



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ANDRÉIA MONTANI BASAGLIA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE UM POLÍMERO IMPRESSO
COM COMPLEXO METÁLICO (Pb-PAN) E SEU USO PARA PRÉ-
CONCENTRAÇÃO ON-LINE DE Pb²⁺ E DETERMINAÇÃO
POR F AAS**

Londrina
2016

ANDRÉIA MONTANI BASAGLIA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE UM POLÍMERO IMPRESSO
COM COMPLEXO METÁLICO (Pb-PAN) E SEU USO PARA PRÉ-
CONCENTRAÇÃO ON-LINE DE Pb²⁺ E DETERMINAÇÃO
POR F AAS**

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

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley

Londrina
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Basaglia, Andréia Montani.

Síntese, caracterização de um polímero impresso com complexo metálico (Pb-PAN) e seu uso para pré-concentração on-line de Pb²⁺ e determinação por F AAS / Andréia Montani Basaglia. - Londrina, 2016.
118 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, 2016.
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Tese. 2. Espectro de absorção - Tese. 3. Extração - Tese. 4. Polímeros impressos - Tese. I. Tarley, César Ricardo Teixeira. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

ANDRÉIA MONTANI BASAGLIA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE UM POLÍMERO IMPRESSO COM
COMPLEXO METÁLICO (Pb-PAN) E SEU USO PARA PRÉ-
CONCENTRAÇÃO ON-LINE DE Pb²⁺ E DETERMINAÇÃO
POR F AAS**

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

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Edivaldo Egea Garcia
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 07 de junho de 2016.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS, pela minha vida e por me guiar, pela fé, por amparar-me nos momentos mais difíceis e por todos os dias da minha vida ter me dado forças para nunca desistir.

Agradeço de forma especial a minha Mãe Carmelinda Montani, alicerce fundamental da minha vida, que com sua simplicidade, mostrou-me como é sábia e capaz de educar seus filhos com dignidade e muita garra e, a importância de estudar, mesmo que no passado não tenha tido a mesma oportunidade.

Agradeço ao Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley por ter me dado a oportunidade de fazer o mestrado na Universidade Estadual de Londrina, por sua paciência em orientar ao longo desses dois anos, a disponibilidade que sempre demonstrou para me ajudar, bem como por todas as ideias, sugestões, críticas e, por compartilhar seu conhecimento e sua experiência.

Agradeço a Universidade Estadual de Londrina pelo espaço e condições para a realização do trabalho.

Agradeço ao meu companheiro, Flávio Marcondes, por me apoiar incansavelmente em todos os momentos, pelo companheirismo constante, pelo amor e respeito, pelas palavras de incentivo e pelos “empurrões” e “puxões de orelha” que foram essenciais nas horas de cansaço, desânimos e fraqueza.

Agradeço a todos os companheiros do grupo de pesquisa, que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho. Agradeço, em especial, a amizade do Daniel e da Kristiany, com quem pude compartilhar os momentos de angústia e alegria, e que me ajudou a trilhar esses dois anos, com certeza, de forma mais suave e construtiva. Agradeço ainda, aos colegas Lucinéia, Fábio Luiz e Fábio Cajamarca, que mesmo por um tempo curto, sempre se prontificaram em me auxiliar no laboratório.

Agradeço ao meu amigo Albert França Josué pela amizade, ajuda e a incrível disponibilidade oferecida, ainda que distante geograficamente.

E por fim, a todos aqueles que de alguma maneira colaboraram para a execução deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!

*Você nunca sabe a força que tem. Até que
A sua única alternativa é ser forte.*

Johnny Depp

BASAGLIA, Andréia Montani. **Síntese, caracterização de um polímero impresso com complexo metálico (Pb-PAN) e seu uso para pré-concentração on-line de Pb²⁺ e determinação por F AAS.** 2016. 118f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

RESUMO

O presente trabalho apresenta a síntese de um polímero impresso com íon (IIP) na presença de 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) como complexante auxiliar visando seu emprego para pré-concentração seletiva de Pb²⁺ e determinação on-line por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (F AAS). A fim de verificar a influência da impressão iônica e do complexante auxiliar sobre o desempenho seletivo do polímero foram sintetizados outros dois polímeros, sendo um impresso com Pb²⁺ mas na ausência de PAN (IIP sem PAN) e outro na ausência de Pb²⁺ e PAN (NIP). A caracterização dos polímeros foi realizada por Espectroscopia na Região do Infravermelho, dados texturais, Difração de raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Termogravimétrica. Estudos cinéticos revelaram que o equilíbrio de adsorção de Pb²⁺ foi atingido em 100 segundos para os três polímeros IIP, IIP sem PAN e NIP. Os valores da capacidade máxima de adsorção (CMA) foram de 41,4 mg g⁻¹ para o IIP, 34,2 mg g⁻¹ para o IIP sem PAN e 30,09 mg g⁻¹ para o NIP. A seletividade do IIP foi avaliada a partir de adsorção competitiva das misturas binárias de Pb²⁺/Cu²⁺, Pb²⁺/Cd²⁺, Pb²⁺/Ni²⁺, Pb²⁺/Co²⁺, Pb²⁺/Zn²⁺ no IIP e NIP. O coeficiente de seletividade para o IIP foi comparado com o coeficiente de seletividade do NIP, rendendo coeficientes de seletividade relativa (k') de 301,7; 11,1; 9,5; 62,7 e 132,3, respectivamente. O sistema de pré-concentração on-line foi baseado na pré-concentração de 20,0 mL de solução de íons Pb²⁺ com concentração de 200,0 µg L⁻¹ (pH 5,70 tamponada com 0,048 mol de L⁻¹ de tampão de acetato/ácido acético) em 30 mg do IIP empacotada em uma minicoluna numa vazão de 4,0 mL min⁻¹, seguido de eluição com 1,0 mol L⁻¹ HCl e detecção on-line por F AAS. Os limites de detecção e quantificação foram de 0,52 e 1,75 µg L⁻¹, respectivamente, e linearidade de 1,79 a 200,0 µg L⁻¹ (r = 0,989). A precisão do método, em termos de repetibilidade (n = 10), foi de 4,1 e 1,9% (desvio padrão relativo, DPR) para as respectivas concentrações de 10,0 e 150,0 µg L⁻¹ de Pb²⁺. O método foi aplicado para a determinação de Pb²⁺ em amostras de água, soro fisiológico, água de mar sintética, chocolate em pó, erva medicinal (*Ginkgo biloba*) e material certificado de referência.

Palavras-chave: Complexo (Pb-PAN). Impressão química. Extração em fase sólida. Complexante auxiliar. Seletividade.

BASAGLIA, Andréia Montani. **Synthesis, characterization of a metallic complex (Pb-PAN) imprinted polymer and its use for the Pb²⁺ on-line preconcentration and F AAS determination.** 2016. 118p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

ABSTRACT

The present work describes the synthesis of an ion imprinted polymer (IIP) in the presence of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) an auxiliary complexing aiming at its use for selective preconcentration of Pb²⁺ and on-line determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry (F AAS). In order to check the influence of ionic imprinting and auxiliary complexing on the selective performance polymer another two polymers were synthesized, being one imprinted with Pb²⁺ but in the absence of PAN (IIP without PAN) and the other one in the absence of Pb²⁺ and PAN (NIP). The characterization of polymer was carried out by means of Spectroscopy in the Infrared Region, textural data, X-ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy and Thermogravimetric Analysis. Kinetic studies reported that the adsorption equilibrium of Pb²⁺ was reached in 100 seconds for the three polymers, IIP, IIP without PAN and NIP. The maximum adsorption capacities (MAC) were found to be de 41.4 mg g⁻¹ for IIP, 34.2 mg g⁻¹ for IIP without PAN and 30.09 mg g⁻¹ for NIP. The selectivity of IIP was assessed from the competitive adsorption of binary mixtures Pb²⁺/Cu²⁺, Pb²⁺/Cd²⁺, Pb²⁺/Ni²⁺, Pb²⁺/Co²⁺, Pb²⁺/Zn²⁺ on the IIP and NIP. The selectivity coefficient of IIP was compared to selectivity coefficient of NIP, yielding relative selectivity coefficients (k') of 301.7; 11.1; 9.5; 62.7 and 132.3, respectively. The on-line preconcentration system was based on preconcentration of 20.0 mL of Pb²⁺ ions solution with a concentration of 200.0 (pH 5.70 buffered with 0.048 mol L⁻¹ acetate buffer) through 30 mg of IIP packed into a mini-column at flow rate of 4.0 mL min⁻¹, followed by elution with 1.0 mol L⁻¹ HCl and on-line detection by F AAS. The limits of detection and quantification were found to be 0,52 e 1,75 µg L⁻¹, respectively, and linearity from 1,79 to 200.0 µg L⁻¹ (r = 0.989). The precision of method, in terms of repeatability (n=10) was found to be 4.1 and 1.9% (relative standard deviation, RSD) for the respective concentrations of 10.0 and 150.0 µg L⁻¹ Pb²⁺. The method was applied for the determination of Pb²⁺ in water, physiological sample, synthetic seawater, powder chocolate, medicinal herb (*Ginkgo biloba*) and certified reference material.

Keywords: Complex (Pb-PAN). Solid phase extraction. Complexing auxiliary. Selectivity.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Representação da formação de um IIP. (A) Representação da formação de íon complexo entre o metal e o monômero (Fe^{3+} e monômero complexante auxiliar hidroxietil metacrilato) durante a reação de polimerização do IIP. (B) Formação da cavidade seletiva após a remoção do íon molde..... 18
- Figura 2** - Estrutura química do complexante auxiliar 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN)..... 20
- Figura 3** - Diagrama de distribuição da espécie de Pb(II) em função do pH..... 23
- Figura 4** - Principais etapas envolvidas na extração em fase sólida (SPE). 1. Condicionamento do adsorvente; 2. Adição da amostra; 3. Remoção dos interferentes; 4. Dessorção dos analitos..... 28
- Figura 5** - Esquema de síntese dos polímeros quimicamente impressos. (Adaptado de HAUPT, 2001). 1) monômeros funcionais e template, 2) ligação entre o reagente de ligação cruzada, monômeros funcionais e template (molde) 3) polimerização 4) Extração do template (molde)..... 31
- Figura 6** - Número de publicações científicas sobre IIP nas diversas áreas da ciência a partir de 2005. Fonte: Pesquisa realizada no banco de dados do Web of Science com as seguintes palavras chave (Palavras-chaves: Ion Imprinted polymers and solid phase extraction)..... 36
- Figura 7** - Esquema do preparo de um IIP com complexante auxiliar..... 38
- Figura 8** - Formas adquiridas pelo 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) em diferentes pHs..... 40

Figura 9 -	Distribuição dos pontos experimentais da matriz Doehlert para dois fatores.....	42
Figura 10 -	Esquema da síntese do IIP com complexo (Pb-PAN).....	47
Figura 11 -	Imagens dos polímeros sintetizados.....	48
Figura 12 -	Esquema representativo do mecanismo de síntese do IIP com complexo (Pb-PAN) para Pb^{2+}	48
Figura 13 -	Diagrama do sistema de injeção em fluxo para a pré-concentração de íons.....	56
Figura 14 -	Sistema de pré-concentração de Pb^{2+} utilizando o sistema de injeção em fluxo.....	56
Figura 15 -	Espectros de absorção molecular na região do infravermelho para os polímeros IIP, IIP não lavado, IIP sem PAN e NIP.....	61
Figura 16 -	Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura: IIP (A), IIP sem PAN (B), NIP (C). As imagens foram ampliadas em 30000 vezes.....	62
Figura 17 -	Curvas TG (a) e DTG (b) dos polímeros IIP, IIP sem PAN e NIP.....	64
Figura 18 -	Difração de raios-x dos polímeros IIP, IIP não lavado, IIP sem PAN e NIP.....	66
Figura 19 -	Avaliação do tempo de contato dos íons Pb^{2+} nos polímeros IIP, IIP sem PAN e NIP.....	67
Figura 20 -	Isoterma de adsorção para os polímeros IIP, IIP sem PAN e NIP.....	70

Figura 21 -	Parâmetros dos modelos (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Langmuir-Freundlich (um sítio) e (d) Langmuir-Freundlich (dois sítios) referente a adsorção de Pb^{2+} nos materiais IIP, IIP sem PAN e NIP	72
Figura 22 -	Diagrama de Pareto obtido a partir da matriz do planejamento fatorial	80
Figura 23 -	Superfície de resposta obtida a partir da matriz de Doehlert.....	82
Figura 24 -	Comportamento linear de concentrações de Pb^{2+} versus absorvância com e sem a etapa de pré-concentração.....	83
Figura 25 -	Faixa de trabalho avaliada com a etapa de pré-concentração para o IIP, IIP sem PAN e NIP.....	84
Figura 26 -	Curva analítica com a etapa de pré-concentração para o IIP.....	86

INDICE DE TABELAS

Tabela 1 -	Trabalhos publicados na literatura científica sobre a determinação de metais empregando procedimentos de extração em fase sólida.....	29
Tabela 2 -	Fatores e níveis usados no planejamento fatorial 2^{5-1}	57
Tabela 3 -	Dados de área superficial, volume de poros e tamanho de poros dos polímeros IIP, IIP não lavado, IIP sem PAN e NIP.....	63
Tabela 4 -	Parâmetros isotérmicos para adsorção de íons Pb^{2+} utilizando IIP, IIP sem PAN e NIP como adsorventes	74
Tabela 5 -	Parâmetros de seletividade para o IIP e NIP.....	76
Tabela 6 -	Parâmetros de seletividade para o IIP sem PAN e NIP.....	77
Tabela 7 -	Fatores, níveis de planejamento fatorial 2^{5-1} e suas respostas analíticas.....	78
Tabela 8 -	Matriz de Doehlert utilizada na otimização do pH e concentração de tampão.....	81
Tabela 9 -	Comparação do método proposto para a pré-concentração de Pb^{2+} com outros presentes na literatura utilizando a determinação por FAAS.....	87
Tabela 10 -	Avaliação do sinal para Pb^{2+} na presença de interferentes em diferentes proporções	88
Tabela 11 -	Aplicação em amostras de água de torneira, água de lago, água mineral, água do mar sintética e soro fisiológico.....	91
Tabela 12 -	Determinação de Pb^{2+} em amostra de chocolate em pó e <i>Ginkgo biloba</i> . em pó.....	91
Tabela 13 -	Determinação de Pb^{2+} em material certificado de referência.....	90

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN	2,2'-azobis-isobutironitrila
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AIBN	2-Azoisobisbutonitrila
BET	Brunauer, Emmett e Taller
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPE	Extração por ponto nuvem (do inglês, <i>Cloud Point Extraction</i>)
CV AAS	Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (do inglês, <i>Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry</i>)
EC	Eficiência de Consumo
EGDMA	Etileno glicol dimetacrilato
DRX	Difração de raios-X
DMSO	Dimetilsulfóxido
DLLM	Microextração líquido-líquido dispersiva (do inglês, <i>Dispersive Liquid-Liquid Microextraction</i>)
FA	Frequência Analítica
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (do inglês, <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
FAO	Organização para a Alimentação e Agricultura das Nações Unidas (do inglês, <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>)
FIA	Análise por Injeção em Fluxo (do inglês, <i>Flow Injection Analysis</i>)
FP	Fator de Pré-concentração
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (do inglês, <i>Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace</i>)
HF-LPME	Microextração em fase líquida – fibra oca (do inglês, <i>Hollow Fibre - Liquid Phase Microextraction</i>)
IC	Índice de Consumo
FT-IR	Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
K	Constante de seletividade

Kd	Constante de distribuição
k'	Constante de seletividade relativa
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
LPME	Microextração líquido-líquido (do inglês, <i>Liquid-Phase Microextraction</i>)
ELL	Extração líquido-líquido (do inglês, <i>Liquid-Liquid Extraction</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIP	Polímero com impressão molecular
IIP	Polímero impresso com íons
NIP	Polímero não impresso
PAN	1-(2-piridilazo)-2-naftol
RS-CPE	Extração por ponto nuvem de sinergia rápida (do inglês, <i>Rapidly Synergistic Cloud Point Extraction</i>)
SDME	Microextração em gota suspensa (do inglês, <i>Single-Drop Microextraction</i>)
SPE	Extração em Fase Sólida (do inglês, <i>Solid Phase Extraction</i>)
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
WHO	Organização Mundial da Saúde (do inglês, <i>World Health Organization</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	CHUMBO	21
2.2	MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO	24
2.2.1	Extração em fase sólida	26
2.3	POLÍMEROS QUIMICAMENTE IMPRESSOS.....	30
2.4	POLÍMEROS IONICAMENTE IMPRESSOS	32
2.4.1	Complexante auxiliar 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN).....	39
2.5	OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA	40
3	OBJETIVOS	43
3.1	OBJETIVO GERAL	43
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1	INSTRUMENTAÇÃO	44
4.2	REAGENTES E SOLUÇÕES	45
4.3	SÍNTESE DOS POLÍMEROS.....	46
4.3.1	Síntese dos polímeros (IIP, IIP sem PAN e NIP)	46
4.4	ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA.....	49
4.4.1	Cinética de Adsorção	49
4.4.1.1	<i>Modelos lineares de cinética de adsorção</i>	49
4.4.2	Isoterma de Adsorção	51
4.4.2.1	<i>Modelos não lineares de isoterma de adsorção</i>	52
4.4.3	Seletividade.....	53
4.4.1.3	<i>Avaliação da presença de impressão nos polímeros (IIP e IIP sem PAN)</i>	53
4.5	PROCEDIMENTO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO ON-LINE DE Pb ²⁺ ACOPLADO AO F AAS.....	55

4.6	OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO ON-LINE ACOPLADO AO F AAS.....	57
4.7	PREPARO DA AMOSTRA	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS IIP, IIP NÃO LAVADO, IIP SEM PAN E NIP.....	60
5.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho	60
5.1.2	Características morfológicas dos polímeros IIP, IIP sem PAN e NIP.....	61
5.1.3	Determinação de parâmetros texturais dos polímeros (IIP, IIP não lavado, IIP sem PAN e NIP).....	63
5.1.4	Análise termogravimétrica.....	63
5.1.5	Difração de raios-X.....	65
5.1.6	Cinética de adsorção	66
5.1.7	Isotermas de adsorção	69
5.1.8	Seletividade.....	75
5.2	APLICAÇÃO DOS POLÍMEROS (IIP, IIP sem PAN e NIP) COMO ADSORVENTES NA EXTRAÇÃO/PRÉ-CONCENTRAÇÃO ON-LINE DE Pb ²⁺ E DETERMINAÇÃO POR F AAS.....	77
5.2.1	Otimização do procedimento de pré-concentração on-line de Pb ²⁺ e determinação por F AAS	77
5.3	PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA DO SISTEMA	82
5.4	DETERMINAÇÃO DE Pb ²⁺ EM AMOSTRAS REAIS	89
6	CONCLUSÕES	93
7	REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

A poluição por íons metálicos potencialmente tóxicos tem se tornado um grande problema por várias décadas, especialmente desde que se percebeu que alguns íons metálicos podem causar problemas à saúde e tendem a se acumular nas cadeias alimentares (SOYLAK; UNSAL, 2012), como por exemplo, no caso do metal chumbo. O chumbo foi um dos primeiros metais a ser usado pelo homem e é considerado um metal muito presente no ambiente devido a sua ocorrência natural e a ampla utilização industrial (MAZOTO, 2011). No que se refere ao uso de escala industrial, sua emissão no ambiente está relacionada ao descarte indevido de baterias, a utilização indiscriminada de herbicidas, fungicidas e vários tipos de processos (RHUE et al., 1992; MCLAUGHLIN et al., 1996). O chumbo ou compostos que contenham o metal pode entrar em contato com o organismo por meio de ingestão de alimentos ou bebidas contaminadas, inalação de poeiras ou vapores contendo o metal suspenso e absorção na pele em caso de lesões (PEDRAZZOLI, 2004), podendo causar e gerar graves danos à saúde (KLASSEN, 1991). Diante do exposto, observa-se que a determinação de íons chumbo em amostras de interesse ambiental e alimentício é de suma importância, visando o monitoramento ambiental e controle de qualidade. Adicionalmente, cabe salientar que entidades governamentais nacionais e internacionais preconizam teores máximos de chumbo em amostras interesse ambiental e alimentício. Cita-se, por exemplo, o máximo admissível para chumbo em água potável de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ segundo a ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA) e WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION) (ANVISA, 2004; WHO, 2004), ao passo que, segundo o Comitê misto FAO/WHO (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION/WORLD HEALTH ORGANIZATION), para alimentos, a ingestão semanal tolerável é de $25,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ de alimento (FAO/WHO, 1987). O CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE) estabelece que o valor máximo de chumbo permitido para lançamentos de efluentes industriais é de $500,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (CONAMA, 2005).

Um grande problema é que os íons chumbo são encontrados em níveis traço em diferentes amostras, o que torna uma tarefa difícil a sua determinação com exatidão e precisão. Segundo Horwitz (1990), a definição para o termo traço se refere a quantidades de elementos encontrados nas amostras na faixa entre $0,01$ e $10,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (mg L^{-1}) e ultratraço para valores abaixo de $10,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$), desta maneira, foi adotado ao longo dessa dissertação de

mestrado, o termo baixa concentração para o nível ao qual se pretendia determinar, isto é, porções abaixo do nível traço.

Em função destes baixos níveis, torna-se necessário o constante aprimoramento e/ou desenvolvimentos de métodos analíticos para sua determinação nessas amostras e, embora a instrumentação analítica tenha alcançado grandes avanços em relação à detectabilidade nos últimos anos, o desenvolvimento e o aperfeiçoamento de métodos por meio de etapas de pré-concentração tem sido empregado com o propósito de aumentar a detectabilidade desses métodos e, conseqüentemente, possibilitando a análise de espécies químicas em diferentes amostras (AZEVEDO et al., 2003; SOYLAK et al., 2003). Neste contexto, existe uma série de técnicas analíticas destinadas à determinação de baixas concentrações de íons metálicos em diversas matrizes, tais como ICP-MS (Espectrometria de massas por plasma acoplado indutivamente), GF AAS (Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite) e F AAS (Espectrometria de absorção atômica em chama). Em especial, cita-se a espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (F AAS), a qual se destaca em relação a outras mencionadas devido à simplicidade operacional, baixo custo relativo (aquisição e manutenção) e por possuir boa seletividade (WELZ; SPERLING, 1999). No entanto, a F AAS possui uma limitação no que se refere à detectabilidade para metais em baixas concentrações, justificando, assim, o desenvolvimento de novos métodos visando o aumento da detectabilidade desta técnica por meio de etapas de pré-concentração.

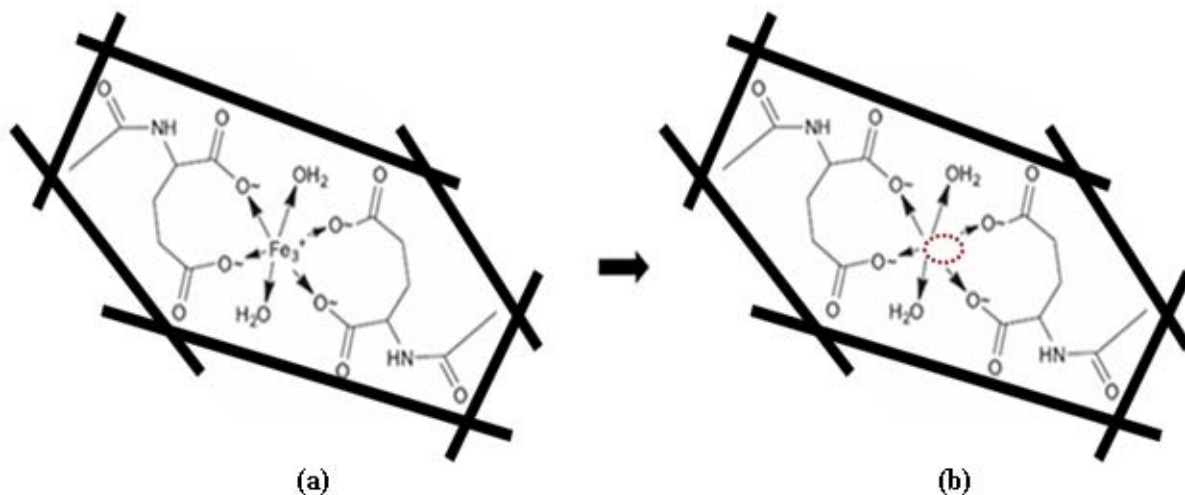
Dentre os métodos comumente utilizados na pré-concentração de íons metálicos cita-se, por exemplo, a extração no ponto nuvem (CPE, do inglês, *Cloud Point Extraction*), extração em fase sólida (SPE, do inglês, *Solid Phase Extraction*) e extração líquido-líquido (LLE, do inglês, *Liquid-Liquid Extraction*). Dentre eles, a SPE é bastante empregada, pois além de contribuir para um menor consumo de reagentes e solventes, se comparado à LLE (CAMEL, 2003), há um grande número de materiais adsorventes, tanto naturais (biosorventes), quanto sintéticos disponíveis comercialmente, o que permite conferir ao método ampla aplicabilidade para adsorção de íons metálicos ou moléculas. Entretanto, a escolha apropriada do adsorvente é um fator crucial para a obtenção do desempenho analítico esperado nos procedimentos de extração em fase sólida.

Diversos tipos de adsorventes são utilizados na extração em fase sólida para a pré-concentração de íons metálicos, tais como: adsorventes naturais, carvão ativado, resinas poliméricas quelantes, resinas de troca iônica e sílicas modificadas (SOYLAK; UNSAL, 2010). Contudo, esses materiais possuem reduzida seletividade e, dependendo da complexi-

dade da matriz, constituintes concomitantes podem ser extraídos juntamente com os íons de interesse. Neste contexto, os materiais quimicamente impressos têm sido estudados como estratégias analíticas que permitam obter materiais seletivos baseados no reconhecimento específico do analito. Esses materiais podem ser obtidos a partir da impressão química com moléculas (MIP – *molecularly imprinted polymers*) ou com íons (IIP - *ion imprinted polymers*) e, apresentam diversas vantagens para o uso em SPE incluindo o fácil preparo e o baixo custo para a obtenção da fase sólida, possibilidade de síntese em ambientes diversos, tais como presença de ácidos, bases e solventes, bem como estabilidade em altas temperaturas e pressões (HAUPT, 2000; DAÍ et al., 2000).

Os IIP são materiais sintéticos preparados por meio da tecnologia de impressão química, em que o conceito que assegura a impressão está pautado na interação entre os grupos funcionais do monômero e o íon molde (*template*) em um solvente adequado (BRAGA, 2012). A reação que ocorre para a formação do polímero é do tipo polimerização em cadeia e, que se inicia após a adição de um iniciador radicalar, espécie química capaz de liberar radicais livres (PEÇANHA, 2012) e um agente de ligação cruzada, responsável por tornar a matriz polimérica rígida estruturalmente e, por consequência, garantir que a cavidade seletiva formada pela interação do monômero funcional e o *template* seja preservada em forma e tamanho (DIAS et al., 2008). Após o processo síntese e, posterior remoção do *template*, o resultado é a formação de cavidades seletivas com sítios específicos de ligação no material (SPIVAK, 2005; BROWN; PULEO, 2008). A Figura 1 mostra uma representação esquemática da formação de um IIP.

Figura 1 - Representação da formação de um IIP. (a) Representação da formação de íon complexo entre o metal e o monômero (Fe^{3+} e monômero complexante auxiliar hidroxietil metacrilato) durante a reação de polimerização do IIP. (b) Formação da cavidade seletiva após a remoção do íon molde. (adaptado de MARESTONI et al., 2013).



Os IIP podem ser obtidos por meio de diferentes tipos de estratégias de síntese, bem como diferentes monômeros funcionais podem ser empregados no processo e, de acordo com a estratégia adotada, podem ser classificados em inorgânicos ou orgânicos. O processo de polimerização por precipitação, suspensão e em meio homogêneo, conhecido (*bulk* polimerização), são utilizados para o preparo de polímeros orgânicos, ao passo que a síntese baseada no processo sol-gel leva a formação dos polímeros inorgânicos (CHEN; XU; LI, 2011; TARLEY et al., 2011; PILAU et al, 2008). Os polímeros inorgânicos possuem maior estabilidade térmica e, em geral, maior área superficial em relação aos polímeros orgânicos. Porém, os polímeros orgânicos são quimicamente mais estáveis em meios acentuadamente ácidos e básicos em relação aos polímeros inorgânicos. Adicionalmente, por conta de existir comercialmente um maior número de monômeros orgânicos funcionais em relação aos precursores funcionais inorgânicos (organossilanos funcionais), a aplicabilidade dos IIP orgânicos tem sido maior (MARESTONI, 2013).

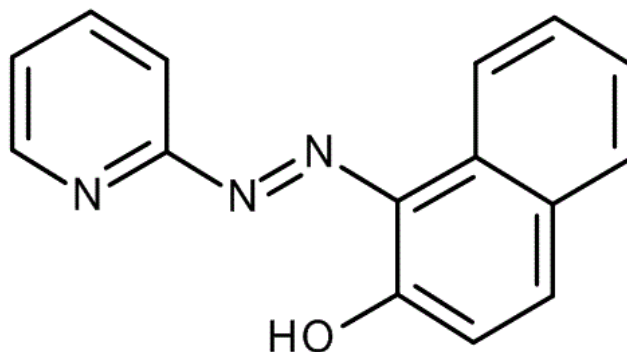
Ao longo dos anos, novas abordagens para síntese desses polímeros têm sido propostas a fim de melhorar o desempenho seletivo e adsortivo dos IIP orgânicos. Cita-se, por exemplo, o emprego de diferentes monômeros funcionais na síntese (CAI et al., 2013), impressão química hierárquica utilizando íon metálico como *template* e surfactante como agente direcionador de poros (OLIVEIRA et al., 2013) e emprego de agentes complexantes auxiliares (quelante) na síntese do IIP (BEHBAHANI et al., 2014). Esta última abordagem de síntese explora a formação prévia de um complexo metálico com um complexante auxiliar

(quelante) e o íon metálico, com posterior polimerização na presença de um monômero funcional e um agente de ligação cruzada. Assim, por meio da formação do complexo metálico, o metal sofrerá interação com o monômero funcional e o complexante auxiliar, o que pode conferir ao polímero maior afinidade ao *template* (DANIEL; GLADIS; RAO, 2003), atribuída a maior disponibilidade de sítios de interação promovida pelo monômero funcional e complexante auxiliar. Como exemplo desta estratégia de síntese, cita-se o trabalho realizado por Otero et al., (2009) que sintetizaram um polímero impresso para Ni^{2+} e Pb^{2+} utilizando 8-hidroxiquinolina como complexante auxiliar e utilizaram o material para pré-concentração em amostras de água do mar e determinação por ICP OES (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente). Khajeh e Sanchooli (2010) propuseram o preparo de um polímero impresso usando 1-(2-piridilazo)-2-naftol como complexante auxiliar para pré-concentração de Mn^{2+} em amostras de água. Singh e Mishra (2010) usaram o complexante auxiliar 4-(2-thiazolilazo)-resorcinol para o preparo de um polímero impresso como fase sólida para pré-concentração de Hg^{2+} e posterior determinação por CV AAS (Espectrometria de Absorção Atômica com Vapor Frio) em amostras de água do rio e de torneira.

