



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**CAIO SILVA ASSIS FÉLIX**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE  
POLÍMEROS COM ÍONS IMPRESSOS NA  
QUANTIFICAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS  
AMBIENTAIS**

Salvador

2020

**CAIO SILVA ASSIS FÉLIX**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE  
POLÍMEROS COM ÍONS IMPRESSOS NA  
QUANTIFICAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS  
AMBIENTAIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia - UFBA como parte dos requisitos para a obtenção do grau de doutor em Química. Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira

Salvador

2020



Dedico esse trabalho primeiramente a Deus que sempre me guiou nas melhores decisões da minha vida, dedico a minha família que nunca mediram esforços na busca da melhor educação possível, aos meus amigos e Professores.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela constante presença em minha vida;

Aos meus pais (Vanildo e Miralva) pelo amor, carinho, torcida, apoio e compreensão;

A minha namorada, mulher e melhor amiga Carolina, por todo amor, compreensão, ajuda e partilha dos momentos felizes e tristes;

Ao meu orientador Professor Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira pela oportunidade preciosa, orientação e amizade. Um grande exemplo de vida a ser seguido;

Agradeço imensamente a Oscar pela amizade, companheirismo nos momentos bons e ruins e pela ajuda na confecção desse trabalho estando lado a lado e contribuindo com seus conhecimentos em diversas etapas.

Obrigado Lucao e Adriano, sempre dispostos e disponíveis a ajudar em qualquer coisa. Estou aqui sempre que vocês precisarem!

A Vanessa, uma irmanzinha que a vida me deu. Muito obrigado por todas as cartinhas, você terá um futuro brilhante.

Agradeço a Alex, um amigo de verdade que o período da graduação em Jequié me deu. Obrigado por todos conselhos e tempo pra ouvir meus problemas kkkk. Tamo junto irmão, pra sempre!

Agradeço a Jeferson, amigo que deu força e contribuiu mesmo distante para esse momento.

Agradeço a Buga, amigo que sempre colaborou para a conclusão desse trabalho, sempre pronto para uma conversa, vlw cara tamoo junto.

Aos meus queridos alunos, Maria Clara Pinto, Bianca, Raquel, João Bahia, Adrien e Luana, vocês foram e continuam sendo ótimas amizades que fiz durante meu curto período no colégio, torço por vocês de coração.

Agradeço também a todos os meus amigos, que de maneira direta ou indireta contribuíram não só para esse trabalho, mas também na minha vida: Mario, Matheus, Rafael, Klebson, Darllen, Adilson, Ravena, Gabi, Danilo, Geovani, Ícaro, Leo, Liz, Marina, Rodrigo, Ângela, Junior, Aline, Saulo, Adriel, Luana, Daniel e Cheilane, muito obrigado!

Ao Grupo de Química e Quimiometria – GRPQQ;

A todos os professores que nesta jornada contribuíram com seus valiosos ensinamentos para o meu crescimento pessoal e profissional;

A CAPES pela bolsa concedida durante a realização deste trabalho de doutorado;

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram e torceram por mim.

Irmão, você não percebeu  
Que você é o único representante  
Do seu sonho na face da terra  
Se isso não fizer você correr, chapa  
Eu não sei o que vai

Emicida

## RESUMO

Neste trabalho, três polímeros com íons impressos (IIP) foram sintetizados, caracterizados, otimizados e empregados em sistemas de pré-concentração para a determinação de metais em amostras de águas. Os IIPs com os íons Bi (III), Cr (III) e U(VI) foram sintetizados empregando a polimerização em “bulk” e, posteriormente, caracterizados, com exceção do IIP-U(VI), utilizando-se da espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia de varredura eletrônica (MEV) e análise termogravimétrica (TG). O sorvente IIP-Bi(III) foi aplicado a um sistema em linha acoplado a um Espectrômetro de fluorescência atômica com geração de hidreto (HG-AFS). Alguns fatores que influenciam diretamente nas condições de identificação dos íons foram otimizados empregando-se planejamento fatorial completo de dois níveis e matriz Box-Behnken. O limite de detecção (LD), o limite de quantificação (LQ) e o fator de pré-concentração (FP) obtidos foram 26, 88 e 19,8 ngL<sup>-1</sup>, respectivamente. As concentrações de Bi (III) encontradas em amostras de água do mar variaram entre 0,38 ± 0,01 a 0,45 ± 0,01 µgL<sup>-1</sup>. Outro sistema foi desenvolvido aplicando-se o IIP-Cr(III) à determinação de cromo em água de abastecimento por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Após otimização das variáveis, utilizando planejamento fatorial completo de dois níveis e metodologia de superfície de resposta (Bom-Behnken), o LD, o LQ e o FP obtidos foram 0,044 e 0,148 mgL<sup>-1</sup> e 14, respectivamente. Finalmente, uma metodologia foi proposta usando um IIP-U(VI) como sorvente. Aplicando, junto ao método, uma forma de detecção alternativa, usando imagem digital. O método apresentou limites de detecção e quantificação de 2,55 e 8,51 µgL<sup>-1</sup> respectivamente, e um fator de pré-concentração de 8,2. As amostras de água de lagos do entorno da cidade de Caetité-Ba foram analisadas e apresentaram concentrações que variaram entre 20 a 75 µgL<sup>-1</sup>.

Com isso todos os três métodos apresentam-se como uma excelente alternativa para a quantificação dos íons Bi (III), Cr(III) e U(VI).

Palavras chaves: bismuto, cromo, urânio, polímeros com íons impressos, FAAS, GH-AFS, imagem digital.



## ABSTRACT

In this work, three polymers with printed ions (IIP) were synthesized, characterized, optimized and used in pre-concentration systems for the determination of metals in water samples. The IIPs with the Bi (III), Cr (III) and U (VI) ions were synthesized using bulk polymerization and subsequently characterized, with the exception of IIP-U (VI), using spectrometry of Fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TG). The sorbent IIP-Bi (III) was applied to an in-line system coupled to a hydride generation atomic fluorescence spectrometer (HG-AFS). Some factors that directly influence the identification conditions of the ions were optimized using a complete two-level factorial design and Box-Behnken matrix. The detection limit (LD), the quantification limit (LQ) and the pre-concentration factor (FP) obtained were 26, 88 and 19.8 ngL<sup>-1</sup>, respectively. The Bi (III) concentrations found in seawater samples ranged from 0.38 ± 0.01 to 0.45 ± 0.01 µgL<sup>-1</sup>. Another system was developed by applying IIP-Cr (III) to the determination of chromium in water supply by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). After optimization of the variables, using a complete two-level factorial design and response surface methodology (Bom-Behnken), the LD, LQ and FP obtained were 0.044 and 0.148 mgL<sup>-1</sup> and 14, respectively. Finally, a methodology was proposed using an IIP-U (VI) as a sorbent. Applying, together with the method, an alternative detection method, using digital image. The method had detection and quantification limits of 2.55 and 8.51 µgL<sup>-1</sup> respectively, and a preconcentration factor of 8.2. Water samples from lakes surrounding the city of Caetité-Ba were analyzed and presented concentrations ranging from 20 to 75 µgL<sup>-1</sup>.

Thus, all three methods are an excellent alternative for the quantification of Bi (III), Cr (III) and U (VI) ions.

Keywords: bismuth, chrome, uranium, ion-imprinted polymers, FAAS, GH-AFS, digital image

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Etapas envolvidas no procedimento de SPE .....	29
<b>Figura 2.</b> Quebra da molécula de peróxido de benzoíla para a formação do radical livre.....	33
<b>Figura 3.</b> Reação para a formação do poliestireno. ....	33
<b>Figura 4.</b> Mecanismo de funcionamento da propagação dos radicais dos monômeros.....	34
<b>Figura 5.</b> Interrupção da formação da cadeia polimérica por combinação de dois macroradicais. ....	35
<b>Figura 6.</b> Interrupção da formação da cadeia polimérica por transferência de cadeia. ....	35
<b>Figura 7.</b> Reação genérica de formação dos polímeros de condensação. ....	36
<b>Figura 8.</b> Representação da modelo chave fechadura.....	38
<b>Figura 9.</b> Representação esquemática da síntese do IIP .....	39
<b>Figura 10.</b> Esquema de síntese utilizando a imobilização química.....	41
<b>Figura 11.</b> Esquema de síntese utilizando impressão superficial.....	42
<b>Figura 12.</b> Esquema de síntese utilizando aprisionamento químico.....	43
<b>Figura 13.</b> Estruturas referentes a alguns monômeros. ....	45
<b>Figura 14.</b> Estruturas referentes alguns agentes reticuladores. ....	46
<b>Figura 15.</b> Estrutura química dos iniciadores radicalares utilizados nas sínteses de IIPs.....	47
<b>Figura 16.</b> Obtenção dos pontos experimentais da matriz Box-Behnken a partir de um planejamento fatorial de três níveis para três variáveis.....	56
<b>Figura 17.</b> Desenho do Planejamento Doehlert para duas variáveis.....	59
<b>Figura 18.</b> Representação esquemática do AFS.....	61
<b>Figura 19.</b> Ilustração esquemática do processo de preparação e impressão do IIP-Hg(II).....	64
<b>Figura 20.</b> Representação esquemática do método aplicado para a preparação do IIP-Hg(II) .....	65
<b>Figura 21.</b> Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica com chama .....	67

<b>Figura 22.</b> Esquema reacional da síntese IIP-Cu <sup>2+</sup> e IIP-Cu <sup>2+</sup> -HEMA-BSA.....	70
<b>Figura 23.</b> Representação da função bidimensional da matriz f(x,y) para a formação da imagem digital.....	72
<b>Figura 24.</b> Esquema do cubo de cores RGB.....	73
<b>Figura 25.</b> Cubo de cores RGB.....	74
<b>Figura 26.</b> Exemplo do modelo RGB para a coloração vermelha.....	75
<b>Figura 27.</b> Representação esquemática proposta do processo de impressão de íons para o polímero impresso em bismuto (III). .....	83
<b>Figura 28.</b> Sistema de pré-concentração on-line para determinação de bismuto usando AFS.....	84
<b>Figura 29.</b> Imagens SEM. Imagens de MEV dos polímeros não impressos (NIP), não lixiviados (IIP-Bi) e lixiviados (IIP-Bi-Lix).....	85
<b>Figura 30.</b> Espectros de FTIR dos polímeros não impressos (NIP), não-lixiviados (IIP-Bi) e lixiviados (IIP-Bi -Lix) em pastilhas de KBr (1%) .....	87
<b>Figura 31.</b> Curvas TG e DTG dos polímeros não impressos (NIP), não lixiviados (IIP-Bi) e lixiviados (IIP-Bi-Lix) em N <sub>2</sub> , F = 50 mL min <sup>-1</sup> , β = 10 ° / min.....	88
<b>Figura 32.</b> Gráfico de Pareto do planejamento fatorial completo (2 <sup>3</sup> ). .....	90
<b>Figura 33.</b> Superfície de resposta (IF x [HCl] x pH) .....	92
<b>Figura 34.</b> Superfície de resposta (IF x [NaBH <sub>4</sub> ] x pH).....	93
<b>Figura 35.</b> Superfície de resposta (IF x [NaBH <sub>4</sub> ] x HCl) .....	93
<b>Figura 36.</b> Gráfico de Pareto do ensaio de robustez .....	96
<b>Figura 37.</b> Avaliação do efeito de matriz: curva aquosa x curva na amostra. ..	97
<b>Figura 38.</b> Curvas analíticas referentes a etapa de pré-concentração e análise direta.....	98
<b>Figura 39.</b> Sistema de pré-concentração on-line para determinação de Cromo usando FAAS. ....	111
<b>Figura 40.</b> Diagrama esquemático do sistema em linha utilizado para pré-concentração e eluição do cromo.....	111
<b>Figura 41.</b> Espectros de FTIR dos polímeros não impressos (NIP), não-lixiviados (IIP-Cr) e lixiviados (IIP-Cr -Lix) em pastilhas de KBr (1%). .....	112
<b>Figura 42.</b> Imagens de MEV dos polímeros com íons impressos IIP-Cr(III) e não impressos (NIP). .....	113

<b>Figura 43.</b> Espectros de EDS correspondentes aos polímeros (NIP e IIP-Cr)	114
<b>Figura 44.</b> Curvas TG e DTG dos polímeros não impressos (NIP), não lixiviados (IIP-Cr(III)) e lixiviados (IIP-Cr(III)-Lix) em $N_2$ , $F = 50 \text{ mL min}^{-1}$ , $\beta = 10^\circ / \text{min}$ .	115
<b>Figura 45.</b> Gráfico de Pareto do planejamento fatorial completo ( $2^3$ ).	116
<b>Figura 46.</b> Superfície de resposta (a) ABS x [HCl] x pH, (b) ABS x Vazão de amostragem x [HCl] e (c) ABS x pH x Vazão de amostragem.	119
<b>Figura 47.</b> Curvas analíticas referentes a etapa de pré-concentração e análise direta.	121
<b>Figura 48.</b> Principais parâmetros analíticos do método proposto.	124
<b>Figura 49.</b> Diagrama com os valores redox para as espécies existentes de urânio.	126
<b>Figura 50.</b> modelo da caixa utilizada para a aquisição das imagens digitais da metodologia proposta.	131
<b>Figura 51.</b> Representação esquemática da proposta de rota de síntese do IIP-UO <sub>2</sub> <sup>+</sup> .	132
<b>Figura 52.</b> esquema do sistema em batelada para a pré-concentração e eluição utilizando o IIP-U(VI)	133
<b>Figura 53.</b> imagens de satélite da localidade dos pontos de coleta.	134
<b>Figura 54.</b> Espectro de absorção do arsenazo III e do complexo U(VI)-arsenazo III.	136
<b>Figura 55.</b> Estudo da estabilidade do complexo U(VI)-arsenazo III ao passar do tempo.	137
<b>Figura 56.</b> curvas analíticas dos diferentes canais de RGB.	139
<b>Figura 57.</b> Estudo da do efeito da variação da concentração no complexo U(VI) - arsenazo III.	140
<b>Figura 58.</b> Gráfico de Pareto do planejamento fatorial completo ( $2^3$ ).	143
<b>Figura 59.</b> Superfície de resposta (ABS x pH x [HNO <sub>3</sub> ])	145
<b>Figura 60.</b> Gráfico de Pareto do ensaio de robustez	147
<b>Figura 61.</b> Curvas analíticas referentes a etapa de pré-concentração e análise direta.	149



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Materiais usados como extratores em fase sólida para a pré-concentração de metais.....	27
<b>Tabela 2.</b> <i>Cadeias de homopolímeros e copolímeros</i> .....	31
<b>Tabela 3.</b> Tipos de IIPs relacionados com os seus ligantes e monômeros.....	38
<b>Tabela 4.</b> Lista com alguns ligantes utilizados na síntese dos IIPs .....	44
<b>Tabela 5.</b> Lista com alguns monômeros utilizados na síntese de IIPs.....	44
<b>Tabela 6.</b> Lista com alguns trabalhos utilizando diferentes tipos de reagentes de ligação cruzadas na síntese dos IIPs .....	46
<b>Tabela 7.</b> Exemplo de matriz de planejamento fatorial completo ( $2^3$ ) .....	54
<b>Tabela 8.</b> Matriz do planejamento Box-Behnken com valores codificados para 3 fatores.....	57
<b>Tabela 9.</b> Matriz de Doehlert para duas variáveis. ....	59
<b>Tabela 10.</b> Configurações do AFS para determinação de Bi(III).....	82
<b>Tabela 11.</b> Matriz do planejamento fatorial completo de dois níveis utilizado para avaliação preliminar dos fatores envolvidos na extração e determinação do Bi(III) .....	89
<b>Tabela 12.</b> Efeitos dos fatores e suas interações na extração de Bi(III).....	91
<b>Tabela 13.</b> Matriz Box-Behnken usado para otimizar o método proposto .....	91
<b>Tabela 14.</b> ANOVA gerada pelo programa STATISTICA 7.0 com os valores experimentais .....	94
<b>Tabela 15.</b> Domínio experimental para realização do ensaio de robustez aplicando planejamento fatorial ( $2^3$ ) .....	95
<b>Tabela 16.</b> Determinação do bismuto em amostras de água do mar coletadas na cidade de Salvador - Ba .....	96
<b>Tabela 17.</b> Teste de adição e recuperação.....	101
<b>Tabela 18.</b> Principais parâmetros analíticos do método proposto. ....	103
<b>Tabela 20.</b> Matriz do planejamento fatorial completo de dois níveis utilizado para avaliação preliminar dos fatores envolvidos na extração e determinação do Cr(III) .....	115
<b>Tabela 21.</b> Efeitos dos fatores e suas interações na extração de Cr(III) .....	117

