



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

BRUNA FABRIN SOMERA

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE UM NOVO POLÍMERO HÍBRIDO
QUIMICAMENTE IMPRESSO NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO
ON-LINE DE CD^{2+} E DETERMINAÇÃO POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM
SPRAY TÉRMICO**

Londrina
2015

BRUNA FABRIN SOMERA

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE UM NOVO POLÍMERO HÍBRIDO
QUIMICAMENTE IMPRESSO NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO
ON-LINE DE CD^{2+} E DETERMINAÇÃO POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM
SPRAY TÉRMICO**

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
2015

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

Somera, Bruna Fabrin.

Síntese e aplicação de um novo polímero híbrido quimicamente impresso na pré-concentração on-line de CD^2 e determinação por espectrometria de absorção atômica com spray térmico / Bruna Fabrin Somera. - Londrina, 2015.
102 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, 2015.
Inclui bibliografia.

1. Polímero híbrido - Tese. 2. Impressão química - Tese. 3. Cádmio - Tese. 4. Pré-concentração - Tese. I. Tarley, César Ricardo Teixeira. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

BRUNA FABRIN SOMERA

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE UM NOVO POLÍMERO HÍBRIDO
QUIMICAMENTE IMPRESSO NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO ON-LINE
DE Cd²⁺ E DETERMINAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA COM SPRAY TÉRMICO**

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

Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Gilberto Abate
Universidade Federal do Paraná – UFPR

Londrina, 21 de maio de 2015.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pela vida, pela inteligência e sabedoria, e pela realização deste trabalho, importante etapa na minha vida.

Agradeço a meus pais e minha irmã, que sempre me apoiam em todas as decisões, pela dedicação e preocupação.

Agradeço ao Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley, pela oportunidade de fazer o mestrado, por sua paciência em orientar e por todo conhecimento que me passou ao longo desses cinco anos de convivência, desde a iniciação científica.

À Universidade Estadual de Londrina, pelo espaço e condições de trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro, e aos demais órgãos de fomento.

Quero agradecer ao meu namorado, Rafael, que sempre me incentivou, e esteve comigo, principalmente nas horas difíceis, quando tudo parecia não dar certo. Obrigada pelo amor e companheirismo.

Aos amigos do laboratório em geral, agradeço pelos momentos de descontração, apoio nos momentos de dificuldade e discussões científicas.

Agradeço ainda de forma especial...

... a Marcela, pela parceria nos projetos, pela amizade, pelas conversas sinceras e pelos conselhos, pela ajuda nos trabalhos, interpretação de dados e pelo exemplo. Te admiro muito. Obrigada Mãe!

... as minhas "beres" mais que queridas Raquel e Talithinha. Amigas de laboratório. Amigas de bar. Amigas para rir e chorar junto. Obrigada pela amizade mais (inesperadamente) sincera e por aguentarem meus desabaços.

... ao Eduardo, amigo querido, por nossas conversas, palavras amigas, pelo bom humor e muitas risadas. E ao Felipe Gorla, pela amizade e confiança.

Agradeço a Naiara, Guilherme, e Aline, pela amizade e preocupação e a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!!!

Essência

*Com o tempo, os conceitos mudam...
os sonhos mudam...
os planos mudam... a vida muda...
Mas não se mudam princípios e valores...
Mudei e continuo igual...
Assim é o ser humano: tão coerente em suas contradições...*

(Jacky Correia)

SOMERA, Bruna Fabrin. **Síntese e aplicação de um novo polímero híbrido quimicamente impresso na pré-concentração on-line de Cd²⁺ e determinação por espectrometria de absorção atômica com spray térmico.** 2015. 102 folhas. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

RESUMO

Um polímero híbrido orgânico-inorgânico quimicamente impresso com Cd²⁺ foi preparado e aplicado no desenvolvimento de um método de pré-concentração on-line de alta sensibilidade acoplado ao TS-FF-AAS. O material híbrido foi caracterizado por FT-IR, MEV, Difração de Raios-X, TGA e dados texturais. A partir dos estudos de cinética de adsorção, foi observado que a adsorção de Cd²⁺ no polímero segue o modelo de pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, sugerindo a existência de dois sítios com energias diferentes no material capazes de reter os íons Cd²⁺. A partir dos estudos de isoterma de adsorção, observou-se que o processo de adsorção de Cd²⁺ segue o modelo não-linear de Langmuir-Freundlich para dois sítios e apresenta uma capacidade adsorptiva de 2,69 mg g⁻¹. O estudo termodinâmico indicou que o processo adsorptivo é espontâneo e de natureza física. O método de pré-concentração on-line foi otimizado por meio de um planejamento fatorial e matriz de Doehlert, fornecendo uma curva analítica de 0 a 7,0 µg L⁻¹ e baixos limites de detecção e quantificação de 26 e 97 ng L⁻¹, respectivamente. A precisão em termos de repetibilidade (n=10) foi de 0,57 e 3,56 % para concentrações de 0,7 e 6,5 µg L⁻¹ respectivamente. O polímero híbrido foi seletivo comparado ao polímero não impresso. Polímeros orgânicos e inorgânicos também foram sintetizados com intuito de comparar o desempenho analítico do polímero híbrido. Observou-se, por meio de curvas analíticas, que o sistema de pré-concentração desenvolvido com o polímero híbrido apresentou maior sensibilidade. O método foi aplicado com êxito em amostras de água, cigarro e urina e sua exatidão foi confirmada por meio da aplicação em material certificado de referência DOLT-4 (fígado de peixe).

Palavras-chave: Polímero híbrido. Impressão química. Cádmiio. Pré-concentração. Extração em fase sólida. TS-FF-AAS.

SOMERA, Bruna Fabrin. **Synthesis and application of a novel chemically imprinted hybrid polymer for the on-line preconcentration of Cd²⁺ and determination by thermospray atomic absorption spectrometry.** 2015. 102 folhas. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

ABSTRACT

An organic-inorganic hybrid polymer chemically imprinted with Cd²⁺ was prepared and applied to the development of a highly sensitive preconcentration method on-line coupled to TS-FF-AAS. The hybrid material was characterized by FT-IR, MEV, X-Ray diffraction, TGA and textural data. From the kinetic adsorption studies, it was observed that Cd²⁺ adsorption onto polymer follows the pseudo-second order, Elovich and diffusion intraparticle, thus suggesting the existence of two sites with different energy in the material capable to retain Cd²⁺ ions. From the isotherms sorption studies, it was observed that the adsorption process of Cd²⁺ follows the non-linear two sites Langmuir-Freundlich model and present adsorptive capacity of the 2.69 mg g⁻¹. The thermodynamic study indicated that the adsorptive process is spontaneous of the physical nature. The on-line preconcentration method was optimized by means of a factorial design and Doehler matrix, providing a linear range varying from blank (0) up to 7.0 µg L⁻¹ with very low detection and quantification limits of 26 and 97 ng L⁻¹, respectively. The precision in terms of repeatability assessed as relative standard deviation (n=10) was 0.57 and 3.56 % for the respective concentrations of 0.7 and 6.5 µg L⁻¹. The hybrid imprinted polymer showed better selectivity toward Cd²⁺ as compared to non-imprinted polymer. In order to compare the analytical performance of hybrid polymer, organic and inorganic polymers were also synthesized. It was observed, by means of analytical curves, that the preconcentration system developed with hybrid polymer showed higher sensibility. The method successfully was applied to analysis of water, cigarette and urine samples and the accuracy was checked from analysis of certified reference material DOLT-4 (Dogfish liver).

Key words: Hybrid polymer. Chemical print. Cadmium. Preconcentration. Solid phase extraction. TS-FF-AAS.

LISTA DE FIGURAS









Figura 1 –	Estruturas dos precursores funcionais utilizados na síntese dos polímeros (a) 4-vinilpiridina e (b) 3- mercaptopropil trimetoxisilano	20
Figura 2 –	Esquema da síntese dos polímeros impressos. 1) monômeros funcionais, 2) agente de ligação cruzada, 3) analito (molde). Em (a) os monômeros funcionais são complexados na molécula molde; (b) Copolimerização entre os monômeros funcionais e o agente de ligação cruzada; (c) Após a polimerização ocorre a formação da rede polimérica em torno do molde	22
Figura 3 -	Diferentes meios de formação dos polímeros ionicamente impressos	24
Figura 4 -	Moléculas orgânicas () immobilizadas numa rede inorgânica () preparada via sol-gel, a partir de precursores inorgânicos. ()	29
Figura 5 -	Monômeros orgânicos () embebidos em uma matriz inorgânica () seguida da polimerização, gerando o correspondente polímero ()	30
Figura 6 -	Formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos () e precursores inorgânicos ()	30
Figura 7 -	Material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases	31
Figura 8 -	Material híbrido orgânico-inorgânico formado por ligações covalentes apresentando ligações de hidrogênio	31
Figura 9 –	Esquema de transição sol-gel (a) formação de gel particulado e (b) formação de gel polimérico	32
Figura 10 –	Reações de (a) hidrólise e condensação por (b) alcoilação e (c) hidroxilação (X – metal; OR – alcóxido)	34
Figura 11 –	Distribuição dos pontos codificados da Matriz de Doehler	38
Figura 12 –	Representação esquemática da formação do spray térmico. (a) tubo de níquel, (b) capilar cerâmico, (c) formação do spray, (d) radiação emitida pela lâmpada de cátodo oco e (e) queimador do espectrômetro de absorção atômica em chama	40

Figura 13 –	Esquema representativo da síntese do polímero híbrido impresso para Cd^{2+}	45
Figura 14 –	Sistema de pré-concentração de Cd^{2+} utilizando o sistema FIA e determinação por TS-FF-AAS. (a) Etapa de pré-concentração; (b) Etapa de eluição	53
Figura 15 –	Espectro de infravermelho dos polímeros (a) OIIP, (b) IIIP, (c) HNIP e (d) HIIP	57
Figura 16 –	Análise termogravimétrica. (a) Curvas TG e (b) DTG para os polímeros HIIP, HNIP, OIIP e IIIP	59
Figura 17 –	Imagens de microscopia eletrônica de varredura com ampliações de 8000 e 15000x para os polímeros (a) e (b) OIIP, (c) e (d) IIIP, (e) e (f) HIIP e (g) e (h) HNIP	61
Figura 18 –	Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 na análise de área superficial para o (a) HIIP, (b) HNIP, (c) OIIP e (d) IIIP	64
Figura 19 –	Tipos de Isoterma de adsorção	67
Figura 20 –	Perfil da cinética de adsorção de Cd^{2+} no HIIP e HNIP, na concentração de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($n=2$)	69
Figura 21 –	Isoterma de adsorção para os polímeros híbridos HIIP e HNIP (temperatura ambiente, $n=2$)	71
Figura 22 –	Aplicação dos modelos não-lineares das isotermas de adsorção para os dois polímeros híbridos. Modelos de (a) Langmuir-Freundlich para um sítio, (b) Langmuir-Freundlich para dois sítios, (c) Langmuir e (d) Freundlich	73
Figura 23 –	Linearização da equação de Van't Hoff aplicada aos polímeros (a) HIIP e (b) HNIP, para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos	78
Figura 24 –	Diagrama de Pareto	81
Figura 25 –	Superfície de resposta obtida a partir da matriz de Doehlert	83

- Figura 26 –** Comparação entre a sensibilidade das curvas analíticas realizadas em (a) com a etapa de pré-concentração e determinação por TS-FF-AAS ($0 - 7 \mu\text{g L}^{-1}$); (b) sem a etapa de pré-concentração e determinação por TS-FF-AAS ($0 - 25 \mu\text{g L}^{-1}$) e (c) sem a etapa de pré-concentração e determinação por FAAS ($0 - 500 \mu\text{g L}^{-1}$). 84
- Figura 27 –** Comparação do desempenho analítico entre os quatro polímeros por meio da construção de curvas analíticas, utilizando etapas de pré-concentração/eluição e determinação por TS-FF-AAS. (a) HIIP, (b) IIIP, (c) OIIP e (d) HNIP. (e) Curva analítica sem etapa de pré-concentração e determinação por TS-FF-AAS..... 86

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Exemplos de trabalhos publicados para a determinação de cádmio utilizando a técnica de polimerização com impressão iônica, com diferentes meios de detecção	25
Tabela 2	Fatores e níveis usados no planejamento fatorial 2 ⁴	54
Tabela 3	Dados de área superficial, volume de poros e tamanho de poros dos polímeros HIIP, HNIP, OIIP e IIP	64
Tabela 4	Parâmetros cinéticos para os polímeros híbridos impresso e não-impresso	70
Tabela 5	Parâmetros obtidos da aplicação dos modelos não-lineares de Freundlich, Langmuir e Freundlich-Langmuir para um e dois sítios para a adsorção de Cd ²⁺	75
Tabela 6	Parâmetros de seletividade para o polímero impresso e o polímero sem impressão	76
Tabela 7	Parâmetros de variação de energia livre de Gibbs, entalpia e entropia do processo de adsorção para os polímeros híbridos impresso e não-impresso calculados utilizando a temperatura de 303,15 K.....	79
Tabela 8	Matriz do planejamento fatorial 2 ⁴ e respostas analíticas	80
Tabela 9	Experimentos e resultados da Matriz de Doehlert	82
Tabela 10	Comparação do método proposto para a pré-concentração de Cd ²⁺ com outros presentes na literatura utilizando a determinação por TS-FF-AAS	85
Tabela 11	Avaliação da influência de íons concomitantes presentes em solução	88
Tabela 12	Aplicação em amostras de água mineral, água de torneira e água de lago	89
Tabela 13	Determinação de Cd ²⁺ em amostra de cigarro	89

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN	2,2'-azobis-isobutironitrila
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CIP	Polímero Quimicamente Impresso (do inglês, <i>Chemically Imprinted Polymer</i>)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EC	Eficiência de Consumo
FA	Frequência Analítica
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (do inglês, <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
FIA	Análise por Injeção em Fluxo (do inglês, <i>Flow Injection Analysis</i>)
FP	Fator de Pré-concentração
FT-IR	Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared</i>)
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (do inglês, <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>)
HIIP	Polímero Híbrido Ionicamente Impresso (do inglês, <i>Hybrid Ionically Imprinted Polymer</i>)
HNIP	Polímero Híbrido Não Impresso (do inglês, <i>Hybrid Non Imprinted Polymer</i>)
IC	Índice de Consumo
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
IIIP	Polímero Inorgânico Ionicamente Impresso (do inglês, <i>Inorganic Ionic Imprinted Polymer</i>)
IIP	Polímero Ionicamente Impresso (do inglês, <i>Ion Imprinted Polymer</i>)
K	Constante de seletividade

K_d	Constante de distribuição
k'	Constante de seletividade relativa
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIP	Polímero Molecularmente Impresso (do inglês, <i>Molecularly Imprinted Polymer</i>)
OIIP	Polímero Orgânico Ionicamente Impresso (do inglês, <i>Organic Ionic Imprinted Polymer</i>)
SPE	Extração em Fase Sólida (do inglês, <i>Solid Phase Extraction</i>)
TEOS	Tetraetilortossilicato
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
TS-FF-AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno Tubular na Chama e Aerossol Térmico (do inglês, <i>Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>)
WHO	Organização Mundial da Saúde (do inglês, <i>World Health Organization</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO DE BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	POLÍMEROS QUIMICAMENTE IMPRESSOS	21
2.1	POLÍMEROS IONICAMENTE IMPRESSOS	22
2.2	POLÍMEROS HÍBRIDOS	28
2.3	PROCESSO SOL-GEL	31
2.4	EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA	34
2.5	OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA	36
2.6	CÁDMIO	38
2.7	TS-FF-AAS (THERMOSPRAY FLAME FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY)	39
3	OBJETIVOS	41
3.1	OBJETIVO GERAL	41
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1	INSTRUMENTAÇÃO	42
4.2	REAGENTES E SOLUÇÕES	43
4.3	SÍNTESE DOS POLÍMEROS	44
4.3.1	Síntese dos Polímeros Híbridos.....	44
4.3.2	Síntese dos Polímeros Orgânico e Inorgânico.....	46
4.4	ESTUDOS EM BATELADA	46
4.4.1	Cinética de Adsorção.....	46
4.4.1.1	<i>Os modelos lineares de cinética de adsorção</i>	47
4.4.2	Isoterma de Adsorção.....	48
4.4.2.1	<i>Os modelos de isoterma de adsorção</i>	49
4.4.3	Determinação dos Parâmetros de Seletividade para o Polímero Híbrido Ionicamente Impresso.....	50

4.4.4	Determinação dos Parâmetros Termodinâmicos Relativos a Adsorção de Cd ²⁺ no HIIP.....	51
4.5	PROCEDIMENTO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO ON-LINE ACOPLADO COM TS-FF-AAS.....	52
4.6	OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO ON-LINE ACOPLADO COM TS-FF-AAS.....	54
4.7	PREPARO DA AMOSTRA.....	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	56
5.1.1	Espectroscopia de Infravermelho.....	56
5.1.2	Análise Termogravimétrica.....	58
5.1.3	Características morfológicas dos polímeros	60
5.1.4	Parâmetros texturais	63
5.1.5	Estudo Cinético.....	68
5.1.6	Isoterma de Adsorção.....	71
5.1.7	Seletividade.....	76
5.1.8	Termodinâmica de Adsorção.....	77
5.2	APLICAÇÃO DO POLÍMERO HÍBRIDO IMPRESSO COMO ADSORVENTE NA EXTRAÇÃO/PRÉ-CONCENTRAÇÃO ON-LINE DE Cd²⁺ ACOPLADA AO TS-FF-AAS.....	79
5.2.1	Otimização do Procedimento de pré-concentração on-line Acochado ao TS-FF-AAS.....	79
5.3	PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA.....	83
5.4	ESTUDO DE INTERFERENTES.....	87
5.5	DETERMINAÇÃO DE Cd²⁺ EM AMOSTRAS REAIS.....	88
6	CONCLUSÃO.....	90
	REFERÊNCIAS.....	91

1 INTRODUÇÃO

O uso de polímeros quimicamente impressos (CIP, *Chemically Imprinted Polymer*) como adsorventes em sistemas de pré-concentração e extração seletiva tem sido bastante difundido. Isso se deve, em especial, ao seu elevado grau de reconhecimento, ou seja, estes materiais poliméricos possuem grande afinidade pelo analito de interesse, que foi utilizado durante a síntese do adsorvente [1]. A síntese desses materiais consiste basicamente na interação do *template* (analito) com um monômero funcional e um agente de ligação cruzada que promove a formação de uma matriz polimérica em torno do *template*. Após a polimerização, o analito é removido da matriz, criando os sítios de reconhecimento – a impressão química – no adsorvente [2-5]. Dados da literatura indicam que os polímeros impressos são majoritariamente empregados em métodos de extração em fase sólida, tanto de moléculas (MIP, *Molecularly Imprinted Polymer*), quanto de íons metálicos (IIP, *Ion Imprinted Polymer*) [6].

Os IIP podem ser orgânicos ou inorgânicos, diferindo no modo de preparo. Os polímeros orgânicos geralmente são sintetizados pelo processo em meio homogêneo, comumente conhecido com método em *bulk*, precipitação ou suspensão e empregam monômeros, reagentes de ligação cruzada e iniciadores radiculares orgânicos. Apresentam flexibilidade, tenacidade, baixa densidade, fácil preparo e são estáveis em uma ampla faixa de pH. Em relação aos polímeros inorgânicos, a síntese por meio do processo sol-gel é a mais explorada e, geralmente, emprega-se TEOS (tetraetilortosilicato) como precursor inorgânico e um organossilano com propriedade de se ligar ao íon metálico, conhecido como precursor funcional [7, 8]. A impressão iônica ocorre por meio de um precursor funcional com capacidade de ligação com o íon metálico, o que confere a seletividade ao adsorvente. Os IIP inorgânicos preparados por meio de processo sol-gel possuem maior estabilidade térmica e resistência mecânica, em relação aos IIP orgânicos, porém não possuem elevada estabilidade química em meios acentuadamente ácidos e alcalinos [3, 9] e podem apresentar dificuldade na remoção do *template* da matriz [10, 11].

Entretanto, há ainda a possibilidade de se preparar IIP híbridos orgânico-inorgânicos e de maneiras diferentes, de acordo com a aplicação do material desenvolvido. A combinação de propriedades orgânicas e inorgânicas

dentro de um único material é particularmente atrativa, do ponto de vista de materiais científicos, devido à possibilidade de combinar a enorme variabilidade funcional dos compostos orgânicos com a vantagem da estabilidade térmica e robustez dos substratos inorgânicos. Assim sendo, a obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos aliados ao conceito de impressão química se figura como uma atrativa alternativa na obtenção de materiais quimicamente impressos com desempenhos melhorados [3, 4, 12-15].

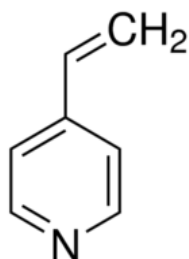
Apesar da dificuldade na definição desses materiais, a variedade dos polímeros híbridos orgânico-inorgânicos pode ser classificada de acordo com o tipo de interação que ocorre entre a fase orgânica e a fase inorgânica. São constituídos por uma combinação a nível molecular [16] de componentes orgânicos e inorgânicos com propriedades complementares desejáveis, que dão origem a um novo material com características diferentes dos seus componentes isolados, devido ao sinergismo que depende da natureza química dos compostos individuais [9, 13, 16, 17]. A síntese desses materiais é feita, geralmente por síntese direta ou co-condensação, por meio do processo sol-gel, que resulta em um polímero com maior distribuição e homogeneidade dos grupos funcionais ao longo do material uma vez que os componentes orgânicos são incorporados junto ao preparo da sílica [18, 19].

Polímeros híbridos impressos para Sb^{3+} foram sintetizados por Fan e colaboradores utilizando cloropropiltrióxido de silano [20] e o 3-iodopropiltrimetoxissilano [21], respectivamente, ambos visando a determinação de antimônio por geração de hidretos. Wu, e co-autores [13] propuseram o preparo de um polímero híbrido duplamente impresso usando o N-[3-(trimetoxissilil)propil]etilenodiamino como monômero funcional e o surfactante CTAB (brometo de cetil trimetil amônio) para a formação das micelas (criação de poros) para a extração em fase sólida de Hg^{2+} de amostras ambientais com sucesso e, posteriormente, utilizaram a mesma ideia de dupla impressão em um polímero híbrido para a remoção de Cu^{2+} de soluções aquosas empregando o 3-aminopropiltrimetoxissilano. Nacano *et al* [14] preparam um polímero impresso para a pré-concentração de Ni^{2+} e posterior determinação por absorção atômica em forno de grafite utilizando o 2-aminoetil-3-aminobutilmetildimetoxissilano, inserindo também o CTAB na síntese do material. No entanto, é importante mencionar que os polímeros acima citados, embora considerados híbridos, podem resultar em materiais com propriedades texturais e

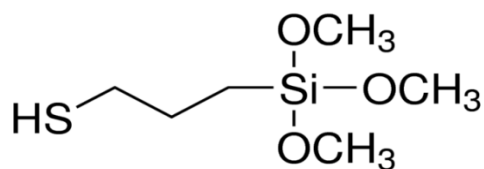
químicas similares à matriz inorgânica (SiO_2), pois a fração orgânica do organossilano não é polimerizável [6]. Neste sentido, recentemente Tarley e colaboradores [3] prepararam um material híbrido impresso para íons Pb^{2+} inserindo o monômero orgânico 4-vinilimidazol na síntese e o 3-trimetoxisilil propilmetacrilato como agente de acoplamento entre a matriz orgânica e inorgânica (TEOS, tetraetilortosilicato). Apesar de o polímero híbrido preparado apresentar atrativas propriedades adsorventes e texturais, os autores não fizeram uso de dois precursores funcionais orgânicos e inorgânicos capazes de interagir com o íon metálico. Além de não haver informações na literatura acerca da síntese de polímeros híbridos ionicamente impressos com emprego de dois precursores funcionais orgânicos e inorgânicos, o que confere ineditismo ao presente trabalho de dissertação de Mestrado, espera-se, sobretudo, obter um material polimérico híbrido com melhor desempenho adsorativo e seletivo em relação aos polímeros orgânicos e inorgânicos. Ainda, espera-se contribuir com o campo de pesquisa concernente a tecnologia de impressão química visando o desenvolvimento de novos métodos analíticos de pré-concentração.

Mediante o exposto e considerando as vantagens dos polímeros híbridos no sentido de aumentar a capacidade seletiva e adsorativa em relação ao íon template (Cd^{2+}), o presente trabalho propõe a síntese de um novo material híbrido orgânico-inorgânico utilizando a tecnologia de impressão química baseada na associação de dois precursores funcionais (4-vinilpiridina e 3-mercaptopropil trimetoxisilano) na mesma matriz polimérica por síntese direta. Adotou-se, na síntese, o precursor inorgânico 3-mercaptopropil trimetoxisilano, tendo em vista a presença do átomo de enxofre no grupo tiol (SH), o qual é considerado, de acordo com a Teoria ácido-base de Pearson [22], uma base mole capaz de interagir fortemente com Cd^{2+} , um ácido mole. O monômero orgânico escolhido foi a 4-vinilpiridina em face de suas propriedades quelantes de íons metálicos. Este monômero possui o átomo de N em seu anel que é um forte doador de elétrons, podendo assim coordenar com vários de íons de metais de transição [23] (Figura 1).

Figura 1 – Estruturas dos precursores funcionais utilizados na síntese dos polímeros (a) 4-vinilpiridina e (b) 3-mercaptopropil trimetoxissilano.



(a)



(b)

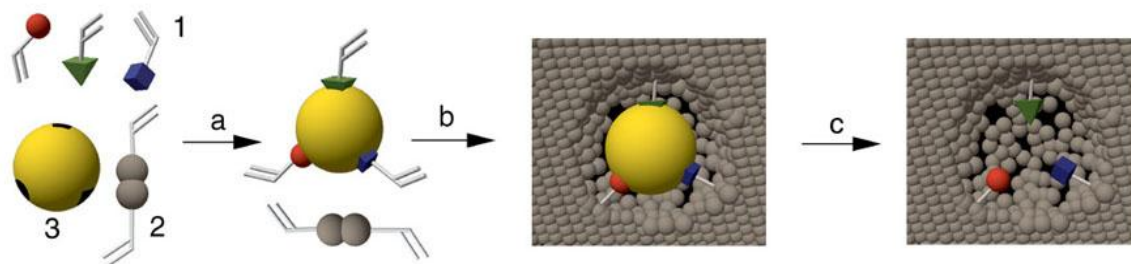
Adotou-se o cádmio como elemento de estudo neste trabalho, por ser conhecido como um dos metais mais tóxicos para animais, plantas e seres humanos e é considerado um agente carcinogênico [24]. Este elemento é encontrado no ambiente em baixas concentrações, sendo necessário o desenvolvimento de métodos analíticos altamente sensíveis. Apesar de existirem técnicas analíticas com alto poder de detecção, tais como ICP-MS e GF AAS, o elevado custo de aquisição e manutenção são fatores que ainda inviabilizam a maior aplicabilidade destas técnicas em laboratórios. Por outro lado, em comparação a estas técnicas, a FAAS apresenta menor custo e simplicidade de operação, porém, ainda possui baixa detectabilidade para análise de traços, justificando, assim, o desenvolvimento de novos métodos visando o aumento da detectabilidade da técnica FAAS. Desta forma, serão abordadas nesta dissertação de Mestrado, duas estratégias para melhorar a detectabilidade da FAAS para os íons Cd²⁺, constituindo da etapa de pré-concentração on-line empregando o polímero híbrido quimicamente impresso e o uso da técnica com forno tubular e aerossol térmico (TS-FF-AAS).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS QUIMICAMENTE IMPRESSOS

Materiais poliméricos com propriedades seletivas baseado em tecnologia de impressão química têm sido reconhecidos como uma estratégia emergente e muito promissora para o desenvolvimento de métodos de pré-concentração e/ou *clean-up* de amostras [13, 25-28]. Para o preparo dos materiais quimicamente impressos com íons ou moléculas, basicamente deve-se escolher monômeros funcionais com estruturas químicas capazes de interagir com o analito (template) desejado, tanto por ligação covalente quanto não-covalente [2, 4, 29]. Após a interação monômero-analito, são adicionados ao meio reacional o agente de ligação cruzada e o iniciador radicalar e, sob efeito de temperatura ou radiação UV, inicia-se a reação de polimerização. Após a síntese, o template é removido da matriz polimérica com emprego de ácidos minerais, solventes ou aquecimento, deixando poros e sítios que são complementares ao template em tamanho, formato e função [9, 28] (Figura 2). Os materiais 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*). Tanto os MIP quanto os IIP tem atraído considerável atenção na área de Química Analítica [26], em especial no desenvolvimento de métodos de pré-concentração/extração de várias espécies químicas em diferentes matrizes [30-32]. No caso do IIP, o processo de impressão iônica, o qual garante seletividade ao adsorvente polimérico é fortemente dependente da especificidade do ligante, da carga e tamanho do íon molde [28].