Embora tenha sido reportada na literatura a síntese de IIP na presença de complexante auxiliar, não há informações acerca de estudos relativos aos parâmetros cinéticos e isothermas de adsorção desses materiais, bem como a avaliação do efeito sinérgico promovido pela impressão química e o complexante auxiliar visando a pré-concentração on-line de íons Pb^{2+} com posterior determinação por F AAS.

Mediante ao exposto e, considerando as vantagens dos polímeros impressos sintetizados na presença de complexantes auxiliares, nesta dissertação de Mestrado é proposta a síntese de um novo IIP para íons Pb^{2+} empregando ácido metacrílico como monômero funcional e 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) como complexante auxiliar, visando aumentar a capacidade adsortiva e seletiva frente os íons Pb^{2+} em um sistema de pré-concentração on-line acoplado com F AAS. A Figura 2 apresenta a fórmula estrutural do complexante auxiliar 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN). É importante mencionar que o complexante 1-(2-piridilazo)-2-naftol foi escolhido no presente trabalho por possuir átomos de nitrogênio em seu anel piridino e no grupo azo e, de acordo com a Teoria ácido-base de Pearson (RALPH, 1963), comporta-se como uma base capaz de doar elétrons e interagir fortemente com o Pb^{2+} , um ácido de Lewis, receptor de elétrons.

Figura 2 - Estrutura química do complexante auxiliar 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN).



O efeito sinérgico entre impressão química e complexante auxiliar foi avaliado por meio de estudos de seletividade frente à adsorção competitiva de Pb^{2+} na presença de potenciais interferentes e os resultados comparados com o polímero sintetizado na ausência de impressão química e complexante auxiliar (NIP, *non imprinted polymer*), bem como com o polímero impresso com Pb^{2+} mas sem o PAN (IIP sem PAN). Após a síntese e caracterização dos polímeros, o IIP foi empregado no desenvolvimento de um método de pré-concentração para determinação de Pb^{2+} em amostras de águas, chocolate em pó, erva medicinal (*Ginkgo biloba*) e soro fisiológico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CHUMBO

A presença de chumbo no ambiente é, de modo geral, um indicativo de contaminação ambiental. Sua existência no solo pode ser proveniente da rocha de origem ou, então, devido à poluição decorrente da ação humana. No entanto, a quantidade de chumbo utilizado na indústria cresceu nos últimos anos, o que favoreceu para o aumento da emissão desse metal (MORAES, 2009), principalmente da fundição de minérios e baterias industriais, podendo manter-se por longo tempo no ambiente. Muitas vezes, tais atividades industriais são praticadas em locais próximos a moradias e, como consequência, ocorre o aumento do nível de chumbo ambiental nos arredores causando efeitos prejudiciais a saúde, principalmente em crianças, devido a maior vulnerabilidade (GALVÃO; COREY, 1989). Segundo a Organização Mundial da Saúde (WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION), o chumbo é um dos metais tóxicos mais prejudiciais à saúde humana, com forte tendência acumulativa no organismo de animais através de exposição via cadeia alimentar (WHO, 1995; OIU; CHENG; SHENG, 2008; HAJDU et al., 2012). A contaminação por esse metal pode ocorrer por meio da ingestão de alimentos e água contaminada que, mesmo contendo baixa concentração de chumbo, pode interferir na saúde e causar intoxicações. A intoxicação é um indicativo da exposição crônica e, quando ocorrido, pode causar graves danos para os rins, fígado, cérebro, sistema nervoso e reprodutivo (GOEL et al., 2005; GOYER; CHISOLON, 1972).

O chumbo pode ser removido da atmosfera, na qual é encontrado em forma de partículas e, transferido para superfícies e compartimentos ambientais por deposição seca ou úmida. A maior quantidade de chumbo, cerca de 40 a 70%, ocorre por deposição úmida, ou seja, o metal particulado é retirado da atmosfera através da chuva, sendo essa a forma mais significativa que a deposição seca. Tal fato depende de fatores como a posição geográfica do local, grau de emissão do metal no ambiente e índice de ocorrência de chuvas (WHO, 1995; PAOLIELLO; CHASIN, 2001; ATSDR, 2007). Após o processo de deposição úmida, a maior quantidade de chumbo que vai para o ambiente é retido no solo (EVANS, 1989), no qual é influenciado por processos do tipo: adsorção, troca iônica e precipitação. Além do mais, o chumbo forma complexos com a matéria orgânica e em sistemas aquáticos contaminados apenas uma pequena porção de chumbo está dissolvida, uma vez que, a maior fração do metal pode estar ligada a sedimentos (WHO 1995; PAOLIELLO; CHASIN, 2001) e, por conse-

quência, a quantidade de chumbo lixiviada para o lençol freático é de baixa concentração (SMITH et al., 1995).

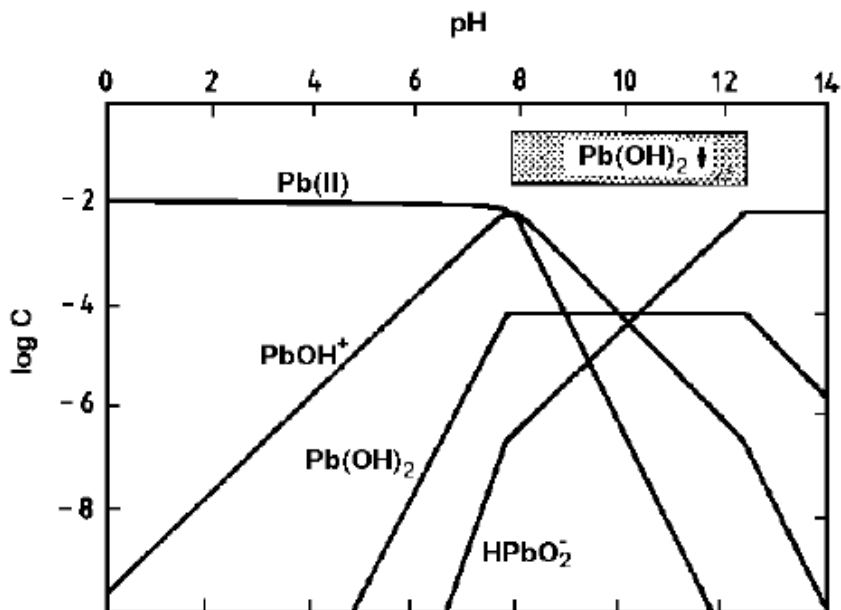
De acordo com a Agência de Proteção Ambiental (EPA), o chumbo é considerado um cancerígeno no grupo B2 (EPA, 2003), com base em históricos da doença em humanos e testes realizados em animais. A FAO/WHO (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE/ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA) estabelece que a ingestão semanal de chumbo considerada como aceitável é de $25,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ (FAO/WHO, 1987), enquanto que para água potável o limite máximo permitido de chumbo é de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$, recomendada pela WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION) (WHO, 1996). Segunda a Resolução RDC de nº 42 da ANVISA (ANVISA, 2013), a quantidade máxima do metal em produtos do tipo chocolates a base de cacau são de $200,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ com teor abaixo de 40% de cacau e, produtos com mais de 40% de cacau, o limite é de $400,0 \mu\text{g kg}^{-1}$. Ainda, esta mesma resolução, estabelece o limite para chumbo em chá, erva mate, e outros vegetais para infusão o valor de referência de $600,0 \mu\text{g kg}^{-1}$.

No Brasil, os valores máximos permissíveis para lançamento de chumbo em corpos de água para o descarte de efluentes industriais é $500,0 \mu\text{g L}^{-1}$, $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas doces e $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas classificadas como salobras e salinas (CONAMA, 2005).

O pH do sistema pode afetar a espécie química dos íons metálicos presentes em solução, uma vez que altera diretamente a quantidade de cargas negativas e positivas e, conseqüentemente pode influenciar na adsorção desses íons no material adsorvente. Com base no diagrama mostrado na Figura 3, observa-se a distribuição das espécies de chumbo em função do pH.

O cátion Pb^{2+} é encontrado livremente em pH abaixo de 6, logo, nesse meio, os íons Pb^{2+} e H^+ irão competir pelos sítios de ligação presentes no material adsorvente. Já com uma diminuição da acidez do meio, o Pb^{2+} será hidrolisado parcialmente, formando espécies tais como $\text{Pb}(\text{OH})^+$ e $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Em valores de pH acima de 7, ocorre a precipitação de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ e em pH acima de 12, o hidróxido formado se dissolve dando origem a espécie de ânion HPbO_2^- (MARTÍ et al., 1998).

Figura 3 - Diagrama de distribuição da espécie de Pb^{2+} em função do pH.



Fonte: MARTÍ et al., 1998.

Em função da magnitude toxicológica dos íons Pb^{2+} , torna-se necessário o monitoramento de teores de chumbo em diferentes amostras, tais como amostras de interesse ambiental e alimentício, e motiva a pesquisa para o desenvolvimento e aprimoramento de métodos suficientemente sensíveis e seletivos.

2.2 MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

Os métodos analíticos que envolvem etapas de pré-concentração antes da determinação de íons metálicos potencialmente tóxicos em baixas concentrações têm se tornado cada vez mais empregados em amostras de interesse ambiental, alimentício e biológico, uma vez que existe a necessidade do constante monitoramento de acordo com os órgãos legisladores (CORAZZA, 2014). Os métodos de pré-concentração tem a função de extrair os analitos da matriz e eliminar possíveis interferentes. Dentre os métodos amplamente utilizados na extração/pré-concentração de metais em baixa concentração em matrizes complexas incluem a extração por precipitação e coprecipitação, extração no ponto nuvem extração líquido-líquido, extração em fase sólida.

O método de extração por precipitação envolve a formação de compostos insolúveis contendo o analito por meio da adição de reagentes tais como NaOH e NH₃, seguindo o processo por dissolução ácida do precipitado formado (FERREIRA et al., 2007). Embora este método seja amplamente empregado em amostras contendo diferentes espécies metálicas, o mesmo mostra-se ineficaz quando a concentração dos íons metálicos é baixa (BILAL et al., 2013; BHATLURI et al., 2015). Na modalidade de pré-concentração por coprecipitação utiliza-se compostos orgânicos ou inorgânicos os quais são responsáveis por formar o precipitado (CORAZZA, 2014) e, por meio de um processo de adsorção, o analito é retido no precipitado e isolado da matriz, de forma que a extração e pré-concentração são realizados de forma simultânea.

O método de extração líquido-líquido se baseia no princípio de partição do analito contido em meio aquoso para a fase orgânica, por meio do uso de um solvente orgânico imiscível em água. Dessa forma, a eficiência do processo de extração depende da afinidade do analito pelo solvente extrator, da proporção entre as fases e do número de extrações. O uso da LLE encontra-se em muitas aplicações na determinação de elementos presentes em baixas concentrações em matrizes complexas como amostras biológicas e ambientais. Apesar de ser uma técnica muito antiga e ainda empregada nos dias atuais, a extração líquido-líquido constitui em um processo moroso, de baixa seletividade, fator de pré-concentração limitado, é de difícil automação e requer um elevado consumo de reagentes tóxicos e compostos orgânicos, o que a torna onerosa financeiramente, além de apresentar baixa repetibilidade/reprodutibilidade em função das várias etapas de análise. Entretanto, maior atenção tem sido dada a busca por novos métodos analíticos que sejam mais eficientes, rápidos, de baixo

custo e com menor consumo de reagentes e solventes orgânicos, de forma que forneçam dados mais precisos e exatos e com razoáveis limites de detecção. Desta maneira, Rezaee e colaboradores (2006) desenvolveram a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLM, do inglês, *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*) para a extração de analitos orgânicos e inorgânicos em soluções aquosas. O princípio desse método se baseia na injeção de uma mistura contendo o solvente extrator e o dispersor com alta miscibilidade nas fases orgânicas e aquosas, a qual contém o analito de interesse, tornando a solução turva. No momento da injeção do solvente, ocorre a formação de gotículas muito finas do solvente extrator dispersas por toda fase aquosa, promovendo uma rápida extração do analito a partir dessa fase. A dispersão formada na solução é removida por centrifugação, e então o solvente extrator contendo o analito forma a fase sedimentada, que é então extraído com o auxílio de uma microseringa e levado para análise. Este método apresenta como vantagens, simplicidade de operação, baixo custo, relativa rapidez de extração e alto fator de enriquecimento (FARAJZADEH; NOURI, 2013). Além da DLLME, outro método como a microextração líquido-líquido (LPME, do inglês, *Liquid-Phase Microextraction*), pode ser utilizado como técnica baseadas em miniaturização da LLE, na qual microlitros de solvente extrator são utilizadas aumentando o fator de enriquecimento. Na LPME ou também conhecido com SDME (SDME, do inglês, *Single-Drop Microextraction*), envolve o uso de microseringa com uma microgota de um solvente orgânico suspenso na ponta da agulha que então é mergulhada em uma solução aquosa contendo o analito. Os analitos presentes na amostra são extraídos para a microgota que, de imediato é aspirada para dentro da seringa e então o extrato é analisado (JEANNOT; CANTWELL, 1996). Apesar de ser de fácil operação, rápida, barata e utilizar baixos volumes de solventes, a técnica de SDME apresenta problemas como instabilidade da gota e falta de seletividade. (CORTADA et al., 2009). Esses problemas contribuíram para o desenvolvimento da técnica de microextração em fase líquida utilizando uma fibra oca, processo conhecido como HF-LPME (*Hollow Fibre - Liquid Phase Microextraction*) ou simplesmente de LPME, introduzida em 1999 por Stig Pedersen-Bjergaard e Knut Einar Rasmussen (PEDERSEN-BJERGAARD; RASMUSSEN, 1999). A separação consiste basicamente na extração do analito de uma amostra aquosa por meio de um solvente orgânico imiscível em água imobilizado nos poros de uma fibra oca, de polipropileno, suportado em uma microseringa (PSILLAKIS; KALOGERAKIS, 2003). Esse método apresenta como a viabilidade de sua utilização em amostras de matrizes complexas, uma vez que a fibra oca fornece proteção da fase de extração, aliado ao pequeno tamanho dos poros que permitem a

microfiltração da amostra. No entanto, tem como principal desvantagem possível contaminação da fibra oca no momento da introdução da agulha na microseringa (PENA-PEREIRA; LAVILLA; BENDICHO, 2009).

A modalidade de extração no ponto nuvem consiste, usualmente, na pré-concentração de íons metálicos a partir da formação de um complexo insolúvel ou moderadamente solúvel em água por meio da adição de um agente complexante. Uma vez formado o complexo metálico, este é extraído do meio aquoso por meio da adição de um agente tensoativo acima da concentração micelar crítica (CMA). Com o aumento de temperatura ou emprego de sais (efeito *sauting out*), a solubilidade das micelas é diminuída formando o chamado ponto nuvem devido à turvação da solução. Com emprego de centrifugação há separação das fases, onde a fase rica a qual contém as micelas e o complexo metálico confinado em seu interior é utilizada para determinação do íon metálico. Em seguida, a fase rica em surfactante é diluída usualmente com uma solução de etanol e um ácido mineral diluído, extrai o analito, o qual é posteriormente determinado. A extração em ponto nuvem caracteriza-se como uma técnica de extração simples, de baixo custo, altamente eficiente, e de menor toxicidade para o meio ambiente quando comparado às extrações que utilizam solventes orgânicos (NEKOU EI et al., 2016). Embora a CPE possua tais vantagens para a remoção de poluentes, a mesma apresenta como desvantagens a sequência de etapas empregadas no processo de extração, contribuindo para a contaminação de amostra e elevar o tempo de análise, bem como a reduzida repetibilidade. Recentemente, outra modalidade de extração no ponto nuvem foi introduzida por Wen e colaboradores (WEN et al., 2011; WEN et al., 2012), a extração no ponto nuvem de sinergia rápida (RS-CPE). Nessa modalidade, se faz uso do reagente octanol (WEN et al., 2011; WEN et al., 2012) e 3,5-diclorofenol (OHASHI et al., 2004) para diminuir a temperatura necessária para a formação da turvação no ponto nuvem (CPE) convencional. Desta forma, no método de extração no ponto nuvem de sinergia rápida, o ponto de turvação pode ser atingido em temperatura ambiente (cerca de 20 °C), sem aquecimento e a utilização de sais (RAHNAMA; ERAM; JAMALI, 2014).

2.2.1 Extração em fase sólida

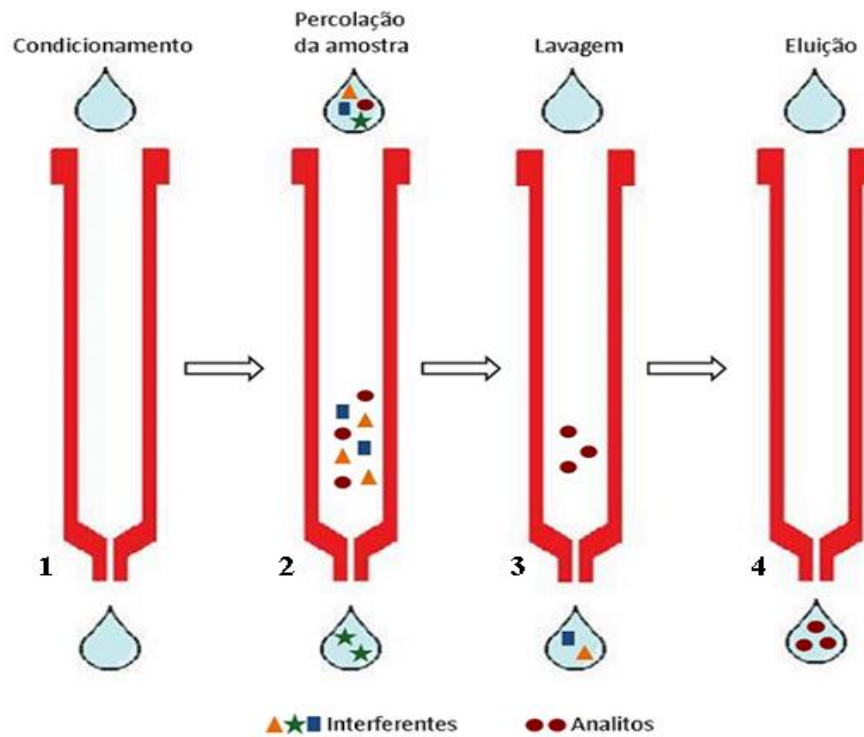
Atualmente, os métodos baseados em extração/pré-concentração em fase sólida (SPE) mostram-se majoritários devidos a inúmeras vantagens oferecidas, como a simplicidade

de, alcance de elevados fatores de pré-concentração, baixo custo atribuído ao baixo consumo de reagentes, fácil regeneração da fase sólida e ao grande número de adsorventes naturais e sintéticos comercialmente disponíveis e, ainda, há a possibilidade de combinar com sistemas on-line ou off-line (LANÇAS, 2004; KASSEM; AMIM, 2013) com várias técnicas de detecção. O procedimento de SPE constitui na separação sólido-líquido e consiste na retenção de espécies metálicas contidos em uma solução em um adsorvente que possui afinidade pelo analito, de modo que o mesmo pode estar contido em um disco, cartucho ou minicoluna. As minicolunas podem ser construídas em vidro, tubos de polietileno, acrílico ou até aço inox e o formato dependem do tipo de aplicação (CAMEL, 2003). Ainda, a extração pode ser realizada em batelada, na qual o material adsorvente é misturado à amostra contendo o analito de forma que o analito fique concentrado na matriz adsorvente, separado dos interferentes e contaminantes contidos na amostra. Após a etapa de agitação em batelada a separação da fase sólida e líquida é realizada por filtração ou centrifugação (CAMEL, 2003; RAO; KALA; DANIEL, 2006; LATORRE et al., 2012; KHAZAELI et al., 2013).

Em se tratando da aplicação de SPE para íons metálicos, o mecanismo de retenção pode ocorrer por meio de interações eletrostáticas, quando o íon metálico interage com grupos funcionais do adsorvente. Por outro lado, quando o íon metálico é previamente complexado em meio aquoso levando a formação de complexo metálico usualmente apolar, os mecanismos de retenção podem ocorrer por dipolo-dipolo e dipolo induzido, por meio da interação com adsorventes de caráter apolar.

A Figura 4 mostra um exemplo típico de um cartucho de extração em fase sólida e as principais etapas do processo de extração. Cabe salientar que o processo de lavagem pode ou não ser incluído no processo de extração em fase sólida e depende exclusivamente da técnica de detecção. Assim, em se tratando de técnicas espectroanalíticas atômicas, tais como F AAS e ICP OES, a etapa de lavagem pode ser usualmente omitida.

Figura 4 - Principais etapas envolvidas na extração em fase sólida (SPE). 1. Condicionamento do adsorvente; 2. Adição da amostra; 3. Remoção dos interferentes; 4. Dessorção dos analitos



A escolha de um adsorvente consiste como etapa fundamental para a obtenção de um desempenho analítico adequado em procedimentos de extração em fase sólida. Muitos materiais são usados como fase sólida na pré-concentração de metais traços, alguns podem ser citados, tais como: sílica, celulose, resinas poliméricas, espuma de poliuretano, Amberlite XAD-2 e adsorventes naturais (CAMEL, 2003).

A Tabela 1 apresenta alguns trabalhos publicados na literatura baseados em pré-concentração em fase sólida de íons metálicos.

Tabela 1 - Trabalhos publicados na literatura científica sobre a determinação de metais empregando procedimentos de extração em fase sólida.

Analito	Adsorvente	Fator de pré-concentração	Técnica	Referência
Cu, Co, Ni, Cd	Nanotubos de carbono	12	F AAS	STAFIEJ; PYRZYNSKA, 2007.
Cu	Espuma de Poliuretano	10	F AAS	SORIANO; CASSELLA, 2013
Co, Cr, Ni, Cd, Mn, Zn, Cu e Pb	Resina quelante	2,2 – 6,8	ICP-MS	TRUJILLO et al., 2012.
Cd	Sílica mesoporo-rosa	100	F AAS	OMIDI et al., 2015.
Pb, Cu, Ni, Co e Zn	Amberlite XAD-4	50	F AAS	KHAZAELI et al., 2013.
Cu	Sílica impressa	31,1	Espectrofotometria UV/Vis	ÁVILA et al., 2010.
Cd	IIP	38,4	F AAS	SEGATELLI et al., 2010.
Ni	IIP	11	GF AAS	NACANO et al., 2010.
Pb	C ₁₈	100	F AAS	DAVARANI et al., 2011.
Cr	Carvão ativado	50	F AAS	DURAN et al., 2011.
Pb, Cd e Cr	Grafeno-sílica	11-18,8	ET AAS	GHAZAGHI et al., 2016.
Cu	Amberlite XAD-16	50	F AAS	SAÇMACI et al., 2014.
Ni	Grafeno	96,5	F AAS	EBRAHIMI, 2015.

IIP = polímero impresso ionicamente; XAD-4/16 = resinas poliméricas; C₁₈ = Sílica; Chelex 100 = resina comercial; ICP-MS = espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente; F AAS = espectrometria de absorção atômica em chama; GF AAS = espectrometria de absorção atômica com forno de grafite; ET AAS = espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica.

Apesar do número de adsorventes empregados no desenvolvimento de métodos de pré-concentração, estudos têm sido realizados com o intuito de obter novos materiais com propriedades superiores em processos adsortivos àqueles existentes, tais como: alta capacidade adsortiva, elevada resistência química, elevada seletividade, fácil síntese e baixo custo na obtenção da fase sólida. Nesse sentido, polímeros quimicamente impressos tem sido empre-

gado como uma estratégia em química analítica, pois neste caso empregam-se íons como molde na impressão química, conferindo reconhecimento ao analito e, como consequência, maior seletividade ao metal.

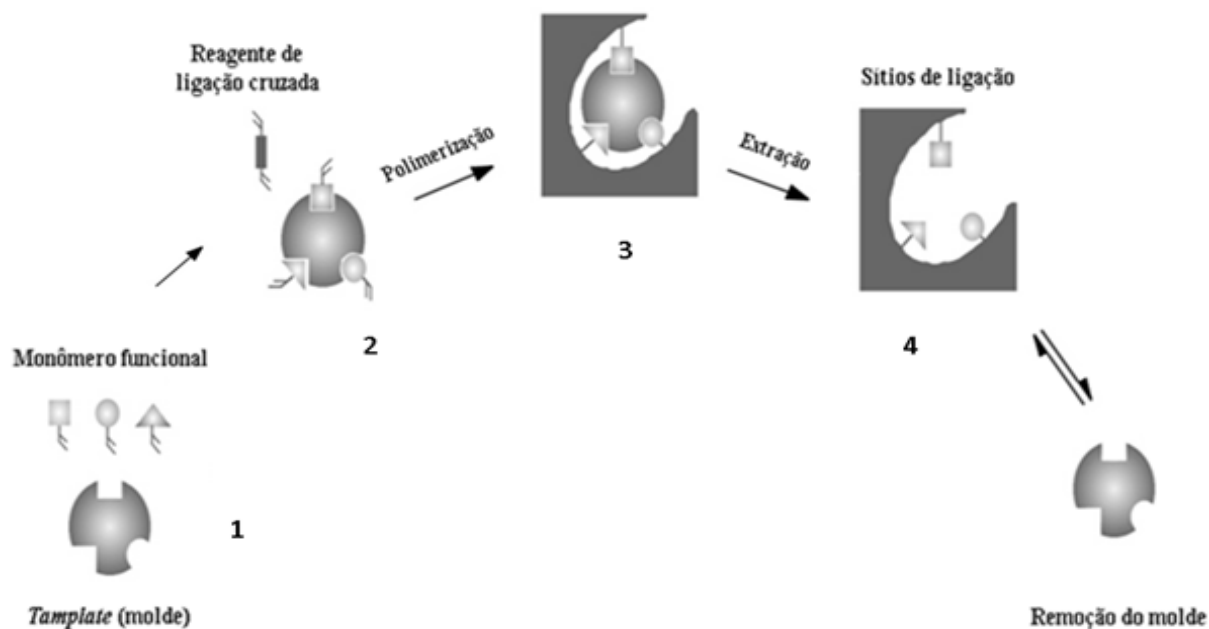
2.3 POLÍMEROS QUIMICAMENTE IMPRESSOS

Polímeros impressos são obtidos a partir da tecnologia de impressão química capaz de produzir sítios específicos de reconhecimento no material, moldados a partir da espécie de interesse (conhecida como molécula chave, molécula alvo, molécula impressa, íon molde, analito ou *template*). O uso de materiais quimicamente impressos para a pré-concentração e/ou processos de *clean-up* de diferentes tipos de amostras tem sido aplicado como uma técnica promissora (WU et al., 2007; WANG et al., 2009; ATTA; HAMED; ABDEL-MAGEED, 2010; JIANG et al., 2011), principalmente no desenvolvimento de métodos analíticos. Os polímeros podem ser quimicamente impressos com íons ou moléculas e são conhecidos, respectivamente como polímeros ionicamente impressos (IIP, *Ionic Imprinted Polymer*) e polímeros molecularmente impressos (MIP, *Molecularly Imprinted Polymer*). A técnica de preparo de um MIP e um IIP é muito semelhante, no entanto, enquanto nos MIP as moléculas interagem com os monômeros funcionais por meio de diferentes forças intermoleculares, nos IIP, os íons formam complexos metálicos com os monômeros funcionais ou com agentes complexantes não polimerizáveis adicionados à síntese (RAO; KALA; DANIEL, 2006).

Para o procedimento de síntese dos MIP e IIP deve-se adotar monômeros funcionais que contenham grupos funcionais capazes de interagir com o analito escolhido (LINA et al., 2009; WU et al., 2009; HAN; JIA; LIANG, 2010; CHEN et al., 2011). A interação estabelecida entre o analito e o monômero funcional determina o tipo de ligação, que pode ser covalente ou não covalente, ligação de hidrogênio, interação dipolo-dipolo ou interação iônica. Após a interação *template*-monômero funcional, a etapa posterior do procedimento de síntese consiste em adicionar ao meio reacional um agente de ligação cruzada capaz de conferir estabilidade estrutural a rede polimérica e preservar a formação de cavidades seletivas provenientes da interação *template*-monômero funcional. O início da polimerização se dá através da adição de um iniciador radicalar na ausência de oxigênio, geralmente realizada com fluxo de gás inerte (N₂ ou Ar) que, em seguida é induzida por temperatura ou

radiação (UV) (BRAGA, 2012). Na etapa seguinte, ocorre o processo de extração do *template*, realizada por meio de um solvente adequado, formando cavidades complementares ao molde, em tamanho, forma e presença de grupos funcionais livres para a religação do analito. Dessa maneira, o material sintetizado adquire afinidade ao analito escolhido, tornando-o mais seletivo, de forma que, diminui as chances de concorrência com outros diferentes tipos de íons. Por esse motivo, os polímeros quimicamente impressos tem atraído considerável atenção na área de Química Analítica (YE et al., 2011), principalmente na última década, uma vez que a obtenção do material é de baixo custo, é possível estocá-lo e reutilizá-lo por um longo período de tempo sem que ocorra perda de estabilidade química, física e seletividade. A Figura 5 apresenta um esquema representativo da síntese um polímero quimicamente impresso.

Figura 5 - Esquema de síntese dos polímeros quimicamente impressos. (Adaptado de HAUPT, 2001). 1) monômeros funcionais e *template*, 2) ligação entre o reagente de ligação cruzada, monômeros funcionais e *template* (molde) 3) polimerização 4) Extração do *template* (molde).



2.4 POLÍMEROS IONICAMENTE IMPRESSOS

O emprego de IIP para o monitoramento e análise de metais em nível traço figura-se como um grande avanço na pré-concentração e separação na área de Química Analítica (MARESTONI et al., 2013). Os polímeros impressos com íons foram introduzidos por Nishide e colaboradores (1976) através do procedimento de reticulação da poli (4-vinilpiridina) com 1,4-dibromobutano, na presença de um íon como Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} e Cd^{2+} . O procedimento para a obtenção de um IIP pode ser dividido em três principais etapas. A primeira é a formação de um complexo metálico entre o monômero funcional e o íon molde, a segunda etapa é polimerização que se inicia ao redor do complexo metálico por meio da presença de um agente de ligação cruzada e, a terceira etapa, é a remoção do metal ligado na matriz polimérica através de um procedimento de extração. Dessa forma, o mecanismo de retenção envolve o reconhecimento do analito nas cavidades formadas pelo íon (molde) na rede polimérica, conferindo o efeito de impressão no material. Assim sendo, o efeito de impressão iônica alcançado durante a etapa de síntese é o fator que garante seletividade ao material polimérico (WANG et al., 2009).

