

#### 4.6.2 Modelo de Freundlich

O modelo da isoterma de Freundlich é uma equação empírica baseada na adsorção em uma superfície heterogênea através de uma adsorção em multicamadas. Considera que a energia de adsorção decresce logarithmicamente, à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorvato (PLAZINNSKI, et al., 2009).

$$Q_{eq} = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (7) \qquad \log Q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (8)$$

As equações de Freundlich não-linear (Equação 7) e linear (Equação 8) consideram  $Q_{eq}$  como a capacidade de adsorção no equilíbrio em  $mg\ g^{-1}$ ,  $K_f$  ( $mg\ g^{-1}L\ mg^{-1}$ ) como a constante de Freundlich, relacionada com a afinidade dos íons com a superfície.  $C_{eq}$  é a concentração no tempo de equilíbrio dada em  $mg\ L^{-1}$  e  $n$  é um parâmetro empírico relacionado à heterogeneidade da superfície do adsorvente. Valores de  $n$  na faixa  $1 < n < 10$  indicam uma adsorção favorável (PLAZINNSKI, et al., 2009).

#### 4.6.3 Modelo Híbrido de Langmuir-Freundlich

O modelo híbrido de Langmuir-Freundlich preconiza que o material adsorvente pode apresentar na superfície sítios de ligação diferentes. Porém, no modelo híbrido de um sítio (Equação 9), os sítios são energeticamente homogêneos, ao passo que, para o modelo híbrido de dois sítios (Equação 10), também conhecido como modelo duplo de Langmuir-Freundlich, há diferença de energias de ligação entre os sítios existentes (MIRETZKY, et al., 2010).

$$Q_{eq} = \frac{b_1 (K_1 C_{eq})^{n_1}}{1 + (K_1 C_{eq})^{n_1}} \quad (9) \qquad Q_{eq} = \frac{b_1 (K_1 C_{eq})^{n_1}}{1 + (K_1 C_{eq})^{n_1}} + \frac{b_2 (K_2 C_{eq})^{n_2}}{1 + (K_2 C_{eq})^{n_2}} \quad (10)$$

$Q_{eq}$  representa a quantidade de adsorvato, adsorvido no equilíbrio e  $b$  indica a capacidade máxima de adsorção em  $mg\ g^{-1}$ .  $K_{1,2}$  é a constante para um ou dois sítios de ligação,  $n$  o grau de afinidade dado em  $L\ g^{-1}$  e  $C_{eq}$  a concentração na fase líquida no equilíbrio  $mg\ L^{-1}$ .

#### 4.6.4 Modelo de Dubinin–Radushkevich

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) (Equação 11) é utilizado para caracterizar se adsorção tem natureza química ou física, através do cálculo da energia envolvida no processo.

$$\ln Q_{eq} = \ln b_1 - K\varepsilon^2 \quad (11) \qquad \varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq}) \quad (12)$$

Onde,  $Q_{eq}$  representa a quantidade de adsorvato, adsorvido no equilíbrio e  $b$  indica a capacidade máxima de adsorção em  $mg\ g^{-1}$ ,  $K$  ( $mol^2\ kJ^{-2}$ ) está relacionado com a energia de adsorção e  $\epsilon$  é o potencial de adsorção proposto por Polanyi (1932), calculado pela Equação 12 (MIRETZKY, et al., 2010).

A energia média de adsorção, é a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de adsorvato presente na solução para a superfície do material adsorvente. Esta pode ser calculada pela Equação 13. Se o processo de adsorção é de natureza física, a média da energia de adsorção é de até  $8\ kJ\ mol^{-1}$ , valores superiores de energia caracterizam uma quimissorção (MIRETZKY, et al., 2010).

$$E = 1/(2K)^{1/2} \quad (13)$$

#### 4.6.5 Modelo de Scatchard

O modelo de Scatchard, Equação 14, é comumente empregado para identificar a natureza e o tipo de interação dos sítios disponíveis na superfície do adsorvente. O desvio da linearidade é atribuído às diferentes afinidades dos locais de ligação. Dois possíveis seguimentos indicam sítios com alta afinidade mesmo em baixas concentrações, e ocupação dos sítios de mais baixa afinidade com o aumento da concentração (HE, et al., 2007).

$$\frac{Q_{eq}}{C_{eq}} = Q_{eq} K_b - Q K_b \quad (14)$$

A equação de Scatchard é representada por  $C_{eq}$  e  $Q_{eq}$  as quais são a concentração e a quantidade adsorvida no equilíbrio, dadas em  $mg\ L^{-1}$  e  $mg\ g^{-1}$ , respectivamente. A variável  $b$  representa a quantidade máxima adsorvida estimada pelo modelo de Scatchard em  $mg\ g^{-1}$ , onde esta é dada pela divisão do coeficiente linear do gráfico pela constante de ligação de Scatchard  $K$ , dada em  $L\ g^{-1}$  (HE, et al., 2007).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar o copolímero híbrido orgânico-inorgânico atribuído o nome de poli(etileno glicol dimetacrilato-protoporfirina)-sílica e avaliar sua utilização na pré-concentração on-line de cádmio em amostras de interesse ambiental e biológico com determinação por espectrometria de absorção atômica em chama.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar o copolímero híbrido orgânico-inorgânico para constituir a fase sólida;
- Construir isotermas e avaliar os parâmetros cinéticos do polímero;
- Otimizar o método proposto de forma multivariada com planejamento fatorial fracionário e metodologia de superfície de resposta;
- Determinar as figuras de mérito como o limite de quantificação e detecção, índice de consumo, exatidão e precisão do sistema proposto;
- Avaliar a aplicabilidade do método para a determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  para amostras ambientais e biológicas.

## 4 EXPERIMENTAL

### 4.1 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

Para a execução deste trabalho foram utilizados equipamentos e acessórios, que se encontram no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina. As determinações de cádmio foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica com chama (FAAS) Shimadzu AA-7000 (Shimadzu), equipado com lâmpada de cátodo oco de cádmio e lâmpada de deutério para correção de fundo. A lâmpada de cátodo oco (Photron) foi operada a 8,0 mA com comprimento de onda de 229,0 nm e lâmpada de deutério para correção de fundo. A mistura gás acetileno/ar foi utilizada como combustível para a chama, esta foi operada a uma vazão de acetileno de 1,8 L min<sup>-1</sup> e a vazão de ar em 10,0 L min<sup>-1</sup>. Para os experimentos de validação do método foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) Shimadzu AA-6601 (Shimadzu), operado nas condições recomendadas pelo fabricante.

O sistema de pré-concentração foi construído usando uma bomba peristáltica Ismatec, modelo IPC (Ismatec IPC-08), equipada com tubos de Tygon® por onde as amostras e soluções de reagentes foram impulsionadas. Um injetor comutador feito em Teflon [poli(tetrafluoretileno)] foi utilizado para escolher as etapas de pré-concentração e eluição. A caracterização morfológica do material foi realizada, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Quanta-200 (Philips-FEI), onde as amostras foram recobertas com ouro para aumentar sua condutividade. Os grupos funcionais do copolímero foram identificados por espectroscopia na região do infravermelho usando um espectrofotômetro FTIR (Infravermelho por transformada de Fourier) modelo 8300 (Shimadzu), operado no modo de transmitância, entre os números de onda de 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>. A área superficial, diâmetro médio e volume dos poros foram obtidos pelos métodos de multiponto de BET e BJH, através de um analisador de área superficial, modelo Nova 1200 (Quantachrome). Os materiais certificados e amostras de cigarro foram digeridos em sistema fechado utilizando o forno de microondas Multiwave da Anton Paar 3000.

## 4.2 REAGENTES

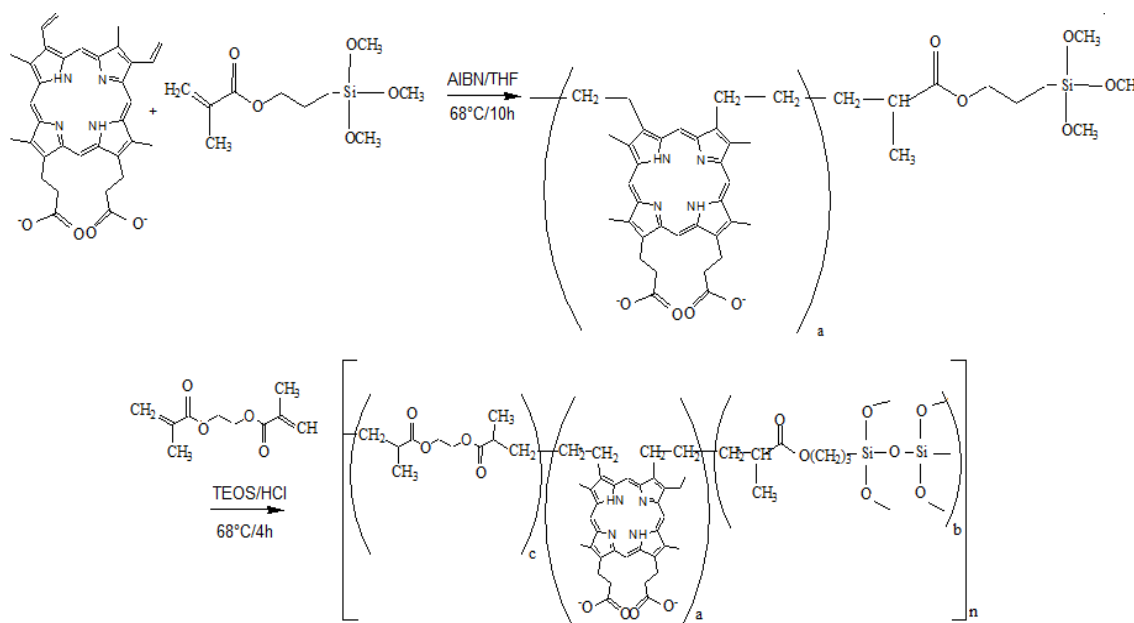
Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste estudo foram de grau analítico. Todas as soluções e suas devidas diluições foram preparadas com água purificada com um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Antes do uso, todas as vidrarias foram mantidas por 24 horas em banho de  $\text{HNO}_3$  a 10% (v/v), a fim de evitar contaminação por metais. Para a síntese do copolímero foram utilizados o solvente tetrahidrofurano (THF) (J.T. Baker), o monômero orgânico IX-protoporfirina de sódio (Fluka), o agente de acoplamento 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPMA) (Sigma Aldrich), o iniciador radicalar 2,2-azobis-isobutironitrila (AIBN) (Sigma Aldrich), o monômero orgânico e agente de ligação cruzada etilenoglicoldimetacrilato (EGDMA) (Sigma Aldrich) e o monômero inorgânico tetraetoxisilano (TEOS) (Sigma Aldrich). Para as soluções tampão foram preparadas com acetato de sódio (Merck), Tris-HCl (Invitrogen), cloreto de amônio e borato de sódio (J.T. Baker), e o pH foi ajustado com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) (F. Maia), ácido clorídrico (HCl) (Panreac) e hidróxido de sódio (NaOH) (Merck). As soluções de íons metálicos foram preparadas a partir de padrão rastreado NIST ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) (Spec sol).

## 4.3 SÍNTESE DO COPOLÍMERO HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO POLI(ETILENO GLICOL DIMETACRILATO-PROTOPORFIRINA)-SÍLICA

A síntese do copolímero híbrido orgânico-inorgânico, cujo esquema é apresentado na Figura 11, foi realizada de acordo com a literatura com algumas modificações (TARLEY, et al., 2011). Inicialmente, em um balão de fundo chato contendo uma barra magnética, o volume de 25,0 mL do solvente tetrahidrofurano (THF) foi utilizado para dissolver 60,0 mg do monômero orgânico IX-protoporfirina de sódio, a mistura foi mantida em agitação em temperatura ambiente por 30 minutos sob atmosfera inerte de argônio. Posteriormente, foi adicionado à mistura 765,5  $\mu\text{L}$  do agente de acoplamento 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato, seguido da adição de 50,0 mg do iniciador radicalar, 2,2-azobis-isobutironitrila (AIBN) e mais 5,0 mL do solvente THF, permanecendo em agitação por 10 horas, à  $68^\circ\text{C}$  sob atmosfera de argônio. Após este período, o frasco foi aberto onde foram adicionados 3,0 mL do monômero orgânico e agente de ligação cruzada etilenoglicoldimetacrilato

(EGDMA), 1,9 mL do precursor inorgânico tetraetoxissilano (TEOS) e 500,0  $\mu\text{L}$  de ácido clorídrico como catalisador permitindo que a reação de hidrólise e policondensação ocorressem, agitando-se por mais 4 horas a uma temperatura de 68°C. O copolímero resultante foi retirado do frasco com o auxílio de uma espátula, seco em estufa por 3 horas a 50°C, triturado e peneirado com a granulometria entre 63-106  $\mu\text{m}$  e estocado até a utilização.

**Figura 11** – Esquema proposto para a síntese do copolímero híbrido.



#### 4.4 PONTO DE CARGA ZERO ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )

O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  é a faixa de pH onde a densidade de carga na superfície do material é nula. Para sua determinação, alíquotas de 20,0 mL de solução KCl na concentração de 0,1 e 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  foram agitadas com 50mg do copolímero híbrido durante 25 minutos com variação do pH de 1 a 14. As medidas de pH foram realizadas antes e após a agitação e um gráfico foi construído em função de  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  versus  $\text{pH}_{\text{final}}$ .

#### 4.5 ESTUDO CINÉTICO

O tempo de equilíbrio para a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície do copolímero foi obtido por um experimento em batelada nas condições obtidas na otimização do método de pré-concentração, as quais serão descritas posteriormente na seção 5.2.1. O experimento consistiu da agitação de 50,0 mg do copolímero com

20,0 mL de uma solução de 2,0 mg L<sup>-1</sup> de Cd<sup>2+</sup> em frascos de polietileno a temperatura ambiente por diferentes períodos de tempo (5, 15, 25, 45, 75, 95 e 115 minutos). Os ensaios foram realizados em pH 8,9 (tamponado com 0,014 mol L<sup>-1</sup> de Tris-HCl). As suspensões foram centrifugadas a 2000 rpm por 10 minutos e no sobrenadante foi determinada a concentração de Cd<sup>2+</sup>. A quantidade de Cd<sup>2+</sup> adsorvida no copolímero foi calculada a partir da Equação 15:

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m} \quad (15)$$

Onde  $Q_{eq}$  é a quantidade em mg de Cd<sup>2+</sup> adsorvido por grama do copolímero,  $C_0$  e  $C_{eq}$  são as concentrações iniciais e no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>) de Cd<sup>2+</sup> determinadas por FAAS,  $V$  indica o volume de solução (L) e  $m$  corresponde a massa (g) de polímero utilizado para a adsorção. Os dados obtidos com o experimento cinético foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

#### 4.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

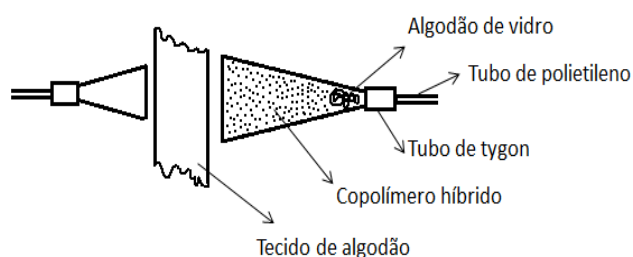
A isoterma de adsorção foi construída para avaliar a capacidade máxima de adsorção de íons Cd<sup>2+</sup> do copolímero a partir de um experimento em batelada. Foram agitados 50,0 mg do copolímero híbrido com 20,0 mL de solução de Cd<sup>2+</sup> em frascos de polietileno, a temperatura ambiente por 25 minutos, variando as concentrações entre 2,0 e 60,0 mg L<sup>-1</sup> em pH 8,9, tamponadas com 0,014 mol L<sup>-1</sup> de Tris-HCl. As suspensões foram separadas por centrifugação a 2000 rpm por 10 minutos, e a análise foi realizada no sobrenadante. A quantidade de Cd<sup>2+</sup> adsorvida foi calculada pela Equação 15.

