UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ANALÍTICA

SÍNTESE DE UM NOVO POLÍMERO IMPRESSO COM ÍONS E SUA APLICAÇÃO EM UM SISTEMA PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS ESTUARINAS DA BAÍA DO PONTAL, ILHÉUS-BA

Caio Silva Assis Felix

Orientador: Prof. Dr. Erik Galvão Paranhos da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes

Jequié – Bahia

Fevereiro / 2015

CAIO SILVA ASSIS FELIX

SÍNTESE DE UM NOVO POLÍMERO IMPRESSO COM ÍONS E SUA APLICAÇÃO EM UM SISTEMA PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS ESTUARINAS DA BAÍA DO PONTAL, ILHÉUS-BA

Artigo apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química - Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Erik Galvão Paranhos da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes

Jequié – Bahia

Fevereiro / 2015

Felix, Caio Silva Assis.

F36 Síntese de um novo polímero impresso com íons e sua aplicação em um sistema para pré-concentração e determinação de cádmio em amostras de águas estuarinas da baía do Pontal, Ilhéus-Ba/Caio Silva Assis Felix.- Jequié, UESB, 2015.

36 f: il.; 30cm. (Anexos)

Artigo (Pós-graduação em Química)-Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2015. Orientador: Profº. Drº. Erik Galvão Paranhos da Silva.

1. Águas da bacia do Pontal em Ilhéus/Ba – Polímero impresso com íons de cádmio 2. Polímero impresso com íons – Aplicação em um sistema para pré-concentração e determinação de cádmio em amostras de águas estuarinas da baía do Pontal em Ilhéus/Ba 3. Águas da baía do Pontal em Ilhéus/Ba – Análise por espectrômetro de absorção atômica com chama (FFAS) I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia II. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA - UESB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUIMICA-PGQUI

Caio Silva Assis Félix

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia com requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM **20/02/2015.**

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Erik Galvão Paranhos da Silva (UFBA, Salvador, 2009)
(Orientador)

Prof. Dr. Fábio Alan Carqueija Amorim (UFBA, Salvador, 2008)

Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos (UFBA, Salvador, 2001)

ABREVIATURAS E SIGLAS

Cd	Cádmio
FASS	Espectrometria de absorção atômica com chama
ICP OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado
LLE	Extração líquido – líquido
CPE	Extração em ponto nuvem
SPE	Extração em fase sólida
MIP	Polímero molecularmente impresso
IIP	Polímeros com íons impressos
TAC	2-(2-Thiazolilazo)-p-cresol
EDGMA	Etilenoglicoldimetacrilato
MF	Monômero funcional
HNO_3	Ácido nítrico
HCl	Ácido clorídrico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
BBD	Box-Behnken Design
N	Número de experimentos
K	Número de variáveis
C	Ponto central
Abs	Absorvância

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Erik Galvão Paranhos da Silva, que muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico, intelectual e pela orientação.

Ao Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes, pela atenção e apoio durante o processo de definição e co-orientação.

Ao estudante de Iniciação Científica, Felipe (Batata), aos colegas de mestrado Jeferson, Darllen, Marla, Daniel, Adilson, Diêgo, Thiago, pelo apoio nas atividades de campo e nas análises químicas, as colegas doutorandas Analú, e Gisseli.

Ao Programa de Pós Graduação em Química da UESB, pela oportunidade de realização do mestrado.

Aos órgãos de fomento Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Ao LQA e LabCat, pela colaboração nos trabalhos experimentais.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema reacional para a formação do polímero com íons impressos de cádmio. 16

Figura 2. Esquema do sistema em linha para pré-concentração e determinação de cádmio por FAAS utilizando IIP-Cd. 17

Figura 3. Mapa com a localização da Baía do pontal, Ilhéus - Ba. 18

Figura 4. Espectros FT-IR do IIP-Cd (C/ metal), IIP - Cd (Lixiviado) e NIP. 21

Figura 5.Microscopia eletrônica por varredura (a) IIP-Cd e (b) NIP, com ampliação de 100 ×. 22

Figura 6. Analise termogravimétrica (TGA / DTGA) do (a) NIP, (b) IIP-Cd (c/metal), (c) IIP-Cd lixiviado e (d) TGA NIP,IIP –Cd (c/metal) e IIP – Cd (lixiviado). 23

Figura 7.Isoterma de adsorção dos íons Cd^{2+} utilizando o IIP e NIP. 24

Figura 8.Linearização das isotermas de adsorção de Cd^{2+} aplicadas aos modelos Langmuir e Freundlich (a), (b) IIP e (c), (d) NIP. 25

Figura 9. Superfícies de resposta para o planejamento Box-Behnken. 28

Figura 10.Valor predito x Valor observado para o modelo quadrático usando absorvância. 31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições experimentais iniciais utilizadas no sistema em linha para a pré-concentração de cádmio utilizando o IIP-Cd. 19

Tabela 2.Parâmetros de linearização das isotermas de adsorção segundo o modelo Langmuir e Freundlich para o IIP. 26

Tabela 3.Parâmetros de linearização das isotermas de adsorção segundo o modelo Langmuir e Freundlich para o NIP. 26

Tabela 4.Fatores e níveis experimentais estabelecidos para o planejamento Box-Behnken. 27

Tabela 5. Matriz Box-Behnken para três variáveis. 27

Tabela 6.Valores críticos obtidos para o planejamento Box-Behnken. 29

Tabela 7. Análise de variância para o modelo quadrático. 30

Tabela 8. Parâmetros analíticos do sistema de pré-concentração em linha utilizando o IIP-Cd. 31

Tabela 9.Resultados obtidos na determinação de cádmio em amostras de águas estuarinas. 32

RESUMO

O objetivo deste trabalho é preparar um polímero impresso com íons para a utilização na pré-concentração seletiva de íons de cádmio em amostras de águas da bacia do Pontal em Ilhéus – BA. A síntese do polímero se deu utilizando primeiramente o Cd^{2+} complexado com o reagente ligante (TAC). Posteriormente houve a reação de polimerização utilizando os monômeros Etilenoglicoldimetacrilato e ácido metacrílico juntamente com o iniciador radicalar azobisisobutironitrila (AIBN). Depois disso, os íons molde foram removidos utilizando ácido nítrico 2:1(v/v) por 24 horas. O IIP-Cd foi triturado e utilizado (0,1 g) como recheio em minicolunas, para a pré-concetração de íons cd^{2+} em águas estuarinas. Através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e da microscopia eletrônica de varredura foi realizada a caracterização química e morfológica do polímero. A estabilidade térmica foi avaliada pela análise termogravimétrica. As variáveis como: pH da solução de Cd (7,5), eluente (ácido nítrico 0,10 mol L^{-1}), vazão de solução de Cd (10,0 mL min^{-1}), foram analisados utilizando o espectrômetro de absorção atômica com chama (FFAS). Sob condições otimizadas, o procedimento apresentou um fator de enriquecimento de 44 e limites de detecção e de quantificação de 0,14 e 0.46 µg L^{-1}, respectivamente. A coluna é capaz a adsorver até 90,0 mg de Cd^{2+} por grama de polímero, a seletividade foi avaliada, ao passar pela coluna soluções preparadas a partir de padrões multielementares contendo Cd^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Cl^{-} e SO_4^{2-}, a uma concentração de até 2000 µg.L-1, com este experimento pode-se determinar que o Cd (II) é adsorvido seletivamente em presença desses íons.

Palavras-chave: polímeros com íons impressos; pré-concentração; cádmio; FAAS

ABSTRACT

The objective is to prepare polymers with printed ions for use in the removal and selective pre-concentration of cadmium ions from natural waters of the basin in the Pontal Ilhéus - BA. The synthesis of the polymer was made using first Cd^{2+} complexed with the binding reagent (TAC), then the polymerization reaction was using the ethyleneglycoldimethacrylate acid and methacrylic monomers together with the radical initiator azobisisobutyronitrile (AIBN). Thereafter, the molded ions were removed using nitric acid 2:1 (v / v) for 24 hours. IIP-Cd was used, and triturated (0,1 g) as a filling in minicolumns for cd pre concentration ions in natural waters. By infrared spectroscopy with Fourier transform and scanning electron microscopy chemical and morphological characterization of the polymer was carried out. The thermal stability was evaluated by thermogravimetric analysis and chemical effects flow variables such as pH of the solution Cd (7,5) eluant (0,10 mol L^{-1} nitric acid), discharge of Cd solution (10,0 mL min^{-1}). Under optimized conditions, the procedure showed an enrichment factor of 44 and limits of detection and quantification 0:46 and 0,14 µg L^{-1}, respectively. The column is able to adsorb to 90,0 mg of Cd (II) per gram of polymer and selectivity was evaluated by passing solutions through the column prepared from the standards Cd (II), Ni (II), Cu (II), Co (II), Pb (II), Cl^- and SO_4^{2-}, which indicated that the Cd (II) is selectively adsorbed in the presence of these ions.