A proporção molar entre o íon molde e o monômero funcional, quantidade de reagente de ligação cruzada, iniciador radicalar e tipo e quantidade de solvente estão associados à seletividade, uma vez que as características e propriedades do material obtido dependem exclusivamente do processo de síntese e das variáveis envolvidas (BRAGA, 2012; LOPES et al., 2012). O monômero funcional é normalmente utilizado em excesso em relação ao número de mol do íon (molde), geralmente na proporção molar de 4:1 (mol/mol), é o responsável pelas interações que sofre com o íon, pois deve formar um complexo estável com a espécie a ser impressa; logo, a escolha do monômero funcional é de grande importância para a síntese de um IIP. Tal importância se deve ao fato de que o monômero funcional determina a força das ligações no polímero bem como a fidelidade no reconhecimento do analito, o número e tipo de sítios de interação (RAO; KALA; DANIEL, 2006) e, para tanto, a escolha do monômero funcional é definida em razão da natureza do íon. Diante disso, segundo a Teoria de Pearson, os cátions inorgânicos são divididos em três grupos: Cátions “duros”: são formados pelos metais alcalinos e alcalinos terrosos os quais interagem com monômeros duros por meio de ligações predominantemente iônicas. Cátions intermediários (cátions de fronteira): tais como: Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} e Mn^{2+} que possuem afinidade tanto para monômeros duros como para monômeros moles. Os cátions moles: são os que tendem a formar ligação

covalente com os monômeros, como por exemplo, cátions como Hg^{2+} e Cd^{2+} possuem forte afinidade a monômeros intermediários e moles. Alguns dos monômeros funcionais comumente usados na síntese de polímeros impressos podem ser citados em alguns trabalhos, como 4-vinilpiridina para o Hg^{2+} (ALIZADEH; GANJALI; ZARE, 2011; GANJALI et al., 2011) e Cu^{2+} (NARAYANASWAMY, 2010), 1-vinilimidazole para Cd^{2+} (SEGATELLI et al., 2010), acrilamida para o Cu^{2+} (BAGHEL et al., 2007), ácido acrílico para o Fe^{2+} (SINGH; MISHRA, 2010) e ácido metacrílico para Hg^{2+} (DAKOVA et al., 2009).

O solvente porogênico tem a função de dissolver todos os reagentes da síntese, porém, não deve afetar a interação *template*-monômero, o que pode, sobretudo, interferir na formação de sítios seletivos (TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005; YAN; ROW, 2006), além disso, é o responsável pela formação de poros durante a polimerização. Portanto, o solvente pode influenciar nas propriedades texturais e morfológicas dos polímeros. Usualmente, deve-se escolher solventes pouco polares e com baixa constante dielétrica para não interferir na formação de sítios seletivos, bem como para evitar fortes interações intermoleculares com as cadeias poliméricas e, como consequência, promovendo a formação de poros na rede polimérica.

Em uma reação de polimerização, o reagente de ligação cruzada efetua reações radiculares entre si e com os monômeros funcionais para a formação do arranjo polimérico. O reagente de ligação cruzada garante rigidez na matriz polimérica, controle da morfologia e estabilidade dos sítios de ligação impressos, que por sua vez, é alcançada pela adição de quantidades elevadas do reagente em relação ao monômero funcional, comumente utilizados na proporção de 4:1 (mol/mol) (RAMSTRÖM; ANDERSSON; MOSBACH, 1993). Na síntese de polímeros, o etileno glicol dimetacrilato (EGDMA) tem sido o reagente de ligação cruzada mais utilizado, pois promove a formação de polímeros com alta estabilidade térmica e mecânica, além de desempenhar várias funções morfológicas na rede polimérica e fortalecer as ligações entre o íon molde e o monômero funcional assegurando a impressão iônica no material (YUNGERMAN; SREBNIK, 2006). O reagente de ligação cruzada juntamente com o solvente porogênico são os responsáveis por formar uma estrutura porosa nos IIP, garantindo rigidez nos sítios de ligação formados (BEAUVAIS; ALEXANDRATOS, 1998).

O iniciador radicalar também desempenha uma importante função em reações de polimerização, pois é o responsável por gerar radicais livres durante todas as etapas da síntese. Isso acontece por que o iniciador radicalar sofre uma quebra em sua estrutura por termólise ou fotólise, gerando então o primeiro radical livre, a partir disso, dá-se início a polimerização

entre todas as moléculas, promovendo a ligação entre as cadeias formando uma rede polimérica (SELLERGREEN, 2001). A escolha destes agentes não depende somente da interação íon molde-monômero funcional, mas também do tipo de síntese empregada. O iniciador radicalar 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN) é o mais empregado na síntese dos polímeros impressos.

Conforme mencionado, o desempenho do IIP está relacionado com a estratégia de síntese do material e as condições reacionais, uma vez que esses fatores definem o tipo de polímero obtido. Dentre as estratégias comumente utilizadas para a obtenção dos IIP, estão: polimerização em *bulk*, precipitação, suspensão e o processo sol-gel.

O processo sol-gel é comumente utilizado para a obtenção dos IIP inorgânicos, com o emprego de tetraetoxisilano (TEOS) como precursor funcional e um organossilano funcional dotado de grupos funcionais capazes de interagir com o íon molde, gerando a impressão iônica. No decorrer do processo de polimerização por sol-gel, uma solução ou um sol passa por uma transição chamada sol-gel, por meio de ligações químicas entre as partículas ou as moléculas, o que resulta na formação de uma rede sólida (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995). O material obtido possui estabilidade térmica e resistência mecânica, mas baixa estabilidade química em meio excessivamente ácido e básico em comparação aos polímeros orgânicos (DAÍ, 2001; TARLEY et al., 2012).

Os IIP inorgânicos podem ser sintetizados na presença de catalisadores ácidos ou básicos, de forma que, na catálise básica ocorre a formação de estruturas mesoporosas, em contrapartida, na catálise ácida, há a formação de partículas com tamanhos inferiores, promovendo a uma menor agregação das partículas e, conseqüentemente, maior área superficial (KHAN et al., 2007), tornando-a a estratégia mais utilizada para a síntese de polímeros inorgânicos. Após o procedimento de síntese, ocorre a remoção do íon molde que, em alguns casos, nesses materiais, pode acontecer de forma incompleta, ocasionando o baixo desempenho e a eficiência analítica do IIP (SADEGHI; MOFRAD, 2007).

O método de polimerização em *bulk* é utilizado convencionalmente para o preparo de polímeros orgânicos, em que todos os reagentes (monômero, íon molde, reagente de ligação cruzada, iniciador radicalar e solvente) são misturados em um frasco reacional e, por meio de reações radiculares ocorre a polimerização, na qual é induzida através de aquecimento e/ou radiação na ausência de oxigênio sob o fluxo de N₂ ou Ar. O polímero obtido é então moído e peneirado. O processo de moagem resulta partículas não uniformes, em que, os sítios de ligação estão distribuídos de forma heterogênea em uma matriz polimérica rígida (TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005). Além disto, a moagem pode acarretar na destruição de

sítios seletivos, o que pode resultar na diminuição da capacidade adsortiva e, conseqüentemente, a seletividade do polímero.

Algumas estratégias de síntese, tais como a polimerização por precipitação e suspensão permite contornar problema, pois levam a formação de partículas com tamanhos uniformes.

A polimerização por precipitação é semelhante ao método em *bulk*, exceto pela quantidade de solvente porogênico usado no procedimento que é, cerca de cinco vezes maior, obtendo-se como produto final o polímero em forma de pó.

Na polimerização por suspensão todos os componentes da síntese (monômero, analito, reagente de ligação cruzada e iniciador radicalar, em um solvente orgânico apolar) são colocados em um frasco reacional (NÓBILE, 2014). Então, a mistura reacional é dispersa em uma fase polar imiscível, geralmente aquosa, por exemplo, o poli(álcool vinílico) (PVA) dissolvido em água, em seguida, forma-se uma emulsão que é estabilizada pela adição de um tensoativo. A emulsão é então aquecida sob agitação para que ocorra a polimerização, a qual se dá no interior das micelas, originando partículas uniformes do polímero (LAI et al., 2002). Desta forma, a reação de polimerização ocorre dentro de microgotas do solvente orgânico apolar dispersa no meio aquoso.

Os polímeros impressos orgânicos são os mais aplicados em sistemas de pré-concentração como fase sólida, isso se deve ao fato do material poder ser sintetizado com simplicidade, uma vez que, pode ser preparado a partir de diferentes estratégias de síntese (MARESTONI et al., 2013), como citado anteriormente.

Recentemente, Yilmaz e colaboradores (2013) desenvolveram um método para extração seletiva de íons Cu^{2+} para IIP com posterior determinação por espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) em diferentes tipos de águas. O polímero foi sintetizado com 5-metil-2-etil metacrilamida (MTMAAm) como monômero funcional e etileno glicol dimetacrilato (EGDMA) como reagente de ligação cruzada. A seletividade do método foi atestada após extração de Cu^{2+} na presença de Zn^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} . Roushani e colaboradores, (2015) propuseram o preparo de um polímero ionicamente impresso para Zn^{2+} usando metacrilato de metila (MMA) como monômero funcional e etileno glicol dimetacrilato (EDGMA) como reagente de ligação cruzada na presença de N-N-fenileno-bis(salicilenoiminato) como complexo ternário, por meio da estratégia de polimerização por precipitação. Posteriormente, o IIP obtido foi utilizado para extração em fase sólida de Zn^{2+}

em amostras de águas e alimentos e determinação espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS).

Os estudos sobre IIP têm aumentado consideravelmente ao longo da última década (MAFU et al., 2013), com diversas aplicações, especialmente na ciência de separação, como por exemplo, na extração em fase sólida.

A Figura 6 representa o número de publicações ao longo dos últimos 10 anos envolvendo polímeros ionicamente impressos utilizados em extração em fase sólida.

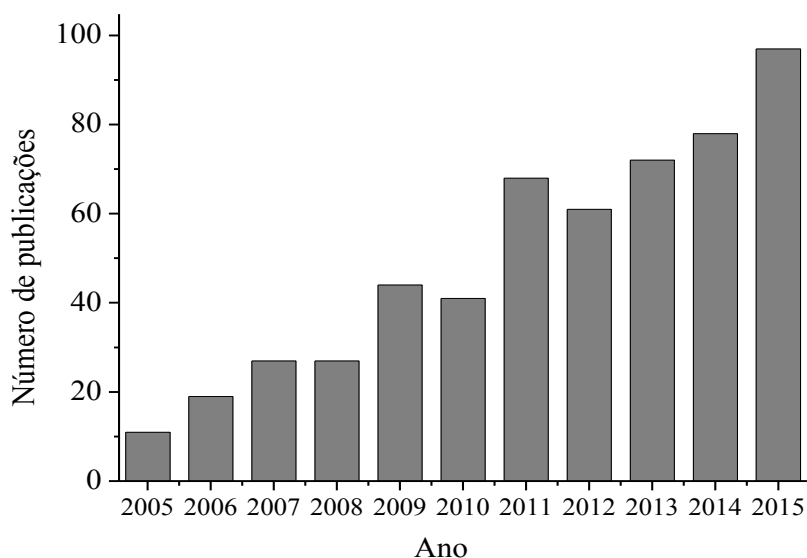


Figura 6 - Número de publicações científicas sobre IIP nas diversas áreas da ciência a partir de 2005. Fonte: Pesquisa realizada no banco de dados do *Web of Science* com as seguintes palavras chave (Palavras-chaves: Ion Imprinted polymers and solid phase extraction). Acesso em: 16/02/2016.

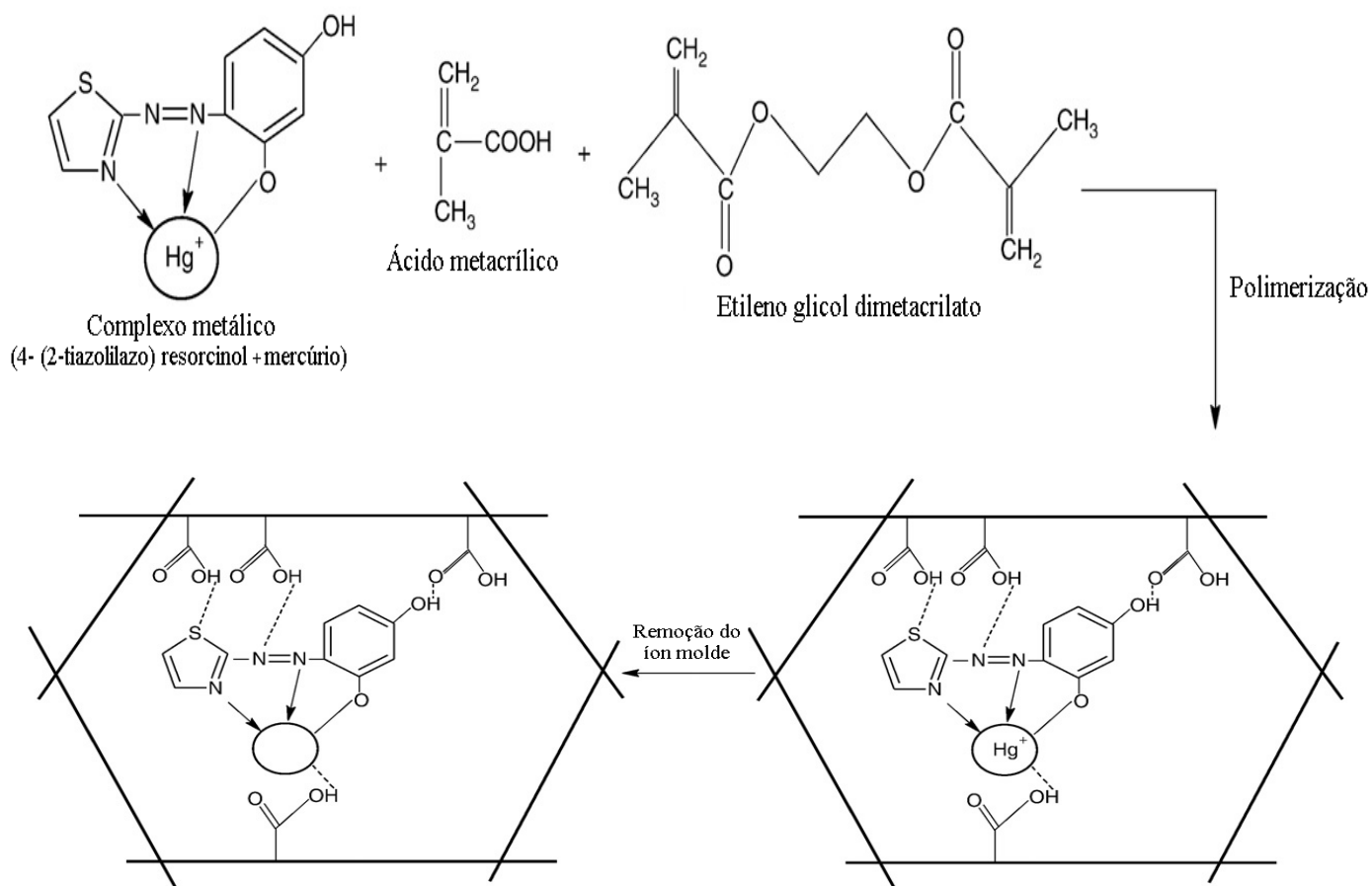
Embora os polímeros impressos apresentem seletividade ao *template* no procedimento de pré-concentração de íons metálicos em baixas concentrações, novas abordagens têm sido estudada com o propósito de aumentar a seletividades desses materiais.

A adição de complexantes auxiliares na síntese de IIP tem sido uma estratégia interessante para aumentar a seletividade e capacidade adsortiva (BATLOKWA, 2009). O procedimento geral para a preparação desses IIP consiste na formação de um complexo metálico (metal-complexante auxiliar), seguido pela formação da cadeia polimérica com o monômero funcional e um excesso de agente de ligação cruzada. Após a polimerização, o íon molde é removido por meio de um solvente mineral, deixando dentro da cavidade seletiva sítios de ligação referente ao monômero funcional e ao complexante auxiliar, no qual o metal

se coordenará. Neste caso, o complexante auxiliar é utilizado como espécie não polimerizável, de forma que, não está quimicamente ligada a rede polimérica, mas aprisionado fisicamente no interior das cavidades formadas na matriz do polímero (BRANGER; MEOUCHE; MARGAILLAN, 2013).

A Figura 7 representa o esquema de síntese e o mecanismo de reconhecimento de um IIP pelo íon empregando complexante auxiliar. Nota-se que o metal se coordena com os sítios de ligação do monômero funcional de ácido metacrílico e com o complexante auxiliar, neste caso, o 4-(2-tiazolilazo) resorcinol (TAR).

Figura 7 - Esquema do preparo de um IIP com complexante auxiliar.



Fonte: SINGH; MISHRA, 2010.

Na síntese desses IIP, uma variedade de complexante auxiliar pode ser empregada e, alguns são citados, tais como a dimetilglioxima (DANIEL; GLADIS; RAO, 2003), o diazoaminobenzene (LIU et al., 2005), difenilcarbazone (BEHBAHANI et al., 2013) ácido glutâmico-n-metacrílico (MAGA) (SAY et al., 2003), salicylaldoxime (PREETHA; GLADIS; RAO, 2006), amidoxima (JAMES; VENKATESWARAN; RAO 2009), N, N'-etileno-bis (piridoxina iminato) (AHMADI; KALKHORAN; ARANI, 2010) e diversos derivados de 8-HQ, como o 5,7- dicloro-8-HQ (BIJU; GLADIS; RAO, 2003; KALA; BIJU; RAO, 2005) e os ligantes azos, como (1-(2-piridil-azo)-2-naftol) (KHAJEH; SANCHOOLI, 2010), 1-(2-thiazolilazo)-2-naftol (DAKOVA et al., 2009), 4-(2-thiazolilazo)-resorcinol (SINGH; MISHRA, 2010).

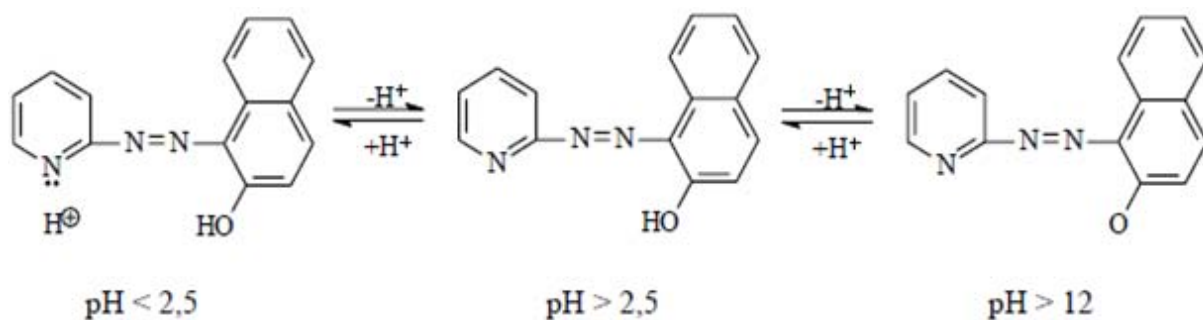
O uso de complexantes auxiliares tem sido utilizado com sucesso na síntese de diferentes tipos de IIP e, alguns trabalhos são reportados na literatura, como o de Saraji e Yousefi (2009) em que preparam um IIP na presença do complexo Ni-ditizona, monômero funcional 4-vinilpiridina (4-VP) e o reagente de ligação cruzada etileno glicol dimetacrilato (EGDMA) para o uso em extração em fase sólida na determinação de Ni^{2+} em amostras de águas por F AAS. Rajabi e Razmpour (2016) também preparam um IIP para a pré-concentração de Ni^{2+} por meio da incorporação de 3,5,7,20,40-pentahidroxi flavona (MORIN) como complexante auxiliar, na presença de ácido metacrílico (MAA), etileno glicol dimetacrilato e azobisisobutironitrilo (AIBN) como monômero funcional, reagente de ligação cruzada e iniciador radicalar, respectivamente. Após a polimerização e remoção dos íons molde, o IIP foi aplicado na extração em fase sólida para a determinação de Ni^{2+} em águas por Espectrofotometria UV-Vis. Bojdi e colaboradores (2014) sintetizaram um IIP com o monômero funcional 4-vinilpiridina (4-VP), etileno glicol dimetacrilato (EGDMA) como reagente de ligação cruzada e na presença do complexante auxiliar 4-(2-piridilazo)-resorcinol (TAR), pelo método de precipitação, para determinação de íons Pb^{2+} em amostras de águas ambientais por potenciométrica. A afinidade dos íons metálicos com os sítios de ligação do IIP foi investigada por meio de estudos competitivos de adsorção com os íons Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} e de acordo com os resultados, foi observada maior capacidade de retenção para os íons Pb^{2+} .

2.4.1 Complexante auxiliar 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN)

Em geral, os íons reagem com espécies orgânicas que possui átomos doadores de pares de elétrons para formar compostos de coordenação ou complexos metálicos. Tais espécies doadoras, conhecidas como ligantes ou complexantes auxiliares, devem apresentar, no mínimo um par de elétrons disponível para a formação da ligação.

O 1-(2-piridilazo)-2-naftol atua em reações com a formação de complexos como ligante tridentado devido a presença do grupo hidroxil na posição orto do anel aromático (-OH), do grupo azo (N=N-) e do nitrogênio presente no anel heterocíclico. Este complexante orgânico ocorre em solução em três diferentes formas (Figura 8) (KUZNIK, 1981; ISLAM et al., 2011).

Figura 8 - Formas adquiridas pelo 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) em diferentes pHs.



Fonte: COO et al., 1998; SANDELL; ONISH, 1978.

É possível observar por meio da Figura 8, que em pH abaixo de 2,5, ocorre a protonação do átomo de nitrogênio do grupo piridina, sendo assim, a reação entre esse complexante e um íon metálico ocorre na melhor forma numa faixa de pH entre 2,5 e 12,0, na qual o complexante apresenta-se basicamente na forma neutra. O controle do pH correto é de extrema importância para a formação do complexo entre o íon e o PAN, em que, o pH mínimo para tal reação varia de metal para metal. Especificamente, com os íons metálicos de Pb²⁺, ao qual refere este trabalho, a formação do complexo provavelmente ocorrerá até o pH 6,0, pois é neste intervalo que os íons Pb²⁺ estão livres para a complexação com PAN, conforme mencionado no item 2.1.

2.5 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

A otimização adequada dos fatores que exercem influência em sistemas de pré-concentração on-line é de fundamental importância para alcançar as condições desejáveis, principalmente em relação à sensibilidade e seletividade do método. Otimizar as variáveis pode consumir muito tempo, trabalho e reagentes, especialmente se for avaliado cada fator univariadamente. Outro inconveniente da otimização univariada está em não considerar as interações entre as variáveis analisadas (TEÓFILO; FERREIRA, 2006), o que pode resultar em um resultado incerto em relação aos valores ótimos procurados. Por outro lado, procedimentos de otimização multivariada vem sendo muito utilizados na otimização de métodos de pré-concentração (FERREIRA et al., 2003; TEÓFILO; FERREIRA, 2006), pois permitem

reduzir sobremaneira o número de experimentos, com conseqüente redução de custos e, principalmente, permite avaliar a interação entre os fatores estudados.

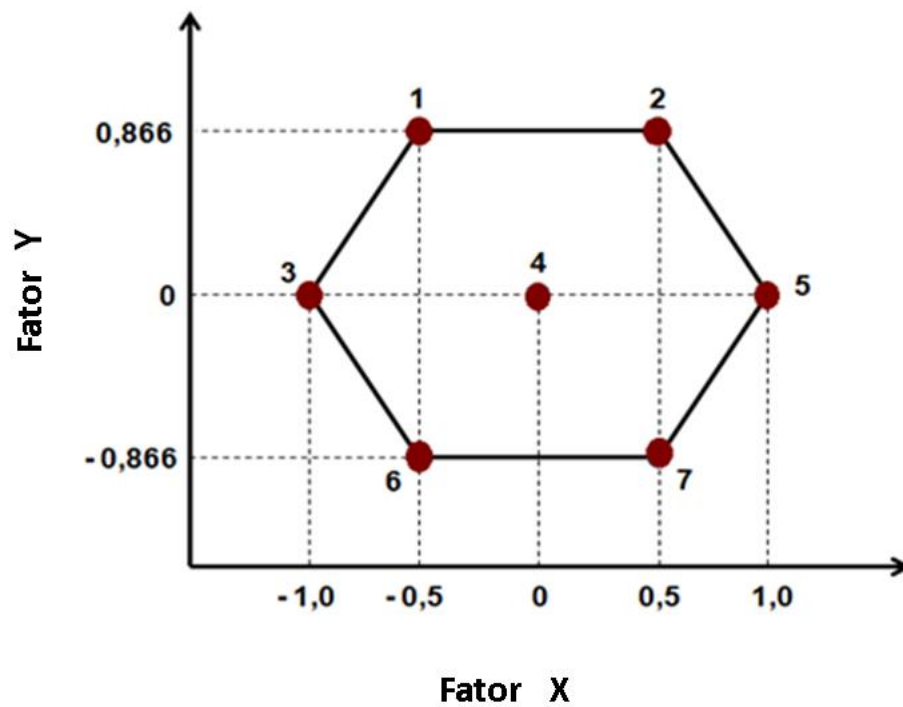
Em uma otimização multivariada, usualmente, faz-se a avaliação dos fatores em dois níveis. Os planejamentos fatoriais compostos de dois níveis são comumente aplicados quando existe o propósito de fazer investigações iniciais, ou seja, verificar a importância que o fator tem sobre a resposta, de tal forma que nesta etapa não há uma preocupação com o perfil obtido por cada influência (NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2010). Os experimentos são realizados com base numa matriz de planejamento composta por uma combinação de fatores relevantes ao desenvolvimento do sistema em estudo. Os níveis superiores e inferiores são codificados em (+) e (-), respectivamente, e são combinados com os valores dos fatores a serem estudados, em que os fatores são representados por k , resultando em um planejamento fatorial completo de 2^k experimentos. O número de ensaios realizados para execução de um trabalho aumenta de acordo com k , assim, para o estudo de 4 fatores têm-se $2^4 = 16$ experimentos. No entanto, quando se tem muitos fatores envolvidos no estudo e o propósito dos ensaios é apenas a triagem inicial, se torna vantajoso à aplicação de um planejamento fatorial fracionário (incompleto).

No planejamento fatorial fracionário, o número de interações pode aumentar conforme a quantidade de fatores envolvidos, apesar disso, esses efeitos das interações possuem valores insignificantes. Isso acontece por que quando o número de fatores aumenta, diminuem as chances de algumas variáveis afetarem as respostas, que poderia acontecer tanto através dos efeitos principais como por meio dos efeitos de interações (NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 1996).

Após a triagem inicial dos experimentos e, uma vez conhecido o efeito dos fatores, a próxima etapa se dá por meio de um planejamento mais completo, tais como planejamento completo com ponto central e estrela, planejamento Doehlert e planejamento *Box-Behnken*, com a finalidade de se obter as condições ótimas para a execução do trabalho. O planejamento Doehlert tem sido bastante empregado na otimização de métodos de pré-concentração e, apresenta vantagens em relação aos demais, pois o número de experimentos é menor (FERREIRA et al., 2003; FERREIRA et al., 2007). Mediante a aplicação do planejamento Doehlert, equações matemáticas que representam o experimento são obtidas permitindo construir superfícies de respostas ou curvas de nível, que dispõem a visualização da condição ideal para os experimentos. O planejamento é organizado em pontos experimentais espaçados igualmente no formato de um hexágono (Figura 9), no caso de dois fatores (DOEHLERT, 1970). Em

uma matriz com duas variáveis, uma delas será estudada em cinco níveis, enquanto a outra terá apenas três níveis. Comumente, a variável que mais afeta a resposta analítica do sistema é a estudada em mais níveis para a obtenção das condições ótimas.

Figura 9 - Distribuição dos pontos experimentais da matriz Doehlert para dois fatores.



3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar um polímero ionicamente impresso com Pb^{2+} utilizando o complexante auxiliar 1-(2-Piridilazo)-2-naftol para a formação prévia de um complexo metálico (Pb-PAN) e aplicá-lo como adsorvente no desenvolvimento de um método de pré-concentração de Pb^{2+} em sistema de injeção em fluxo acoplado ao F AAS.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o material proposto (IIP) empregando FT-IR, difração de raios-X, BET, MEV, TGA e avaliar os parâmetros de cinéticos-adsortivos, utilizando isotermas de adsorção, experimentos cinéticos e estudo de seletividade;
- Otimizar os fatores relacionados ao métodos de pré-concentração de Pb^{2+} , bem como obter as condições ótimas para o sistema;
- Avaliar os efeitos dos íons concomitantes como interferentes frente ao método de pré-concentração de Pb^{2+} ;
- Sintetizar um polímero sem impressão (NIP) e um sem o agente complexante (IIP sem PAN) para fins de comparação do desempenho analítico com o polímero proposto (IIP);
- Determinar os parâmetros analíticos do método, incluindo curva analítica, precisão, exatidão, limite de detecção e quantificação, fator de pré-concentração, índice de consumo e frequência analítica;
- Aplicar o método proposto em amostras de interesse ambiental e alimentício.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

A determinação de chumbo foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica em chama (Shimadzu AA-6601, Kyoto, Japão) equipado com uma lâmpada de cátodo oco de Pb (fonte de radiação) e uma lâmpada de deutério (correção de fundo). A lâmpada de cátodo oco foi operada a 8,0 mA, e o comprimento de onda selecionado foi 217,0 nm. A chama foi composta de acetileno (vazão 2,0 L min⁻¹) e de ar comprimido (15 L min⁻¹). O sistema de pré-concentração em fluxo on-line foi constituído de uma bomba peristáltica modelo IPC (modelo Ismatec IPC-08, Glattzbrugg, Suíça), equipada com tubos de Tygon® e um injetor comutador de Teflon® acoplado ao espectrômetro de absorção atômica. Os valores de pH das amostras foram medidos com um pHmetro digital (Metrohm 826, Herisau, Suíça). Para separação de fases dos estudos de adsorção realizados em batelada foi empregada centrífuga (Fanem®, modelo 206, São Paulo, Brasil). Para o estudo de cinética e isoterma foi usada uma mesa agitadora horizontal (Novatecnica, modelo NT 146, São Paulo, Brasil). A identificação dos grupos funcionais nos polímeros foi realizada por FT-IR utilizando um espectrofotômetro (Shimadzu 8300, Tóquio, Kyoto), efetuados usando pastilhas de KBr para preparar as amostras dos polímeros e operando no modo de transmitância de 400–4000 cm⁻¹. A estabilidade térmica dos polímeros foi avaliada empregando um analisador termogravimétrico (TGA 4000 Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, USA) e a faixa de temperatura variou de 30 a 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio (20 mL min⁻¹). As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro de raios-X (PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, Almelo, Alemanha). As propriedades texturais dos materiais, como área superficial, volume e diâmetro dos poros foram analisadas por meio de isotermas de adsorção física de nitrogênio em um analisador de área superficial (Quanta chrome Model Nova 1200, Boynton Beach, Flórida, Estados Unidos da América). Os resultados texturais foram determinados por meio de modelos matemáticos multipontos BET (Brunauer, Emmett e Teller) e BJH (Barret, Joyner e Halenda). A morfologia de todos os polímeros foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando um microscópio eletrônico de varredura (JEO JSM 6360-LV, Tóquio, Japão) equipado com sistema de detecção com energia dispersiva. Para a digestão das amostras sólidas foi usado um forno de

micro-ondas (Milestone ETHOS One, Sorisole, Itália) com cavidade fechada e capacidade para 10 frascos. A pesagem dos reagentes utilizados foi realizada por meio de uma balança analítica (Shimadzu Corporation AY220, Filipinas) com incerteza de $\pm 0,0001$ g. Para aquisição de dados relacionados à análise multivariada, foi utilizado o programa *STATISTICA* (versão 7.0) e para a obtenção das isotermas de adsorção não lineares foi utilizado o software MATLAB 13.0.