#### 4.7 SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Cd<sup>2+</sup> USANDO SISTEMA FIA-FAAS

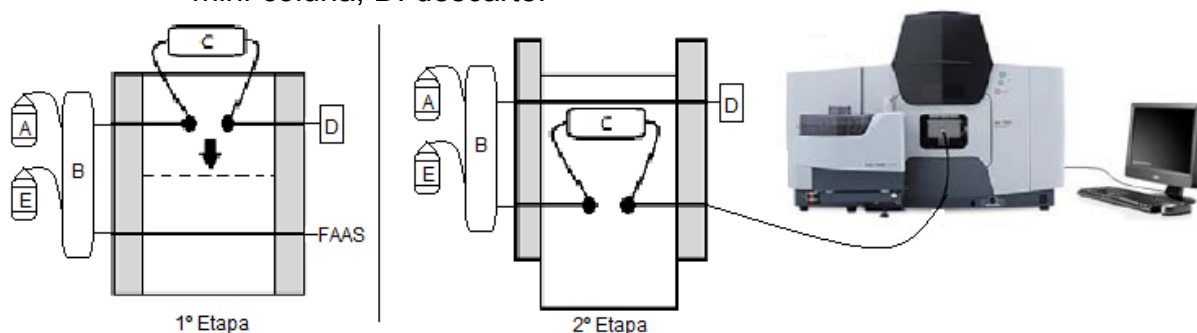
O sistema de pré-concentração on-line foi baseado na literatura (TARLEY, et al., 2011) e consiste no empacotamento de uma mini-coluna, contendo como fase sólida 50,0 mg do copolímero híbrido poli(etileno glicol dimetacrilato-protoporfirina)-sílica com tamanho de partículas entre 63 e 106 µm. A mini-coluna,

representada na Figura 12 foi confeccionada em polietileno no formato cônico, com o tamanho de 3,0 cm x 0,5 cm. Suas extremidades foram vedadas com lã de vidro e pequenos pedaços de tecido de algodão, a fim de se evitar perdas do material. Pela mini-coluna foram percoladas alíquotas de 16,0 mL de amostras de cádmio, tamponadas com 0,014 mol L<sup>-1</sup> de tampão Tris-HCl, em pH 8,9, à uma vazão de 8,0 mL min<sup>-1</sup> e o excesso da amostra depositado no descarte, como observado na Figura 13, 1º etapa. Após o procedimento de pré-concentração, o cádmio foi eluído on-line do material adsorvente com HNO<sub>3</sub> na concentração de 0,8 mol L<sup>-1</sup> com uma vazão de 5,0 mL min<sup>-1</sup>, sendo quantificado por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), de acordo com a 2º etapa da Figura 13.

**Figura 12** – Estrutura da mini-coluna contendo a fase sólida.



**Figura 13** – Diagrama do sistema de fluxo para a pré-concentração de íons Cd<sup>2+</sup> no copolímero híbrido. A: amostra; E: eluente; B: bomba peristáltica; C: mini-coluna; D: descarte.



#### 4.8 CURVA DE EXAUSTÃO/RUPTURA

A curva de exaustão ou ruptura permite determinar a capacidade máxima de adsorção sob condições dinâmicas, ou seja, a quantidade do analito retido por unidade de massa do copolímero híbrido poli(etileno glicol dimetacrilato-protoporfirina)-sílica. Esta foi obtida percolando alíquotas de 5,0 mL de uma solução

de  $\text{Cd}^{2+}$  na concentração de  $0,37 \text{ mg L}^{-1}$  tamponada com  $0,014 \text{ mol L}^{-1}$  de Tris-HCl em pH 8,9, através da mini-coluna ( $3,0\text{cm} \times 0,5\text{cm}$ ) contendo  $50,0 \text{ mg}$  do copolímero. Cada alíquota de  $5,0 \text{ mL}$  foi coletada e a determinação da concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  foi realizada por FAAS.

#### 4.9 ESTUDO DE ÍONS INTERFERENTES E PREPARO DAS AMOSTRAS

Para o estudo de íons interferentes foram percolados  $16,0 \text{ mL}$  de soluções binárias de cádmio ( $50,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) em diferentes proporções dos íons  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  ( $50,0$ ;  $500,0$ ;  $2500,0$ ;  $5000,0$  e  $10000,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ), em pH 8,9 e tampão Tris-HCl  $0,014 \text{ mol L}^{-1}$ . A porcentagem de recuperação do sinal analítico do cádmio frente a estes íons foi avaliada.

A exatidão do método de pré-concentração foi verificada através de análises de amostras de água e cigarro, seguido por testes de adição e recuperação e comparação com GFAAS, como técnica de referência. Além disto, materiais certificados de referência também foram utilizados para avaliar a exatidão. As amostras de água de torneira foram adquiridas no campus da Universidade Estadual de Londrina e a água mineral em supermercados locais. A água de lago foi coletada no lago Igapó, localizado em Londrina-PR. Esta foi transportada até o laboratório em meio ácido em frasco de polietileno, e em seguida foi filtrada. As amostras foram analisadas imediatamente após a aquisição, enriquecidas com quantidades conhecidas de  $\text{Cd}^{2+}$  e devidamente tamponadas com  $0,014 \text{ mol L}^{-1}$  de Tris-HCl e o pH ajustado em 8,9. A água do mar sintética foi preparada de acordo com Zougagh, 2000, com  $27,9 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl,  $1,4 \text{ g L}^{-1}$  de KCl,  $2,8 \text{ g L}^{-1}$   $\text{MgCl}_2$ ,  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  de NaBr e  $2,0 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{MgSO}_4$  (ZOUAGH, et al., 2000).

As amostras sólidas (cigarro e materiais de referência certificados) foram digeridas em sistema fechado com microondas. Estas foram pesadas em frascos de Teflon e decompostas com a mistura de  $10,0 \text{ mL}$  de  $\text{HNO}_3$  concentrado e  $4,0 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (v/v). Inicialmente, as amostras foram pré-digeridas *overnight* com a mistura oxidante e, em seguida, submetidas à digestão com microondas em três fases, nas seguintes condições: Tomato leaves SRM-1573a (folhas de tomate) ( $328\text{mg}$ ), 1° etapa com potência de  $100 \text{ W}$  durante 3 minutos, 2° etapa com  $800 \text{ W}$  durante 5 minutos e 3° etapa com  $1000 \text{ W}$  de potência durante 2 minutos. Tort-2 (Hepatopâncreas de lagosta) ( $100\text{mg}$ ), Dolt-4 (Fígado de peixe) ( $100\text{mg}$ ), Cigarro

(500mg), 1° etapa com a potência de 400 W durante 5 minutos e 2° etapa com 700 W de potência por 15 minutos (COSTA, et al., 2011).

Posteriormente, as amostras foram levadas à chapa de aquecimento e evaporadas até próximo à secura. O resíduo foi então dissolvido com solução tampão Tris-HCl (pH 8,9) na concentração de 0,014 mol L<sup>-1</sup> e aferido em balão volumétrico de 100,0 mL.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

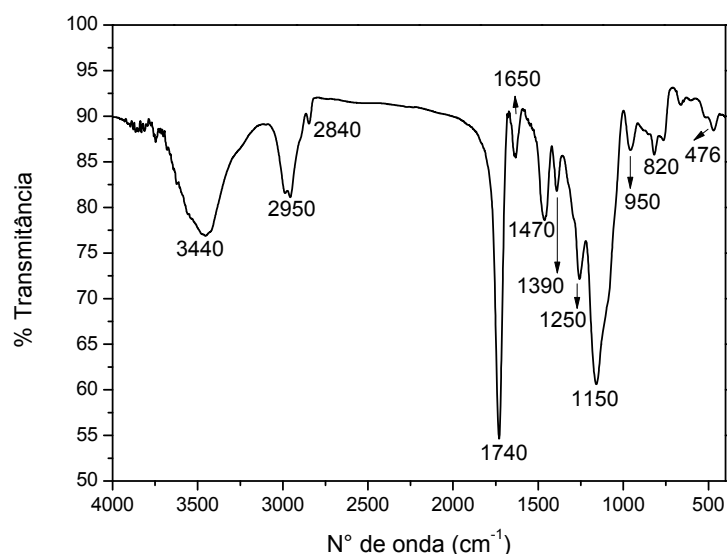
### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO POLI(ETILENO GLICOL DIMETACRILATO-PROTOPORFIRINA)-SÍLICA

#### 5.1.1 Caracterização do Copolímero Híbrido por FTIR, MEV e BET

A presença dos grupos funcionais no copolímero híbrido foi confirmada por FTIR, Figura 14. Uma banda larga em  $3440\text{ cm}^{-1}$  indica a vibração do estiramento de OH, enquanto o pico em  $1650\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações do anel porfirínico. Ainda, as bandas entre  $1650$  e  $1390\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às ligações C=C e C=N presentes nas vibrações da estrutura do anel da protoporfirina (RINGUET, et al., 1991; LI; IMAE, 2003; ZAITOUN, et al., 2005).

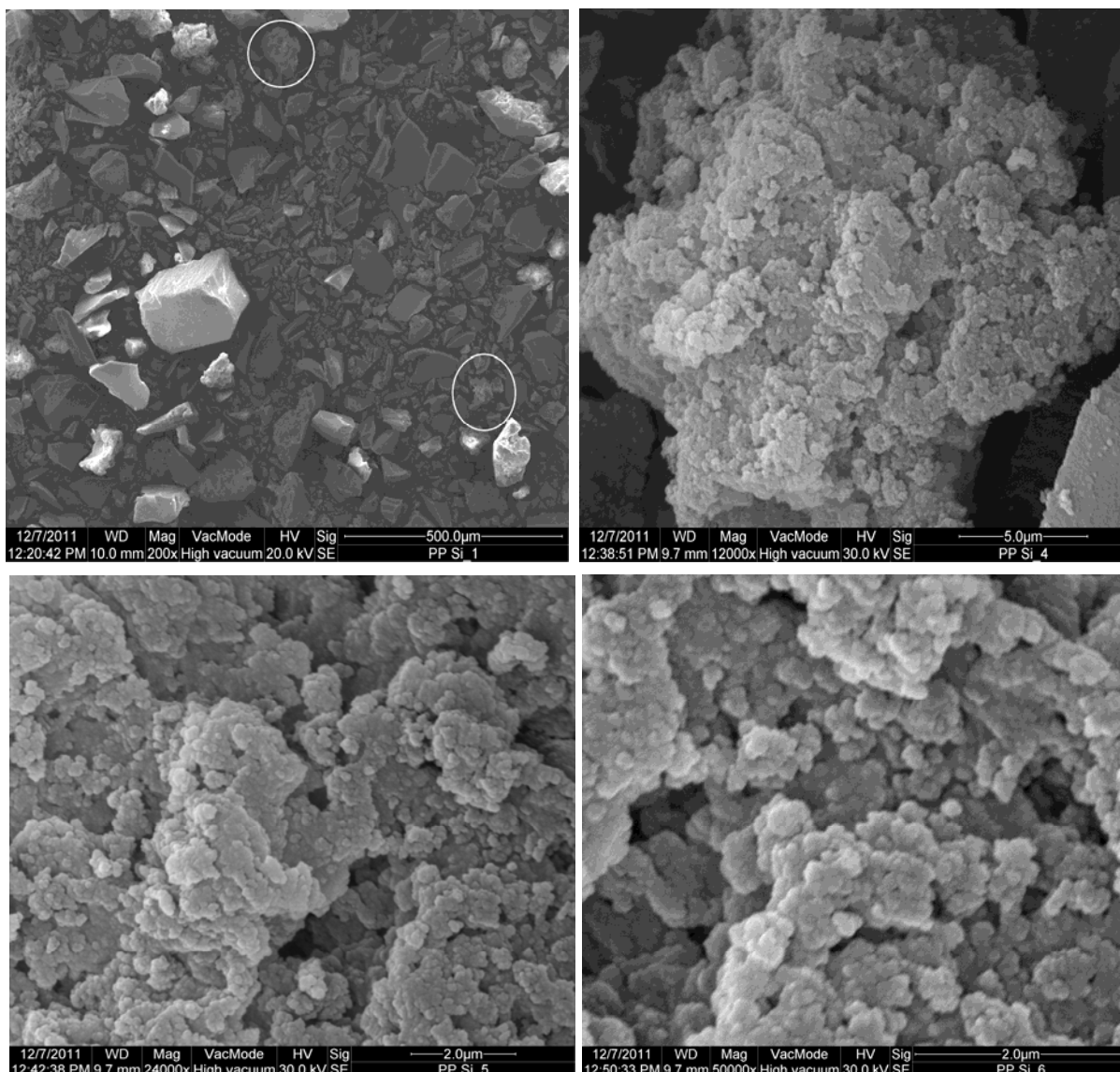
Os picos em  $2950$ ,  $2840$  e  $1470\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos à vibração de C-H dos grupos adjacentes  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  (ZAITOUN, et al., 2005). Uma banda intensa em  $1740\text{ cm}^{-1}$  é caracterizada pelo estiramento C=O do EGDMA ou por um grupamento carboxila presente na protoporfirina (LI; IMAE, 2003). Os picos observados em  $1250$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao estiramento C-O. Os picos em torno de  $1150$  e  $950$  podem caracterizar as ligações de Si-O-Si e Si-O-H, respectivamente. Os picos em torno de  $820$  e  $476\text{ cm}^{-1}$  caracterizam as vibrações de Si-O (NACANO, et al., 2010; SARTORI, et al., 2011). Os dados de FTIR confirmam a presença dos principais grupos funcionais presentes nos materiais de partida, bem como dos grupos na matriz polimérica, indicando que a proposta de síntese para obtenção de um copolímero híbrido foi eficiente.

**Figura 14** – Espectro de infravermelho FTIR do poli(etileno glicol dimetacrilato-protoporfirina)-Sílica.

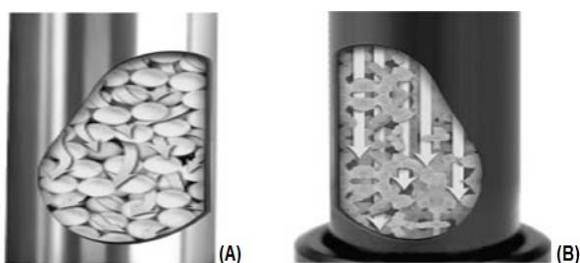


As micrografias eletrônicas de varredura do copolímero híbrido poli(etileno glicol dimetacrilato-protoporfirina)-Sílica são apresentadas na Figura 15. Nota-se que o material possui superfície rugosa e com estrutura monolítica com partículas fortemente agregadas em escala nanométrica. Estas características são de grande importância no preparo de fases extratoras utilizadas em sistemas FIA-FAAS, tendo em vista que o material na forma de peça monolítica, Figura 16, suporta altas vazões, diferentemente de partículas esféricas, as quais a solução tende a fazer o contorno das esferas, enquanto que as partículas agregadas em forma de peça monolítica facilitam a passagem da solução entre os poros e os interstícios do material adsorvente (MALDANER, et al., 2010).

**Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).**



**Figura 16 – Passagem de fluxo (A) partículas esféricas e (B) peça monolítica.**



As isotermas de BET (Brunauer-Emmett-Teller) foram construídas a partir de um experimento de adsorção física de nitrogênio sobre a superfície do copolímero, através de um analisador de área superficial automático. Os dados de área superficial, volume e diâmetro médio de poros, foram calculados pelos métodos

BJH e multipontos, pela equação de BET. Foram obtidos valores de área superficial de  $105,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , volume total de poros de  $0,197 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e diâmetro médio de poros de  $34,8 \text{ \AA}$ . Estes dados indicam que o adsorvente apresenta mesoporos (20 a  $500 \text{ \AA}$ ), e uma área superficial maior, comparado com polímeros sintetizados apenas com monômeros orgânicos (Tabela 1), o que provavelmente foi favorecido pela incorporação da fração inorgânica durante o processo sol-gel. Materiais adsorventes mesoporos também são mais indicados em sistemas FIA-FAAS em detrimento aos microporosos ( $<20 \text{ \AA}$ ), pois facilitam o transporte de massa dos íons metálicos para os sítios do adsorvente em altas vazões e, devido aos maiores poros, não causam efeitos de memória ao longo de vários ciclos de pré-concentração/eluição (DAI, et al., 2001; NACANO, et al., 2010).

**Tabela 1** – Comparação da área superficial de polímeros orgânicos com o copolímero híbrido.

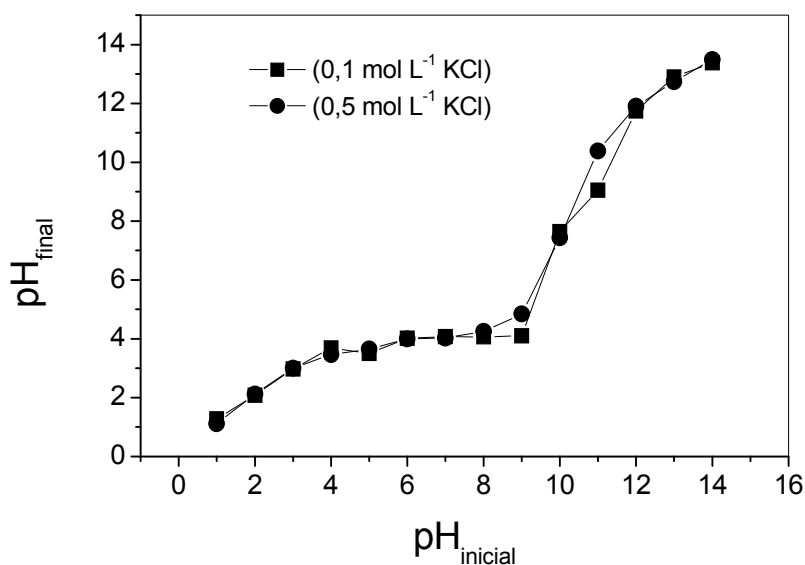
Material	Área Superficial ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Referencia
Poli(etileno glicol dimetacrilato-n-vinil imidazol)	59,8	(KARA, et al., 2004)
Poli(hidroxetil metacrilato-N-metacriloil-(l)-ácido glutamico)	56,7	(DENIZLI, et al., 2005)
Poli(2-hidroxietilmetacrilato-metacriloilamidocisteina)	18,9	(DENIZLI, et al., 2003)
Poli(etileno glicol dimetacrilato-protoporfirina)-sílica	105, 0	Este estudo

### 5.1.2 Determinação do Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

A determinação do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  fornece a informação do pH no qual a densidade eletrônica sobre a superfície do adsorvente é zero. O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  foi determinado por agitação com soluções aquosas em diferentes valores de pH ( $\text{pH}_{\text{inicial}}$ ) e forças iônicas. Após o tempo de agitação de 25 minutos, o valor de  $\text{pH}_{\text{final}}$  (pH medido no sobrenadante) foi plotado versus o valor de  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ . Como é possível observar na Figura 17, até o pH 4,0 o  $\text{pH}_{\text{final}}$  permanece igual ao  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  indicando que este seja o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ . Portanto, quando o pH das amostras estão abaixo do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  a superfície do adsorvente é carregada positivamente sendo capaz de adsorver

espécies aniônicas. Quando a solução das amostras apresenta pH maior que 4,0, fornece à superfície do adsorvente cargas negativas favorecendo a adsorção de espécies carregadas positivamente. Desta forma, considerando um mecanismo de atração eletrostática responsável pela adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  no copolímero híbrido, pode-se prever maiores taxas de adsorção do analito em valores de pH superiores a 4,0 (GUILARDUCI, et al., 2006; UDDIN, et al., 2009). No entanto, cabe salientar que a formação de complexos metálicos entre íons  $\text{Cd}^{2+}$  e o anel porfirínico também pode ocorrer, sendo que tal mecanismo não é suportado pelos dados de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  aqui obtidos.

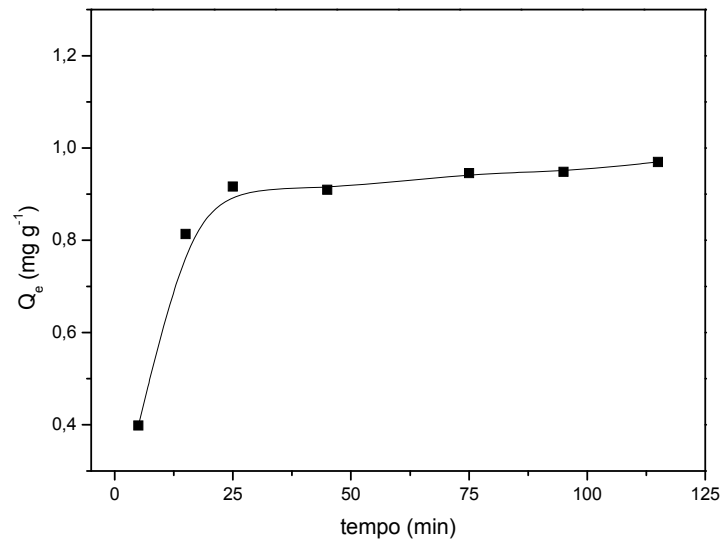
**Figura 17** – Valores de pH inicial e final obtidos no experimento de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ .



### 5.1.3 Cinética de Adsorção de íons $\text{Cd}^{2+}$ no Copolímero Híbrido

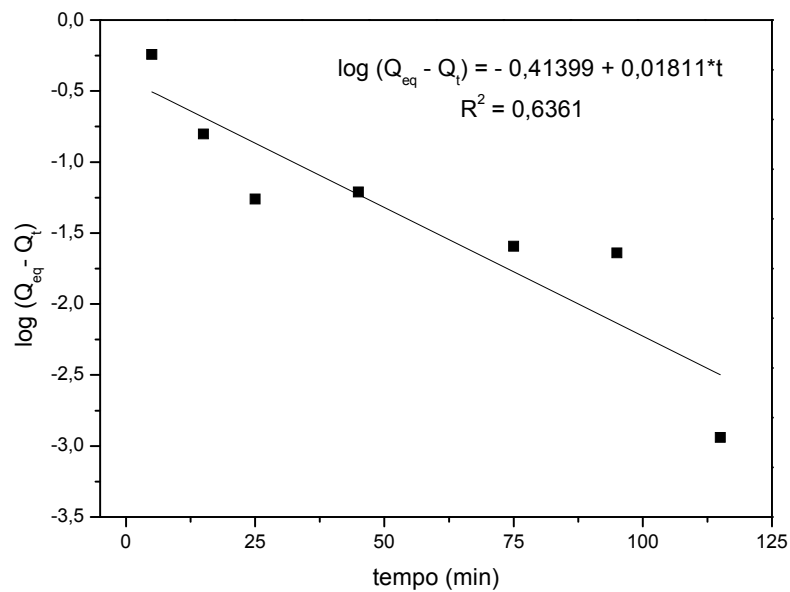
O efeito do tempo de contato na adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  no adsorvente é apresentado na Figura 18, onde foi possível observar que a adsorção se torna constante a partir de 25 minutos, sendo este fixado como o tempo de equilíbrio.

**Figura 18** – Influência do tempo de contato na adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  no copolímero.

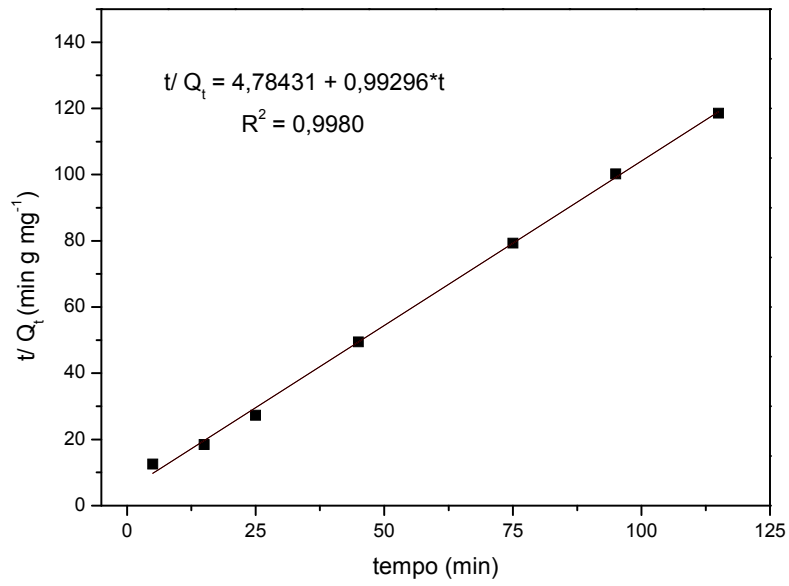


Os modelos cinéticos são utilizados para avaliar a dependência do tempo para a dinâmica da adsorção. Neste estudo, os dados cinéticos foram aplicados aos modelos de pseudo-primeira-ordem (Figura 19), pseudo-segunda-ordem (Figura 20), Elovich (Figura 21) e difusão intrapartícula (Figura 22).

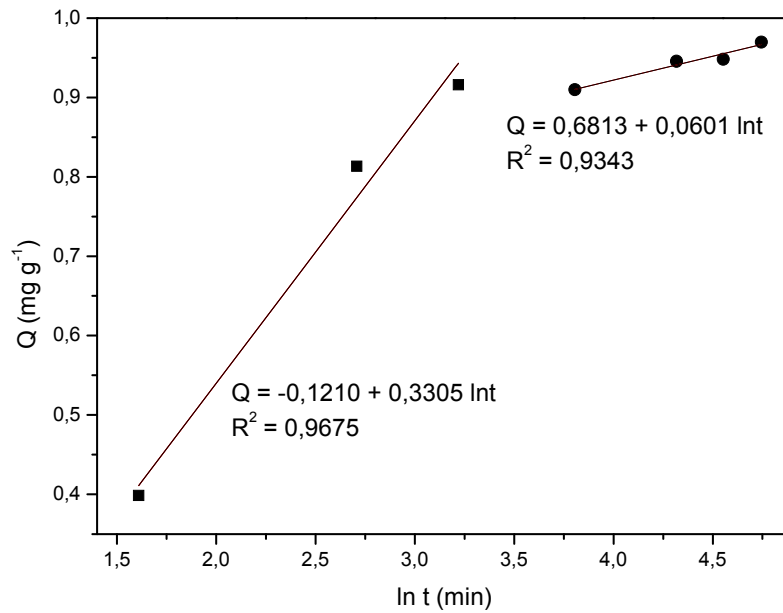
**Figura 19** – Modelo de pseudo-primeira-ordem.

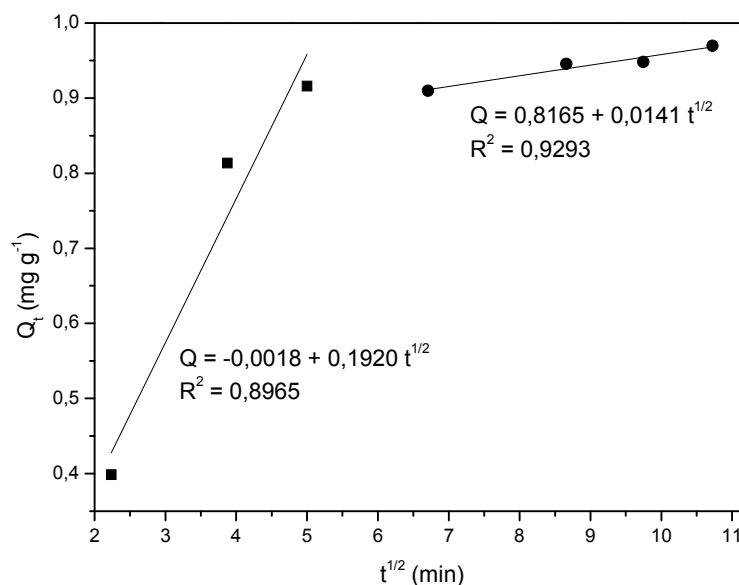


**Figura 20 – Modelo de Pseudo-segunda-ordem.**



**Figura 21 – Modelo de Elovich.**



**Figura 22** – Modelo de Difusão Intrapartícula.

Na Tabela 2, foi possível observar o comportamento cinético da adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  aplicado a cada modelo cinético proposto. O modelo de pseudo-primeira-ordem caracteriza um processo de adsorção física, onde a taxa de ocupação dos sítios é proporcional ao número de sítios disponíveis, propondo que o adsorvato liga-se apenas a um único local na superfície adsorvente (ZOLGHARNEIN; SHAHMORADI, 2010; RAKHSAEE, et al., 2006). A equação de pseudo-segunda-ordem descreve que a taxa de ocupação é proporcional ao quadrado dos sítios disponíveis, podendo o adsorvato se ligar a diferentes sítios ativos na superfície do adsorvente, assumindo uma quimissorção, envolvendo troca ou compartilhamento de elétrons (PLAZINNKI, et al., 2009).

A partir dos dados calculados da Tabela 2, notou-se que os dados da adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  no copolímero se ajustam melhor ao modelo de pseudo-segunda-ordem, indicando um processo de quimissorção. A presença de dois sítios na superfície do adsorvente pode ser atribuída aos anéis pirrol e aos grupos carboxílicos presentes na molécula da protoporfirina. Estes dados estão de acordo com o modelo de Elovich, que descreve um processo de quimissorção. Como observado na Figura 21, a presença de dois seguimentos lineares indica a presença de sítios heterogêneos, onde nos tempos iniciais os sítios disponíveis de grande afinidade são rapidamente ocupados, seguido por uma segunda etapa lenta de

adsorção, em tempos maiores, onde outros sítios são também ocupados. O valor calculado da taxa de cobertura da superfície pelos íons de  $\text{Cd}^{2+}$  designado como ( $\beta$ ), como esperado, foi menor ( $3,03 \text{ mg g}^{-1}$ ) na etapa rápida de adsorção (primeiro segmento de reta) do que na etapa lenta ( $16,63 \text{ mg g}^{-1}$ ) (WU, et al., 2009).