SUMÁRIO

ABREVIATURAS E SIGLAS 5
AGRADECIMENTOS 6
LISTA DE FIGURAS 7
LISTA DE TABELAS 8
RESUMO 9
ABSTRACT 10
1.0 INTRODUÇÃO 12
2.0 EXPERIMENTAL 15
2.1 REAGENTES E SOLUÇÕES 15
2.2 INSTRUMENTAÇÃO 15
2.3 PREPARAÇÃO DOS POLÍMEROS COM ÍONS IMPRESSOS – IIP 16
2.4 SISTEMA DE PRÉ-CONCETRAÇÃO 17
2.5 PREPARO DAS AMOSTRAS 17
2.6 PROCEDIMENTO DE OTIMIZAÇÃO 18
2.6.1 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA 19
2.6.2 PLANEJAMENTO BOX-BEHNKEN 20
3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO 20
3.1 OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA EM FLUXO 20
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SORVENTE 21
3.2.1 INFRAVERMELHO 21
3.2.2 MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA (MEV) 22
3.2.3 TERMOGRAVIMETRIA 22
3.3 SELETIVIDADE DO IIP 23
3.4 AVALIAÇÃO DO PROCESSO ADSORTIVO 23
3.5 OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO 27
3.6 PARÂMETROS ANALÍTICOS 31
3.6.1 ANALISE DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS 31
4.0 CONCLUSÃO 33

1.0 INTRODUÇÃO

A determinação de metais tóxicos, como o cádmio, em águas naturais, mesmo em quantidades traço, é de fundamental importância, visto que os problemas de saúde causados pela intoxicação, nos seres humanos, por este metal é fonte rotineira de preocupação.

O cádmio (Cd) é um elemento não essencial ao organismo humano e considerado altamente tóxico. Um dos principais efeitos causados pelo contato com o metal no organismo humano, é a irritação no local onde ocorre a absorção. Nos casos onde aconteçam a ingestão via oral, os efeitos incluem náuseas, vomito, salivação excessiva, diarréia e dores abdominais. Quando o contato com o metal é crônico, ocorrem danos no sistema gastrointestinal, sistema respiratório e rins [1,2].

Geralmente, o baixo teor de cádmio e a complexidade da matriz das amostras dificultam a quantificação direta de cádmio em águas naturais por algumas técnicas analíticas, como a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Com isso, surge a necessidade de uma etapa prévia (pré-concentração) com a finalidade de atingir sensibilidade suficiente para a detecção [3].

Muitos procedimentos de separação e pré-concentração envolvendo métodos como extração líquido-líquido (LLE), extração em ponto nuvem (CPE),e extração em fase sólida (SPE), entre outras têm sido desenvolvidos, com o objetivo de melhorar o desempenho de diversos equipamentos de detecção [4–6]. A SPE tem se mostrado um método mais comumente empregado na área de química analítica, por possuir algumas vantagens como: baixo custo, menor consumo de reagentes, rapidez e simplicidade nas análises e possibilidade de automação do método junto à técnica de detecção [7–9].

Com isso, a síntese de novos materiais que utilizem o princípio de sorção do analito por meio de um extrator sólido, tem se expandido para diversos campos de estudo, e vem trazendo inovações em algumas áreas, inclusive na química analítica. O surgimento de tais materiais, contribuíram

para a melhoria de seletividade e sensibilidade aos métodos analíticos. Isso faz com que estes novos materiais apresentem inovações que ampliam a sua aplicabilidade [10].

O procedimento de separação e pré-concentração com a utilização de materiais poliméricos, cujo o princípio de atuação é similar à biomimetização de interações bioquímicas, tem atraído o interesse de diversos pesquisadores da área de química. Primeiramente, foram sintetizados materiais denominados polímeros com moléculas impressas (MIP), os quais possuíam como principal vantagem a alta seletividade e especificidade para com o analito de interesse, semelhante aos sistemas enzima-substrato e/ou antígeno-anticorpo [11].

O MIP tem se destacado como sorventes seletivos na extração de analitos em amostras complexas. Todas as sínteses são formadas a partir de uma molécula modelo, e guardam em sua estrutura, um sítio de ligação seletivo a essa molécula [12]. Estes materiais tem recebido grande atenção por causa das vantagens como: facilidade de síntese, estabilidade química, física e térmica do material por longos períodos de tempo, a capacidade de ser estocado sem perder sua especificidade e possibilidade de reutilização do polímero após sua limpeza [12,13].

Os primeiros trabalhos sobre os polímeros com íons impressos (IIP), foram feitos por Nishide [14]. Sua síntese é semelhante ao MIP, mudando apenas a molécula molde por um íon metálico. O IIP representa uma particularidade dos polímeros impressos com moléculas e possuem as mesmas virtudes dos MIP, incluindo a simplicidade e conveniência da síntese e formam uma nova classe de materiais que possuem alta seletividade e afinidade para o íon alvo [15].

A síntese de um IIP, consiste basicamente na preparação de um complexo ligante-metal e na copolimerização (ocorre quando há duas ou mais espécies de unidades monoméricas em uma mesma molécula) com um agente de reticulação (acontece quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molecular), a fim de criar cavidades tridimensionais dentro da rede do polímero. Toda a síntese é processada em três etapas: a) A

complexação do íon metálico com um ligante polimerizável; b) polimerização deste complexo e c) remoção do modelo depois da polimerização (lixiviação) [16]. Após esta etapa os sítios ativos são capazes de vincular o modelo com uma maior seletividade, influenciada pela seletividade do ligante, tamanho do íon metálico, número de coordenação do íon metálico e geometria [16].

Polímeros com íons impressos têm sido, então, utilizados como sorventes altamente seletivos em diversos métodos de separação e pré-concentração para a determinação de espécies metálicas por técnicas espectroanalíticas [10].

Com o acima exposto, neste trabalho é proposto a síntese e caracterização do IIP para a pré-concentração e determinação por FAAS de amostras de águas naturais da bacia do pontal em Ilhéus-BA.

2.0 EXPERIMENTAL

2.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico. Água deionizada foi utilizada em todo o trabalho. Tampão: acetato de sódio (Aldrich), (pH 3,0 - 5,0), borato de sódio (Aldrich), (pH 6,0 - 8,0) e amoniacal (Aldrich), (pH 8,5 - 10,0) foram utilizados para ajustar o pH das soluções quando necessário. Solução padrão de cádmio (II)(Fluka), (1000 mg L^{-1}) foi utilizada para as análises. As soluções de trabalho foram preparadas por diluições adequadas. As soluções de ácido clorídrico (Merck), nítrico (Merck) e sulfúrico (Merck) utilizados como eluentes foram preparados por diluição direta das soluções concentradas. O 2-(2-thiazolilazo)-p-cresol (Aldrich), etilenoglicol dimetacrilato (Aldrich), ácido metacrílico (Fluka), metanol (CRQ), e o 2,2-azobisisobutironitrila (Aldrich) foram utilizados para síntese do polímero.

2.2 INSTRUMENTAÇÃO

Um espectrômetro de absorção atômica com chama PERKIN ELMER, modelo Analyst 200, foi utilizado para as análises. Uma lâmpada de catodo oco de cádmio foi utilizada nas condições sugeridas pelo fabricante (Corrente 7,5 mA). Além disso, o comprimento de onda (228,8 nm), a largura de banda da fenda (1,0 mm) e altura do queimador (13,5 mm). A composição da chama foi acetileno (Taxa de fluxo: 2,01 L min^{-1}) e ar (taxa de fluxo: 13,51 L min^{-1}). A vazão de nebulização foi de 5,0 mL min^{-1}. Uma bomba peristáltica Milan PB-200 equipado com tubos de Tygon de vários diâmetros foi usada para propulsionar todas as soluções. A válvula manual Rheodyne 5041 de seis vias foi utilizada para selecionar etapas de pré-concentração/eluição. Foi utilizado medidor de pH (Digimed, DM 20), balança analítica SARTORIUS (modelo BL D105), agitador magnético com aquecimento (Fisatom, 752 A); pistilo e almofariz de porcelana, sistema para purificação de água (QUIMIS), micropipetas (Transferpette Digital - Brand, RB704174, RB704178; Sealpette, ER 33832; Kacil S); ponteiras (Brand, 18170, 18266, 702533), termômetro e estufa Eurobrás (Modelo 1.3). Além disso, vidraria convencional, mantida em solução de HNO_3 a 5% v/v durante 12h para descontaminação e enxaguadas com água deionizada foi utilizada.