Figura 2 – Esquema de síntese dos polímeros quimicamente impressos. 1) monômeros funcionais, 2) agente de ligação cruzada, 3) analito (molde). Em (a) os monômeros funcionais são complexados na molécula molde; (b) Copolimerização entre os monômeros funcionais e o agente de ligação cruzada; (c) Após a polimerização ocorre a formação da rede polimérica em torno do molde.



Fonte: Andrade, 2010 [33].

2.2 POLÍMEROS IONICAMENTE IMPRESSOS

Procedimentos de extração/quantificação de íons metálicos potencialmente tóxicos no meio ambiente são de grande importância e necessários na área de Química Analítica, devido à persistência destes elementos no meio e, ao elevado caráter tóxico que alguns elementos apresentam. Neste sentido, vários métodos podem ser usados para extração desses íons metálicos. Como exemplo, a SPE (extração em fase sólida) que faz uso de materiais de troca iônica ou quelantes oferece muitas vantagens para separação de metais, uma vez que simplifica o processo de separação e não faz uso de solventes orgânicos tóxicos. Muitos polímeros sintéticos que apresentam tais funções quelantes têm sido estudados e podem ser preparados de diferentes maneiras como, por exemplo, impregnação, enxerto em adsorventes comerciais, ou por polimerização direta de um monômero funcional com um agente reticulante [34].

A seletividade dos materiais ao analito de interesse é outro desafio um tanto quanto difícil de atingir com os materiais supramencionados. Devido a limitação no tocante a seletividade das resinas trocadora de íons e quelantes, novos materiais sintéticos baseados no conceito de impressão química tem sido desenvolvidos [6]. O conceito de impressão química em materiais sintéticos surgiu a partir de mecanismos de reconhecimento molecular, baseado em interações

seletivas, tendo como base enzima-substrato ou antígeno-anticorpo. Assim, materiais sintéticos, em especial os polímeros, podem apresentar efeito de impressão química, desde que interações favoráveis entre o monômero e a molécula molde ocorram durante a síntese polimérica [6, 34].

Os polímeros ionicamente impressos foram introduzidos por Nishide *et al* (1977) [35], feito pela reticulação da poli (4-vinilpiridina) com 1,4-dibromobutano, na presença de um íon como Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Hg(II) e Cd(II). O modo de preparo é muito semelhante aos polímeros molecularmente impressos, no entanto, enquanto nos MIPs as moléculas interagem com os monômeros funcionais geralmente por ligações de Van der Waals ou de hidrogênio, nos IIPs, os íons precisam de um ligante capaz de formar um complexo para a produção de sítios seletivos após a retirada do *template* [36].

IIPs orgânicos são utilizados em extração em fase sólida, podendo a síntese ser resumidamente classificada em quatro abordagens, e baseadas na forma como os ligantes são imobilizados na matriz do polímero, sendo elas:

- **a imobilização química** – quando o ligante usado para o reconhecimento do íon possui um grupo funcional polimerizável. É feita pela preparação inicial de complexos binários dos íons metálicos com ligantes contendo grupos vinila, com posterior isolamento do complexo formado e polimerização com os monômeros formadores da matriz. É amplamente utilizada devido a simplicidade no preparo;

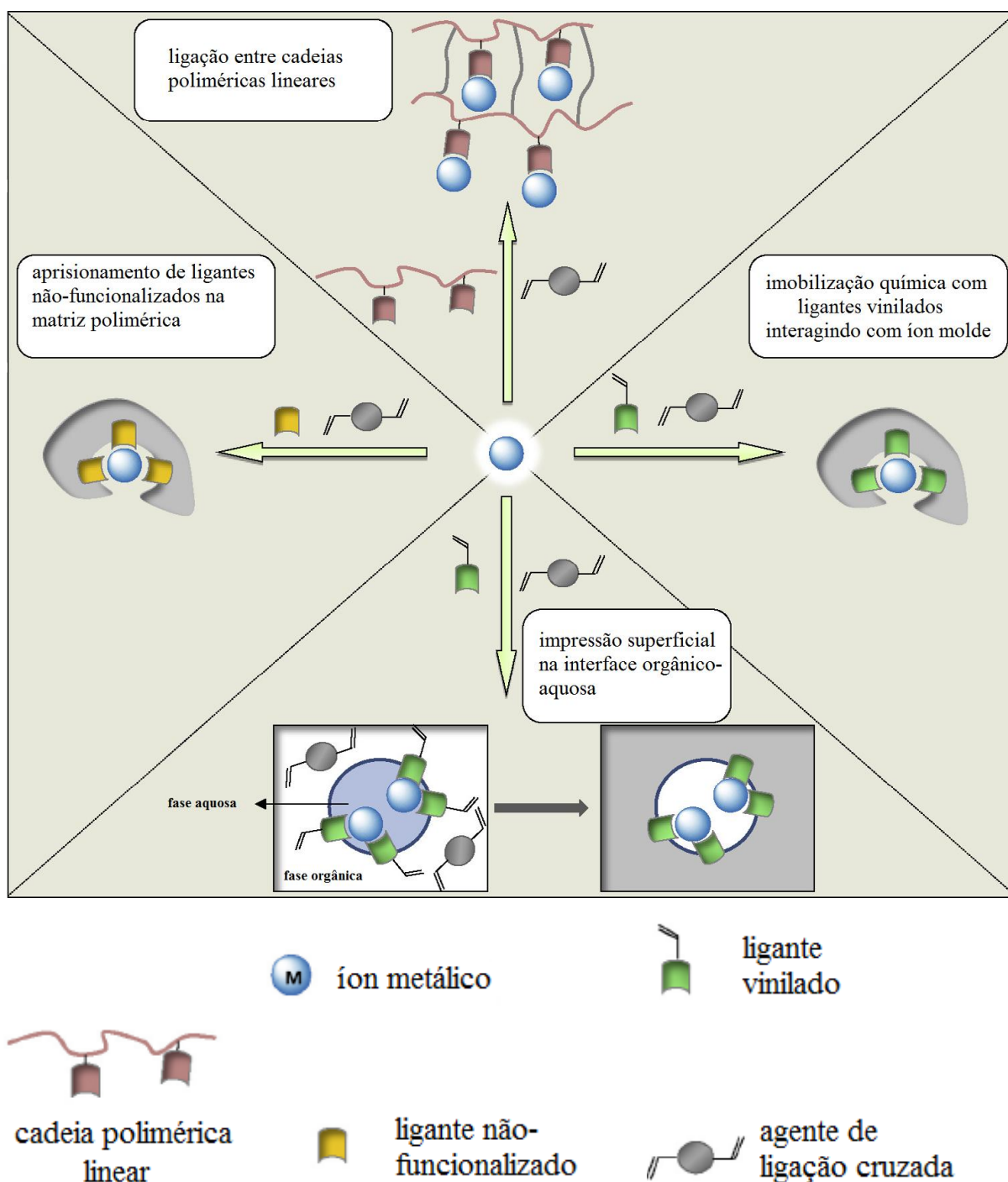
- **a síntese por aprisionamento de ligantes quelantes** – onde são polimerizados monômeros que contém o grupo vinílico (capazes de realizar ligações químicas com o íon molde e a matriz polimérica por meio do grupo vinila) e agentes complexantes não vinilados que reagirão somente com o íon molde, ficando aprisionados dentro da matriz polimérica.

- **a reticulação** de polímeros de cadeia linear que possuem grupos de ligação para metais utilizando um reagente bifuncional;

- **a impressão superficial** – envolvem a polimerização heterogênea em meio aquoso. É baseada na modificação da superfície da matriz do material polimérico, onde as cavidades formadas pela impressão estão em uma fina camada no polímero, tendo como vantagem uma rápida ligação do analito aos sítios de interesse [6, 34, 36].

A Figura 3 ilustra os modos de imobilização dos quelantes na matriz, conforme citados anteriormente e a Tabela 1 apresenta alguns exemplos de polímeros ionicamente impressos para íons Cd^{2+} , utilizando diferentes meios de detecção.

Figura 3 – Diferentes meios de formação dos polímeros ionicamente impressos.



Fonte: Adaptado de BRANGER, 2013 [34].

Tabela 1 – Exemplos de trabalhos publicados para a determinação de cádmio utilizando a técnica de polimerização com impressão iônica, com diferentes meios de detecção.

Polímero/Sistema de extração	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Deteccção	Modo	Aplicação	Ref.
fenol–formaldeído–Cd(II)–2-(<i>p</i> -sulfofenilazo)-1,8-dihidroxinaftaleno-3,6-disulfonato		100 – 500	UV-Vis	Off-line	água de rio e torneira	[37]
Aliltiouréia			ICP-AES	Off-line	águas	[38]
Sílica mesoporosa magnética	6,1 (ng L^{-1})	0,1 – 2,0	GF-AAS	Off-line	água de rio, arroz e urina	[39]
Silica gel funcionalizada com tiocianato			FAAS	Off-line	água residual sintética	[32]
Diazoaminobenzeno-vinilpiridina	0,093	0.093 – 30	FAAS	Off-line	água de torneira e rio	[40]
Pasta de carbono impregnada com vinilpiridina-co-etilenoglicoldimetacrilato	0,58	0,11 – 56,2	Voltametria		água de rio, torneira e lago	[41]

Polímero/Sistema de extração	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Deteccção	Modo	Aplicação	Ref.
2,2-{ethano-1,2-dilbis[nitrilo(E)metililideno]} difenolato-4-vinilpiridina	0,11	1,0–10,0	FAAS	On-line	água de torneira e rio	[42]
Nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CdTe-SH}$ (ácido mercaptopropionico)			FAAS	Off-line	águas	[43]
2-(dietilamino)-etilmetacrilato-8-hidroxiquinolina	0,16	0 – 3	GF-AAS	Off-line	Peixe fresco	[44]
Eletrodo de grafite modificado com 2-acrilamida etil dihidrogenio fosfato	0,050	0,13 – 5,94	Pulso diferencial		água de lago, leite e sangue	[45]
(2Z)-N,N_-bis(2-aminoetilico)but-2-enediamido	0,14		ICP-AES	Off-line	água de rio, lago e torneira	[46]
N-hidroximetil acrilamida-etilenoglicoldimetacrilato	0,5		ICP-AES	Off-line	água de torneira, lago e mar	[47]
Policloreto de vinila	11,24	0,022 – 1124 (mg L^{-1})	Potenciometria		água de torneira	[48]

Polímero/Sistema de extração	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Deteccção	Modo	Aplicação	Ref.
Poli(vinilimidazol-co-etilenoglicoldimetacrilato)	0,11	1,0 – 50,0	FAAS	On-line	água mineral, torneira, mar, e urina	[30]
Sílica-3-mercaptopropiltrimetoxisilano	$4,40 \times 10^{-3}$		ICP-MS	Off-line	água de chuva, lago e rio	[31]
Silica-gel funcionalizada com carboximetil quitosana (impressão superficial)	1,8		FAAS	Off-line	água de torneira e lago	[49]
poli(hidroxietil metacrilato-N-metacrilóil-(L)-metil éster cisteína			GF-AAS	Off-line	Plasma humano	[50]

LD = limite de deteção; FAAS = espectrometria de absorção atômica em chama; GF-AAS = espectrometria de absorção atômica em forno de grafite; ICP-MS = espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente; ICP-AES = espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplada.

2.3 POLÍMEROS HÍBRIDOS

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são formados pela associação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, como esperado, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem [19, 51].

Os polímeros orgânicos podem ser preparados por polimerização *in bulk* (sistema homogêneo onde todos reagentes - monômero, solvente, reagente de ligação cruzada e iniciador radicalar - são misturados), por precipitação, suspensão, entre outros. Na síntese *in bulk* a reação deve ocorrer em atmosfera inerte, uma vez que a presença de oxigênio retarda a reação de polimerização. O material resultante é seco, macerado e separado nos diâmetros de partícula de interesse. A polimerização por precipitação é semelhante ao método *in bulk*, porém volumes maiores de solvente são utilizados para impedir a formação de uma pasta rígida (não havendo necessidade de ser macerado). Já a polimerização por suspensão ocorre dentro das gotas do monômero dispersas em um solvente imiscível (maioria das vezes água), obtendo um polímero no formato de esferas, facilmente separado da fase aquosa.

Assim, com a grande diversidade de monômeros disponíveis, os polímeros são sintetizados de acordo com sua aplicação [52]. Apresentam baixa densidade, fácil preparo e são estáveis em ampla faixa de pH, no entanto, geralmente oferecem resistência a passagem de líquidos e incham, apresentando dificuldade ao serem empacotados [53].




Os polímeros inorgânicos são obtidos pelo processo sol-gel, envolvendo reações de hidrólise e condensação. Geralmente apresentam caráter hidrofílico menor que os polímeros orgânicos sintetizados com monômeros funcionais polares, acarretando menor molhabilidade e permitindo que sejam utilizados como material de recheio em colunas mesmo sob altas vazões sem problemas de vazamento. Além disso, apresenta boa estabilidade térmica e mecânica [12, 54]

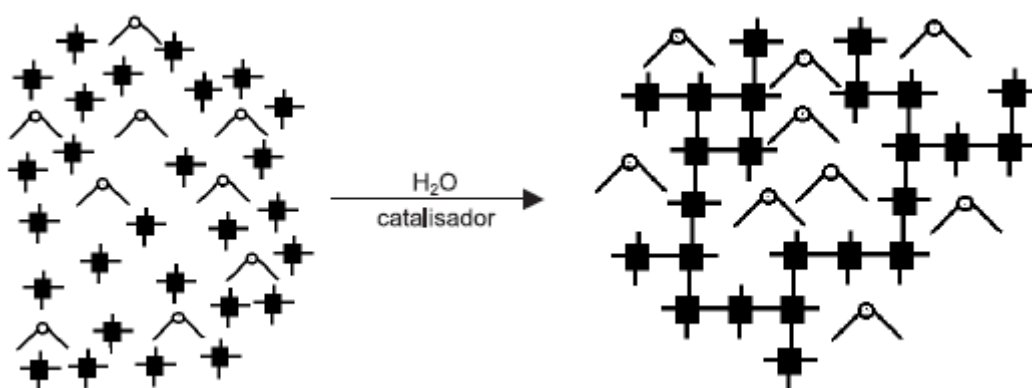
As propriedades dos materiais híbridos não se constituem exclusivamente da soma das características dos componentes individuais, mas sim das contribuições aliadas (sinergismo entre as partes), que vão depender muito da natureza química dos segmentos orgânico e inorgânico, seu tamanho e morfologia.

Cabe salientar que, como as fases constituintes apresentam dimensões moleculares, a influência da interface é muito significativa, sendo esse um motivo para a classificação dos tipos de polímeros híbrido [19, 33, 55, 56]. Devido à variedade de propriedades obtidas, a combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos em um único material vem ganhando grande destaque. Os polímeros híbridos podem ser divididos em classes (Classes I, II e III), de acordo com a sua forma de obtenção [19].

- **Classe I:** a interação entre os componentes orgânicos e inorgânicos pode ocorrer por meio de ligações iônicas, pontes de hidrogênio ou forças de Van der Waals. A Classe I ainda se subdivide em três rotas sintéticas:

Rota A: os componentes orgânicos misturados homogeneamente com os precursores inorgânicos em um solvente comum, ficam imobilizados na matriz inorgânica formada, uma vez que no estado sol, estão aleatoriamente dispersas e no ponto gel acabam aprisionadas na rede polimérica, mesmo após lavagem com solvente. Outro modo de se preparar este material consiste em mergulhar um xerogel (produto da secagem do gel) na solução da molécula orgânica de interesse (Figura 4).




Figura 4 – Moléculas orgânicas () imobilizadas numa rede inorgânica () preparada via sol-gel, a partir de precursores inorgânicos ()

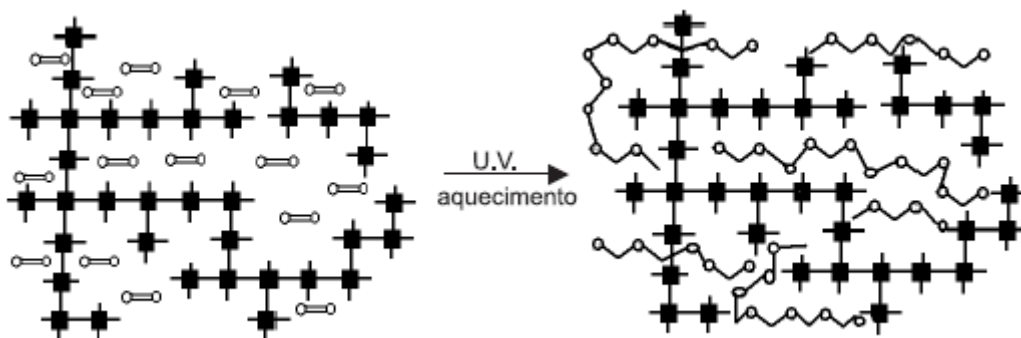


Fonte: JOSÉ, 2005 [19].

Rota B: Os monômeros orgânicos podem ser impregnados nos poros de uma matriz inorgânica e posteriormente polimerizados por procedimentos iniciados por aquecimento, radiação UV ou iniciadores de polimerização, originando



uma rede polimérica semi-interpenetrante, com o polímero entrelaçado à fração inorgânica (Figura 5).

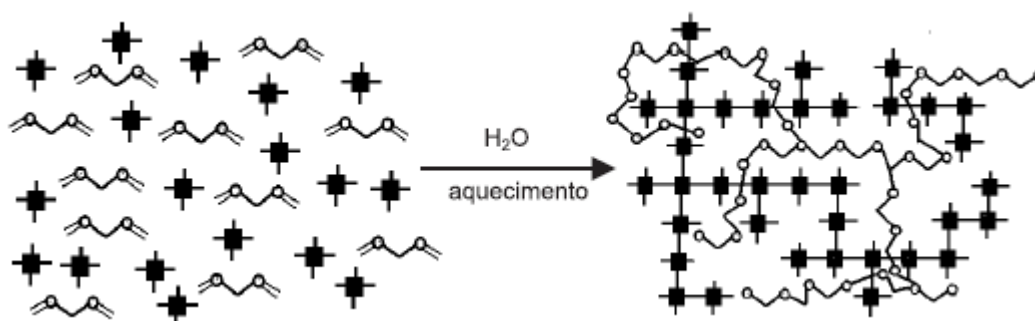
Figura 5 – Monômeros orgânicos () embebidos em uma matriz inorgânica () seguida da polimerização, gerando o correspondente polímero ().



Fonte: JOSÉ, 2005 [19].

Rota C: os materiais híbridos formados por este processo são totalmente interpenetrantes, como pode ser observado na Figura 6. Por meio deste processo ocorre a formação simultânea de duas redes independentes, a partir de precursores orgânicos e inorgânicos, adequadamente funcionalizados, no entanto, sem ligação química entre as fases.

Figura 6 – Formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos () e precursores inorgânicos ().

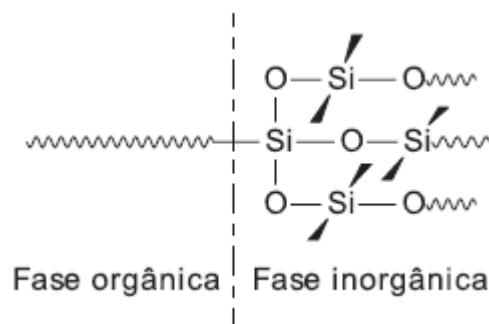


Fonte: JOSÉ, 2005, [19].

- **Classe II:** envolve os componentes orgânicos e inorgânicos que são ligados de forma covalente ou iônico-covalente.

Os materiais mais conhecidos dessa classe são dos silicatos organicamente modificados (ORMOSILS ou “CERAMERS”). Esses materiais podem ser sintetizados pela incorporação de polímeros orgânicos a redes de sílica gerada *in situ*, através do processo sol-gel (Figura 7).

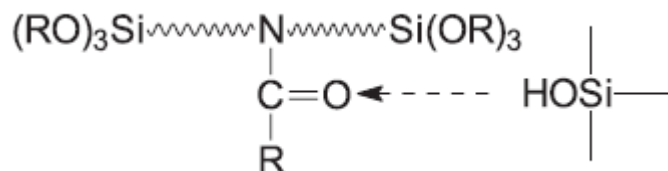
Figura 7 – Material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases.



Fonte: JOSÉ, 2005 [19].

- **Classe III:** materiais híbridos formados pela combinação dos dois tipos de interação descritos nas classes I e II. Como exemplo, pode-se citar os materiais obtidos por organossilanos (que contêm alcoxissilanos hidrolisáveis $(\text{SiOR})_3$ e grupos aceptores de hidrogênio (Figura 8).

Figura 8 – Material híbrido orgânico-inorgânico formado por ligações covalentes apresentando ligações de hidrogênio.

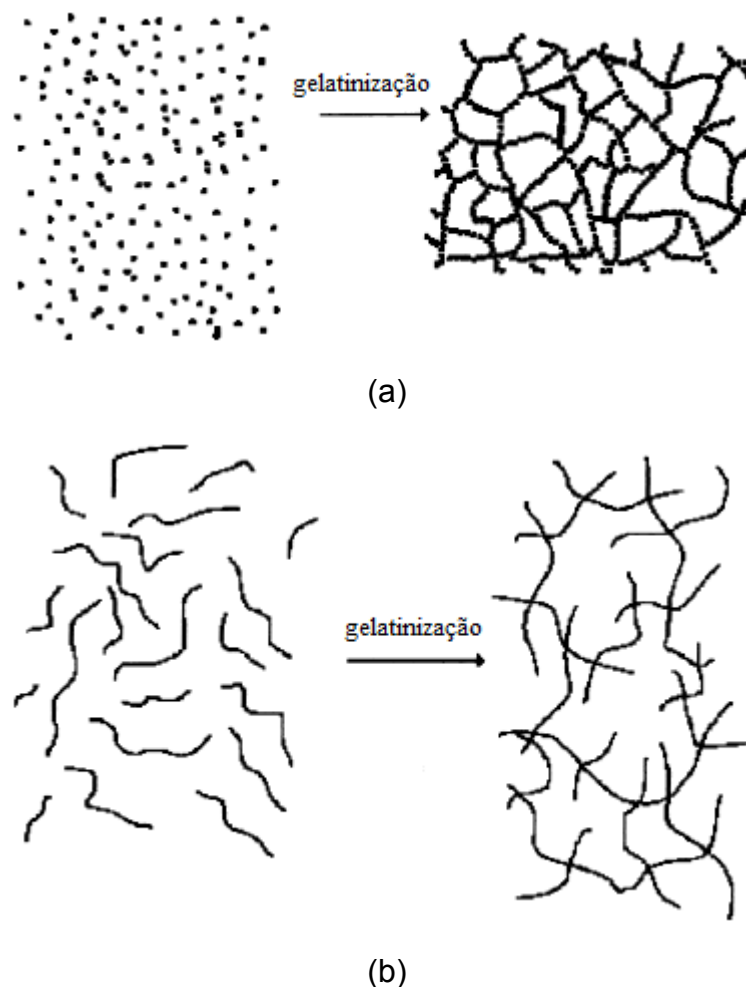


Fonte: JOSÉ, 2005 [19].

2.4 PROCESSO SOL-GEL

Os materiais sol e géis são conhecidos há muitos anos, podendo-se citar, como exemplos, o sangue, gelatina, leite, etc. O estado sol é definido como partículas de 1 a 1000 nm dispersas em um meio líquido contínuo, ao passo que o gel é uma rede tridimensional formada pela agregação de partículas sol, tendo o líquido disperso no interior dos seus poros. Por definição geral, o processo sol-gel consiste na síntese de materiais que resultam da transição de um sistema líquido que contém dispersa uma fase sólida finamente dividida, para uma fase reticulada que retém as moléculas do solvente [57, 58] (Figura 9).

Figura 9 – Esquema de transição sol-gel (a) formação de gel particulado e (b) formação de gel polimérico.



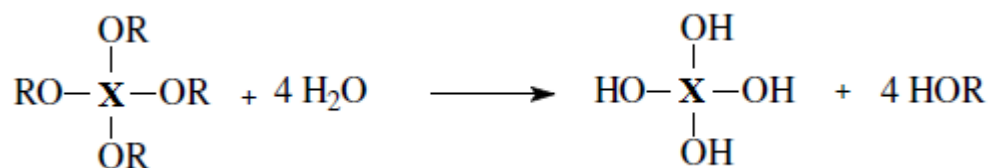
Fonte: ALFAYA, 2002, [58].

Devido a sua simplicidade de preparo, o processo sol-gel vem sendo muito utilizado na síntese de materiais híbridos adsorventes para o desenvolvimento de métodos de pré-concentração [25, 26]. Além de apresentar elevada pureza e homogeneidade, os precursores e solventes são de fácil acesso, sendo também possível controlar as etapas do processo que geralmente ocorre a temperaturas brandas e assim, a “arquitetura” do material pode ser obtida de acordo com a sua finalidade. Outro ponto importante é que a estratégia de síntese utilizada e a forma como é feita a secagem influenciam nas propriedades finais [5, 11, 14, 17, 27, 31, 33, 60].