Com o modelo de difusão intrapartícula, foi possível descrever o transporte de íons  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície no copolímero. Na Figura 22, a presença de duas inclinações indica também para a presença de sítios heterogêneos. A primeira inclinação corresponde à adsorção rápida na superfície externa no adsorvente até a camada limite, seguido por uma segunda reta, na qual indica para uma adsorção mais lenta e gradual descrita pela difusão intrapartícula para dentro dos mesoporos do adsorvente. Ainda, estas informações podem ser confirmadas pelo cálculo da espessura  $C$ , (Tabela 2), onde em tempos menores, correspondendo a primeira inclinação o valor da espessura é menor ( $0,0018 \text{ mg g}^{-1}$ ) para a camada limite, e maior com a difusão nos poros ( $0,816 \text{ mg g}^{-1}$ ) (CÁCERES, et al., 2010; WU, 2009; WANG, et al., 2000; MIRETZKY, et al., 2010).

**Tabela 2 –** Comparação dos parâmetros obtidos dos modelos cinéticos da adsorção de Cd<sup>2+</sup> utilizando o copolímero híbrido poli(etileno glicol dimetacrilato-protoporfirina)-silica. Valor experimental de Q<sub>eq</sub> (mg g<sup>-1</sup>) 0,9698 mg g<sup>-1</sup>.

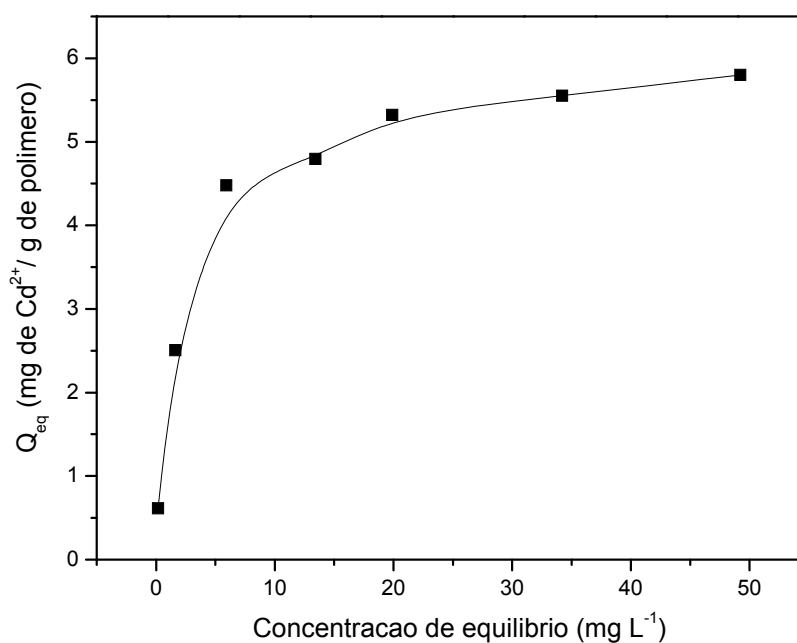
Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Elovich			Difusão Intrapartícula		
$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \frac{k_1}{2,303} t$			$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} t$			$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$			$Q_t = k_{id} t^{1/2} + C$		
$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (min <sup>-1</sup> mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$K_{id}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	C (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0,0417	0,3855	0,636	0,2061	1,007	0,998	(1°) 3,03 (2°) 16,63	0,231 4988	0,967 0,934	(1°) 0,192 (2°) 0,014	0,0018 0,816	0,896 0,929

$K_1$  = constante de pseudo-primeira-ordem;  $k_2$  = constante de pseudo-segunda-ordem;  $\beta$  = constante relacionado à extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação para o processo de quimissorção;  $\alpha$  = quantidade inicialmente adsorvida ;  $k_{id}$  = coeficiente de difusão interna; C = espessura da camada limite.

#### 5.1.4 Isotermas de Adsorção

A capacidade máxima de adsorção de íons cádmio foi obtida a partir da construção da isoterma experimental, onde foi possível observar um máximo de 5,798 mg de cádmio por grama de copolímero (Figura 23).

**Figura 23** – Isotherma da adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$ .



Os dados experimentais foram aplicados aos modelos, linear (Figura 24) e não linear (Figura 25) de Langmuir; linear (Figura 26) e não linear (Figura 27) de Freundlich; no modelo híbrido de Langmuir-Freundlich para um e dois sítios (Figura 28 e 29); no modelo de Dubinin-Radushkevich (Figura 30) e de Scatchard (Figura 31).

Figura 24 – Modelo linear de Langmuir.

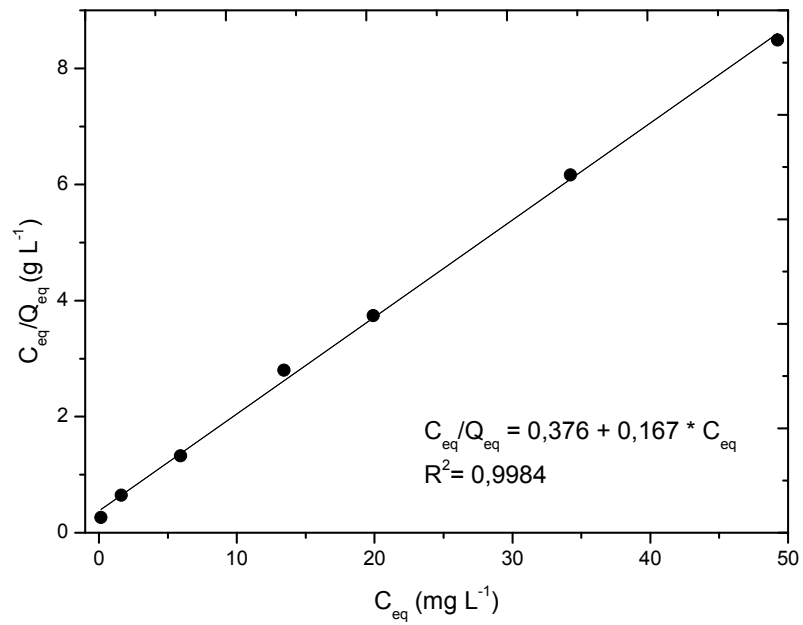
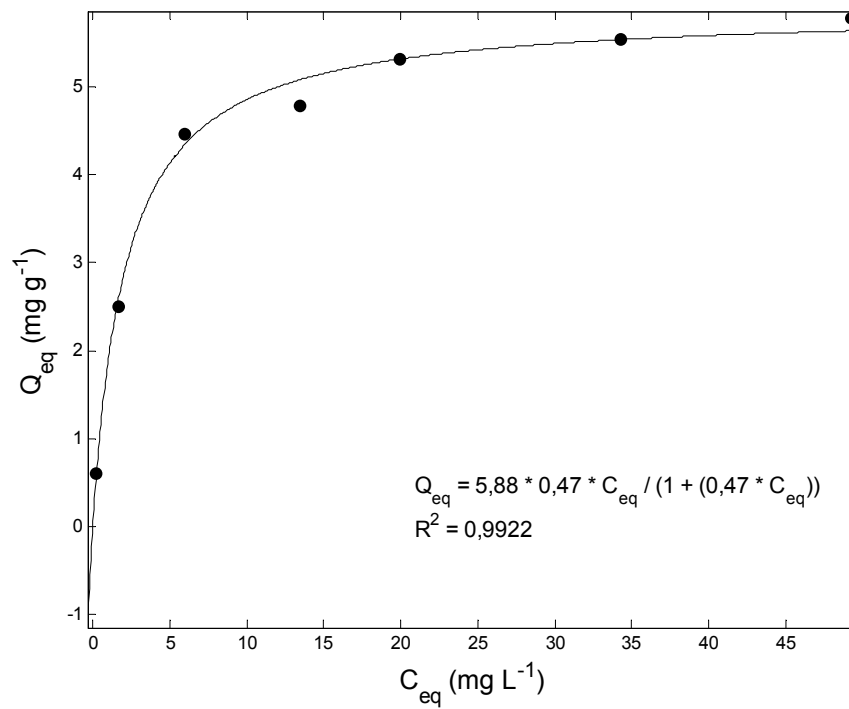
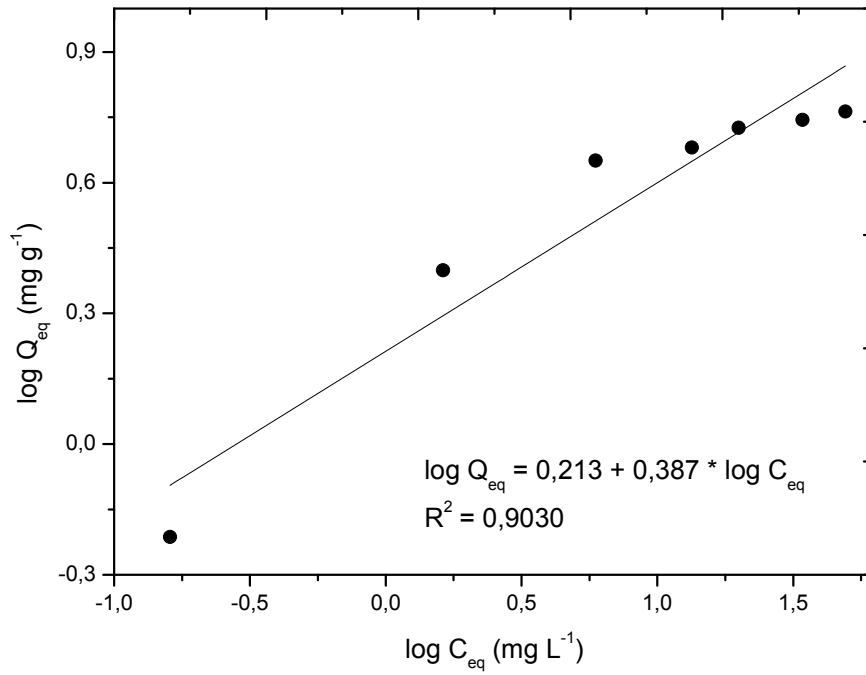
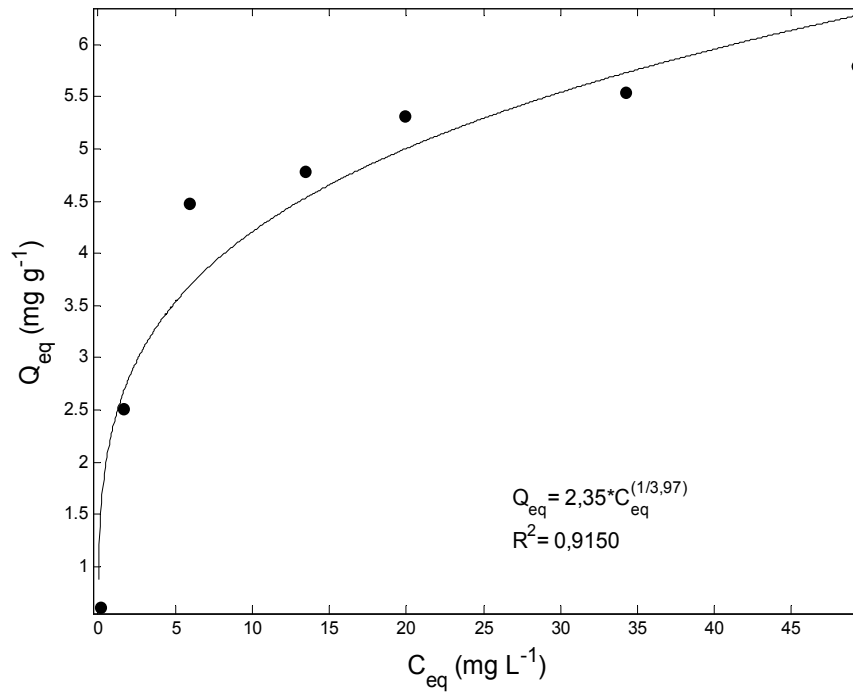
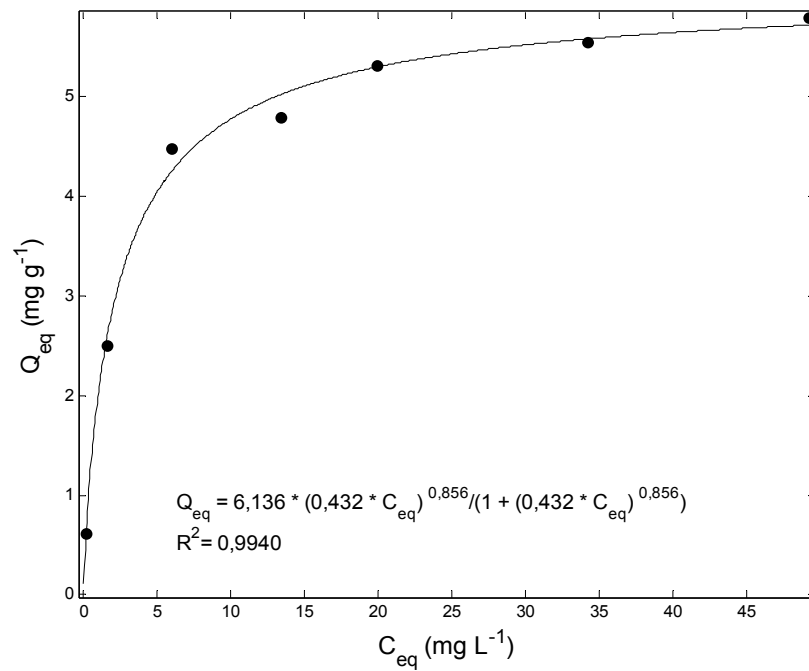


Figura 25 – Modelo não-linear de Langmuir.