<b>Tabela 22.</b> Matriz Box-Behnken usado para otimizar o método de pré-concentração do IIP-Cr(III). .....	117
<b>Tabela 23.</b> Tabela ANOVA gerada pelo programa STATISTICA 7.0 com os valores experimentais .....	120
<b>Tabela 24.</b> Determinação do Cromo em amostras de água de abastecimento. ....	120
<b>Tabela 25.</b> Teste de adição e recuperação. ....	123
<b>Tabela 26.</b> Coordenadas geográficas dos pontos de coletas das amostras... ..	134
<b>Tabela 27.</b> Tabela contendo os valores de RGB assim como das respectivas absorvância. ....	138
<b>Tabela 28.</b> Matriz do planejamento fatorial completo de dois níveis utilizado para avaliação preliminar dos fatores envolvidos na extração e determinação de U(VI) .....	142
<b>Tabela 29.</b> Efeitos dos fatores e suas interações na extração de U(VI) .....	144
<b>Tabela 30.</b> Matriz Doehlert usado para otimizar o método de pré-concentração de U(VI) .....	144
<b>Tabela 31</b> ANOVA gerada pelo programa STATISTICA 7.0 com os valores experimentais obtidos. ....	146
<b>Tabela 32.</b> Domínio experimental para realização do ensaio de robustez aplicando planejamento fatorial ( $2^2$ ) .....	146
<b>Tabela 33.</b> Determinação do urânio em amostras de água de lagos coletadas em Caetité - Ba .....	147
<b>Tabela 34.</b> Teste de adição e recuperação.....	150
<b>Tabela 35.</b> Principais parâmetros analíticos do método proposto. ....	151

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN	Azobisisobutironitrila
APDC	Pirrolidina Ditiocarbamato de Amônio
Br-PADAP	2- (5-bromo-2-piridilazo) -5-dietilaminofenol
Br-TAO	4-(5-Bromo-2-tiazolilazo)orcinol
DVB	Divinil Benzeno
EC	Eficiência de concentração
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
GH-AFS	Espectrômetro de fluorescência atômica com geração de hidreto
HA	2-Hidróxi-Acetofenona
IF	Intensidade de fluorescência
IIP	Polímeros com íons impressos
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NaBH <sub>4</sub>	Tetrahidroborato de sódio
NIP	Polímero não impresso
PUF	Espuma de poliuretano
SnCl <sub>2</sub>	Cloreto de estanho (II)
SPE	Extração em fase sólida
TAC	2-(2-tiazolilazo)-p-cresol
TG	Análise termogravimétrica
TAM	2-2 thiazolilazo 5- dimetilfenol
ONU	Organização das Nações Unidas



TMTPM	Trimetacrilato de trimetilolpropano
MBA	N,N'-metileno-bis-acrilamida
BPO	Peróxido de benzoíla
PNIPAM	Poli (N-isopropilacrilamida)
CVG	Geração de vapor químico
NaBH <sub>4</sub>	Tetraborato de sódio
SnCl <sub>2</sub>	Cloreto de estanho
BBD	Box-Behnken
HEMA	2-hidroxietilmetacrilato
BSA	Soro bovino

# SUMÁRIO

RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XVI
CAPÍTULO I.....	24
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	25
2. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE).....	27
3. POLÍMEROS.....	30
3.1 CONCEITOS BÁSICOS DOS POLÍMEROS.....	30
3.2 POLIMERIZAÇÃO.....	32
3.2.1 TIPOS DE POLIRREAÇÕES.....	32
4. POLÍMEROS COM ÍONS IMPRESSOS.....	37
4.1 FUNDAMENTOS DA PREPARAÇÃO DOS IIPs.....	39
4.2 COMPONENTES DO IIPs.....	43
4.3 METODOLOGIAS PARA A SÍNTESE DOS IIPs.....	47
4.3.1 POLIMERIZAÇÃO EM MASSA OU POLIMERIZAÇÃO EM “BULK” 48	
4.3.2 POLIMERIZAÇÃO POR SUSPENSÃO.....	48
4.3.3 POLIMERIZAÇÃO POR PRECIPITAÇÃO.....	49
5. CARACTERIZAÇÃO DOS IIPs.....	50
5.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR.....	50
5.2 MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA – MEV.....	51
5.3 ANÁLISE TÉRMICA.....	52
6. OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA.....	53

6.1	PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DE DOIS NÍVEIS .....	54
6.2	METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA .....	56
6.2.1	PLANEJAMENTO BOX -BEHNKEN (BBD) .....	56
6.2.2	MATRIZ DOEHLERT .....	58
7.	APLICAÇÕES DOS IIPs NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS AQUOSAS POR GH-AFS, FAAS E IMAGENS DIGITAIS.....	60
7.1	ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA ATÔMICA .....	60
7.1.1	GERAÇÃO DE VAPOR QUÍMICO .....	61
7.1.2	APLICAÇÃO DOS IIPs COM DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS POR AFS.....	63
7.2	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS).....	67
7.2.1	APLICAÇÃO DOS IIPs NA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS POR FAAS .....	68
7.3	IMAGENS DIGITAIS .....	71
7.3.1	APLICAÇÃO DOS IIPs NA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS POR IMAGENS DIGITAIS.....	75
	CAPÍTULO II .....	77
	USO DE UM SISTEMA ON-LINE UTILIZANDO POLÍMERO COM ÍONS IMPRESSOS PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE BISMUTO EM ÁGUA DO MAR EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA ATÔMICA .....	77
1.	INTRODUÇÃO .....	78
2.	OBJETIVOS .....	80
2.1	OBJETIVO GERAL.....	80
2.1.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	80
3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	81
3.1	REAGENTES E SOLUÇÕES .....	81

3.2	INSTRUMENTAÇÃO .....	82
3.3	SÍNTESE DO POLÍMERO COM ÍON IMPRESSO (IIP) .....	82
3.4	SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM LINHA .....	83
3.5	PREPARO DAS AMOSTRAS .....	84
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	85
4.1	CARACTERIZAÇÃO .....	85
4.2	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO BISMUTO.....	88
4.3	APLICAÇÃO DA METODOLOGIA NA DETERMINAÇÃO DE Bi(III) EM ÁGUA DO MAR .....	96
4.4	VALIDAÇÃO DO MÉTODO .....	97
4.4.1	AVALIAÇÃO DO EFEITO DE MATRIZ.....	97
4.4.2	LINEARIDADE .....	98
4.4.3	LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ) 99	
4.4.4	FAIXA LINEAR DE TRABALHO.....	99
4.4.5	PRECISÃO .....	100
4.4.6	EXATIDÃO .....	100
4.4.7	FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE).....	101
4.4.8	ÍNDICE DE CONSUMO (IC).....	102
4.4.9	EFICIÊNCIA DE CONCENTRAÇÃO.....	102
4.4.10	FREQUÊNCIA ANALÍTICA.....	103
4.4.11	RESUMO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS .....	103
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	104
	CAPÍTULO III.....	105
	SÍNTESE DE UM NOVO POLÍMERO COM ÍON IMPRESSO E USO EM UM SISTEMA EM LINHA PARA A PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO	

<b>DE CROMO (III) EM AMOSTRAS DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA – FAAS ...</b>	<b>105</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>106</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>108</b>
<b>2.1 OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>108</b>
<b>2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>108</b>
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>109</b>
<b>3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES .....</b>	<b>109</b>
<b>3.2 INSTRUMENTAÇÃO .....</b>	<b>109</b>
<b>3.3 SÍNTESE DO POLÍMERO COM ÍONS IMPRESSOS (IIP) .....</b>	<b>110</b>
<b>3.4 SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM LINHA.....</b>	<b>110</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>112</b>
<b>4.1 CARACTERIZAÇÃO .....</b>	<b>112</b>
<b>4.2 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>115</b>
<b>4.3 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA.....</b>	<b>120</b>
<b>4.4 VALIDAÇÃO DO MÉTODO .....</b>	<b>121</b>
<b>4.4.1 LINEARIDADE .....</b>	<b>121</b>
<b>4.4.2 LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)</b>	<b>122</b>
<b>4.4.3 FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE).....</b>	<b>122</b>
<b>4.4.4 ÍNDICE DE CONSUMO (IC).....</b>	<b>122</b>
<b>4.4.5 FREQUÊNCIA ANALÍTICA.....</b>	<b>122</b>
<b>4.4.6 EFICIÊNCIA DE CONCETRAÇÃO (EC).....</b>	<b>123</b>
<b>4.4.7 EXATIDÃO .....</b>	<b>123</b>
<b>4.4.8 RESUMO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS.....</b>	<b>123</b>
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>124</b>
<b>CAPÍTULO IV.....</b>	<b>125</b>

<b>SÍNTESE DE UM NOVO POLÍMERO COM ÍON IMPRESSO PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO URÂNIO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS DE LAGOS DA CIDADE DE CAETITÉ-BAHIA .....</b>	<b>125</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>126</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>129</b>
<b>2.1 OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>129</b>
<b>2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....</b>	<b>129</b>
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>130</b>
<b>3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES .....</b>	<b>130</b>
<b>3.2 INSTRUMENTAÇÃO .....</b>	<b>130</b>
<b>3.3 SÍNTESE DOS POLÍMEROS COM ÍONS IMPRESSOS (IIP-U(VI)).</b>	<b>131</b>
<b>3.4 SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE U(VI)</b>	<b>132</b>
<b>3.5 PERFIL ESPECTRAL DA FORMAÇÃO DO COMPLEXO U(VI)-ARSENATO III.....</b>	<b>133</b>
<b>3.6 PREPARO DE AMOSTRAS .....</b>	<b>134</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>136</b>
<b>4.1 ESTUDO DO PERFIL ESPECTRAL UV/VIS DO COMPLEXO U(VI)-ARSENATO III.....</b>	<b>136</b>
<b>4.2 ESTUDO DA ESTABILIDADE DO COMPLEXO U(VI)-ARSENATO III</b>	<b>137</b>
<b>4.3 ESCOLHA DO CANAL DE RGB .....</b>	<b>137</b>
<b>4.4 ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE ARSENATO III .....</b>	<b>139</b>
<b>4.5 RAZÃO MOLAR ARSENATO III / URÂNIO .....</b>	<b>140</b>
<b>4.6 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EXPERIMENTAIS PARA A EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE URÂNIO .....</b>	<b>141</b>
<b>4.7 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA NA DETERMINAÇÃO DE U(VI) EM ÁGUA DE LAGOS DA REGIÃO DE CAETITÉ-BA .....</b>	<b>147</b>
<b>4.8 VALIDAÇÃO DO MÉTODO .....</b>	<b>148</b>

4.8.1	LINEARIDADE .....	148
4.8.2	LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ) 149	
4.8.3	FAIXA LINEAR DE TRABALHO.....	149
4.8.4	PRECISÃO .....	149
4.8.5	EXATIDÃO .....	150
4.8.6	FATOR DE ENRIQUECIMENTO.....	150
4.8.7	RESUMO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS.....	151
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	151
6	CONCLUSÕES .....	152
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	153

---

---

# **CAPÍTULO I**

---

---

## **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**



# 1. INTRODUÇÃO GERAL

Há algumas décadas ouvimos sobre os efeitos da falta de cuidado dos seres humanos para com o meio ambiente. A crescente modernização, principalmente com o aumento da industrialização, tem aumentado cada vez mais a poluição das matrizes ambientais.

Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU) em matéria publicada em 27/06/2019 [1], cerca de 400 milhões de toneladas de metais pesados, solventes e outros dejetos industriais são despejados anualmente nos afluentes em todo mundo, muitos desses rejeitos são nocivos para a saúde humana.

Visto tamanho problema, a extração e quantificação de metais em amostras ambientais continua a ser um grande problema principalmente por causa da alta toxicidade de algumas espécies e por vezes possuir efeito carcinogênico inerente a alguns íons [2].

A determinação direta de alguns desses íons pode não ser possível, visto que muitas vezes os analitos apresentarem-se em concentração baixas, além de possuir matrizes muito complexas. Em face a essas dificuldades, a criação de métodos que possam pré-concentrar esses íons se fazem necessários para viabilizar as análises [3].

A extração em fase sólida (SPE) se apresenta como alternativa para a eliminação destas limitações. A SPE é constituída pela transferência do analito presente na fase aquosa para o suporte sólido (sorvente). A distribuição do analito através do sorvente é realizado por meio de mecanismos como: adsorção e formação de complexos [4].

Dentre vários tipos de sorventes, existe uma classe que chama muita atenção por possuir uma característica inerente ao método, que é a alta seletividade: Os polímeros com íons impressos (IIP). Estes representam-se como uma nova classe de materiais que possuem alta seletividade e afinidade para o íon ou molécula em estudo.

Para a síntese do IIP, são utilizadas, basicamente, 3 etapas, que consistem na (1) formação do complexo entre o íon metálico e o ligante; na (2) anexação do íon impresso a cadeia polimérica por meio de uma reação de polimerização; e, por fim, (3) na retirada do íon metálico impresso do polímero.

Com a síntese de novos materiais sólidos é importante o conhecimento da estrutura química e morfológica, por isso se tem às mãos as técnicas de caracterização. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a análise termogravimétrica (TG), são alguns exemplos de técnicas utilizadas na caracterização dos IIPs.

E, por fim, com todas as vantagens relatadas inerentes aos IIPs, a literatura relata a utilização destes novos sorventes em diferentes metodologias como: SPE; sensores químicos; na área biomédica; na análise de águas e amostras de alimentos, entre outros. [5].

## 2. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)

É de fundamental importância a análise de alguns íons presentes em matrizes complexas. Contudo, muitas vezes se torna inviável a determinação direta através das técnicas espectroanalíticas, visto que as concentrações podem se apresentar abaixo dos limites de detecção e quantificação da técnica.

As dificuldades apresentadas até então, podem ser reduzidas ou eliminadas, melhorando a seletividade e a sensibilidade do método com a introdução de etapas de separação e pré-concentração (*cleanup*).

Visando diminuir estes efeitos prejudiciais a SPE vem ganhando destaque frente a outras técnicas, como, por exemplo, a extração líquido-líquido, principalmente por possuir vantagem tais quais: a possibilidade de regenerar a fase extratora; a grande quantidade de materiais capazes serem utilizados como sorventes; além da capacidade de automação [6,7]. A **Tabela 1** apresenta a extração de metais por SPE usando diferentes sorventes.

**Tabela 1.** Materiais usados como extratores em fase sólida para a pré-concentração de metais

Analito	Sorvente	FE	Técnica	Referência
Pb	DVB - Br-TAO	36	FAAS	[8]
Cu, Pb e Cr (VI)	PUF - APDC	170/ 131/ 28	FAAS	[9]
Co (II) e Mn (II)	PUF - HA	36 / 27	FAAS	[10]
Cu	Bamboo (Bambusa vulgaris)	33	FAAS	[11]

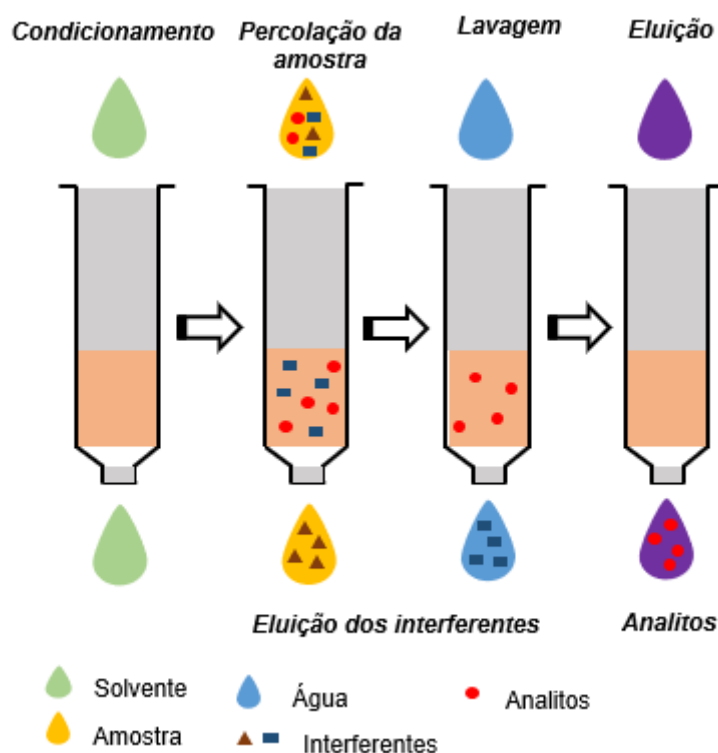
\*FE = Fator de enriquecimento

A SPE tem seu princípio baseado no particionamento dos solutos entre duas fases, uma líquida (matriz da amostra) e uma sólida (sorvente). Com isso, permite-se a pré-concentração de analitos, que ficam retidos no extrator sólido. Todo este processo de extração se dá pela passagem da amostra por um cartucho, ou coluna contendo o sorvente.