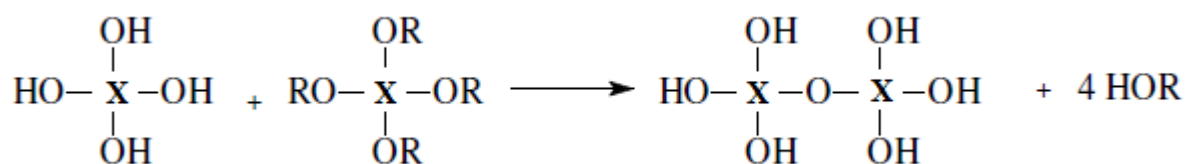
O processo de sol-gel pode ser dividido em duas classes, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) e a dos alcóxidos. A rota que envolve o uso de precursores do tipo alcóxido aparece como a mais versátil atualmente. A hidrólise de uma solução de tetraalcoxissilanos em um solvente orgânico, como o álcool, leva à formação de partículas com função silanol, as quais formam um sol pela polimerização via condensação, e a continuação do processo leva a um gel. Esta transformação é designada transição sol-gel [59]. A síntese é feita através da hidrólise dos grupos silanos por catálise ácida ou básica, seguida da policondensação dos silanóis em uma rede de polisiloxano. Desse modo a fração orgânica pode ser integrada a rede de silano homogeneamente, deixando os poros desocupados [25].

Quimicamente, esse processo sol-gel inicia-se quando um metal alcóxido é misturado em água com um solvente, na presença de ácido ou base (como catalisadores) e as reações de hidrólise e condensação acontecem em simultâneo, assim que iniciada a hidrólise [5] (Figura 10. a). A etapa seguinte é o processo de condensação das espécies. Este processo pode ser conduzido por dois diferentes mecanismos: alcoilação ou oxilação (Figura 10. b e c).

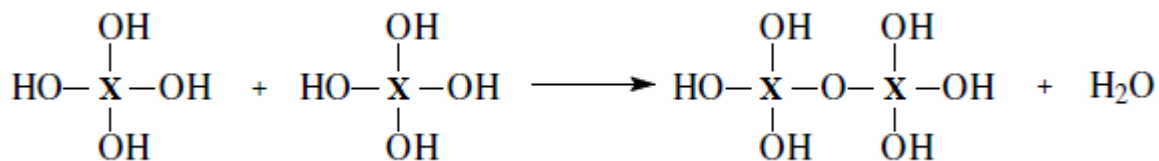
Figura 10 – Reações de (a) hidrólise e condensação por (b) alcoxilação e (c) hidroxilação. (X – metal; OR – alcóxido)



(a)



(b)



(c)

Fonte: Andrade, 2010 [33].

De modo geral, quando preparados em baixo valor de pH e baixo teor de água produz-se materiais densos com tamanho médio de poros pequeno, enquanto sínteses em valores altos de pH e altos teores de água produzem materiais mais porosos. [31, 42] Na catalise ácida, a condensação ocorre preferencialmente entre os grupos silanóis localizados em monômeros ou no final de cadeias poliméricas. Assim, ocorre a formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas que, após secagem, formam uma matriz com pequeno volume de poro. Em condições básicas, a condensação ocorre preferencialmente entre os oligômeros altamente ramificados, os quais levam à formação de géis particulados que, após secagem, produzem materiais com alta porosidade.

Do mecanismo de sol-gel apenas a primeira etapa, a hidrólise, é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de

hidrólise terminarem, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo. As reações de hidrólise e condensação ocorrem de várias formas e direções, dependendo da estrutura do precursor e das condições reacionais [33]. Por outro lado, com o uso de precursores inorgânicos como siloxanos, é possível obter materiais com melhor grau de organização e o controle das variáveis (tais como tempo, temperatura da reação, natureza do catalisador, concentração dos reagentes, etc.) no processo sol-gel é de extrema importância, quando determinada característica quer ser alcançada.

2.5 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

A determinação de espécies químicas, orgânicas e/ou inorgânicas em baixas concentrações (em geral $\leq \mu\text{g L}^{-1}$) e em diferentes amostras, requer constantes aprimoramentos dos métodos analíticos, principalmente quanto a seletividade e sensibilidade [61]. Muitas técnicas analíticas como ICP OES e ICP-MS, são utilizadas para a determinação de elementos em concentrações traço, com boa sensibilidade [62]. Entretanto, essas técnicas podem sofrer de efeitos de matriz ou espectral, especialmente para amostras com elevado teor salino, mas, sobretudo, possuem ainda alto custo de aquisição e manutenção, em especial o ICP-MS, o que pode limitar seu uso em laboratórios [63, 64]. Por outro lado, a técnica de espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) é uma das mais difundidas para determinação de metais, em face de seu baixo custo de aquisição e manutenção e facilidade de operação. No entanto, pode apresentar detectabilidade equivalente às técnicas de ICP OES, ICP-MS ou GF AAS se acoplada com métodos de pré-concentração [62, 65].

Dentre os métodos de pré-concentração descritos na literatura, a SPE, especialmente quando acoplada com sistemas *on-line*, tem sido uma das modalidades mais empregadas, em face à simplicidade, elevados fatores de pré-concentração, fácil regeneração da fase sólida, melhor precisão, alta frequência analítica, consumo reduzido de reagentes e baixo risco de contaminação da amostra [66].

A SPE é uma técnica de separação líquido-sólido, baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida clássica [67], muito empregada em matrizes complexas como, por exemplo, em áreas biológicas, farmacológicas e

alimentícias, entre outras [68]. Existem, basicamente, quatro modos básicos de operação na SPE: pré-concentração de analitos, isolamento da matriz, isolamento do analito e estocagem de amostras. A pré-concentração do analito ou enriquecimento da amostra consiste na passagem de certo volume de amostra pelo adsorvente, onde o analito é retido e, a eluição da substância de interesse é feita com uma pequena quantidade de solvente, ao modo que o analito coletado esteja mais concentrado que na amostra original. No isolamento da matriz, os interferentes são retidos, e o analito passa direto pelo adsorvente. No modo de *clean-up* (ou limpeza), o objetivo é isolar o analito de interesse dos interferentes da matriz. O modo estocagem da amostra geralmente é empregado quando as amostras estão em local distante do laboratório, com a vantagem de evitar o transporte de grandes volumes de amostra para o laboratório analítico [67]. Uma grande vantagem da SPE é a sua capacidade de automação. Diversos trabalhos têm sido publicados descrevendo métodos que empregam SPE automatizada [69]. A SPE automatizada e/ou mecanizada confere maior velocidade de análise ao método, aumentando sua precisão e tornando-o mais seguro e menos demorado para o operador [70] (Figura 12).

2.6 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

A otimização de um método analítico deve ser considerada como uma etapa de extrema importância, a fim de se obter melhores condições de análise. Muito comumente, as otimizações são realizadas de maneira univariada e acabam por consumir uma grande quantidade de reagentes e tempo do analista, mas, sobretudo, não leva em consideração a interação entre as variáveis do processo, o que leva a interpretações errôneas em relação à otimização final do método impactando negativamente nos parâmetros de desempenho analítico, tais como sensibilidade do método, limites de detecção e quantificação e seletividade [71].

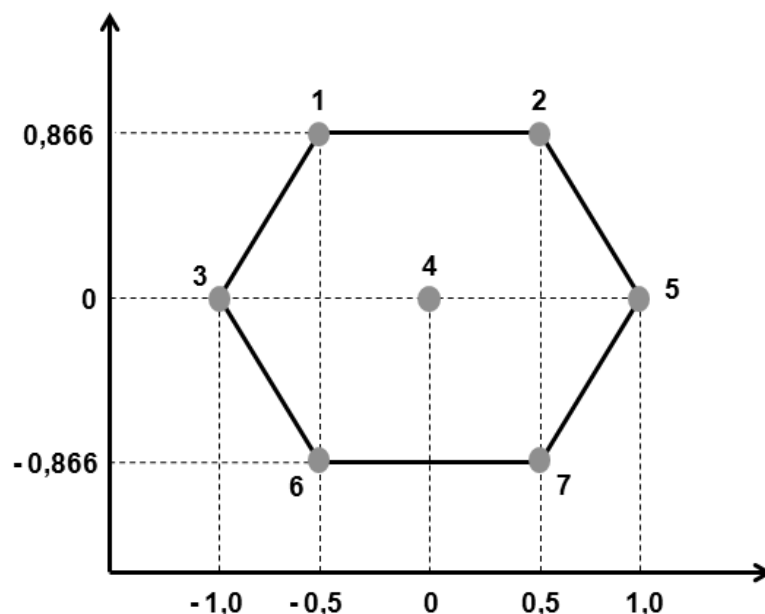
Com o intuito de otimizar de maneira efetiva métodos analíticos, avaliando o efeito de todas as variáveis e suas interações, ferramentas quimiométricas baseadas em otimização multivariada tem sido bastante empregadas. Estas ferramentas permitem obter as condições ótimas dos métodos com um número menor de ensaios, permitem obter informações mais precisas sobre a influência de cada variável no sistema, sua magnitude e se a associação com

outra variável também afeta o sistema, além de permitir que mais de uma variável seja otimizada simultaneamente [72].

Normalmente, a otimização começa por meio de uma triagem dos experimentos, com o propósito de se conhecer as variáveis que realmente apresentem efeitos significativos nos resultados, por meio de um planejamento fatorial. Esse planejamento pode ser completo ou fracionário e a quantidade de níveis de cada fator é escolhida de acordo com a necessidade dos ensaios. Os planejamentos são representados por x^n na qual x se refere a quantidade de níveis estudados e n , o número de variáveis. Como exemplo, planejamentos fatoriais representados por 2^4 tem os níveis superior (+) e inferior (-) e a quantidade dos ensaios envolvidos será 16. Um planejamento 2^5 terá 32 ensaios. No entanto, para muitas variáveis, a realização de planejamentos completos torna-se trabalhosa, envolvendo um número muito grande de ensaios para apenas uma triagem. Assim, planejamentos fracionários são mais convidativos, pois permitem avaliar o mesmo número de variáveis, porém com a metade (ou até menos) dos experimentos. Uma característica dos planejamentos fracionários é que não se podem tirar informações sobre interação entre as variáveis, uma vez que não são feitas todas as combinações possíveis entre as mesmas. Após a triagem dos experimentos, o próximo passo, quando necessário, é um planejamento mais elaborado, a Matriz de Doehlert. Na matriz, trabalha-se com um valor central e valores que seriam os “vértices”, que possibilitam inferir as condições ótimas do sistema [73].

Na Matriz de Doehlert, o número de níveis e variáveis não é igual a um planejamento fatorial completo. Para uma matriz com duas variáveis, uma delas terá cinco níveis, enquanto a outra, apenas três níveis. Já para uma matriz com três variáveis, uma delas será estudada em sete níveis, enquanto as outras duas, em cinco e três níveis. Não há uma regra específica para determinar qual variável será estudada em mais ou menos níveis, entretanto, geralmente, a variável que afeta de maneira mais acentuada a resposta analítica do sistema é estudada em mais níveis, para se obter maiores informações sobre o sistema [74]. Geometricamente, uma matriz de Doehlert para dois fatores se apresenta como um hexágono regular (Figura 11), o qual pode ser levemente deformado, a fim de facilitar a adequação dos valores reais para os fatores.

Figura 11 – Distribuição dos pontos codificados da Matriz de Doehlert.



2.7 CÁDMIO

O cádmio é extensamente distribuído na crosta terrestre, podendo ser encontrado em minerais combinado com enxofre, cloro e oxigênio. Sua principal fonte natural de lançamento na atmosfera é a atividade vulcânica. As condições climáticas também o transportam através dos rios até os oceanos, sendo este o maior fluxo global do seu ciclo [53]. Sabe-se que o cádmio é conhecido como um dos metais mais tóxicos para animais, plantas e seres humanos. Por ser muito utilizado na fabricação do aço, plástico, baterias elétricas, de componentes eletrônicos, etc., e com o desenvolvimento industrial, uma grande quantidade desse metal é descartada no meio ambiente causando uma preocupante poluição ambiental e risco à saúde humana mesmo em pequenas concentrações. A contaminação por esse elemento ocorre por meio da ingestão de alimentos e água contaminada mesmo contendo baixos níveis de cádmio. A exposição crônica a esse metal pode causar alterações das funções renais, desmineralização dos ossos, fraturas patológicas e osteomalácia [75].

De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) [24], o cádmio é considerado um agente carcinogênico. Pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) [76], o nível máximo permitido em água

potável é de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e de acordo com a ANVISA [77], para águas envasadas, a quantidade máxima permitida é de $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$. A Organização Mundial da Saúde (WHO, *World Health Organization*) [78] orienta um limite máximo de ingestão diário de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ em água potável e até $35 \mu\text{g}$ em alimentos. Por esta razão, métodos analíticos com sensibilidade suficiente são desenvolvidos a fim de melhorar a sensibilidade dos métodos para determinação deste elemento em baixas concentrações.

Os íons cádmio têm uma tendência a hidrolisar em valores de pH maiores que 8 e, em torno de 11, existe preferencialmente na forma de hidróxi-complexo. O cádmio em sua forma divalente (Cd^{2+}) é uma das espécies mais estáveis em meio aquoso predominantemente em pH próximo da neutralidade e levemente alcalino. No entanto, dependendo do pH, pode-se apresentar como CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})^-$, $\text{Cd}(\text{OH})^{2-}$. [79] O valor do pK_1 do Cd^{2+} é 10,1 e a presença de cádmio hidrolisado em meio aquoso é irrelevante em $\text{pH} \leq 6,5$, com máxima ocorrência em pH 10,1. [80]

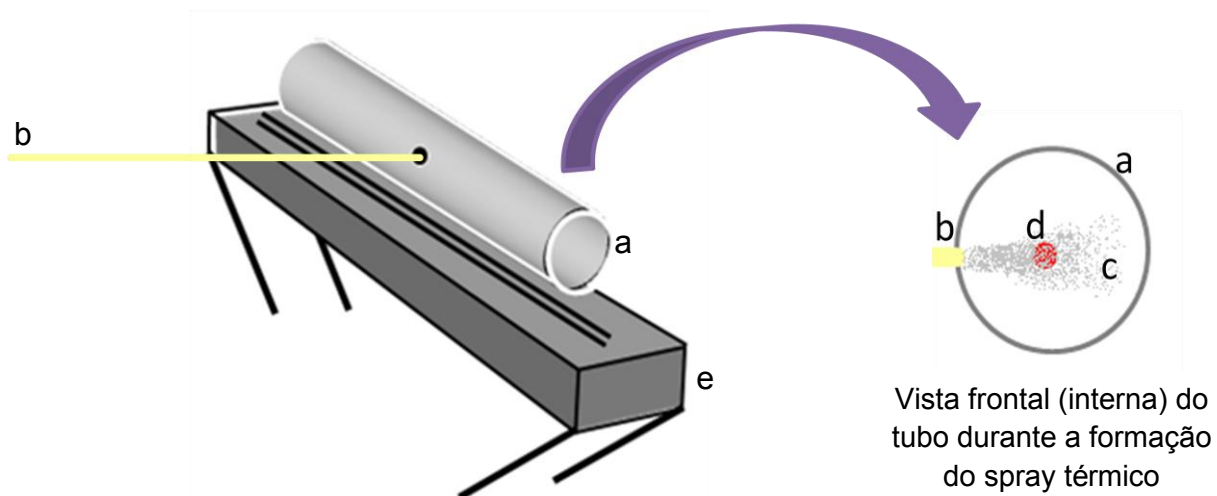
2.8 TS-FF-AAS (THERMOSPRAY FLAME FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY)

A espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS, Flame Atomic Absorption Spectrometry) é uma técnica amplamente utilizada, principalmente por apresentar seletividade, simplicidade nas análises e no manuseio e robustez. No entanto, a baixa eficiência na nebulização e, conseqüentemente, o menor aproveitamento da amostra inserida, acarreta limitações na sua detectabilidade para determinados elementos. Além deste fator, na FAAS, o tempo de residência dos átomos no caminho ótico é muito baixo (da ordem de milisegundos), o que também contribui para baixa sensibilidade da técnica. Na tentativa de aumentar a detectabilidade da técnica FAAS, alguns pesquisadores propuseram o posicionamento de um tubo metálico, cerâmico ou de sílica fundida sobre a chama do queimador do FAAS, com intuito de confinar os átomos oriundos da chama via nebulização convencional por mais tempo no caminho ótico e diminuir a dispersão da nuvem atômica [81, 82]. Além desta estratégia, a introdução completa da amostra também pode conferir ganhos elevados na detectabilidade da FAAS, especialmente se associada ao emprego do tubo de absorção. A introdução

completa de amostras ocorre por meio da formação de um spray térmico (thermospray) que é direcionado diretamente no sistema de atomização, já empregado para ICP OES, ICP-MS, FAAS e até GF AAS [83, 84].

A associação de spray térmico com tubo de absorção para o aumento da detectabilidade da FAAS foi proposta por Gáspar e Berndt no ano 2000 [85]. Neste trabalho os autores empregaram um capilar cerâmico de alumina, através do qual a amostra é bombeada diretamente para um tubo de níquel posicionado sobre a chama, conforme Figura 12. A técnica é conhecida como TS-FF-AAS (*Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) e, desde seu desenvolvimento, alguns trabalhos tem demonstrado seu elevado potencial para determinação de metais voláteis em baixas concentrações em amostras de interesse alimentício e ambiental [54, 86-89].

Figura 12 – Representação esquemática da formação do spray térmico. (a) tubo de níquel, (b) capilar cerâmico, (c) formação do spray, (d) radiação emitida pela lâmpada de cátodo oco e (e) queimador do espectrômetro de absorção atômica em chama.



Fonte: Adaptado de Pereira-Filho, 2002 [90].

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar um novo polímero híbrido orgânico-inorgânico ionicamente impresso com Cd^{2+} utilizando dois precursores funcionais (4-vinilpiridina e 3-mercaptopropil trimetoxisilano) e aplicá-lo como adsorvente no desenvolvimento de um método de pré-concentração de Cd^{2+} em sistema FIA acoplado com TS-FF-AAS.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Caracterizar química e físico-quimicamente o material proposto empregando FT-IR, MEV, Difração de Raios-X e isotermas de adsorção/dessorção com N_2 e avaliar os parâmetros cinético-adsortivos, utilizando isotermas de adsorção, experimentos cinéticos e estudos de seletividade;
- ❖ Otimizar os fatores envolvidos no método de pré-concentração de Cd^{2+} , bem como a obtenção das condições ótimas;
- ❖ Avaliar o efeito de potenciais interferentes metálicos no método de pré-concentração de Cd^{2+} ;
- ❖ 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 reais (ambientais e biológicas)
- ❖ Sintetizar um polímero orgânico e inorgânico para fins de comparação do desempenho analítico com o polímero híbrido.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

A determinação de Cd^{2+} foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica em chama, Shimadzu AA-6601 (Kyoto, Japão) equipado com uma lâmpada de cátodo oco (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 228 nm. A chama foi composta de acetileno (vazão: 1,8 L min⁻¹) e de ar (15 L min⁻¹). O sistema de pré-concentração foi acoplado ao TS-FF-AAS composto de um tubo capilar cerâmico (99,7% de Al_2O_3) (Friatec, Mannheim, Alemanha) de 10 cm de comprimento, 0,5 mm de diâmetro interno e 2,0 mm de diâmetro externo, um tubo metálico de liga de Ni (Inconel 600 com 72% de Ni, 14-17% de Cr, 6-10% de Fe, 0,15% de C, 1% de Mn e 0,5% de Si) (Camacan, Ligas Especiais, Fabricação e Distribuição, São Paulo) de 10 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro interno, contendo seis orifícios de 2,5 mm de diâmetro perpendiculares a um orifício de 2,5 mm de diâmetro (para introdução da amostra). O sistema de injeção em fluxo para a pré-concentração foi construído a partir de tubos de Tygon® e, uma bomba peristáltica Ismatec IPC-08 (Glattzbrugg, Suíça), foi utilizada para a propulsão das amostras e reagentes. Os procedimentos de pré-concentração e eluição foram realizados com um injetor comutador de teflon. Tubos de polietileno de 3,87 e 1,65 mm de diâmetro interno foram utilizados para o transporte das amostras e do eluente, respectivamente.

Os valores de pH das amostras foram medidos com um pHmetro digital Metrohm 826 (Herisau, Suíça). Uma centrífuga (Fanem®, modelo 206, São Paulo-Brasil) foi utilizada na separação de fases dos estudos em batelada. Um instrumento de espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) Shimadzu 8300 (Tóquio, Kyoto), operando no modo de transmitância de 400 – 4000 cm^{-1} foi utilizado para identificar os grupos funcionais presentes no adsorvente. A estabilidade térmica dos polímeros foi estudada com um Analisador Termogravimétrico (TGA) 4000 da Perkin Elmer (Waltham, Massachusetts, USA) na faixa de temperatura de 30 a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio (20 mL min⁻¹). As medidas de difração de raio-x foram realizadas em um difratômetro PANalytical modelo X'Pert PRO MPD (Almelo,

Alemanha). As propriedades estruturais dos materiais como área superficial, volume e diâmetro dos poros foram analisadas pelo método de adsorção física usando isoterma de nitrogênio em um Quantachrome Model Nova 1200 (Boynton Beach, FL, USA) e a determinação dos resultados foi feita pelo método multipontos BET e BJH. As micrografias eletrônicas de varredura foram adquiridas por um equipamento Tescan, modelo Mira 3 (República Tcheca). Um banho termostático (Marconi, Piracicaba, Brazil) foi utilizado nos estudos termodinâmicos. Para a digestão das amostras foi utilizado um forno de microondas Milestone Ethos One (São Paulo, Brazil). Para aquisição de dados relacionados à análise multivariada, foi utilizado o programa STATISTICA (versão 8.0) e para a obtenção das isotermas de sorção não lineares foi utilizado o software Matlab 7.7.0.

4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

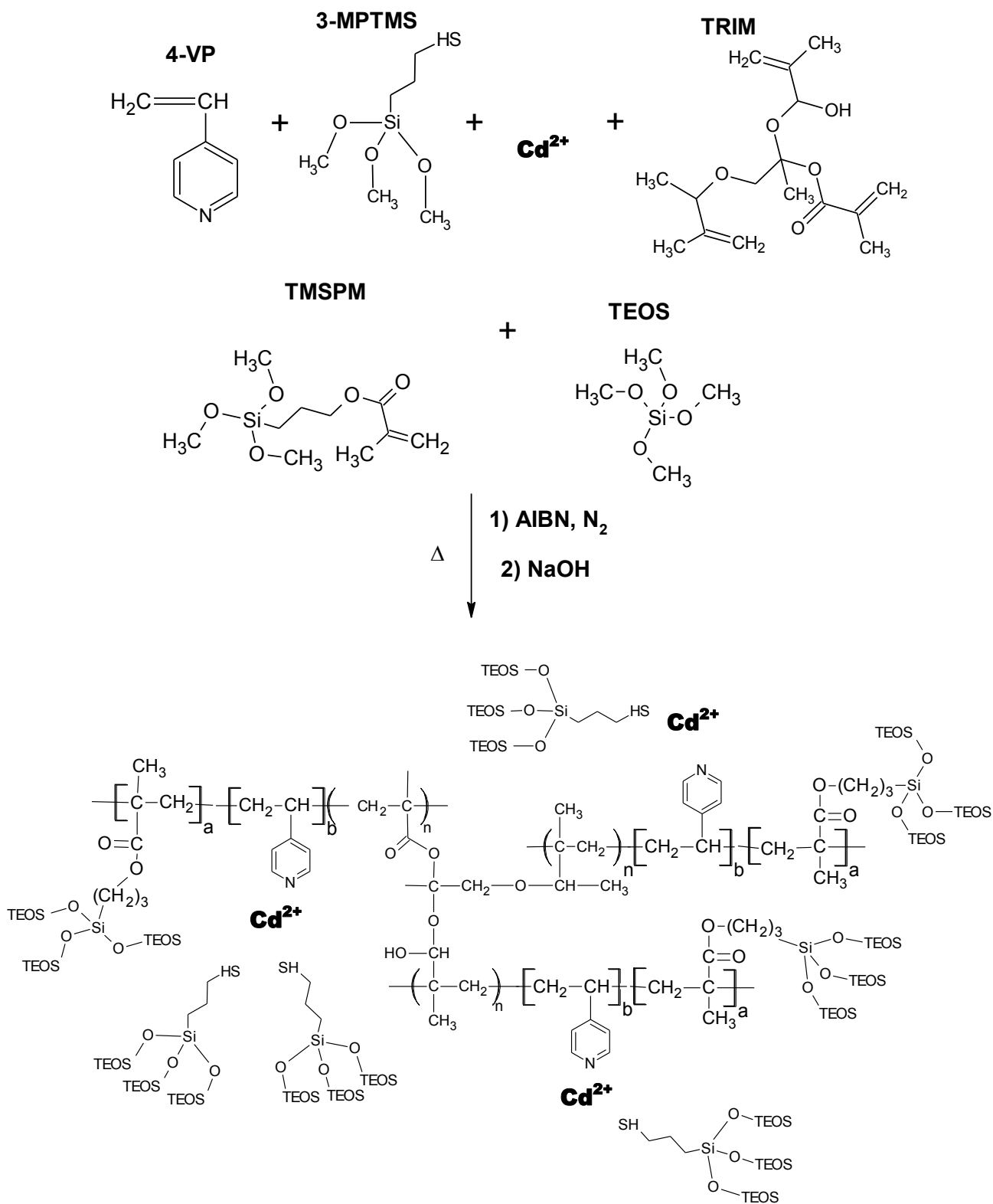
Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes químicos de grau analítico, e a água ultrapura foi obtida a partir de um sistema de purificação Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA). Antes da utilização, toda vidraria foi imersa em uma solução de HNO₃ 10 % (v/v) durante 24 h, enxaguada com água deionizada e submetida à secagem, a fim de evitar qualquer risco de contaminação. Uma solução intermediária de Cd²⁺ de 1,0 mg L⁻¹ foi preparada a partir do padrão de 1000 mg L⁻¹ (NIST). Os reagentes utilizados na síntese foram 4-vinilpiridina (95 %) como monômero funcional e o 3-mercaptopropil trimetoxisilano (95 %) como precursor funcional, 3-trimetoxisililpropil metacrilato (>98 %) como agente de acoplamento entre as fases orgânica e inorgânica, trimetilpropano trimetacrilato como agente de ligação cruzada, 2,2'-azobis-isobutironitrila como iniciador radicalar e tetraetilortosilicato, todos obtidos pela Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha). O etanol, usado como solvente e eluente foi obtido pela J.T. Baker o template foi obtido a partir do sal de Cd(NO₃)₂.4H₂O (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil). As soluções dos íons Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ e Fe²⁺ para o estudo de interferentes foram obtidas a partir do sal de nitrato e a solução de Hg²⁺ foi obtida a partir do sal de cloreto.