Para caracterização do polímero foi utilizado o espectrômetro de Infravermelho, Spectrum Two Perkin Elmer, Microscópio eletrônico de varredura, Tescan VEJA 3LMV, Termogravimétrica Shimadzu TGA50.

2.3 PREPARAÇÃO DOS POLÍMEROS COM ÍONS IMPRESSOS – IIP

A polimerização do IIP-Cd foi feita na ausência de oxigênio, sob constante agitação, aquecimento (60ºC) e tempo de reação 4 horas. Toda a reação aconteceu em meio homogêneo e este método é conhecido como polimerização em "*bulk*" ou polimerização em massa, conforme mostrado na **Figura 1**.

Uma quantidade de 0,056 g de 2-(2-Thiazolilazo)-p-cresol (TAC) e 0,044 g cloreto de cádmio foi dissolvido em 50,0 mL de metanol e agitado durante 20 minutos, ao solubilizar completamente, 6,0 mL de etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA), reagente de ligação cruzada, que tem como função interligar as moléculas do monômero funcional, 6,0 mL de ácido metacrílico e 0,06 g de azobisisobutironitrilo (AIBN), foram adicionados em um balão de fundo redondo selado sob agitação constante e atmosfera de nitrogênio (N_2) por 3 horas. Um material rígido cor âmbar foi obtido ao final da polimerização. A resina resultante foi moída e peneirada e posteriormente foram tratadas com ácido nítrico (HNO_3) 2:1 (v/v) por 24 horas. A síntese do polímero não impresso NIP foi feita utilizando a mesma metodologia com exceção da utilização do cloreto de cádmio.

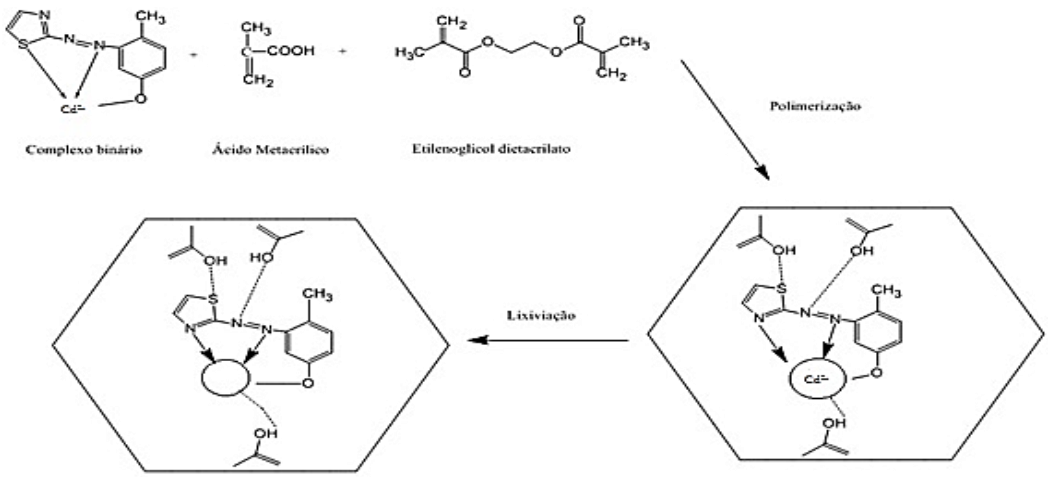


***Figura 1**. Esquema reacional para a formação do polímero com íons impressos de cádmio.*

2.4 SISTEMA DE PRÉ-CONCETRAÇÃO

O sistema de pré-concentracão em linha utilizado neste trabalho é ilustrado na **Figura 2** [17]. O sistema é constituído por uma bomba peristáltica (B), uma válvula (V) de 6 vias com duas posições (pré-concentração e eluição) e recipiente para descarte (D). Nas vias 1 e 4 da válvula está conectada a minicoluna (C) preenchida com o sorvente IIP-Cd. Na via 2, encontra-se um tubo capilar ligado à amostra (A). Na via 3, foi conectado um capilar para o descarte. Um tubo capilar submerso no eluente (E) está ligado à via 5. O espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) está conectado à via 6. A solução contendo Cd (II) foi introduzida no sistema com base em tempo. O procedimento é iniciado com a válvula na posição convencionada para pré-concentracão (Etapa 1). Com o auxílio de uma bomba peristáltica, uma quantidade de solução de Cd (II) ajustada a um pH adequado foi succionada através da minicoluna, por um período de tempo estabelecido (120s). Simultaneamente, a bomba peristáltica succiona o eluente para o FAAS. Decorrido o intervalo de pré-concentração adequado, a válvula foi deslocada para a posição de eluição (Etapa 2). O eluente atravessa a minicoluna que dessorve as espécies químicas as transportando diretamente para o nebulizador do FAAS, para quantificação [18].

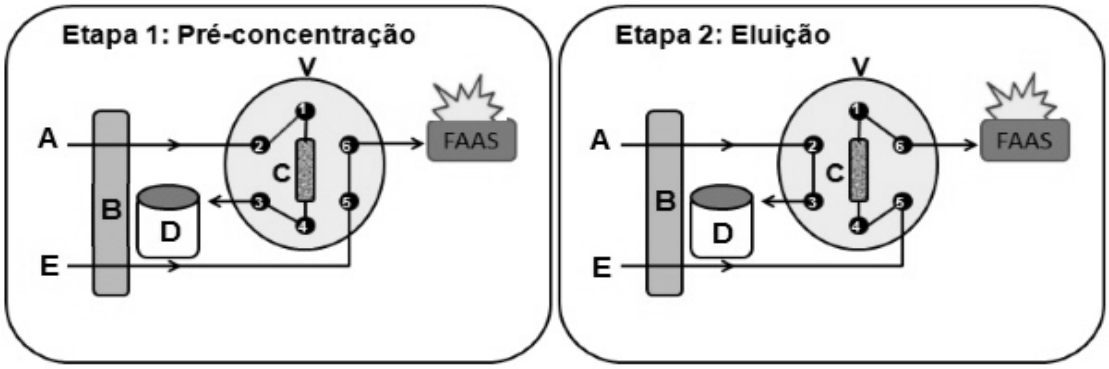


***Figura 2**. Esquema do sistema em linha para pré-concentração e determinação de cádmio por FAAS utilizando IIP-Cd.*

2.5 PREPARO DAS AMOSTRAS

Foram utilizadas amostras de águas da Bacia do Pontal em Ilhéus – BA nos pontos P6 e P7, como pode ser vista na **Figura 3**. As amostras foram

coletadas em frascos de polietileno. Após a coletas as amostras foram filtradas a vácuo em membrana de acetato de celulose com diâmetro de 47,0 mm e porosidade de 0,45 µm, acidificadas e conservada em geladeira até o momento das análises.

***Figura 3**. Mapa com a localização da Baía do Pontal, Ilhéus - Ba.*

Após o procedimento de coleta das amostras, foram feitas as analises das mesmas. As amostras preparadas por este procedimento foram analisadas imediatamente

2.6 PROCEDIMENTO DE OTIMIZAÇÃO

Durante o procedimento de otimização o sistema de pré-concetração em linha foi operado no modo de amostragem baseado no tempo (segundos) usando-se 120s da solução de cádmio 10,0 µg L^{-1}. Como resposta analítica, utilizou-se o parâmetro da absorvância. Os dados experimentais foram processados no programa STATISTICA 7 tendo um nível de confiança fixo a 95%.

Um planejamento experimental Box – Behnken, envolvendo 15 experimentos, foi utilizado para a otimização das variáveis (pH, vazão de amostragem e concentração do eluente). Nesse experimento o sistema em linha descrito na **Figura 2** foi usado para a pré-concentração de cádmio. As condições experimentais utilizadas nos experimentos posteriores para cada variável são apresentadas na **Tabela 1**.

Tabela 1. Condições experimentais utilizadas no sistema em linha para a pré-concentração de cádmio utilizando o IIP-Cd.

Parâmetros	Valores
Eluente	Ácido nítrico 0,4 mol L^{-1}
pH da amostra	7,5
Concentração do tampão	0,1mol L^{-1}
Massa do sorvente	0,1 g
Tempo de pré-concentração	120 s
Vazão da solução da amostra	10 mL min^{-1}
Vazão da solução do eluente	7,0 mL min^{-1}

O método desenvolvido foi avaliado através da obtenção de suas características analíticas, conforme parâmetros recomendados na literatura e análise das amostras por adição recuperação.