A retenção do analito pela fase extratora pode-se dar por diferentes processos, entre eles: troca iônica e complexação [7]. Na troca iônica a interação ocorre pela troca do contra-íon do sorvente, que pode ser aniônico (possui a função de retirar ânions) e catiônica (tem a função de retirar cátions) pelo analito [12]. Já a complexação se dá a partir da impregnação de grupos funcionais ao sorvente que podem se ligar ao analito doando ou recebendo pares de elétrons [13].

O método de SPE consiste em 3 a 4 etapas sucessivas. Na primeira etapa, o sorvente sólido é condicionado utilizando um solvente adequado, a fim de solvatar os grupos funcionais do material extrator, além de eliminar eventuais impurezas. A natureza do solvente condicionador depende do tipo de material que é utilizado na extração. Água, metanol, solução tampão, são alguns tipos de solvente utilizados como condicionantes. A segunda etapa do procedimento de sorção é a extração, nela a amostra é percolada através do sorvente. Esta etapa deve-se atentar-se sempre para vazão de amostragem, pois devem ser baixas o suficiente para que haja a retenção eficiente do analito e elevada o suficiente para que não se torne um processo moroso. A terceira etapa é a lavagem, usada a fim de se eliminar qualquer componente da matriz que foram retidos pelo sorvente. Esta é feita utilizando um solvente com baixa força de eluição. Por fim, a quarta etapa é composta pela eluição dos analitos de interesse com um solvente apropriado. O volume de eluente deve ser ajustado com a finalidade de obter uma boa recuperação do analito com uma baixa diluição. A **Figura 1** ilustra todos as etapas do processo de extração em fase sólida.

**Figura 1.** Etapas envolvidas no procedimento de SPE



Fonte: [14] adaptado

O material adsorvente pode ser obtido basicamente de três maneiras: a síntese de novos sorventes contendo grupos funcionais específicos; a ligação química de grupos funcionais sobre sorventes existentes (funcionalização); e uma ligação física dos grupos sobre o adsorvente (impregnação) [7].

Na literatura é reportado inúmeros materiais usados na pré-concentração de metais através da SPE, como pode ser visto na **Tabela 1**. Contudo, existe a necessidade da busca incessante por materiais que satisfaçam os critérios de eficiência de extração e alta seletividade para a determinação de elementos traços em diferentes matrizes.

Nesse campo os polímeros com íons impressos (IIP) aparecem como uma excelente opção de material sorvente, visto que, apresentam características como a alta seletividade, credenciando-os para a utilização em diversos métodos que necessitem de algum tipo de separação, extração e pré-concentração.

### **3. POLÍMEROS**

Por vezes, nos deparamos com alguns materiais que são denominados, de maneira geral, de polímeros. Esses produtos estão no nosso cotidiano presente nos plásticos, borrachas e fibras, que fazem parte da matéria prima para a fabricação de diversos produtos como: escova de dente, camas, embalagens, cartões de credito, roupas, computadores, televisão etc. desde o momento em que acordamos até o a hora de dormir.

A palavra polímero é utilizada para classificar moléculas orgânicas formadas por uma quantidade enorme de unidade moleculares repetidas ligadas por ligações covalentes. Poli significa vários e mero, partes. Com isso, a palavra polímero de origem grega significa várias partes. Para a formação dos polímeros é necessário que haja como matéria prima os monômeros, isto é, uma molécula com uma unidade de repetição. E dependendo do monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e tipo de ligação covalente, normalmente se divide os polímeros na área industrial em três grandes classes: plásticos, borrachas e fibras [15].

Ao analisarmos esses materiais, verificamos que se tratam, em grande maioria, de produtos artificiais. Fruto de uma indústria que cresce a passos largos, isso em partes por ser mais viável economicamente comercializar polímeros sintéticos do que polímeros naturais. Com isso percebe-se que os responsáveis pela “era dos polímeros” são os cientistas pesquisadores que desenvolvem e se aventuram pelo descobrimento de novas estruturas moleculares.

#### **3.1 CONCEITOS BÁSICOS DOS POLÍMEROS**

Como mencionado anteriormente, os polímeros apresentam em sua estrutura unidade monoméricas (meros) simples. Essas unidades se repetem ligadas entre si através de ligações do tipo  $sp^3$ . Esse tipo de ligação favorece a grande estabilidade física e química dos polímeros.

Os polímeros podem apresentar em sua estrutura um, dois ou três tipos diferentes de meros, a eles são dados os nomes de homopolímeros, copolímeros e terpolímeros respectivamente. Os copolímeros se apresentam como um dos mais utilizados na indústria. A característica principal da estrutura é apresentar mais de um tipo de mero, os elastômeros são macromoléculas usadas de maneira difundida pela indústria dos polímeros.

Os copolímeros cujas unidades químicas não seguem qualquer sequenciamento na sua formação são chamados de copolímeros randômicos, já, quando possuem estrutura regular na sequência dos monômeros são chamados de copolímeros alternados, dentre esses quando ao invés da organização alternada os polímeros se dispõem em blocos de unidades químicas, a esses são nomeados de copolímeros em bloco, por fim, um caso particular e essencial para a formação dos polímeros com íons impressos (IIP), é quando os blocos existem como ramificações poliméricas partindo do esqueleto principal da macromolécula, a esses se dá o nome de copolímeros graftizados. Na **tabela 2** pode ser visto um resumo com exemplos de estruturas dos conceitos acima citados [16].

**Tabela 2.** Cadeias de homopolímeros e copolímeros.

Monômeros	Polímeros		Representação
A	Homopolímero		...A-A-A-A-A...
B	Homopolímero		...B-B-B-B-B...
A + B	Copolímero	Alternado	...A-B-A-B-A-B-A...
		Bloco	...A-A-A-A-B-B-B-B...
		Graftizado	$  \begin{array}{c}  \vdots \\  \text{B-B} \\    \\  \text{B-B} \\    \\  \text{B-B} \\    \\  \vdots  \end{array}  $ ...A-A-A-A-A...
		Aleatório	...A-B-B-A-A-B-B...

## 3.2 POLIMERIZAÇÃO

Do ponto de vista prático e econômico os polímeros sintéticos são mais importantes do que os naturais. No entanto, diferentemente dos naturais, os polímeros sintéticos precisam ser formados através de reações químicas.

Para que haja a formação dos polímeros os monômeros utilizados nas reações precisam ter em sua estrutura, pelo menos, dois sítios ativos que possam permitir o crescimento da cadeia polimérica. O polietileno é um exemplo disso. É um polímero muito utilizado na indústria e tem sua formação oriunda através da molécula de eteno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) que possui uma dupla ligação e essa região insaturada permite o crescimento da cadeia polimérica.

### 3.2.1 TIPOS DE POLIRREAÇÕES

As reações de polimerização podem ocorrer basicamente de duas formas (poliadição e policondensação). Elas se diferem por possuírem mecanismos de reação diferentes.

A polimerização por adição, também conhecida por polimerização em cadeia, é responsável por quase metade dos polímeros fabricados no mundo. É caracterizada pela adição de uma molécula a outra através das ligações insaturadas existentes nos monômeros. A reação por adição se dá em três etapas: início, onde é gerado o centro ativo, propagação, onde a cadeia cresce com a transferência do centro ativo de monômero a monômero e o término, onde se dá o desaparecimento do centro ativo.

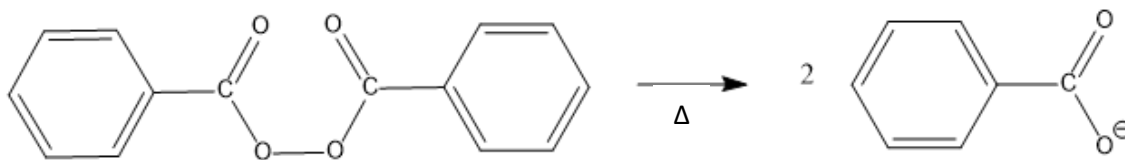
Como os monômeros são moléculas estáveis e não reagem naturalmente sozinhas, o desenvolvimento da cadeia pode ser iniciado pela introdução de um radical livre ou íon (inicializador), que ao ser adicionado a uma molécula de um monômero insaturado gera uma espécie ativa, e essa espécie através de uma reação em cadeia gera o polímero.

Um exemplo de como é formado um iniciador pode ser visto da **Figura 2**. O peróxido de benzoíla, que é utilizado na reação de formação do poliestireno

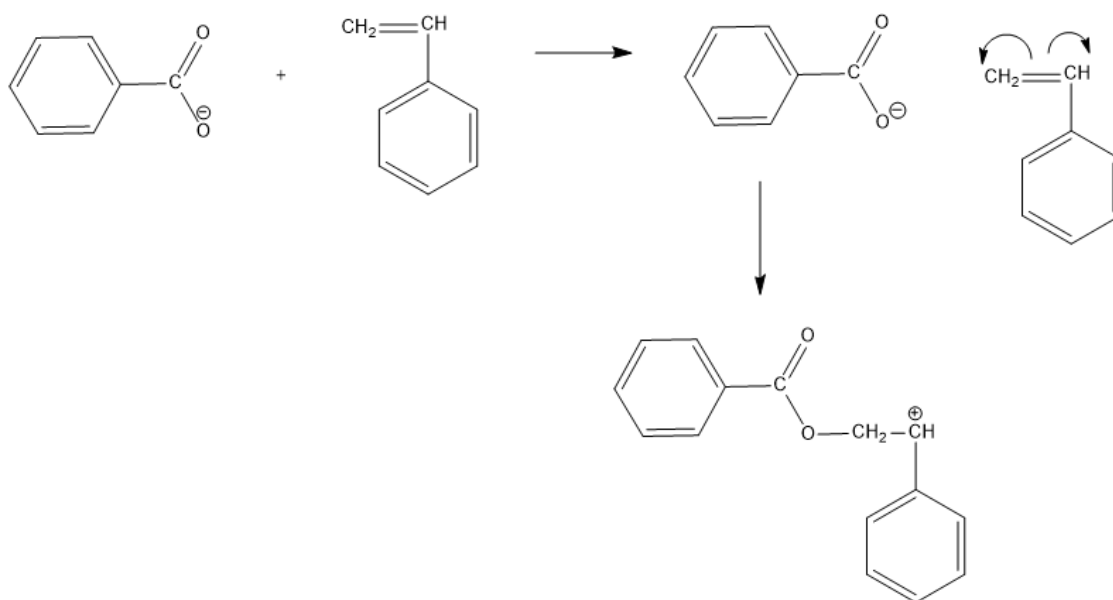


(**Figura 3**), sob aquecimento se dissocia formando radicais livres e cada radical ataca uma dupla ligação dos monômero, desfazendo assim a ligação e formando uma ligação simples entre a molécula do inicializador e o monômero [15].

**Figura 2.** Quebra da molécula de peróxido de benzoíla para a formação do radical livre.

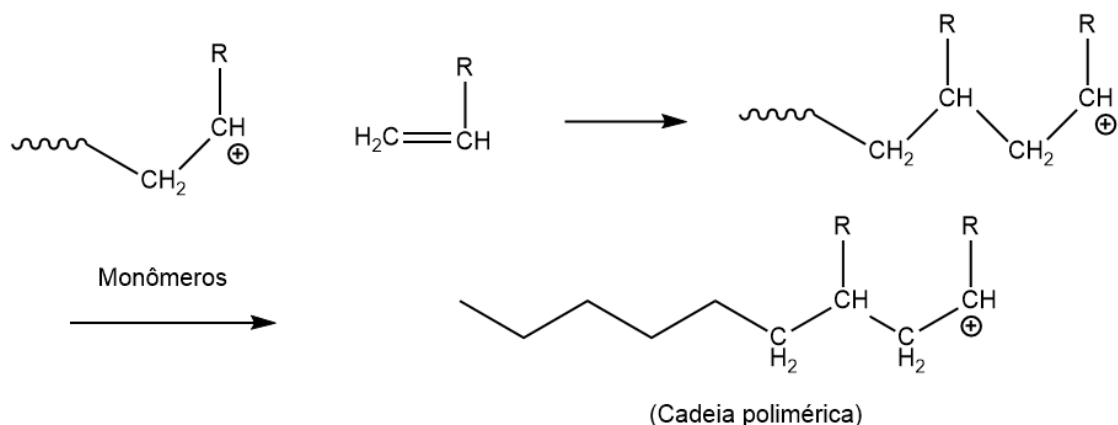


**Figura 3.** Reação para a formação do poliestireno.



Geralmente a fase de crescimento da rede polimérica ocorre a grande velocidade, com alto grau de polimerização (número de meros da cadeia polimérica) e com baixa energia de ativação. A **Figura 4** exemplifica o mecanismo de transferência de centro ativo de monômero a monômero [15,16].

**Figura 4.** Mecanismo de funcionamento da propagação dos radicais dos monômeros.



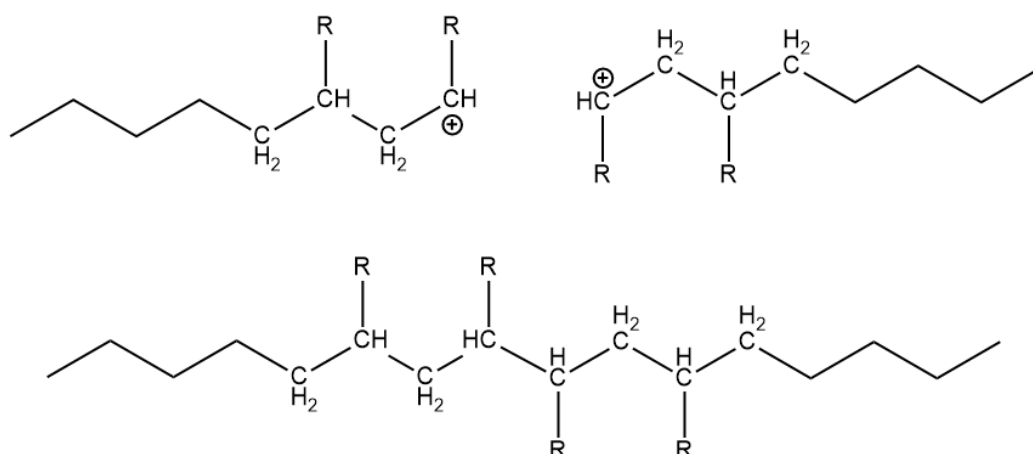
Na terceira e última etapa se dá o final da reação polimérica e do crescimento da cadeia, para isso é necessário que haja o desaparecimento dos centros ativos antes criados para o início da reação.