4.3 SÍNTESE DOS POLÍMEROS

4.3.1 Síntese dos Polímeros Híbridos

A síntese do polímero híbrido impresso com Cd^{2+} (HIIP) foi adaptada de Andrade, 2010 [33] utilizando os processos de polimerização sol-gel e *in-bulk* simultaneamente. Solubilizou-se 2,40 mmol (0,7398 g) de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 40,0 mL de etanol em um balão de fundo redondo. Na sequência, foram adicionados à mistura os monômeros funcionais, 0,04 mol (4,30 mL) de 4-vinilpiridina e 0,02 mol (4,00 mL) de 3-mercaptopropil trimetoxisilano, mantendo a mistura sob agitação magnética por 1 h para interação dos monômeros com os íons Cd^{2+} . Posteriormente, adicionou-se 300 mg do iniciador radicalar AIBN e 0,02 mol (4,75 mL) do agente de acoplamento 3-trimetoxisililpropil metacrilato e 0,015 mol (5,0 mL) do agente de ligação cruzada tetrametilopropano triacrilato. A mistura foi purgada com N_2 por 10 min, selada e submetida ao aquecimento a 60 °C por 30 min. Em seguida, adicionou-se 8,0 mL de tetraetilortossilicato diluídos em 10,0 mL de etanol e 3,8 mL de NaOH 1,0 mol L⁻¹. A mistura foi então novamente submetida ao aquecimento a 60 °C por 24 h para promover a reação de polimerização. O produto obtido foi seco em estufa a 60 °C e macerado para a obtenção de partículas entre 106 e 150 µm. Para a remoção dos íons Cd^{2+} da matriz polimérica, o material foi lavado com HCl 2,0 mol L⁻¹ e o teor de Cd^{2+} determinado por TS-FF-AAS. Sucessivas lavagens foram feitas até que os íons Cd^{2+} não fossem mais detectados. A síntese do polímero híbrido não impresso aqui definido de HNIP foi realizada igualmente à síntese do polímero impresso, exceto pela ausência do sal de cádmio da síntese. A Figura 13 mostra uma representação esquemática do processo de síntese.

Figura 13 – Esquema representativo da síntese do polímero híbrido impresso para Cd^{2+} .



TEOS – tetraetilortosilicato; 4-VP – 4-vinilpiridina; 3-MPTMS – 3-mercaptopropiltrimetoxisilano; TRIM - tetrametilolpropano triacrilato; TMSPM - trimetoxisililpropil metacrilato; AIBN - 2,2'-azobis-isobutironitrila

4.3.2 Síntese dos Polímeros Orgânico e Inorgânico

A fim de comparar o desempenho analítico do polímero híbrido proposto no sistema de pré-concentração de *on-line* de Cd^{2+} , foram sintetizados dois polímeros impressos (polímero orgânico e outro inorgânico), utilizando os mesmos reagentes do polímero híbrido.

Para o polímero orgânico (OIIP) solubilizou-se 2,40 mmol (0,7398 g) de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 50,0 mL de etanol, acrescentando 0,04 mol (4,30 mL) do monômero funcional 4-vinilpiridina. A mistura foi mantida sob agitação mecânica por 1 h para promover a interação do monômero com os íons Cd^{2+} . Posteriormente, adicionou-se 300 mg do iniciador radicalar AIBN e 0,015 mol (5,00 mL) do agente de ligação cruzada tetrametilopropano triacrilato. A mistura foi purgada com N_2 por 10 min, selada e submetida ao aquecimento a 60 °C por 24 h.

Para o preparo do polímero inorgânico (IIIP) foram dissolvidos 2,40 mmol (0,7398 g) de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 40 mL de etanol, seguido da adição de 0,02 mol (4,00 mL) do precursor inorgânico 3-mercaptopropil trimetoxisilano. A mistura foi mantida sob agitação mecânica por 1 h para promover a interação do monômero com os íons Cd^{2+} . Após, foram adicionados 0,02 mol (4,75 mL) de 3-trimetoxisililpropil metacrilato e 0,04 mol (8,00 mL) de TEOS dissolvido em 10 mL de etanol e 3,8 mL do catalisador NaOH (1,0 mol L^{-1}). A polimerização ocorreu a 60 °C por 24 h. Os polímeros orgânico (OIIP) e inorgânico (IIIP) obtidos foram secos em estufa a 60 °C e macerados para a obtenção de partículas entre 106 e 150 μm .

Ambos foram lavados exaustivamente com HCl 2 mol L^{-1} a fim de remover os íons Cd^{2+} da síntese.

4.4 ESTUDOS EM BATELADA

4.4.1 Cinética de Adsorção

Os estudos de cinética dos dois materiais (HIIP e HNIP) foram realizados em batelada, sendo 100 mg de material agitados com 20,0 mL de uma solução de Cd^{2+} 5,0 mg L^{-1} em uma mesa agitadora a 130 rpm, nos tempos de 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 min. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente, no pH e concentração do tampão previamente otimizados

(seção 5.2.1 – pH 7,56 e concentração do tampão 0,048 mol L⁻¹). As misturas agitadas foram centrifugadas por 10 min a 1600 rpm, e o sobrenadante foi recolhido para leitura no FAAS. A determinação da quantidade de Cd²⁺ adsorvido (mg g⁻¹) de polímero foi realizada empregando a Equação 1.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V(L)}{m(g)} \quad (1)$$

C_i é a concentração inicial da solução (mg L⁻¹), C_e é a concentração de Cd²⁺ em equilíbrio, V é o volume (L) utilizado e m é a massa (g) dos polímeros. Os dados obtidos foram aplicados aos modelos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

4.4.1.1 Os 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, assumindo também que a adsorção acontece somente em um tipo de sítio ativo na superfície do material [91, 92].

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

Na qual Q_e e Q_t são as quantidades de Cd²⁺ adsorvidas (mg g⁻¹) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente, k_1 é a taxa de adsorção (min⁻¹) e t é o tempo (min).

O modelo de pseudo-segunda ordem admite que no processo de adsorção o analito se liga a dois sítios ativos na superfície do material. Ainda, o modelo assume que a velocidade de ocupação dos sítios é equivalente ao quadrado dos sítios não ocupados [93] (Equação 3).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (3)$$

Na qual 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 [94].

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

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

Em relação ao modelo de difusão intrapartícula definido pela Equação 5), a presença de dois segmentos de reta indica que o processo de adsorção em duas etapas. Na primeira etapa, a adsorção é rápida e acontece na superfície do material quando o valor de C (coeficiente linear) definido como espessura da camada limite na superfície é substancialmente diferente de zero. A segunda etapa é atribuída a uma adsorção gradual nos poros mais internos do adsorvente [93].

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

Na qual K_{id} é a constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$), C é uma constante relacionada com a espessura da camada limite e t é o tempo (min).

4.4.2 Isoterma de Adsorção

Para a construção das isotermas de adsorção, 100,0 mg do polímero HIIP foram agitados com 20,0 mL de soluções de Cd^{2+} nas concentrações de 2,0 a 28,0 mg L^{-1} , ao passo que 100,0 mg do polímero HNIP foram agitados com 20,0 mL de soluções de Cd^{2+} nas concentrações de 2,5 a 16,0 mg L^{-1} . As condições experimentais foram: pH 7,56, concentração do tampão 0,048 mol L^{-1} , tempo de agitação de 30 min e velocidade de agitação da mesa agitadora de 130 rpm. As suspensões foram centrifugadas por 10 min a 1600 rpm e o sobrenadante recolhido

para a leitura no FAAS. A concentração máxima de Cd^{2+} adsorvido no material Q_e (mg g^{-1}) foi determinada pela Equação (1). Os dados obtidos foram aplicados aos modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich, bem como no modelo de Langmuir-Freundlich para um sítio e dois sítios de sorção.

4.4.2.1 Os modelos de isoterma de adsorção

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamadas do adsorvente e em sítios ativos de ligação energeticamente homogêneos. Neste modelo a saturação dessa monocamada indica o equilíbrio [92]. O modelo de Langmuir não linear é representado pela Equação 6.

$$Q_e = \frac{bk_1C_e}{1 + k_1C_e} \quad (6)$$

Onde, a variável b é uma constante relacionada à capacidade de adsorção na monocamada (mg g^{-1}), Q_e e C_e representam a quantidade de soluto no adsorvente (mg g^{-1}) e na solução em equilíbrio (mg L^{-1}), respectivamente e k_1 é a constante relacionada à energia de interação.

Já o modelo de Freundlich, prevê que a adsorção ocorre em multicamadas e em sítios de adsorção com energias diferentes. Além disso, considera que a energia de adsorção decresce logaritmicamente a medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorvato. A Equação 7 representa o modelo não linear de Freundlich

$$Q_e = bC_e^{1/n} \quad (7)$$

Sendo, Q_e , a quantidade de soluto sorvido após o equilíbrio (mg g^{-1}), b é a constante de Freundlich (L g^{-1}), relacionada com a afinidade dos íons com a superfície. C_e é a concentração do soluto em solução após atingido o equilíbrio, dada em mg L^{-1} e n é o parâmetro empírico relacionado à heterogeneidade da superfície do sorvente.

O modelo híbrido de Langmuir-Freundlich sugere que a superfície do material adsorvente pode apresentar sítios de ligação diferentes. No modelo híbrido

de Langmuir-Freundlich para um sítio (Equação 8) os sítios de ligação são energeticamente homogêneos, enquanto que, no modelo híbrido para dois sítios (Equação 9) os sítios de ligação são energeticamente heterogêneos [95]. Neste modelo considera-se que em baixas concentrações, a adsorção ocorra em multicamadas, seguindo o modelo de Freundlich. Já em maiores concentrações, a adsorção acompanha o modelo de Langmuir, a qual ocorre em monocamadas, prevendo saturação dos sítios de ligação.

$$Q_e = \frac{b_1[(k_1 C_e)]^{n_1}}{(1 + [k_1 C_e])^{n_1}} \quad (8)$$

$$Q_e = \frac{b_1[(k_1 C_e)]^{n_1}}{(1 + [k_1 C_e])^{n_1}} + \frac{b_2[(k_2 C_e)]^{n_2}}{(1 + [(k_2 C_e)]^{n_2})} \quad (9)$$

Onde Q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), b representa a capacidade máxima de sorção em mg g^{-1} , C_e indica a concentração de adsorvato em solução após o equilíbrio (mg L^{-1}), $K_{1,2}$ é a constante do modelo para um ou dois sítios de ligação, relativo à energia de interação adsorvato-adsorvente e n representa o grau de afinidade do adsorvato ao adsorvente (L g^{-1}).

4.4.3 Determinação dos parâmetros de seletividade para o polímero híbrido ionicamente impresso

Para avaliar o efeito da impressão no HIIP, foram realizados estudos em batelada agitando-se soluções binárias de $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, tanto com o HIIP como com o HNIP. Os experimentos, realizados a temperatura ambiente, consistiram na agitação de 100 mg de polímero com 20,0 mL da solução binária contendo $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cada íon em pH 7,56 e na concentração do tampão de $0,048 \text{ mol L}^{-1}$, por 30 min. As misturas foram centrifugadas e o sobrenadante foi utilizado para a determinação, por FAAS, da concentração dos metais não adsorvida, no FAAS. Para avaliar o efeito de impressão criado no HIIP durante a síntese polimérica, primeiramente foi calculado o coeficiente de distribuição (K_d) de cada íon no polímero com e sem impressão [96] (Equação 10).

$$K_d = \left[\frac{(C_i - C_f)}{C_f} \right] x \frac{V \text{ (mL)}}{m_{IIP \text{ ou } NIP} \text{ (g)}} \quad (10)$$

Onde C_i é a concentração inicial da solução (mg L^{-1}), C_f é a concentração no sobrenadante (mg L^{-1}), V é o volume (mL) da solução usada na agitação e m é a massa (g) dos polímeros.

O coeficiente de seletividade (k) (Equação 11) é definido como a razão entre o coeficiente de distribuição do template (no caso Cd^{2+}) e o coeficiente de distribuição do íon concomitante. O coeficiente de seletividade é determinado para o polímero impresso e para o não impresso.

$$k_{IIP} = \frac{K_{d,\text{Cd}^{2+}}}{K_{d,\text{Zn}^{2+},\text{Pb}^{2+},\text{Cu}^{2+}}} \text{ e } k_{NIP} = \frac{K_{d,\text{Cd}^{2+}}}{K_{d,\text{Zn}^{2+},\text{Pb}^{2+},\text{Cu}^{2+}}} \quad (11)$$

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 12). Valores de k' acima de uma unidade confirmam o efeito de impressão no polímero impresso.

$$k' = \frac{k_{IIP}}{k_{NIP}} \quad (12)$$

4.4.4 Determinação de parâmetros termodinâmicos relativos a adsorção de Cd^{2+} no HIIP

A espontaneidade da reação de adsorção pode ser avaliada de acordo com a variação de energia livre de Gibbs ΔG (kJ mol^{-1}). O ΔG pode ser calculado de acordo com a Equação 13, a uma temperatura específica e conhecendo os valores de variação de entalpia ΔH (kJ mol^{-1}) e entropia ΔS ($\text{K}^{-1} \text{ J mol}^{-1}$) do sistema. Os valores de variação de entalpia e de entropia do processo adsortivo são determinados experimentalmente por meio da equação de Van't Hoff (Equação 14). Nesta equação, R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e

T é a temperatura (K). Assim ΔH e ΔS podem ser obtidos, respectivamente, à partir dos coeficientes linear e angular da Equação 14. O coeficiente de distribuição do analito, K_d (Equação 15) é determinado a uma dada temperatura [3].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (13)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (14)$$

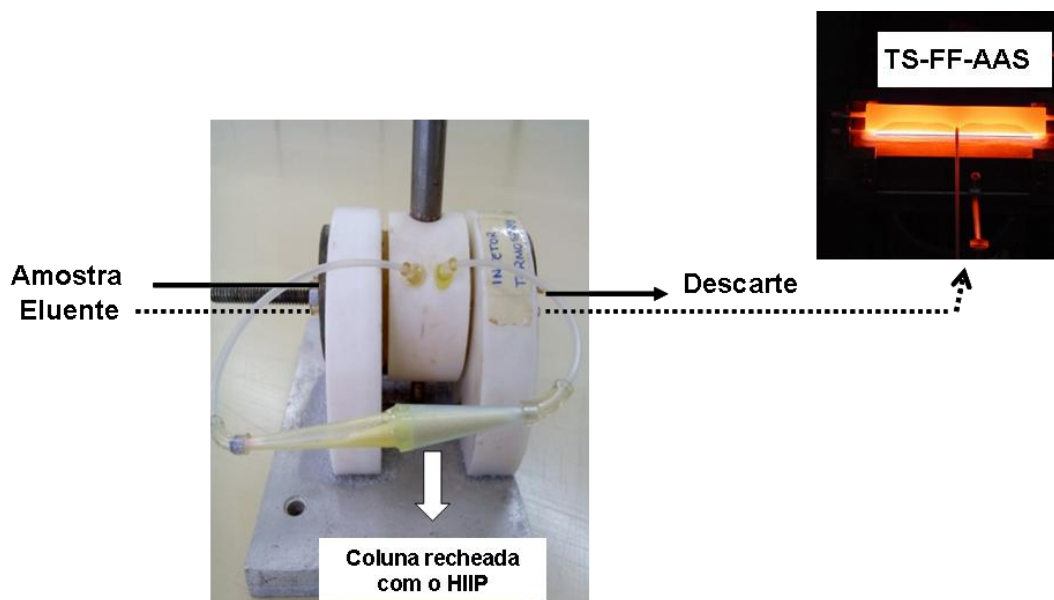
$$K_d = \frac{Q_{eq}}{C_{eq}} \quad (15)$$

Os experimentos foram realizados em batelada, onde 100 mg dos polímeros HIIP e HNIP foram agitadas com 20 mL de uma solução de Cd^{2+} 5 mg L⁻¹ nas condições otimizadas (pH 7,56 e concentração do tampão Tris-HCl 0,048 mol L⁻¹), em um béquer próprio, acoplado a um banho termostático, nas temperaturas de 303,15, 313,15, 323,15, 333,15, 343,15 e 353,15 K, por 30 min. As soluções foram centrifugadas a 3200 rpm e o sobrenadante foi recolhido para posterior determinação de Cd^{2+} no FAAS.

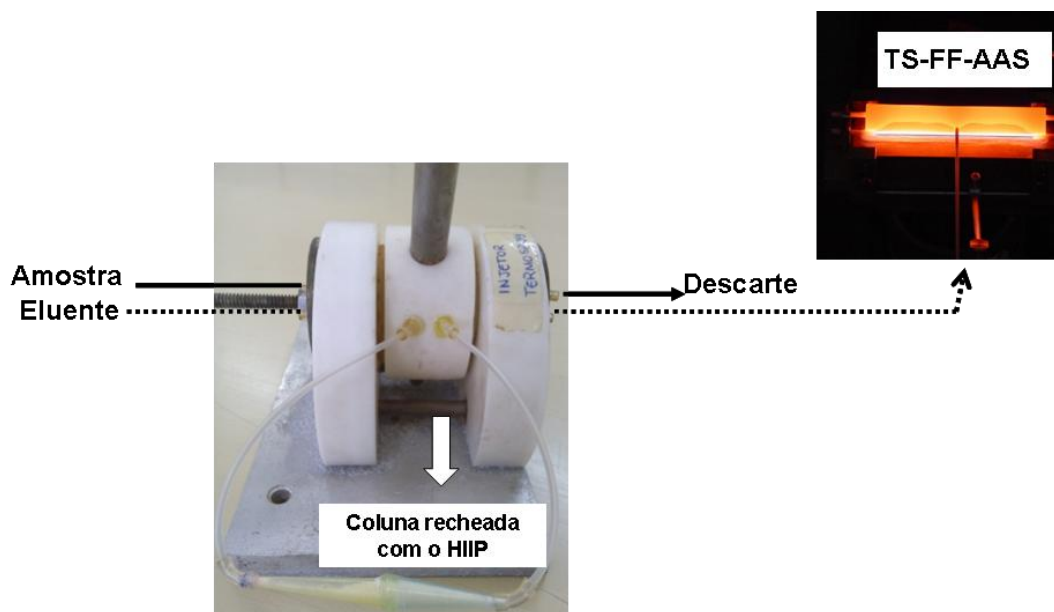
4.5 PROCEDIMENTO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO ON-LINE ACOPLADO COM TS-FF-AAS

O sistema de pré-concentração on-line acoplado com TS-FF-AAS foi realizado percolando-se 10 mL de amostra em uma mini-coluna de polietileno (5 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro interno) contendo 80 mg do material, com o pH ajustado para 7,56 e uma vazão de 5,0 mL min⁻¹ (Figura 14. a). Em seguida, a minicoluna é posicionada na linha de eluição (Figura 134. b), na qual os íons Cd^{2+} são eluídos do HIIP a uma vazão de 0,5 mL min⁻¹ com a mistura HCl 1,0 mol L⁻¹/etanol 1:1 (v/v) e bombeados diretamente ao sistema de detecção (TS-FF-AAS).

Figura 14 – Sistema de pré-concentração de Cd^{2+} utilizando o sistema FIA e determinação por TS-FF-AAS. (a) Etapa de pré-concentração; (b) Etapa de eluição



(a)



(b)

S – solução de pré-concentração; E – eluente; D – descarte.

O sistema de detecção é constituído por um forno tubular de uma liga de níquel posicionado sobre a cabeça do queimador de um espectrômetro de absorção atômica por chama (TS-FF-AAS) e a introdução do eluato no sistema de detecção é feita por meio de um capilar cerâmico.

4.6 OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO ON-LINE ACOPLADO COM TS-FF-AAS

A fim de se avaliar a importância dos fatores envolvidos no processo de pré-concentração/eluição, estudou-se, por meio de um planejamento fatorial completo 2^4 o pH da solução de pré-concentração, concentração do tampão (CT), concentração do eluente (CE) e massa do adsorvente. A Tabela 2 apresenta as variáveis estudadas e seus níveis. A significância de cada fator foi avaliada por meio do diagrama de Pareto e análise de variância (ANOVA), com intervalo de confiança de 95%. Após a triagem dos fatores, uma Matriz de Doehlert com 9 ensaios foi realizada, para se obter as condições ótimas do sistema. Os experimentos foram realizados percolando-se 10,0 mL de uma solução de Cd^{2+} $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$, e vazão de pré-concentração de $5,0 \text{ mL min}^{-1}$.

Tabela 2 – Fatores e níveis usados no planejamento fatorial 2^4 .

Fatores	Níveis	
	Mínimo (-)	Máximo (+)
pH	4,0 ^a	8,0 ^b
CT (mol L^{-1})	0,001	0,1
CE (mol L^{-1}) ^c	0,3	1,0
MA (mg)	40	80

^atampão acetato; ^btampão Tris-HCl; ^cEluente: HCl/Etanol 1:1 (v/v)

4.7 PREPARO DA AMOSTRA

As amostras de cigarro e de urina foram digeridas em sistema fechado com um forno de microondas. Após serem transferidas para um frasco teflon[®], foram pré-digeridas *overnight* com uma mistura de 10,0 mL de ácido nítrico e 4,0 mL de peróxido de hidrogênio e em seguida submetidas à digestão com microondas, utilizando a seguinte programação: rampa de aquecimento até 80 °C – tempo de permanência de 5 min em 80 °C –, rampa de 10 min até 120 °C – tempo de permanência de 5 min em 120 °C –, rampa de 10 min até 200 °C – tempo de permanência de 20 min nesta temperatura – e tempo de exaustão de 30 min. Após a mineralização, as amostras foram transferidas para béqueres de vidro e aquecidas em chapa de aquecimento até quase *secura* e resfriadas a temperatura ambiente. O

resíduo foi posteriormente dissolvido em solução tamponada (pH 7,56 e concentração do tampão de 0,048 mol L⁻¹). Para as amostras de urina, utilizou-se 25,0 mL da mesma com os mesmos volumes de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio utilizados para a digestão da amostra sólida.

Amostras de água do Lago Igapó – Londrina também foram analisadas. As amostras foram coletadas em frascos de polietileno, filtradas em membrana de acetato de celulose 0,45 µm com posterior ajuste do pH 7,56 utilizando tampão Tris-HCl 0,048 mol L⁻¹. As demais águas (mineral e de torneira) tiveram somente o pH ajustado. Após o preparo, as amostras foram imediatamente analisadas utilizando o método de pré-concentração desenvolvido. Todas as amostras, incluindo material certificado de referência DOLT-4 (fígado de peixe) foram preparadas em triplicata.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

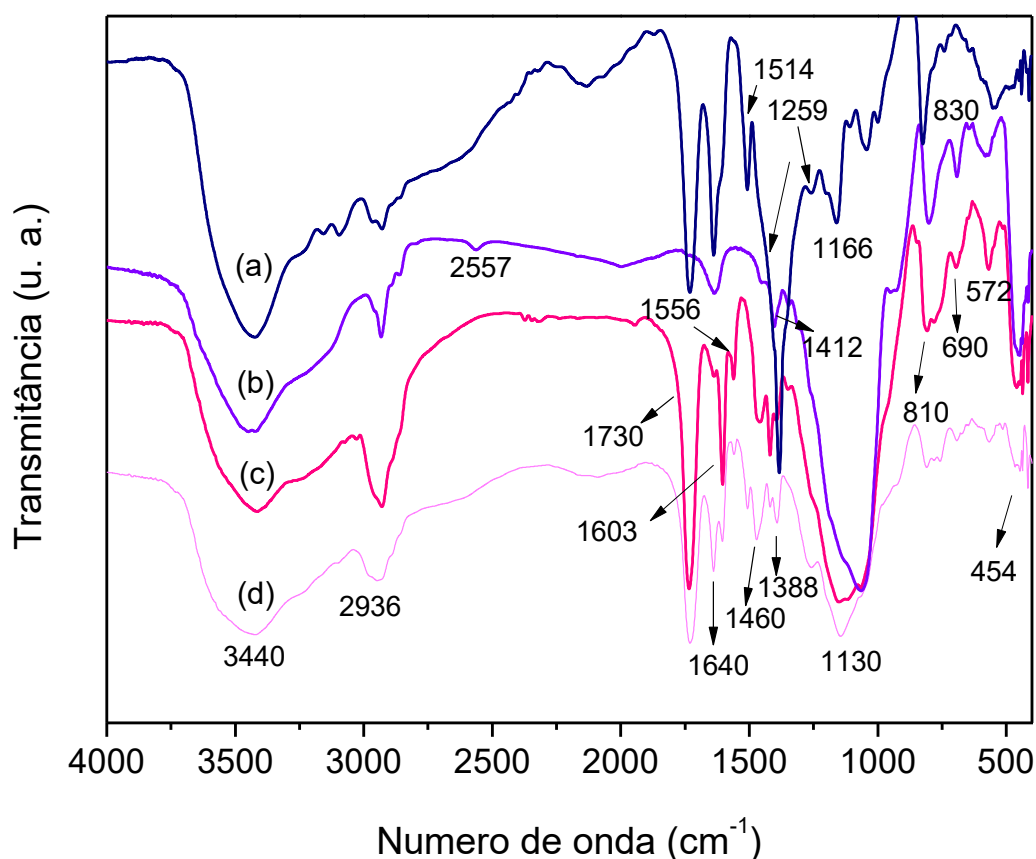
5.1.1 Espectroscopia de infravermelho

Os grupos funcionais presentes nos materiais (HIIP, HNIP, IIIP e OIIP) foram confirmados por espectroscopia de infravermelho, apresentados na Figura 15. Uma banda característica na região de 3440 cm^{-1} , presente nos quatro materiais, é atribuída à água adsorvida e/ou a presença de grupos silanóis na superfície do adsorvente. Um pico próximo de 1640 cm^{-1} nos quatro polímeros pode ser atribuído a movimentos de flexão (O-H-O) de água adsorvida ou estiramento de grupos vinílicos ainda presentes nos materiais [14, 29, 33-97]. Um pico largo em 2936 cm^{-1} está relacionado com a deformação axial do C-H da cadeia polimérica [98, 99]. Para o polímero IIIP (Figura 15b) foi observado um pico de baixa intensidade em 2557 cm^{-1} no polímero inorgânico é característico do grupo tiol (S-H) do precursor inorgânico 3-MPTMS, e um pico de absorção em aproximadamente 1412 cm^{-1} que está relacionado com a deformação angular simétrica da ligação Si-CH₂, presente tanto no agente de acoplamento (trimetoxisilil propilmetacrilato) como no precursor inorgânico [31, 98].

O polímero orgânico OIIP (Figura 15a) apresenta absorções características do agente de ligação cruzada (TRIM) na região de 1000 a 1280 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C-O. Tais picos não aparecem nos polímeros híbridos, pois estão sobrepostos por uma banda larga e intensa entre 950 e 1280 cm^{-1} , característica do estiramento assimétrico Si-O-Si e Si-O-H [3, 29, 98, 99]. Um pico intenso em 1730 cm^{-1} foi observado nos polímeros OIIP, HNIP e HIIP, referente ao estiramento da ligação C=O do éster, provenientes dos agentes de ligação cruzada e acoplamento. Ainda, os três polímeros apresentam um pico em 1388 cm^{-1} , atribuído ao estiramento da ligação CH-N [100]. Esse pico é consideravelmente maior para o OIIP, uma vez que este polímero possui, em sua composição, somente o monômero orgânico 4-vinilpiridina. Os polímeros híbridos com (HIIP) e sem impressão (HNIP) apresentam um pico de média intensidade em aproximadamente 1460 cm^{-1} e outro menor, em 1420 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C=C do anel e dois picos de absorção em 1556 e 1603 cm^{-1} , devido ao estiramento da

ligação C=N do anel. No polímero sem impressão, o pico em 1603 cm^{-1} é mais intenso em relação ao polímero com impressão, o que pode estar relacionado a presença de Cd^{2+} residual, mesmo após sucessivas lavagens, ligado aos segmentos de vinilpiridina. O HIIP apresenta ainda um pico de baixa intensidade em aproximadamente 1514 cm^{-1} , provavelmente da coordenação do monômero orgânico com Cd^{2+} residual. Esse mesmo pico é observado com maior intensidade no polímero orgânico. Esta observação confirma que o pico em 1514 cm^{-1} é, de fato, proveniente da coordenação do monômero orgânico com Cd^{2+} , uma vez que não é observado para o HNIP e IIP.