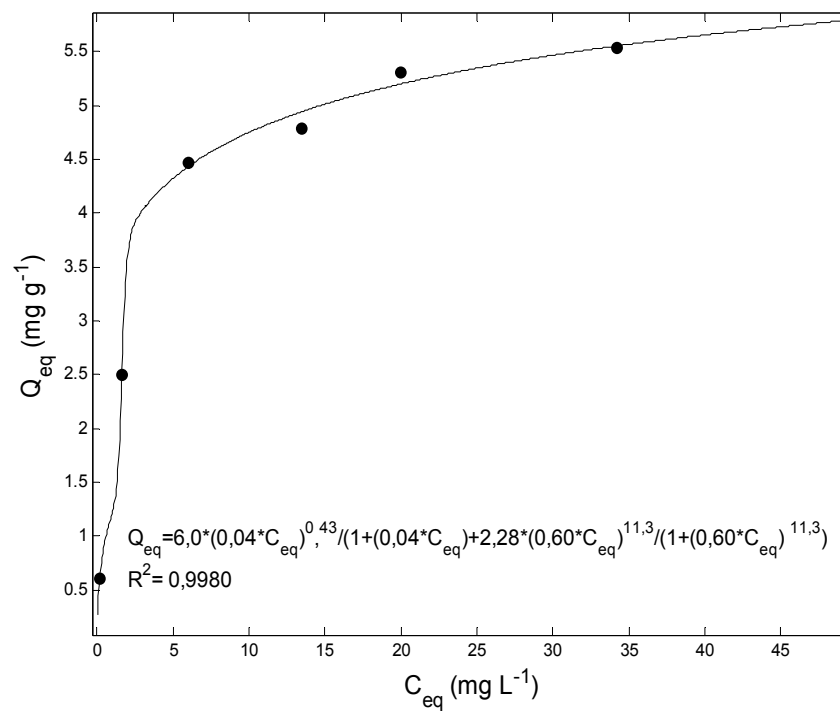


**Figura 26 – Modelo linear de Freundlich.****Figura 27 – Modelo não-linear de Freundlich.**

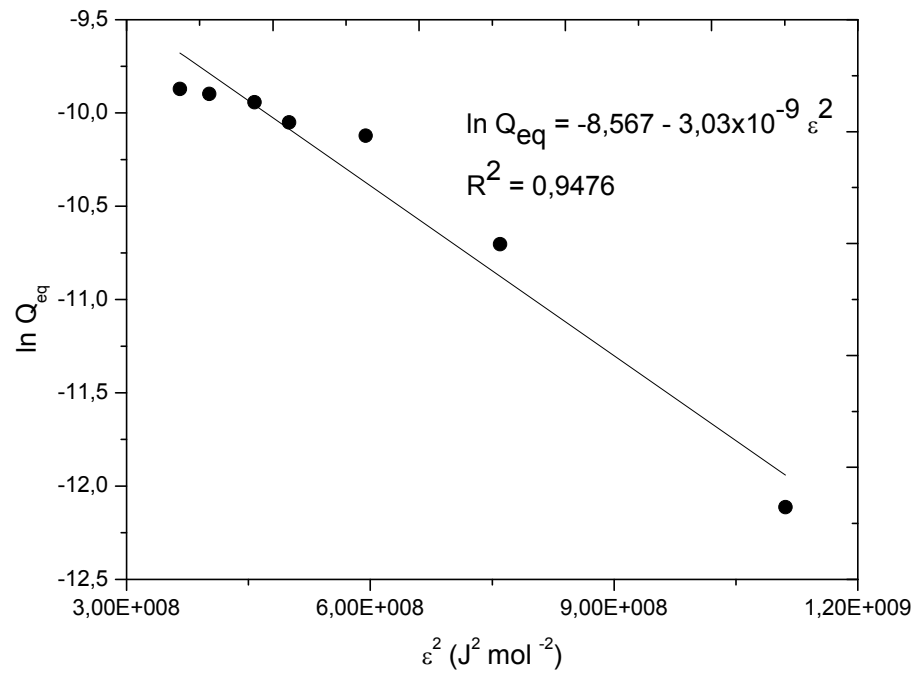
**Figura 28** – Modelo híbrido de Langmuir-Freundlich para um sítio.



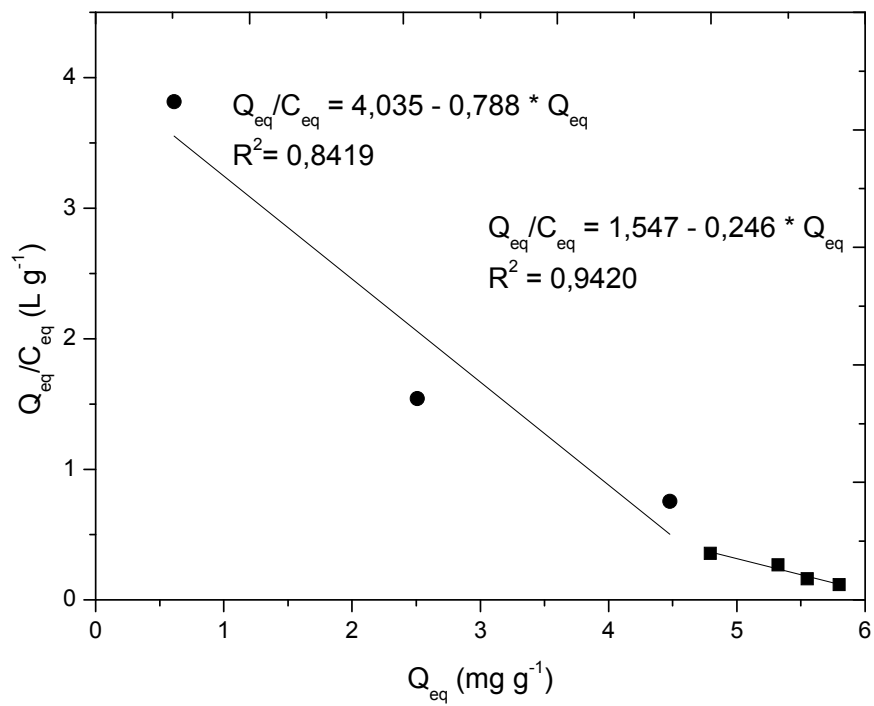
**Figura 29** – Modelo híbrido de Langmuir-Freundlich para dois sítios.



**Figura 30 – Modelo de Dubinin–Radushkevich.**



**Figura 31 – Modelo de Scatchard.**



Os valores dos parâmetros de cada modelo de isoterma estão dispostos na Tabela 3. Como observado, os modelos linear e não-linear de Langmuir apresentaram um bom ajuste dos dados, apontando para uma superfície energeticamente homogênea, com uma adsorção em monocamadas, com possível saturação dos sítios. Os modelos linear e não-linear de Freundlich também apresentaram um bom ajuste dos dados, revelando que a superfície do copolímero pode apresentar sítios heterogêneos e a formação de multicamadas (XIE, et al., 2012). Assim, para uma melhor interpretação do processo de adsorção, um modelo híbrido de Langmuir-Freundlich para um e dois sítios de ligação foi utilizado. Observa-se um melhor ajuste ( $R^2 = 0,9982$ ) para o modelo híbrido de dois sítios, revelando a presença de sítios de ligação homogêneos e heterogêneos. Desta forma, pode-se afirmar que em baixas concentrações a adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  ocorre preferencialmente nos anéis pirrólicos e em concentrações elevadas os sítios contendo grupos carboxílicos também são ocupados. A capacidade máxima de adsorção estimada pelo modelo ( $b_1 + b_2$ ) foi de  $8,28 \text{ mg g}^{-1}$  devido ao aumento ainda crescente de  $Q_{\text{eq}}$  (HE, et al., 2007; MIRETZKY, et al., 2010).

Essas informações estão de acordo com os dados obtidos com o modelo de Scatchard, onde duas inclinações foram observadas, Figura 31, confirmando mais uma vez a presença de dois sítios diferentes na superfície do material. O primeiro seguimento da reta apresentou constante de afinidade ( $K_b$ ) menor (0,24), e a segunda reta caracteriza um sítio de maior afinidade (0,78). Adicionalmente, a capacidade máxima adsorvida estimada para este modelo, está de acordo, com outros modelos calculados (HE, et al., 2007).

Com o modelo Dubinin-Radushkevich, foi possível calcular a energia envolvida na adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície do copolímero híbrido, e assim determinar se o processo de adsorção é de natureza química ou física. O processo de quimissorção é caracterizado por energias de adsorção superiores a  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$  (KARA, et al., 2004; MIRETZKY, et al., 2010; ZOLGHARNEIN; SHAHMORADI, 2010). Assim sendo, o valor calculado de  $12,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , confirma um processo de adsorção química e corrobora com o bom ajuste obtido com os modelos cinéticos de pseudo-segunda-ordem e Elovich.

**Tabela 3** – Parâmetros previstos a partir da isoterma de adsorção de Cd<sup>2+</sup> no copolímero híbrido poli(etileno glicol dimetacrilato-protoporfirina)-silica utilizando diferentes modelos de isothermas.

Modelos	Equação	K <sub>1</sub> <sup>*</sup>	K <sub>2</sub>	b <sub>1</sub> <sup>*</sup>	b <sub>2</sub>	n <sub>1</sub> <sup>*</sup>	n <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
Linear Langmuir	$C_{eq} / Q_{eq} = 1 / Kb + C_{eq} / b$	0,44	-	5,98	-	-	-	0,9984
Linear Freundlich	$\log Q_{eq} = \log K + (1/n) \log C_{eq}$	1,63	-	-	-	2,58	-	0,9030
Não-linear Langmuir	$Q_{eq} = KbC_{eq} / (1 + KC_{eq})$	0,47	-	5,88	-	-	-	0,9922
Não-linear Freundlich	$Q_{eq} = KC_{eq}^{1/n}$	2,35	-	-	-	0,25	-	0,9150
Langmuir-Freundlich para um sítio	$Q_{eq} = b(K_1C_{eq})^{n_1} / 1 + (K_1C_{eq})^{n_1}$	0,43	-	6,13	-	0,85	-	0,9941
Langmuir-Freundlich para dois sítios	$Q_{eq} = \frac{b_1(K_1C_{eq})^{n_1}}{1 + (K_1C_{eq})^{n_1}} + \frac{b_2(K_2C_{eq})^{n_2}}{1 + (K_2C_{eq})^{n_2}}$	0,04	0,60	6,00	2,28	0,43	11,40	0,9982
Dubinin–Radushkevich	$\ln Q_{eq} = \ln Q_{max} - \beta \varepsilon^2$	3,0x10 <sup>-9</sup>	-	1,9x10 <sup>-4</sup>	-	-	-	0,9476
Scatchard (baixa afinidade)	$Q_{eq} / C_{eq} = Q_{eq} K_b - Q K_b$	0,24	-	6,28	-	-	-	0,9420
Scatchard (alta afinidade)	$Q_{eq} / C_{eq} = Q_{eq} K_b - Q K_b$	0,78	-	5,12	-	-	-	0,8419

\* K<sub>1,2</sub> (Langmuir) (L g<sup>-1</sup>), K<sub>1,2</sub> (Freundlich) (mg g<sup>-1</sup>) (L g<sup>-1</sup>), Kb<sub>1,2</sub> (L g<sup>-1</sup>) (Scatchard), parâmetro relacionado a afinidade adsorvato-adsorvente; b<sub>1,2</sub> constante relacionada a capacidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>); n<sub>1,2</sub> constante empírica relacionada a intensidade de adsorção. Na equação de Dubinin–Radushkevich Q<sub>máx</sub> = b<sub>1</sub> (mol g<sup>-1</sup>) e β = K<sub>1</sub> (mol<sup>2</sup> J<sup>2</sup>).

## 5.2 APLICAÇÃO DO COPOLÍMERO NA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA ON-LINE DE ÍONS $\text{Cd}^{2+}$ ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA

### 5.2.1 Otimização do Método de Pré-Concentração de $\text{Cd}^{2+}$ Usando Sistema FIA-FAAS

As variáveis que apresentam importante desempenho durante a pré-concentração de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em sistema FIA foram estudadas para definir as condições ótimas. Para a otimização do sistema de pré-concentração em fluxo, definido na Figura 13, foi realizado um planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$  para a triagem dos fatores que realmente podem influenciar na resposta analítica. Foram avaliados cinco fatores, o pH, a concentração do tampão, a concentração e tipo do eluente e vazão de pré-concentração. Na Tabela 4, estão apresentados os níveis escolhidos de cada fator, e a resposta dos 16 ensaios.

Para os ensaios, foram pré-concentrados 16,0 mL de uma solução de  $\text{Cd}^{2+}$  com concentração de  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . A fim de diminuir a incidência de erros sistemáticos, a ordem dos ensaios foi realizada de forma aleatória. Adotou-se como resposta analítica do planejamento fatorial fracionário, a eficiência de sensibilidade (ES) por conferir a sensibilidade adquirida no método em relação ao tempo de análise empregado na etapa de pré-concentração. A ES é dada pela razão da absorbância (altura do pico) pelo tempo utilizado na etapa de pré-concentração. Os dados foram processados usando o software *STATISTICA* (Versão 8.0) e os efeitos de cada fator foram avaliados por meio de diagrama de Pareto, com 95% de confiança (NETO, et al., 2010).

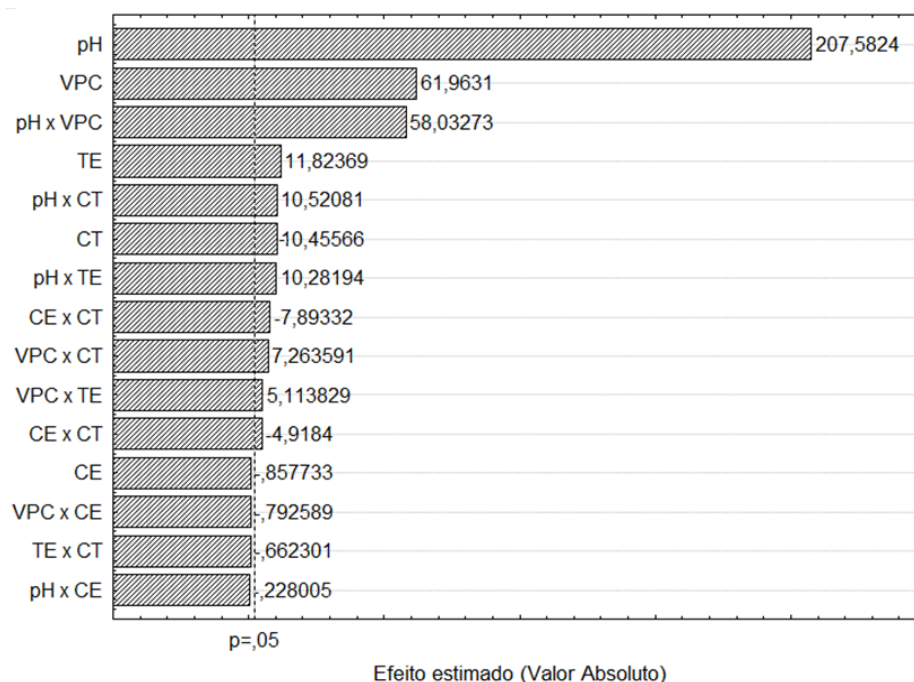
**Tabela 4** – Fatores, níveis de planejamento fatorial  $2^{5-1}$  e suas respostas analíticas.

Fatores	Níveis	
	(-) Menor	(+) Maior
pH	4,0	8,0
Vazão de pré-concentração (VPC) ( $\text{mL min}^{-1}$ )	4,0	8,0
Concentração do eluente (CE) ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,8	1,5
Tipo do eluente (TE)	HCl	$\text{HNO}_3$
Concentração do tampão (CT) ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,01	0,10

Ensaio	pH	VPC	CE	TE	CT	Eficiência de sensibilidade (ES)
1	-	-	-	-	+	0,0055/0,0057
2	+	-	-	-	-	0,2197/0,2182
3	-	+	-	-	-	0,0130/0,0130
4	+	+	-	-	+	0,3485/0,3460
5	-	-	+	-	-	0,0075/0,0077
6	+	-	+	-	+	0,2097/0,2087
7	-	+	+	-	+	0,0105/0,0115
8	+	+	+	-	-	0,3965/0,3985
9	-	-	-	+	-	0,0082/0,0085
10	+	-	-	+	+	0,2300/0,2260
11	-	+	-	+	+	0,0160/0,0170
12	+	+	-	+	-	0,4520/0,4390
13	-	-	+	+	+	0,0087/0,0087
14	+	-	+	+	-	0,2267/0,2432
15	-	+	+	+	-	0,0120/0,0130
16	+	+	+	+	+	0,3955/0,3880

Com o Diagrama de Pareto, Figura 32, a visualização da significância dos fatores, foi observada, quando o valor do efeito de suas barras horizontais ultrapassa a linha vertical, a uma distribuição t com um nível de significância de 5% ( $p=0,05$ ). Por meio do Diagrama de Pareto, pode-se notar que todos os fatores foram significativos dentro do intervalo de confiança de 95%, exceto a concentração do eluente (CE). A variável pH apresentou um efeito positivo, de 207,5, indicando maior adsorção de cádmio no adsorvente em meio alcalino (pH 8). Tal resultado era esperado, uma vez que o valor de pKa dos nitrogênios do anel porfirínico é de 3,5 (TESSARO, 2005).