Esse desaparecimento pode ser causado por alguns fatores como:

- Combinação de dois macroradicais;
- Transferência de cadeia;
- Inibidores e retardadores;

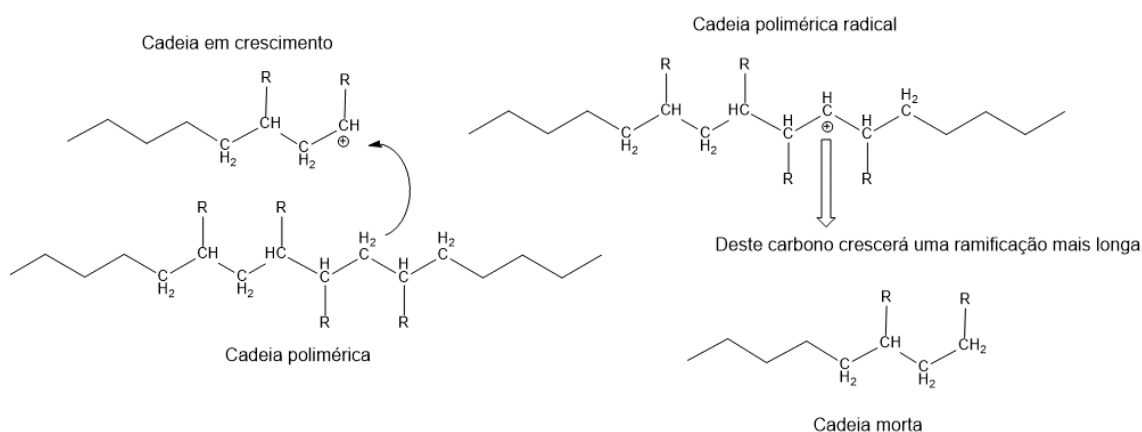
A combinação de dois macro-radicais, em resumo, se dá quando durante o crescimento da cadeia polimérica, a ponta ativa de um encontra outra cadeia radical que também está em crescimento. Quando essas duas pontas se aproximam ao ponto de ocorrer uma ligação covalente C-C ocorrerá fatalmente a interrupção da propagação da cadeia polimérica, como pode ser visto no exemplo da **Figura 5** [15].

**Figura 5.** Interrupção da formação da cadeia polimérica por combinação de dois macrorradicais.



A transferência de cadeia também é responsável pela interrupção da formação da cadeia polimérica. Durante a reação de polimerização, esta pode subtrair um próton de qualquer outro ponto de outra cadeia, fazendo com que haja a interrupção do crescimento. Com isso o centro ativo pode ser transferido para uma outra cadeia polimérica permitindo a formação de ramificações longas. Um exemplo desse fenômeno pode ser visto na **Figura 6** [15].

**Figura 6.** Interrupção da formação da cadeia polimérica por transferência de cadeia.

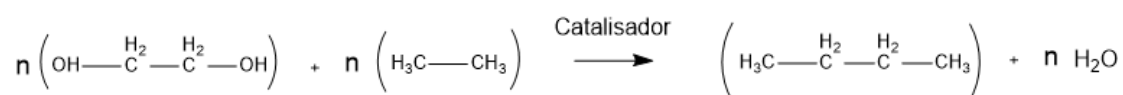


Por fim, existem reagentes que podem doar hidrogênio para o meio reacional e dificultar a reação de polimerização via radicais livres. A presença de retardadores pode afetar diretamente a taxa de conversão dos monômeros a polímeros e até mesmo a inibição da reação dependendo da eficiência do retardador.

A polimerização por condensação é um tipo de reação que ocorre através da ligação entre dois monômeros (iguais ou diferentes). A união deles gera a eliminação de uma molécula que não fará parte do polímero e geralmente a molécula eliminada é de água.

De maneira genérica, a formação dos polímeros de condensação segue o modelo da **Figura 7**.

**Figura 7.** Reação genérica de formação dos polímeros de condensação.



Uma diferença entre a polimerização por adição e a policondensação está quanto a funcionalidade dos monômeros (número de centros ativos), este será o responsável pela ramificação ou não das cadeias poliméricas. Por exemplo, se um glicol (substância orgânica com duas hidroxilas ligadas a átomos de carbono separados) e um diácido (ácido com dois hidrogênios que podem ser substituídos) darão um polímero essencialmente linear, enquanto que se um álcool for glicerol, que contém três hidroxilas em sua estrutura, tem-se um polímero ramificado e provavelmente, com ligações cruzadas formando um retículo.

Todos esses conceitos abordados, até então, sobre a síntese de materiais poliméricos são utilizados também na síntese dos polímeros com íons impressos, mesmo com a finalidade diferente. No caso dos IIPs, o material sintetizado tem sido muitas vezes utilizado na pré-concentração de metais traços e ultratraços presentes em diferentes amostras.

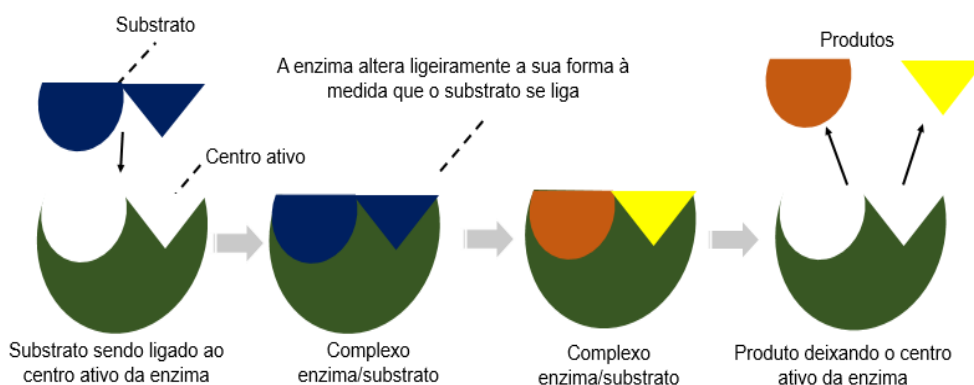
## 4. POLÍMEROS COM ÍONS IMPRESSOS

Com o surgimento de novos materiais, as diversas áreas da ciência, principalmente na química analítica, têm sido beneficiadas com grandes inovações. Essas inovações quase sempre se baseiam na busca por métodos para a análise de diferentes elementos em diferentes matrizes, que se mostrem mais seletivos, sensíveis e confiáveis.

Espécies químicas com concentrações a níveis traços têm sido objeto de estudo de grande parte dos pesquisadores mundiais. Para isso, tem-se à disposição uma infinidade de técnicas analíticas que conseguem identificar e quantificar esses metais em diferentes tipos de matrizes. Contudo, inúmeras vezes a matriz, por possuir características complexas, torna-se inviável a análise direta através de técnicas espectroanalíticas. Sendo assim, é necessária alguma etapa em que se elimine ou diminua, de forma significativa, a interferência da matriz viabilizando assim as análises.

Com isso, as principais estratégias analíticas que buscam materiais seletivos, baseiam-se no reconhecimento biomolecular de muitos processos biológicos [17], por possuírem sítios receptores capazes de se ligar seletivamente a uma molécula, na presença de outra estrutura análoga. Contudo, biomoléculas apresentam desvantagens como: elevado custo, necessidade de purificação e instabilidade. Visto isso, estratégias de sínteses são propostas a fim de substituir materiais biológicos por materiais sintéticos, sem perder a capacidade de reconhecimento molecular (seletividade). Um modelo desse processo pode ser visto na **Figura 8**.

**Figura 8.** Representação da modelo chave fechadura



Fonte: Adaptado de [18]

Os polímeros com íons impressos (IIP), tem sido introduzido nas análises de elementos traços e ultratraços. Uma aplicação particularmente promissora dos IIPs é a pré-concentração, com o intuito de separação de outras espécies coexistentes em uma matriz.[19,20].

A característica que mais chama atenção nos polímeros impressos é o seu alto potencial a seletividade. Além dessa, outras vantagens são inerentes aos IIPs: maior estabilidade, facilidade no preparo, estabilidade em ambientes agressivos, como altas temperaturas e pressões.

Um dos primeiros modelos sintetizados dos IIPs, foi relatado por Nishide, na década de 70. Já se pode observar neste trabalho um polímero reticular de cadeia linear utilizando a 4-vinilpiridina como agente de ligação cruzada, sendo este polímero utilizado na extração de íons metálicos [21].

A partir deste trabalho, inúmeros outros foram relatados na literatura. A **Tabela 3** apresenta alguns exemplos usando diferentes sorventes.

**Tabela 3.** Tipos de IIPs relacionados com os seus ligantes e monômeros

Analito	Sorvente	Referências
Cd (II)	4 vinilpiridina / divinilbenzeno / salen	[22]
Cu (II)	Divinilbenzeno / estireno / salen	[23]

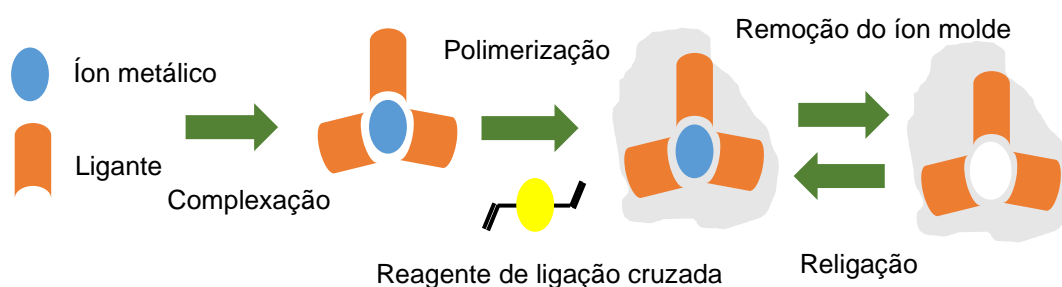
Hg (II)	Diazoaminobenzeno / vinilpiridina	[24]
Cr (VI)	4 vinilpiridina / Etilenoglicol dimetacrilato / 2 – hidroxietil metacrilato	[25]
Zn (II)	2,2 bipyridil / 4 vinilpiridina	[26]
Sn (IV)	4-(2-piridilazo) resorcinol / ácido metacrílico / etilenoglicol dimetacrilato	[27]

#### 4.1 FUNDAMENTOS DA PREPARAÇÃO DOS IIPs

O procedimento geral para o preparo do IIP consiste na formação de um complexo entre o metal/ligante, e sua copolimerização com um agente reticulador (monômeros), com o intuito de formar cavidades de reconhecimento dentro de uma rede polimérica.

A síntese do IIP pode ser dividida basicamente em 3 etapas, como pode ser visto na **Figura 9**: (1) consiste na formação do complexo entre o íon metálico e o ligante; (2) anexação do íon impresso a cadeia polimérica por meio de uma reação de polimerização; (3) por fim, é necessária a retirada do íon metálico impresso do polímero [5].

**Figura 9.** Representação esquemática da síntese do IIP



Fonte: Adaptado de [18].

A formação do complexo entre os íons metálicos e os ligantes se dá através do compartilhamento dos pares de elétrons entre um íon metálico e uma espécie capaz de fornecer esses elétrons (ligante). Essa reação pode ser tratada

segundo a teoria ácido-base de Lewis. Na formação do complexo, o íon metálico age como um ácido de Lewis, recebendo o par de elétrons, e a espécie que os fornece, ou seja, o ligante, age como um a base de Lewis.

A anexação do íon metálico junto à rede polimérica pode ser resumida a quatro abordagens de sínteses (reticulação, imobilização química, impressão superficial e síntese por aprisionamento) sendo diferenciada na forma de como os ligantes junto com os íons dos metais são imobilizados na matriz polimérica.

A reticulação é um processo de interligação entre as cadeias lineares ou ramificadas feitas por meio de ligações covalentes; é uma maneira simples de anexar o complexo metálico à rede polimérica. Na formação da rede polimérica é necessário que o complexo seja formado através de reagentes bifuncionais que possam agir tanto como complexantes como monômeros funcionais, com isso a reação em cadeia se processa, formando assim polímero com um alto grau de reticulação [18].

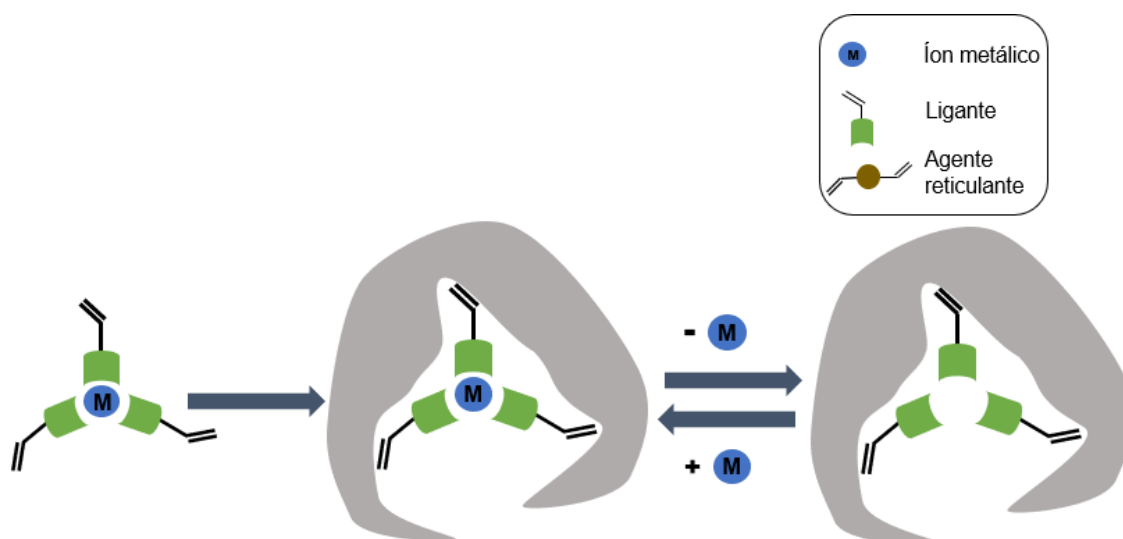
A imobilização química se dá, primeiramente, através da preparação de um complexo binário entre os íons metálicos e somente um ligante [28]. Os ligantes preferencialmente devem possuir grupos vinila (que são radicais derivados dos hidrocarbonetos eteno, pela retirada de um átomo de hidrogênio). Logo após essa etapa, há o isolamento do complexo formado através dos monômeros.[29]. Esta abordagem é comumente utilizada devido a sua fácil aplicação. Contudo, mesmo apresentando alta seletividade, esse tipo de polimerização apresenta baixa capacidade de “regeneração” (relição dos metais aos centros ativos do complexo), como resultado da baixa acessibilidade aos centros ativos dos complexos.

O primeiro trabalho que relaciona a síntese de IIP à imobilização química foi relatado por Nishide [30], nele o autor formou um complexo com um ligante vinilado 1-vinilimidazol, 1,vinil-2-pirrolidona e divinilbenzeno. O complexo formado foi copolimerizado e reticulados com o 1-vinil-2-pirrolidona.

Outro exemplo de imobilização química foi sintetizado por S. Daniel [31]. O IIP foi produzido usando um complexo paládio-iodeto/tiocianato-4-vinil piridino, na presença de hidroximetilmetacrilato e etilenoglicol dimetacrilato.



**Figura 10.** Esquema de síntese utilizando a imobilização química

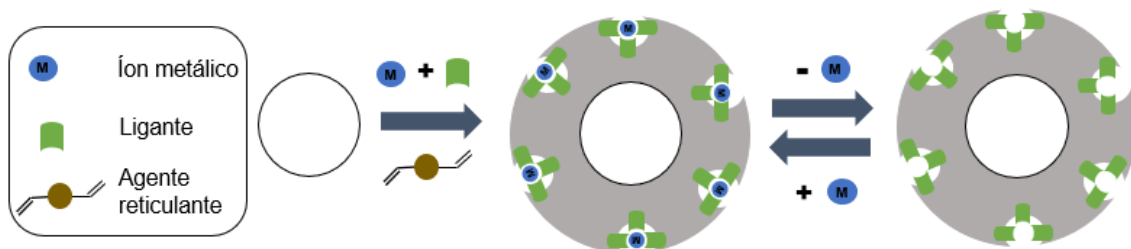


Fonte: Adaptado de [18].

Impressão superficial é baseada na polimerização heterogênea em meio aquoso (emulsão), onde se utiliza um monômero funcional, um estabilizador de emulsão, um co-monomero formador de matriz e um íon molde. Uma peculiaridade deste tipo de síntese se dá na distribuição das cavidades impressas em uma fina camada na matriz do material, isto representa uma grande vantagem para a rápida ligação do íon molde com os sítios de reconhecimento quando comparadas a metodologia de imobilização química [29]. O primeiro trabalho relatado sobre esse tipo de síntese foi publicado por Kido em 1992 [32]. O IIP-Cu foi sintetizado utilizando ácido oleico como monômero e divinilbenzeno como monômero formador de matriz.