A etapa de otimização foi realizada utilizando planejamento Box–Behnken (BBD)[23]. Todos os experimentos foram realizados em triplicata, utilizando solução de cádmio 10,0 μgL^{-1}. Três variáveis (pH, concentração do eluente e vazão da amostra) foram otimizadas. Um aspecto importante do procedimento de otimização é a escolha da resposta analítica mais apropriada. Portanto, neste caso, o planejamento experimental foi avaliado usando o sinal analítico (absorvância). Os dados experimentais foram processados utilizando o programa de computador Statistica 7.0 [24].

2.6.1 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

Existem várias maneiras de se otimizar um sistema analítico. O método univariada, é feito otimizando um fator por vez, onde uma variável é fixa em um determinado valor e varia-se outros fatores envolvidos na análise. Este método favorece a fácil interpretação dos dados pelo analista. Contudo possui desvantagens importantes como maior tempo de estudo e maior gasto com reagentes. Outra maneira de se otimizar um método é através da otimização multivariada, onde todos os fatores são analisados simultaneamente, e os valores ideais são encontrados através de recursos matemáticos e estatísticos. Ao possuir vantagens como, o reconhecimento da existência de interações

entre os fatores estudados, ser efetivamente mais econômico, pois necessita de um menor número de experimentos (comparado à análise univariada) [23,25].

2.6.2 PLANEJAMENTO BOX-BEHNKEN

Este desenho foi estabelecido por Box e Behnken, em 1960. O planejamento Box-Behnken é uma das mais conhecidas em metodologia de superfícies de resposta (consiste em um grupo de técnicas matemático-estatísticas utilizadas para análise e modelagem de problemas, onde uma resposta particular é função de diversas variáveis e o principal objetivo é otimizar esta resposta [26–28] e são obtidos pela subtração de pontos de um planejamento fatorial de três níveis (valores das variáveis) original.

As principais características do planejamento Box-Behnken estão relacionadas abaixo [25,28]:

- É aplicado quando o número de fatores (variáveis) é igual ou superior a três;
- O número de experimentos (N) necessários à aplicação do planejamento é dada por $N = 2k(k–1) + C$, onde k é o número de variáveis e C é o número de replicatas do ponto central;
- Os intervalos entre os níveis dos fatores estudados são uniformes;
- Todos os fatores são estudados em três níveis (-1,0,+1).

3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA EM FLUXO

O procedimento geral de pré-concentração descrito na seção 2.4 foi aplicado à extração de cádmio pelo sorvente sintetizado já descrito anteriormente na seção 2.3. As condições experimentais iniciais foram escolhidas de acordo com experimentos prévios. Estas condições são apresentadas na **Tabela 1**. Para estes estudos, foram empregadas soluções de cádmio (10,0 µg L^{-1}).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SORVENTE

3.2.1 INFRAVERMELHO

A caracterização do polímero foi feita por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

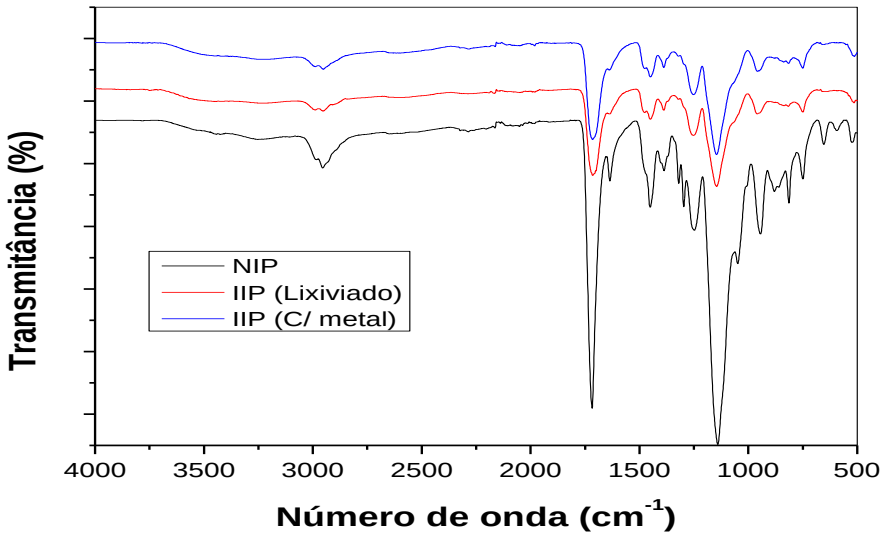


***Figura 4**. Espectros FT-IR do IIP-Cd (C/ metal), IIP - Cd (Lixiviado) e NIP.*

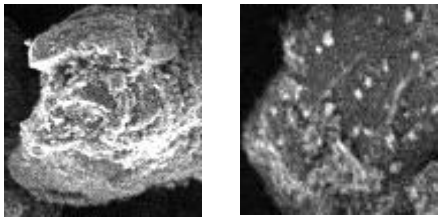
Os espectros no infravermelho da **Figura 4** apresentam bandas características em 3000 cm^{-1}, indicando estiramento OH do grupo COOH dímero, 1715 cm^{-1}, estiramento CO do grupo éster (a presença de ligação dupla entre os carbonos α e β de uma carbonila de éster resulta no enfraquecimento da ligação C=O, devido a estrutura de ressonância e com isso observa-se uma diminuição no número de onda na absorção da ligação C=O) e 1635 cm^{-1}, estiramento C=C (grupos vinila). As de bandas em 1140cm^{-1} de deformação angular O-C, mostram um pequeno deslocamento de frequência na casa de 5 cm^{-1}, esta variação é uma atribuição direta para a coordenação do O (oxigênio), formando assim um anel de seis membros estável com o íon metálico [19,20].

Ao se comparar os espectros da **Figura 4** pode-se observar que não são observadas diferenças no que diz respeito à composição química dos polímeros IIP-Cd(II) e NIP. Isto é explicado pelo fato de que ambos materiais foram sintetizados da mesma forma, exceto pela adição do íon molde ao polímero. Esta semelhança nos espectros indica que a lavagem do IIP-Cd(II) foi

eficiente para a remoção do íon Cd (II) e de que não houve incorporação definitiva do mesmo à estrutura polimérica.

3.2.2 MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA (MEV)

Os resultados da microscopia de varredura eletrônica de imagens (MEV) são apresentados na Figura 5. A MEV caracteriza as morfologias das superfícies de ambos os polímeros impressos e não impressos (IIP e NIP). Devido à natureza de polimerização em massa, partículas de ambos os polímeros exibem geralmente uma aparência não esférica e maior tamanho das partículas [21]. As características de textura foram examinadas com ampliação de 100×, revelando um padrão semelhante nas superfícies impressas. A qualidade porosa do IIP-Cd (a) evidencia a formação de cavidades impressas, enquanto que a superfície lisa do NIP (b) mostra a falta de estrutura porosa, que essencialmente ativa absorção dos analitos [15,24, 23].



(a) (b)

Figura 5*.Microscopia eletrônica por varredura (a) IIP-Cd e (b) NIP, com ampliação de 100 ×.*

3.2.3 TERMOGRAVIMETRIA

O efeito da polimerização sobre a estabilidade térmica também foi investigado por análise termogravimétrica do polímero IIP-Cd e NIP. No processo de medição, as amostras foram aquecidas de 25-600 °C, com uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} em atmosfera inerte (N_2). Os resultados mostraram que o polímero impresso perde cerca de 80% da massa a partir de 400ºC. Assim confirmado com as derivações, onde mostram as transformações dos polímeros, com suas perdas **Figura 6**.