Figura 15 – Espectro de infravermelho dos polímeros (a) OIIP, (b) IIP, (c) HNIP e (d) HIIP.



Nos polímeros IIP, HNIP e HIIP, observou-se ainda um sinal em 810 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo O-Si-C, indicando que os componentes orgânicos e inorgânicos nas partículas híbridas estão conectados por pontes de

oxigênio. Em 690 cm^{-1} o sinal pode estar relacionado com a deformação axial C-S, e 572 e 454 cm^{-1} , estão associadas ao estiramento simétrico e deformação angular assimétrica, respectivamente de O-Si-O, indicando a formação da matriz polimérica [14, 98, 99].

5.1.2 Análise termogravimétrica

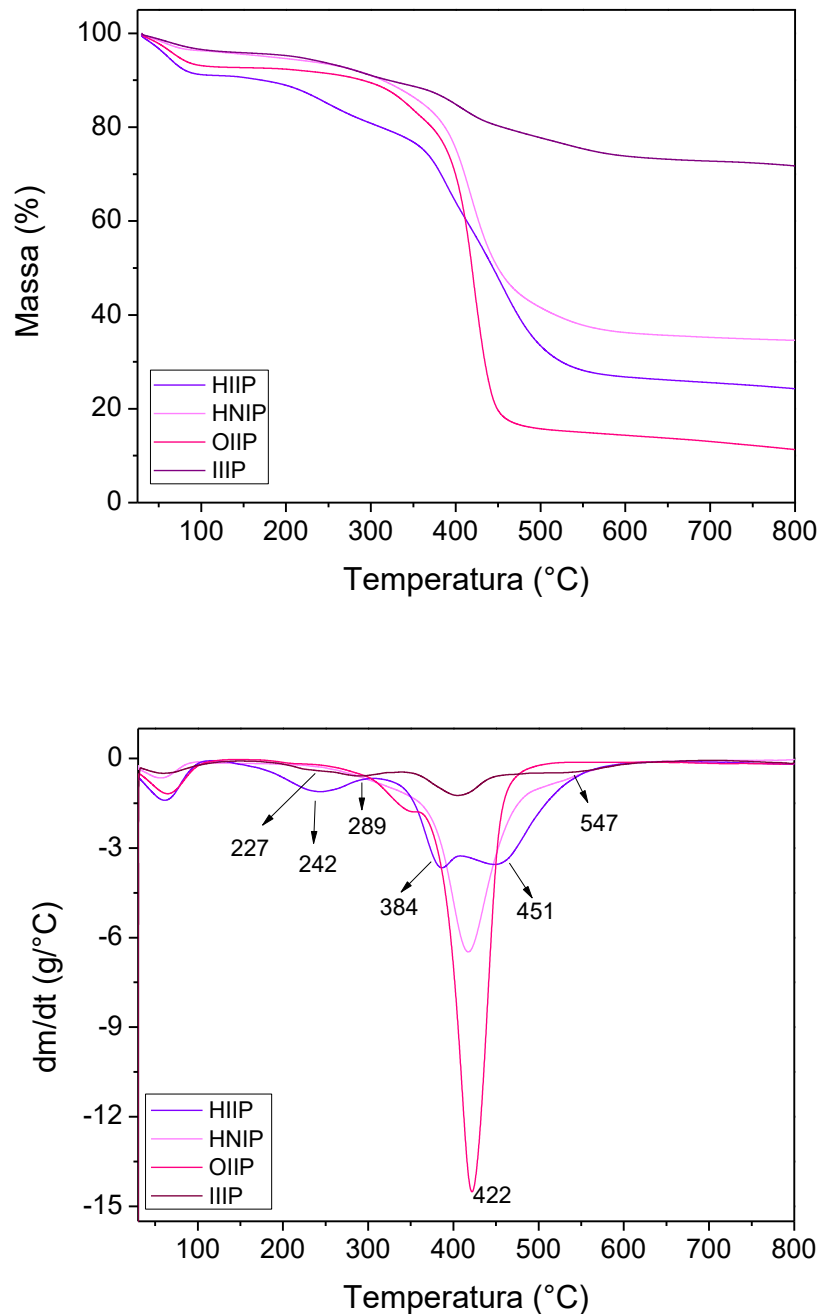
Por meio da análise termogravimétrica determinou-se a perda de massa (ou degradação) térmica dos polímeros sintetizados, apresentadas na Figura 16. a. Primeiramente, é possível observar que os polímeros híbridos com e sem impressão apresentam rendimentos cerâmicos intermediários a dos polímeros orgânico e inorgânico de acordo com a porcentagem de massa residual que foi de 72,89 % para o polímero inorgânico, 11,43% para o polímero orgânico e, 27,16 e 36,04 para os polímeros híbridos com e sem impressão, respectivamente.

A Figura 16. b mostra as curvas da derivada da TG, (DTG). Como pode ser verificar, os quatro polímeros apresentam perda de massa entre 4,3 e 7,9% com aquecimento de 30 e $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ devido a perda de água adsorvida fisicamente nos materiais [33]. Para o polímero impresso orgânico observa-se somente um evento que se inicia por volta de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, com perda máxima de massa em $422\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido a degradação da cadeia polimérica da 1-vinilpiridina/TRIM. Essa perda máxima pode ser observada também no polímero híbrido impresso, em aproximadamente $451\text{ }^{\circ}\text{C}$ [101].

Um evento com temperatura máxima em $242\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode estar relacionado com a degradação do 3-mercaptopropil trimetoxisilano do HIIP. Este evento está presente também no IIIP, em $227\text{ }^{\circ}\text{C}$, junto a um evento com perda máxima de massa em $289\text{ }^{\circ}\text{C}$, que pode ser atribuída a decomposição da ligação éster e do segmento relativo ao trimetoxisilil propilmetracrilato [29, 31]. Ainda no polímero inorgânico, um evento de menor perda de massa ($\sim 5\%$) em $547\text{ }^{\circ}\text{C}$ está relacionado a desidratação dos grupos silanóis residuais. Um evento com temperatura máxima em $384\text{ }^{\circ}\text{C}$ no HIIP pode ser atribuído a decomposição da fração orgânica do trimetoxisilil propilmetracrilato [102]. Para o polímero HNIP é observado somente um evento e, comparado ao HIIP, possui maior rendimento cerâmico. Isso pode ser devido a ausência do template durante a síntese, que acaba

conferindo ao material menor porosidade e a formação de redes densamente reticuladas, uma vez que os monômeros não estão coordenados com o metal [33].

Figura 16 – Análise termogravimétrica. (a) Curvas TG e (b) DTG para os polímeros HIIP, HNIP, OIIP e IIIP.



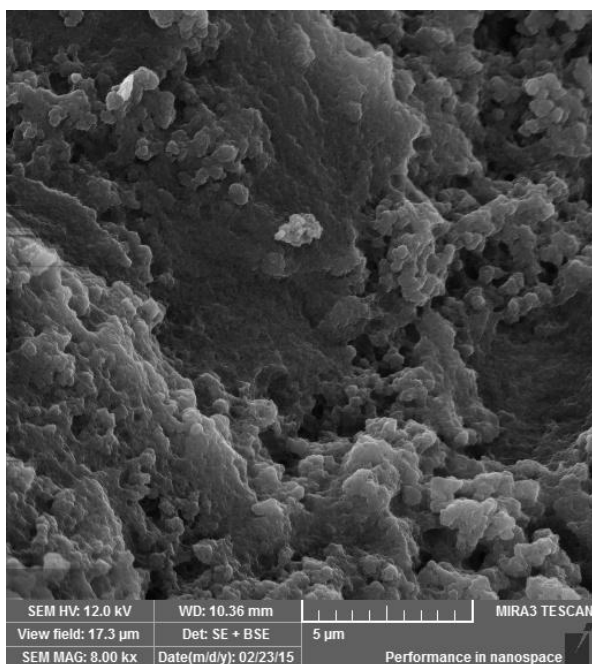
5.1.3 Características morfológicas dos polímeros

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos polímeros estão reunidas na Figura 17, evidenciando que os polímeros apresentam características morfológicas distintas.

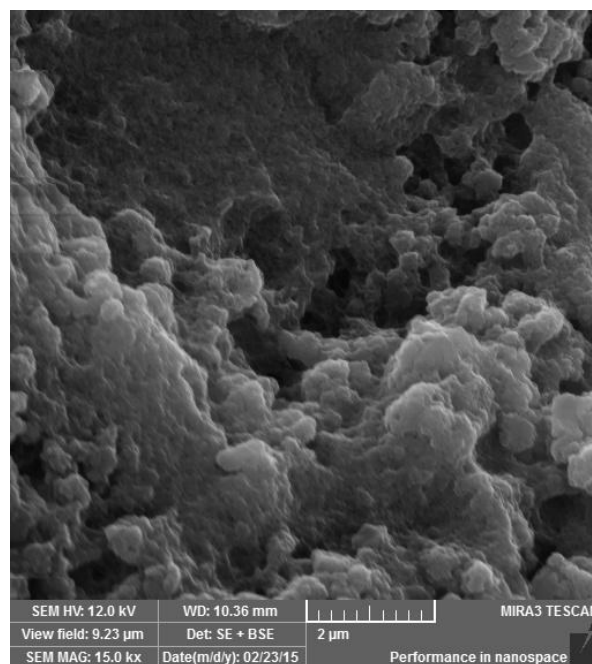
O polímero orgânico (Figura a,b) apresenta partículas coesas e com superfície rugosa, o contrário do polímero inorgânico (Figura c,d) que apresenta superfície plana. A característica morfológica do IIIP é bastante similar à sílica pura, conforme divulgado na literatura [3, 14].

Já os dois polímeros híbridos apresentam, como esperado, uma rugosidade intermediária em relação aos polímeros orgânico e inorgânico. No entanto, o HIIP (Figura e,f) possui superfície mais rugosa em relação ao HNIP (Figura g,h), revelando a importante função do *template* (Cd^{2+}) nas características morfológicas do polímero. A rugosidade é uma característica importante quando se trata de materiais aplicados na adsorção, pois facilita a transferência de massa e pode promover maior adsorção do metal. Tem sido reportado na literatura que, monômeros isolados apresentam solubilidade em solvente porogênico diferente quando estão na presença de íon *template* [102]. Assim, no presente trabalho, a presença do íon na polimerização possivelmente diminui a solubilidade do complexo íon-monômero no solvente porogênico e, como consequência, facilitou a eliminação do solvente porogênico dos interstícios durante a síntese, resultando numa superfície mais rugosa. Esta constatação foi posteriormente corroborada com os dados texturais.

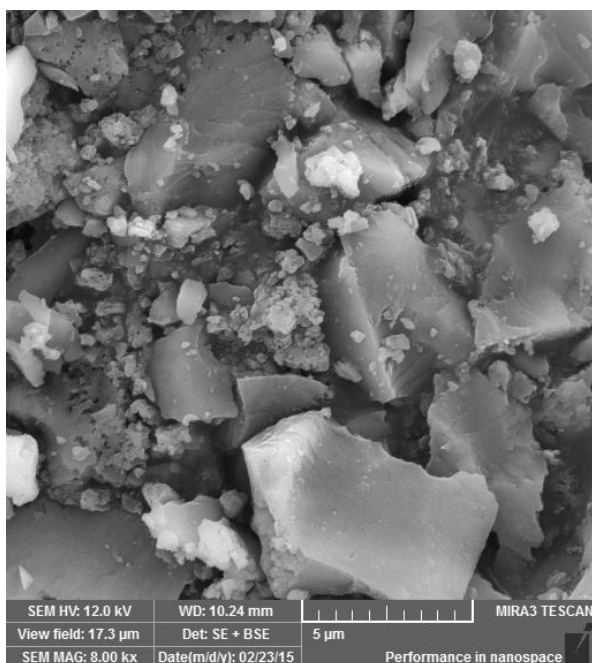
Figura 17 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura com ampliações de 8000 e 15000x para os polímeros (a) e (b) OIIP, (c) e (d) IIIP, (e) e (f) HIIP e (g) e (h) HNIP.



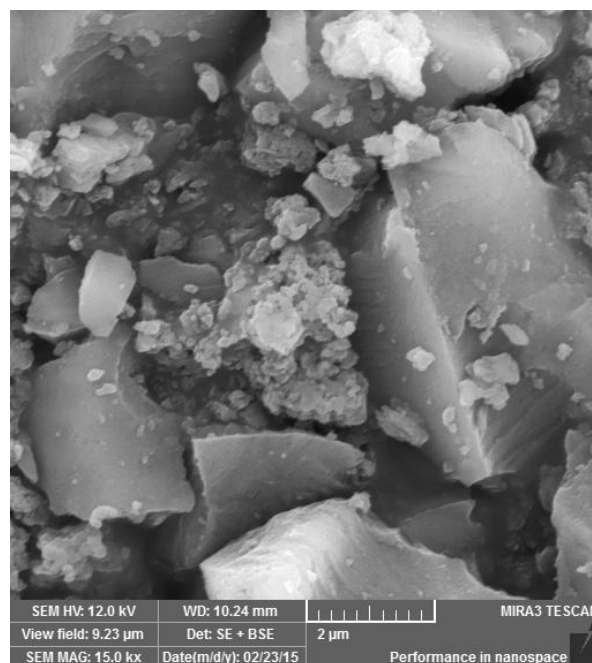
(a)



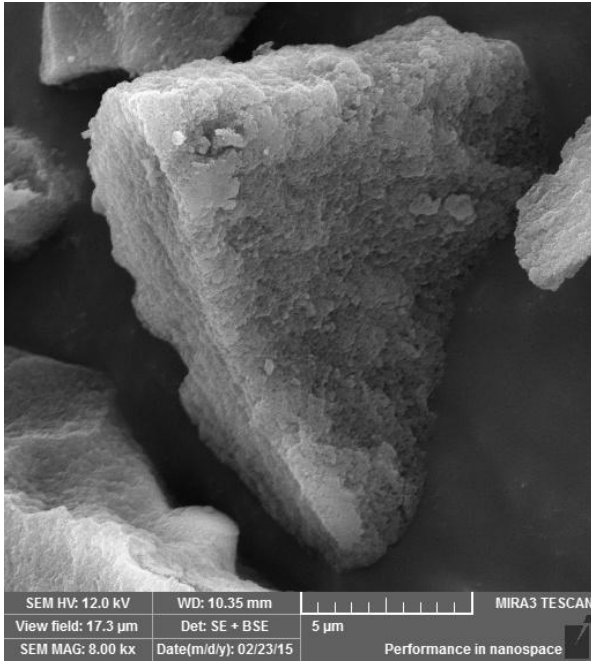
(b)



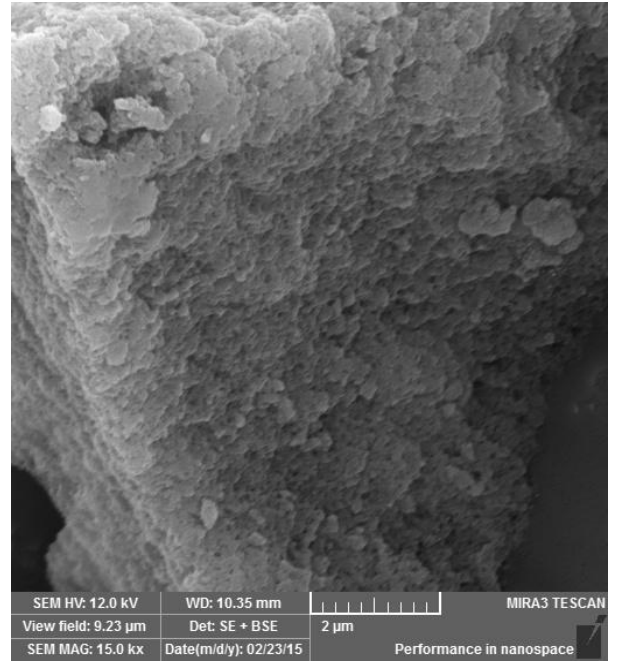
(c)



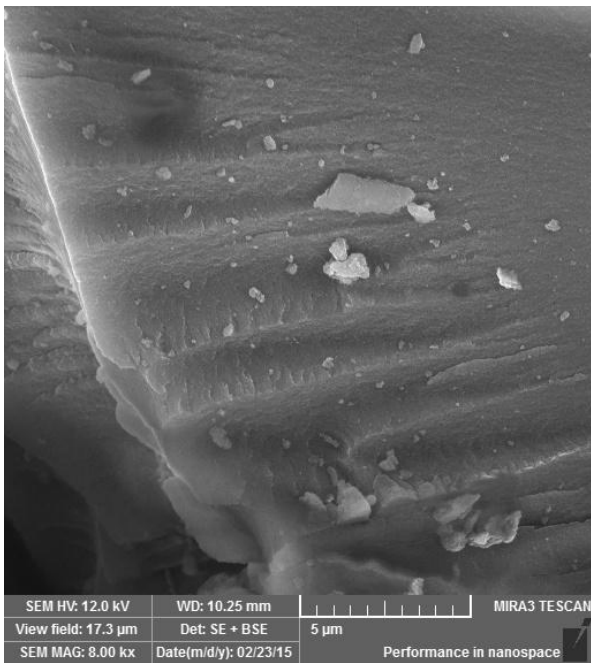
(d)



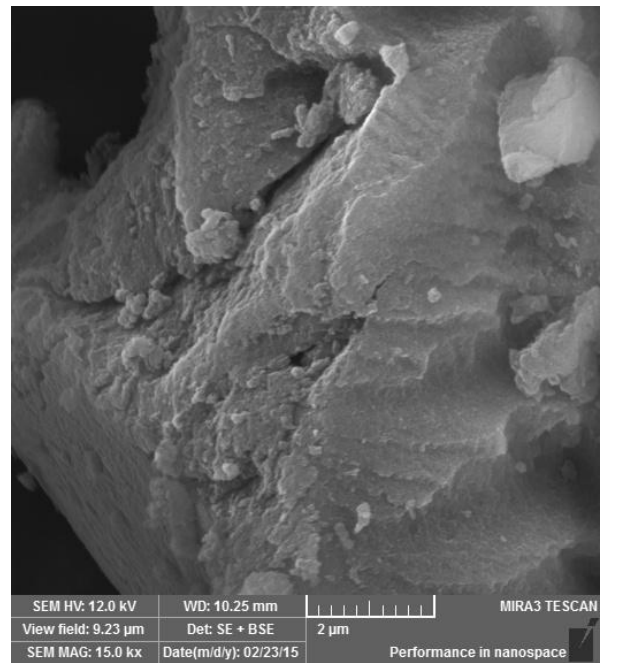
(e)



(f)



(g)



(h)

5.1.4 Parâmetros texturais

A área superficial de um sólido por unidade de massa é um parâmetro muito importante a ser determinado, uma vez que é nela que os processos de adsorção/dessorção ocorrem. Um dos métodos mais comuns de determinação da área específica de um sólido baseia-se na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente e, como os adsorvatos normalmente utilizados são gases, torna-se necessário o estudo da interação entre o gás e o sólido no processo de adsorção. Uma vez que o estudo do fenômeno de adsorção é realizado a fim de se obter informações acerca da área específica e estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de grande importância, pois seu formato revela particularidades sobre as características do material.

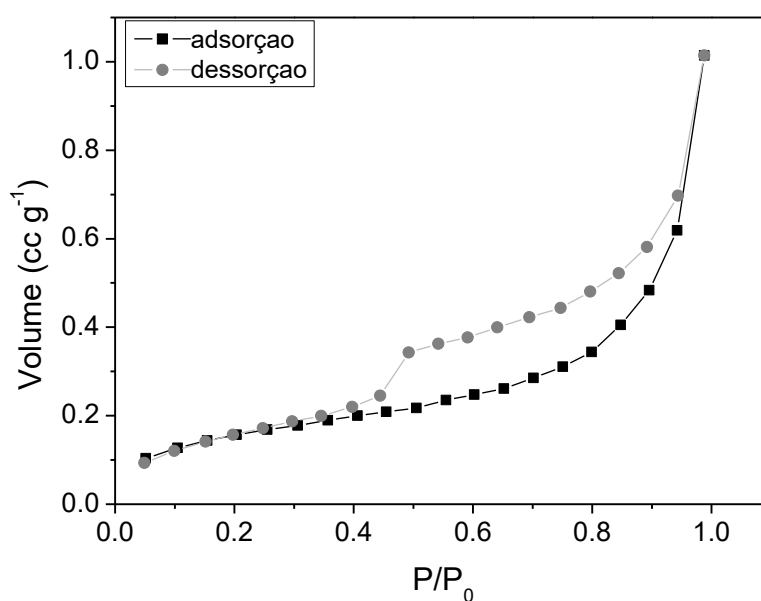
Os dados de área superficial para os polímeros híbridos impresso e sem impressão são apresentados na Tabela 3. Como pode ser observado, dentre os polímeros híbridos, o impresso quimicamente com Cd^{2+} apresentou maior área superficial, volume e diâmetro de poro. Esse aumento da área superficial e diâmetro de poros pode ser atribuído à presença das cavidades geradas durante o processo de impressão e remoção dos íons Cd^{2+} [105]. Este resultado também pode estar relacionado à menor solubilidade do complexo template-ligante (monômero 1-vinilpiridina e 3-mercaptopropil trimetoxisilano) no solvente porogênico (etanol), conforme já mencionado. A menor solubilidade do complexo template-ligante promove a eliminação do solvente da matriz polimérica com maior facilidade durante a síntese e, como consequência, gerando diâmetro e volume específico de poros maiores e, portando, maior área superficial. O polímero inorgânico apresentou uma área superficial um pouco maior dentre os quatro enquanto o polímero orgânico apresentou a menor área. Estes resultados são esperados, tendo em vista que polímeros preparados por meio de processo sol-gel tendem a apresentar maior área superficial que polímeros orgânicos [6]. A distribuição de tamanhos de poro também é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, pois está relacionado à área total do sólido e, o formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido.

Tabela 3 – Dados de área superficial, volume de poros e tamanho de poros dos polímeros HIIP, HNIP, OIIP e IIIP.

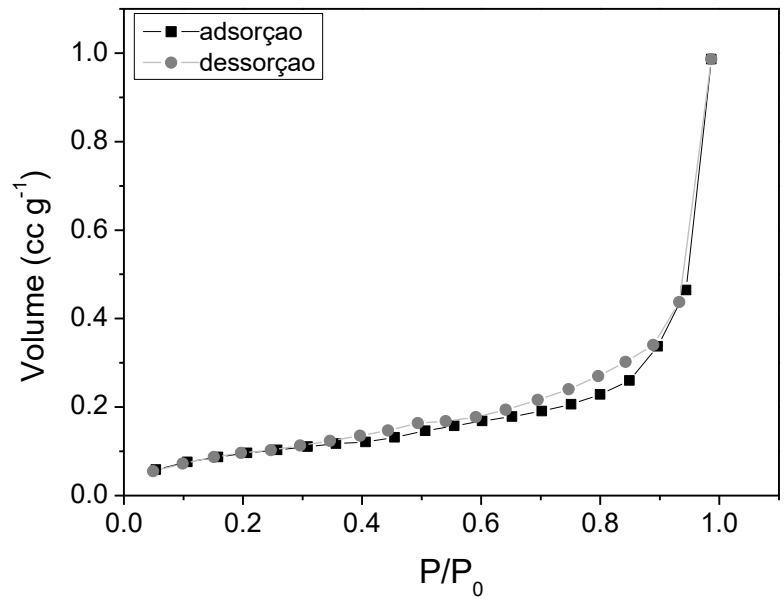
Polímeros	Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio dos poros (nm)
HIIP	1,915	$4,87 \times 10^{-3}$	4,36
HNIP	0,948	$3,95 \times 10^{-3}$	2,86
OIIP	0,608	$1,34 \times 10^{-3}$	3,10
IIIP	2,602	$1,30 \times 10^{-2}$	3,44

De acordo com uma convenção da IUPAC [106], a porosidade dos materiais pode ser dividida em três classes: microporos, mesoporos e macroporos. Os microporos são menores que 2 nm, os macroporos são maiores que 50 nm e os mesoporos apresentam tamanho intermediário, ou seja, maiores que 2 e menores que 50 nm [107]. Sendo assim, o diâmetro médio de 4,36 nm para o HIIP caracteriza o polímero estudado como sendo mesoporoso, o que é uma característica muito importante para a maioria das aplicações analíticas, principalmente as que necessitam da separação do analito a ser detectado. Devido ao menor volume de poros, baixa área superficial e menor diâmetro de poro, o HNIP pode ser definido como um material praticamente não poroso, o que é evidenciado também pelas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 na Figura 18.

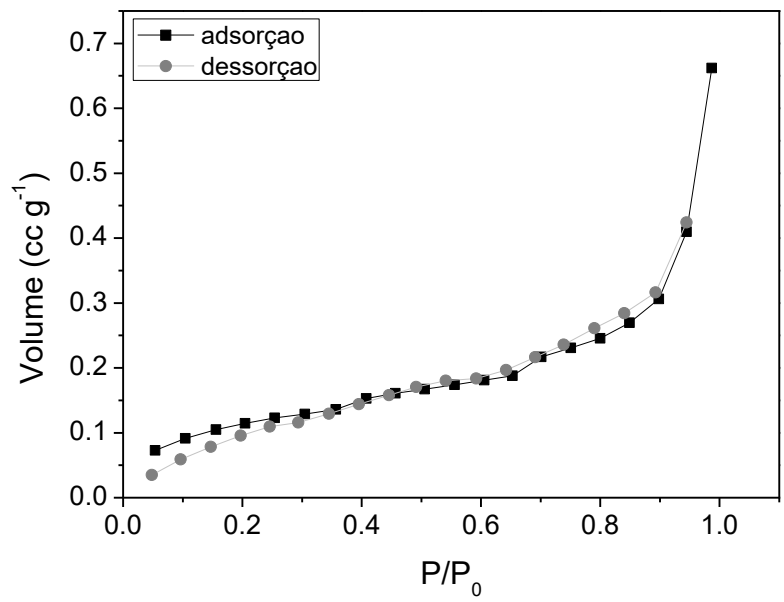
Figura 18 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para a análise de área superficial dos polímeros (a) HIIP, (b) HNIP, (c) OIIP e (d) IIIP.