Talvez o grande desafio desse tipo de síntese se dá pelo seu baixo potencial seletivo, como é relatado por J. Otero-Romaní [33], onde o IIP apresentou capacidade adsortiva semelhante ao polímero não impresso (NIP), onde o NIP é um material de referência sintetizado no mesmo molde do IIP, exceto a presença do íon molde.

**Figura 11.** Esquema de síntese utilizando impressão superficial



Fonte: Adaptado de [18]

O método de síntese por aprisionamento acontece em reações de polimerização em que os monômeros vinilados e não vinilados são utilizados, sendo que tais monômeros realizam ligações químicas com os íons molde e com a matriz do polímero via grupo vinila e agente complexantes não vinilados [5]. A representação deste tipo de reação pode ser vista na **Fig. 12**.

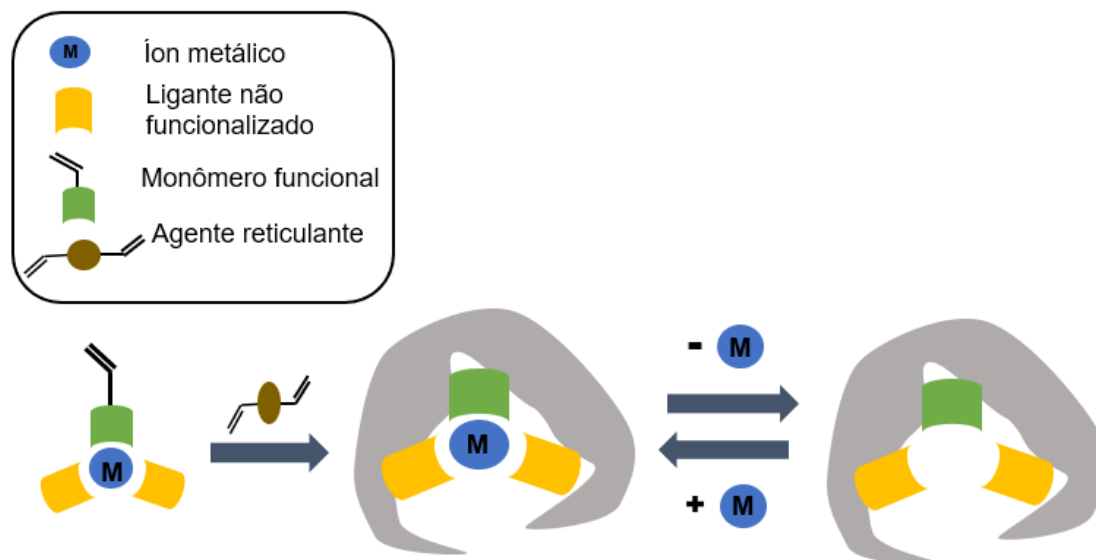
Alguns trabalhos são relatados na literatura utilizando essa metodologia de síntese. Rao et.al em 2003 [34], utilizou um IIP para a extração de disprósio (III). O complexo foi obtido entre o Dy(III) e o 5,7 dicloroquinoleína-8-ol e a 4 vinilpiridina, alguns monômeros foram utilizados para a polimerização, como: estireno e divinil benzeno.

Delaunay N., em 2016 [35], estudou o potencial dos IIPs sintetizados utilizando a metodologia de síntese por aprisionamento, para a extração em fase sólida de lantanídeos. Nesse trabalho, os autores formaram um complexo binários com o neodímio Nd(III) e o 5,7 dicloroquinoleína-8-ol, com a vinilpiridina. Testou-se também complexos ternários com a o 5,7 dicloroquinoleína-8-ol / vinilpiridina em 2-metoxietanol. Os monômeros utilizados foram estireno e divinilbenzeno. Utilizando o HPCL pode-se observar que cerca de 51% da 5,7 dicloroquinoleína-8-ol foi perdida e que essa quantidade variou de uma síntese para outra. Portanto, os autores determinaram que a limitação desse tipo de síntese é justamente a perda de boa parte dos agentes complexantes por lixiviação.

De maneira geral, os IIPs obtidos através da metodologia por aprisionamento apresentam alta capacidade de retenção e ótimos coeficientes

de seletividade quando comparadas às outras metodologias citadas. Entretanto, a opção por algum tipo de metodologia de síntese deve ser avaliada com cuidado tendo em vista a aplicação que será feita com o sorvente.

**Figura 12.** Esquema de síntese utilizando aprisionamento químico



Fonte: Adaptado de [18].

## 4.2 COMPONENTES DO IIPs

Na síntese dos IIPs, vários componentes e reagentes estão envolvidos em todos os processos, como: ligantes, monômeros e iniciadores radicalares. E a alteração de proporção de alguns desses reagentes pode afetar de forma direta a seletividade e a capacidade de adsorção dos polímeros.

O papel do ligante é fundamental na formação dos polímeros impressos, visto que a formação do complexo com o íon metálico está ligada diretamente ao processo de reconhecimento do metal no sorvente sintetizado. Esta interação de coordenação entre os íons e os ligantes é formada devido a ligações entre substâncias capazes de aceitarem e doarem pares de elétrons (ácidos e bases de Lewis). Nos compostos de coordenação geralmente um átomo central do íon metálico atua como um ácido de Lewis (recebe pares de elétrons) e são circundados por ligantes que atuam como base de Lewis (doa pares de elétrons).

Uma infinidade de ligantes são usados e relatados na literatura, alguns exemplos desses trabalhos são listados na **Tabela 4**.

**Tabela 4.** Lista com alguns ligantes utilizados na síntese dos IIPs

<b>Analito</b>	<b>Ligantes</b>	<b>Referências</b>
Fe(II)/Fe(III)	2,2 - bipyridina	[36]
Co(II)	8-Hidroxiquinoleína	[37]
Cd(II)	4-Vinilpiridina/(3-mercaptopropil)trimetoxisilano	[38]
Hg(II), Cd(II), Ni(II) e Cu(II)	Dirtizona	[39]
Bi (III)	Br-PADAP	[40]
Cd (II)	TAC	[41]

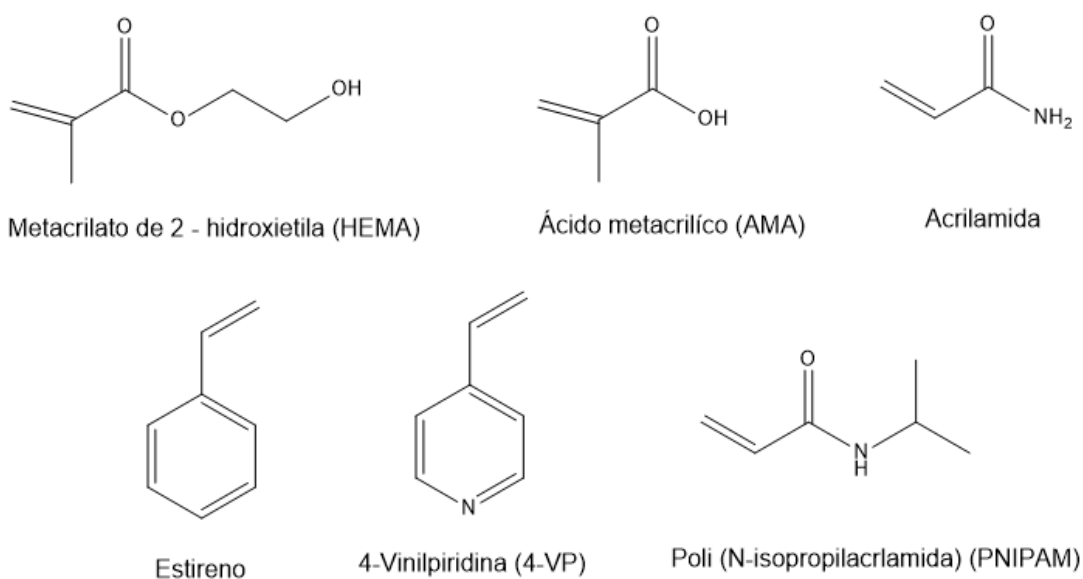
Outra substância que faz parte da síntese dos polímeros com íons impressos são os monômeros. Os mesmos são caracterizados por serem moléculas que podem se ligar a outras espécies a fim de formar moléculas maiores que são denominadas polímeros, são responsáveis por se auto-montar em torno de um complexo (molde) e reticular um com o outro. A **Tabela 5** mostra alguns trabalhos relatados na literatura com diferentes tipos de monômeros usados na síntese dos IIPs, já na **Figura 13** pode ser visto a estrutura de alguns desses monômeros.

**Tabela 5.** Lista com alguns monômeros utilizados na síntese de IIPs

<b>Analito</b>	<b>Monômeros</b>	<b>Referências</b>
As (III)	4-vinilpiridina / estireno / 1-vinilimidazol	[42]
Cd (II) / Cu (II)	2-acrilamida etildihidrogênio fosfato	[43]

Ce (IV) / Gd (III)	Ácido but-2-enadioico bis-[(2-amino-etil) - amida]	[44]
Sb (III)	Estireno	[45]
Bi (III)	Ácido metacrílico	[46]

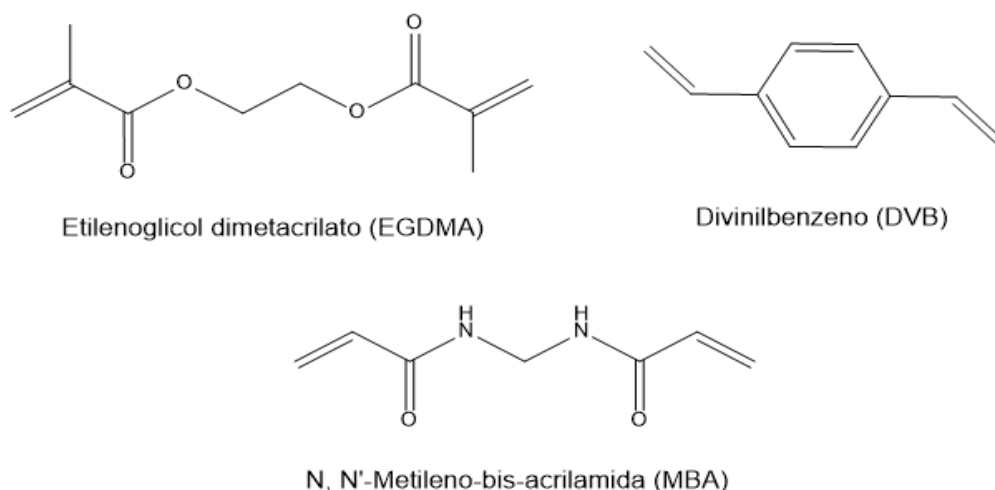
**Figura 13.** Estruturas referentes a alguns monômeros.



Fonte: Adaptado de [18]

Ainda dentro da classe dos monômeros os reticuladores ou agentes de ligação cruzada tem papel importante na síntese de IIPs. Eles são responsáveis pela estabilização mecânica do polímero e controle da porosidade como foi relatado por O. Okay [47]. Dentre uma infinidade de agentes de ligação cruzada o mais relatado na literatura são os etilenoglicol dimetacrilato, seguido por divinilbenzeno. Na **Figura 14** pode ser visto estruturas referentes a alguns agentes reticuladores, já na **Tabela 6** são apresentados alguns trabalhos relatados na literatura usando tipos diferentes de agentes de ligação cruzada.

**Figura 14.** Estruturas referentes alguns agentes reticuladores.



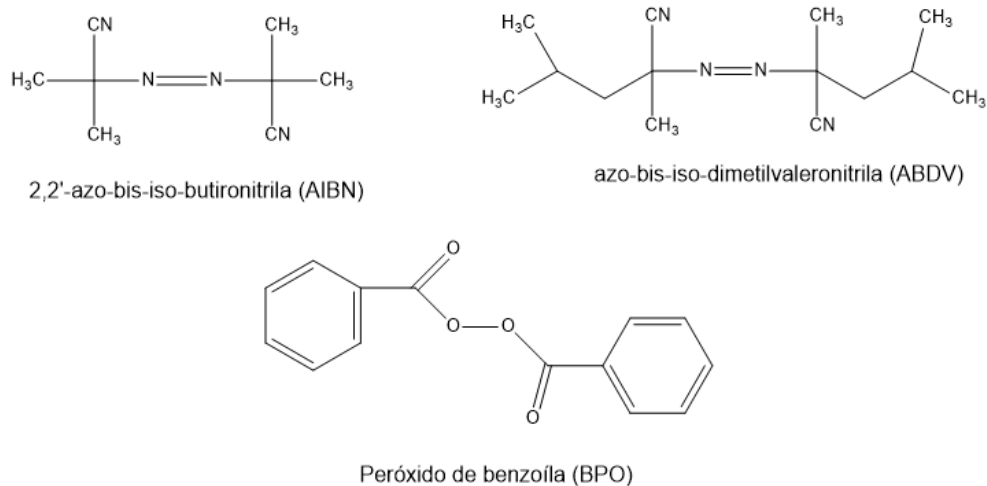
**Tabela 6.** Lista com alguns trabalhos utilizando diferentes tipos de reagentes de ligação cruzadas na síntese dos IIPs

<b>Analito</b>	<b>Reagentes de ligação cruzada</b>	<b>Referências</b>
UO <sub>2</sub> (II)	EGDMA	[48]
UO <sub>2</sub> (II)	DVB	[49]
Hg(II)	TMPTM	[50]
Pb (II)	MBA	[51]

Os iniciadores radicalares são substâncias responsáveis pela criação de radicais nos monômeros, com o intuito de propagar a formação do polímero. O mecanismo de ação do iniciador é geralmente um quebra homolítica (ruptura de uma ligação química em uma molécula na qual cada átomo participante da ligação retém um elétron do par formando assim um radical) por decomposição térmica, fotólise ou radiação ionizante [18]. A polimerização se dá quando estes interagem com as moléculas dos reagentes de ligação cruzada e seu término é identificado após o fechamento de toda a cadeia polimérica. O iniciador radicalar mais empregado nas sínteses dos polímeros impressos tem sido o 2,2'-azo-bis-iso-buto-nitrila (AIBN), porém outros podem ser utilizados como o azo-bis-iso-

dimetilvaleronitrila (ABDV) e peróxido de benzoíla (BPO) (**Figura 15**) sendo que a sua escolha é dependente da temperatura de síntese empregada e o analito.

**Figura 15.** Estrutura química dos iniciadores radiculares utilizados nas sínteses de IIPs



### 4.3 METODOLOGIAS PARA A SÍNTESE DOS IIPs

Como a síntese dos polímeros com íons impressos requer o uso de uma série de reagentes que são primordiais para a obtenção do sorvente, o uso deles requerem metodologias, que sob controle rígido de alguns parâmetros como temperatura, tipo de monômero e tipos diferentes de solventes, podem gerar polímeros com um número maior de sítios de ligações e uma grande área superficial, melhorando consequentemente a adsorção do analito a ser estudado.

No que diz respeito aos métodos empregados na síntese dos IIPs, a polimerização em “bulk”, polimerização por suspensão, e a polimerização por precipitação são os tipos mais relatados na literatura, devido a peculiaridades que serão discutidas no decorrer do capítulo.

#### **4.3.1 POLIMERIZAÇÃO EM MASSA OU POLIMERIZAÇÃO EM “BULK”**

O método mais tradicional utilizado nas sínteses dos IIPs é a polimerização em massa ou “*bulk*”. Ela consiste na mistura do íon molde (analito), monômeros funcionais, reagentes de ligação cruzada, iniciador radicalar e o solvente. Toda essa mistura é homogeneizada e mantida em recipiente adequado selado e purgado com um gás inerte a fim de se retirar todo o oxigênio do meio. Após a polimerização, o material pode ser triturado e peneirado a fim de se obter partículas com tamanhos definidos e regulares.

Além da facilidade de síntese do IIP utilizando a metodologia de polimerização em “*bulk*”, a possibilidade de não haver necessidade de habilidades especiais e equipamentos sofisticados o qualifica para ser a metodologia mais aplicada dentre todas as outras [52]. Contudo, as partículas de IIP produzida por essa metodologia apresentam algumas desvantagens todas elas associadas à etapa realizada ao fim da síntese (moagem), são elas: pouca homogeneidade das partículas, e destruição de sítios reconhecimento [18].