**Figura 32 – Diagrama de Pareto dos efeitos.**



A vazão de pré-concentração (VP) apresentou um efeito de 61,9, indicando que o emprego de maiores vazões ( $8,0 \text{ mL min}^{-1}$ ), contribui para uma maior resposta e um ganho expressivo de frequência analítica. Desta forma, optou-se por fixar a vazão de pré-concentração de  $8,0 \text{ mL min}^{-1}$  para os próximos ensaios de pré-concentração. No sistema de pré-concentração, o  $\text{HNO}_3$  mostrou ser um eluente mais apropriado em detrimento ao  $\text{HCl}$ , conforme constatado pelo efeito positivo de 11,8. O melhor desempenho do  $\text{HNO}_3$  em relação ao  $\text{HCl}$  possivelmente está associado aos mecanismos de atomização de cádmio na chama, pois a atomização via nitrato é favorecida na chama ar-acetileno (WELZ, 1985).

O uso de soluções tampão é de grande importância no sistema de pré-concentração, pois assegura a eficiência da retenção de íons na mini-coluna nas mesmas condições entre as etapas de pré-concentração e eluição durante todo o procedimento. A concentração do tampão indicada para o sistema foi a de menor nível ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) segundo o planejamento realizado, indicando que uma concentração elevada de tampão afeta a adsorção do cádmio na superfície do adsorvente. Por ser fundamental no sistema, a concentração do tampão deve ser avaliada criteriosamente em mais níveis, sendo esta também aplicada na matriz de Doehlert (TARLEY, et al., 2009).

A concentração do eluente (CE) não apresentou significância dentro do intervalo, sendo fixada no nível menor de  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ , contribuindo para um menor gasto de reagentes e maior segurança ao analista. É importante ressaltar, que esta concentração escolhida para o eluente não provocou efeito de memória ao longo dos ciclos de pré-concentração/eluição. Em face de possíveis padrões de confundimento característico de planejamento fatorial fracionário, as interações entre os fatores não foram avaliadas (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Após o conhecimento da significância dos fatores foi empregado um planejamento Doehlert, a fim de se obter as condições ótimas para sistema de pré-concentração de íons  $\text{Cd}^{2+}$ . O pH e a concentração do tampão foram investigados de acordo com os níveis apresentados na Tabela 5. Os níveis da vazão de pré-concentração, do tipo do eluente e da concentração do eluente foram fixados, respectivamente, em  $8,0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ . O experimento foi realizado totalizando sete experimentos com o ponto central feito em quintuplicata. Para o estudo destas variáveis, o pH foi a variável mais significativa no sistema, sendo avaliado em cinco níveis, enquanto apenas três foram empregados para a concentração do tampão (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

**Tabela 5** – Matriz de Doehlert utilizada na otimização do pH e concentração de tampão (CT).

Ensaio	Fatores		Absorbância (Altura do pico)	Valores previstos pelo modelo quadrático
	pH	CT ( $\text{mol L}^{-1}$ )		
1	0 (8,0)	0 (0,01)	1,079	1,086
2	0 (8,0)	0 (0,01)	0,932	1,086
3	0 (8,0)	0 (0,01)	1,141	1,086
4	0 (8,0)	0 (0,01)	1,129	1,086
5	0 (8,0)	0 (0,01)	1,150	1,086
6	1 (10,0)	0 (0,01)	0,859	0,792
7	0,5 (9,0)	0,866 (0,019)	0,995	1,061
8	-1 (6,0)	0 (0,01)	0,404	0,470
9	-0,5 (7,0)	-0,866 (0,001)	0,896	0,829
10	0,5 (9,0)	-0,866 (0,001)	0,618	0,684
11	-0,5 (7,0)	0,866 (0,019)	0,663	0,596

\* Os números entre parênteses representam os níveis reais das variáveis enquanto que os números precedidos representam os níveis codificados da matriz de Doehlert (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

O maior valor obtido de absorvância foi no ponto central, indicando assim a presença de curvatura positiva na superfície de resposta, Figura 33. Assim, os dados experimentais de absorvância foram ajustados ao modelo quadrático (Equação 16):

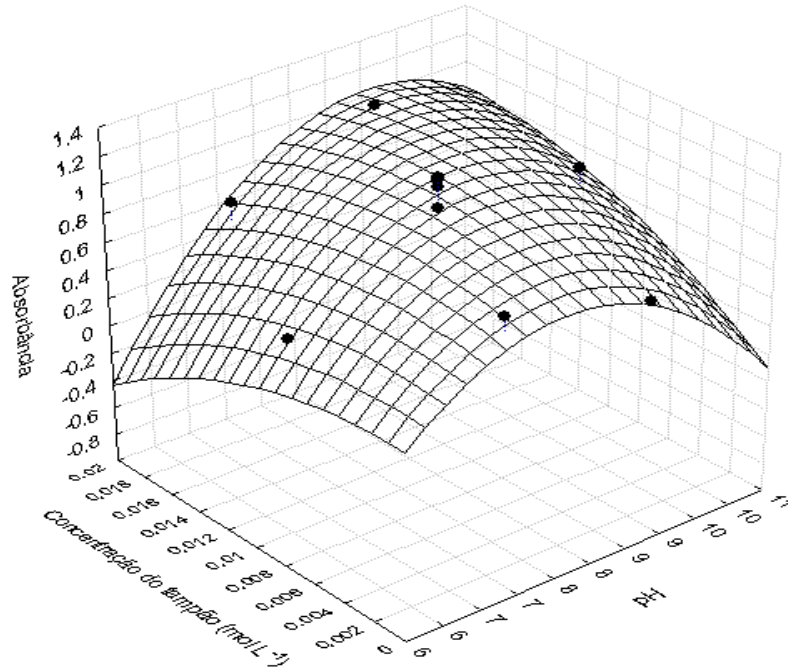
$$\text{Abs.} = -5,74 + 1,73\text{pH} - 0,11\text{pH}^2 - 87,23\text{CT} - 2216,16\text{CT}^2 + 16,94\text{pHxCT} \quad (16)$$

**Tabela 6** – ANOVA obtida para o modelo quadrático gerado pela matriz de Doehlert.

ANOVA	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Teste F	Nível de probabilidade
pH	0,077441	1	0,077441	9,46288	0,037069
pH <sup>2</sup>	0,295360	1	0,295360	36,09127	0,003865
CT	0,005184	1	0,005184	0,63345	0,470653
CT <sup>2</sup>	0,081852	1	0,081852	10,00183	0,034100
pHxCT	0,093025	1	0,093025	11,36711	0,028004
Falta de ajuste	0,026800	1	0,026800	3,27482	0,144607
Erro puro	0,032735	4	0,008184		
Total SQ	0,598413	10			

De acordo com a ANOVA (análise de variância) (Tabela 6), nota-se que  $\text{MQ}_{\text{falta de ajuste}}/\text{MQ}_{\text{erro puro}}$  de 3,275 é menor que o valor tabelado para o teste F ( $F_{1,4}$  de 7,71), revelando que o modelo não apresenta falta de ajuste. Adicionalmente, esta constatação pode ser confirmada pela concordância das respostas previstas pelo modelo quadrático em cada experimento com aquelas obtidas experimentalmente (Tabela 5).

**Figura 33** – Superfície de resposta obtida a partir da matriz de Doehlert.



Os pontos críticos, ou seja, os valores ótimos obtidos pelo modelo quadrático foram encontrados derivando a Equação 16 do modelo quadrático. As equações 17 e 18 representam o sistema formado pelas derivadas parciais ( $\partial \text{Abs.} / \partial \text{pH} = 0$  e  $\partial \text{Abs.} / \partial \text{CT} = 0$ ). Os valores de máximo são obtidos com o cálculo do determinante de Hessiana (Critério de Lagrange), Equação 19, onde  $(\text{pH}, \text{CT}) = (\text{pH}_0, \text{CT}_0)$ , são de máximo se  $H(\text{pH}_0, \text{CT}_0) > 0$  e  $(\partial^2 \text{Abs.} / \partial \text{pH}^2) < 0$ , e de mínimo se  $H(\text{pH}_0, \text{CT}_0) < 0$  mas  $(\partial^2 \text{Abs.} / \partial \text{pH}^2) (\text{pH}_0, \text{CT}_0) > 0$  (BEZERRA, 2003).

$$\frac{\partial \text{Abs.}}{\partial \text{pH}} = 1,73 - 0,22 \text{pH} + 16,94 \text{CT} = 0 \quad (17)$$

$$\frac{\partial \text{Abs.}}{\partial \text{CT}} = -87,23 - 4432,32 \text{CT} + 16,94 \text{pH} = 0 \quad (18)$$

$$H(\text{pH}_0, \text{CT}_0) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \text{Abs.}}{\partial \text{pH}^2} \\ \frac{\partial^2 \text{Abs.}}{\partial \text{CT}^2} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \frac{\partial \text{Abs.}}{\partial \text{pH}} \\ \frac{\partial \text{Abs.}}{\partial \text{CT}} \end{pmatrix} \quad (19)$$

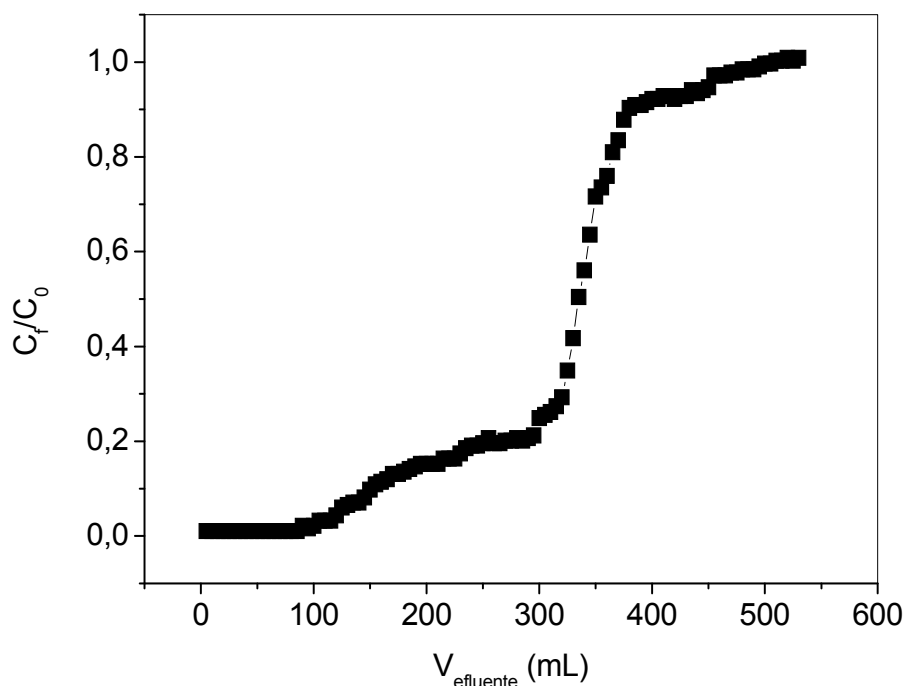
Após a avaliação do modelo quadrático, os valores de máximo para pH e CT, foram obtidos, pH 8,9 e concentração do tampão (Tris-HCl) em 0,014 mol L<sup>-1</sup>.

### 5.2.2 Curva de Exaustão/Ruptura

Sob as condições previamente otimizadas do método de pré-concentração, determinou-se a capacidade máxima de adsorção (CMA) do copolímero híbrido em condições dinâmicas utilizando a curva de exaustão (Figura 35). A CMA de 2,25 mg g<sup>-1</sup> foi determinada quando a razão  $C_f/C_0$  foi igual a 1; em outras palavras, quando 500,0 mL de solução de Cd<sup>2+</sup> na concentração de 0,37 mg L<sup>-1</sup> satura os sítios de adsorção do copolímero.

Cabe salientar que a CMA sob condições dinâmicas foi inferior a aquela obtida pelo método em batelada (8,28 mg g<sup>-1</sup>). Nota-se que o volume de ruptura da mini-coluna foi obtido percolando 105,0 mL de solução de Cd<sup>2+</sup> 0,37 mg L<sup>-1</sup>, caracterizado pelo aumento da razão  $C_f/C_0$ . Este volume representa o estágio máximo da análise onde a mini-coluna adsorve 100% do analito, representando 0,777 mg de Cd<sup>2+</sup>/g de copolímero. A quantidade máxima do material definida pelo volume de ruptura (105 mL) permite afirmar que a taxa de adsorção de Cd<sup>2+</sup> durante a construção da curva analítica, como será posteriormente apresentada, é de 100%.

**Figura 34** – Curva de exaustão/ruptura do copolímero.  $C_f$ : concentração de cádmio no efluente da coluna e  $C_0$ : concentração de cádmio inicial na solução inicial ( $0,37 \text{ mg L}^{-1}$ ).



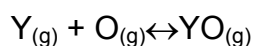
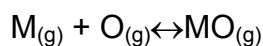
### 5.2.3 Estudo de Interferentes

A capacidade de pré-concentração de íons  $\text{Cd}^{2+}$  quando na presença dos cátions concomitantes  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  foi avaliada em diferentes proporções nas condições otimizadas. Com a tolerância de  $\pm 10\%$  de erro como observado na Tabela 7, concentrações de  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $10000,0 \mu\text{g L}^{-1}$  destes íons não apresentaram de maneira geral interferência no sinal analítico na pré-concentração de  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ .

**Tabela 7** – Avaliação do sinal para Cd<sup>2+</sup> na presença de interferentes em diferentes proporções.

Interferentes	Proporção (m/m)				
	1:1	1:10	1:50	1:100	1:200
	% Recuperação				
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	101,37	98,96	-	101,55	-
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	95,03	93,33	-	93,62	-
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	97,20	101,09	-	114,93	-
<b>Mn<sup>2+</sup></b>	99,27	100	-	94,30	-
<b>Co<sup>2+</sup></b>	98,23	105,53	-	102,90	-
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	92,52	95,76	-	113,34	-
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	91,65	94,35	-	99,83	-
<b>Cr<sup>3+</sup></b>	99,46	103,93	-	147,68	-
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	-	-	96,76	-	99,05
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	-	-	99,42	-	103,14

Ainda, na Tabela 7, pode-se observar que na concentração de 5000,0 µg L<sup>-1</sup> os íons Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> influenciaram positivamente no sinal, possivelmente pela alta afinidade destes íons por átomos de oxigênio presentes na chama. Como estes íons apresentam grande afinidade por átomos de oxigênio, óxidos são formados na chama influenciando no equilíbrio termodinâmico do Cd<sup>2+</sup> após a atomização. O equilíbrio abaixo demonstra a formação destes óxidos na chama, o oxigênio na forma radicalar desloca o equilíbrio para a direita diminuindo a quantidades átomos metálicos M<sub>(g)</sub>. A presença da espécie metálica concomitante Y<sub>(g)</sub> com grande afinidade pelo oxigênio desloca o equilíbrio para esquerda provocando a liberação dos átomos de cádmio (WELZ, 1985; TARLEY, et al., 2006).