4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho foram de grau analítico. As soluções foram preparadas com água ultrapura proveniente de um sistema de purificação Milli-Q[®] (Millipore[®], Bedford, EUA) e resistividade $\geq 18,2$ M Ω cm. A fim de minimizar as contaminações por metais, todas as vidrarias foram mantidas por 24 horas em banho de HNO₃ a 10% (v/v). Uma solução padrão de Pb²⁺ foi preparada a partir da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ (NIST) (Spec. Sol, Brasil).

Os reagentes e solventes empregados na síntese do polímero foram: dimetilsulfóxido (DMSO) (F. Maia, Brasil) (pureza 99,0%), 2,2-azobisisobutironitrila (AIBN) (Sigma-Aldrich, Alemanha) (pureza 99,5%), etileno glicol dimetacrilato (EGDMA) (Sigma-Aldrich, Alemanha) (pureza 98,0%) como iniciador radicalar e agente de ligação cruzada respectivamente, ácido metacrílico (MAA) (Acros, Brasil) (pureza 99,0%) como monômero, 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) (Vetec, Brasil) (pureza 99,0%) como complexante auxiliar e nitrato de chumbo (Pb(NO₂)₃) (Vetec, Brasil) (pureza 98,0%) como íon molde. As soluções tampão de Tris-HCl (Invitrogen, EUA) (pureza 99-100,1%), acetato/ácido acético de sódio (Merck, Alemanha) (pureza 99,8%) foram preparadas a partir do seu respectivo sal. O pH do tampão foi ajustado com soluções de hidróxido de sódio (Merck, Alemanha) (pureza 99,0%) e/ou ácido clorídrico (Panreac, Espanha) (pureza 37%) e hidróxido de amônio (Vetec, Brasil) (pureza 28-30%). As amostras de *Ginkgo Biloba*, chocolate em pó e material certificado (MESS-3) foram digeridas usando HNO₃ (pureza 65%) (v/v), H₂O₂ (pureza 30%) (v/v), HCl (pureza 37%) (v/v) e HF (pureza 40%) (v/v), todos adquiridos da Sigma-Aldrich.

Todas as soluções usadas nos estudos de interferência contendo os íons Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ foram preparadas a partir de seus respectivos sais de nitrato (Vetec, Brasil), sem qualquer etapa de purificação.

4.3 SÍNTESE DOS POLÍMEROS

4.3.1 Síntese dos polímeros (IIP, IIP sem PAN e NIP)

Para a síntese do polímero impresso com o complexo Pb-PAN (Figura 10), inicialmente, em um béquer de 50,0 mL, 0,40 mmol (100 mg) de 1-(2-piridilazo)-2-naftol foram dissolvidos em 10,0 mL de DMSO. Em outro béquer, 0,157 mmol (52 mg) de nitrato de chumbo foram solubilizados em 1,0 mL de água ultrapura. Posteriormente, as duas soluções foram misturadas e homogeneizadas. Na sequência, adicionou-se à mistura 5,87 mmol (500 µg L) ácido metacrílico, 5,30 mmol (1000 µg L) de etileno glicol dimetacrilato e 0,304 mmol (50 mg) de 2,2'-azoisobutironitrila. Em seguida, gás N₂ foi borbulhado na solução por 10 minutos para remoção de oxigênio dissolvido. O frasco reacional foi selado e mantido em banho de óleo por 24 horas a 60 °C. Após a síntese, o frasco de vidro foi quebrado e o material resultante foi removido do frasco. Os íons de Pb²⁺ retidos na cavidade seletiva no polímero foram removidos com HCl 2,0 mol L⁻¹ e o teor de Pb²⁺ foi monitorado por F AAS até que os íons não fossem mais detectados, posteriormente, o IIP foi secado em estufa à 60 °C. O polímero foi moído em almofariz de ágata, peneirado em peneira de aço inoxidável para obtenção de partículas com diâmetro entre 106-150 µm e acondicionado em frascos de polietileno. O polímero obtido poli(ácido metacrílico-*co*-etileno glicol dimetacrilato) após as etapas de síntese foi denominado de IIP ao longo do texto de dissertação. A representação sistemática do mecanismo de formação do IIP é apresentada na Figura 12. Para avaliar as características seletivas e a capacidade de adsorção do polímero proposto (IIP), outros dois polímeros foram sintetizados paralelamente (IIP sem PAN e NIP). A síntese dos polímeros IIP sem PAN e NIP (polímero não impresso com Pb²⁺) foi realizada igualmente à síntese do IIP, exceto pela ausência do complexante auxiliar PAN e sal de chumbo na síntese, respectivamente. A Figura 11 mostra a imagem dos polímeros obtidos após a realização das etapas mencionadas acima.

Figura 10 - Esquema da síntese do IIP com o complexo Pb-PAN.

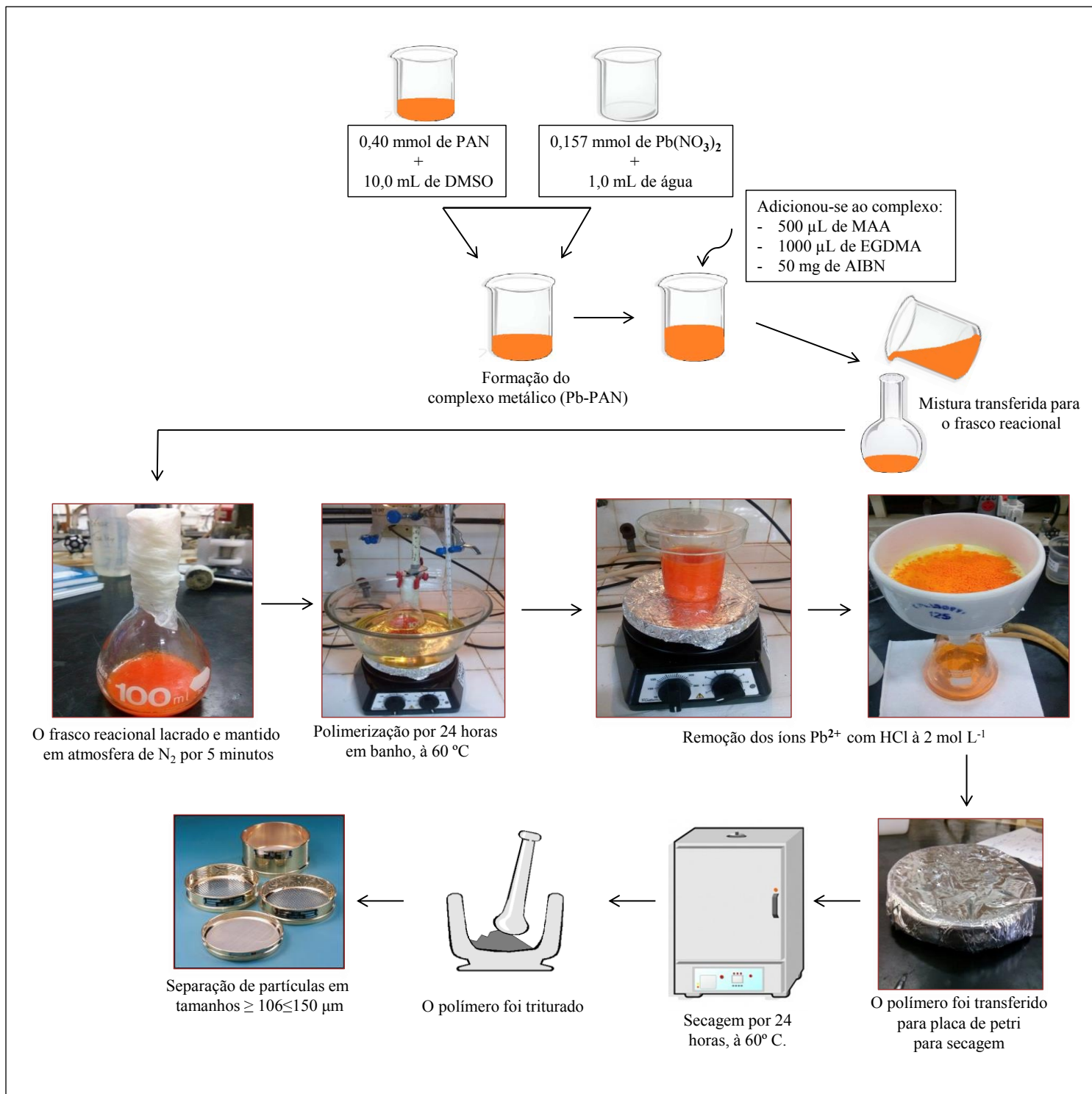
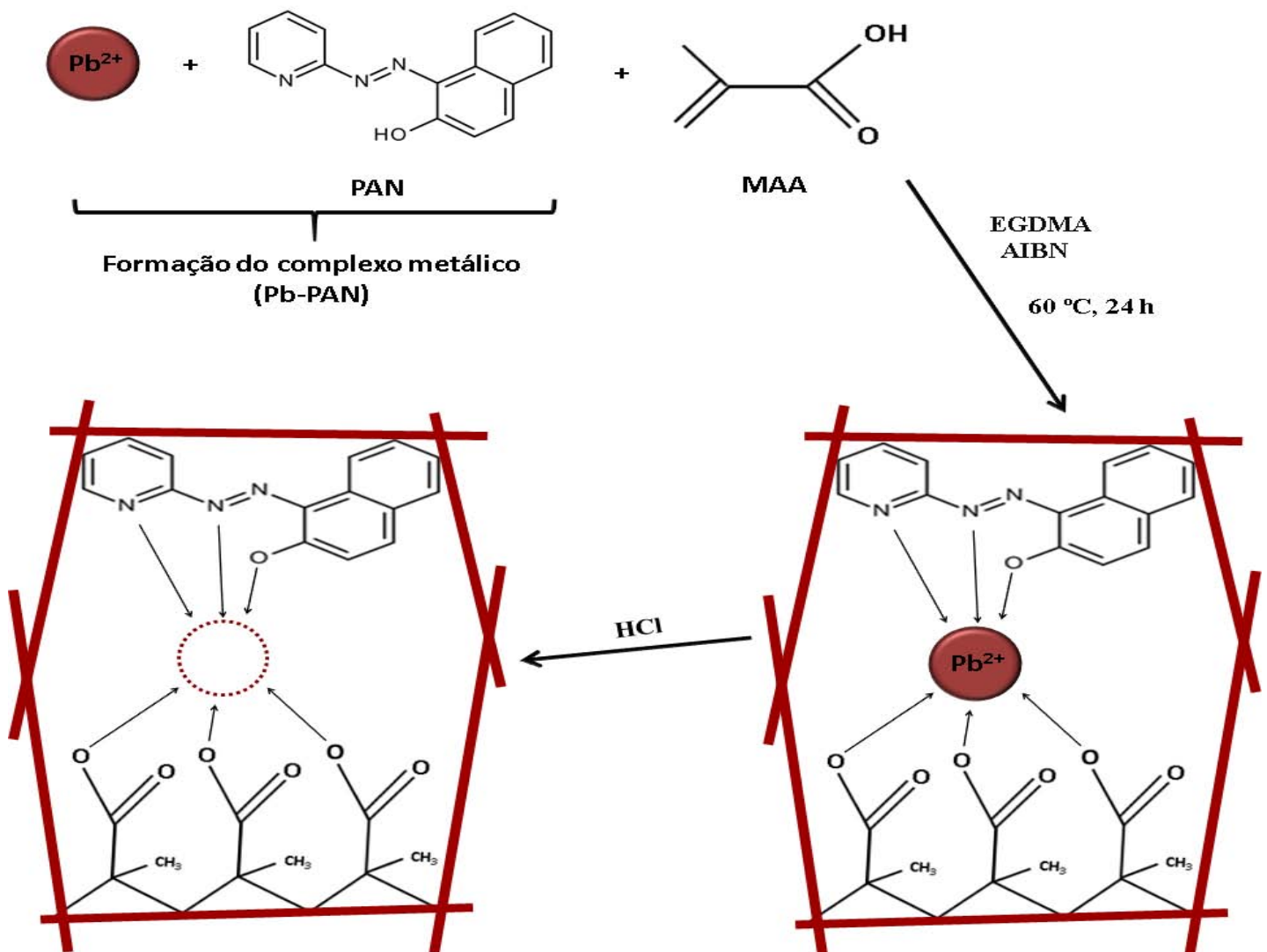


Figura 11 - Imagens dos polímeros sintetizados.



Figura 12 - Esquema representativo do mecanismo de síntese do IIP com complexo (Pb-PAN) para Pb^{2+}



4.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

4.4.1 Cinética de Adsorção

Para avaliar a influência do tempo de contato entre os íons Pb^{2+} e os polímeros (IIP, IIP sem PAN e NIP), 50,0 mg de cada polímero foram agitados com 25,0 mL de solução de Pb^{2+} com concentração de $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ em uma mesa agitadora a 130 rpm, em tempos crescentes de 5 a 300 segundos. Os experimentos de adsorção foram realizados em temperatura ambiente e as soluções de Pb^{2+} foram tamponadas em pH 5,70 com tampão acetato/ácido acético $0,048 \text{ mol L}^{-1}$ (o pH e concentração do tampão adotados foram extraídos do procedimento de pré-concentração on-line). Após o tempo de agitação, a mistura foi centrifugada por 10 minutos a 1600 rpm e, o sobrenadante, utilizado para determinação dos íons Pb^{2+} não adsorvidos por F AAS. A quantidade Pb^{2+} adsorvido por grama de polímero foi calculada empregando a Equação 1.

$$Q_t = \frac{(C_i - C_f)V(L)}{m} \quad \text{Eq. (1)}$$

onde C_i é a concentração inicial da solução (mg L^{-1}), C_f é a concentração de Pb^{2+} no sobrenadante (mg L^{-1}), V é o volume (L) utilizado e m é a massa (g) do polímero. Os dados obtidos foram aplicados aos modelos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, conforme descrito a seguir.

4.4.1.1 Modelos lineares de cinética de adsorção

O modelo de pseudo-primeira ordem, apresentado na Equação 2, considera que a taxa de ocupação dos sítios é proporcional ao número de sítios não ocupados, descreve que o adsorbato liga-se a apenas um único sítio ativo na superfície do adsorvente e as interações que ocorrem entre o adsorbato e o adsorvente é de natureza física (ZOLGHARNEIN; SHAHMORADI, 2010; RAKHSHAEI; KHOSRAVI; GANJI, 2006).

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde Q_e e Q_t são as quantidades de Pb^{2+} adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo de agitação, respectivamente, k_1 é a taxa de adsorção (min^{-1}) e t é o tempo (min). Desta forma, o modelo é baseado na capacidade de adsorção do adsorvente, considerando que nos tempos iniciais de adsorção, a quantidade de sítios de ligação livres é muito maior que aquela obtida na condição de equilíbrio. Assim sendo, o modelo apresenta melhor ajuste aos dados experimentais nos tempos iniciais de adsorção em detrimento a longos tempos de adsorção.

O modelo de pseudo-segunda ordem descreve que a adsorção deve ser de natureza química, envolvendo mais do que um sítio ativo com diferentes energias de ligação, enquanto que a taxa de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao quadrado do número de locais desocupados (Equação 3) (DINIZ, 2013).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde k_2 é uma constante que se refere à taxa de adsorção.

O modelo de Elovich descreve a cinética de quimiossorção como sendo heterogênea sobre superfícies sólidas. A Equação 4 assume uma distribuição de adsorção heterogênea que varia de forma contínua com a cobertura da superfície do material (CÁCERES et al., 2010).

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde Q_t é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) no tempo t (min), α define a velocidade de adsorção inicial ($\text{min}^{-1} \text{mg g}^{-1}$) e β (g mg^{-1}) está associado com a extensão da cobertura da superfície, bem com a energia de ativação para a quimiossorção.

O modelo de difusão intrapartícula é representado pela Equação 5:

$$Q_t = k_{id} t^{1/2} C \quad \text{Eq. (5)}$$

onde k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) é a constante de velocidade de difusão intrapartícula, C é uma constante relacionada com a espessura da camada limite (mg g^{-1}) e t é o tempo (min). A presença de três segmentos de reta indica que processo de retenção do adsorvato ocorre em três etapas. Na primeira etapa, a adsorção é rápida e acontece na superfície do material, quando o segmento de reta não passa pela origem. A segunda etapa é atribuída a uma adsorção gradual nos poros mais internos do adsorvente (difusão intrapartícula) e a terceira, refere-se à condição de equilíbrio (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010). Por outro lado, quando há apenas um segmento de reta com coeficiente linear igual a zero ($C=0$), significa que o processo de retenção do adsorvato é governado apenas por difusão intrapartícula.

4.4.2 Isoterma de Adsorção

Para o estudo das isotermas de adsorção, 50 mg de cada polímero (IIP, IIP sem PAN e NIP) foram adicionados a 25,0 mL de solução de Pb^{2+} em concentrações crescentes de 8 a 100 mg L^{-1} , submetendo-se essa mistura a agitação constante de 100 rpm, no tempo de equilíbrio de 100 segundos. Após a agitação, as suspensões foram centrifugadas por 10 minutos a 1600 rpm e o sobrenadante foi analisado por F AAS. A concentração de Pb^{2+} adsorvido por grama de polímero foi calculada empregando a Equação 6.

$$Q_{eq} = \frac{(C_i - C_{eq})V (L)}{m} \quad \text{Eq. (6)}$$

onde C_i é a concentração inicial da solução (mg L^{-1}), C_e é a concentração de Pb^{2+} em equilíbrio (mg L^{-1}), V é o volume (L) utilizado e m é a massa (g) do polímero.

4.4.2.1 Modelos não lineares de isoterma de adsorção

O modelo não linear de adsorção de Langmuir é descrito pela Equação 7.

$$Q_{eq} = \frac{k_L b C_{eq}}{(1 + k_L C_{eq})} \quad \text{Eq. (7)}$$

onde b representa a adsorção máxima (mg g^{-1}), Q_{eq} é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_{eq} a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}) e k_L é constante de Langmuir (L mg^{-1}). Este modelo baseia-se na suposição que a adsorção máxima corresponde à monocamada saturada de adsorbato na superfície do adsorvente, sem que haja qualquer interação lateral entre as espécies químicas do adsorbato (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010).

O modelo não linear da isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas não assumindo a capacidade de monocamada, mas em multicamadas (DIZGE et al., 2008). Ainda, segundo o modelo, considera que os sítios de adsorção possuem energias de adsorção diferentes, que apresentam variação em função da cobertura da superfície (JACOBS; PEAIRS; VENTON, 2010). A Equação 8 representa o modelo não linear da isoterma de Freundlich.

$$Q_{eq} = k_F C_{eq}^{1/n} \quad \text{Eq. (8)}$$

onde Q_{eq} é a quantidade do adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_{eq} a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}) e k_F (L mg^{-1}) é a constante de Freundlich, relacionada a capacidade de adsorção e n representa o fator de heterogeneidade.

O modelo híbrido de Langmuir-Freundlich originou-se da combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich para um tipo de sítio de adsorção, representado pela Equação 9.

$$Q_{eq} = \frac{b(KC_{eq})^n}{1+(KC_{eq})^n} \quad \text{Eq. (9)}$$

onde Q_{eq} é a quantidade adsorvida de analito no equilíbrio (mg g^{-1}), C_{eq} é a concentração do analito no equilíbrio (mg L^{-1}), K é a constante de Langmuir-Freundlich (L mg^{-1}), b é a capacidade máxima de adsorção e n é o parâmetro de heterogeneidade. Utilizando baixa concentração do adsorvato, esse modelo é efetivamente reduzido ao modelo de Freundlich, considerando a adsorção em multicamadas, enquanto em altas concentrações segue o modelo de Langmuir, considerando a existência de um ponto de saturação (PRAUS; TURICOVÁ, 2007). O modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios adsorptivos é descrito pela Equação 10.

$$Q_{eq} = \frac{b_1(k_1 C_{eq})^{n_1}}{1+(k_1 C_{eq})^{n_1}} + \frac{b_2(k_2 C_{eq})^{n_2}}{1+(k_2 C_{eq})^{n_2}} \quad \text{Eq. (10)}$$

onde, k_1 e k_2 são as constantes de Langmuir-Freundlich (L mg^{-1}), b_1 e b_2 representam a capacidade máxima de adsorção em cada sítio (mg g^{-1}) e n é o parâmetro de heterogeneidade. A diferença entre os dois modelos é que neste último, é possível prever a existência de sítios energeticamente homogêneos e heterogêneos na superfície do material. Quando valores de k_1 e k_2 possuem a mesma magnitude, infere-se a presença de dois sítios no adsorvente com similar energia de adsorção. Por outro lado, quando os valores de k_1 e k_2 são muito diferentes a ponto de um deles ser muito baixo (constante próximo de zero), o modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios adsorptivos comporta-se como um modelo de Langmuir-Freundlich para um sítio. Numa condição na qual os valores de k_1 e k_2 são diferentes, mas com valores relativamente elevados, constata-se a existência de sítios de interação energeticamente heterogêneos. Neste caso, para concentrações baixas de adsorvato, a adsorção ocorre preferencialmente com sítios de maior energia e em altas concentrações a adsorção passa a ocorrer em outros sítios.

4.4.3 Seletividade

4.4.1.3 Avaliação da presença de impressão nos polímeros (IIP e IIP sem PAN)

Para avaliar o efeito de impressão química nos polímeros IIP e IIP sem PAN, ou seja, a seletividade para os íons Pb^{2+} foram realizados estudos em batelada com as soluções

binárias Pb^{2+}/Cu^{2+} , Pb^{2+}/Cd^{2+} , Pb^{2+}/Ni^{2+} , Pb^{2+}/Co^{2+} e Pb^{2+}/Zn^{2+} . Os íons concomitantes Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} foram escolhidos neste estudo por serem divalentes, igualmente ao Pb^{2+} e, por apresentarem raio atômico semelhante.

Estes experimentos foram realizados em condições ambientes, nos quais 50 mg de cada polímero foram adicionados a um frasco de polietileno com 25,0 mL de uma solução binária contendo 8,0 mg L⁻¹ de cada íon, em pH 5,70 e tampão acetado 0,048 mol L⁻¹. Após a agitação da mistura por 100 segundos e centrifugação, o sobrenadante foi analisado por F AAS para determinação das quantidades dos íons metálicos não adsorvidos.

Com base nestes experimentos, foi possível avaliar o efeito de impressão criado no IIP durante a síntese polimérica. Para tanto, primeiramente calcula-se o K_d , que é o coeficiente de distribuição de cada íon no polímero com e sem impressão (Equação 11) (ZHUQING, 2010).

$$K_d = \frac{(C_i - C_f)}{C_f} \times \frac{V(mL)}{m} \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde C_i é a concentração inicial da solução, C_f é a concentração no sobrenadante, V é o volume (mL) da solução usada na agitação e m é a massa (g) dos polímeros (IIP e NIP). Após a determinação de K_d , faz-se a determinação do coeficiente de seletividade (k), conforme Equação 12 e 13, para cada polímero (IIP e NIP).

$$K_{IIP} = \frac{K_d(Pb^{2+})}{K_d(ion)} \quad \text{Eq. (12)}$$

$$k_{NIP} = \frac{K_d(Pb^{2+})}{K_d(ion)} \quad \text{Eq. (13)}$$

Conhecendo os coeficientes de seletividade dos dois materiais na presença dos metais estudados, calcula-se o k' , que é o coeficiente de seletividade relativo (Equação 14). Valores de k' acima de um confirmam o efeito de impressão no IIP.

$$k = \frac{K_{IIP}}{k_{NIP}} \quad \text{Eq. (14)}$$

4.5 PROCEDIMENTO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO ON-LINE DE Pb^{2+} ACOPLADO AO F AAS

O diagrama esquemático do sistema em fluxo de pré-concentração on-line acoplado ao F AAS é apresentado na Figura 13. O sistema foi construído com uma bomba peristáltica, dois tubos de tygon com diâmetros diferentes, um injetor comutador e uma minicoluna feita de polietileno em formato cilíndrico (6,5 cm de comprimento e 0,8 cm de diâmetro) preenchida com 30 mg de polímero. Para a etapa de pré-concentração (a) (Figura 13), uma solução (pH 5,70 com tampão acetato/ácido acético 0,048 mol L⁻¹) contendo 200,0 µg L⁻¹ de Pb^{2+} foi percolada pela minicoluna em uma vazão de 4,0 mL min⁻¹ durante 5 minutos. Desse modo, os íons Pb^{2+} são retidos no IIP preenchido na minicoluna. Em seguida, a minicoluna é posicionada na linha de eluição (b), na qual os íons são eluídos do IIP com HCl 1,0 mol L⁻¹ e bombeados diretamente ao sistema de detecção (F AAS), cujos sinais analíticos foram medidos como absorbância (altura de pico). A Figura 14 mostra a imagem da minicoluna acoplada no injetor.

Figura 13 - Diagrama do sistema de injeção em fluxo para a pré-concentração de íons Pb^{2+} : A, amostra; C, minicolumna contendo 30 mg de IIP; E, eluente $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$; D, descarte. (a) etapa de pré-concentração, (b) etapa de eluição.

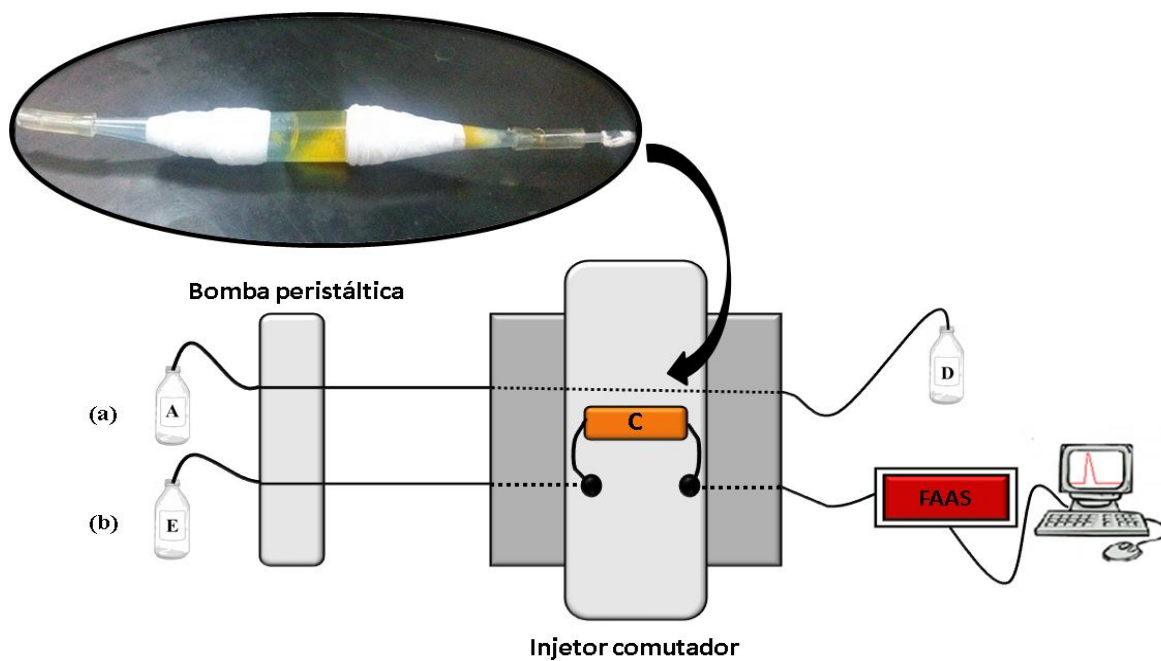
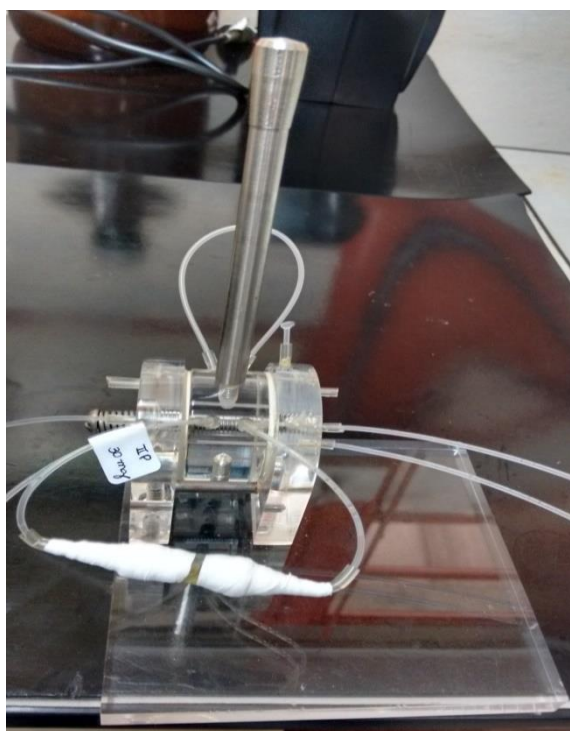


Figura 14 - Sistema de pré-concentração de Pb^{2+} utilizando o sistema de injeção em fluxo.



4.6 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO ON-LINE ACOPLADO AO F AAS

Com o intuito de avaliar as variáveis químicas no método de pré-concentração de íons Pb^{2+} pertinentes ao sistema analítico apresentado na Figura 13, aplicou-se um estudo de triagem por meio de planejamento fatorial 2^{5-1} com ponto central. Foram avaliados cinco fatores incluindo: pH, concentração do tampão, a concentração do eluente, massa do adsorvente e vazão de pré-concentração. A Tabela 2 apresenta os níveis de cada fator e a resposta dos ensaios.

Os experimentos foram realizados percolando-se 20,0 mL de uma solução de Pb^{2+} com concentração de $200,0 \mu g L^{-1}$ em uma minicoluna recheada com o IIP, utilizando absorbância (altura do pico) como sinal a resposta analítica. Os dados obtidos pelo planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} foram analisados no software *STATISTICA* e a significância de cada variável foi verificada pelo Diagrama de Pareto. A significância estatística de cada variável foi observada quando a barra de efeitos ultrapassa a linha vertical dos 95% de confiança (TARLEY et al., 2006).

Tabela 2 - Fatores e níveis empregados no planejamento fatorial 2^{5-1} .

Fatores	Níveis		
	Mínimo (-)	Ponto central (0)	Máximo (+)
pH	4,0 ^a	5,75 ^a	7,5 ^b
Concentração do tampão (CT) ($mol L^{-1}$)	0,01	0,055	0,1
Concentração do eluente (CE) ($mol L^{-1}$) ^c	1,0	1,25	1,5
Vazão de pré-concentração (VPC) ($mL min^{-1}$)	4,0	5,0	6,0
Massa do adsorvente (MA) (mg)	30	40	50

^atampão acetato/ácido acético; ^btampão Tris-HCl; ^cEluente: HCl

Após a triagem dos fatores, empregou-se a matriz de Doehlert para os fatores que tiveram respostas significativas no sistema de pré-concentração, em que o experimento foi realizado por meio de nove ensaios em triplicata com ponto central para a obtenção das condições ótimas do sistema.