#### **4.3.2 POLIMERIZAÇÃO POR SUSPENSÃO**

A polimerização por suspensão é do tipo heterogêneo e consiste na solubilização dos reagentes em um solvente orgânico (íon molde, monômeros, e iniciador radicalar) e a esta solução é adicionada uma quantidade de solvente imiscível juntamente com um tensoativo.

Assim todo o sistema é agitado a fim de formar pequenas gotículas. Em seguida a reação de polimerização é realizada, ocorrendo a formação dos IIPs nas gotículas da fase dispersa. Esta técnica permite controlar a forma, o tamanho das partículas e a porosidade [18].

Esse método se apresenta como uma alternativa para a preparação de IIP sem a necessidade de triturar o material ao término da síntese, pois ao fim da síntese utilizando a metodologia de polimerização por suspensão são



produzidos microesferas de tamanho uniforme. Contudo, a metodologia apresenta desvantagem quando há necessidade de utilizar um volume grande de solventes e a utilização de tensoativos que podem contaminar o polímero final[18].

### 4.3.3 POLIMERIZAÇÃO POR PRECIPITAÇÃO

A polimerização por precipitação é um método de síntese classificada como polimerização homogênea, na qual todos os componentes (íon molde, monômeros e iniciadores radicalares) são dispersos em solvente com uma única fase. Existe uma grande semelhança entre as metodologias de polimerização em “bulk” e por precipitação, diferindo uma da outra somente na quantidade de solvente usado na reação, sendo que no método em bulk a quantidade de solvente utilizada é muito menor.

Algumas vantagens sobre a polimerização por precipitação foram listadas por Shamsipur et.al [53]:

- (i) Os polímeros sintetizados estão na forma de partículas;
- (ii) Quase todos os materiais estão em uma forma utilizável;
- (iii) Uma rede polimérica altamente reticulada não é formada em torno do íon metálico de impressão, o que resulta na sua fácil remoção;
- (iv) Gera partículas nanométricas;

A desvantagem da utilização deste método de polimerização por precipitação (comparando-se com a polimerização em bulk) é que a síntese não é robusta. Isso significa que nem todo íon/molécula molde pode ser impresso [54], além do tamanho das partículas, que possui diâmetros muito reduzidos, geradas por essa síntese. Essa característica inviabiliza o uso desses polímeros em fase estacionária do HPLC, dada a elevada pressão gerada no sistema de colunas cromatográficas [55].

## 5. CARACTERIZAÇÃO DOS IIPs

A partir do momento em que se sintetiza um novo material, é de fundamental importância a identificação destes materiais com o intuito de estudar suas propriedades e classificar essas novas substâncias.

O interesse na composição e na estrutura dos materiais cresceu e foi estabelecido um novo ramo de estudo denominado “Química de Materiais”. Esta área tem como objeto de estudo as sínteses, caracterização, avaliação das propriedades, e aplicação dos compostos. A caracterização de materiais utiliza técnicas instrumentais de análise visando à compreensão de diferentes aspectos relacionados a composição e estrutura de materiais. Desta forma, a caracterização auxilia a determinação da possível aplicabilidade dos compostos estudados [56].

### 5.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR

Na caracterização dos IIPs alguns desafios são impostos. Primeiramente na identificação da incorporação ou não, do ligante junto a rede polimérica. Para se determinar esse passo, muitas vezes são utilizadas técnicas como a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR. Isso geralmente pode ser conseguido pela análise e comparação entre os espectros dos IIPs e NIPs. (polímeros com íons não impressos)

Como exemplo, o FTIR pode ser usado para medir a extensão de ligações duplas que não reagiram, para isso os estiramentos de ligação C-H em 900-950  $\text{cm}^{-1}$  e o estiramento -C=C- em 1639  $\text{cm}^{-1}$ . O valor integrado é convertido para o número de ligações duplas. Então quanto maior a área de integração (intensidade do pico) maior a quantidade de ligações duplas [57].

No artigo de Dhruv et.al [58], os espectros de FTIR foram usados para identificar os picos de -C=N- em 1456 – 1460 e 1359 – 1391  $\text{cm}^{-1}$ , da salicilaldoximina. A mudança na frequência no comprimento de onda (-C=N-)

para uma região mais alta, no IIP lixiviado prova a remoção do íon urânio. Já a frequência de estiramento N-O, tipicamente observada de 1155–950  $\text{cm}^{-1}$ , mostra que a salicilaldoximina permanece intacta na matriz do polímero após a lixiviação. E por fim as frequências relacionadas ao  $\text{UO}_2^{2+}$ , esperado em 912  $\text{cm}^{-1}$  (assimétricas) e 815  $\text{cm}^{-1}$  (simétricas) foram observadas somente no espectro dos IIPs e desaparecem nos IIPs lixiviados.

## 5.2 MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA – MEV

A superfície e a porosidade dos IIPs são formadas a partir dos vazios irregulares, oriundas dos agrupamentos ocorridos pelas reações envolvidas no processo. No item 4.2 são citados alguns reagentes responsáveis pelo aumento ou diminuição da quantidade de poros dos polímeros impressos.

A técnica de microscopia de varredura eletrônica – MEV, muitas vezes, é utilizada para a ilustração e elucidação da morfologia dos IIPs, como no trabalho de Yilmaz et.al.[59], em que ele descreve as partículas dos polímeros impressos. As partículas não possuem forma definida, e têm superfície áspera, o que o autor relaciona, corretamente, com o método de polimerização em massa.

Shamsipur et.al. [60] caracterizou a morfologia do IIP-Cu (II) por MEV e observou-se também a formação de nanopartículas na ordem de 60-100 nm de diâmetros, que possuem forma ligeiramente irregular. A conclusão obtida foi que devido a técnica de polimerização por precipitação, as partículas obtiveram esta forma e certamente há a possibilidade de melhorar a irregularidade das partículas, através da mudança da velocidade de agitação da solução durante a síntese do polímero.

Ahamed e colaboradores [61], ao analisar a morfologia da superfície do polímero impresso, observaram diferenças substanciais entre os diferentes tipos de polímeros sintetizados (IIP e NIP). Os IIP apresentaram microestrutura porosa incorporadas a matriz do polímero, enquanto o NIP exibiu estrutura mais suave com menor área superficial e pequenas cavidades. Esta diferença entre os

polímeros impressos se dá pelo efeito de impressão do íon. Resultados semelhantes foram relatado por Baghel [62].

### 5.3 ANÁLISE TÉRMICA

A análise termogravimétrica - TGA ajuda tanto na obtenção de informações sobre a estabilidade térmica do polímero, quanto na seleção de materiais para fins analíticos focados em estudo de adsorção.

É uma técnica destrutiva, dentre as técnicas de análise térmica, e estuda a variação da perda massa de uma determinada amostra em função da temperatura, em um ambiente completamente controlado.

Tarley e colaboradores em [63], utiliza a análise térmica para descrever o comportamento diferente entre o IIP e o NIP. De acordo com o autor, o NIP perde cerca de 22% de massa entre as temperaturas 35-100°C, que é exclusivamente atribuída à perda de água adsorvida fisicamente sob o material. Durante um segundo estágio de temperatura, entre 110-300°C observou-se a perda de 10% de massa, que é atribuído a decomposição da ligação éster e a degradação de alguns reagentes utilizados na síntese, já na faixa entre 300-750°C ocorre a quebra dos monômeros utilizados. A análise térmica do IIP se mostrou completamente diferente principalmente na perda de 55% de massa na faixa de temperatura entre 110-300°C. O autor atribui a maior estabilidade do NIP à existência de uma estrutura mais compacta por não possuir uma coordenação dos ligantes ao íon Pb (II).

## 6. OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

Na etapa de otimização de um procedimento analítico, é necessário que haja um estudo dos fatores envolvidos do sistema em análise para que se busque sempre a melhor resposta analítica.

Para avaliar esses fatores normalmente o analista possui duas metodologias de otimização: a univariada, onde cada fator é variado separadamente, fixando sempre uma variável e variando as outras envolvidas no processo. Este método é relativamente simples e de fácil interpretação dos resultados pelo analista. Contudo, possui desvantagens como maior quantidade de reagentes, mais tempo gasto para a otimização de todas as variáveis e a não possibilidade de estudo das interações entre as variáveis. Outra forma de buscar a melhor resposta analítica é através da otimização multivariada. Diferentemente da univariada, este método consiste no estudo de todas as variáveis e suas combinações de maneira simultânea e as condições ótimas são encontradas através de recursos estatísticos. Existem inúmeras vantagens inerentes a metodologia multivariada como: a possibilidade de reconhecimento da interação existente entre as variáveis, além de ser mais rápido e mais econômico (menos experimentos). Contudo, existe uma desvantagem relacionada ao método, que é a maior dificuldade na interpretação dos dados gerados, entretanto já existe uma infinidade de softwares que facilitam a interpretação desses dados [64].

Utilizando o procedimento de otimização multivariada é necessário que haja o entendimento na existência de dois tipos de variáveis: as respostas e os fatores. As respostas são os valores medidos dos resultados experimentais, as quais são classificadas como variáveis dependentes ex. absorvância, intensidade de fluorescência, porcentagem de perda de massa, entre outros. Já os fatores são ligados diretamente às variáveis em estudo por ex. pH, massa do catalisador, tempo de reação, entre outros. Elas podem ou não afetarem as respostas, devido a isso são classificadas como variáveis independentes. Os valores que os fatores podem assumir são chamados de níveis e a região em que cada fator é estudado é chamado de domínio experimental [65].

## 6.1 PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DE DOIS NÍVEIS

O planejamento fatorial completo de dois níveis é utilizado para avaliar a influência dos diversos fatores selecionados e suas interações na resposta do sistema analítico. Se a combinação de  $k$  fatores é investigada em dois níveis um planejamento fatorial completo exige a realização de  $2^k$  experimentos diferentes, sendo chamado isso de planejamento fatorial  $2^k$  [66].

Esses níveis são normalmente representados pelos sinais (+) e (-), nível superior e nível inferior, respectivamente, dos fatores estudados e a extensão desses níveis é chamada de domínio experimental. Um nível médio (0) deve ser incluído como ponto central dos níveis relacionados às variáveis. Os pontos centrais têm sua importância no estudo, pois trazem as seguintes vantagens: identificação de relação não lineares no intervalo estudado e estimativa do erro experimental sem a necessidade de réplicas em todo os experimentos dos planejamento [66]. A **Tabela 7** apresenta uma matriz genérica para um planejamento fatorial completo de dois níveis ( $2^3$ ) de três fatores (A, B e C).

**Tabela 7.** Exemplo de matriz de planejamento fatorial completo ( $2^3$ )

<b>Experimentos</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-
5	-	+	+
6	-	+	-
7	-	-	+
8	-	-	-
9 (PC)	0	0	0
10 (PC)	0	0	0
11 (PC)	0	0	0

A realização dos experimentos deve seguir um parâmetro muito importante, a aleatoriedade dos ensaios, visto que, obedecendo-o evita-se erros indesejáveis que possam comprometer os resultados e os efeitos calculados para as variáveis estudadas [66].

O planejamento fatorial de dois níveis é utilizado principalmente para a triagem de variáveis e suas tendências, sem necessariamente a objetividade da determinação de condições ótimas das variáveis estudadas nos experimentos. Com posse dos resultados experimentais, utiliza-se a análise de variância (ANOVA) e o gráfico de Pareto para a avaliação da significância dos fatores e suas interações. A avaliação por ANOVA faz uso do valor  $p$  (probabilidade estatística), para estimar as significâncias dos efeitos. Obtendo-se valores menores que 0,05 ( $p < 0,05$ ) o efeito é significativo a um nível de confiança de 95%. Com o gráfico de Pareto faz-se necessário a análise de uma barra azul horizontal, que quando ultrapassar a linha vertical correspondente ao nível de confiança de 95% ( $p = 0,05$ ) [65].

Com os resultados obtidos através do gráfico de Pareto ou dos cálculos dos efeitos e suas interações, é possível verificar o comportamento e a tendência das variáveis do sistema analítico. O valor apresentando sinal negativo (-), representa que o fator tem a tendência de gerar um maior sinal analítico quando há variação do maior para o menor nível. Já para o sinal positivo (+) tem-se o inverso, a resposta analítica tende a aumentar quando os níveis dos fatores variam do menor para o maior.

Todos esses efeitos e suas interações podem ser calculados manualmente a partir de fórmulas matemáticas como discutidas em [66]. Contudo existem inúmeros programas estatísticos que simplificam o tratamento de dados gerados na otimização multivariada. Com esses softwares, a obtenção dos valores dos efeitos, tabela ANOVA, geração do gráfico de Pareto e análise da superfície de resposta podem ser obtidas, visto que são informações primordiais para estimar os efeitos e os respectivos erros.

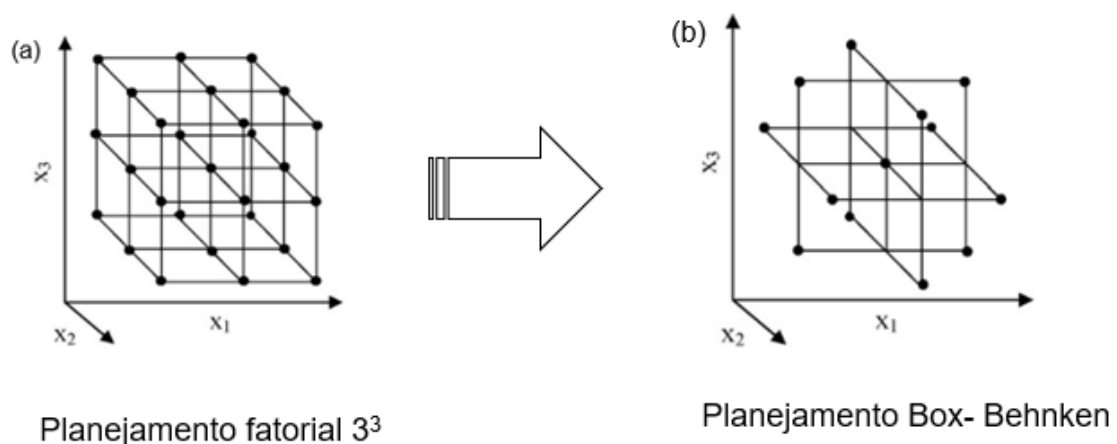
## 6.2 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A metodologia de superfície de resposta (RSM) é uma técnica de otimização desenvolvida por George Edward Pelham na década de 50 e consiste em uma infinidade de artifícios matemáticos e estatísticos com o intuito de formular modelos empíricos aos dados experimentais. Para esse objetivo são formuladas equações polinomiais lineares ou quadráticas, que são empregadas para descrever o sistema estudado e conseqüentemente descrever o comportamento de um grupo de experimentos e otimizar uma quantidade de variáveis para a obtenção de uma melhor resposta para o sistema analítico [67]. Dentre as RSM utilizadas na otimização multivariada, as mais aplicadas são o planejamento Box-Behnken e matriz Doehlert.

### 6.2.1 PLANEJAMENTO BOX -BEHNKEN (BBD)

Este modelo foi desenhado por Box e Behnken, em 1960. Da data de criação até hoje, o planejamento Box-Behnken é uma das mais conhecidas metodologias de superfície de resposta. É representado por um desenho de segunda ordem baseado em um planejamento fatorial incompleto de três níveis como pode ser observado na Figura 16.

**Figura 16.** Obtenção dos pontos experimentais da matriz Box-Behnken a partir de um planejamento fatorial de três níveis para três variáveis





Existem uma série de características ligadas a BBD e algumas delas estão relacionadas abaixo [64]:

- O número de experimentos (N) necessários para desenvolver uma matriz Box-Behnken é estabelecido pela equação  $N = 2K(K-1) + CP$ , onde K é o número de variáveis e CP é o número de replicatas do ponto central;
- É aplicado quando o número de fatores é igual ou superior a três;
- Os intervalos entre os níveis são uniformes;
- Não há combinações em que todos os fatores estão, simultaneamente, em seus níveis máximos ou mínimos;

A Tabela 8 apresenta a matriz experimental para um planejamento Box-Behnken com três fatores (A, B e C) mais os pontos centrais (CP)

**Tabela 8.** Matriz do planejamento Box-Behnken com valores codificados para 3 fatores

Experimento	Fator A	Fator B	Fator C
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	+1	0	-1
7	-1	0	+1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	+1	-1
11	0	-1	+1

12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

### 6.2.2 MATRIZ DOEHLERT

A matriz Doehlert desenvolvida por David H. Doehlert na década de 70, apresenta-se como uma alternativa a planejamentos experimentais de segunda ordem. Apresenta-se como modelo uniforme onde seus pontos experimentais são igualmente espaçados e são apresentados como círculos, esferas ou hiperesferas concêntricas (hexágono no caso de dois fatores) quando observado duas, três ou mais variáveis, respectivamente.