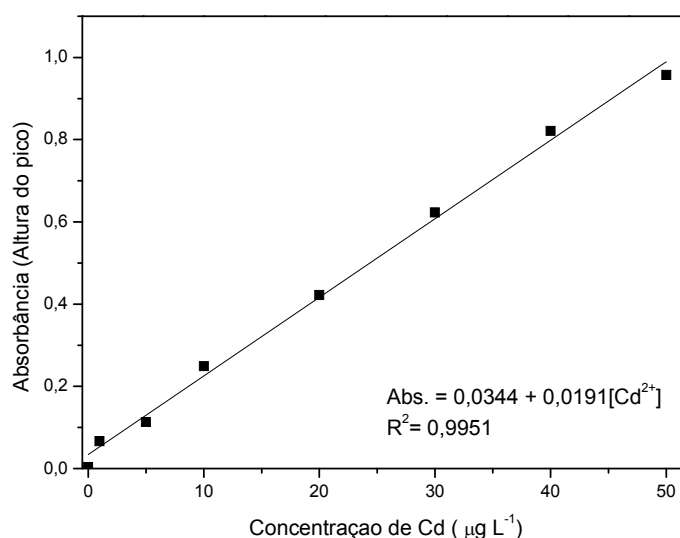


É importante ressaltar que apesar das interferências notadas, a proporção de interferente por analito é superior àquelas encontradas em amostras reais. Neste caso, espera-se ao fazer aplicação em amostras reais, que os concomitantes presentes nestas não interfiram no sinal analítico do cádmio.

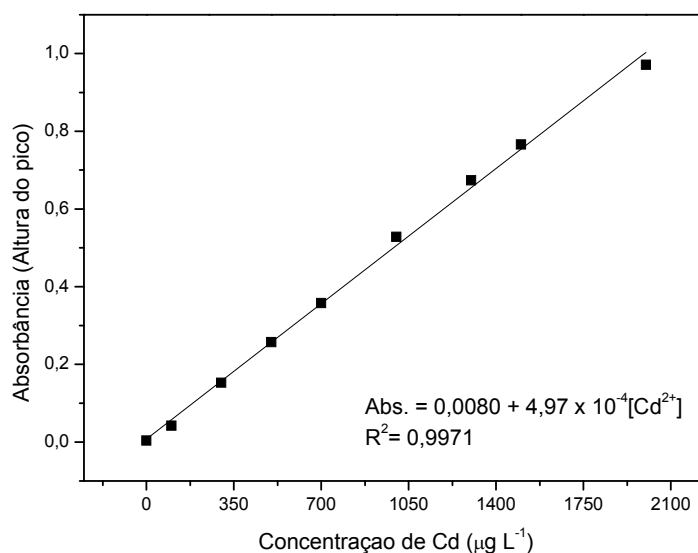
#### 5.2.4 Características Analíticas do Método

Para demonstrar as características analíticas do método proposto para a pré-concentração de íons  $\text{Cd}^{2+}$  com determinação por FAAS, uma curva de calibração foi construída com percolação de 16,0 mL de  $\text{Cd}^{2+}$  com concentrações entre 0,0 e 50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Figura 35), obtendo-se um coeficiente de regressão de 0,995. Paralela a esta, uma curva sem a etapa de pré-concentração foi realizada com o limite entre 100-2000  $\mu\text{g L}^{-1}$ , apenas por meio da introdução de padrões diretamente no FAAS via nebulizador, obtendo-se um coeficiente de regressão de 0,997 visto na Figura 36.

**Figura 35** – Curva de calibração obtida com a etapa de pré-concentração.



**Figura 36** – Curva de calibração obtida sem a etapa de pré-concentração.



As figuras de mérito do sistema foram calculadas segundo a IUPAC. Na Tabela 8 é possível observar o cálculo de cada figura do sistema e seus respectivos valores. O limite de detecção (LD) é a menor quantidade de um analito que um método pode detectar diferente do sinal do branco, sem adequadas precisão e exatidão. O limite de quantificação (LQ) expressa a real quantidade do analito na amostra com precisão e exatidão consideráveis. O desempenho do sistema de pré-concentração em fluxo foi avaliado após obtenção do fator de pré-concentração (F.P.C.), o qual considera o número de vezes que o método é capaz de aumentar o sinal analítico com a etapa de pré-concentração. Este é obtido pela razão entre os coeficientes angulares das duas curvas analíticas, o método proposto obteve um aumento de 38,4 vezes (LONG; WINEFORDNER, 1983).

A eficiência de concentração (EC) define o fator de pré-concentração obtido em um minuto de pré-concentração, em dois minutos utilizados para esta etapa, esse fator corresponde a  $19,2 \text{ min}^{-1}$ . O índice de consumo (IC) estabelece o volume em mililitros que o sistema de pré-concentração necessita para a obtenção de um fator de pré-concentração. O IC pode ser calculado pela razão do volume da amostra pelo fator de pré-concentração. Desta forma, como em cada ciclo de pré-concentração são utilizados 16,0 mL, o IC obtido é de 0,416 mL. A precisão do método avaliada em termos de repetibilidade ( $n=10$ ) foi obtida calculando-se o coeficiente de variância (desvio padrão relativo, DPR), o qual representa uma estimativa percentual do desvio padrão com a média dos valores obtidos. Os valores foram de 3,18 e 2,43 % para respectivas concentrações de 5,0 e 45,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  (LONG; WINEFORDNER, 1983).

**Tabela 8** – Características analíticas do método obtidas a partir das curvas de calibração.

<b>Figuras de mérito do sistema proposto</b>	<b>Cálculo de cada figura de mérito do sistema</b>	<b>Valores obtidos</b>
<b>Limite de Detecção (LD)</b>	$LD = \frac{3 * Std \text{ branco}}{b}$	0,27 $\mu\text{g L}^{-1}$
<b>Limite de Quantificação (LQ)</b>	$LQ = \frac{10 * Std \text{ branco}}{b}$	0,90 $\mu\text{g L}^{-1}$
<b>Fator de Pré-concentração (F.P.C.)</b>	$F..P.C. = \frac{b \text{ Curva } P.C.}{b \text{ Curva sem } .P.C.}$	38,4
<b>Frequência Analítica (F.A.)</b>	$F.A. = \frac{1h.}{\text{tempo de } P.C.}$	30,0 $\text{h}^{-1}$
<b>Índice de Consumo (I.C.)</b>	$I.C. = \frac{\text{Volume } P.C.}{F.P.C}$	0,41 mL
<b>Eficiência de Concentração (E.C.)</b>	$E.C. = \frac{F.P.C.}{\text{tempo } P.C.}$	19,2 $\text{min}^{-1}$
<b>Precisão (5,0 e 45,0 <math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	$C.V. = \frac{Std \text{ solução}}{\text{média}}$	3,18 e 2,43 %
<b>Faixa Linear (faixa dinâmica)</b>	-	1,0-50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$

\*Std= desvio padrão; b=coeficiente angular.

Na Tabela 9 são comparadas às características analíticas do método com outros métodos empregados para a pré-concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  acoplados a FAAS. Como observado, o método proposto apresenta um dos mais baixos limites de detecção e sua frequência analítica é uma das melhores, garantindo rapidez e eficiência nas análises. Como a quantidade de íons  $\text{Cd}^{2+}$  foi completamente retida ao longo da curva de calibração, conforme dados da curva de ruptura, os limites de detecção e de quantificação podem ser melhorados significativamente por meio do aumento do volume da amostra, sem perdas de eficiência de adsorção, de acordo com a capacidade de ruptura da mini-coluna. Além disso, o adsorvente se mostrou muito estável, uma vez que a mesma mini-coluna foi utilizada em todo o desenvolvimento do método sem mostrar perda da sua capacidade de adsorção.

**Tabela 9** – Comparação de métodos de pré-concentração de Cd<sup>2+</sup> acoplados a FAAS.

Material adsorvente	VP (mL)	FP	LD (µg L <sup>-1</sup> )	Frequência analítica (h <sup>-1</sup> )	EC (min <sup>-1</sup> )	IC (mL)	Faixa linear (µg L <sup>-1</sup> )	Ref.
Poliestireno clorometilado funcionalizado com N,N-bis (naftildiamina) dietiltriamina	10,0	50,0	0,25	20,0	25,0	0,2	1,0-30,0	(CHAMJANGALI, et al., 2010)
Amberlite XAD-4 funcionalizada com 2-aminotiofenol	21,0	99,0	0,30	18,0	26,4	0,2	2,0-20,0	(LEMOS, et al., 2008)
SiO <sub>2</sub> /Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20,0	39,4	0,20	20	19,7	0,51	1,0-50,0	(LIMA, et al., 2012)
Nano compósito B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	50,0	50,0	1,44	2,4	2,0	1,0	3,0-216,0	(KALFA, et al., 2009)
Amberlite XAD-16 funcionalizada com 1,6-bis(2-carboxy-fenoxi aldeído)butano	50,0	100,0	1,19	4,8	8,0	0,5	100-1500	(ORAL, et al., 2011)
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,0	18,4	0,19	14,0	4,3	1,08	5,0-35,0	(COSTA, et al., 2011)
Nano compósito poli(2-aminotiofenol)/MWCNTs	500,0	282,0	0,30	3,0	14,1	1,77	1,0-100,0	(NABID, et al., 2012)
Nano híbrido (ZrO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	150,0	15,0	3,10	2,0	0,5	10,0	10,3-3000,0	(YAÇINKAYA, et al., 2011)
SiO <sub>2</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10,2	20,3	1,00	30,0	10,1	0,5	3,1-100,0	(BUDZIAK, et al., 2003)
Copolímero híbrido Poli(etileno glicol dimetacrilato-protoporfirina)-silica	16,0	38,4	0,27	30,0	19,2	0,4	0-50,0	Este estudo

\*VP: volume pré-concentrado; FP: fator de pré-concentração; LD: limite de detecção; EC: eficiência de concentração e IC: índice de consumo.

#### 5.2.4 Validação e Aplicação do Método

Para avaliar a exatidão, o método foi aplicado a diferentes amostras de água e cigarro utilizando o método de adição e recuperação, bem como a comparação com as concentrações obtidas utilizando uma técnica de referência à espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (GFAAS). Como observado na Tabela 10, os valores de recuperação se encontram entre 91 e 110%, obedecendo ao limite estabelecido de erro de  $\pm 10\%$ . As concentrações obtidas com o GFAAS, não se mostraram diferentes das obtidas pelo FAAS, isso pode ser comprovado através do teste-t pareado, com um intervalo de confiança de 95%, confirmando assim a exatidão do método.

Os teores de cádmio determinados pelo método proposto nos materiais certificados Tomato Leaves SRM 1573a (folha de tomate), DOLT-4 (Fígado de peixe) e TORT-2 (Hepatopâncreas de lagosta), podem ser visto na Tabela 11. Os valores certificados não diferiram estatisticamente (teste-t *student* com 95% de confiança) daqueles obtidos pelo método proposto, comprovando também a exatidão do método para amostras de folhas e material biológico.

**Tabela 10** – Aplicação do método proposto para a determinação de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em amostras de água e cigarro e sua comparação com GFAAS.

Amostras	Concentração de $\text{Cd}^{2+}$ adicionada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Concentração de $\text{Cd}^{2+}$ encontrada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	Recuperação (%)	GF AAS ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>
Água de torneira	0	ND	-	ND
	1	$0,95 \pm 0,08$	95	$0,99 \pm 0,07$
	2	$1,99 \pm 0,10$	99	$2,09 \pm 0,06$
	3	$3,07 \pm 0,10$	102	$3,07 \pm 0,09$
Água mineral	0	ND	-	ND
	1	$0,98 \pm 0,07$	98	$0,92 \pm 0,03$
	2	$1,96 \pm 0,10$	98	$1,78 \pm 0,03$
Água de lago	0	ND	-	ND
	1	$1,10 \pm 0,06$	110	$1,16 \pm 0,06$
	2	$1,83 \pm 0,10$	91	$2,06 \pm 0,12$
Água sintética do mar	0	$1,40 \pm 0,06$	-	-
	3	$4,04 \pm 0,10$	92	-
Cigarro <sup>b</sup>	0	$1,32 \pm 0,05$	-	$1,31 \pm 0,05$
	0,6	$2,07 \pm 0,02$	108	$2,01 \pm 0,02$

ND (não detectado) = abaixo do limite de detecção.

<sup>a</sup> Resultados expressos em valor médio  $\pm$  desvio padrão com base em três repetições (n=3).

<sup>b</sup> Valores expressos em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , adição (m/m).

**Tabela 11** – Análise de materiais certificados de referencia para determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  utilizando o sistema de pré-concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  acoplado a FAAS.

Materiais certificados de referência	Valor certificado ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )	Valor encontrado ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )
Tomato leaves SRM 1573a	$1,52 \pm 0,04$	$1,49 \pm 0,03^a$
Dolt-4 (Fígado de peixe)	$24,3 \pm 0,8$	$23,9 \pm 0,3^b$
Tort-2 (Hepatopâncreas de lagosta)	$26,7 \pm 0,6$	$26,8 \pm 0,3^b$

<sup>a</sup> Resultado expresso com valor médio  $\pm$  desvio padrão com base em seis repetições (n = 6).

<sup>b</sup> Resultado expresso com valor médio  $\pm$  desvio padrão com base em nove repetições (n = 9).

## 6 CONCLUSÕES

Este estudo apresentou a síntese, caracterização e aplicação analítica de um novo material adsorvente, o copolímero híbrido orgânico-inorgânico poli(etileno glicol dimetacrilato-protoporfirina)-sílica, utilizado como fase sólida na pré-concentração on-line de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em sistema FIA acoplado a FAAS. A partir dos dados cinéticos e das isotermas, foi possível verificar que a adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície copolímero híbrido ocorre por um processo de quimissorção, envolvendo diferentes sítios de ligação, ocorrendo provavelmente nos anéis pirrólicos e nos grupos carboxílicos presentes na molécula de protoporfirina. A síntese do material híbrido contendo a protoporfirina se mostrou atraente para sistemas de análises de injeção de fluxo, com alta estabilidade química, ausência de efeito de inchaço, com elevada área superficial e volume de poros em relação aos polímeros orgânicos. Devido às características mencionadas do copolímero, o método forneceu satisfatórios limites de detecção e quantificação e baixo índice de consumo de amostra. De acordo com estudos de exatidão, o método é eficaz para a determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  em diferentes tipos de amostras ambientais e biológicas. Finalmente, a partir da curva de ruptura, o qual forneceu uma capacidade de ruptura de  $0,777 \text{ mg g}^{-1}$ , pode-se observar que a sensibilidade do método pode ser aumentada percolando volumes de amostra superior a 16 mL, sem perda de desempenho de adsorção de copolímero híbrido.