4.7 PREPARO DA AMOSTRA

Amostras de água de torneira, mineral, de lago, água do mar sintética e soro fisiológico (NaCl 0,90 % m/v) foram enriquecidas com $8,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo com posterior ajuste do pH (pH 5,70 com solução tampão acetato/ácido acético $0,048 \text{ mol L}^{-1}$) e analisadas em seguida. A água de torneira foi coletada no Campus da Universidade Estadual de Londrina e as amostras de água do Lago Igapó, localizado na cidade de Londrina-PR, foram coletadas em frascos de polietileno, acidificadas (pH 2,0 com HNO_3) e filtradas em membrana $0,45 \mu\text{m}$. A composição da água de mar sintética foi preparada com as seguintes concentrações dos sais (CORAZZA et al., 2012): $27,9 \text{ g L}^{-1}$ NaCl; $1,4 \text{ g L}^{-1}$ KCl; $2,8 \text{ g L}^{-1}$ MgCl_2 ; $0,5 \text{ g L}^{-1}$ NaBr; e $2,0 \text{ g L}^{-1}$ MgSO_4 .

Amostras de chocolate em pó solúvel (Nestle®, Dois Frades, 50% de cacau) e *Ginkgo biloba* em pó (adquirida em farmácia de produtos naturais) foram decompostas em sistema fechado com um forno de micro-ondas. Para isso, foram transferidas, respectivamente, para um frasco de teflon, quantidades de 700,0 e 500,0 mg de material, que foram pré-digeridas *overnight* com uma mistura de 10,0 mL de HNO_3 concentrado e 4,0 mL de H_2O_2 (30% v/v). Posteriormente, a mistura foi então submetida à digestão com micro-ondas, utilizando a seguinte programação: rampa de aquecimento até $80 \text{ }^\circ\text{C}$ – tempo de permanência de 6 min em $80 \text{ }^\circ\text{C}$ –, rampa de 7 min até $120 \text{ }^\circ\text{C}$ – tempo de permanência de 5 min em $120 \text{ }^\circ\text{C}$ –, rampa de 15 min até $210 \text{ }^\circ\text{C}$ – tempo de permanência de 15 min nesta temperatura – e tempo de exaustão de 30 minutos. Ao final da digestão, o conteúdo foi transferido para béqueres e aquecido em chapa aquecedora para a evaporação de HNO_3 residual até quase a secura e em seguida ajustou-se o pH em 5,70 adicionando-se solução hidróxido de amônio.

Para checar a exatidão do método de pré-concentração foi empregado um material certificado de referência de sedimento MESS-3 proveniente da National Research Council of Canada (NRC-CNRC). Porções de 150,0 mg do material foram decompostas em forno de micro-ondas com 10,0 mL de solução de água régia ($3\text{HCl} : 1\text{HNO}_3$) e 1,0 mL de ácido fluorídrico. A fim de realizar uma pré-digestão, o material permaneceu em contato com a mistura *overnight*. Posteriormente, o processo de digestão ocorreu utilizando-se a seguinte programação: rampa de aquecimento até $80 \text{ }^\circ\text{C}$ – tempo de permanência de 5 min em $80 \text{ }^\circ\text{C}$ –, rampa de 10 min até $120 \text{ }^\circ\text{C}$ – tempo de permanência de 10 min em $120 \text{ }^\circ\text{C}$ –, rampa de 15 min até $210 \text{ }^\circ\text{C}$ – tempo de permanência de 20 min nesta temperatura – e tempo de exaustão de 30 minutos. Finalmente, conteúdo foi transferido para béqueres e aquecido em chapa

aquecedora para a evaporação de HNO_3 residual até quase a secura e em seguida ajustou-se o pH em 5,70 com solução de hidróxido de amônio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS IIP, IIP NÃO LAVADO, IIP SEM PAN E NIP

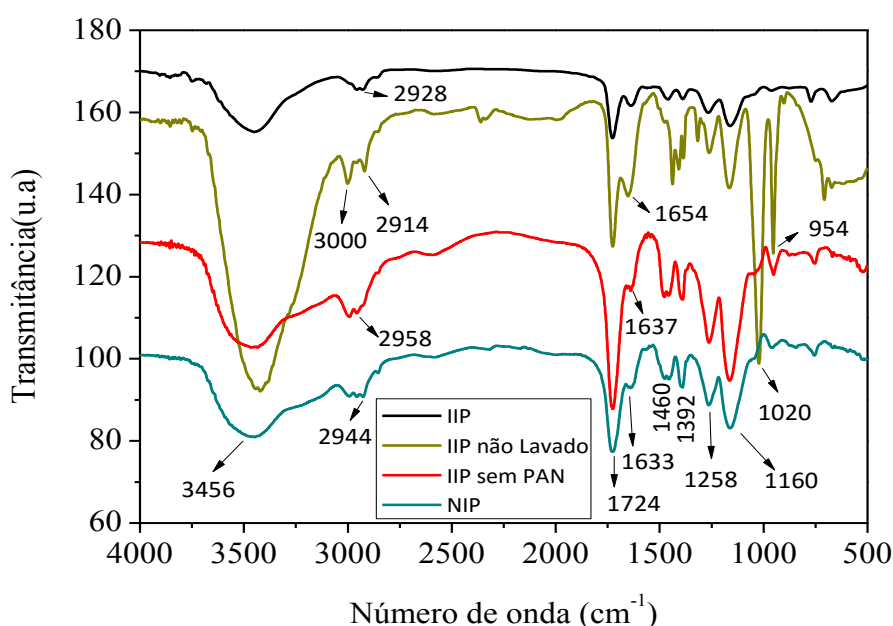
Os polímeros sintetizados foram caracterizados por meio das técnicas de espectroscopia no infravermelho (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de área superficial (BET), difração de raios-x (DRX) e análise termogravimétrica (TGA).

5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 15 reúne os espectros FT-IR dos materiais (IIP, IIP não lavado, IIP sem PAN e NIP). Foi constatada, para todos os materiais, uma banda intensa observada na região de 3456 cm^{-1} correspondente às vibrações do grupo OH de molécula de água adsorvida e do do resíduo do monômero funcional de ácido metacrílico (MAA). Na região de 3000 cm^{-1} observa-se dois sinais de baixa intensidade que são atribuídos aos estiramentos assimétricos de C-H, $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3-$ presentes na rede polimérica (LV et al., 2012). A banda em 1724 cm^{-1} é atribuída à carboxila presente nos resíduo do monômero funcional (MAA) presente em todos os polímeros, enquanto uma banda próxima de 1633 cm^{-1} pode ser atribuída aos grupos vinílicos ($-\text{C}=\text{C}-$) do MAA que não reagiram, deformação de OH de água adsorvida e possível sobreposição com estiramento $\text{N}=\text{N}$ do grupo azo do complexante auxiliar (TOKALIO-GLUM; BUYUKBAS; KARTAL, 2006). Constata-se que, para o IIP não lavado, a banda na região de 1633 cm^{-1} foi deslocada para 1654 cm^{-1} , indicando que os íons de chumbo foram possivelmente coordenados com pares de elétrons do nitrogênio no complexante auxiliar 1-(2-piridilazo)-2-naftol. Ainda, os quatro polímeros apresentam sinais em 1258 e 1160 cm^{-1} , que são atribuídos à deformação axial C-O do agente de ligação cruzada (EGDMA). A banda de sinal médio em 1392 e 1460 cm^{-1} é atribuída à deformação do grupo metil $\delta(\text{C-H})$ (SHAH; SHAH; TAILOR, 2011) presente na rede polimérica. As bandas de absorção em 1020 cm^{-1} pode ser conferido à flexão dos grupos hidroxila (MOHARRAM; RABIE; EL-GENDY, 2002) provenientes do PAN e resíduo do MAA e, em 954 cm^{-1} indicam a presença de alongamentos das ligações C-O (CUI et al., 2014). É possível verificar que, para o IIP não lavado, ocorreu um aumento na intensidade das bandas em 954 , 1020 e 3433 cm^{-1} , isso pode ser atribuído ao excesso de reagentes no material analisado sem a etapa de lavagem.

Ainda em relação aos espectros FT-IR, constata-se, de maneira geral, que o perfil dos espectros dos materiais é similar, denotando que a presença de um padrão semelhante nos espectros não é somente uma indicação de que a estrutura polimérica seja semelhante; mas também sugere que o processo de lixiviação não afeta a rede polimérica (DANIEL; RAO; PRASADA, 2005).

Figura 15 - Espectros de absorção molecular na região do infravermelho para os polímeros IIP, IIP não lavado, IIP sem PAN e NIP.



5.1.2 Características morfológicas dos polímeros IIP, IIP sem PAN e NIP

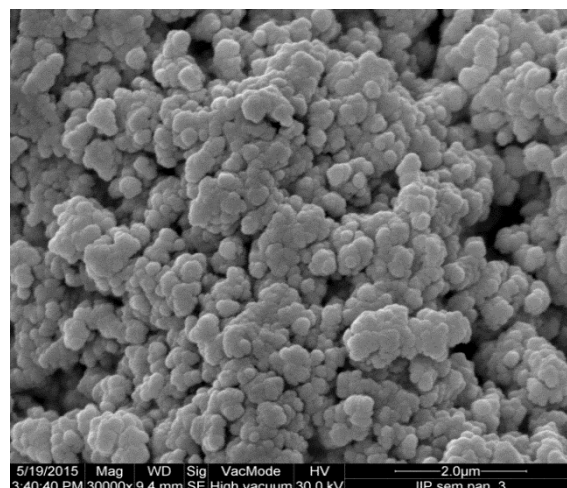
As imagens de MEV para os polímeros IIP, IIP sem PAN e NIP são reunidas na Figura 16. Com pode ser observado, há pouca diferença morfológica entre os polímeros. No entanto, mediante uma observação mais detalhada, constata-se que o IIP sem PAN (Figura 16b) apresenta partículas mais esféricas com menor grau de agregação e com distribuição de tamanho bastante uniforme. Já os polímeros IIP e NIP (Figura 16a e 16c), possuem superfície com partículas mais coesas. A diferença morfológica observada para o IIP sem PAN em relação aos demais polímeros pode ser explicada com base na solubilidade do solvente porogênico durante o crescimento da cadeia polimérica. Desta forma, a ausência do comple-

xante auxiliar PAN na síntese, provavelmente reduz a solubilidade do complexo íon-mônômero (Pb^{2+} -ácido metacrílico) no solvente porogênico e, como consequência, favorece a eliminação do solvente porogênico dos interstícios do polímero durante a síntese, resultando num polímero com partículas menos coesas (GERMINIANO et al., 2014).

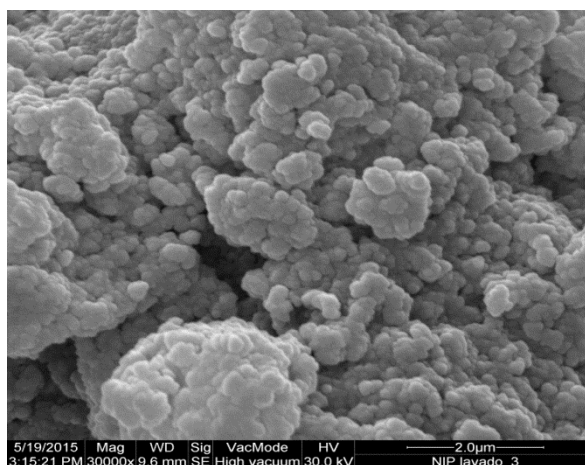
Figura 16 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura: IIP (A), IIP sem PAN (B), NIP (C). As imagens foram ampliadas em 30000 vezes.



(a)



(b)



(c)

5.1.3 Determinação de parâmetros texturais dos polímeros (IIP, IIP não lavado, IIP sem PAN e NIP).

Na Tabela 3 são reunidos os resultados das análises de área de superfície, tamanho e volume de poros. Ao comparar os resultados obtidos nota-se que o IIP sem PAN apresenta maior área superficial e volume de poros em relação ao IIP, IIP não lavado e NIP. Este resultado pode estar relacionado à menor solubilidade do complexo íon-monômero no solvente porogênico (DMSO) durante a síntese do IIP sem PAN, conforme mencionado, facilitando a eliminação do solvente da matriz polimérica fazendo com que o volume de poros seja maior e, como consequência, maior área superficial. Entretanto, apesar de apresentar menor área superficial e menor volume de poros, o IIP adsorve mais íons Pb^{2+} do que o IIP sem PAN, como será visto posteriormente no estudo de cinética de adsorção. O tamanho dos poros obtidos para estes materiais podem ser classificados de acordo com a IUPAC como materiais mesoporosos por possuírem diâmetro de poro entre 2 e 50 nm (CORMACK; ELORZA, 2004).

Tabela 3 - Dados de área superficial, volume de poros e tamanho de poros dos polímeros IIP, IIP não lavado, IIP sem PAN e NIP

Polímeros	Área Superficial Específica ($m^2 g^{-1}$)	Volume de poros ($cm^3 g^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (nm)
IIP	1,77	0,009	18,82
IIP não lavado	1,67	0,010	24,06
IIP sem PAN	22,48	0,126	22,44
NIP	1,15	0,005	17,16

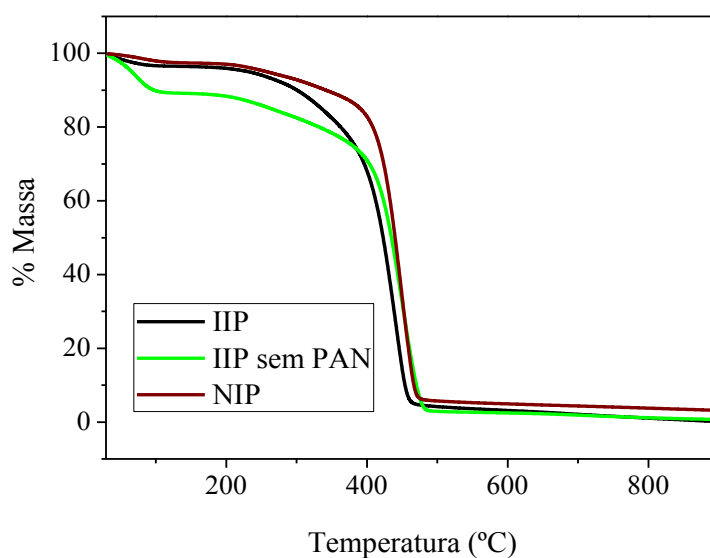
5.1.4 Análise termogravimétrica

Através da análise termogravimétrica foi possível determinar a estabilidade térmica dos polímeros IIP, IIP sem PAN e NIP através das curvas TG e DTG (derivada da TG). É

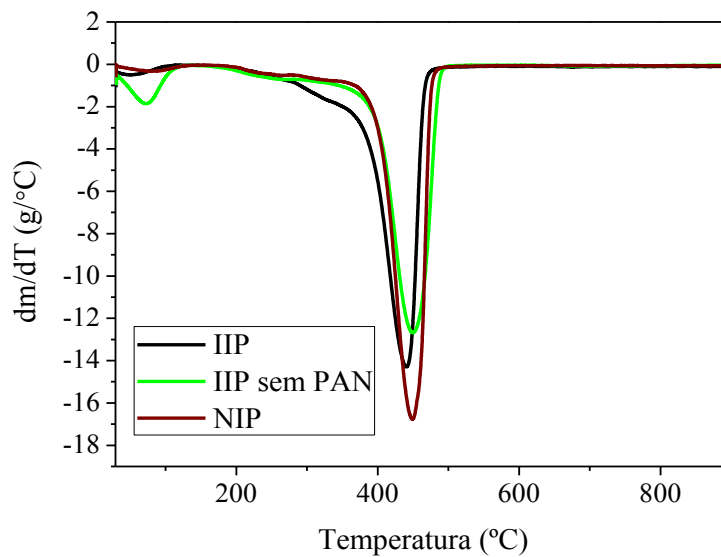
possível observar na Figura 17b, para os três polímeros três eventos com perda de massa. A primeira perda de massa ocorre no intervalo de temperatura de 50 a 83 °C com perdas variando entre 3 a 6,5%, que pode ser atribuída à evaporação de água residual adsorvida nos polímeros. Um segundo evento com sutil perda de massa (máxima de 11%) ocorreu em torno de 230 °C, o qual é atribuído para a decomposição dos segmentos de poli(ácido metacrílico) (CORAZZA et al., 2014; JAMIESON; MECNEILL, 1974). Ainda, um terceiro evento muito bem definido pode ser observado por volta de 450 °C com perda máxima de massa de 74,5% devido à decomposição do agente de ligação cruzada (EGDMA) (MATSUMOTO; SOGABE; ENDO, 2010).

Para o NIP observa-se maior estabilidade térmica quando comparado ao IIP e IIP sem PAN (Figura 17a). Isso pode ser devido à ausência do Pb^{2+} durante a síntese, que acaba conferindo ao material menor porosidade e a formação de redes densamente reticuladas, o que favorece o aumento da temperatura inicial de decomposição do polímero (NACANO; SEGATELLI; TARLEY, 2010). Esta afirmação corrobora com aquela observada na análise superficial específica dos polímeros (Tabela 3), que indica menor volume de poro para o NIP. Ainda, a ausência dos íons Pb^{2+} durante a síntese pode ter acarretado em uma estrutura mais compacta para o NIP, uma vez que não ocorre a coordenação dos íons com o monômero, levando a formação de ligações adicionais e mais rígidas entre o reagente de ligação cruzada (EGDMA) e o monômero funcional (MAA) (TARLEY et al., 2015).

Figura 17 - Curvas TG (a) e DTG (b) dos polímeros IIP, IIP sem PAN e NIP.



(a)



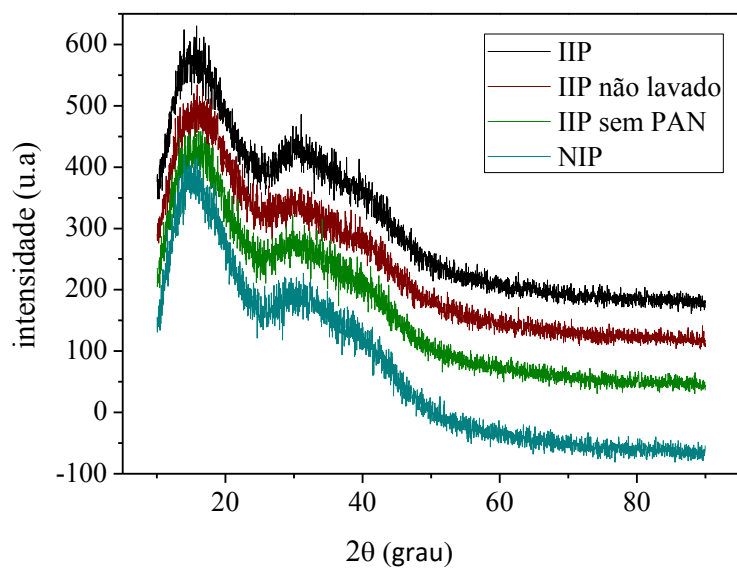
(b)

5.1.5 Difração de raios-X

Na Figura 18 são apresentados os difratogramas de raios-X dos polímeros IIP, IIP não lavado, IIP sem PAN e NIP. Verifica-se, em todos os difratogramas, a inexistência de picos que caracterizem cristalinidade. Os quatro polímeros apresentaram dois picos largos entre 10 e 40°, indicando que todos os materiais são amorfos (HUSSAIN; MOHAMMAD, 1998; DEVIKALA; KAMARAJ; ARTHANAREESWARI, 2013). O perfil do primeiro pico mais intenso presente em 15,64° indica uma estrutura mais comprimida da cadeia polimérica, enquanto que o segundo pico em 30,23° formado após um espaçamento em torno de 2,25 e 3,80°, denota que ocorre uma diminuição sistemática na intensidade de coesão das cadeias (SHOBHANA, 2012).

Além disso, as semelhanças observadas entre os padrões de DRX confirma que as quatro amostras possuem estabilidade na estrutura após o processo de lixiviação sob fortes condições ácidas.

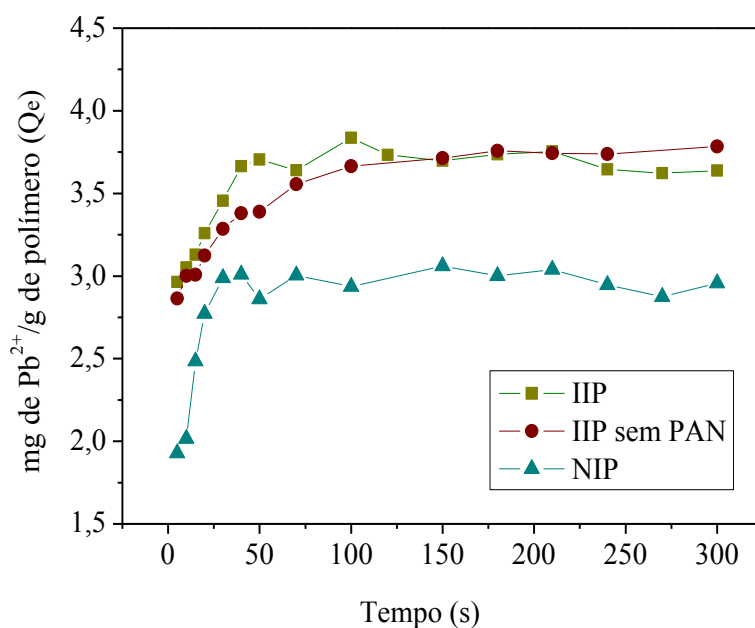
Figura 18 - Difração de raios-x dos polímeros IIP, IIP não lavado, IIP sem PAN e NIP.



5.1.6 Cinética de adsorção

Estudos relativos à cinética de adsorção permitem entender o mecanismo da adsorção e avaliar o desempenho adsorptivo dos adsorventes (DURAN et al., 2011; DABROWSKI, 2001; TEIXEIRA, 2001). Para a realização destes estudos, o efeito do tempo de contato do IIP, IIP sem PAN e NIP com de íons Pb^{2+} foi avaliado no intervalo de 5 a 300 segundos. Como pode ser observado na Figura 19, o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido entre o adsorbato e o adsorvente é de 100 segundos para todos os polímeros.

Figura 19 - Avaliação do tempo de contato dos íons Pb^{2+} nos polímeros IIP, IIP sem PAN e NIP.



A natureza da adsorção de íons Pb^{2+} sobre os polímeros foi analisada pelos modelos cinéticos lineares, descritos na Tabela 4. O ajuste dos modelos aos dados cinéticos experimentais foi avaliado por meio dos valores do coeficiente de determinação, bem como para proximidade da capacidade adsorptiva experimental ($Q_{\text{experimental}}$) com o valor previsto pelo modelo (Q_e). Desta forma, com base no coeficiente de determinação, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que mostrou melhor ajuste aos dados cinéticos obtendo-se valor de 0,99 para os três materiais. Nota-se ainda que as capacidades de adsorção calculadas são similares àqueles experimentais, sendo Q_e experimental de 3,84, 3,70 e 2,92 $mg\ g^{-1}$ e Q_e calculado de 3,72, 3,60 e 2,95 $mg\ g^{-1}$ para o IIP, IIP sem PAN e NIP, respectivamente. Este modelo prevê que a adsorção ocorre em sítios ativos com diferentes energias de ligação, indicando um processo de quimiossorção e, ainda, a velocidade de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios desocupados (TAN; HAMEED; AHMAD, 2007). Estes diferentes sítios de adsorção presentes nos polímeros IIP e NIP podem ser atribuídos ao nitrogênio ou oxigênio presentes no complexante auxiliar 1-(2-piridilazo)-2-naftol e para o IIP sem PAN, as interações podem ser conferidas à carbonila do agente ligação cruzada EGDMA ou da carboxila do monômero ácido metacrílico.

O modelo Elovich é considerado um modelo cinético de segunda-ordem e também foi utilizado para avaliar o comportamento cinético da adsorção de Pb^{2+} . Assim como o

modelo de pseudo-segunda ordem, o modelo de Elovich se ajustou aos dados com coeficiente de determinação variando entre 0,90-0,93 para os três polímeros. Este modelo descreve que o processo de adsorção é de natureza química e ocorre em uma superfície sólida energeticamente heterogênea com diferentes sítios ativos, confirmando o modelo de pseudo-segunda ordem. Cabe salientar que a adsorção de Pb^{2+} nos três polímeros pode ser de natureza química conforme preconiza os modelos de pseudo-segunda ordem e Elovich.

O modelo de difusão intrapartícula também foi usado para avaliar o comportamento cinético da adsorção de Pb^{2+} . A primeira inclinação corresponde à adsorção rápida na superfície externa do adsorvente até a camada limitante, seguido por um segundo segmento de reta, na qual indica adsorção mais lenta e gradual que é conferida pela difusão intrapartícula dentro dos mesoporos do polímero (CÁCERES et al., 2010; MIRETZKY; MUÑOZ; CARRILLO-CHAVEZ, 2010). Conforme observado na Tabela 4, houve apenas ajuste aos dados experimentais para o primeiro segmento de reta com coeficientes de determinação acima de 0,92. Adicionalmente, os valores de C ($mg\ g^{-1}$) que expressam a constante relacionada espessura da camada limite é diferente de zero, indicando que a retenção dos íons Pb^{2+} é limitada pela difusão na camada superficial do material e não por um processo de difusão intrapartícula.

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos para adsorção de íons Pb^{2+} utilizando IIP, IIP sem PAN e NIP como adsorventes. Condições: temperatura ambiente e pH 5,70.

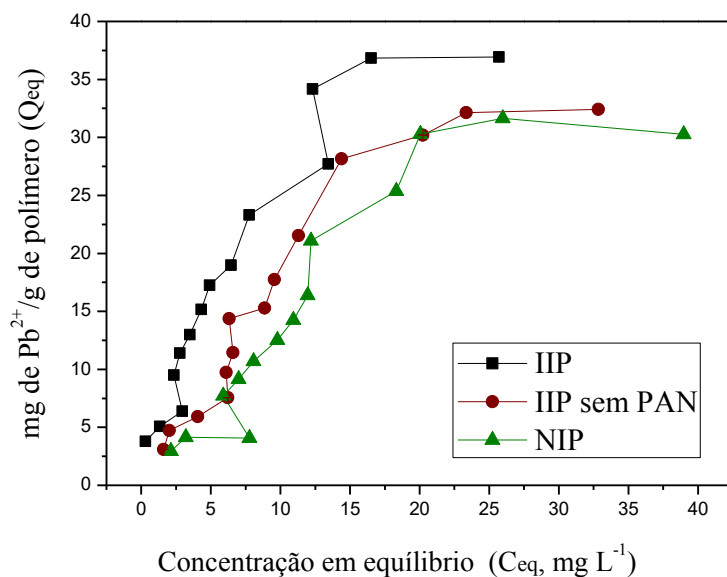
Pseudo 1º ordem				Pseudo 2º ordem		
$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} t$				$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$		
Adsorvente	K_1	Q_e (mg g ⁻¹)	R^2	K_2	Q_e (mg g ⁻¹)	R^2
IIP	-1,19	0,76	0,64	12,80	3,72	0,99
IIP sem PAN	-0,87	0,72	0,60	9,40	3,60	0,99
NIP	-0,20	0,21	-0,00	26,60	2,95	0,99
Elovich			Difusão Intrapartícula			
$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$			$Q_t = K_{id} + C$			
	B	A	R^2	k_{id}	C	R^2
IIP	0,35	3,72	0,90	1,18	2,28	0,95
				-0,03	3,43	-0,03
IIP sem PAN	0,30	3,51	0,93	0,88	2,82	0,97
				-0,00	3,76	-0,25
NIP	0,60	3,32	0,90	2,81	1,04	0,92
				-0,05	3,05	0,09

K_1 =constante de velocidade de pseudo-primeira-ordem (min^{-1}); K_2 = constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem (min^{-1}); β = constante relacionado à extensão da cobertura da superfície; α = constante de velocidade de adsorção inicial ($\text{min}^{-1} \text{mg g}^{-1}$); k_{id} = coeficiente de difusão interna ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$); C = espessura da camada limite.

5.1.7 Isotermas de adsorção

Os dados de adsorção sob condições de equilíbrio adsorvato-adsorvente podem ser representados por uma isoterma de adsorção, a qual é construída pela relação entre a concentração de equilíbrio do analito e a quantidade deste adsorvido por unidade de massa de adsorvente (Figura 20) (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010).

Figura 20 - Isoterma de adsorção para os polímeros IIP, IIP sem PAN e NIP.



Para determinar a capacidade máxima de adsorção dos polímeros (IIP, IIP sem PAN e NIP) aplicou-se os modelos de isoterma de adsorção não lineares de Langmuir, Freundlich e o modelo duplo de Langmuir-Freundlich para um e dois sítios (Figura 21). Como pode ser observado na Tabela 5 para os três polímeros, os modelos de Langmuir e Freundlich apresentaram coeficientes de determinação variando de 0,83 a 0,95, revelando que a adsorção de Pb^{2+} nos materiais pode ser descrita pelos dois modelos. Esta constatação pode ser confirmada pelo melhor ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir-Freundlich para um e dois sítios, com valores de coeficiente de determinação variando de 0,96 a 0,99, o que sugere que a adsorção de Pb^{2+} pode ocorrer tanto em sítios de baixa afinidade, assim como em sítios de alta afinidade. Sendo assim, para o IIP, por exemplo, o parâmetro k_1 e k_2 que representa a afinidade do adsorvato-adsorvente permite prever se a adsorção ocorre em sítios de elevada ou baixa afinidade. Para o modelo de Langmuir-Freundlich de um sítio, tal parâmetro indica que a capacidade máxima de adsorção ($b_1=46,74$ mg g⁻¹) ocorre em sítios de menor afinidade ($k_1=0,137$ L g⁻¹). Ao analisar o modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios, observa-se que a maior quantidade de chumbo adsorvida ($b_2=36,4$ mg g⁻¹) ocorre, de fato, em sítios de menor afinidade ($k_2=0,136$ L g⁻¹), ao passo que, uma menor parcela adsorvida ($b_1=5,01$ mg g⁻¹) se dá em sítios de maior afinidade ($k_1=26,32$ L g⁻¹). Desta maneira, o modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios adsorptivos foi capaz de prever a adsorção de chumbo, embora

pequena, em sítios de elevada afinidade. Os sítios de maior e menor afinidade para o IIP podem ser atribuídos, respectivamente, ao PAN e a carboxila do ácido metacrílico. A menor quantidade adsorvida ($5,01 \text{ mg g}^{-1}$) de chumbo no sítio de maior afinidade pode ser justificada pela menor quantidade molar de PAN no polímero em relação ao ácido metacrílico.

Em relação ao IIP sem PAN, é possível constatar mediante o modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios, que quantidades adsorvidas similares ($b_1 = 16,84 \text{ mg g}^{-1}$ e $b_2 = 17,4 \text{ mg g}^{-1}$) ocorre em sítios com baixas, porém, com afinidades levemente diferentes ($k_1 = 0,189 \text{ L g}^{-1}$ e $k_2 = 0,093 \text{ L g}^{-1}$). Comparando com o modelo de Langmuir-Freundlich para um sítio, a quantidade adsorvida ($b_1 = 36,62 \text{ mg g}^{-1}$) ocorre também em sítio de baixa afinidade ($k_1 = 0,104 \text{ L g}^{-1}$), sugerindo que para o IIP sem PAN, há a presença de dois sítios de interação, porém com afinidades pouco diferentes. Estes sítios de afinidades similares podem ser atribuídos aos sítios de impressão química formada pelo ácido metacrílico e àqueles não impressos. Neste caso, pode sugerir que em baixas concentrações, os íons Pb^{2+} interagem preferencialmente com os sítios de impressão química com afinidade maior ($k_1 = 0,189 \text{ L g}^{-1}$) em relação aos sítios não impressos ($k_2 = 0,093 \text{ L g}^{-1}$) (GERMINIANO et al., 2014).