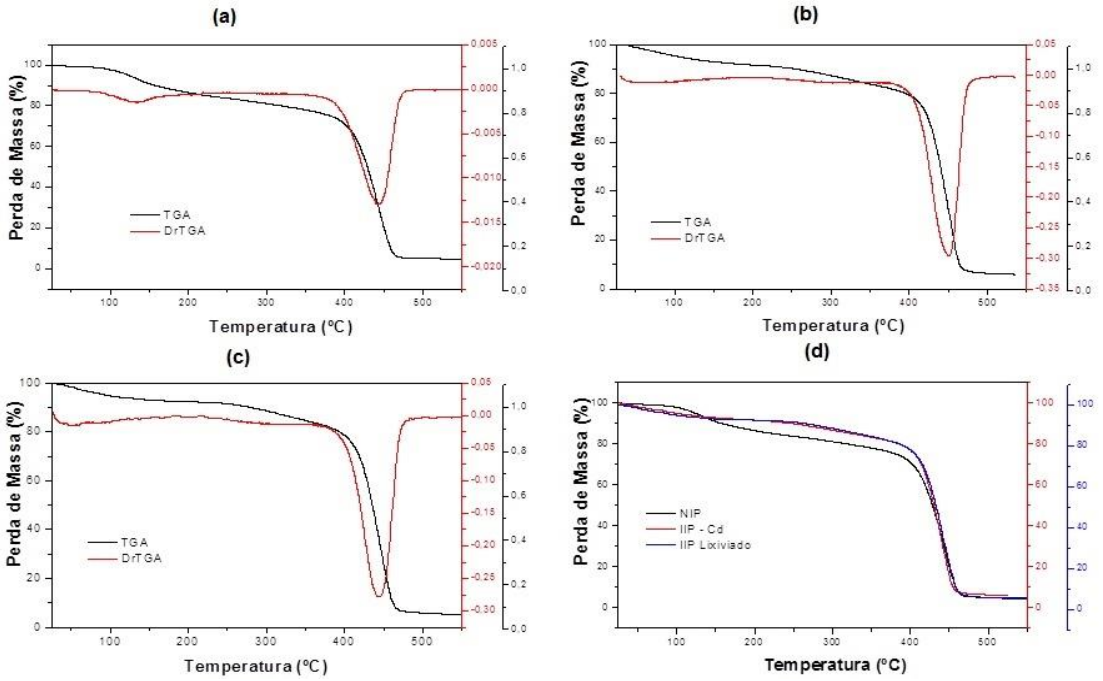


Figura 6. Analise termogravimétrica (TGA / DTGA) do (a) NIP, (b) IIP-Cd (c/metal), (c) IIP-Cd lixiviado e (d) TGA NIP,IIP –Cd (c/metal) e IIP – Cd (lixiviado).

Este material é, desta forma, estável até a temperatura de 400°C, concluindo-se que há pouco risco de degradação do polímero em temperatura ambiente, no qual as análises são feitas costumeiramente.

3.3 SELETIVIDADE DO IIP

A fim de determinar a seletividade do polímero, as soluções que contêm cádmio e outros íons foram preparadas e analisadas através do procedimento proposto. Estudos feitos utilizando 10,0 $\mu g\ L^{-1}$ de cádmio(II) e os íons, Ni(II), Cu(II), Co(II), Pb(II) e ânions Cl^- e SO_4^{2-}, nas concentrações de 2000 $\mu g\ L^{-1}$, não mostram qualquer interferência na determinação de cádmio por F AAS após o procedimento de pré-concentração em linha desenvolvido neste trabalho.

Estes dados não são os limites, outras concentrações maiores poderiam ser testadas. A interferência foi definida como a perda ou ganho do sinal analítico em ± 5%.

3.4 AVALIAÇÃO DO PROCESSO ADSORTIVO

A adsorção pode ser classificada como: a adsorção química e a adsorção física [30].

- Adsorção física - as interações entre a espécie química e a superfície são da ordem de grandeza das interações de van der Waals. Não há alteração química das moléculas ou íons adsorvidos.
- Adsorção química – envolve a formação de ligações químicas, a molécula ou íon é “capturada” pela superfície, ou uma região chamada sítio ativo.

A capacidade adsortiva, do polímero impresso (IIP) e não impresso (NIP), foi estimada através da construção das isotermas de adsorção. Este procedimento permitiu verificar graficamente a quantidade máxima (mg) do adsorvato que pode ser adsorvida numa dada massa (g) do adsorvente.

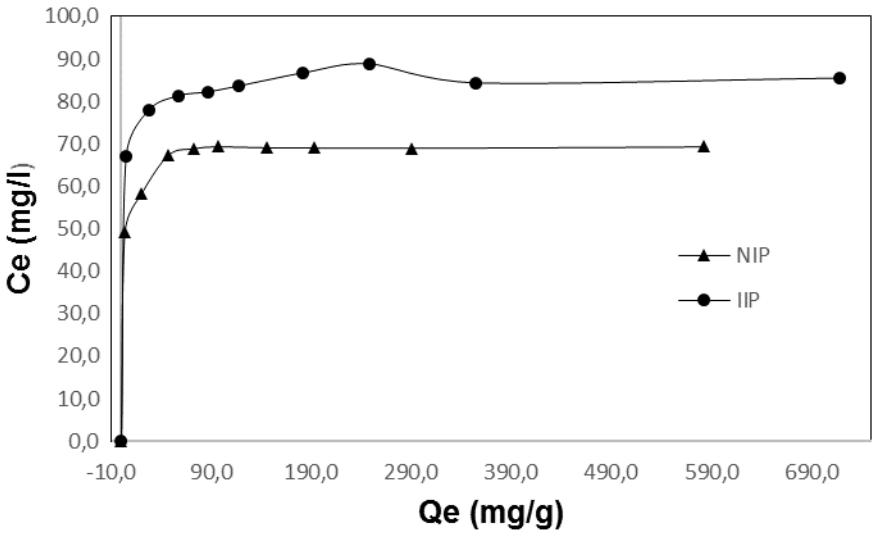


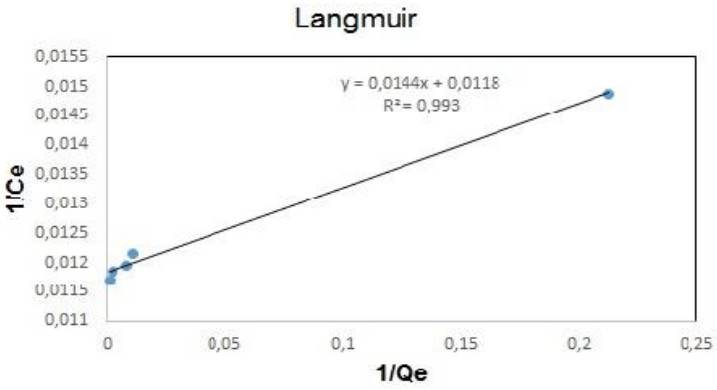
Figura 7.Isoterma de adsorção dos íons Cd2+ utilizando o IIP e NIP.

De acordo com o gráfico da **Figua 7**, a isoterma de adsorção de íons Cd^{2+} pelo IIP e NIP pode ser identificada como uma isoterma do tipo L. A forma L possui inclinação não linear e côncava em relação à abcissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta [31].

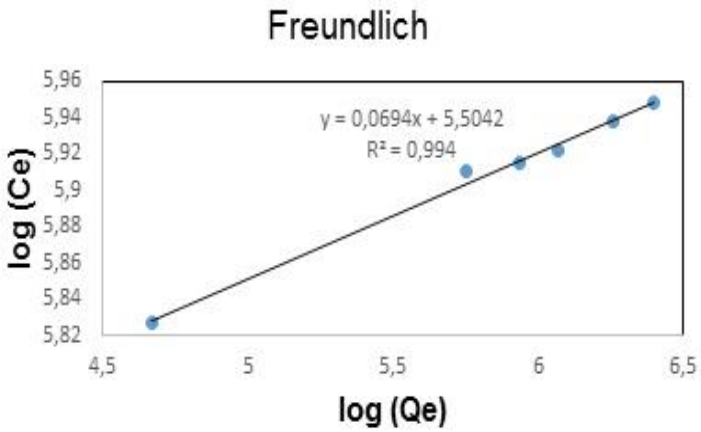
A **Figura 8** apresentam isotermas linearizadas segundo o modelo de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

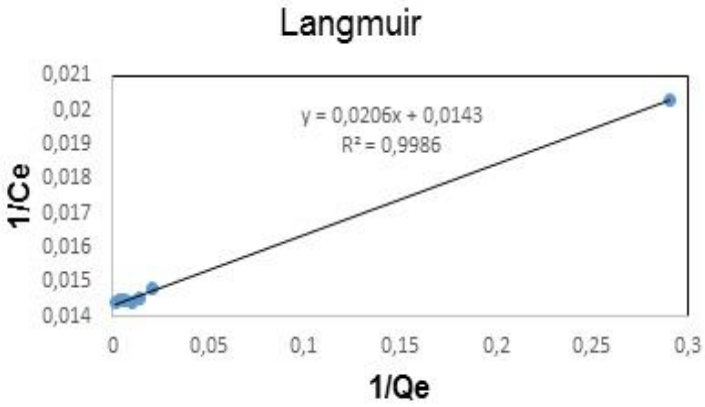
Figura 8.Linearização das isotermas de adsorção de Cd^{2+} aplicadas aos modelos Langmuir e Freundlich (a), (b) IIP e (c), (d) NIP.