A matriz Doehlert apresenta-se como uma estrutura ideal para a aplicação da RSM permitindo a otimização dos fatores envolvidos no sistema analítico principalmente por possuir vantagens como:

- Necessidade da realização de poucos experimentos;
- Quantidade de níveis relacionados a cada fator pode ser selecionada de forma a obter maiores informações sobre os fatores mais significativos;
- Intervalos uniformes entre seus níveis;

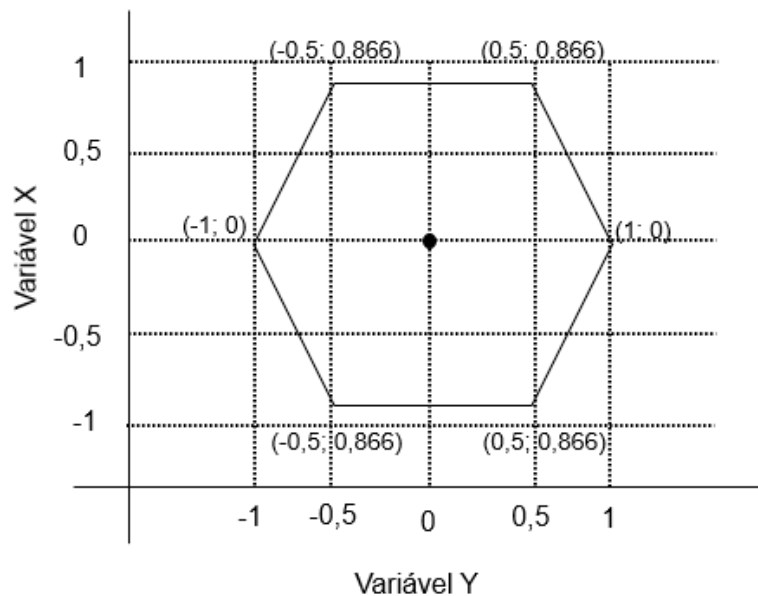
Quando comparado as duas metodologias de superfície de resposta (Box-Behnken Doehlert) ambas possuem a mesma eficiência, contudo a segunda permite o estudo das variáveis em quantidade de níveis diferentes. Essa característica particular da matriz Doehlert é relevante quando algum problema é encontrado em algum dos fatores estudados como: limitações físicas nos equipamentos e custo elevado de algum reagente, fazendo com que haja a necessidade do estudo com uma quantidade reduzida de níveis [67].

A Tabela 8 mostra uma matriz Doehlert com dois níveis, já na Figura 16 mostra a representação do desenho regular para o planejamento Doehlert com duas variáveis e as respectivas coordenadas de seus pontos.

**Tabela 9.** Matriz de Doehlert para duas variáveis.

Experimento	Fator A	Fator B
1	0	0
2	0	+1
3	+0,866	+0,5
4	0	-1
5	-0,866	-0,5
6	-0,866	+0,5
7	+0,866	-0,5

**Figura 17.** Desenho do Planejamento Doehlert para duas variáveis



## **7. APLICAÇÕES DOS IIPs NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS AQUOSAS POR GH-AFS, FAAS E IMAGENS DIGITAIS**

Uma das principais vantagens que os polímeros impressos oferecem na extração em fase sólida é a melhoria significativa no sinal analítico e na seletividade de extração, isso tudo devido ao fato de que o sorvente proporciona uma retenção mais efetiva para o analito de interesse. Assim, os IIPs tem sido na maioria das vezes preparado como sorvente para a pré-concentração, extração e separação de íons. Geralmente são relatados trabalhos envolvendo o uso dos IIPs na análise de metais em amostras de: água de abastecimento [68,69], água de rio [70] e água do mar [71]. E graças a suas características notáveis, a sua utilização pode ainda ser estendida a matrizes complexas como: águas residuais, águas produzidas, vinho, além de serem produzidas para serem incorporadas às colunas cromatográficas [18].

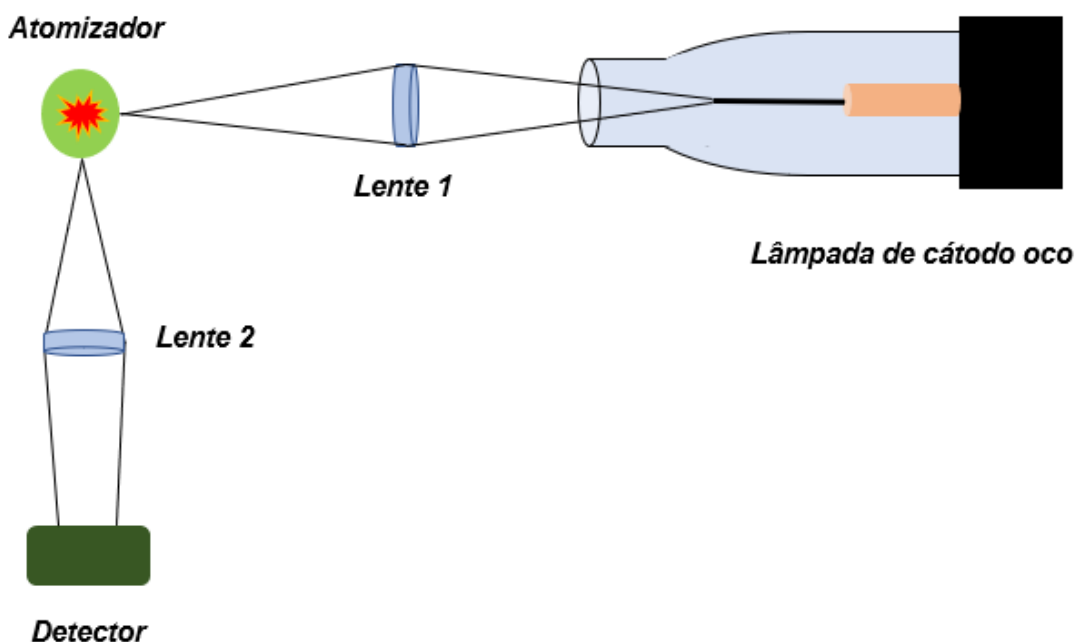
### **7.1 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA ATÔMICA**

A espectrometria de fluorescência atômica é uma técnica conhecida pela alta sensibilidade e seletividade para a determinação de um número limitado de elementos que estão presentes de forma substancial em amostras de matrizes ambientais como: mercúrio, arsênio, selênio, bismuto, chumbo e cádmio [72].

Em resumo, a fluorescência atômica é um processo espectroscópico baseado na absorção da radiação de comprimento de onda específico por um vapor atômico. A excitação dos átomos do analito é seguida por um processo de relaxamento, que envolve a emissão de radiação de fluorescência e posterior detecção da radiação emitida. A resposta analítica dada pelo AFS é a intensidade de radiação produzida em uma transição que é dependente de fatores como: intensidade da fonte de radiação e a concentração do átomo [72].

A instrumentação básica de um AFS é composta por fonte de radiação (lâmpada de cátodo oco) e o detector localizados em um ângulo reto, como ilustrado na **Figura 10**:

**Figura 18.** Representação esquemática do AFS



Fonte: Adaptado do manual do instrumento Aurora instrument AFS Lumina 3300

Algumas desvantagens são inerentes à técnica de fluorescência atômica, contudo a que chama mais atenção e justifica o uso de uma etapa prévia como a SPE é a interferência química (concomitantes das amostras) que é resultante de processos que ocorrem na atomização e podem diminuir a quantidade de átomos livres e conseqüentemente a diluição do sinal analítico. Com isso a separação de uma substância a partir da matriz é frequentemente necessária para diminuir os efeitos dos interferentes.

### 7.1.1 GERAÇÃO DE VAPOR QUÍMICO

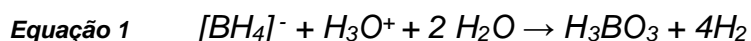
A técnica de geração de vapor químico (CVG) de maneira genérica, consiste na transformação de uma espécie (metal e metaloide) em um composto volátil por meio de uma reação química.

A partir de 1969, quando foi observado o primeiro artigo descrevendo as melhores condições para a análise de arsênio (As) por espectrometria de absorção atômica [73], a geração de vapor químico se transformou em dos métodos mais empregados na especiação e determinação de espécies traços e ultratraços na química analítica. Devido a vantagens inerentes ao método como: separação do analito de alguns concomitantes da matriz que não formam hidretos voláteis, sistemas mais eficientes de introdução de amostras do que os baseados em nebulização pneumática convencional e melhores limites de detecção e quantificação. Desde então as determinações de inúmeros espécies são relatadas na literatura (Bi, Ge, Pb, Sn, Sb, Te e Se) [74].

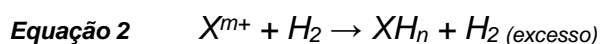
Dentre as técnicas de CVG existem dois tipos de abordagem: a geração de vapor frio e a geração de hidretos, ambas consistem na reação entre metais ou metaloides com um agente capaz de reduzir essas espécies e gerar novas espécies voláteis, contudo as técnicas se diferem quando uma (geração de vapor frio) possui um procedimento que permite a geração de espécies voláteis livres, o que elimina a necessidade de atomização. Geralmente essa técnica é relacionada à determinação de mercúrio reduzindo da espécie  $Hg^{2+}$  para a espécie  $Hg^0$  por meio de reagentes com forte capacidade redutora [75].

As espécies voláteis são formadas em meio ácido na presença de um agente redutor, na qual pode ser um metal ou um reagente específico. Os primeiros trabalhos relatados na literatura, os sistemas de redução metal/ácido eram os mais comumente empregados. Embora haja uma melhora no sinal analítico o uso desses sistemas estão associados à limitação do elevado tempo para a formação do vapor químico [76–78]. Outros reagentes são utilizados para a redução das espécies metálicas são os tetraboratos de sódio ( $NaBH_4$ ) e o cloreto de estanho ( $SnCl_2$ ), quando comparados os dois reagentes, o  $NaBH_4$  possui forte capacidade de reduzir muitos elementos como os (As, Se, Sb, Bi, etc), enquanto o  $SnCl_2$  é um redutor mais fraco que apenas é capaz de reduzir mercúrio inorgânico. Devido a isso, o  $NaBH_4$  é mais amplamente utilizado como reagente redutor nas reações de geração de vapor químico[79].

O mecanismo proposto para a redução em meio ácido do  $NaBH_4$  está apresentando na **Equação 1**:



Segundo D'Ulivo [80], o primeiro passo para a formação do hidreto utilizando o NaBH<sub>4</sub> é a hidrólise ácida representada na **Equação 1**. Após o hidrogênio formado através da reação de hidrólise do NaBH<sub>4</sub>, o mesmo reage com o analito formando assim o hidreto volátil. O mecanismo reacional da formação genérica do hidreto volátil é apresentado na **Equação 2**.



Onde: m pode ou não ser igual a n e X é o elemento de interesse.

### 7.1.2 APLICAÇÃO DOS IIPs COM DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS POR AFS

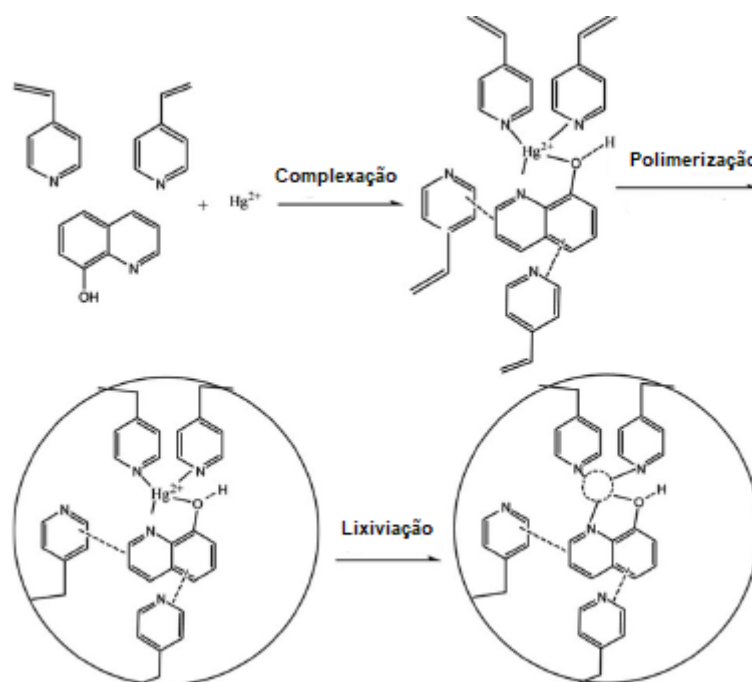
A SPE é uma abordagem muito utilizada para a determinação de elementos traços, por diversas técnicas como: GH-AFS, FAAS, ETAAS, ICP OES, ICP MS etc. As principais vantagens da SPE frente a outros métodos foram relatadas na seção 2.0. Embora técnicas como AFS e ICP MS, possuam maior sensibilidade para atingir baixos limites de detecção, as mesmas sofrem diversas interferências espectrais e não espectrais na análise direta de algumas matrizes complexas. Visto isso, se faz necessária uma etapa prévia para a separação do analito de interesse a partir da matriz.

Zhong Zhang et al. [81] relataram a síntese de um IIP utilizando o ligante ditizona. O IIP foi sintetizado através do processo sol-gel a partir do complexo ditizona-Hg (II); os monômeros e agentes de ligação cruzada foram respectivamente, 3-aminopropiltrióxissilano (APTES) e tetraetóxissilano (TEOS), como pode ser verificado na **Figura 19**.





**Figura 20.** Representação esquemática do método aplicado para a preparação do IIP-Hg(II)



Fonte: adaptado de Fengxian Luo [68]

A partir da síntese, as análises de capacidade adsorptiva do novo sorvente foram feitas demonstrando que, na condição otimizada, a adsorção máxima do novo sorvente foi de  $143,8 \text{ mg g}^{-1}$ , quase três vezes maior que a do polímero não impresso (NIP) ( $52,6 \text{ mg g}^{-1}$ ).

O IIP-Hg (II) sintetizado apresentou boa seletividade para o íon Hg (II) comparado a outros íons. Apresentaram resultados nos testes de adição/recuperação que variaram entre 92 – 104%. As quantidades traços de Hg (II) em amostras de água da abastecimento e da água do rio foram medidas pela AFS e apresentaram como figuras de mérito um limite de detecção de  $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ .

Como conclusão o autor inferiu que o IIP-Hg (II) apresentou de forma eficiente sua aplicação como um adsorvente para a separação seletiva e pré-concentração de Hg (II), seguida pela determinação usando AFS nas amostras de água.