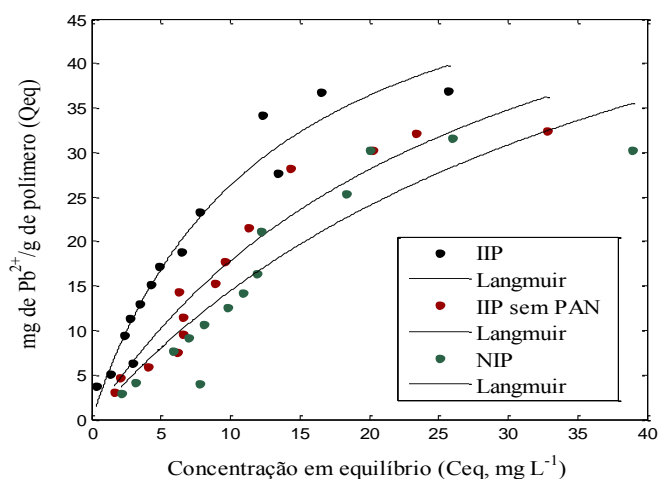
Para o NIP, a maior quantidade adsorvida ($b_1 = 24,32 \text{ mg g}^{-1}$) se dá em sítios de menor afinidade ($k_1 = 0,081 \text{ L g}^{-1}$) e a menor quantidade ($b_2 = 6,60 \text{ mg g}^{-1}$) em sítios de maior afinidade ($k_2 = 0,416 \text{ L g}^{-1}$). Neste caso, o modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios também foi capaz de prever a existência de dois sítios com diferentes afinidades. Como o NIP não possui impressão química, mas possui o PAN, pode-se inferir que os sítios de maior e menor afinidade são atribuídos, respectivamente, ao PAN e a carboxila do ácido metacrílico ou a carbonila do EGDMA. Esta suposição parece plausível, pois a quantidade molar de ácido metacrílico e EGDMA é superior que a do PAN. Neste momento cabe mencionar que o valor de $k_2 = 0,416 \text{ L g}^{-1}$, atribuído ao PAN no NIP é substancialmente inferior ao valor de $k_1 = 26,32 \text{ L g}^{-1}$ para o PAN no IIP, sugerindo que a presença do complexante auxiliar associada à impressão iônica promove o aumento da afinidade adsorvato-adsorvente nos sítios de ligações do polímero.

Pode-se ainda inferir que, para o processo de adsorção de chumbo no IIP em baixas concentrações, o modelo se reduz eficazmente a uma isoterma de Freundlich prevendo a adsorção em sítios de maior energia, provavelmente pela interação com o complexante auxiliar PAN. À medida que os sítios de maior afinidade são ocupados, o acréscimo nas concentrações de chumbo faz com que os sítios de menor afinidade passem a ser ocupados,

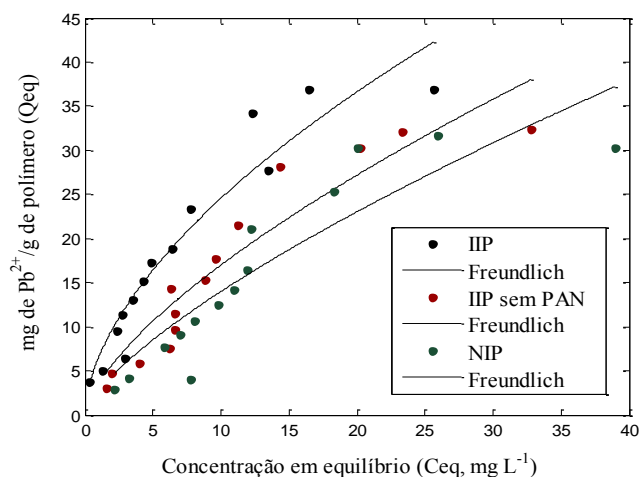
tais como carboxila do ácido metacrílico e carbonila do EGDMA até ocorrer à saturação em monocamada, típica do modelo de Langmuir.

Os valores de capacidade máxima de adsorção de Pb^{2+} no IIP, IIP sem PAN e NIP foram calculados pela soma dos parâmetros b_1 e b_2 , sendo de $41,4 \text{ mg g}^{-1}$ para o IIP, $34,2 \text{ mg g}^{-1}$ para o IIP sem PAN e $30,09 \text{ mg g}^{-1}$ para o polímero sem impressão (NIP). Cabe enfatizar que, o polímero com impressão que apresenta o complexante auxiliar em sua estrutura, possui capacidade máxima adsortiva quase 18% maior que o IIP sem PAN e 27% em relação ao NIP, mostrando que a presença do complexante auxiliar associada à impressão iônica aumenta o desempenho adsortivo do polímero.

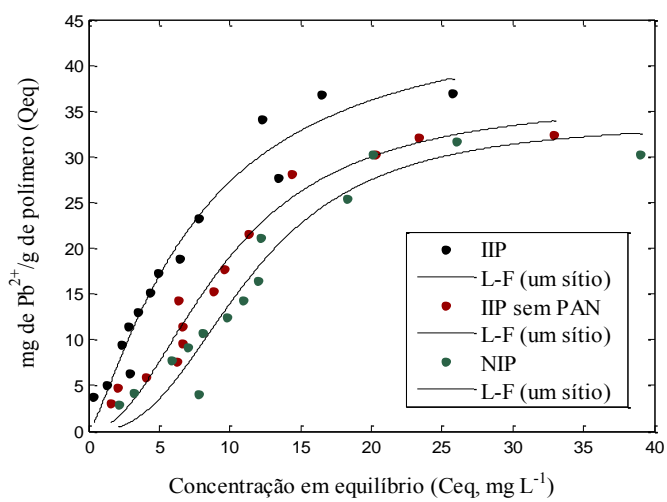
Figura 21 - Parâmetros dos modelos (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Langmuir-Freundlich (um sítio) e (d) Langmuir-Freundlich (dois sítios) referente a adsorção de Pb^{2+} nos materiais IIP, IIP sem PAN e NIP.



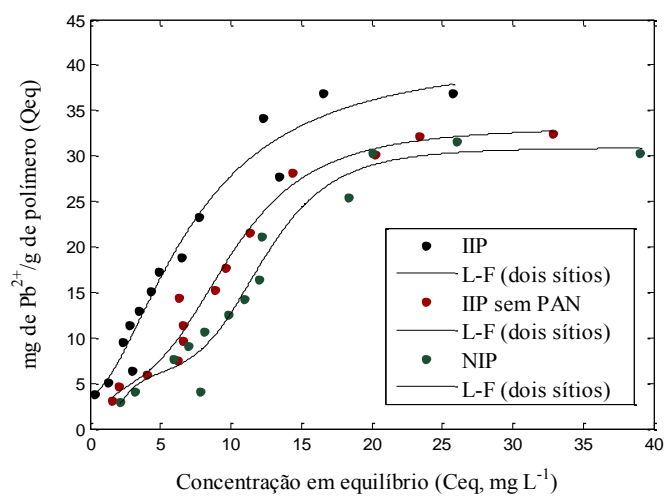
(a)



(b)



(c)



(d)

Tabela 4 - Parâmetros isotérmicos da adsorção de Pb^{2+} pelos IIP, IIP sem PAN e NIP. Q_{exp} para o IIP = 37,0 mg g⁻¹, Q_{exp} para o IIP sem PAN = 32,40 mg g⁻¹ e Q_{exp} para o NIP = 30,26 mg g⁻¹

Modelos	Parâmetros	IIP	IIP sem PAN	NIP
Langmuir $Q_{eq} = \frac{k_L b C_{eq}}{(1 + k_L C_{eq})}$	k ₁	0,080	0,036	0,025
	b ₁	59,120	66,690	71,760
	R ²	0,953	0,929	0,873
Freundlich $Q_{eq} = k_F C_{eq}^{1/n}$	k ₁	6,474	3,579	2,660
	n ₁	0,578	0,679	0,720
	R ²	0,922	0,895	0,834
Langmuir-Freundlich (um sítio) $Q_{eq} = \frac{b(KC_{eq})^n}{1 + (KC_{eq})^n}$	k ₁	0,137	0,104	0,087
	b ₁	46,740	36,620	33,940
	n ₁	1,289	2,055	2,604
	R ²	0,958	0,962	0,941
Langmuir-Freundlich (dois sítios) $Q_{eq} = \frac{b_1(k_1 C_{eq})^{n_1}}{1 + (k_1 C_{eq})^{n_1}} + \frac{b_2(k_2 C_{eq})^{n_2}}{1 + (k_2 C_{eq})^{n_2}}$	k ₁	26,320	0,189	0,081
	k ₂	0,136	0,093	0,416
	b ₁	5,012	16,840	24,320
	b ₂	36,40	17,40	6,604
	n ₁	0,450	1,219	5,061
	n ₂	1,825	5,374	2,822
	R ²	0,967	0,989	0,966

k_{1,2}(Langmuir) (L g⁻¹), k_{1,2} (Freundlich) (mg g⁻¹) (L g⁻¹) – parâmetro relacionado a afinidade do adsorvato-adsorvente, b_{1,2} - constante relacionada à capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); n_{1,2} - constante relacionada a intensidade de adsorção ou grau de heterogeneidade.

5.1.8 Seletividade

O estudo de seletividade tem como finalidade avaliar, por meio de comparação com o polímero controle (NIP) o efeito de impressão criado pelo IIP e o IIP sem PAN durante a síntese. Os íons escolhidos foram Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} , assim como o Pb^{2+} , são divalentes, apresentam raios iônicos próximos ao do chumbo ($\text{Pb}^{2+} = 132$ pm, $\text{Cu}^{2+} = 87$ pm, $\text{Cd}^{2+} = 72$ pm, $\text{Ni}^{2+} = 83$ pm, $\text{Co}^{2+} = 83,8$ pm e $\text{Zn}^{2+} = 83$ pm) podendo formar complexos metálicos com PAN e interagir o grupo funcional ácido carboxílico (COOH) presente no ácido metacrílico (KALYAKINA et al., 2003; AZHGOZHINOVA et al., 2004. Embora estes íons tenham a mesma carga e raios iônicos semelhantes, foram observadas diferenças significativas na sua extração. Com base nos experimentos de adsorção competitiva no IIP, IIP sem PAN e NIP, foram determinados os parâmetros relacionados ao desempenho seletivo do adsorvente incluindo o coeficiente de distribuição (K_d), coeficiente de seletividade (k) e coeficiente de seletividade relativo (k'). A Tabela 6 e 7 apresentam os valores de K_d , k e k' dos polímeros estudados. Os valores de coeficiente de seletividade para o Pb^{2+} são maiores para o IIP quando comparado ao NIP, indicando que o IIP adsorve maiores quantidades de Pb^{2+} . Para o IIP sem PAN, os valores de k obtidos para o Pb^{2+} também são elevados quando comparados ao NIP, entretanto, é possível observar que o IIP sem PAN adsorve menores quantidades de Pb^{2+} em relação ao IIP, conforme indicado pelos menores valores de k (Tabela 7).

Os valores de k' refletem a magnitude do efeito de impressão no IIP. Assim, verificou-se que, tanto para o IIP quanto para o IIP sem PAN, os valores de k' mostram notadamente o efeito de impressão frente aos íons interferentes. No entanto, em termos quantitativos, os valores de k' exprimem maiores valores para o IIP. Desse modo, este estudo revela que, em termos de coeficientes de seletividade relativa, o IIP foi mais seletivo frente aos íons Pb^{2+} quando comparado ao IIP sem PAN e NIP. Como exemplo, observa-se que para a adsorção competitiva entre Pb^{2+} e Cu^{2+} , o IIP é 301 vezes mais seletivo para o Pb^{2+} quando comparado ao NIP, ao passo que, para o IIP sem PAN, a seletividade é de 8,2 vezes em relação ao NIP. É oportuno mencionar que, embora inferior ao IIP, o polímero sintetizado na ausência do PAN apresentou maior seletividade frente aos íons Pb^{2+} comparada ao NIP. O aumento de seletividade indicado pelo valor de k' para o IIP/NIP em relação ao IIP sem PAN/NIP pode ser constatado para todos os sistemas da Tabela 6 e 7.

Ainda, os dados de isoterma de adsorção mostraram que a capacidade adsortiva para o IIP sem PAN tem valor próximo ao IIP, como demonstrado na Tabela 5. Porém, pode-se verificar que o IIP possui maior valor de K_d , confirmando que a presença do complexante auxiliar exerce importante influência na adsorção de íons Pb^{2+} , conforme já mencionado. Sendo assim, reafirma-se que a maior seletividade para o IIP pode ser atribuído ao fato de que, as cavidades seletivas formadas por meio da impressão química possuem sítios de ligação decorrentes dos resíduos do monômero funcional e do complexante auxiliar, promovendo maior afinidade e preferência pelos íons chumbo.

Tabela 5 - Parâmetros de seletividade para o IIP e NIP.

Adsorvente	K_d (mL g ⁻¹)		k	k'
	Pb ²⁺	Cu ²⁺		
IIP	12123	49	247,41	301,7
NIP	1710	2077	0,82	
	Pb ²⁺	Cd ²⁺		
IIP	10149	2035	4,99	11,1
NIP	864	1909	0,45	
	Pb ²⁺	Ni ²⁺		
IIP	10547	257	41,0	9,5
NIP	1158	267	4,34	
	Pb ²⁺	Co ²⁺		
IIP	7749	69	112,3	62,7
NIP	2898	1622	1,79	
	Pb ²⁺	Zn ²⁺		
IIP	3769	947	3,97	132,3
NIP	348	13396	0,03	

K_d – coeficiente de distribuição; k – coeficiente de seletividade; k' – coeficiente de seletividade relativo

Tabela 6 - Parâmetros de seletividade para o IIP sem PAN e NIP.

Adsorvente	K_d (mL g ⁻¹)		K	k'
	Pb ²⁺	Cu ²⁺		
IIP sem PAN	2092	314	6,7	8,2
NIP	1710	2077	0,82	
IIP sem PAN	Pb ²⁺	Cd ²⁺	1,99	4,5
	1547	778		
NIP	864	1909	0,45	
IIP sem PAN	Pb ²⁺	Ni ²⁺	30,9	7,1
	1545	50		
NIP	1158	267	4,34	
IIP sem PAN	Pb ²⁺	Co ²⁺	45,2	25,1
	4519	100		
NIP	2898	1622	1,79	
IIP sem PAN	Pb ²⁺	Zn ²⁺	0,06	2,0
	4,5	72		
NIP	348	13396	0,03	

K_d – coeficiente de distribuição; k – coeficiente de seletividade; k' – coeficiente de seletividade relativo

5.2 APLICAÇÃO DOS POLÍMEROS (IIP, IIP sem PAN e NIP) COMO ADSORVENTES NA EXTRAÇÃO/PRÉ-CONCENTRAÇÃO ON-LINE DE Pb²⁺ E DETERMINAÇÃO POR F AAS

5.2.1 Otimização do procedimento de pré-concentração on-line de Pb²⁺ e determinação por F AAS

Para avaliar os fatores responsáveis pelo desempenho do método de pré-concentração de íons Pb²⁺ em sistema de análise por injeção em fluxo, aplicou-se um estudo de triagem por meio de planejamento fatorial 2⁵⁻¹ com ponto central. Foram avaliados, como fatores, o pH, concentração do tampão, concentração do eluente, massa do adsorvente e vazão de pré-concentração. Na Tabela 8 estão apresentados os níveis de cada fator e a resposta dos ensaios. Os valores dos níveis máximo e mínimo de cada fator foram escolhidos de acordo

com dados da literatura e conhecimentos prévios adquiridos em nosso grupo de pesquisa (BEHBAHANI et al., 2013).

Tabela 7 - Fatores, níveis de planejamento fatorial 2^{5-1} e suas respostas analíticas.

Fatores		Níveis		
		Mínimo (-)	Ponto central (0)	Máximo (+)
pH		4,0 ^a	5,75	7,5
Concentração do tampão (CT) (mol L ⁻¹)		0,010	0,055	0,100
Concentração do eluente (CE) (mol L ⁻¹)		1,00	1,25	1,50
Vazão de pré-concentração (VPC) (mL min ⁻¹)		4,0	5,0	6,0
Massa do adsorvente (MA) (mg)		30	40	50

Ensaio	pH	CE	CT	VPC	MA	Absorbância (Altura do pico)	
1	1	-1	-1	-1	1	0,0324	0,0354
2	1	-1	-1	-1	1	0,1121	0,1171
3	-1	1	-1	-1	-1	0,0514	0,0512
4	1	1	-1	-1	1	0,1011	0,1124
5	-1	-1	1	-1	-1	0,0492	0,0512
6	1	-1	1	-1	1	0,1206	0,1294
7	-1	1	1	-1	1	0,0256	0,0311
8	1	1	1	-1	-1	0,1699	0,1710
9	-1	-1	-1	1	-1	0,0637	0,0657
10	1	-1	-1	1	1	0,0705	0,0728
11	-1	1	-1	1	1	0,0450	0,0501
12	1	1	-1	1	-1	0,1533	0,1602
13	-1	-1	1	1	1	0,0106	0,0117
14	1	-1	1	1	-1	0,1263	0,1308
15	-1	1	1	1	-1	0,0182	0,0198
16	1	1	1	1	1	0,1056	0,1128
17	0	0	0	0	0	0,1602	0,1653

CT – concentração do tampão; CE – concentração do eluente; VPC – vazão de pré-concentração; MA – massa do adsorvente.

Os ensaios foram realizados pré-concentrando 20,0 mL de solução de Pb²⁺ 200,0 µg L⁻¹ em uma minicoluna preenchida com o IIP, utilizando como resposta analítica a absorbância (altura do pico) na etapa de pré-concentração.

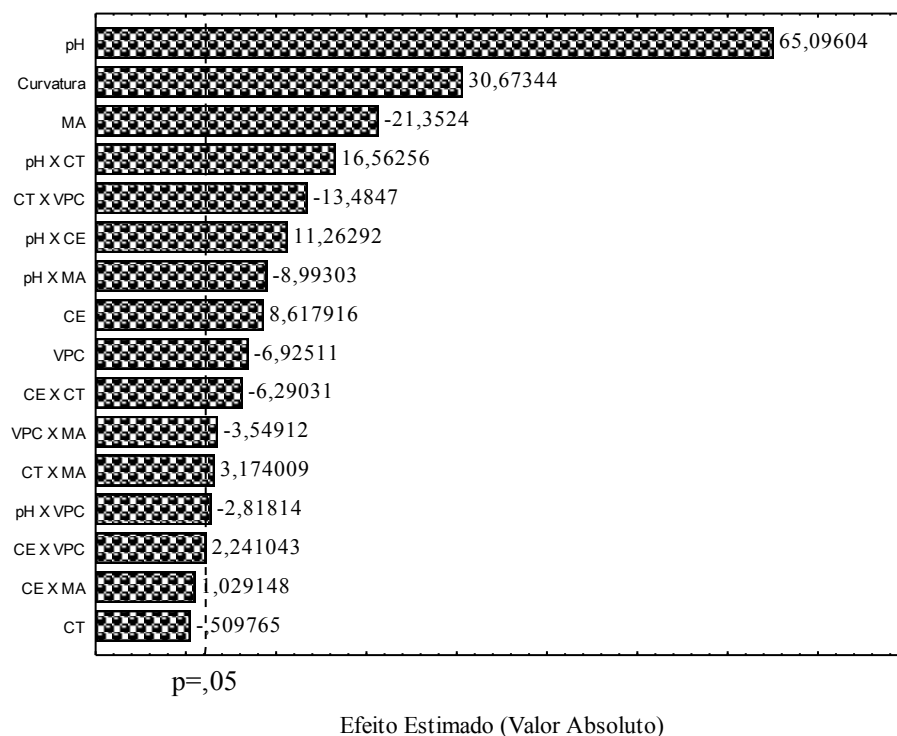
Por meio da análise do Diagrama de Pareto (Figura 22), é possível observar que todos os fatores principais foram significativos dentro do intervalo de confiança de 95%, exceto a concentração do tampão. A vazão de pré-concentração apresentou um efeito negativo, indicando que o emprego de menores vazões ($4,0 \text{ mL min}^{-1}$), contribui para uma maior resposta, por conta do maior tempo de contato da solução com o adsorvente, uma vez que, para vazões de amostragem muito altas, o tempo de contato do analito na minicoluna diminui, e conseqüentemente, parte do analito não fica retido na fase sólida. Assim sendo, optou-se por fixar a vazão de pré-concentração de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ para os próximos estudos.

A concentração do eluente foi significativa com efeito positivo dentro do intervalo estudado ($1,0\text{-}1,5 \text{ mol L}^{-1}$). Observou-se que para concentrações menores do eluente o sinal transiente sofreu um ligeiro alargamento, porém, não foi observado efeito de memória durante a etapa de pré-concentração/eluição. Desta forma, a concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl foi adotada como eluente no sistema de pré-concentração, para garantir maior segurança ao analista e reduzir o consumo de reagentes. A massa do adsorvente apresentou efeito negativo, indicando que diminuição da massa do material na minicoluna, de 50 para 30 mg promove um aumento no sinal analítico. Este resultado pode ser explicado por conta da maior dispersão, no momento da eluição, da zona da amostra dentro da minicoluna com maior massa. Assim, a menor massa (30 mg) foi fixada para os estudos posteriores.

Dentre as variáveis estudadas, o pH apresentou valor mais significativo, com efeito positivo (65,09), indicando que o aumento de pH promove um incremento importante de sinal analítico na adsorção de íon Pb^{2+} . Esse estudo revela que a adsorção de íons Pb^{2+} na superfície do IIP em soluções ácidas é baixa, isso ocorre devido à competição dos íons H^+ pelos sítios de ligação e, com o aumento do pH diminui a competição, assim, torna-se mais favorável a formação do complexo de PAN com íons Pb^{2+} .

A concentração do tampão não foi um fator significativo, mas levando-se em conta que o uso de soluções tamponadas é de grande importância, pois garante a retenção dos íons na minicoluna nas mesmas condições entre as etapas de pré-concentração e eluição, a concentração do tampão foi avaliada criteriosamente em mais níveis, sendo esta aplicada na matriz de Doehlert (TARLEY et al., 2009). Outro aspecto importante e, como esperado, é que a interação pHxCT foi significativa, justificando mais uma vez a necessidade de se realizar simultaneamente estes fatores.

Figura 22 - Diagrama de Pareto obtido a partir da matriz do planejamento fatorial.



De acordo com os resultados obtidos do planejamento fatorial, o pH e a CT foram melhor avaliados no sentido de obter as condições ótimas do sistema de pré-concentração, fixando a vazão de pré-concentração, massa do adsorvente e concentração em $4,0 \text{ mL min}^{-1}$, 30 mg e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Cabe salientar que a partir dos resultados obtidos no planejamento fatorial fracionário, foi possível identificar a presença de curvatura significativa (30,67), sugerindo a presença de um ponto de máximo dentro do domínio experimental. Assim sendo, a otimização final dos fatores pH e concentração de tampão para a obtenção das condições ótimas do sistema foi realizada por meio de um planejamento Doehlert, empregando uma solução de Pb^{2+} de concentração de $200,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, totalizando nove experimentos com ponto central feito em triplicata. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 8 - Matriz de Doehlert utilizada na otimização do pH e concentração de tampão.

Ensaio	pH	CT (mol L ⁻¹)	Absorbância (altura de pico)
1	0 (5,25)	0 (0,049)	0,1998
2	0 (5,25)	0 (0,049)	0,2003
3	0 (5,25)	0 (0,049)	0,2064
4	1 (7,25)	0 (0,049)	0,1232
5	0,5 (6,25)	0,866 (0,1)	0,1556
6	-1 (3,25)	0 (0,049)	0,0125
7	-0,5 (4,25)	-0,866 (0,001)	0,1104
8	0,5 (6,25)	-0,866 (0,001)	0,1435
9	-0,5 (4,25)	0,866 (0,1)	0,0369

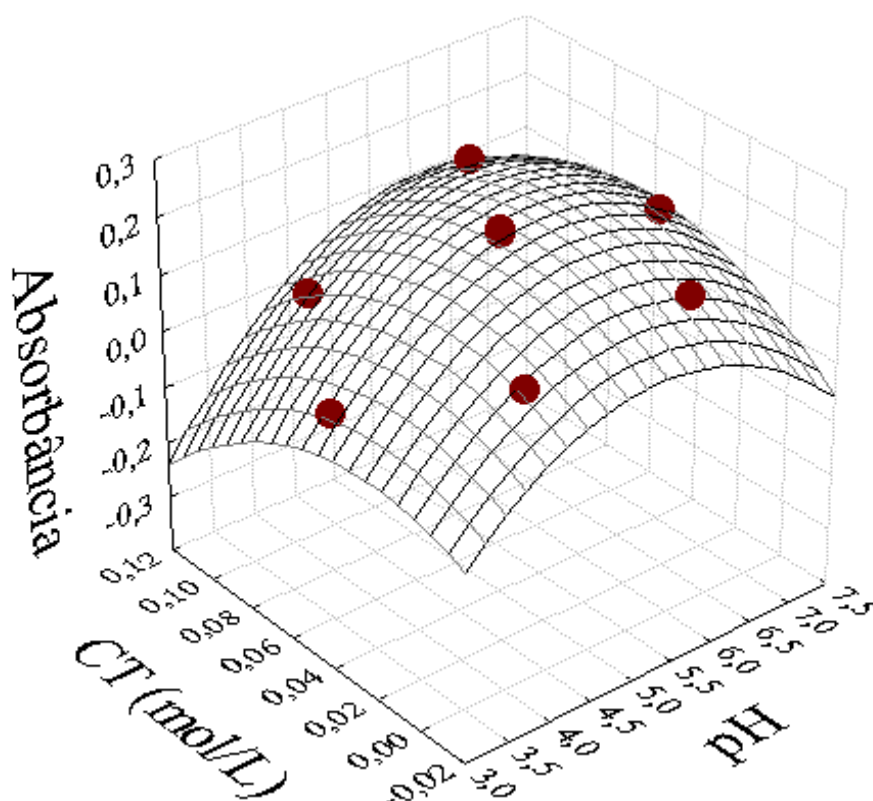
Os números entre parênteses representam os níveis reais das variáveis enquanto que os números precedidos representam os níveis codificados da matriz de Doehlert.

A partir da matriz de Doehlert, obteve-se a equação do modelo quadrático (Eq. 15), a qual permite obter os valores preditos pelo modelo em cada um dos nove ensaios da Tabela 9.

$$\text{Abs} = -0,8169 + 0,3621\text{pH} - 0,0336\text{pH}^2 - 0,2684\text{CT} - 23,0892\text{CT}^2 + 0,4362\text{pH}\times\text{CT} \quad (\text{Eq. 15})$$

Por meio de análise de variância (ANOVA) foi possível checar a validade do modelo. De acordo com o teste F, nota-se que o razão entre a média quadrática da falta de ajuste sobre a média quadrática do erro puro ($\text{MQ}_{\text{falta de ajuste}}/\text{MQ}_{\text{erro puro}}$) de 9,148 foi menor que o $F_{1,2}$ do teste F tabelado de 18,513, indicando não haver falta de ajuste do modelo aos dados experimentais. Desse modo, foi possível construir a superfície de resposta (Figura 23) empregando o modelo quadrático validado, a partir da qual foram obtidos os pontos máximos para pH e concentração de tampão que correspondem às condições ótimas para a pré-concentração de íons Pb^{2+} , que foi observado em 5,70 e 0,048 mol L⁻¹, respectivamente.

Figura 23 - Superfície de resposta obtida a partir da matriz de Doehlert.



5.3 PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA DO SISTEMA

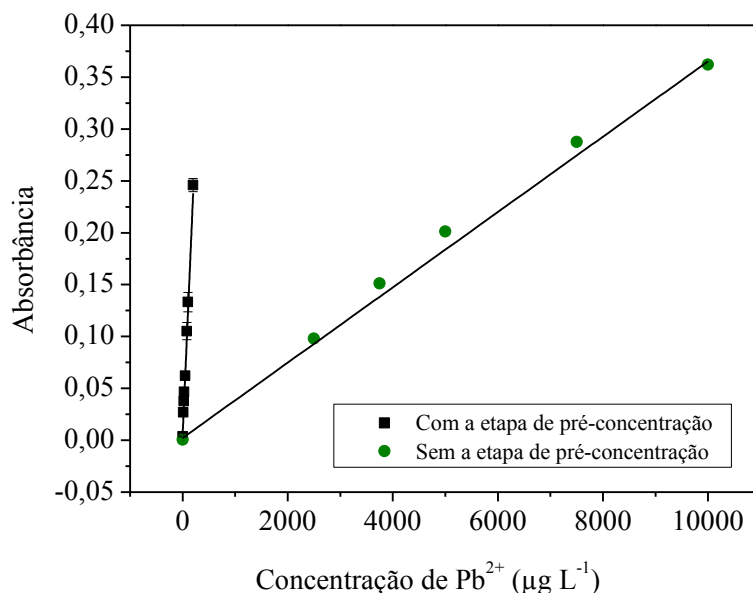
A fim de avaliar o desempenho analítico do método proposto para a pré-concentração de íons Pb^{2+} e a sua determinação por F AAS, uma curva foi construída percolando 20,0 mL de uma solução de íons Pb^{2+} com concentrações variando de 0,0 (branco analítico) a 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, resultando na Equação 16. Além desta, soluções de Pb^{2+} de 0,0 – 10000 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram analisadas por F AAS sem a etapa de pré-concentração, rendendo a equação linear 17 (Figura 24).

O desempenho analítico do sistema de pré-concentração para o IIP foi avaliado de acordo com as seguintes figuras de mérito: fator de pré-concentração (FP), frequência analítica (FA), eficiência de concentração (EC) e índice de consumo (IC).

$$\text{Abs} = 0,0100 + 0,00119 [\text{Pb}^{2+}, \mu\text{g L}^{-1}] \quad (r = 0,996) \quad \text{Eq. (16)}$$

$$\text{Abs} = 0,0088 + 0,000036 [\text{Pb}^{2+}, \mu\text{g L}^{-1}] \quad (r = 0,994) \quad \text{Eq. (17)}$$

Figura 24 – Comportamento linear de concentrações de Pb^{2+} versus absorvância com e sem a etapa de pré-concentração.



Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados de acordo com a recomendação da IUPAC (LONG; WINEFORDNER, 1983), ou seja, 3std/s e 10std/s , respectivamente, onde std é o desvio padrão de dez medições do branco, e s é a inclinação da curva analítica. Assim, os valores obtidos de LD e LQ (teóricos) determinados para o IIP foram $0,52$ e $1,75 \mu g L^{-1}$, respectivamente. A precisão em termo de repetibilidade do método de pré-concentração foi determinada com base no desvio padrão relativo (RSD) ($n=10$) para soluções com concentrações de $10,0$ e $150,0 \mu g L^{-1}$, rendendo valores de RSD de $4,13$ e $1,87\%$, respectivamente.