(a)

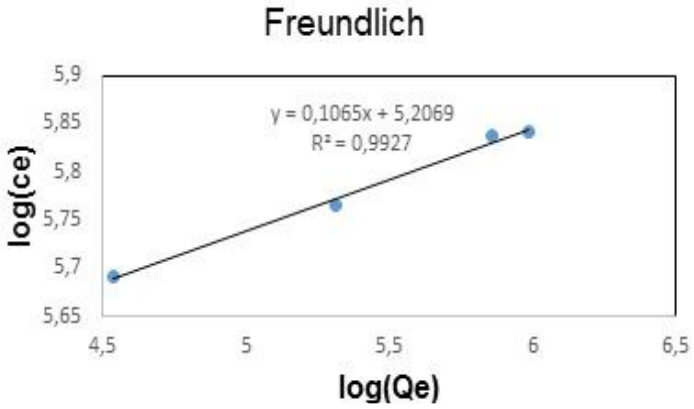


(b)





(c)



(d)

Pode-se observar que, no estudo das isotermas de adsorção, os dados experimentais, proporcionaram bons ajustes para os dois modelos de isotermas, apesar do fato de que o coeficiente de correlação para o modelo Langmuir foi ligeiramente superior que o modelo Freundlich. É razoável supor que o comportamento de adsorção do Cd^{2+} no IIP acontece nas camadas superficiais (monocamadas) e nas camadas intermediarias (mesoporos), onde a adsorção máxima indica a saturação das mesmas.

A **Tabela 2** apresenta as constantes encontradas após a linearização das isotermas de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich.

Tabela 2.Parâmetros de linearização das isotermas de adsorção segundo o modelo Langmuir e Freundlich para o IIP.

Analito	**Parâmetros Langmuir**			**Parâmetros Freundlich**	
Cd^{2+}	$Q_{Máx}$ (mg/g)	b	R_L	Kf	n
	84,75	0,82	0,014	$3{,}19 \times 10^5$	14,40

Tabela 3.Parâmetros de linearização das isotermas de adsorção segundo o modelo Langmuir e Freundlich para o NIP.

Analito	**Parâmetros Langmuir**			**Parâmetros Freundlich**	
Cd^{2+}	$Q_{Máx}$ (mg/g)	b	R_L	Kf	n
	69,9	0,69	0,020	$1{,}61 \times 10^5$	9,40

As constantes da isoterma de Langmuir ($Q_{Máx}$ e b) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e energia de adsorção, respectivamente. Assim, para a adsorção do Cd^{2+} foi encontrada uma capacidade máxima de adsorção igual a 84,75 e 69,9 mg/g, para o IIP e NIP respectivamente, juntamente com o R_L indicam adsorção favorável, para o modelo de Langmuir.

Para as variáveis das isotermas de Freundlich K_f = constante de Freundlich, n = fator de linearidade da isoterma, temos que o valor de n apresentam a mesma função do parâmetro R_L na isoterma de Langmuir. Valores de n > 10 representam adsorção desfavorável. Visto isso, o modelo de Freundlich não se aplica para o modelo de adsorção de Cd^{2+} no polímero impresso.

As variáveis e níveis estudados são apresentados na **Tabela 4**. Na **Tabela 5** são apresentados todos os ensaios realizados, com os experimentos realizados de forma aleatória.

Tabela 4.Fatores e níveis experimentais estabelecidos para o planejamento Box-Behnken.

Fatores	(-1)	Ponto central (0)	(+1)
pH	5,0	7,0	9,0
•V.Am (mL.min^{-1})	2,0	7,0	12,0
♦C.E. (mol.L^{-1})	0,1	0,3	0,5

●Vazão da amostra / ♦ Concentração do eluente.

***Tabela 5**. Matriz Box-Behnken para três variáveis.*

Ensaios	pH	V.Am (mL.min^{-1})	C.E. (mol.L^{-1})
1	5,0 (-)	2,0 (-)	0,3 (0)
2	9,0 (+)	2,0 (-)	0,3 (0)
3	5,0 (-)	12,0 (+)	0,3 (0)
4	9,0 (+)	12,0 (+)	0,3 (0)
5	5,0 (-)	7,0 (0)	0,1 (-)
6	9,0 (+)	7,0 (0)	0,1 (-)
7	5,0 (-)	7,0 (0)	0,5 (+)
8	9,0 (+)	7,0 (0)	0,5 (+)
9	7,0 (0)	2,0 (-)	0,1 (-)
10	7,0 (0)	12,0 (+)	0,1 (-)
11	7,0 (0)	2,0 (-)	0,5 (+)
12	7,0 (0)	12,0 (+)	0,5 (+)
13 (PC)	7,0 (0)	7,0 (0)	0,3 (0)
14 (PC)	7,0 (0)	7,0 (0)	0,3 (0)
15 (PC)	7,0 (0)	7,0 (0)	0,3 (0)

PC - Ponto central

3.5 OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

Os dados foram tratados no programa Statística 7.0 e geraram as superfícies de resposta, apresentadas na **Figura 9**. Foram avaliadas as superfícies utilizando absorvância como resposta.

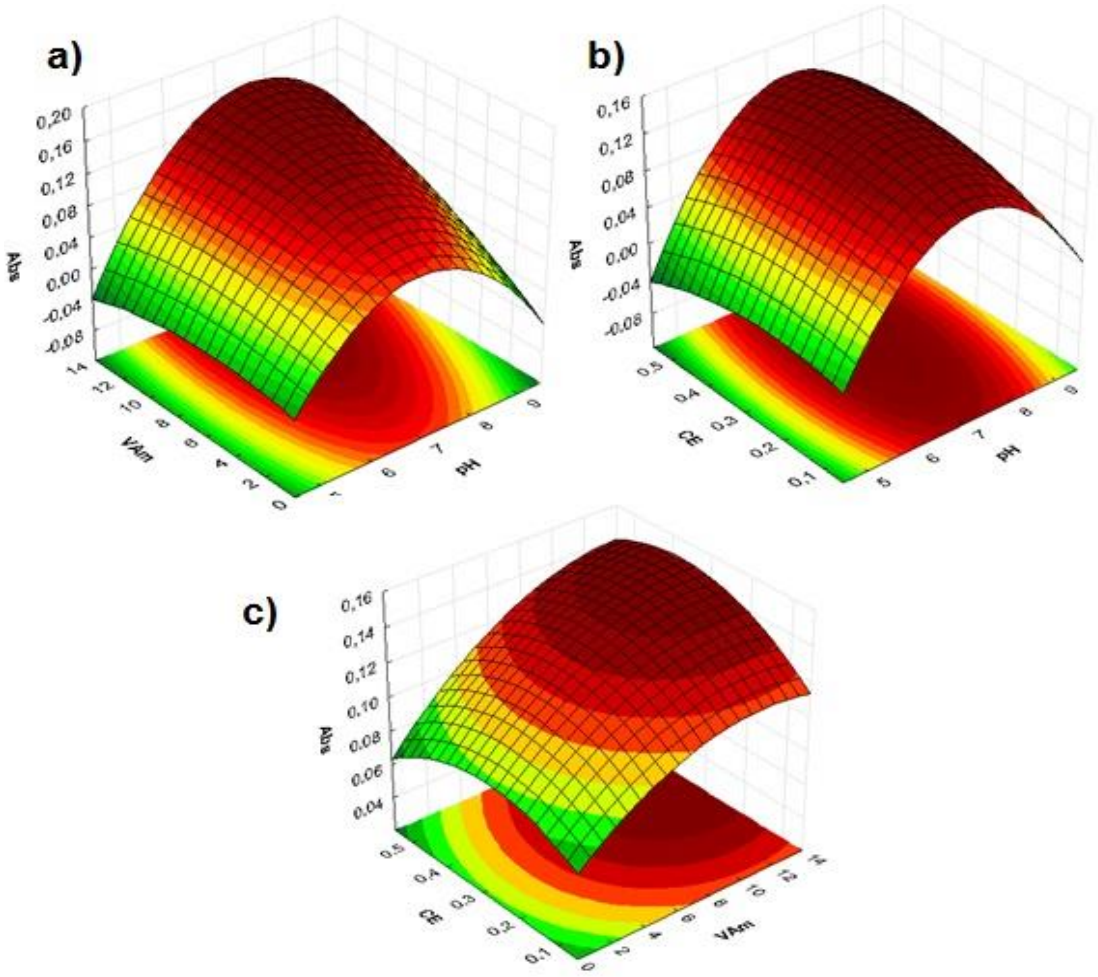


Figura 9. Superfícies de resposta para o planejamento Box-Behnken.

Todos os pontos máximos são representados pela região de cor vermelha intensa nas superfícies.

Analisando visualmente as superfícies da **Figura 9** (a) foi possível perceber que existe uma região de máximo a pH na faixa de 7,0 – 7,5. Em meio ácido praticamente não é observada a extração, pois possivelmente ocorre a competição com H_3O^+ pelos sítios ativos do polímero. Consequentemente, os analitos praticamente não são sorvidos nestas condições. A diminuição no sinal do cádmio a partir da faixa de pH 8,0 e 9,0 pode ser explicada pela formação do respectivo hidróxido, diminuindo a formação do complexo [Cd(II)-TAC]. Desta forma para os posteriores experimentos, foram utilizados valores de pH de 7,5 para a extração de Cd (II) [3].