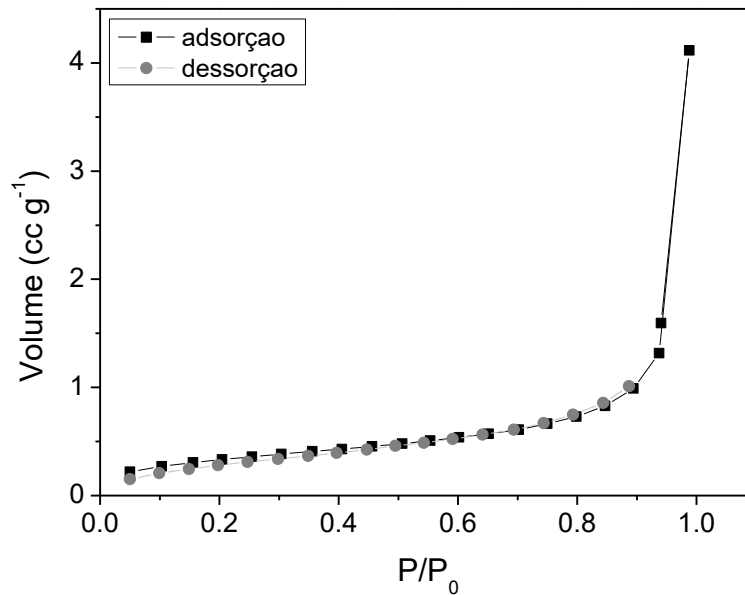
(a)



(b)



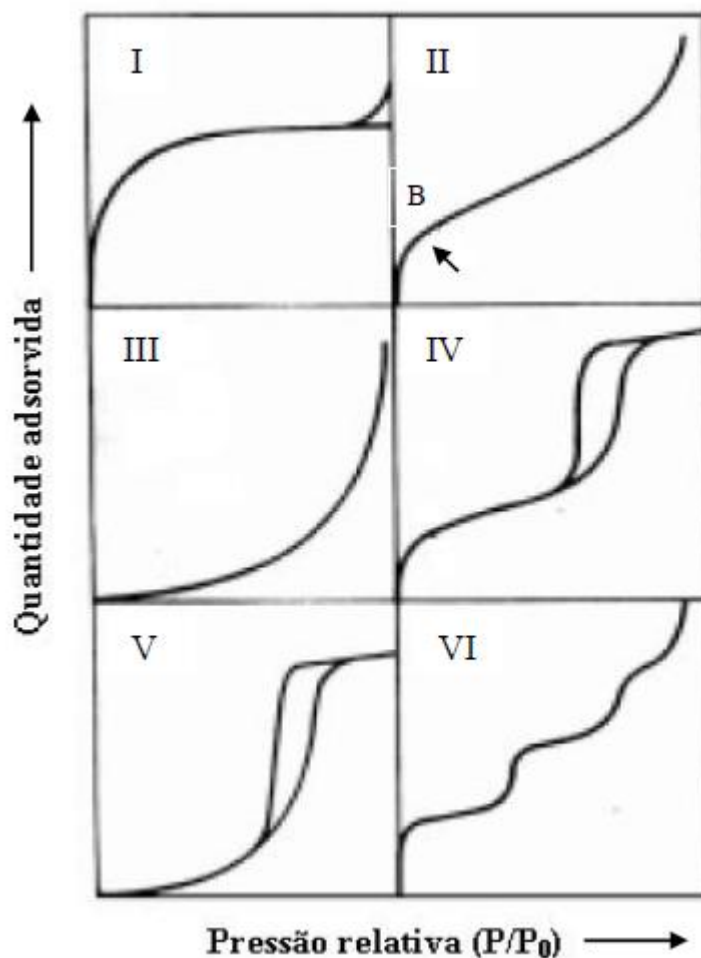
(c)



(d)

Os tipos de isoterma de adsorção são classificados de acordo com a IUPAC [106], apresentando seis tipos em geral. A do tipo I é específica de sólidos microporosos, a isoterma do tipo II é característica de sólidos não porosos ou macroporosos e a isoterma do tipo III é ocorre quando as forças atrativas entre adsorvente-adsorvato são mais fracas que as interações moleculares do adsorvato. A isoterma do tipo IV é característica de materiais mesoporosos, sendo muito similar a isoterma do tipo II, exceto pela presença de histerese, fenômeno que ocorre quando há diferença entre as curvas de adsorção e dessorção. A isoterma do tipo V é similar a III, pouco comum e também apresenta histerese e a isoterma do tipo VI é relacionada a sólidos não-porosos de superfície uniforme [108-111] (Figura 19).

Figura 19 – Tipos de isoterma de adsorção.



Fonte: Bedin, 2015 [108].

Nota-se então que o polímero híbrido impresso (Figura 18. a) apresenta histerese (isoterma do tipo IV), o que confere ao material característica mesoporosa. Para os polímeros HNIP, OIIP e IIIP (Figura 18. b, c e d) não se observou histerese (isotermas do tipo II) o que, aliado aos dados da Tabela 3, comprovam que estes materiais de fato apresentam reduzida porosidade.

5.1.5 Estudo cinético

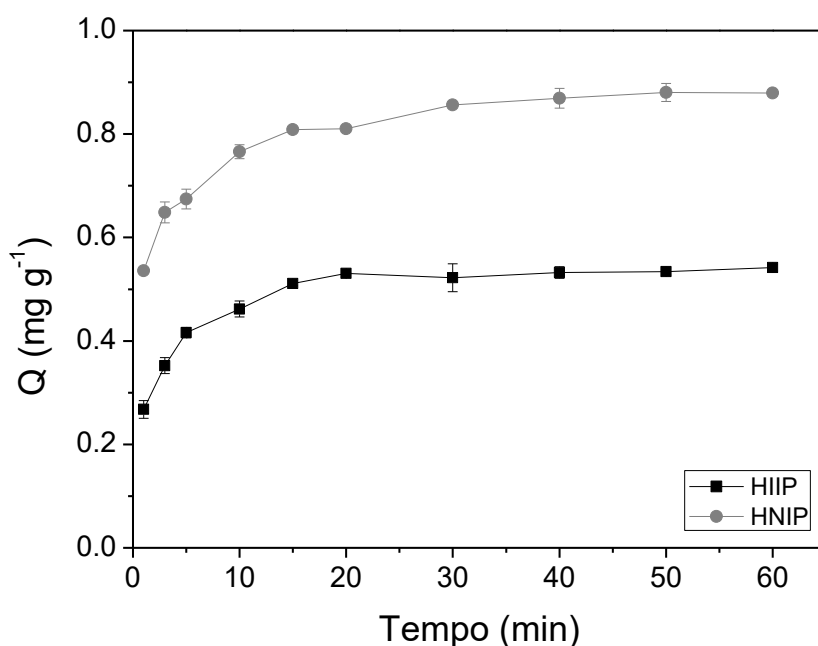
A capacidade máxima de um adsorvente em reter um adsorvato está diretamente relacionada com o tempo de equilíbrio. Sendo assim, o efeito do tempo de contato do HIIP e HNIP no perfil de adsorção de Cd^{2+} foi avaliado dentro do intervalo de 1 a 60 min. Como observado na Figura 20, o tempo necessário para atingir o equilíbrio entre adsorvato e adsorvente foi de 20 e 30 minutos, respectivamente, para o HIIP e HNIP. O menor tempo de equilíbrio para HIIP pode estar associado aos dados texturais mais favoráveis à transferência de massa dos íons Cd^{2+} na superfície do polímero.

Os resultados experimentais cinéticos foram analisados por meio da aplicação dos modelos cinéticos lineares (Tabela 4). A partir dos coeficientes de determinação (R^2), observa-se que o modelo que melhor se ajustou para os dois polímeros foi o de pseudo-segunda ordem. Nota-se ainda que as capacidades de adsorção previstas pelo modelo cinético ficaram muito próximas daquelas obtidas experimentalmente sendo, $Q_{e \text{ predito}}$ de 0,552 e 0,900 mg g^{-1} e $Q_{e \text{ experimental}}$ de 0,530 e 0,856 mg g^{-1} para o HIIP e HNIP, respectivamente. Este modelo prevê que a adsorção ocorre em dois sítios ativos de energias diferentes e que a velocidade de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios desocupados [112]. A interação de Cd^{2+} pode ocorrer, portanto, com o enxofre do precursor inorgânico 3-mercaptopropiltrimetoxisilano ou com o nitrogênio presente no monômero 4-vinilpiridina.

O modelo de Elovich, também foi usado para avaliar o comportamento cinético da adsorção de Cd^{2+} e, assim como o de pseudo-segunda ordem, se ajustou muito bem aos dados de acordo com R^2 de 0,992 e 0,981 para o HIIP e HNIP, respectivamente. Esse modelo descreve que o processo de adsorção ocorre em uma superfície sólida energeticamente heterogênea, confirmando o modelo de pseudo-segunda ordem. O modelo de difusão intrapartícula pode fornecer informação se o processo de adsorção é regido somente por difusão intrapartícula, ou seja, quando há apenas um segmento de reta cujo valor do coeficiente linear (C = constante relacionada com a espessura da camada limite) é próximo de zero. Por outro lado, quando há dois segmentos de reta para o modelo de difusão intrapartícula e, ainda, quando o valor de C é diferente de zero pode-se inferir que nos primeiros tempos de contato ocorre adsorção na superfície do

material, com posterior adsorção gradual nos poros mais internos do adsorvente. Assim sendo, pode-se observar na Tabela 4, que a aplicação do modelo de difusão intrapartícula forneceu para os dois materiais, dois segmentos de reta com valores de C diferente de zero, indicando que além da difusão intrapartícula a retenção de Cd^{2+} também pode ocorrer pela adsorção na superfície do material.

Figura 20 – Perfil da cinética de adsorção de Cd^{2+} nos polímeros HIIP e HNIP, na concentração de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($n=2$).



Foi observado ainda que a espessura da camada limite é maior para o HNIP em relação ao HIIP, indicando que os sítios de ligação do HNIP estão mais disponíveis na superfície do material, o que pode explicar a maior adsorção de Cd^{2+} no HNIP nos estudos cinéticos. HNIP, conforme já mencionado, apresenta menor área superficial, menor volume e diâmetro de poro que o HIIP e, ainda assim, adsorve maior quantidade de Cd^{2+} devido a maior disponibilidade dos sítios na superfície. Assim sendo, pode-se concluir que devido à presença de mesoporos no HIIP e ao menor valor de espessura da camada limite, a difusão intrapartícula de Cd^{2+} dentro dos poros ocorre com maior importância no HIIP em relação ao HNIP.

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos para os polímeros híbridos impresso e não-impresso.

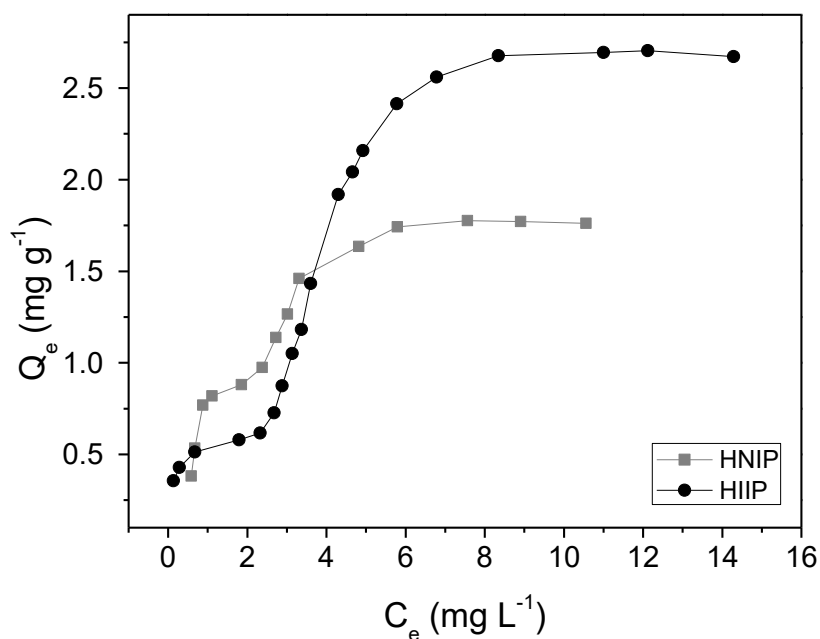
Pseudo 1ª ordem				Pseudo 2ª ordem		
$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t$				$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$		
Adsorvente	k_1	Q_e	R^2	k_2	Q_e	R^2
HIIP	0,122	0,221	0,914	1,262	0,552	0,999
HNIP	0,107	0,302	0,934	0,758	0,900	0,999
Elovich			Difusão Intrapartícula			
$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$			$Q_t = k_{id} t^{1/2} + C$			
	B	α	R^2	k_{id}	C	R^2
HIIP	14,925	5,233	0,992	0,120 0,047	0,146 0,322	0,993 0,947
HNIP	10,548	27,446	0,981	0,103 0,032	0,447 0,680	0,956 0,773

k_1 - Taxa de adsorção de pseudo-1ª ordem (min^{-1}); k_2 - constante de adsorção de pseudo-2ª ordem (min^{-1}); β - constante relacionada com a extensão da cobertura de superfície e energia de ativação para quimissorção (mg g^{-1}); α - constante de adsorção inicial ($\text{min}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{g}$); k_{id} - coeficiente de difusão interna ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), C - constante relacionada com a espessura da camada limite .

5.1.6 Isoterma de adsorção

A capacidade máxima de adsorção de Cd^{2+} nos polímeros foi obtida a partir da construção das isotermas de adsorção, apresentadas na Figura 21.

Figura 21 – Isoterma de adsorção para os polímeros híbridos HIIP e HNIP (temperatura ambiente, $n=2$).



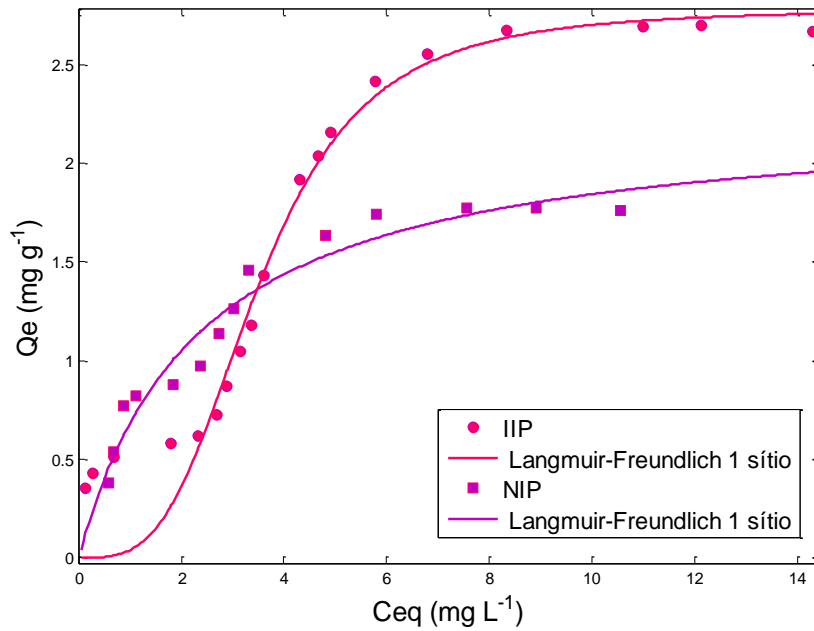
A partir dessas isotermas, os modelos de adsorção citados na seção 4.4.2 foram aplicados aos dados experimentais, conforme apresentado na Figura 23, e os parâmetros obtidos pelos modelos são apresentados na Tabela 5. Constatou-se que o modelo híbrido Langmuir-Freundlich foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais ($R^2=0,998$), o que sugere a presença de sítios com diferentes energias de interação com os íons Cd^{2+} . Logo, assume-se que a adsorção de Cd^{2+} em baixas concentrações segue o modelo de Freundlich, ocorrendo preferencialmente em sítios homogêneos de alta afinidade do polímero e, em concentrações altas, o processo de adsorção segue o modelo de Langmuir, ocorrendo em monocamadas e em sítios de ligação de baixa afinidade.

A capacidade máxima de adsorção de Cd^{2+} no HIIP e no HNIP foi calculada pela soma dos parâmetros b_1 e b_2 , sendo de $2,69 \text{ mg g}^{-1}$ para o polímero impresso e $1,75 \text{ mg g}^{-1}$ para o polímero sem impressão. Cabe salientar que, ao

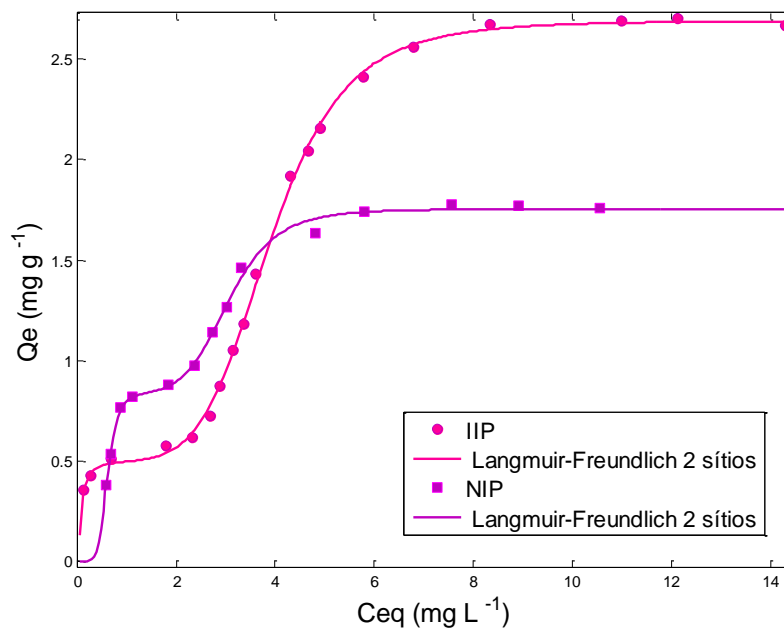
contrário dos estudos de adsorção por meio de isotermas, nos estudos cinéticos de adsorção, o HNIP adsorveu 38% mais Cd^{2+} que o HIIP. Este resultado pode ser explicado pelo fato do HNIP, por ser um material de reduzida porosidade, apresentar os sítios de adsorção mais expostos na superfície, diferente do HIIP onde, os sítios estariam mais internos, nos mesoporos do material. Desse modo, a concentração de Cd^{2+} de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, utilizada nos estudos cinéticos não foi suficiente para saturar completamente os sítios dos adsorventes, como pode ser observado na Figura 21. No entanto, a quantidade de Cd^{2+} (mg) adsorvida por grama de polímero na condição experimental cinética para o HNIP (Figura 21) é próxima àquela observada nos estudos de isoterma da adsorção (Figura 22), ao passo que, para o HIIP, a saturação ocorre com concentrações maiores de Cd^{2+} .

Outro parâmetro importante a ser analisado é o parâmetro n do modelo de isoterma, que está relacionado com o grau de heterogeneidade da superfície ou a intensidade de adsorção. Quando $n < 1$, a adsorção química é favorecida, quando $n > 1$, a adsorção física é favorecida [108]. Observando-se os valores de n em Langmuir-Freundlich para dois sítios na Tabela 5, nota-se que para o polímero sem impressão, a intensidade de adsorção é praticamente igual nos dois sítios, enquanto que no polímero impresso, esses valores são diferentes, sendo menor no primeiro patamar de adsorção. Isso está relacionado com as propriedades morfológicas e texturais dos polímeros e corroboram com os parâmetros obtidos da aplicação do modelo cinético de difusão intrapartícula na qual, para o HNIP, a constante C é mais pronunciada, enquanto que para o HIIP, a difusão do Cd^{2+} (difusão intrapartícula) é mais importante.

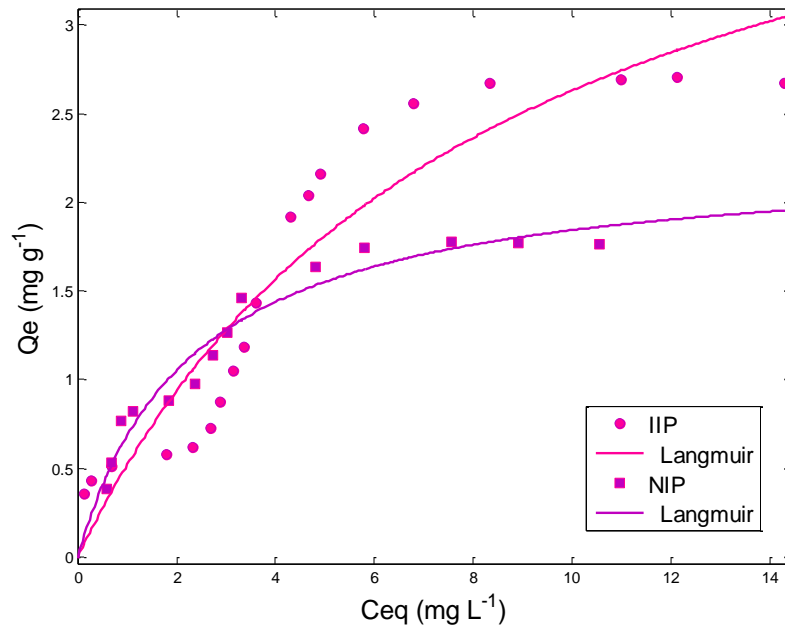
Figura 22 – Aplicação dos modelos não-lineares das isotermas de adsorção para os dois polímeros híbridos. Modelos de (a) Langmuir-Freundlich para um sítio, (b) Langmuir-Freundlich para dois sítios, (c) Langmuir e (d) Freundlich.



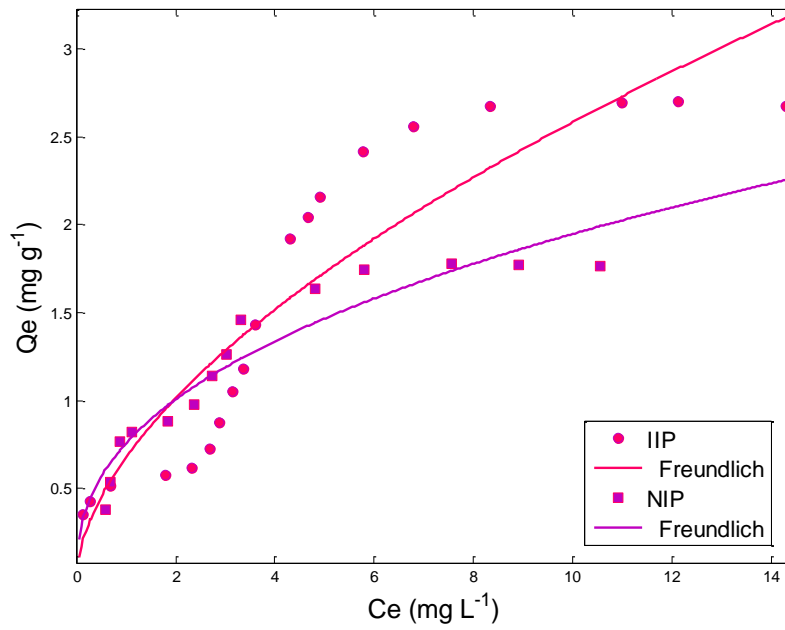
(a)



(b)



(c)



(d)

Tabela 5 – Parâmetros obtidos da aplicação dos modelos não-lineares de Freundlich, Langmuir e Freundlich-Langmuir para um e dois sítios para a adsorção de Cd²⁺

Modelos (HNIP)	Equação	K ₁ *	K ₂	b ₁ *	b ₂	n ₁ *	n ₂	SSE	R ²
Langmuir	$Q_{eq} = b(K_1 C_{eq}) / 1 + (K_1 C_{eq})$	0,432	----	2,271	----	----	----	0,142	0,955
Freundlich	$Q_{eq} = K C_{eq}^{1/n}$	0,759	----	----	----	2,445	----	0,274	0,912
Langmuir-Freundlich (1 sítio)	$Q_{eq} = K b C_{eq} / (1 + K C_{eq})$	0,423	----	2,276	----	0,996	----	0,142	0,955
Langmuir-Freundlich (2 sítios)	$Q_{eq} = \frac{b_1 (K_1 C_{eq})^{n_1}}{1 + (K_1 C_{eq})^{n_1}} + \frac{b_2 (K_2 C_{eq})^{n_2}}{1 + (K_2 C_{eq})^{n_2}}$	0,328	1,650	0,915	0,839	6,383	5,988	0,010	0,997
Modelos (HIIP)	Equação	K ₁ *	K ₂	b ₁ *	b ₂	n ₁ *	n ₂	SSE	R ²
Langmuir	$Q_{eq} = b(K_1 C_{eq}) / 1 + (K_1 C_{eq})$	0,121	----	4,805	----	----	----	1,778	0,878
Freundlich	$Q_{eq} = K C_{eq}^{1/n}$	0,681	----	----	----	1,726	----	2,297	0,845
Langmuir-Freundlich (1 sítio)	$Q_{eq} = K b C_{eq} / (1 + K C_{eq})$	0,285	----	2,783	----	3,355	----	0,723	0,951
Langmuir-Freundlich (2 sítios)	$Q_{eq} = \frac{b_1 (K_1 C_{eq})^{n_1}}{1 + (K_1 C_{eq})^{n_1}} + \frac{b_2 (K_2 C_{eq})^{n_2}}{1 + (K_2 C_{eq})^{n_2}}$	12,390	0,257	0,505	2,187	1,601	5,165	0,016	0,999

*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 sorção (mg g⁻¹); n_{1,2} - constante relacionada a intensidade de sorção ou grau de heterogeneidade.

5.1.7 Seletividade

A partir dos estudos de seletividade pode-se inferir se a formação de sítios seletivos ao analito de interesse, durante a síntese do material, foi efetiva, comparando o HIIP com o HNIP. Os íons escolhidos (Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) assim como o Cd^{2+} , são divalentes, apresentam raios iônicos relativamente próximos ($\text{Cd}^{2+} = 97$ pm, $\text{Pb}^{2+} = 132$ pm, $\text{Zn}^{2+} = 83$ pm e $\text{Cu}^{2+} = 72$ pm) e podem interagir fortemente com S e N, presentes no material. Os valores de K_d , k e k' são apresentados na Tabela 6. Os valores de coeficiente de distribuição de Cd^{2+} são maiores para o HNIP quando comparado ao HIIP. No entanto, o K_d obtido para os outros metais no HNIP também são elevados, mostrando que o material não impresso, apesar de adsorver quantidades maiores de Cd^{2+} , conforme observado nos estudos cinéticos, também adsorve maiores quantidades dos íons concomitantes indicando a reduzida seletividade do HNIP. Isso é visualizado calculando-se o coeficiente de seletividade k , pois ele relaciona os coeficientes de distribuição dos íons em um mesmo material. Esses valores de k são maiores para o HIIP, mostrando que o polímero impresso adsorve seletivamente mais íons Cd^{2+} em relação ao HNIP. Em termos quantitativos, os valores de k' exprimem a significância do efeito da impressão do HIIP. Desse modo, observa-se que para o sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ o HIIP é 3,64 vezes mais seletivo que o NIP. Para $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ o polímero impresso é 2,17 vezes seletivo. No sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ o IIP é 3,18 vezes mais seletivo que o HNIP.

Tabela 6 – Parâmetros de seletividade para o polímero impresso e o polímero sem impressão

Adsorvente	K_d		K	k'
	Cd^{2+}	Pb^{2+}		
HIIP	360,057	32,550	11,062	3,64 (364%)
HNIP	643,336	211,668	3,039	
	Cd^{2+}	Zn^{2+}		
	HIIP	421,981		
HNIP	547,741	1282,766	0,427	2,17 (217%)
	Cd^{2+}	Cu^{2+}		
	HIIP	429,054		
HNIP	724,654	360,763	2,009	3,18 (318%)

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

5.1.8 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos como variação de entalpia (ΔH), variação de entropia (ΔS) e variação da energia livre de Gibbs (ΔG) são importantes para se conhecer a natureza do processo de adsorção, sendo determinados pelas Equações 13 e 14, apresentadas na seção 4.4.4. Os valores de entalpia e entropia para ambos os polímeros foram obtidos da inclinação e intercepto das retas da linearização da equação de Van't Hoff. O gráfico de adsorção dependente da temperatura é apresentado na Figura 23, e os valores dos parâmetros são apresentados na Tabela 7.