Parâmetros como eficiência de concentração (EC) e índice de consumo (IC) permitem avaliar a eficiência do sistema de pré-concentração. A eficiência de concentração define o fator de pré-concentração obtido em um minuto. Assim, em $5,00$ minutos de pré-concentração a EC foi de $6,66 \text{ min}^{-1}$. Já o IC foi obtido pela razão entre o volume de amostra e o fator de pré-concentração. Dessa forma, o IC encontrado no método proposto foi de $0,60 \text{ mL}$. A frequência analítica estima o número de medições obtido em uma hora, sendo de 12 h^{-1} para o método proposto.

Com o intuito de avaliar o aumento na sensibilidade do método de pré-concentração promovido pela impressão química aliada à presença do complexante auxiliar, três curvas foram construídas somente com as etapas de pré-concentração para os polímeros IIP, IIP sem

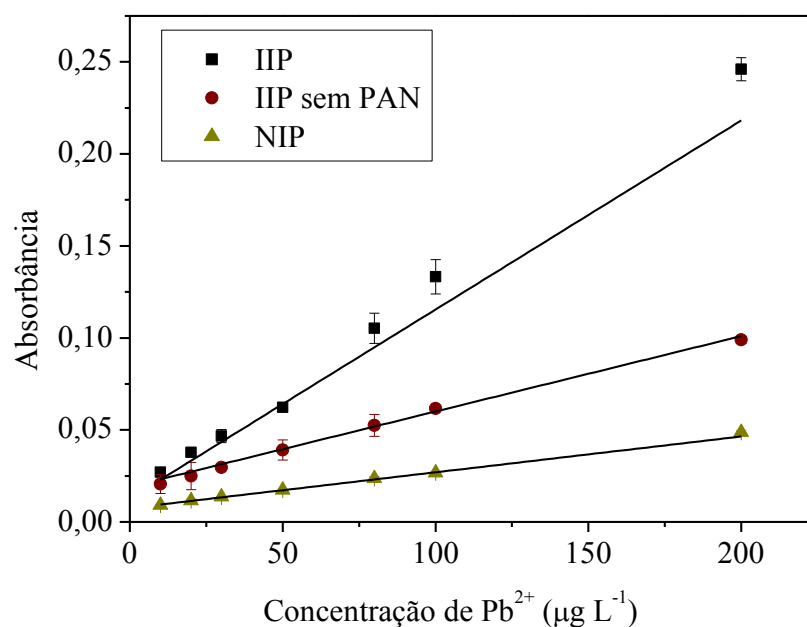
PAN e NIP, rendendo as Equações 18, 19 e 20, respectivamente, com faixa de trabalho de 10,0 – 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 25).

$$\text{Abs} = 0,0121 + 0,00117 [\text{Pb}^{2+}, \mu\text{g L}^{-1}] \quad (r = 0,996) \quad \text{Eq. (18)}$$

$$\text{Abs} = 0,0177 + 0,00041 [\text{Pb}^{2+}, \mu\text{g L}^{-1}] \quad (r = 0,996) \quad \text{Eq. (19)}$$

$$\text{Abs} = 0,0071 + 0,00020 [\text{Pb}^{2+}, \mu\text{g L}^{-1}] \quad (r = 0,998) \quad \text{Eq. (20)}$$

Figura 25 – Faixa de trabalho avaliada com a etapa de pré-concentração para o IIP, IIP sem PAN e NIP.



O incremento na sensibilidade quando se aplica o sistema de pré-concentração com o IIP é notadamente observado em relação às demais curvas obtidas com os polímeros IIP sem PAN e NIP (Figura 25). Este resultado pode ser confirmado pela razão entre as inclinações das curvas analíticas obtidas somente com as etapas de pré-concentração para o IIP (Equação 18), IIP sem PAN (Equação 19) e NIP (Equação 20). Desta maneira, um aumento de sinal analítico de aproximadamente 2,9 foi observado para o IIP sobre o IIP sem PAN, enquanto que, em relação ao NIP, o ganho de sensibilidade foi de $\cong 5,9$. Esses resultados mostraram que existe um efeito de sinergismo entre a impressão química e a presença do complexante auxiliar no IIP, indicando que conjuntamente promovem maior ganho de sinal analítico

quando comparados com os respectivos polímeros sem o complexante auxiliar (IIP sem PAN) e impressão química (NIP).

Ainda, o aumento da sensibilidade pode ser expresso pelo fator de enriquecimento, o qual foi calculado mediante a razão entre o coeficiente angular da curva com a etapa de pré-concentração (Equação 18, 19 e 20) com curva sem a etapa de pré-concentração (Equação 17) usando a Equação 21. O Fator de Enriquecimento (FE) considera o número de vezes que o método é capaz de aumentar o sinal analítico com a etapa de pré-concentração. O valor resultante no fator de enriquecimento para IIP, IIP sem PAN e NIP foi de 32,5, 12,2 e 5,8 vezes, respectivamente.

$$FE = \frac{b_p}{b_s} \quad \text{Eq. (21)}$$

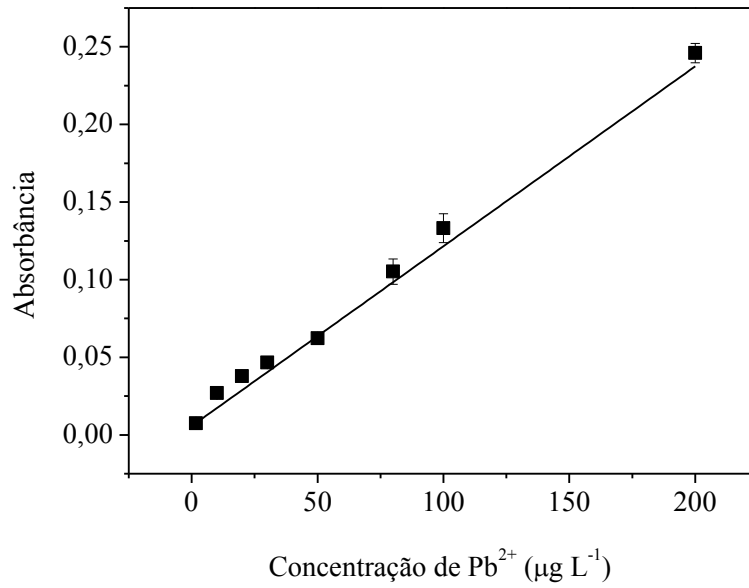
Onde b_p é o coeficiente angular da curva com a etapa de pré-concentração e b_s é o coeficiente angular da curva sem a etapa de pré-concentração.

Após a obtenção das figuras de méritos para o IIP, ensaios de pré-concentração foram realizados com uma solução de Pb^{2+} na concentração alcançada para o valor teórico do limite de quantificação ($1,75 \mu\text{g L}^{-1}$), seguindo as condições otimizadas. Seguidamente, construiu-se uma curva analítica em que, aplicou-se o valor da resposta obtida referente ao LQ do IIP como primeiro ponto, obtendo-se linearidade de $1,75$ a $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$, resultando na Equação 26 (Figura 22).

$$\text{Abs} = 0,0056 + 0,00116 [Pb^{2+}, \mu\text{g L}^{-1}] \quad (r = 0,989) \quad \text{Eq. 22}$$

Posteriormente, um novo limite de quantificação para o IIP foi calculado a partir da equação Equação 22, obtendo-se o valor de $1,79 \mu\text{g L}^{-1}$, muito próximo ao LQ obtido inicialmente para a curva com concentrações de $0,0$ (branco analítico) a $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$, confirmando que de fato, o valor do limite de quantificação é um valor mensurável.

Figura 26 - Curva analítica com a etapa de pré-concentração para o IIP.



O desempenho analítico do método proposto usando o IIP foi comparado a outros métodos publicados usando diferentes materiais para pré-concentração de íons Pb²⁺ e determinação por F AAS (Tabela 10). Pode-se observar que o método desenvolvido apresenta desempenho analítico similar, ou melhor, que aqueles reportados na literatura.

Tabela 9 - Comparação do método proposto para a pré-concentração de Pb²⁺ com outros presentes na literatura utilizando a determinação por F AAS.

Material	Modalidade de pré-concentração	FP	Volume de pré-concentração (mL)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Aplicação	Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referência
XAD-16 modificada com 1,10-fenantrolina	on-line	48	1200	7,9	amostras de água industrial	ND	SHARMA et al., 2016.
Sílica funcionalizada com 3,6-ditio-1,8-octanodiol	on-line	28	52,8	1,0	amostras leite	5-20000	SILVA et al., 2015.
XAD-4	on-line	24,1	10	2,92	amostras de água	20-80	KARADAS; KARA, 2013.
Grafeno	on-line	125	100	0,61	amostras vegetais e de águas	10-600	WANG et al., 2012.
Bentonita	on-line	ND	1000	1,6	amostras de águas residuais e subterrânea	ND	GULAY, 2014.
DMAA-AGE/IDA-silica (Resina)	on-line	10	100	3,5	amostras de plasma humano/águas	ND	PANAHI et al., 2010.
APDC com 1-hexil-3-metilimidazólio como líquido iônico	off-line	40	20	1,5	amostras de águas naturais	ND	SOYLAK; YILMAZ, 2011.
MWCNT/HSPIMP	on-line	17,9	250	2,89	amostras de alho-poró, rabanete, caxi e banana	0,02-0,35	GHAED et al., 2014.
Espuma de Poliruetano com BTAC	on-line	26	7	1,0	amostras de vinho	1,0-500	LEMOS et al., 2002.
IIP	on-line	32,5	20	0,52	amostras de águas, soro fisiológico, <i>Ginkgo biloba</i> e chocolate em pó	1,79-200	Este trabalho

VA = Volume da amostra, FP = Fator de Pré-concentração, LD = Limite de detecção, ND = Não disponível, BTAC= p-cresol, 2-(2-bezotiazolilazo), APDC = pirrolidina ditiocarbamato, HSPIMP = 3-hydroxy-4-(3-silylpropylimino) methyl phenol, MWCNT= Nanotubo de carbono em multi-camadas.

5.3 AVALIAÇÃO DE POTENCIAIS INTERFERENTES NA DETERMINAÇÃO DE Pb²⁺

A capacidade de adsorção de íons Pb²⁺ para o polímero proposto (IIP) quando na presença dos íons interferentes Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, As³⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺ e Ba²⁺ foi avaliada em diferentes proporções obedecendo às condições otimizadas. Os sinais analíticos obtidos nas soluções binárias foram confrontados com os de uma solução contendo apenas íons Pb²⁺. As razões analito:interferente, fixando a concentração de chumbo em 100 µg L⁻¹ foram: 1:1, 1:10, 1:50 e 1:100 (m/m) para Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺ e Co²⁺ e 1:50 e 1:100 (m/m) para Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺ e Ba²⁺. Para a seguinte avaliação, assumiu-se como interferência ± 10% do sinal analítico nas soluções binárias com os íons concomitantes quando comparado com uma solução contendo apenas íons Pb²⁺. Na Tabela 11, estão reunidos os percentuais de recuperação do sinal analítico de chumbo na presença de cada concomitante.

Tabela 10 - Avaliação do sinal para Pb²⁺ na presença de íons concomitantes como potenciais interferentes em diferentes proporções.

Íons interferentes	Proporção (m/m)			
	1:1	1:10	1:50	1:100
	(%) Recuperação			
Zn ²⁺	99	99	96	97
Ni ²⁺	99	101	102	99
Cd ²⁺	103	108	93	94
Cu ²⁺	97	98	95	91
Fe ³⁺	99	93	96	92
Co ²⁺	96	96	92	95
Ca ²⁺	-	-	98	98
Na ⁺	-	-	102	101
Mg ²⁺	-	-	99	95
Ba ²⁺	-	-	94	93

É possível observar, através dos valores de recuperação obtidos nesse estudo que nenhum metal estudado promoveu interferência significativa na pré-concentração de Pb^{2+} , mesmo levando-se em consideração que o complexante auxiliar possui grupos funcionais contendo átomos de nitrogênio e oxigênio, o que poderia favorecer na competição dos sítios de ligação entre chumbo e os íons interferentes. Isso pode ser atribuído ao fato do material apresentar impressão química e a presença do complexante auxiliar (PAN) conferindo na formação de quantidades maiores de sítios de ligação e conseqüentemente, maior seletividade ao chumbo.

5.4 DETERMINAÇÃO DE Pb^{2+} EM AMOSTRAS REAIS

A aplicação do método proposto foi avaliada em amostras de água de torneira, lago, mineral, água do mar sintética, soro fisiológico, chocolate em pó e *Ginkgo biloba* por meio de testes de adição e recuperação. Para as amostras de águas e soro fisiológico não foram encontrados naturalmente teores de chumbo, portanto, para essas amostras foi efetuado o enriquecimento com $8 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} , com posterior ajuste do pH 5,70 com solução tampão acetado $0,048 \text{ mol L}^{-1}$. Assim, estas amostras foram submetidas às etapas de pré-concentração e, como pode ser verificada na Tabela 12, foram obtidos valores satisfatórios com base nos percentuais de recuperação das amostras analisadas. Teores de Pb^{2+} foram encontrados nas amostras de chocolate em pó e *Ginkgo biloba* (Tabela 13), confirmando a aplicabilidade do método mesmo em amostras mais complexas.

A determinação de teores de chumbo já foi relatada na literatura em diferentes concentrações para amostras de chocolate. Jalbani e colaboradores (2009) determinaram chumbo em amostras de chocolate em barra de diferentes marcas, em que os teores variaram em torno de $1,11 - 2,48 \mu\text{g g}^{-1}$. Rehman e Husnain (2012) avaliaram 32 tipos de chocolates comumente consumidos e verificaram quantidades presente desse metal na faixa de $0,088 - 1,4 \mu\text{g g}^{-1}$ para chocolates em barra. Ainda, nesse estudo, verificaram que o teor de chumbo são maiores em chocolates com maior quantidade de cacau em pó. Recentemente, pesquisadores (VILLA; PEIXOTO; CADORE, 2014) reportaram que amostras comerciais do chocolate em barra contendo diferentes teores de cacau (34 a 85%) comercializados no Brasil contêm diferentes níveis de chumbo ($0,021 - 0,1384 \mu\text{g g}^{-1}$), e que esses níveis são associados a

quanto de cacau o produto contém, indicando que os chocolates com maior teor de cacau contêm maiores quantidades de chumbo.

Apesar dos altos teores de chumbo encontrados em amostras de variados tipos de chocolates nos trabalhos relatados acima, todos os níveis estão, em geral, abaixo dos limites máximos de consumo segundo a Organização Mundial da Saúde. No entanto, se o chocolate for ingerido como parte da rotina, pode ser prejudicial para a saúde (REHMAN; HUSNAIN, 2012), pois a absorção de chumbo pelo trato gastrointestinal é de aproximadamente 10% nos adultos e nas crianças chega a 40% do total do chumbo presente nesse alimento, podendo variar de acordo com fatores dietéticos (NAKAMURA, 2002). Sendo assim, o consumo frequente de chocolates a base de cacau deve ser reduzido, de modo que, caso contrário, a ingestão de chumbo pode ultrapassar os limites definidos pela legislação competente.

Teores de chumbo em amostras de *Ginkgo biloba* em pó também já foi relatada pela literatura, as quantidades encontradas estavam em torno de $0,80 \mu\text{g g}^{-1}$ (NANICUACUA et al., 2016) e $64,3 \mu\text{g g}^{-1}$ (BARBOSA et al., 2007). A maior ou menor quantidade desse metal encontrado em amostras de *Ginkgo biloba* pode ser explicada pela biodisponibilidade e mobilidade do chumbo nos solos onde ocorreu a plantação da erva medicinal. Estudos realizados por pesquisadores (COSTA et al., 2007) sobre diferentes classes de solos brasileiros mostrou que o chumbo predominou nas frações orgânica e residual, concentrando-se principalmente na fração residual. Em vista disso, o chumbo é considerado um dos metais que possui menos mobilidade no solo e, podendo ser complexado pela matéria orgânica, quimiossorvido em óxidos e minerais silicatados e precipitado como carbonato, hidróxido ou fosfato em altas condições pH (MCBRIDE, 1994), favorecendo na maior ou menor adsorção de chumbo na planta em função dessas características.

Ainda, a exatidão do método foi comprovada por meio de aplicação em material certificado de referência (sedimento marinho) (Tabela 14), onde foi assegurada a partir da concordância dos resultados (Teste *t* Student com intervalo de confiança de 95%), e os resultados obtidos através da aplicação do método com aquele definido pelo material certificado de referência foram próximos.

Tabela 11 - Aplicação em amostras de água de torneira, água de lago, água mineral, água do mar sintética e soro fisiológico.

Amostras	Pb ²⁺ (µg L ⁻¹)		Recuperação (%)
	Quantidade Adicionada	Quantidade determinada ¹	
Água de torneira	0	<LD	---
	8,00	7,89±0,25	99
Água lago Igapó	0	<LD	---
	8,00	8,39±0,17	105
Água mineral	0	<LD	---
	8,00	8,22±0,13	103
Água do mar sintética	0	<LD	---
	8,00	7,26±0,36	91
Soro Fisiológico	0	<LD	---
	8,00	8,33±0,83	104

<LD – abaixo do limite de detecção; ¹ Resultados expressos como valor médio ± estimativa do desvio padrão com base em triplicata (n=3)

Tabela 12 - Determinação de Pb²⁺ em amostra de chocolate e *Ginkgo biloba* em pó.

Amostra	Pb ²⁺ (µg g ⁻¹)		Recuperação (%)
	Quantidade adicionada	Quantidade determinada ¹	
Chocolate em pó	0	1,15±0,18	--
	1,42	2,43±0,15	90
	2,40	3,50±0,14	95
<i>Ginkgo biloba</i>	0	1,91±0,25	--
	2,00	4,11±0,19	105
	4,00	5,31±0,17	90

¹ Resultados expressos como valor médio ± estimativa do desvio padrão com base em triplicata (n=3)

Tabela 13 - Determinação de Pb^{2+} em material certificado de referência.

Material certificado ($mg\ Kg^{-1}$)	Valor certificado ($mg\ kg^{-1}$)	Valor determinado pelo método ($mg\ kg^{-1}$)
Sedimento marinho MESS-3	21,10±0,70	19,51±0,42

Resultados expressos como valor médio ± estimativa do desvio padrão com base em triplicata (n=3); intervalo de confiança de 95% (test *t* de Student).

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi sintetizado um polímero ionicamente impresso com a presença de um complexante auxiliar 1-(2-piridil-azo)-2-naftol) para a formação do complexo Pb-PAN, visando seu uso no desenvolvimento de um método de pré-concentração seletiva de íons chumbo. Ainda, outros dois polímeros foram sintetizados para estudos comparativos, tais como: IIP sem PAN, com o objetivo de avaliar a ausência do 1-(2-piridilazo)-2-naftol na capacidade adsortiva e NIP sintetizado na ausência do íon molde para avaliação do efeito de impressão iônica. Com base nos coeficientes de seletividade relativa dos polímeros, o IIP exibiu alta seletividade para o Pb^{2+} frente aos íons interferentes estudados, os quais possuem propriedades similares, tais como: raio atômico e número de oxidação.

A caracterização dos polímeros por meio de espectroscopia na região do infravermelho, análise térmica, microscopia eletrônica de varredura e análise superficial específica foi útil para avaliar as variações morfológicas e estruturais entre polímeros IIP, IIP não lavado, IIP sem PAN e NIP em função da presença do complexante auxiliar e da impressão química. Os dados cinéticos revelaram que a adsorção de Pb^{2+} segue o modelo de pseudo-segunda ordem, apresentando sítios de ligação com diferentes energias. Estudos de isoterma revelaram que a capacidade máxima de adsorção do IIP é maior ($41,4 \text{ mg g}^{-1}$) e que adsorve cerca de 18% mais Pb^{2+} que o IIP sem PAN e 27% em relação ao NIP, confirmando o efeito sinérgico criado pelo complexante auxiliar e a impressão iônica no material.

O método possibilitou a obtenção de baixos limites de detecção ($0,52 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e quantificação ($1,75 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) quando comparados com outros trabalhos reportados na literatura e também, ausência de interferência na presença de íons concomitantes. Além disso, uma comparação por meio de curvas analíticas entre os três polímeros mostrou que de fato, o IIP possibilitou a obtenção de maior sensibilidade frente aos polímeros IIP sem PAN e NIP, demonstrando a vantagem de associar o complexante auxiliar e a impressão iônica para a síntese do material com o intuito de aumentar a sensibilidade e seletividade do método ao analito de interesse.

No que se refere à aplicabilidade do método analítico desenvolvido, constatou-se que o sistema de pré-concentração foi empregado com sucesso para a determinação de Pb^{2+} em diferentes amostras de águas, soro fisiológico, chocolate em pó e *Ginkgo biloba* para determinação por F AAS, indicando sua eficiência quando aplicado em matrizes complexas. A

exatidão do método foi comprovada por meio da aplicação em material certificado de referência (MESS – sedimento marinho).

Cabe enfatizar que durante toda a realização dos experimentos foi utilizada a mesma minicoluna, mostrando a estabilidade química do material, ótima capacidade de reuso e a sua durabilidade ao longo de todo o estudo.

7 REFERÊNCIAS

ALIZADEH, T.; GANJALI, M. R.; ZARE, M. Application of an Hg^{2+} selective imprinted polymer as a new modifying agent for the preparation of a novel highly selective and sensitive electrochemical sensor for the determination of ultratrace mercury ions. *Analytica Chimica Acta*, v. 689, p. 52-59, **2011**.

AHMADI, S. J.; KALKHORAN, N. O.; ARANI, S. S. Synthesis and characterization of new ion-imprinted polymer for separation and preconcentration of uranyl (UO_2^{2+}) ions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p. 193-197, **2010**.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Consulta Pública nº 89, de 13 de dezembro de 2004. Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B8998-1-0%5D.PDF>. Acesso em: 18 abril 2016.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre limites máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. Resolução RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Division of Toxicology and Environmental Medicine. *Toxicological Profile for Lead*, Atlanta, Georgia, p. 582, **2007**.

ATTA, N. F.; HAMED, M. M.; ABDEL-MAGEED, A. M.; Computational investigation and synthesis of a sol-gel imprinted material for sensing application of some biologically active molecules. *Analytica Chimica Acta*, v. 667, p. 63-70, **2010**.

ÁVILA, T. C.; SEGATELLI, M. G.; BEIJO, L. A.; TARLEY, C. R. T. Emprego de sílica gel organicamente modificada e impressa ionicamente para pré- concentração seletiva on-line de íons cobre. *Química Nova*, v. 33 p. 301-309, **2010**.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. Metais: Gerenciamento da toxicidade. Atheneu: São Paulo, p. 554, **2003**.

AZHGOZHINOVA, G. S.; GÜVEN, O.; PEKEL, N.; DUBOLAZOV, A. V.; MUN, G. A.; NURKEEVA, Z. S. Complex formation of linear poly(methacrylic acid) with uranyl ions in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 278, p. 155-159, **2004**.

BAGHEL, A.; BOOPATHI, M.; SINGH, B.; PANDEY, P.; MAHATO, T. H.; GUTCH, P. K.; SEKHAR, K. Synthesis and characterization of metal ion imprinted nano-porous polymer for the selective recognition of copper. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 22, p. 3326-3334, **2007**.

BARBOSA, A. F.; SEGATELLI, M. G.; PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T.; LUCCAS, P. O.; TARLEY, C. R. T. 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**.

BATLOKWA, B. S. f 94. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Rhodes, **2009**.

BEHBAHANI, M.; BAGHERI, A.; TAGHIZADEH, M.; SALARIAN, M.; SADEGHI, O.; ADLNASAB, L.; JALALI, K. Synthesis and characterisation of nano structure lead (II) ion-imprinted polymer as a new sorbent for selective extraction and preconcentration of ultra trace amounts of lead ions from vegetables, rice and fish samples. *Food Chemistry*, v. 138, p. 2050-2056, **2013**.

BEHBAHANI, M.; SALARIAN, M.; BAGHERI, A.; TABANI, H.; OMIDI, F.; FAKHARI, A. Synthesis, characterization and analytical application of Zn(II)-imprinted polymer as an efficient solid-phase extraction technique for trace determination of zinc ions in food samples. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 34, p. 81-89, **2014**.

BEAUVAIS, R. A.; ALEXANDRATOS, S. D. Polymer-supported reagentes for the selective complexation metal ions: an overview. *Reactive & Functional Polymers*, v. 36, p113-123, **1998**.

BILAL, M.; SHAH, J. A.; ASHFAQ, T.; GARDAZI, S. M. H.; TAHIR, A. A.; PERVEZ, A.; HAROON, H.; MAHMOOD, Q. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater - A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 263, p. 322-333, **2013**.

BIJU, V. M.; GLADIS, J. M.; RAO, T. P. Effect of γ -irradiation of ion imprinted polymer (IIP) particles for the preconcentrative separation of dysprosium from other selected lanthanides. *Talanta*, v. 60, p. 747-754, **2003**.

BOJDI, M. K.; MASHHADIZADEH, M. H.; BEHBAHANI, M.; FARAHANI, A.; DAVARANI, S. S. H.; BAGHERI, A. Synthesis, characterization and application of novel lead imprinted polymer nanoparticles as a high selective electrochemical sensor for ultra-trace determination of lead ions in complex matrixes. *Electrochimica Acta*, v. 136, p. 59-65, **2014**.

BHATLURI, K. K.; MANNA, M. S.; GHOSHAL, A. K.; SAHA, P. Supported liquid membrane based removal of lead (II) and cadmium (II) from mixed feed: Conversion to solid waste by precipitation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 299, p. 504-512, **2015**.

BRAGA, L. R. Polímero impresso molecularmente mediado por íons para extração em fase sólida de quercetina em amostras fitoterápicas. f 64. Tese (Doutorado em Química)–Universidade de Brasília, **2012**.

BRANGER, C.; MEOUCHE, W.; MARGAILLAN, A. Recent advances on ion-imprinted polymers. *Reactive & Functional Polymers*, v. 73, p. 859-875, **2013**.

BROWN, M. E.; PULEO, D. A. Protein binding to peptide-imprinted porous silica scaffolds. *Chemical Engineering Journal*, v.137, p. 97-101, **2008**.

CÁCERES, L. A.; ESCUDEY, M.; FUENTES, E.; BÁEZ, M. E. 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**.

CAI, X.; LI, J.; ZHANG, Z.; YANG, F.; DONF, R.; CHEN, L. Novel Pb²⁺ ion imprinted polymers based on ionic interaction via synergy of dual functional monomers for selective solid-phase extraction of Pb²⁺ in water samples. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 6, p. 305-313, **2013**.

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

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. *Quimica Nova*, v. 33, p. 358-363, **2010**.

CONAMA. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Resolução N° 357, de 17 de março de 2005. Brasília, p. 20-22, mar. de **2005**.

CORAZZA, M. Z. f 154. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, **2014**.

CORAZZA, M. Z.; SOMERA, B. F.; SEGATELLI, M. G.; TARLEY, C.R.T. Grafting 3-mercaptopropyl trimethoxysilane on multi-walled carbon nanotubes surface for improving on-line cadmium(II) preconcentration from water samples. *Journal of Hazardous Materials*, v. 243, p. 326-333, **2012**.

CORAZZA, M. Z.; RIBEIRO, E. S.; SEGATELLI, M.G.; TARLEY, C.R.T. Study of cross-linked poly(methacrylic acid) and polyvinylimidazole as selective adsorbents for on-line preconcentration and redox speciation of chromium with flame atomic absorption spectrometry determination. *Microchemical Journal*, v.117 p.18–26, **2014**.

CORMACK, P. A. G.; ELORZA, A. Z. Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation. *Journal of Chromatography B*, v. 804, p.173-178, **2004**.

CORTADA, C.; VIDAL, L.; PASTOR, R.; SANTIAGO, N.; CANALS, A. Determination of organochlorine pesticides in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 649, p. 218-221, **2009**.

COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; TEDESCO, M. J. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. *Ciência Rural*, v. 37, p. 1323-1328, **2007**.

COO, L. dIc.; CRDWELL, T. J.; CATTRALL, R. W.; KOLEV, S. D. Spectrophotometric Study of the Solubility and the Protolytic of 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol in Different Ethanol-water Solutions. *Analytica Chimica Acta*, v. 360, p. 153-159, **1998**.

CHEN, S.; DU, D.; HUANG, J.; ZHANG, A.; TU, H.; ZHANG, A. Rational design and application of molecularly imprinted sol-gel polymer for the electrochemically selective and sensitive determination of Sudan I. *Talanta*, v. 84, p. 451-456, **2011**.

CHEN L.; XU S.; LI J. Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications. *Chemical Society Reviews*, v. 40, p. 2922-2942, **2011**.

CUI, L.; JIA, J.; GUO, Y.; LIU, Y.; ZHU, P. Preparation and characterization of IPN hydrogels composed of chitosan and gelatin cross-linked by genipin. *Carbohydrate Polymers*, v. 99, p. 31-38, **2014**.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, **2001**.

DAÍ, S.; BURLEIGH, M. C.; JU, Y. H.; GAO, H. J.; LIN, J. S. PENNYCOOK, S. J.; BARNES, C. E.; XUE, Z. L. Hierarchically imprinted sorbents for the separation of metal ions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 122, p. 982-993, **2000**.

DAÍ, S. Hierarchically imprinted sorbents. *Chemistry - A European Journal*, v. 7, p. 763-768, **2001**.

DANIEL S.; GLADIS JM, RAO TP. Synthesis of imprinted polymer material with palladium ion nanopores and its analytical application. *Analytica Chimica Acta*, v. 488, p.173–182, **2003**.

DANIEL, P. PRABHAKARA RAO, T. PRASADA RAO. Investigation of different polymerization methods on the analytical performance of palladium(II) ion imprinted polymer materials. *Analytica Chimica Acta*, v. 536, p.197–206, **2005**.

DAVARANI, S. S. H.; SHEIJOONI-FUMANI, N.; NAJARIAN, A. M.; TABATABAEI, M. A.; VAHIDI, S. Preconcentration of Lead in Sugar Samples by Solid Phase Extraction and Its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *American Journal of Analytical Chemistry*, v. 2, p. 626-631, **2011**.

DAKOVA, I.; KARADJOVA, I.; GEORGIEVA, V. GEORGIEV, G. Ion-imprinted polymethacrylic microbeads as new sorbent for preconcentration and speciation of Mercury. *Talanta*, v. 78, p. 523-529, **2009**.

DEVIKALA, S., KAMARAJ, P., ARTHANAREESWARI, M. Conductivity and Dielectric Studies of PMMA Composites. *Chemical Science Transactions*, v. 2, p. 129-134, **2013**.

DIAS, A. C. B.; FIGUEIREDO, E. C.; GRASSI, V.; ZAGATTO, E. A. G.; ARRUDA, M. A. Z. Molecularly imprinted polymer as a solid phase extractor in flow analysis. *Talanta*, v. 76, p. 988-996, **2008**.

DINIZ, K. M.; SEGATELLI, M. G.; TARLEY, C. R. T. Synthesis and adsorption studies of novel hybrid mesoporous copolymer functionalized with protoporphyrin for batch and on-line solid-phase extraction of Cd²⁺ ions. *Reactive and Functional Polymers*, v. 73, p. 838-846, **2013**.