Observa-se na **Figura 9** (b) que concentrações do ácido até 0,40 mol L^{-1} resulta no máximo sinal de absorvância. Abaixo desta concentração, verifica-se uma diminuição na extração de ambas as espécies químicas, conforme diminui a concentração do eluente. Nestas condições, a quantidade de ácido não é suficiente para baixar o pH do meio, extraindo uma menor quantidade do analito. Nos estudos posteriores foram usadas as concentrações 0,40 mol L^{-1}de ácido nítrico, na eluição das espécies sorvidas no IIP-Cd.

A vazão de amostragem foi estudada, e os resultados são apresentados na **Figura 9** (c). O ponto máximo foi obtido com o valor de 12,0 mL min^{-1}, porem para estudos posteriores foi utilizado vazões menores, por volta de 10 mL min^{-1}, devido a problemas de estabilização do sistema (rompimento dos tubos utilizados para carrear as soluções) de pré-concentração em linha. Vazões maiores ou menores do que o ponto ótimo acarreta na diminuição do sinal analítico. Se a vazão de passagem da solução do metal for elevada, existe a possibilidade de que os íons metálicos passem pela minicoluna a uma velocidade tão alta que uma parte do analito passe sem ser extraído. Já, quando a solução que passa pela minicoluna a uma vazão muito baixa pode levar a um processo físico de lixiviação das espécies complexadas pela própria amostra e aumentar significativamente o tempo de análise.[29].

Todas estas observações foram confirmadas quando se obtiveram os valores críticos, que representam pontos ótimos, gerados pelo programa, apresentados na **Tabela 6**.

Como existem três variáveis e uma das dimensões foi reservada para a resposta, pode-se visualizar apenas a relação de dois fatores. As três superfícies mostradas foram obtidas mantendo-se uma das variáveis fixa em seu nível central. Vale a pena salientar que a verdadeira superfície de resposta é uma composição dessas três superfícies [25].

Tabela 6.Valores críticos obtidos para o planejamento Box-Behnken.

Fator	(-)	(+)	Valor crítico
pH	5,0	9,0	7,90309
V.am	2,0	12,0	16,06299
C.E.	0,10	0,50	0,43180

A avaliação do modelo foi feita pela ANOVA, apresentada na **Tabela 7**, na qual a falta de ajuste não é significativa, com valor de p (0,2158) superior a 0,05 e o valor de r^2 (0,9570) mostrando assim que os dados são confiáveis. Assim o modelo quadrático está bem ajustado aos dados obtidos pela aplicação do planejamento Box-Behnken. Os termos significativos são apresentados em vermelho.

Tabela 7. Análise de variância para o modelo quadrático.

	SQ	gl	MQ	F	Valor p
(1) pH +L	0,003916	1	0,003916	36,2604	0,026487
pH + Q	0,021608	1	0,021608	200,0769	0,004961
(2) V.am. + L	0,003655	1	0,003655	33,8437	0,028299
V.am. + Q	0,000333	1	0,000333	3,0855	0,221076
(3) C.E.	0,000128	1	0,000128	1,1852	0,390006
C.E. + Q	0,000648	1	0,000648	6,0021	0,133936
1 x 2	0,001936	1	0,001936	17,9259	0,051513
1 x 3	0,000462	1	0,000462	4,2801	0,174450
2 x 3	0,000090	1	0,000090	0,8356	0,457143
Falta de ajuste	0,001228	3	0,000409	3,7894	0,215800
Erro puro	0,000216	2	0,000108		
SQ Total	0,033477	14			

SQ = Soma quadrática, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade.

A avaliação do modelo também foi feita pela análise do gráfico de valores preditos *versus* valores observados, apresentado na **Figura 10**. A boa correlação entre eles confirma mais uma vez que o modelo quadrático está bem ajustado aos dados experimentais obtidos no planejamento.

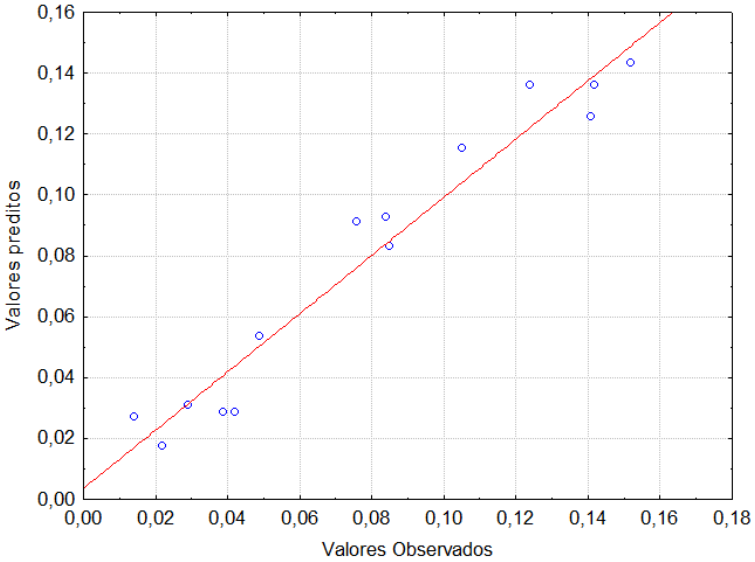


Figura 10.Valor predito x Valor observado para o modelo quadrático usando absorvância.

3.6 PARÂMETROS ANALÍTICOS

A **Tabela 8** mostra o resumo dos parâmetros analíticos do método, obtidos com a pré-concentração em linha do cádmio o IIP-Cd como sorvente.

Tabela 8. Parâmetros analíticos do sistema de pré-concentração em linha utilizando o IIP-Cd.

Parâmetro	Resultados
Fator de enriquecimento	44
Frequência de amostragem, h^{-1}	25
Índice de consumo, mL	0,23
Eficiência da concentração, min^{-1}	18,3
Limite de detecção, $\mu g\ L^{-1}$	0,14
Limite de quantificação, $\mu g\ L^{-1}$	0,46
Precisão, % (10 - 50 $\mu g\ L^{-1}$)	4,31 – 4,40
Coeficiente angular	0,0178
Coeficiente de correlação linear	R^2 = 0,9942

3.6.1 ANALISE DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS

O sistema de análise proposto foi utilizado para a determinação de cádmio em amostras de águas naturais da Bacia do Pontal em Ilhéus - BA. Os resultados são apresentados na **Tabela 9**.

***Tabela 9**.Resultados obtidos na determinação de cádmio em amostras de águas estuarinas.*

Amostra	Concentração de cádmio ($\mu g\ L^{-1}$)		R (%)
	Adicionada	Encontrada	
	0,0	0,65± 0,08	
6P1F	10,0	10,6 ± 0,28	99
	20,0	20,6± 0,21	100
	0,0	0,60± 0,16	
6P2F	10,0	10,6 ± 0,24	100
	20,0	21,4± 0,76	104
	0,0	<LQ	
6P3F	10,0	10,7 ± 0,08	103
	20,0	21,4± 0,24	105
	0,0	<LQ	
6P4F	10,0	9,7 ± 0,57	95
	20,0	19,1± 0,29	95
	0,0	<LQ	
6P5F	10,0	9,5 ± 0,32	93
	20,0	19,7± 0,36	98
	0,0	0,69± 0,08	
6P6F	10,0	11,1 ± 0,36	104
	20,0	20,9± 0,14	101
	0,0	0,86± 0,08	
6P7F	10,0	10,8 ± 0,29	99
	20,0	20,9± 0,08	100
	0,0	0,65± 0,08	
7P1F	10,0	10,6± 0,7	100
	20,0	21,5± 0,7	104
	0,0	<LQ	
7P2F	10,0	10,3± 0,7	102
	20,0	21,8± 0,6	109
	0,0	<LQ	
7P3F	10,0	10,6± 0,1	103
	20,0	22,0± 0,4	108

	0,0	<LQ	
7P4F	10,0	10,9 ± 0,6	105
	20,0	21,6 ± 0,4	106
	0,0	0,75± 0,08	
7P5F	10,0	10,9± 0,8	101
	20,0	21,4 ± 0,9	103
	0,0	1,25± 0,08	
7P6F	10,0	10,5± 0,6	93
	20,0	21,5± 0,6	101
	0,0	1,25± 0,08	
7P7F	10,0	11,4± 0,6	101
	20,0	21,6± 0,1	102

O resultado do teste de adição e recuperação realizados com adições padrão nas amostras de águas naturais da Baía do Pontal foram quantitativos (93-109%), mostrando que o procedimento não foi afetado por interferências da matriz e pode ser aplicado satisfatoriamente para a determinação de cádmio em amostras de águas naturais.