A energia livre de Gibbs foi calculada utilizando a temperatura de trabalho de 303,15 K. Para os dois polímeros, o valor de ΔG foi negativo, indicando que a adsorção é espontânea [111, 114]. Durante os experimentos, observou-se que a adsorção de Cd^{2+} foi favorecida nos dois materiais com o aumento da temperatura, sugerindo que o processo é endotérmico, sendo confirmado pelos valores de ΔH positivos. Isso se deve ao fato de que o aumento da temperatura favorece o processo de desidratação (que precisa de energia para ocorrer) que acontece antes do processo de adsorção na superfície do material [115, 116]. Dados reportados na literatura sugerem que o processo de troca-iônica envolve baixos valores de energia de adsorção, na faixa de 8 – 16 kJ mol^{-1} e, se a energia envolvida no processo for menor que 8 kJ mol^{-1} , o processo de adsorção pode ser caracterizado como fisiossorção. Interações químicas que envolvem ligações covalentes apresentam energia de adsorção maiores que 40 kJ mol^{-1} . Assim, de acordo com a Tabela 7, o processo de adsorção de Cd^{2+} no HIIP ocorre por fisiossorção ($\Delta H = 6,14 \text{ kJ mol}^{-1}$), enquanto que no HNIP ocorre por meio de troca iônica ($\Delta H = 15,85 \text{ kJ mol}^{-1}$) [116]. Estes resultados evidenciam que a interação de Cd^{2+} no HIIP não é caracterizada por um processo de quimiossorção (ligação química). Assim, como os íons Cd^{2+} em pH 7,56 (pH de adsorção) estão majoritariamente na formas $\text{Cd}(\text{OH})^+$ e $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ é esperado que uma fração destas espécies químicas estabeleça interações com os sítios do polímero por meio de forças intermoleculares fracas. Da mesma forma, o processo de troca iônica atribuído ao HNIP, corrobora com o caráter não seletivo do HNIP, tendo em vista que este processo é caracterizado por não ser seletivo.

Na Tabela 7 ainda observa-se que os valores de ΔS são positivos, sugerindo um aumento na desordem do sistema com a adsorção de Cd^{2+} , possivelmente devido a desidratação das moléculas de água ligadas ao Cd^{2+} o que implica em mudanças estruturais entre adsorvente e adsorvato [113, 116].

Figura 23 – Linearização da equação de Van't Hoff aplicada aos polímeros (a) HIIP e (b) HNIP, para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos.

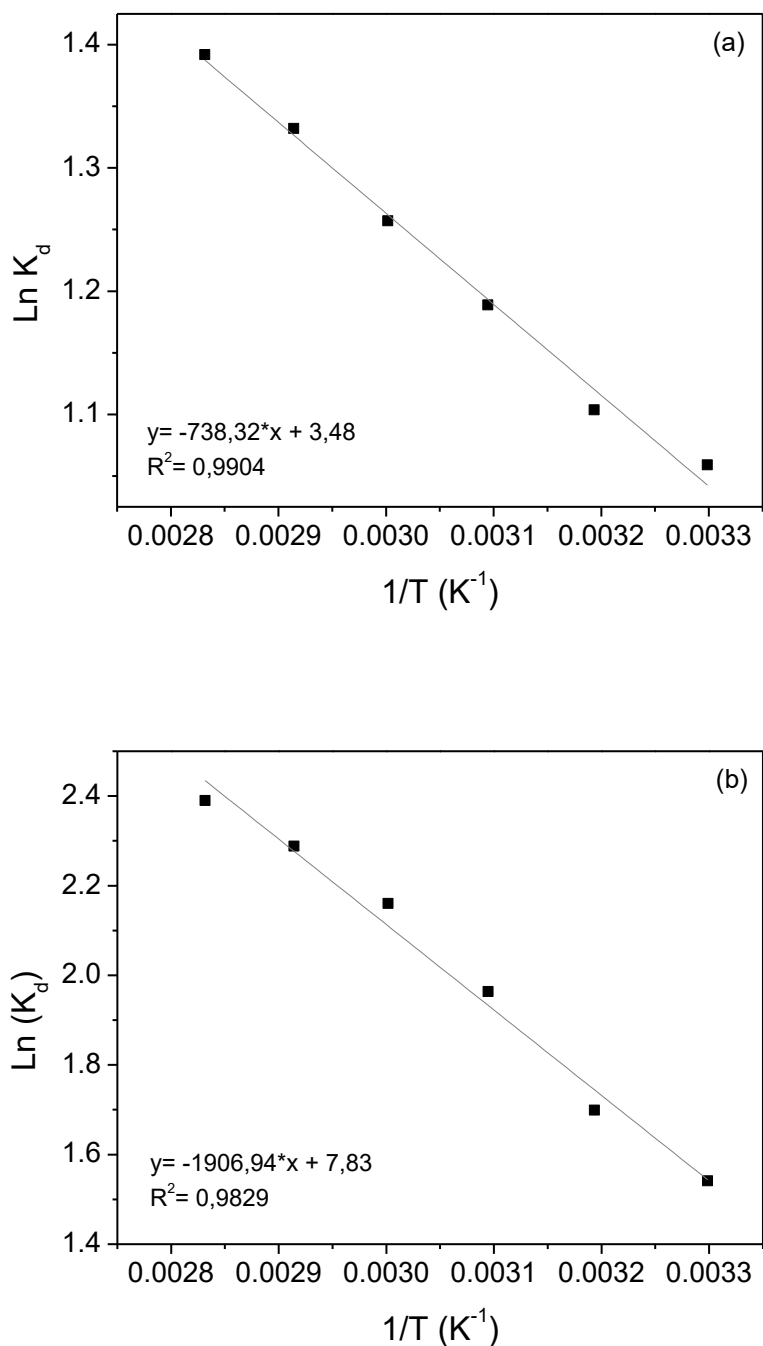


Tabela 7 – Parâmetros de variação de energia livre de Gibbs, entalpia e entropia do processo de adsorção para os polímeros híbridos impresso e não impresso, calculados utilizando a temperatura de 303,15 K.

	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (K ⁻¹ J mol ⁻¹)
HIIP	- 2,63	6,14	28,94
HNIP	- 3,88	15,85	65,10

5.2 APLICAÇÃO DO POLÍMERO HÍBRIDO IMPRESSO COMO ADSORVENTE NA EXTRAÇÃO/PRÉ-CONCENTRAÇÃO ON-LINE DE Cd²⁺ ACOPLADA AO TS-FF-AAS.

5.2.1 Otimização do procedimento de pré-concentração on-line acoplado com TS-FF-AAS

As variáveis responsáveis pelo desempenho do método de pré-concentração de Cd²⁺ em sistema de análise por injeção em fluxo acoplada ao TS-FF-AAS foram avaliadas, a fim de se obter as condições ótimas do sistema. Para isso, um experimento de triagem foi realizado utilizando um planejamento fatorial completo 2⁴, sendo avaliados pH, concentração do tampão, concentração do eluente e massa do adsorvente. Os níveis escolhidos para cada fator, o planejamento e resposta dos ensaios são apresentados na Tabela 8.

Os experimentos foram realizados pré-concentrando 10,0 mL de solução Cd²⁺ 5,0 µg L⁻¹ em uma minicoluna recheada com o HIIP, utilizando como resposta analítica a absorvância (altura de pico). A fim de diminuir a ocorrência de erros sistemáticos, a ordem dos ensaios foi realizada de forma aleatória. Os efeitos de cada fator no sistema de pré-concentração foi analisado utilizando o Diagrama de Pareto, a 95% de confiança (Figura 24).

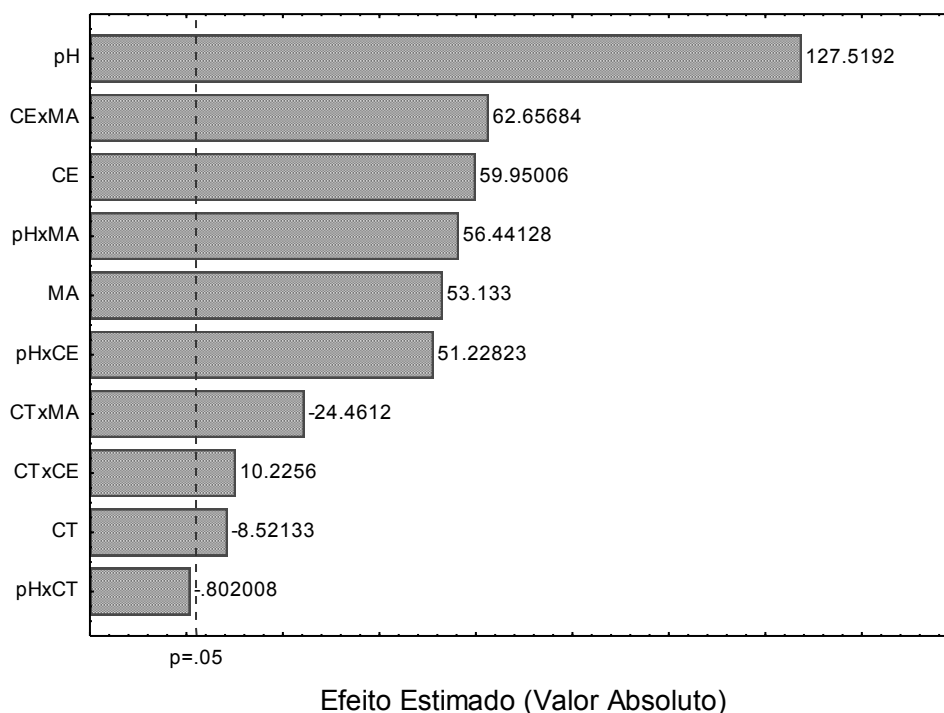
Tabela 8 – Matriz do planejamento fatorial 2⁴ e respostas analíticas.*

Ensaio	pH	CT	CEj	MA	Absorbância (altura de pico)	
1	-1	-1	-1	-1	0,091	0,093
2	1	-1	-1	-1	0,168	0,172
3	-1	1	-1	-1	0,089	0,085
4	1	1	-1	-1	0,180	0,177
5	-1	-1	1	-1	0,091	0,095
6	1	-1	1	-1	0,126	0,126
7	-1	1	1	-1	0,073	0,070
8	1	1	1	-1	0,233	0,227
9	-1	-1	-1	1	0,084	0,084
10	1	-1	-1	1	0,200	0,209
11	-1	1	-1	1	0,051	0,050
12	1	1	-1	1	0,143	0,139
13	-1	-1	1	1	0,085	0,086
14	1	-1	1	1	0,492	0,496
15	-1	1	1	1	0,111	0,103
16	1	1	1	1	0,400	0,410

CT – concentração do tampão; CE – concentração do eluente; MA – massa do adsorvente. * As condições experimentais com os valores de máximo e mínimo (+1 e -1) são encontradas na Tabela 2.

Como se observa a partir da Figura 25, todos os fatores foram significativos no sistema de pré-concentração em fluxo. A massa do adsorvente apresentou efeito positivo, indicando que um aumento da massa do material na minicoluna, de 40 para 80 mg promove aumento no sinal analítico. Dessa forma, a maior massa foi fixada para os estudos posteriores. O efeito negativo da concentração do tampão é resultado da maior força iônica do meio, diminuindo a taxa de adsorção de íons Cd²⁺ na superfície do material.

Figura 24 – Diagrama de Pareto.



A concentração do eluente apresentou efeito significativo e positivo (59,95), revelando que menores concentrações de eluente promovem eluição incompleta do analito. Sendo assim, a maior concentração do eluente (1,0 mol L⁻¹) foi escolhida para posteriores estudos. Dentre os fatores estudados, o pH apresentou o maior efeito significativo e positivo (127,51), indicando que a adsorção de Cd²⁺ ocorre preferencialmente em pH 8,0 do que em pH 4,0.

A otimização final dos fatores pH e concentração do tampão foi realizada por meio de um planejamento Doehlert. Para execução do planejamento manteve-se a vazão de pré-concentração em 5,0 mL min⁻¹, massa do adsorvente em 80 mg e eluente HCl 1,0 mol L⁻¹, usando uma solução de Cd²⁺ 5,0 µg L⁻¹. Os 9 experimentos necessários para a matriz de planejamento, bem como os resultados são apresentados na Tabela 9. O ponto central foi realizado em triplicata, a fim de estimar o erro padrão do experimento.

Tabela 9 – Experimentos e resultados da Matriz de Doehlert.

Ensaio	CT (mol L ⁻¹)		pH		Absorbância (Altura de pico)
1	(0)	0,051	(0)	7,0	0,468
1	(0)	0,051	(0)	7,0	0,475
1	(0)	0,051	(0)	7,0	0,472
2	(1,0)	0,1	(0)	7,0	0,303
3	(0,5)	0,0755	(0,866)	9,0	0,344
4	(-1,0)	0,002	(0)	7,0	0,345
5	(-0,5)	0,0265	(-0,866)	5,0	0,140
6	(0,5)	0,0755	(-0,866)	5,0	0,124
7	(-0,5)	0,0265	(0,866)	9,0	0,351

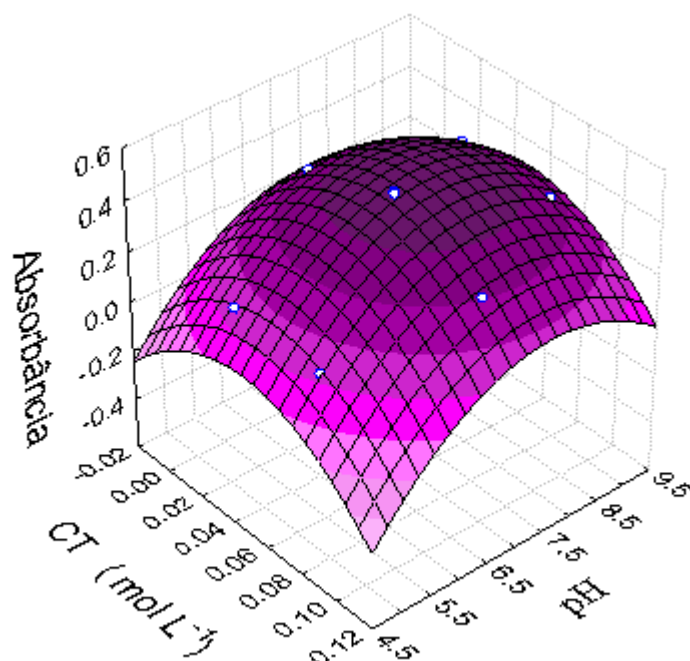
Os números entre parênteses são os valores codificados da matriz de Doehlert e os números ao lado são os valores reais dos níveis estudados na matriz.

Por meio da análise da matriz, obteve-se a seguinte equação do modelo quadrático, que relaciona a resposta com as variáveis em questão:

$$A = -0,0487pH^2 + 0,7340pH - 61,5022CT^2 + 5,5878CT + 0,0459pH \times CT - 2,4192 \quad (16)$$

De acordo com a ANOVA (análise de variância) o modelo não apresentou falta de ajuste. A sua validade foi checada por meio do teste F onde, a razão $MS_{falta\ de\ ajuste} / MS_{erro\ puro}$, 3,136 foi menor que o $F_{1,2}$ tabelado de 18,513. Desse modo, uma superfície de resposta foi plotada empregando o modelo quadrático validado (Figura 25), a partir da qual foram selecionados os valores máximos para pH e concentração de tampão de 7,56 e 0,048 mol L⁻¹, respectivamente.

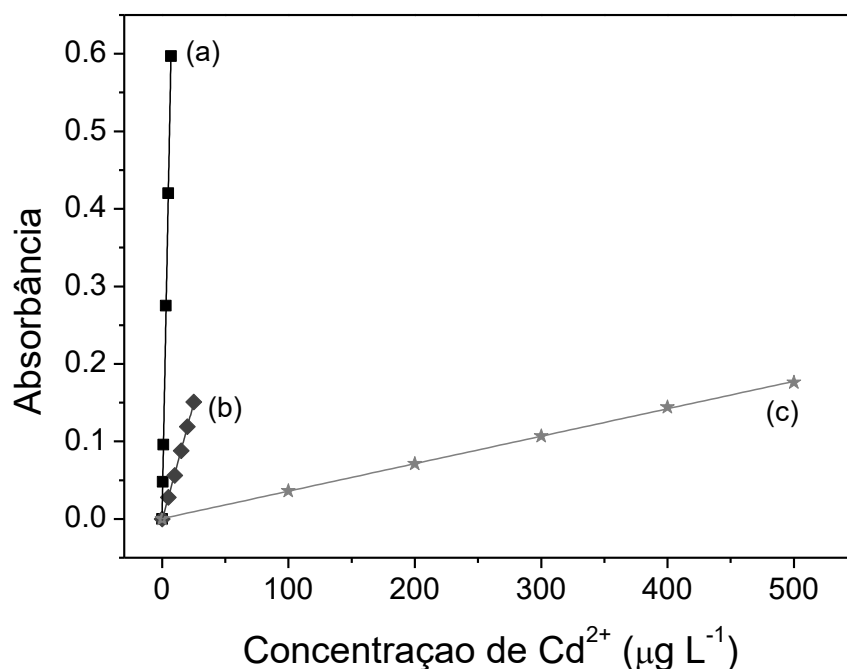
Figura 25 – Superfície de resposta obtida a partir da matriz de Doehlert.



5.3 PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA DO SISTEMA

A fim de avaliar o desempenho analítico do método proposto nas condições otimizadas, diferentes curvas analíticas foram construídas (Figura 26). Inicialmente, três curvas analíticas foram feitas: a curva referente a pré-concentração de Cd²⁺ e determinação por TS-FF-AAS (Equação 17), a determinação de Cd²⁺ por TS-FF-AAS sem a etapa de pré-concentração (Equação 18) e a determinação de Cd²⁺ sem a etapa de pré-concentração, somente no FAAS (Equação 19). A curva da Equação 17 apresentou faixa linear de 0 a 7,0 ug L⁻¹.

Figura 26 – Comparação entre a sensibilidade das curvas analíticas realizadas em (a) com a etapa de pré-concentração e determinação por TS-FF-AAS ($0 - 7 \mu\text{g L}^{-1}$); (b) sem a etapa de pré-concentração e determinação por TS-FF-AAS ($0 - 25 \mu\text{g L}^{-1}$) e (c) sem a etapa de pré-concentração e determinação por FAAS ($0 - 500 \mu\text{g L}^{-1}$).



$$Abs = 0,00767 + 0,0842 \times C_{Cd^{2+}} \quad (17)$$

$$Abs = -0,00205 + 0,0061 \times C_{Cd^{2+}} \quad (18)$$

$$Abs = 0,0004 + 0,0003 \times C_{Cd^{2+}} \quad (19)$$

O ganho de sensibilidade quando se emprega o sistema de pré-concentração com HIIP acoplado ao TS-FF-AA foi notório em relação as demais curvas analíticas. O fator de pré-concentração de 14 foi calculado pela razão entre o coeficiente angular da curva com a etapa de pré-concentração (Eq. 17) e a curva sem esta etapa (Eq. 18). Ainda, um ganho de sinal de 280 vezes foi observado quando se utiliza o método proposto com a determinação por TS-FF-AAS em comparação a determinação de Cd²⁺ somente no FAAS. Os limites de detecção e quantificação foram calculados de acordo com a IUPAC [119], conforme as Equações 20 e 21, onde foram obtidos os valores de 26 e 97 ng L⁻¹, respectivamente, e o índice de consumo foi de 0,71 mL (volume de pré-

concentração/fator de pré-concentração) e frequência analítica de 15 ensaios por hora.

$$LD = \frac{3Sb}{m} \quad (20)$$

$$LQ = \frac{10Sb}{m} \quad (21)$$

onde Sb é o desvio padrão de dez leituras do branco e m é o coeficiente angular da curva de analítica.

A precisão intradia (n=10) foi de 3,87 e 0,57 % (desvio padrão relativo) para as concentrações de 0,7 e 6,5 µg L⁻¹, enquanto que a precisão interdia, realizada em três dias (não-consecutivos) para as mesmas concentrações foi 4,45 e 2,36 % (n=10). A Tabela 10 apresenta uma comparação do método proposto de pré-concentração com outros previamente publicados utilizando detecção por TS-FF-AAS. Pode-se observar que o método desenvolvido apresenta desempenho analítico similar, ou melhor, que aqueles já reportados na literatura.

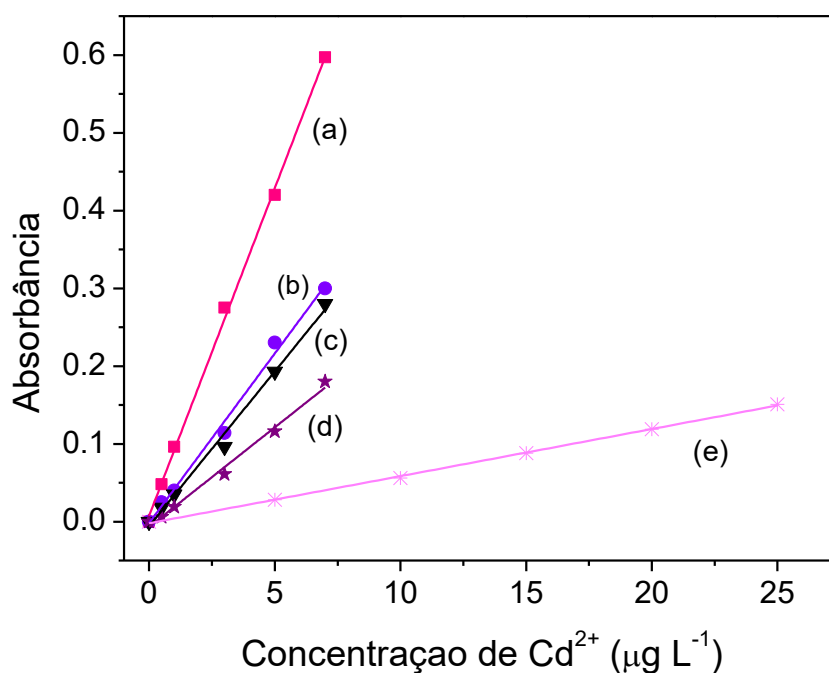
Tabela 10 – Comparação do método proposto para a pré-concentração de Cd²⁺ com outros presentes na literatura utilizando a determinação por TS-FF-AAS

Agente quelante ou material	Modalidade de pré-concentração	VA (mL)	FP	Precisão (%)	LD (ng L ⁻¹)	Referência
Precipitação-dissolução em reator	Off-line	4,0	34	7,9	40,0	[120]
Ponto nuvem (ligante APDC)	Off-line	10,0	13	2,9	40,0	[51]
Fulereño	Off-line	1,5		4,0	100,0	[121]
Bagaço de uva	On-line	4,0	34	5,0	30	[122]
Espuma de poliuretano com DDTP	On-line	2,0		4,8	120	[123]
Polimero híbrido orgânico-inorgânico (VIN+MPTMS)	On-line	10,0	14	0,57	26	Este trabalho

VA – volume de amostra; FP – fator de pré-concentração; LD – limite de detecção; APDC – pirrolidinaditiocarbamato de amônio; DDTP – O,O-dietilditiófosfato; VIN – 4-vinilpiridina, MPTMS – 3-mercaptopropil trimetoxissilano.

Com intuito de avaliar o desempenho analítico do HIIP, curvas analíticas descritas pelas equações lineares 22, 23 e 24, foram construídas com o HNIP, OIIP e IIIP, respectivamente. Como se observa na Figura 27, as curvas analíticas construídas com os materiais IIIP, OIIP e HNIP, apresentaram sensibilidade inferior àquela do HIIP. Este resultado mostra que a síntese do material híbrido comparada aos materiais orgânico ou inorgânico é vantajosa, e que a impressão iônica associada às propriedades morfológicas e texturais é responsável pela maior eficiência na pré-concentração de Cd^{2+} .

Figura 27 – Comparação do desempenho analítico entre os quatro polímeros por meio da construção de curvas analíticas, utilizando etapas de pré-concentração/eluição e determinação por TS-FF-AAS. (a) HIIP, (b) IIIP, (c) OIIP e (d) HNIP. (e) Curva analítica sem etapa de pré-concentração e determinação por TS-FF-AAS.



$$Abs = 0,00668 + 0,02558 \times C_{Cd^{2+}} \quad (22)$$

$$Abs = 0,00573 + 0,0398 \times C_{Cd^{2+}} \quad (23)$$

$$Abs = 0,00172 + 0,04359 \times C_{Cd^{2+}} \quad (24)$$

O fator de pré-concentração para cada polímero foi calculado como descrito anteriormente para o HIIP, comparando a inclinação da curva analítica com pré-concentração com a inclinação da curva sem esta etapa (e determinação por TS-FF-AAS). Desse modo, verifica-se que o HNIP promove um aumento na sensibilidade do TS-FF-AAS em 4,2 vezes, o OIIP em 6,5 vezes e o IIP em 7,1 vezes, enquanto que para o HIIP, como já citado, esse aumento é de 14 vezes, Vale ressaltar que os polímeros foram comparados entre si em condições dinâmicas, por meio de experimentos de pré-concentração/eluição, e o comportamento pode ser diferente em testes em batelada.

5.4 ESTUDO DE INTERFERENTES

Para avaliar o efeito de possíveis interferentes no sistema de pré-concentração (utilizando o HIIP), soluções binárias de Cd^{2+} na presença de íons concomitantes como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} e Co^{2+} , em várias proporções foram submetidas ao sistema de pré-concentração. Os resultados em termos de absorvância foram comparados com uma solução contendo apenas os íons Cd^{2+} . As razões analito:interferente, fixando a concentração de cádmio em $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ foram: 1:10, 1:50, 1:100 e 1:500 (m/m) para o Ca^{2+} e Mg^{2+} e 1:1, 1:5, 1:20 e 1:50 (m/m) para os demais íons. Neste trabalho assumiu-se como interferência, a variação de $\pm 10 \%$ no sinal analítico da solução binária em comparação com solução contendo apenas Cd^{2+} . A Tabela 11 mostra os resultados de recuperação de Cd^{2+} em cada combinação.

Como observado, nenhum elemento estudado promoveu interferência significativa no método de pré-concentração de Cd^{2+} , mesmo aqueles que apresentam elevada afinidade pelos sítios de interação contendo enxofre e nitrogênio íons metálicos, tais como Pb^{2+} e Hg^{2+} . Este resultado pode ser reflexo da impressão química do material, bem como pela capacidade de reter outros elementos sem que ocorra competição com os íons Cd^{2+} .

Tabela 11 – Avaliação da influência de íons concomitantes presentes em solução.