DIZGE, N.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; KARA, S. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 737-746, **2008**.

DOEHLERT, D. H. Uniform Shell designs. *Applied Statistics*, v. 19, p. 231, **1970**.

DURAN, C.; OZDES, D.; GUNDOGDU, A.; IMAMOGLU, M.; SENTURK, H. B. Tea-industry waste activated carbon, as a novel adsorbent, for separation, preconcentration and speciation of chromium. *Analytica Chimica Acta*, v. 688, p. 75-83, **2011**.

EBRAHIMI, B. Evaluation of Graphene as a Solid-Phase Extraction Sorbent for the Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Nickel in Food Samples Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of AOAC International*, v. 98, p. 822-827, **2015**.

EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Integrated Risk Information System. [Http://www.epa.gov/iris/subst](http://www.epa.gov/iris/subst). **2003**.

EVANS, L. J. Chemistry of metal Retetion by soils. *Environmental Science & Technology*, v. 23 : p. 1046 – 1056, **1989**.

FARAJZADEH M. A.; NOURI, N. Simultaneous derivatization and air-assisted liquid–liquid microextraction of some aliphatic amines in different aqueous samples followed by gas chromatography-flame ionization detection. *Analytica Chimica Acta*, v. 775, p. 50-57, **2013**.

FERREIRA, S. L. C.; DE ANDRADE, J. B.; KORN, M. G. A.; PEREIRA, M. G.; LEMOS, V. A.; DOS SANTOS, W. N. L.; RODRIGUES, F. M.; SOUZA, A. S.; FERREIRA, H. S.; DA SILVA, E. G. P. 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**.

FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, H. S.; MATOS, G. D.; DAVID, J. M.; BRANDÃO, G. C.; da SILVA, E. G. P.; PORTUGAL, L. A.; dos REIS, P. S.; SOUZA, A. S.; dos SANTOS, W. N. L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*, v. 597, p. 179-186, **2007**.

FERREIRA, S. L.C.; dos SANTOS, W. N. L.; BEZERR, M. A.; LEMOS, V. A.; BOSQUESENDRA, J. M. Use of factorial design and Doehlert matrix for multivariate optimisation of an on-line preconcentration system for lead determination by flame atomic absorption spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 375, p. 443-449, **2003**.

FAO/WHO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION/WORLD HEALTH ORGANIZATION. Evaluation of certain food additives and contaminants. Thirtieth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Geneva, **1987**.

GHAEDI, M.; MOKHTARI, P.; MONTAZEROZOHORI, M.; ASGHARI, A.; SOYLAK, M. Multiwalled carbon nanotube impregnated with bis(5-bromosalicylidene)-1,3-propanediamine for enrichment of Pb²⁺ ion. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, p.638-643, **2014**.

GALVÃO, L. A.; COREY, G. Plomo: Série Vigilancia. OMS, OPS, Centro Americano de Ecologia Humana y Salud, México, v. 8, p.103, **1989**.

GANJALI, M. R.; ALIZADEH, T.; AZIMI, F.; LARJANI, B.; FARIDBOD, F.; NOROUZI, P. Bio-Mimetic Ion Imprinted Polymer Based Potentiometric Mercury Sensor Composed of Nano-Materials. *Journal of Electrochemical Science*, v. 6, p. 5200-5208, **2011**.

GERMINIANO, T. O.; CORAZZA, M. Z.; SEGATELLI, M. G.; RIBEIRO, E. S.; YABE, M. J. S.; GALUNIN, E.; TARLEY, C. R. T. Synthesis of novel copper ion-selective material based on hierarchically imprinted cross-linked poly(acrylamide-co-ethylene glycol dimethacrylate). *Reactive & Functional Polymers*, v. 82, p. 72-80, **2014**.

GHAZAGHI, M.; MOUSAVI, H. Z.; RASHIDI, A. M.; SHIRKHANLOO, H.; RAHIGHI, R. Graphene-silica hybrid in efficient preconcentration of heavy metal ions via novel single-step method of moderate centrifugation-assisted dispersive micro solid phase extraction. *Talanta*, v. 150, p. 476-484, **2016**.

GOEL J.; KADIRVELU, K.; RAJAGOPAL, C.; GARG, V. K. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 125, p. 211-220, **2005**.

GOYER, R. A.; CHISOLON, I. J.; Lead, in: D.H.K. Lee (Ed.), *Metallic Contaminations and Human Health*. Academic Press, New York, p. 57, **1972**.

GULAY, S. Preconcentration and Determination of Lead in Waters Using Solid-Phase Extraction with Activated Bentonite and Flame Atomic Absorption Spectrometry. *International Journal of Research in Chemistry and Environmental*, v. 4, p. 109-113, **2014**.

HAJDU, I.; BODNÁR, M.; CSIKÓS, Z.; WEI, S.; DARÓCZI, L.; KOVÁCS, B.; GYŐRI, Z.; TAMÁS, J.; BORBÉLY, J. Combined nano-membrane technology for removal of lead ions. *Journal of Membrane Science*, v. 44, p. 409-410, **2012**.

HAN, D.; JIA, W.; LIANG, H.; Selective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from water by molecularly-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent. *Journal of Environmental Science*, v. 22, p. 237-241, **2010**.

HAUPT, K. Molecularly imprinted polymers in analytical chemistry. *Analyst*, v. 126, p. 747-756, **2001**.

HAUPT, K.; MOSBACH, K. Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors. *Chemical Reviews*, v. 100, p. 2495-2504, **2000**.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova*, v. 18, p. 171-180, **1995**.

HORWITZ, W. Nomenclature for sampling in analytical Chemistry (Recommendations, 1990). *Pure and Applied Chemistry*, v. 62, p. 1193-1208, **1990**.

HUSSAIN, R.; MOHAMMAD, D. X-ray Diffraction Study of the Changes Induced During the Thermal Degradation of Poly (Methyl Methacrylate) and Poly (Methacryloyl Chloride). *Turkish Journal of Chemistry*, v. 28, p. 725-729, **1998**.

ISLAM, A.; AHMAD, A.; LASKAR, M.A. The efficiency of Amberlite XAD-4 resin loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in preconcentration and separation of some toxic metal ions by flame atomic absorption spectrometry. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 175, p. 201-212, **2011**.

JACOBS, C. B.; PEAIRS, M. J.; VENTON, B. J. Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules. *Analytica Chimica Acta*, v. 662, p.105–127, **2010**.

JALBANI, N.; KAZI, T. G.; AFRIDI, H. I.; ARAIN, M. B. Determination of Toxic Metals in Different Brand of Chocolates and Candies, Marketed in Pakistan. *Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry*, v. 10, p. 48-52, **2009**.

JAMES, D.; VENKATESWARAN, G.; RAO, T. P. Removal of uranium from mining industry feed simulant solutions using trapped amidoxime functionality within a mesoporous imprinted polymer material. *Microporous Mesoporous Materials*, v. 119, p. 165-170, **2009**.

JAMIESON, A.; MCNEILL, I. C. The thermal degradation of copolymers of methyl methacrylate with methacrylic acid. *European Polymer Journal*, v. 10, p. 217–247, **1974**.

JEANNOT, M. A.; CANTWELL, F. F. Solvent microextraction into a single drop. *Analytical Chemistry*, v. 68, p. 2236-2240, **1996**.

JIANG, G. S.; ZHONG, S. A.; CHEN, L.; BLAKEY, I.; WHITAKER, A. Synthesis of molecularly imprinted organic-inorganic hybrid azobenzene materials by sol-gel for radiation induced selective recognition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 80, p. 130-135, **2011**.

KALA, R.; BIJU, V. M.; RAO, T. P. Synthesis, characterization, and analytical applications of erbium (II) ion imprinted polymer particles prepared via γ -irradiation with different functional and crosslinking monomers. *Analytica Chimica Acta*, 549, 51-58, **2005**.

KALYAKINA, O. P.; KONONOVA, O. N.; KACHIN, S. V.; KHOLMOGOROV, A. G. Sorption Preconcentration and Determination of Nickel in Wastes of Heat Power Industry by Diffuse Reflection Spectroscopy. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 24, p. 73-178, **2003**.

KASSEM, M. A.; AMIM, A. S. Spectrophotometric determination of iron in environmental and food samples using solid phase extraction. *Food Chemistry*, v 141, p. 1941-1946, **2013**.

KARADAS, C.; KARA, D. On-line preconcentration and determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flow injection – F AAS using newly synthesized 8-hydroxy-2-quinoline carboxaldehyde functionalized Amberlite XAD-4. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 32, p. 90-98, **2013**.

KHAJEH, M.; SANCHOOLI, E. Synthesis of ion-selective imprinted polymer for manganese removal from environmental water. *Polymer Bulletin*, v. 67, p. 413-425, **2010**.

KHAN, R.; KIM, S. W.; KIM, T.-J.; LEE, H. A Novel Acid-Base Catalyzed Sol-Gel Synthesis of Highly Active Mesoporous TiO₂ Photocatalysts. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 28, p.1951, **2007**.

KHAZAELI, S.; NEZAMABADI, N.; RABANI, M.; PANAHI, H. A. A new functionalized resin and its application in flame atomic absorption spectrophotometric determination of trace amounts of heavy metal ions after solid phase extraction in water samples. *Microchemical Journal*, v. 106, p. 147-153, **2013**.

KLASSEN, C. D. Metais Pesados e seus Antagonistas. As bases farmacológicas da terapêutica. 8ª Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. p.1061-1065, **1991**.

KUZNIK, B. Solvent extraction of certain rare earth metal ions with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN)-1. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 43, p. 3363-3368, **1981**.

LAI, J.P.; CAO, X. F.; WANG, X. L.; HE, X.W. Chromatographic characterization of molecularly imprinted microspheres for the separation and determination of trimethoprim in aqueous buffers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 372, p. 391-396, **2002**.

LANÇAS, F. M. Extração em fase sólida (SPE), São Carlos: RiMa, **2004**.

LATORRE, C.R.; MENDEZ, J.A.; GARCIA, J. B.; MARTIN, S.G.; CRECENTE, R. M. P. Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metals species. A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 749, p.16-35, **2012**.

LEMOS, A. V.; GUARDIA, M.; FERREIRA, L. C. S. An on-line system for preconcentration and determination of lead in wine samples by F AAS. *Talanta*, v. 58, p. 475-480, **2002**.

LI, Z. C.; FAN, H. T.; ZHANG, Y.; CHEN, M. X.; YU, Z. Y.; CAO, X. Q.; SUN, T. Cd(II)-imprinted polymer sorbents prepared by combination of surface imprinting technique with hydrothermal assisted sol-gel process for selective removal of cádmium(II) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, p. 703-710, **2011**.

LINA, Z.; YANGA, F.; HEA, X.; ZHAOA, X.; ZHANGA, Y, Preparation and evaluation of a macroporous molecularly imprinted hybrid silica monolithic column for recognition of proteins by high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatograph A*, v. 1216, p. 8612-8622, **2009**.

LIU, Y. W.; CHANG, X. J.; YANG, D.; GUO, Y.; MENG, S. M. Highly selective determination of inorganic mercury(II) after preconcentration with Hg(II)-imprinted diazoaminobenzene-vinylpyridine copolymers. *Analytical Chemistry Acta*, v. 538, p. 85-91, **2005**.

LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of detection, a closer look at the IUPAC definition. *Analytical Chemistry*, v. 55, n. 7, p. 712-724, **1983**.

LOPES, P. S. C.; DESCALZO, A. B.; RAIMUNDO, I. M.; ORELLANA, G.; MORENO-BONDI, M. C. Fluorescent ion-imprinted polymers for selective Cu(II) optosensing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 402, p. 3253-3260, **2012**.

LV, Y. K.; WANG, L. M.; YANG, L.; ZHAO, C. X.; SUN, H. W. Synthesis and application of molecularly imprinted poly(methacrylic acid)–silica hybrid composite material for selective solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography determination of oxytetracycline residues in milk. *Journal of Chromatography A*, v. 1227, p. 48–53, **2012**.

MAFU, L. D.; MSAGATI, M. A. T.; MAMBA, B. B. Ion-imprinted polymers for environmental monitoring of inorganic pollutants: synthesis, characterization, and applications. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, p. 790-802, **2013**.

MARTÍ, F. B.; CONDE, F. L.; JIMENO, S. A.; MÉNDEZ, J. H. Química analítica cualitativa. 16^a ed. Madrid: Paraninfo; p. 428, 484 e 493, **1998**.

MARESTONI, L. D.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; SEGATELLI, M. G.; SARTORI, L. R.; TARLEY, C. R. T. Polímeros impressos com íons: fundamentos, estratégias de preparo e aplicações em química analítica. *Química Nova*, v. 36, p. 1194-1207, **2013**.

MATSUMOTO, K.; SOGABE, S.; ENDO, T. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 48, p. 4515–4521, **2010**.

MAZOTO, M. L. Perfil de exposição ao chumbo de escolares na cidade do Rio de Janeiro. f 161. Dissertação (Mestrado em Saúde Coletiva)–Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2011**.

MCLAUGHLIN M. J.; TILLER K.; NAIDU R.; STEVENS D. P. Review: the behaviour and environmental impact of contaminants in fertilizers. *Australian Journal of Soil Research*, v. 34, p. 1–54. **1996**.

McBRIDE, M. B. Environmental chemistry of soils. New York: Oxford University, 1994. 406p.

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**.

MOHARRAM, M. A.; RABIE, S. M.; EL-GENDY, H. M. Infrared spectra of g-irradiated poly(acrylic acid) e polyacrylamide complex. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 85, p. 1619-1623, **2002**.

MORAES, A. F.; HORN, A. H. Vulnerabilidade química dos solos a contaminação por chumbo, em área com extração e calcinação de calcário no estado de Minas Gerais – Brasil. *Geonomos*, v. 17, p. 11-18, **2009**.

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. *Journal Brazillian Chemical Society*, v. 21, p. 419-430, **2010**.

NAKAMURA, M. S. Intoxicação por Chumbo. *Revista de Oxidologia*, **2002**.

NANICUACUA, D. M.; SEGATELLI, M. G.; CORAZZA, M. Z.; TARLEY, C. R. T. Assessment of organosilane-functionalized nanocarbon black for interference-free on-line Pb(II) ion enrichment in water, herbal medicines and environmental samples. *Analytical Methods*, v. 8, p. 2820-2830, **2016**.

NARAYANASWAMY, R. Demonstration of a simple, economical and practical technique utilising an imprinted polymer for metal ion sensing. *Microchimica Acta*, v. 169, p. 303–311, **2010**.

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

NETO, B. B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. 2ª Ed. Campinas: Unicamp. **1996**.

NISHIDE, H.; DEGUCHI, J.; TSUCHIDA, E. Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly(vinylpyridine) resin prepared with a metal ion as a template. *Chemistry Letters*, v. 5, p. 169 – 174, **1976**.

NEKOU EI, S.; NEKOU EI, F.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. Mixed cloud point/solid phase extraction of lead (II) and cadmium (II) in water samples using modified-ZnO nanopowders. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 99, p. 175-185, **2016**.

NÓBILE, D. C. Polímero impresso molecularmente mediado por íons para extração em fase sólida de quercetina em amostras fitoterápicas. f 216. Tese (Doutorado em Química)– Universidade Estadual de Londrina, **2014**.

OHASHI, A.; TSUGUCHI, A.; IMURA, H.; OHASHI, K. Synergistic cloud point extraction behavior of aluminum(III) with 2-methyl-8-quinolinol and 3,5-dichlorophenol. *Analytical Sciences*, v. 20, p. 1091-1093, **2004**.

OLIVEIRA, F. M.; SOMERA, B. F.; RIBEIRO, E. S.; SEGATELLI, M. G.; YABE, M. J. S.; GALUNIN, E. TARLEY, C. R. T. Kinetic and Isotherm Studies of Ni²⁺ Adsorption on Poly(methacrylic acid) Synthesized through a Hierarchical Double-Imprinting Method Using a Ni²⁺ Ion and Cationic Surfactant as Templates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 8550-8557, **2013**.

OMIDI, F.; BEHBAHANI, M.; BOJDI, M. K.; SHAHTAHERI, S. J. Solid phase extraction and trace monitoring of cadmium ions in environmental water and food samples based on modified magnetic nanoporous silica. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 395, p. 213-220, **2015**.

OTERO, G. N., VALIÑO, C. T.; ROMANI, J. O.; VÁZQUEZ, E. P.; PIÑEIRO, A. M.; BARRERA, P. B. On-line ionic imprinted polymer selective solid-phase extraction of nickel and lead from seawater and their determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 395, p.1107-1115, **2009**.

PANAHI, H. A.; MORSHEDIAN, J.; MEHMANDOST, N.; MONIRI, E.; GALAEV, Y. I. Grafting of poly[1-(N,N-bis-carboxymethyl)amino-3-allylglycerol-co-dimethylacrylamide] copolymer onto siliceous support for preconcentration and determination of lead(II) in human plasma and environmental samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1217, p. 5165-5172, **2010**.

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do Chumbo e seus Compostos. Cadernos de Referência Ambiental. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, v. 3, p. 144, **2001**.

PEÇANHA, B. R. B. Síntese de polímeros de impressão molecular e sua aplicação na técnica de extração em fase sólida. f 102. Dissertação (Mestrado em Ciências Aplicadas)– Universidade Federal Fluminense, **2012**.

PEDRAZZOLI, C. D. Remediação eletrocinética de chumbo em resíduos industriais. f. 145. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos (PIPE)-Universidade Federal do Paraná, **2004**.

PEDERSEN-BJERGAARD, S.; RASMUSSEN, K. E. Liquid-Liquid Microextraction for Sample Preparation of Biological Fluids Prior to Capillary Electrophoresis. *Analytical Chemistry*, v. 71, p. 2650-2656, **1999**.

PENA-PEREIRA, F.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 64. p. 1-15, **2009**.

PRAUS, P.; TURICOVÁ, M. A physico-chemical study of the cationic surfactants adsorption on montmorillonite. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, p. 378-383, **2007**.

PILAU, E. J.; SILVA, R. G. C.; JARDIM, I. C. F. S.; AUGUSTO, F. Molecularly imprinted sol-gel silica for solid phase extraction of fenobarbital. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 19, p. 1136-1143, **2008**.

PSILLAKIS, E.; KALOGERAKIS, N. Developments in liquid-phase microextraction. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, p. 565-574, **2003**.

PREETHA, C. R.; GLADIS, J. M.; RAO, T. P.; VENKATESWARAN, G. Removal of toxic uranium from synthetic nuclear power reactor effluents using uranyl ion imprinted polymer particles. *Environmental Science & Technology*, v. 40, p. 3070–3074, **2006**.

QIU, Y. P.; CHENG, H. Y.; XU, C.; SHENG, G. D. Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead (II) adsorption. *Water Research*, v. 42, p. 567–574, **2008**.

QU, A. L.; WEN, X. F.; PI, P. H.; CHENG, J.; YANG, Z. R. Synthesis of composite particles through emulsion polymerization based on silica/fluoroacrylate-siloxane using anionic reactive and nonionic surfactants. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 317, p. 62-69, **2008**.

RAHNAMA, R.; ERAM, S.; JAMALI, M. R. Ligand-less Rapidly Synergistic Cloud Point Extraction as an Efficient Method for the Separation and Preconcentration of Trace Amounts of Lead from Food and Water Samples. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, n. 4, p. 658-664, **2014**.

RAJABI, H. R.; RAZMPOUR, S. Synthesis, characterization and application of ion imprinted polymeric nanobeads for highly selective preconcentration and spectrophotometric determination of Ni²⁺ ion in water samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, v. 153, p. 45-52, **2016**.

RAKSHAE, 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 Material*, v. 134, p.120-129, **2006**.

RALPH, G. P.; Hard and soft acids and bases. *Journal of American Chemical Society*, v. 85, p. 3533-3539, **1963**.

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**.

REHMAN, S.; HUSNAIN, S. M. Assessment of trace metal contents in chocolate samples by Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Trace Element Analysis*, v. 1, p. 1-11, **2012**.

REZAAE, M.; ASSADI, Y.; HOSSEINI, M-R. M.; AGHAEI, E.; AHMADI, F.; BERIJANI, S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, v. 1116, p. 1-9, **2006**.

ROUSHANI, M.; ABBASI, S.; KHANI, H.; SAHRAEI, R. Synthesis and application of ion-imprinted polymer nanoparticles for the extraction and preconcentration of zinc ions. *Food Chemistry*, v. 173, p. 266-273, **2015**.

RAMSTRÖM, O.; ANDERSSON, L. I.; MOSBACH, K. Recognition sites incorporating both pyridinyl and carboxy functionalities prepared by molecular imprinting. *Journal of Organic Chemistry*, v.58, p.7562-7564, **1993**.

RHUE, R. D.; MANSELL, R.; OU, L.; COX, R.; TANG, S.; OUYANG, Y. The fate and behaviour of lead alkyls in the environment – a Review. *Critical Reviews in Environmental Control*, v. 22, p. 169-193, **1992**.

SADEGHI, S.; MOFRAD, A. A.; Synthesis of a new ion imprinted polymer material for separation and preconcentration of traces of uranyl ions. *Reactive & Functional Polymers*, v. 67, p. 966-976, **2007**.

SANDELL, E. B.; ONISH, H. Photometric Determination of Traces of Metals – Parte I. Fourth Edition, John Wiley & Sons, New York, **1978**.

SAÇMACI, Ş., ŞAHAN, S., ŞAHİN, U., KARTAL, Ş., ÜLGEN, A. On-Line Solid-Phase Separation/Preconcentration For The Determination Of Copper In Urine By Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, v. 44, p. 240-245, **2014**.

SARAJI, M.; YOUSEFI, H. Selective solid-phase extraction of Ni(II) by an ion-imprinted polymer from water samples. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, p. 1152-1157, **2009**.

SAY R.; BIRLIK, E.; ERSÖZ, A.; YILMAZ, F.; GEDIKBAY, T.; DENIZLI, A. Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads. *Analytica Chimica Acta*, v. 480, p. 251–258, **2003**.

SHARMA, N.; GARG, P.; SAXENA, R. Lead Preconcentration on Modified Solid Phase Extractant and Determination in Industrial Water Samples using Flame Atomic Absorption Spectrometry. *International Journal of Engineering Technology Science and Research*, v. 3, p. 72-79, **2016**.

SEGATELLI, M. G.; SANTOS, V. S.; PRESOTTO, A. B. T.; YOSHIDA, I. V. P.; TARLEY, C. R. T. Cadmium ion-selective sorbent preconcentration method using ion imprinted poly(ethylene glycol dimethacrylate-co-vinylimidazole). *Reactive & Functional Polymers*, v. 70, p. 325-333, **2010**.

SELLERGRÉN, B. Chapter 5 - The non-covalent approach to molecular imprinting. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, v. 23, p. 113-184, **2001**.

SHAH, B. A.; SHAH, A.V.; TAILOR, R.V. Characterization of hydroxybenzoic acid chelating resins: equilibrium, kinetics, and isotherm profiles for Cd(II) and Pb(II) uptake. *Journal of the Serbian Chemical Society*, v. 76, p. 903-922, **2011**.

SILVA, P. A. B.; SOUZA, G. C. S.; LEOTÉRIO, D. M. S.; BELIAN, M. F.; SILVA, W. E.; PAIM, A. P. S.; LAVORANTE, A. F. Synthesis and characterization of functionalized silica with 3,6-dithia-1,8-octanediol for the preconcentration and determination of lead in milk employing multicommutated flow system coupled to F AAS. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 40, p. 177-184, **2015**.

SINGH, D. K.; MISHRA, S. Synthesis and characterization of Fe(II)-ion imprinted polymer for recovery of Fe(II) from water samples. *Journal of Scientific & Industrial Research*, v. 69, p. 767-772, **2010**.

SINGH, D. K.; MISHRA, S. Synthesis and characterization of Hg(II)-ion-imprinted polymer: Kinetic and isotherm studies. *Desalination*, v. 257, p.177-183, **2010**.

SORIANO, S.; CASSELLA, R. J. Solid-phase extraction of Cu(II) using polyurethane foam and eriochrome black T as ligand for its determination in waters by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, p. 1172-1179, **2013**.

SOYLAK, M.; KARATEPE, A. U. 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**.

SOYLAK, M.; UNSAL, Y. E. Determination of traces of iron and lead in food and water samples after preconcentration on multiwalled carbon nanotube. *Journal of AOAC International*, v. 95, p. 1183-1188, **2012**.

SOYLAK, M.; UNSAL, Y. E. Chromium and iron determinations in food and herbal plant samples by atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) disk. *Food and Chemical Toxicology*, v. 48, p. 1511-1515, **2010**.

SOYLAK, M.; YILMAZ, E. Ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction of lead as pyrrolidinedithiocarbamate chelate prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. *Desalination*, v. 275, p. 297-301, **2011**.

SHOBHANA, E. X-Ray Diffraction and UV-Visible Studies of PMMA Thin Films. *International Journal of Modern Engineering Research*, v. 2, p. 1092-1095, **2012**.

SMITH, L. A.; MEANS, J. L.; CHEN, A.; ALLEMAN, B.; CHAPMAN, C. C.; TIXIER, J. S., JR., BRAUNING, S. E.; GAVASKAR, A. R.; ROYER, M. D. Remedial Options for Metals-Contaminated Sites. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. **1995**.

SPIVAK, D. A. Optimization, evaluation, and characterization of molecularly imprinted polymers. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 57, p. 1779-1794, **2005**.

STAFIEJ, A.; PYRZYNSKA, K. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, v. 58, p. 49-52, **2007**.

TAN, I. A. W.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 127, p.111, **2007**.

TARLEY, C. R. T.; ANDRADE, F. N.; DE SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M.; BEIJO, L. A.; SEGATELLI, M. G. Ion-imprinted polyvinylimidazole-silica hybrid copolymer for selective extraction of Pb(II): Characterization and metal adsorption kinetic and thermodynamic studies. *Reactive & Functional Polymers*, v. 72, p. 83-91, **2012**.

TARLEY, C. R. T.; BARBOSA, A. F.; SEGATELLI, M. G.; FIGUEIREDO, E. C.; LUCAS, P. O. Highly improved sensitivity of TS-FF-AAS for Cd(II) determination at ng L⁻¹ levels using a simple flow injection minicolumn preconcentration system with multiwall carbon nanotubes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 21, p. 1305 -1313, **2006**.

TARLEY, C. R. T.; FERNANDES, F. F.; LUCCAS, P.O.; SEGATELLI, M. G. Enhanced Selectivity and Sensitivity for Flow Injection Spectrophotometric Determination of Cobalt Using Solid Phase Extraction with a 2D Ion-Imprinted Adsorbent. *Analytical Letters*, v. 44, p. 216-231, **2011**.

TARLEY, C. R. T.; CORAZZA, M. Z.; SOMERA, B. F.; SEGATELLI, M. G. Preparation of new ion-selective cross-linked poly(vinylimidazole-coethylene glycol dimethacrylate) using a double-imprinting process for the preconcentration of Pb²⁺ ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 450, p. 254-263, **2015**.

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

TARLEY, C.R.T.; SILVEIRA, G.; SANTOS, W. N. L.; MATOS, G. D.; SILVA, E. G. P.; BEZERRA, M. A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S. L. C. Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. *Microchemical Journal*, v. 92, p. 58-67, **2009**.

TEIXEIRA, V. G. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v. 24, p. 808-818, **2001**.

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

TOKALIOGLUM Ş.; BÜYÜKBAŞ H.; KARTAL Ş. Preconcentration of trace elements by using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol functionalized amberlite Xad-1180 resin and their determination by F AAS. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.17, p. 98-106, **2006**.

TRUJILLO, I. S.; ALONSO, E. V.; TORRES, A. G.; PAVÓN, J. M. C. Development of a solid phase extraction method for the multielement determination of trace metals in natural waters including sea-water by FI-ICP-MS. *Microchemical Journal*, v. 101, p. 87-94, **2012**.

VILLA, J. E. L.; PEIXOTO, R. R. A.; CADORE, S. Cadmium and Lead in Chocolates Commercialized in Brazil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 62, p. 8759-8763, **2014**.

WANG, Y.; GAO, S.; ZANG, X.; LI, J.; MA, J. Graphene-based solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of trace amounts of lead in environmental water and vegetable samples. *Analytica Chimica Acta*, v. 716, p.112-118, **2012**.

WANG, Z.; WU, G.; WANG, M.; HE, C. An imprinted organic–inorganic hybrid sorbent for selective separation of copper ion from aqueous solution. *Journal of Materials Science*, v. 44, p. 2694-2699, **2009**.

WELZ, B.; SPERLING, M. Atomic Absorption Spectrometry. 2^a Ed. VCH, Deerfield Beach, Weinheim, **1999**.

WEN, X. D.; YE, L. Q.; DENG, Q. W.; PENG, L. Investigation of analytical performance for rapidly synergistic cloud point extraction of trace amounts of copper combined with spectrophotometric determination. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 83, p. 259-264, **2011**.

WEN, X. D.; DENG, Q. W.; JI, S. L.; YANG, S. C.; PENG, L. Design of rapidly synergistic cloud point extraction of ultra-trace lead combined with flame atomic absorption spectrometry determination. *Microchemical Journal*, v. 100, p. 31-35, **2012**.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. The World Health Report 1995: Bridging the gaps, Switzerland, Geneva, p. 123, **1995**.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Health Criteria and Other Supporting Information, World Health Organization, Geneva, **1996**.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines to Drinking Water Quality, Health Criteria and Other Supporting, 2004. Disponível em:
<http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/>. Acesso em: 25 abril 2016.

WU, G.; WANG, Z.; WANG, J.; HE, C. Hierarchically imprinted organic–inorganic hybrid sorbent for selective separation of mercury ion from aqueous solution. *Analytica Chimica Acta*, v. 582, p. 304-310, **2007**.

WU, H.; ZHAO, Y.; NIE, M.; JIANG, Z.; Molecularly imprinted organic–inorganic hybrid membranes for selective separation of phenylalanine isomers and its analogue. *Separation and Purification Technology*, v. 68, p. 97-104, **2009**.

YAN, H.; ROW, K. H. Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 7, p. 155-178, **2006**.

YE, H.; ZHANG X.; ZHANG, Y.; YE, L.; XIAO B.; LV, H.; JIANG, B. Preparation of antireflective coatings with high transmittance and enhanced abrasion-resistance by a base/acid two-step catalyzed sol-gel process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 95, p. 2347-2351, **2011**.

YILMAZ, V.; HAZER, O.; KARTAL, Ş. Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer for selective solid phase extraction of copper(II) ions from high salt matrices prior to its determination by FAAS. *Talanta*, v. 116, p. 322-329, **2013**.

YUNGERMAN, I.; SREBNIK, S. Factors contributing to pore imperfections in imprinted polymers. *Chemistry of Materials*, v.18, p. 657-663, **2006**.

ZHUQING, W.; MIN, W.; GENHUA, W.; YUYONG, S.; CHIYANG, H. Ion imprinted sol-gel nanotubes membrane for selective separation of copper ion from aqueous solution. *Microchimica Acta*, v. 169, p.195-200, **2010**.

ZOLGHARNEIN, J.; SHAHMORADI, A.; Adsorption of Cr(VI) onto Elaeagnus Tree Leaves: Statistical Optimization, Equilibrium Modeling, and Kinetic Studies. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 55, p. 3428-3437, **2010**.