Segundo a RESOLUÇÃO Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) o limite máximo tolerável de cádmio em amostras de água salinas classe 2 é de 40 $\mu g\ L^{-1}$. Nenhuma das amostras analisadas nos pontos P6 e P7 de duas campanhas (**Figura 3**), superaram esse limite.

4.0 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos pode-se afirmar que foi possível a síntese do polímero com íon impresso de cádmio com o reagente orgânico TAC. Os dados experimentais obtidos durante a caracterização da resina sintetizada, confirmaram a presença do reagente TAC na estrutura do polímero e das características intrínsecas de um extrator sólido. O material sintetizado mostrou uma alta capacidade pré-concentração dos íons Cd^{2+}.

Após validação do método, para o sistema de pré-concentração proposto, pode-se afirmar com segurança a viabilidade do método para a quantificação de Cd em amostras reais.

Os procedimentos de pré-concentração proposto apresentaram parâmetros analíticos (limite de detecção, limite de quantificação, fator de enriquecimento, frequência analítica) adequados para a determinação de Cd(II) em amostras de águas de água estuarina e não apresentaram contaminação, segundo a resolução nº 357, de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

6.0 REFERÊNCIAS

[1] J, C. B.; BAIRD, C. e ANGELES, M. **Química Ambiental**. 2° Edição ed. Ed. Bookman, Porto Alegre, 2006.

[2] Satarug S, Moore MR. Adverse Health Effects of Chronic Exposure to Low-Level Cadmium in Foodstuffs and Cigarette Smoke. *Environmental Health Perspectives*. (2004);112(10):1099-1103.

[3] SANTANA, D. de A. **Aplicação de espumas de poliuretano graftizadas e funcionalizadas com ácido cromotrópico na pré-concentração de cádmio, cobalto, chumbo e níquel** - Dissertação de mestrado, Química Analítica, UESB, Jequié - BA, 2010.

[4] CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 58, p. 1177–1233, 2003.

[5] DAKOVA, I., KARADJOVA, I., GEORGIEVA, V., GEORGIEV, G., Synthesis and application of vinylpyridine containing ion-imprinted copolymer gel microbeads for Cu(II) solid-phase extraction. **Journal of separation science**, v. 35, n. 20, p. 2805–2812, 2012

[6] LEMOS, V.A., Santos, M.S., Santos, E.S., Santos, M.J.S, dos Santos, W.N.L., Souza, A.S., de Jesus, D.S., das Virgens, C.F., Carvalho, M.S., Oleszczuk, N., Vale, M.G.R., Welz, B., Ferreira, S.L.C., Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration — A review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 1, p. 4–12, 2007

[7] PYRZYÑSKA, K., TROJANOWICZ, M. Functionalized Cellulose Sorbents for Preconcentration of Trace Metals in Environmental Analysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 4, p. 313–321,1999.

[8] WITZENBACHER, M. Pesticide monitoring of drinking water with the help of solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. **Journal of chromatography. A**, v. 737, p. 67–74, 1996.

[9] ÁVILA, T. C. De; GAVA, M. e ALBERTO, L. Emprego de sílica gel organicamente modificada e impressa ionicamente para a pré-concentração seletiva on-line de íons cobre. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 301–308, 2010.

[10] MARESTONI, L. D, SARTORI, L.R., SOTOMAYOR, M.D.P., GAVA, M., TARLEY, C.R.T. Polímeros impressos com íons: fundamentos, estratégias de preparo e aplicação em química analítica. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1194–1207, 2013.

[11] TARLEY, C.R.T, SOTOMAYOR, M.D.P, KUBOTA, L,T, Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 2: aplicações de mip (“molecularly

imprinted polymers”) no desenvolvimento de sensores químicos. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1087–1101, 2005.

[12] WHITCOMBE, M. J., VULFSON, E. N. Imprinted Polymers. **Advanced Materials**, v. 13, n. 7, p. 467–478, 2001.

[13] RAO, T. P.; KALA, R., DANIEL, S. Metal ion-imprinted polymers novel materials for selective recognition of inorganics. **Analytica chimica acta**, v. 578, n. 2, p. 105–16, 2006.

[14] NISHIDE H., DEGUCHI J., T. E., Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly(vinylpyridine) resin prepared with a metal ion as a template. **CHEMISTRY LETTERS**, p. 169–174, 1976.

[15] ERSÖZ, A.; SAY, R. e DENIZLI, A. Ni(II) ion-imprinted solid-phase extraction and preconcentration in aqueous solutions by packed-bed columns. **Analytica Chimica Acta**, v. 502, n. 1, p. 91–97, 2004.

[16] MARESTONI, L. D, SARTORI, L.R., SOTOMAYOR, M.D.P., GAVA, M., TARLEY, C.R.T. Polímeros impressos com íons: fundamentos, estratégias de preparo e aplicação em química analítica. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1194–1207, 2013.

[17] BARRETO J.A.. Um novo sistema de pré-concentração em linha para a determinação de cádmio e cobalto **- Monografia** - Química Analítica - UESB -. 2013.

[18] LEMOS, V. A., FERREIRA, S. L. C. On-line preconcentration system for lead determination in seafood samples by flame atomic absorption spectrometry using polyurethane foam loaded with 2- (2-benzothiazolylazo) -2- p -cresol. **Analytica chimica acta**, v. 441, p. 281–289, 2001.

[19] SINGH, D. K., MISHRA, S. Synthesis and characterization of Hg(II)-ion-imprinted polymer: Kinetic and isotherm studies. **Desalination**, v. 257, n. 1-3, p. 177–183, 2010.

[20] DAKOVA, I, KARADJOVA, I., GEORGIEVA, V., GEORGIEV, G. Ion-imprinted polymethacrylic microbeads as new sorbent for preconcentration and speciation of mercury. **Talanta**, v. 78, n. 2, p. 523–529, 2009.

[21] MAFU, L. D.; MSAGATI, T. A. M. e MAMBA, B. B. Ion-imprinted polymers for environmental monitoring of inorganic pollutants : synthesis , characterization , and applications. **Environ Sci Pollut Res**, p. 790–802, 2013.

[22] TSOI, Y.; HO, Y., LEUNG, K. S. Selective recognition of arsenic by tailoring ion-imprinted polymer for ICP-MS quantification. **Talanta**, v. 89, p. 162–168, 2012.

[23] FERREIRA, S. L. C., BRUNS, R E, FERREIRA, H.S., MATOS, G. D., DAVID, J. M., BRANDÃO, G. C., DA SILVA, E. G. P., PORTUGAL, L. A., DOS

REIS, P. S.,SOUZA, A. S., DOS SANTOS, W N L., Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica chimica acta**, v. 597, n. 2, p. 179–86, 2007.

[24] FERREIRA, S. L. C. W. N. L.; BEZERRA, S. M. A. e BOSQUE-SENDRA, V. A. L. J. M. Use of factorial design and Doehlert matrix for multivariate optimisation of an on-line preconcentration system for lead determination by flame atomic absorption spectrometry. **Anal Bioanal Chem**, v. 375, p. 443–449, 2003.

[25] NOVAES, C. G. **APLICAÇÃO DE TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS NA OTIMIZAÇÃO DE MÉTODOS USANDO A ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO E ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA VISANDO A ANÁLISE DE AMOSTRAS AMBIENTAIS** - Tese de Doutorado Química Analítica. UFBA, Salvador, 2011.

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

[27] FERREIRA, S.L.C., BRUNS, R.E., DA SILVA, E.G.P., DOS SANTOS, W.N.L., QUINTELLA, C.M., DAVID, J.M., DE ANDRADE, J.B., BREITKREITZ, M.C., JARDIM, ISABEL C.S., NETO, B.B., Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. **Journal of chromatography. A**, v. 1158, n. 1-2, p. 2–14, 2007.

[28] BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta** v. 76, p. 965-977, 2008.

[29] LEMOS, V. A. **Sistema em linha para pré-concentração e determinação de cádmio e chumbo por Espectrometria de Absorção Atômica com chama utilizando minicoluna de espuma de poliuretano impregnada com 2-(2´-benzotiazolilazo)-p-cresol.** - Tese de Doutorado Química Analítica**,** UFBA, Salvador. 2001.

[30] DE SOUZA, E. **Fundamentos de termodinâmica e cinética química**. Coleção Didática. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005, 341p.

[31] ALVES, V.N. **Desenvolvimento de métodos de extração em fase sólida para especiação de cromoe arsênio empregando sementes de *Moringa oleífera* como bioadsorvente. -** Tese de Doutorado em Química, UFU, Uberlândia, 2013.