Íons concomitantes	Recuperação ± desvio (%)			
	1:1	1:5	1:20	1:50
Zn ²⁺	98,33 ± 1,56	95,80 ± 2,70	95,71 ± 1,80	96,14 ± 1,85
Pb ²⁺	109,77 ± 1,20	101,97 ± 2,11	102,96 ± 2,15	103,10 ± 1,98
Cu ²⁺	99,43 ± 2,45	92,43 ± 1,67	97,09 ± 1,95	96,82 ± 1,89
Co ²⁺	95,37 ± 2,20	95,45 ± 1,54	95,34 ± 1,97	96,41 ± 2,08
Fe ²⁺	96,05 ± 1,87	91,67 ± 1,95	94,78 ± 2,13	90,80 ± 1,97
Hg ²⁺	92,11 ± 2,31	93,40 ± 2,67	90,38 ± 1,78	90,10 ± 2,05
	1:10	1:50	1:100	1:500
Ca ²⁺	94,90 ± 2,10	95,06 ± 1,92	92,94 ± 1,79	90,25 ± 2,01
Mg ²⁺	92,89 ± 1,87	93,05 ± 1,78	90,58 ± 1,77	90,31 ± 1,83

Resultados expressos como valor médio ± desvio padrão com base em triplicata (n=3) dos valores em %.

5.5 DETERMINAÇÃO DE Cd²⁺ EM AMOSTRAS REAIS

A aplicabilidade do método proposto em amostras reais foi verificada em amostras de água mineral, água de torneira, água de lago, amostras de urina, cigarro e material certificado. Os resultados apresentados na Tabela 12 e 13 exibem valores satisfatórios de recuperação de Cd²⁺, entre 94 e 106 %, mesmo em amostras mais complexas (urina e cigarro). Ainda, a exatidão do método foi comprovada por meio da aplicação em um material certificado de referência DOLT-4 (fígado de peixe) contendo 24,3 ± 0,8 mg kg⁻¹, cujo valor foi estatisticamente igual (teste t de Student, ao nível de confiança de 95 %) ao determinado pelo método, 23,9 ± 0,6 mg kg⁻¹ (n=3).

Tabela 12 – Aplicação em amostras de água mineral, água de torneira e água de lago.

Amostras	Cd ²⁺ (µg L ⁻¹)		Recuperação (%)
	Quantidade adicionada	Quantidade encontrada ¹	
Água mineral 1	0	<LD	---
	1,0	1,06 ± 0,02	106,0
	3,0	3,03 ± 0,05	101,0
Água mineral 2	0	<LD	---
	1,0	1,01 ± 0,07	101,9
	3,0	2,95 ± 0,04	98,3
Água de torneira	0	<LD	---
	1,0	1,06 ± 0,03	102,7
	3,0	3,06 ± 0,02	101,0
Água de lago	0	0,08 ± 0,05	---
	1,0	1,04 ± 0,02	96,0
	3,0	3,04 ± 0,06	98,6
Urina 1	0	<LD	---
	3,0	2,89 ± 0,07	96,3
Urina 2	0	<LD	---
	3,0	2,85 ± 0,10	95,0

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

Tabela 13 – Determinação de Cd²⁺ em amostra de cigarro.

Amostra	Cd ²⁺ (µg g ⁻¹)		Recuperação (%)
	Quantidade adicionada	Quantidade encontrada ¹	
Cigarro	0	1,10 ± 0,03	---
	1,20	2,17 ± 0,04	94,35
	2,40	3,33 ± 0,06	95,14

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

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos por FT-IR, MEV e TGA foi possível constatar a formação da matriz polimérica híbrida orgânica-inorgânica impressa com íons Cd^{2+} . Os dados cinéticos revelaram que a adsorção de Cd^{2+} segue o modelo de pseudo-segunda ordem, apresentando dois sítios de diferentes energias. Foi também observado que no HIIP a difusão intrapartícula de Cd^{2+} dentro dos poros ocorre com maior predominância em relação ao HNIP, devido à presença de mesoporos no HIIP e ao menor valor de espessura da camada limite. Apesar de o HNIP adsorver aproximadamente 35 % mais Cd^{2+} em relação ao HIIP no estudo cinético, os estudos de isoterma revelaram que a capacidade máxima de adsorção do HIIP é maior ($2,69 \text{ mg g}^{-1}$). Além disso, sua eficiência também foi comprovada pela presença da impressão iônica, mostrando que o mesmo é mais seletivo ao Cd^{2+} em relação ao HNIP. O estudo termodinâmico indicou que o processo adsorptivo é espontâneo e de natureza física, com aumento da entropia do sistema.

Do ponto de vista analítico, o polímero híbrido orgânico-inorgânico impresso para íons Cd^{2+} mostrou-se promissor no que diz respeito ao aumento da detectabilidade da técnica TS-FF-AAS quando acoplada com o sistema de pré-concentração. Uma comparação por meio de curvas analíticas entre os quatro polímeros mostrou que de fato, o polímero híbrido impresso apresenta melhor desempenho analítico que os polímeros individuais (orgânico e inorgânico) e não impresso, evidenciando a vantagem de se unir dois precursores funcionais em um material híbrido e com impressão química com o intuito de aumentar a sensibilidade do método ao analito de interesse. O HIIP também apresentou elevada estabilidade química, ausência de inchaço e boa capacidade de reuso, pois todo o estudo de otimização, construção das curvas de calibração, estudos de interferentes e aplicação em amostras reais foram realizados com apenas uma única minicoluna. O método apresentou baixos limites de detecção e quantificação quando comparados com outros trabalhos reportados na literatura e ausência de interferência na presença de íons concomitantes. A aplicação do método desenvolvido se mostrou eficaz em diferentes amostras e matrizes complexas, e sua exatidão foi comprovada pela aplicação em material certificado de referência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] LINA, Z.; YANGA, F.; HEAD, X.; ZHAO, X.; ZHANG, 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.
- [5] LEE, S. C.; CHUANG, F. L.; TSAI, Y. L.; CHEN, H. Studies on the preparation and properties of sol-gel molecularly imprinted polymer based on tetraethoxysilane for recognizing sulfonamides. **Journal Polymer Research**, v. 17, p. 737-744, 2010.
- [6] MARESTONI, L. D.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; GAVA 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.
- [7] HERNANDEZ, J.C. ; PRADAS, M.M.; RIBELLES, J.L.; Non-Cryst, J. Properties of poly(2-hydroxyethyl acrylate)-silica nanocomposites obtained by the sol-gel process. **Solids**, v. 354, p. 1900-1908, 2008.
- [8] 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.
- [9] DAÍ, S.; Hierarchically Imprinted Sorbents. **Chemistry - A European Journal**, v. 7, p. 763-768, 2001.

[10] HE, J.; FANG, G.; DENG, Q.; WANG, S. Preparation, characterization and application of organic-inorganic hybrid ractopamine multi-template molecularly imprinted capillary monolithic column. **Analytica Chimica Acta** .v. 692, p. 57-62, 2011.

[11] LIAO, W.; TENG, H.; QU, J.; MASUDA, T.; Fabrication of chemically bonded polyacrylate/silica hybrid films with high silicon contents by the sol-gel method. **Progress in Organic Coatings**, v.71, p. 376-383, 2011.

[12] DÍAZ-GARCÍA, M. E., LAÍNO, R. B. Molecular Imprinting in Sol-Gel Materials: Recent Developments and Applications. **Microchemical Acta**, v. 149, p.19-36, 2005.

[13] 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.

[14] 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.

[15] FAN, Z.; Hg(II)-imprinted thiol-functionalized mesoporous sorbent micro-column preconcentration of trace mercury and determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 70, p. 1164-169, 2006.

[16] SILVA, G. S.; OLIVEIRA, P. C.; GIORDANI, D. S; DE CASTRO, H. F.; Chitosan/Siloxane Hybrid Polymer: Synthesis, Characterization and Performance as a Support for Immobilizing Enzyme. **Journal Brazillian Chemical Society**, v. 22, p, 1407-1417, 2011.

[17] 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.

[18] HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M.; Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3216-3251, 2006.

[19] JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S.; Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, p. 281-288, 2005.

[20] FAN, H-T.; SUN, Y.; TANG, Q.; LI, W-L.; SUN, T. Selective adsorption of antimony(III) from aqueous solution by ion-imprinted organic-inorganic hybrid sorbent: Kinetics, isotherms and thermodynamics. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 2640-2648, 2014.

- [21] FAN, H-T.; TANG, Q.; SUN, Y.; ZHANG, Z. G.; LI, W-X.; Selective removal of antimony(III) from aqueous solution using antimony(III)-imprinted organic–inorganic hybrid sorbents by combination of surface imprinting technique with sol–gel process. **Chemical Engineering Journal**, v. 258, p. 146-156, 2014.
- [22] RALPH, G. P.; Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of American Chemical Society**, v. 85, p. 3533-3539, 1963.
- [23] OZAY, O.; EKICI, E.; AKTAS, N.; SAHINER, N.; P(4-vinyl pyridine) hydrogel use for the removal of UO_2^{2+} and Th^{4+} from aqueous environments. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 3121-3129, 2011.
- [24] International Agency for Research on Cancer (IARC), Proceedings of the meeting of the IARC working group on beryllium, cadmium, mercury and exposures in the glass manufacturing industry, **Scandinavian Journal of Work Environment & Health**, v.19, p.360-363, 1993.
- [25] 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.
- [26] LV, Y. K.; WANG, L. M.; YANG, L.; ZHAO, C. X.; SUN, H.W. Synthesis and application 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.
- [27] ATTA, N. F.; HAMED, M. M.; ABDEL-MAGEED, A. M.; Computational investigation and synthesis of a sol-gel imprinted material for sensing pplication of some biologically active molecules. **Analytica Chimica Acta**, v. 667, p.63-70, 2010.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] SEGATELLI, M. G.; SANTOS, V. S; PRESOTTO, A. B. T.; OSHIDA, I. V. P.; TARLEY, C. R. T. Cadmium ion-selective sorbent preconcentration method using ion imprinted poly(ethylene glycol dimethacrylate-co-vinylimidazole) . **Reactive and Functional Polymers**, v.70, p. 325-333, 2010.

- [31] ZHANG, N.; HU, B.; Cadmium (II) imprinted 3-mercaptopropyltrimethoxysilane coated stir bar for selective extraction of trace cadmium from environmental water samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 723, p. 54-60, 2012.
- [32] 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 cadmium(II) from aqueous solution, **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 703-710, 2011.
- [33] ANDRADE, F. N.; **Emprego de polímero híbrido poli(vinilimidazol)-sílica impresso ionicamente para a pré-concentração de chumbo com posterior determinação por TS-FF-AAS**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Alfenas, Alfenas. 2010.
- [34] BRANGER, C.; MEOUCHE, W.; MARGAILLAN, A. Recent advances on ion-imprinted polymers. **Reactive & Functional Polymers**, v.73, p. 859–875, 2013.
- [35] NISHIDE, H.; DEGUCHI, J.; TSUCHIDA, E. **Journal of polymer science part A – polymer chemistry**. v. 15, p. 3023 – 3029, 1977.
- [36] 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.
- [37] SINGH, D. K., MISHRA, S. Synthesis, characterization and removal of Cd(II) using Cd(II)-ion imprinted polymer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1547–1551, 2009.
- [38] LI, M.; FENG, C.; LI, M.; ZENG, Q.; GAN, Q.; YANG, H. Synthesis and characterization of a surface-grafted Cd(II)ion-imprinted polymer for selective separation of Cd(II) ion fromaqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 332, p. 463–472, 2015.
- [39] ZHAO, B.; HE, M.; CHEN, B.; HU, B. Novel ion imprinted magnetic mesoporous silica for selective magnetic solid phase extraction of trace Cd followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry detection. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 107, p. 115–124, 2015.
- [40] LIU, Y.; CHANG, X.; WANG, S.; GUO, Y.; DIN, B.; MENG, S. Solid-phase extraction and preconcentration of cadmium(II) in aqueous solution with Cd(II)-imprinted resin (poly-Cd(II)-DAAB-VP) packed columns. **Analytica Chimica Acta**, v. 519, p. 173–179, 2004.
- [41] ALIZADEH, T.; GANJALI, M. R.; NOUROZI, P.; ZARE, M.; HOSEINI, M. A carbon paste electrode impregnated with Cd²⁺ imprinted polymer as a new and high selective electrochemical sensor for determination of ultra-trace Cd²⁺ in water samples. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 657, p. 98–106, 2011.

- [42] GAWIN, M.; KONEFAL, J.; TRZEWIK, B.; WALAS, S.; TOBIASZ, A.; MROWIEC, H.; WITEK, E.; Preparation of a new Cd(II)-imprinted polymer and its application to determination of cadmium(II) via flow-injection-flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 80, p. 1305-1310, 2010.
- [43] LUO, X.; GUO, B.; WANG, L.; DENG, F.; QI, R.; LUO, S.; AU, C. Synthesis of magnetic ion-imprinted fluorescent CdTe quantum dots by chemical etching and their visualization application for selective removal of Cd(II) from water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 462, p. 186–193, 2014.
- [44] BARCIELA-ALONSO, M.C. ; PLATA-GARCÍA, M.C. .; ROUCO-LÓPEZ, A.; MOREDA-PIÑEIRO, A.; BERMEJO-BARRERA, P. Ionic imprinted polymer based solid phase extraction for cadmium and lead pre-concentration/determination in seafood. **Microchemical Journal**, v. 114, p. 106–110, 2014.
- [45] PRASAD, B. B.; JAUHARI, D.; VERMA, A. A dual-ion imprinted polymer embedded in sol–gel matrix for the ultra trace simultaneous analysis of cadmium and copper. **Talanta**, v. 120, p. 398–407, 2014.
- [46] ZHAI, Y.; LIU, Y.; CHANGA, X.; CHEN, S.; HUANG, X. Selective solid-phase extraction of trace cadmium(II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer. **Analytica Chimica Acta**, v. 593, p. 123–128, 2007.
- [47] WANG, J.; LIU, F. Synthesis and application of ion-imprinted interpenetrating polymer network gel for selective solid phase extraction of Cd²⁺. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 117–126, 2014.
- [48] IVARI, S. A. R.; DARROUDI, A.; ZAVAR, M. H. A.; ZOHURI, G.; ASHRA, N. Ion imprinted polymer based potentiometric sensor for the trace determination of Cadmium (II) ions. **Arabian Journal of Chemistry**, v. xx, p. xxx–xxx, 2013.
- [49] LÜ, H.; AN, H.; XIE, Z. Ion-imprinted carboxymethyl chitosan–silica hybrid sorbent for extraction of cadmium from water samples. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 56, p. 89– 93, 2013.
- [50] CANDAN, N.; TÜZMEN, N.; ANDAC, M.; ANDAC, C. A.; SAY, R.; DENIZLI, A. Cadmium removal out of human plasma using ion-imprinted beads in a magnetic column. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 144–152, 2009.
- [51] WU, P.; ZHANG, Y.; LV, Y.; HOU, X. Cloud point extraction–thermospray flame quartz furnace atomic absorption spectrometry for determination of ultratrace cadmium in water and urine. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 61, p. 1310–1314, 2006.

[52] YANG, J.; HASELL, T.; WENXIN, W.; HOWDLE, S. M. A novel synthetic route to metal–polymer nanocomposites by in situ suspension and bulk polymerizations. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1331-1336, 2008.

[53] DINIZ, K. M. **Síntese do copolímero híbrido orgânico-inorgânico poli(etilenoglicol dimetacrilato-protoporfirina)-sílica e aplicação em sistema de extração em fase sólida on-line de íons Cd^{2+} acoplada a espectrometria de absorção atômica em chama**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2013.

[54] TARLEY, C. R. T.; ANDRADE, F. N.; OLIVEIRA, F. M.; CORAZZA, M. Z.; AZEVEDO, L. F. M.; SEGATELLI, M. G.; Synthesis and application of imprinted polyvinylimidazole-silica hybrid copolymer for Pb^{2+} determination by flow-injection thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry **Analytica Chimica Acta**, v. 703, p. 145-151, 2011.

[55] JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, p. 511-525, 1996.

[56] SANCHEZ, C.; JULIAN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 3559-3592, 2005.

[57] MORAES, E. C. **Sílicas sintetizadas por impressão molecular para a adsorção/pré-concentração de fármacos**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande Sul, Porto Alegre. 2011.

[58] ARENAS, L. T. **Síntese, caracterização e propriedades do polímero cloreto de 3-n-propil-1-azônia-4-azabiciclo[2.2.2]octano silsesquioxano**. 2003. Dissertação (Mestrado em Química) – Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2003.

[59] ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T.; A Utilização de materiais obtidos pelo processo sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, p. 835-841, 2002.

[60] KICKELBICK, G.; The search of a homogeneously dispersed material—the art of handling the organic polymer/metal oxide interface. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 46, p. 281-290, 2008.

[61] SHAH, F., KAZIA, T. G., AFRIDI, H. I., BALAL, N., M. A., BAIGA, J. A. Cloud point extraction for determination of lead in blood samples of children, using different ligands prior to analysis by flame atomic absorption spectrometry: A multivariate study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 1132-1139, 2011.

[62] DESSUY, M. B., VALE, M. G. R., SOUZA, A. S., FERREIRA, S. L. C., WELZ, B., KATTSKOV, D. A. Method development for the determination of lead in wine using electrothermal atomic absorption spectrometry comparing platform and filter furnace atomizers and different chemical modifiers. **Talanta**, v. 74, p. 1321-1329, 2008.

[63] XIAO J., ZOHU Q., BAI H. Application of multiwalled carbon nanotubes treated by potassium permanganate for determination of trace cadmium prior to flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, p. 1266-1271, 2007.

[64] RAMESH, A., MOHAN, K. R., SESHIAH, K. Preconcentration of trace metals on Amberlite XAD-4 resin coated with dithiocarbamates and determination by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in saline matrices. **Talanta**, v. 57, p. 243-252, 2002.

[65] PEREIRA, M. G.; ARRUDA, M. A. Z. Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques. **Microchimica Acta**, v. 141, p. 115-131, 2003.

[66] TUZEN, M.; SOYLAK, M., ELCI, L. Multi-element pre-concentration of heavy metal ions by solid phase extraction on Chromosorb 108. **Analytica Chimica Acta**, v. 548, p. 101-108, 2005.

[67] LANÇAS, F. M. **Extração em Fase Sólida (SPE)**. São Carlos: RiMa, 2004. 96 p.

[68] FANG, Z., GUO, T. W. B. Determination of cadmium, lead and copper in water samples by flame atomic-absorption spectrometry with preconcentration by flow-injection on-line sorbent extraction. **Talanta**, v. 38, p. 613-619, 1991.

[69] ROSSI, D. T.; ZHANG, N. Automating solid-phase extraction: current aspects and future prospects. **Journal of Chromatography Amsterdam**, v. 885, p. 97-113, 2000.

[70] ORLANDO, RICARDO M., CORDEIRO, DIOGO D., MATHIAS, ANA E. B., REZENDE, KÊNIA R., GIL, ERIC DE S. Pré-Tratamento de Amostras. **Vita et Sanitas**, p. 122-140, 2009.

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

[72] NETO, B. B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E.. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.

[73] TARLEY, C. R. T.; SILVEIRA, G.; DOS SANTOS, W. N. L.; MATOS, G. D.; DA 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, n. 1, p. 58-67, 2009.

[74] FERREIRA, S. L. C.; SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; NETO, B. B.; BOSQUE-SENDRA, J. M.. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical — review. **Talanta**, v. 63, p. 1061-1067, 2004.

[75] 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.

[76] CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 357 de 17 de março de 2005. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>> Acesso em 30 Out. 2014.

[77] ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução RCD n° 274, 22 de setembro de 2005. Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/1469_00.htm> Acesso em: 5 fev. 2013.

[78] WHO, World Health Organization. **Cadmium in Drinking-water, 2011**. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/cadmium.pdf> Acesso em 5 mar. 2015.

[79] OZKUTUK, E. B.; OZALP, E.; ISLER, G. Single and double imprinted polymer for selective recognition of Cd(II) ions in aqueous media. **Applied Sciences and Engineering**, v. 11, p. 149 – 161, 2010.

[80] PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; DE LIMA, J. M.; COSTA, E. T. S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, p 523-532, 2005.

[81] ROBINSON, J. W.; Observations in atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 27, p. 465-469, 1962.

[82] ZELJUKOVA, Y. V.; POLUEKTOV, N. S.; Atomic-absorption analysis by means of exhaust gases of the flame. **Zhurnal Analiticheskoi Khimii**, v. 18, p. 435-439, 1963.

[83] ROBINSON, J.W.; CHOI, D.S.; The development of a thermospray flame atomiser for AA improved sensitivity interfacing with HPLC. **Spectroscopy Letter**, v. 20, p. 375-390, 1987.

[84] KOROPCHAK, J.A.; VEBER, M.; Thermospray sample introduction to atomic Spectrometry. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v.23, p. 113-141, 1992.

[85] GÁSPAR, A.; BERNDT, H.; Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) – a simple method for trace element determination with

microsamples in the $\mu\text{g/L}$ concentration range. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, p. 587-597, 2000

[86] MATOS, G. D.; **Ampliação das possibilidades da espectrometria de absorção atômica baseada em spray térmico (TS-FF-AAS)**. 2007. Tese (Doutorado em Química) – Pós-Graduação em Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2007

[87] LOBO, F. A.; VILLAFRANCA, A. C.; DE OLIVEIRA, A. P.; DE MORAES, M.; Sistema TS-FF-AAS com chama acetileno-ar como alternativa em relação à chama acetileno-óxido nítrico em FAAS na determinação de estanho. **Eclética Química**, v. 30, p. 61-68, 2005.

[88] NASCENTES, C.C.; ARRUDA, M. A. Z.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A.; Direct determination of Cu and Zn in fruit juices and bovine milk. **Talanta**, v. 64, p. 912–917, 2004.

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

[90] PEREIRA-FILHO, E. R.; BERNDT, H.; ARRUDA, M. A. Z. Simultaneous sample digestion and determination of Cd, Cu and Pb in biological samples using thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) with slurry sample introduction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, p. 1308-1315, 2002.

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

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

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

[94] CÁCERES, L.; 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.

[95] GALUNIN, E.; FERRETI, J.; ZAPELINI, I.; VIEIRA, I.; TARLEY, C.R.T.; ABRÃO, T.; SANTOS, M.J.Y. Cadmium mobility in sediments and soils from a coal mining area on Tibagi River watershed: Environmental risk assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. xxx, p. xxx, 2013.

[96] 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. **Microchemical Acta**, v. 169, p. 195-200, 2010.

[97] KAUR, I.; KUMARI, V.; SHARMA, B.; GUPTA, N.; Characterization and applications of PVF film grafted with binary mixture of methacrylic acid and 4-vinyl pyridine by gamma radiations: Effect of swift heavy ions. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 79, p. 118–130, 2013.

[98] PERUJO, S. D. **Adsorção de íons metálicos em meio aquoso, etanólico e cetônico utilizando silsesquioxanos organofuncionalizados**. 2013. Tese. (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Ilha Solteira. 2013.

[99] 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 a Functional Polymers**, v. 73, p. 838-846, 2013.

[100] LU, Y-K.; YAN, X-P. An Imprinted Organic-Inorganic Hybrid Sorbent for Selective Separation of Cadmium from Aqueous Solution. **Analytical chemistry**, v. 76, p. 453-457, 2004.

[101] GAO, B.; KONG, D.; ZHANG, Y., Preparation and catalytic activity of P4VP–Cu(II) complex supported on silica gel. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 286, p. 143–148, 2008.

[102] PEÇANHA, B. R.; DIAS, L. R. S.; SPINELLI, E. MURI, E. M. F., Polímeros de Impressão Molecular Obtidos Através de Polimerização por Precipitação e sua Aplicação na Técnica de Extração em Fase Sólida. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v.23, p.509-513, 2013.

[103] MA, H.; SHI, T. J.; SON, Q. Synthesis and characterization of novel PVA/SiO₂-TiO₂ Hybrid Fibers. **Fibers**, v. 2., p. 285-284, 2014.

[104] 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.

[105] KIM, M.; JIANG, Y.; KIM, D., Zn²⁺-imprinted porous polymer beads: Synthesis, structure, and selective adsorption behavior for template ion. **Reactive and Functional Polymers**, v. 73, p. 821-827, 2013.

[106] SING, K. S. W.; EVERETT, R. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIWSKA, T. Reporting physisorption data for

gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Applied Chemistry*, Great Britain, v.57, n.4, p.603-619, 1985.

[107] PAL, N.; BHAUMIK, A.; Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids. *Advanced Colloid Interface Science*, v. 189, p. 21-41, 2013.

[108] BEDIN, K. C. **Efeito do tratamento hidrotermal de sacarose na síntese carvões ativados –KOH: estudo de equilíbrio e cinética de adsorção do corante Azul de Metileno.** 2015. Dissertação. (Mestrado em Química) – Pós-Graduação em Química. Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2015

[109] AMGARTEN, D. R. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso.** 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Pós-Graduação em Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2006.

[110] TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S., Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v. 24, p. 808-818, 2001.

[111] RODELLA, C. B. **Preparação e caracterização de catalisadores V_2O_5 suportados em TiO_2 .** 2001. Tese. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo, São Carlos. 2001.

[112] TAN, I. A. W.; HAMEED, B.H.; AHMAD, A.L. Equilibrium and kinetics studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v.127, p. 111-119, 2007.

[113] WANG, Q.; LI, J.; CHEN, C.; REN, X.; HU, J.; WANG, X. Removal of cobalt from aqueous solution by magnetic multiwalled carbon nanotube/iron oxide composites. *Chemical Engineering Journal*, v. 174, p. 126– 133, 2011.

[114] MELO, J. C. P. **Síntese e caracterização de derivados da celulose modificada com anidridos orgânicos – adsorção e termodinâmica de interação com cátions metálicos.** 2007. Dissertação. (Mestrado em Química) – Pós-Graduação em Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2007.

[115] AWWAD, A. M.; SALEM, N. M.; Kinetics and thermodynamics of Cd(II) biosorption onto loquat (*Eriobotrya japonica*) leaves. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 18, p. 486–493, 2014.

[116] AROGUZ, A. Z.; Kinetics and thermodynamics of adsorption of azinphosmethyl from aqueous solution onto pyrolyzed (at 600 °C) ocean peat moss (*Sphagnum* sp.). *Journal of Hazardous Materials B*, v. 135, p 100–105, 2006.

- [117] 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.
- [118] NAGY, B.; MANZATU, C.; MAICA, A.; INDOLEAN, C.; LUCIAN, B. T.; MAJDIK, C.; Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using *Agaricus bisporus* macrofungus. **Arabian Journal of Chemistry**, v. xx, p. xx, 2014.
- [119] IUPAC. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis—II. data interpretation Analytical chemistry division. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 33, n. 6, p. 241-245, 1978
- [120] WEN, X.; WU, P.; XU, K.; WANG, J.; HOU, X.; On-line precipitation–dissolution in knotted reactor for thermospray flame furnace AAS for determination of ultratrace cadmium. **Microchemical Journal**, v. 91, p. 193-196, 2009.
- [121] PEREIRA, M.G.; PEREIRA-FILHO, E.R.; BERNDT, H.; ARRUDA, M.A.Z.; Determination of cadmium and lead at low levels by using preconcentration at fullerene coupled to thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 59, p. 515–521, 2004.
- [122] MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z. Online Preconcentration/Determination of Cadmium Using Grape Bagasse in a Flow System Coupled to Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Spectroscopy Letters**, v. 39, p. 755–768, 2006.
- [123] TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A.Z. A sensitive method for cadmium determination using an on-line polyurethane foam preconcentration system and thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Sciences**, v. 20, p. 961-966, 2004.