## REFERÊNCIAS

- AMIN, A. S.; GOUDA, A. A. Utility of solid phase spectrophotometry for the modified determination of trace amounts of cadmium in food samples. **Food Chemistry**, v.132, p. 518–524, 2012.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 274, de 22 de setembro de 2005**. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/1469\\_00.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/1469_00.htm)> Acesso em: 5 jan. 2013.
- AZEVEDO, F. A. et al. **Metais: gerenciamento da toxicidade**, Atheneu: São Paulo, 2003.
- BARBOSA, A. F. et al. Solid-phase extraction system for Pb (II) ions enrichment based on multiwall carbon nanotubes coupled on-line to flame atomic absorption spectrometry, **Talanta**, v. 71, p. 1512–1519, 2007.
- BERIJANI S. et al. Dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography–flame photometric detection very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water. **Journal of Chromatography A**, v. 1123, p. 1-9, 2006.
- BEZERRA, M. A. **Aplicação de matriz de Doehlert na otimização de um sistema de pré-concentração em linha para determinação de cobre usando Espectrometria de absorção atômica com chama**. 2003. 95f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2003.
- BIESAGA, M.; PYRZYŃSKA, K.; TROJANOWICZ, M. Porphyrins in analytical chemistry: A review. **Talanta**, v. 51, p. 209-224, 2000.
- BUDZIAK, D. et al. Application of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub> in pre-concentration and determination of copper and cadmium by flow system with flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 141, p. 169-174, 2003.
- BURHAM, N. Separation and preconcentration system for lead and cadmium determination in natural samples using 2-aminoacetylthiophenol modified polyurethane foam. **Desalination**, v. 249, p.1199–1205, 2009.
- CÁCERES, L. A. et al. Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisols and Ultisols volcanic ash-derived soils: Kinetics parameters and solute transport mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 795-803, 2010.
- CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements – Review. **Spectrochimica Acta B**, v. 58, p.1177-1233, 2003.
- CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Portaria 2914/2011**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cadmio.pdf>> Acesso em: 5 jan. 2013.

CHAMJANGALI, M. A.; FAROOJI, S. T.; BAHRAMIAN, B. Application of chloromethylated polystyrene functionalized with N,N-bis(naphthylideneimino)diethylenetriamine in an on-line preconcentration system for the determination of cadmium by FAAS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 843-850, 2010.

CHUNG, R. P. T.; SOLOMON, D. H. Recent developments in free-radical polymerization - a mini review. **Progress in organic Coatings**, v. 21, p. 227-254, 1992.

COSTA, L. M. et al. Adsorption studies of Cd(II) onto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxide dispersed on silica matrix and its on-line preconcentration and determination by flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 66, p. 329-337, 2011.

DAI, S. Hierarchically Imprinted Sorbents. **Chemistry - A European Journal**, v. 7, p. 763-768, 2001.

DENIZLI, A. et al. Metal-complexing ligand methacryloylamidocysteine containing polymer beads for Cd(II) removal. **Separation and Purification Technology**, v. 30, p. 3-10, 2003.

DENIZLI, A. et al. Synthesis and characterization of poly(hydroxyethyl methacrylate-N-methacryloyl-(l)-glutamic acid) copolymer beads for removal of lead ions. **Materials Science and Engineering C**, v. 25, p. 448-454, 2005.

DÍAZ-GARCÍA, M. E.; LAÍÑO, R.B. Molecular Imprinting in Sol-Gel Materials: Recent Developments and Applications. **Microchimica Acta**, v.149, p. 19-36, 2005.

DURAN, A.; SOYLAK, M.; S. A. Tuncel, J. Poly(vinylpyridine-polyethyleneglycolmethacrylate-ethyleneglycoldimethacrylate) beads for heavy metal removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p.114-120, 2008.

DURAN, C. et al. Solid-phase extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). **Journal of Hazardous Materials**, v.146, p.347-355, 2007.

EPA, (United States Environmental Protection Agency). **II. Carcinogenicity Assessment for Lifetime Exposure**, 1992. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/subst/0141.htm>> Acesso em: 5 jan. 2013.

FERREIRA, S. L. C. et al. Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v.145, p. 358-367, 2007.

GUILARDUCI, V. V. S. et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p.1226-1232, 2006.

HE, J.; ZHUB, Q.; DENG, Q. Investigation of imprinting parameters and their recognition nature for quinine-molecularly imprinted polymers. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 67, p.1297–1305, 2007.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Hybrid organic-inorganic materials: Preparation and some applications. **Quimica Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

KALFA, O. M.; YAÇINKAYA, O.; TURKER, A. R. Synthesis of nano B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite material as a new solid phase extractor and its application to preconcentration and separation of cadmium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 455-461, 2009.

KARA, A. et al. Poly(ethylene glycol dimethacrylate-n-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 106B, p. 93-99, 2004.

KILIAN, K.; PYRYŃSKA, K. Spectrophotometric study of Cd(II), Pb(II), Hg(II) and Zn(II) complexes with 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxylphenyl)porphyrin. **Talanta**, v. 60, p. 669–678, 2003.

KILLIAN, K.; PYRZYŃSKA, K. Preconcentration of metal ions on porphyrin-modified sorbents as pretreatment step in AAS determination. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 371, p. 1076–1078, 2001.

LAN, C. R.; YANG, H. Synthesis, properties and applications of silica-immobilized 8-quinolinol. Part 2. On-line column preconcentration of copper, nickel and cadmium from sea water and determination by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 287, p. 111-117, 1994.

LEE, M. J. et al. Novel D-pi-A system based on zinc-porphyrin derivatives for highly efficient dye-sensitised solar cells. **Tetrahedron Letters**, v.52, p.3879-3882, 2011.

LEMOS, V. A. et al. Flow injection preconcentration system using a new functionalized resin for determination of cadmium and nickel in tobacco samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 128-134, 2008.

LEMOS, V. A.; BEZERRA, M. A. ; AMORIM, F. A.C. On-line preconcentration using a resin functionalized with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the determination of trace elements in biological samples by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v.157, p. 613–619, 2008.

LI, C.; IMAE, T. Protoporphyrin IX Zinc(II) Organization at the Air/Water Interface and Its Langmuir-Blodgett Films. **Langmuir**, v. 19, p. 779-784, 2003.

LIMA, G. F. et al. Study of silica-manganese oxide hybrid material as a new solid phase for on-line continuous flow enrichment of Cd(II) ions coupled to flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**. Article in press, 2012.

LIU, Y. et al. Solid-phase extraction and preconcentration of cadmium(II) in aqueous solution with Cd(II)-imprinted resin (poly-Cd(II)-DAAB-VP) packed columns. **Analytica Chimica Acta**, v. 519, p.173–179, 2004.

LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of Detection - A Closer Look at the IUPAC Definition. **Analytical Chemistry**, v. 55, p. 712A-724A, 1983.

MALDANER, L.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C.S.F. Fases estacionárias modernas para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa. **Química Nova**, v. 33, n.7, 2010.

MANTA, D. S. et al. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. **The Science of the Total Environment**, v.300, p.229-243, 2002.

MARTINS, A. O. et al. Chelating resin from functionalization of chitosan with complexing agent 8-hydroxyquinoline: application for metal ions on line preconcentration system. **Analytica Chimica Acta**, v. 521, p. 157–162, 2004.

MELO, M. H. A.; FERREIRA, S. L. C.; SANTELLI, R. E. Determination of cadmium by FAAS after on-line enrichment using a mini column packed with Amberlite XAD-2 loaded with TAM. **Microchemical Journal**, v.65, p. 59-65, 2000.

MIRETZKY, P.; MUÑOZ, C.; CARRILLO-CHAVEZ, A. Cd (II) removal from aqueous solution by *Eleocharis acicularis* biomass, equilibrium and kinetic studies. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 2637-2642, 2010.

NABID, M. R. et al. Preparation and application of poly(2-amino thiophenol)/MWCNTs nanocomposite for adsorption and separation of cadmium and lead ions via solid phase extraction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 203, p. 93-100, 2012.

NACANO, L.R.; SEGATELLI, M. G.; TARLEY, C. R. T. Selective sorbent enrichment of nickel ions from aqueous solutions using a hierarchically hybrid organic-inorganic polymer based on double imprinting concept. **The Brazilian Chemical Industry**, v. 21, p. 419-430, 2010.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4 Ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

ORAL, E. V. et al. Preconcentration and determination of copper and cadmium ions with 1,6-bis(2-carboxy aldehyde phenoxy)butane functionalized Amberlite XAD-16 by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous**, v.186, p. 724-730, 2011.

PEKEL, N.; GÜVEN, O. Investigation of complex formation between poly(N-vinyl imidazole) and various metal ions using the molar ratio method. **Colloid and Polymer Science**, v. 77, p. 570-573, 1999.

PLAZINNSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, p. 2-13, 2009.

PRASAD, K. et al. Solid phase extraction vis-à-vis co precipitation preconcentration of cadmium and lead from soils onto 5,7-dibromoquinoline-8-ol embedded benzophenone and determination by FAAS. **Talanta**, v. 69, p.938–945, 2006.

PYRZYŃSKA, K.; KILLIAN, K. Kinetic Study of Metals Sorption on a Resin Modified with Tetrakis(carboxyphenyl)Porphyrin. **Microchimica Acta**, v.142, p.67-70, 2003.

PYRZYŃSKA, K.; WIERZBICKI, T. Pre-concentration and separation of vanadium on Amberlite IRA-904 resin functionalized with porphyrin ligands. **Analytica Chimica Acta**, v. 540, p. 91-94, 2005.

RAKHSAAE, R.; KHOSRAVI, M.; GANJI, M. T. Kinetic modeling and thermodynamic study to remove Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution using dead and living Azolla filiculoides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, p.120-129, 2006.

RAO, T. P.; KALA, R.; DANIEL, S. Metal ion-imprinted polymers-Novel materials for selective recognition of inorganics. **Analytica Chimica Acta**, v. 578, p. 105–116, 2006.

REZAAE, M. et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1116, p. 1-9, 2006.

REZENDE, H. C.; NASCENTES, C.C.; COELHO, N.M.M. Cloud point extraction for determination of cadmium in soft drinks by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 97, p. 118–121, 2011.

RINGUET, M.; GIRARD, D.; CHAPADOS, C. Vibrational and electronic spectra of new lipo soluble metalloporphyrins in a nonpolar non coordinating solvent. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 69, p. 1070-1079, 1991.

RIVAS, B. L.; QUILODRÁN, B., QUIROZ, E. Trace metal ion retention properties of crosslinked poly(4-vinylpyridine) and poly(acrylic acid). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, p.2908-2916, 2004.

SAHAN, S.; SAHIN, U. An automated on-line minicolumn preconcentration cold vapour atomic absorption spectrometer: Application to determination of cadmium in water samples. **Talanta**, v. 88, p. 701– 706, 2012.

SANTOS, W. D. R. et al. Synthesis and application of a peroxidase-like molecularly imprinted polymer based on hemin for selective determination of serotonin in blood serum. **Analytica Chimica Acta**, v. 631, p.170-176, 2009.

SARTORI, L. R. et al. Flow-based method for epinephrine determination using a solid reactor based on molecularly imprinted poly(FePP–MAA–EGDMA). **Materials Science and Engineering C**, v. 31, p. 114-119, 2011.

SASSI, Z.; BUREAU, J.C.; BAKKALI, A. Spectroscopic study of TMOS-TMSM-MMA gels - Previously identification of the networks inside the hybrid material. **Vibrational Spectroscopy**, v. 28, n. 2, p. 299-318, 2002.

SEYHAN, S. et al. Polymer supported 5,10,15,20-tetrakis(phenoxy acetic acid)porphyrin derivative for separation and preconcentration of d- and f-electron metals. **Microchimica Acta**, v.161, p.87-93, 2008.

SOUZA, J. V. T. M. et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution with orange sub-product chemically modified as biosorbent. **BioResources**, v. 7, n. 2, p. 2300-2318, 2012.

SOYLAK, M. et al. Column Preconcentration/Separation and Atomic Absorption Spectrometric Determinations of Some Heavy Metals in Table Salt Samples Using Amberlite XAD-1180. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 27, p. 235-242, 2003.

STADEN, J. F. V.; STADEN, R. I. S. V. Application of porphyrins in flow-injection analysis: A review. **Talanta**, v. 80, p.1598–1605, 2010.

SUGII, A.; OGAWA, K.; HARADA, K. Metal sorption of macroreticularpoly(4-vinylpyridine) resins cross-linked with oligo(ethylene glycol dimethacrylates). **Analytical Sciences**, v. 4, p.399-402, 1988.

TARLEY, C. R. T. et al. Synthesis and application of imprinted polyvinylimidazole-silica hybrid copolymer for Pb<sup>2+</sup> determination by flow-injection thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 703, p.145-151, 2011.

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

TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; KUBOTA, L. T. Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 1: preparo e aplicações de MIP (“MolecularlyImprintedPolymers”) em técnicas de extração e separação. **Química Nova**, v. 28, p.1076-1086, 2005.

TARLEY, C.R.T. et al. Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. **Microchemical Journal**, v. 92, p. 58-67, 2009.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v.29, n.2, 2006.

TESSARO, A. L. **O efeito do pH na estabilidade de derivados Benzoporfirínicos de anel B em meio água/etanol**. Programa de pós-graduação em Química, UEM, 2005. <Disponível em: [www.pqu.uem.br/arquivos/documentos/me161c.pdf](http://www.pqu.uem.br/arquivos/documentos/me161c.pdf)> Acesso em: 20 ago. 2012.

UDDIN, T. et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: A fixed-bed column study. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 3443–3450, 2009.

UZUN, L. et al. Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol dimethacrylate-1-vinyl-1,2,4-triazole) copolymer beads for heavy-metal removal. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 4276-4283, 2006.

WANG, Z. et al. Kinetics and mechanism of surface reaction of salicylate and alumina in colloidal aqueous suspension. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, p. 1159-1172, 2000.

WARDENCKI, W.; CURYO J.; NAMIEOENIK J., Trends in solvent less sample preparation techniques for environmental analysis. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, v. 70, p. 275-288, 2007.

WELZ, B. **Atomic Absorption Spectrometry**. 2 ed. Weinheim: VCH, 1985.

WHO, World Health Organization. **Cadmium in Drinking-water**, 2011. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/cadmium.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/cadmium.pdf)> Acesso em: 5 jan. 2013.

WU, F.; TSENG, R.; JUANG, R. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 366-373, 2009.

XIE, F. et al. Selective adsorption and separation of trace dissolved Fe(III) from natural water samples by double template imprinted sorbent with chelating diamines. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p.372– 380, 2012.

YAÇINKAYA, O.; KALFA, O. M.; TURKER, A.R. Chelating agent free-solid phase extraction (CAF-SPE) of Co(II), Cu(II) and Cd(II) by new nano hybrid material (ZrO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). **Journal of Hazardous Materials**, v. 195, p. 332-339, 2011.

YANG, J. et al. A novel synthetic route to metal polymer nanocomposites by in situ suspension and bulk polymerizations. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1331–1336, 2008.

ZAITOUN, M. A. Spectroscopic study of protoporphyrin IX zinc(II) encapsulated in sol-gel glass. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 61, p. 1715-1719, 2005.

ZHAI, Y. et al. Selective solid-phase extraction of trace cadmium(II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer. **Analytica Chimica Acta**, v. 593, p.123–128, 2007.

ZHAO E. et al. Application of a single-drop microextraction for the analysis of organophosphorus pesticides in juice. **Journal of Chromatography A**, v. 1114, p. 269-273, 2006.

ZOLGHARNEIN, J.; SHAHMORADI, A. Adsorption of Cr(VI) onto *Elaeagnus* tree leaves: statistical optimization, equilibrium modeling, and kinetic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 55, p. 3428–3437, 2010.

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