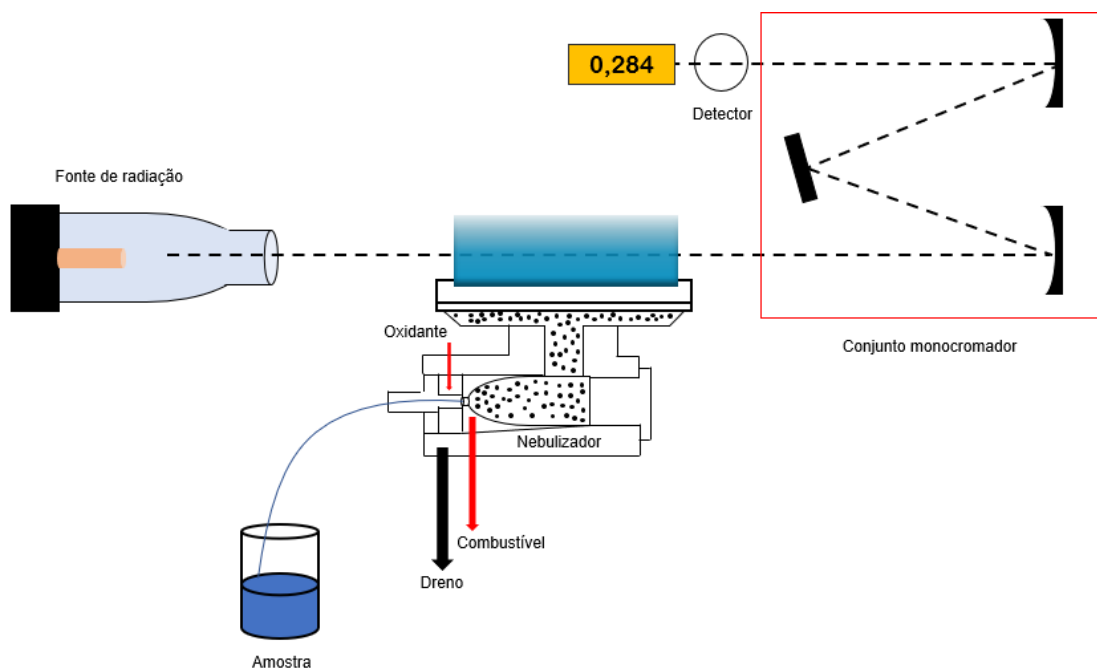


## 7.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS)

O FAAS é uma das principais técnicas utilizadas para a análises de rotina em laboratórios visto que possui algumas vantagens como a simplicidade, robustez, seletividade e custos relativamente baixos de manutenção e aquisição [82].

No processo de análise das amostras, o líquido é aspirado por um tubo capilar através de um nebulizador pneumático, pelo fluxo de gás oxidante. O líquido se dispersa com uma fina névoa, que é direcionada sob alta velocidade até uma pérola de impacto, onde as gotículas são transformadas em partículas ainda menores, sendo que as maiores são eliminadas através do dreno. As menores partículas são levadas até a câmara de combustão, onde são atomizadas através de uma chama, cuja temperatura varia entre 600 a 2000 Kelvins. A concentração desses átomos é determinada por absorção da radiação em determinados comprimentos de onda específicos [83]. Uma representação do esquema de um espectrômetro de absorção atômica pode ser encontrada na **Figura 21**.

**Figura 21.** Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica com chama



Diante das inúmeras vantagens citadas acima, a técnica apresenta algumas limitações, principalmente no que se refere a sensibilidade, que impedem a determinação de analitos na faixa de  $\mu\text{g. L}^{-1}$ . Alguns fatores ajudam para a baixa sensibilidade inerente a técnica, destacam-se: formação de óxidos e carbetos estáveis de algumas espécies químicas; rápida passagem dos átomos na área de atomização (chama), além da baixa eficiência do processo de nebulização, cerca de 5 – 10% do volume inicial da amostra chega à chama [84].

Para superar essa deficiência é comum a utilização de métodos para o enriquecimento do sinal analítico como a pré-concentração, sendo muito utilizados em diversos campos da química os polímeros com íons impressos para o mesmo.

### **7.2.1 APLICAÇÃO DOS IIPs NA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS POR FAAS**

Um sistema para a determinação de Cd(II) utilizando FAAS foi utilizado na análise de amostras de águas estuarinas da Baía do Pontal em Ilhéus – Ba [41]. Nesse trabalho, os autores sintetizaram um polímero com íons impressos usando como complexante o 2- (2-tiazolilazo) -p-cresol (TAC); posteriormente, realizou-se a polimerização utilizando os monômeros etilenoglicol dimetacrilato e ácido metacrílico juntamente com o iniciador radical 2,2-azobisisobutironitrila.

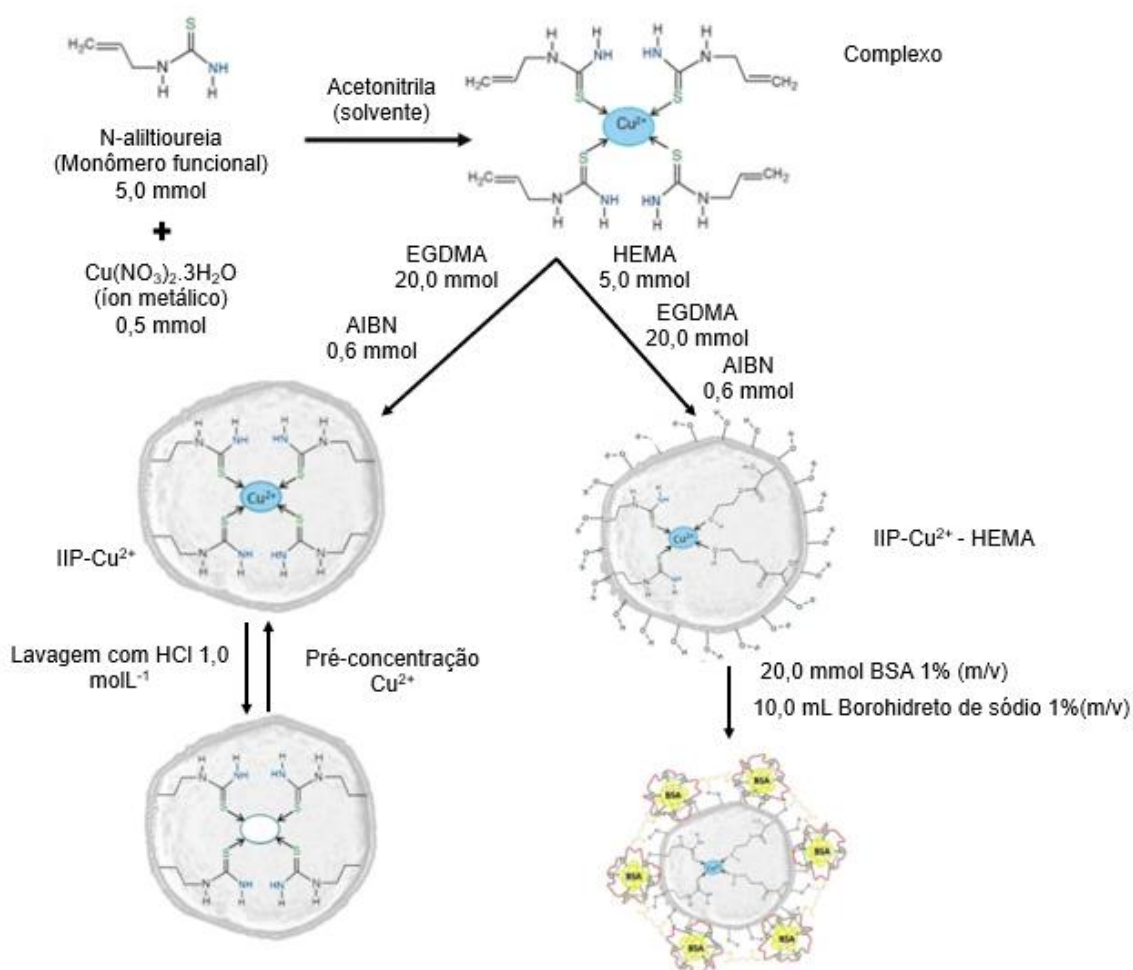
A estabilidade térmica do polímero foi avaliada por termogravimetria e a caracterização foi realizada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As variáveis como vazão de amostragem, pH e concentração do eluente foram otimizadas utilizando planejamento multivariada. O fator de enriquecimento, assim como os limites de detecção e quantificação, foram de 44, 0,14 e 0,46  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. A seletividade foi avaliada usando soluções contendo os seguintes íons e ânions Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Co(II),  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^{-1}$ . Ao término da otimização o autor pode avaliar as concentrações de cádmio contidas nas amostras de águas estuarinas, que variaram de <LOQ para 1,25  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

A conclusão obtida foi que o método proposto demonstrou viabilidade e potencial para ser aplicado ao monitoramento de íons cádmio em amostras de água de matrizes salinas.

Neste outro trabalho [85], um novo método de extração em fase sólida on-line usando IIP-Cu<sup>2+</sup>-HEMA-BSA à base de poli(aliltioureia) modificada com HEMA (2-hidroxietilmetacrilato) e soro bovino (BSA) para a pré-concentração de íons Cu<sup>2+</sup> e determinação por FAAS foi desenvolvida.

Todo o procedimento de síntese pode ser visto na **Figura 22**. A partir do polímero impresso, os autores verificaram por meio das ferramentas quimiométricas a significância de alguns fatores como: massa do polímero; vazão de amostragem; pH da solução e concentração do eluente. A partir do resultado otimizados obtidos, as amostras com pH 4,5 passaram por uma minicoluna empacotada com 50,0 mg do sorvente, com uma vazão de 7,60 mL.min<sup>-1</sup> seguida de uma eluição de fluxo reverso (contracorrente) com 1,00 mol.L<sup>-1</sup> de HCl diretamente para o FAAS modelo AA-7000 ®Shimadzu.

**Figura 22.** Esquema reacional da síntese IIP-Cu<sup>2+</sup> e IIP-Cu<sup>2+</sup>-HEMA-BSA.



Fonte: [85] adaptado

Juntamente com todos os fatores otimizados, os autores relataram o estudo dos íons interferentes (Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>). Foi observado que os íons Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> e Co<sup>2+</sup> não interferem na pré-concentração de Cu<sup>2+</sup> na presença/ausência de 0,5 gL<sup>-1</sup> de BSA. Na ausência de BSA, foi observado que os íons Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> apresentaram interferência positiva na porcentagem de recuperação do sinal analítico para cobre de 130,0 e 117,0%, respectivamente. O autor atribuiu, como explicação sugestiva para este fato, à alta força iônica e à energia de ionização dos átomos de Ca e Mg.

Já na presença de BSA, o Ca<sup>2+</sup> apresentou interferência positiva na recuperação do Cu<sup>2+</sup> cerca de 195,0%. Devido a esse fato, o autor sugere que a

interação do cálcio com o BSA na solução imobilizada na superfície do polímero, cria uma espécie de ponte entre o polímero e a proteína (polímero-Ca-BSA)

No que diz respeito aos outros íons  $K^+$ ,  $Na^+$  e  $Cl^-$  uma leve interferência negativa foi observada, com porcentual de recuperação de 70,0%, 84,0% e 77,0%, respectivamente. Nesse caso, os autores sugerem que os íons  $K^+$  e  $Na^+$  e  $Cl^-$  como íons monovalentes não podem criar pontes como os íons  $Ca^{2+}$ , mas devido ao aumento da força iônica, pode ocorrer um efeito competitivo com o  $Cu^{2+}$ , o que justificaria a pequena diminuição do sinal.

Sobre as figuras de mérito do método analítico, observa-se: curva analítica variando de 3,6 a 100  $\mu gL^{-1}$ , fator de pré-concentração de 24 vezes, limites de detecção e quantificação de 1,10  $\mu gL^{-1}$  e 3,60  $\mu gL^{-1}$ , respectivamente e taxa de transferência de amostra de 20  $h^{-1}$ .

Já na aplicação do método proposto, foram utilizadas amostras de leite bovino e de soja. Nas quais, foram encontrados, segundo o autor, teores de cobre que variaram de  $0,048 \pm 0,08$  a  $0,635 \pm 0,042$   $mgKg^{-1}$ .

E como conclusão diante do exposto pelo autor, os resultados demonstraram que o método de pré-concentração tem vantagens em comparação a outros métodos publicados como: possuir baixo consumo de amostras, baixo limite de detecção e capacidade de reutilização do sorvente (450 ciclos de pré-concentração/eluição), além da possibilidade de aplicação em amostras de leites bovino e de soja sem quase nenhum procedimento demorado de preparação.

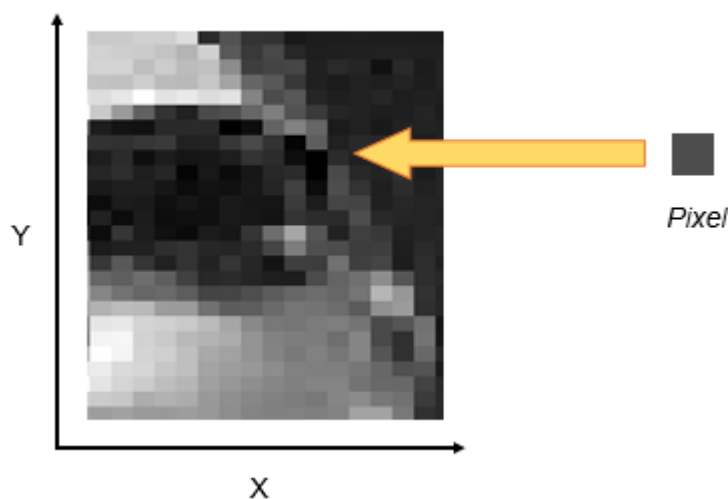
### **7.3 IMAGENS DIGITAIS**

Com a modernidade alcançada até os dias atuais, as técnicas analíticas estão cada vez mais sensíveis e robustas. Atrelado a esse desenvolvimento tecnológico, os equipamentos utilizados para a análise química estão cada vez mais custosos. Com a realidade financeira da maioria dos grupos de pesquisa do Brasil em alguns casos se torna inviável a aquisição dos mesmos [86].

Devido a isso, o desenvolvimento de metodologias que visa coletar dados *in situ* e em tempo real usando dispositivos portáteis de baixo custo que analisem com precisão e segurança diferentes respostas químicas, tem se tornado tendência entre os pesquisadores [87]. Arelado a isso, inúmeros métodos analíticos convencionais como a espectrometria de absorção molecular foram adaptados para o uso de novos tipos de detectores como a câmera digital de diversos aparelhos (celular, scanner, tablet e webcam) [88–90].

Nos métodos baseados em imagens digitais, a imagem é formada por uma função bidimensional representada como  $f(x,y)$  em que  $x$  é seu número de colunas e  $y$  seu número linhas. Quando cada par  $(x,y)$  possuir um número finito de estruturas, tem-se a representação da imagem digital. Assim, se uma imagem digital é formada por uma quantidade finita de elementos, em que cada qual é representado por um valor específico, esses elementos são classificados como *pixel* [91]. A **Figura 23** é a representação de como a função é gerada para a formação da imagem digital.

**Figura 23.** Representação da função bidimensional da matriz  $f(x,y)$  para a formação da imagem digital.

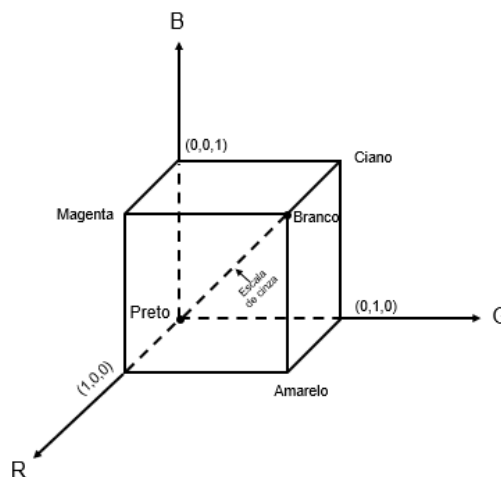


As imagens digitais usualmente são classificadas quanto a sua forma de apresentar os valores identificados de cada pixel. Desta forma, as imagens podem ser: binárias (*black e white*), escala de cinza (*grayscale*), indexadas (*indexed*) ou RGB.



Nas imagens que seguem o modelo RGB, cada pixel possui três valores independentes pertencentes às cores primárias R (vermelho), G (verde) e B (azul). As cores e suas variações são representadas a partir de um cubo (**Figura 24**), no qual as cores primárias são os três vértices, as cores secundárias (ciano, magenta e amarelo) estão nos outros três vértices, o preto encontra-se na origem e o branco está no vértice mais distante da origem.

**Figura 24.** Esquema do cubo de cores RGB.



Por convenção usa-se valores normalizados de 0 a 1 para cada cor, contudo, é normal encontrar representação que utiliza o 0 representando o número de bits, que é utilizado para representar a cor de um único *pixel* em uma imagem é chamado de profundidade de *pixel*. Considerando uma imagem RGB na qual as cores vermelha, verde e azul possuem 8 bits, assim cada o trio de valores em R, G e B, tem profundidade de  $8+8+8 = 24$  bits. Assim o modelo RGB de 24 bits pode assumir um total de aproximadamente 16 milhões de cores diferentes ( $2^{24} = 16.777.216$ ) [87]. A **Equação 3** representa o número de tons que uma imagem pode apresentar dependendo da profundidade de cada cor.

**Equação 3**

$$2^n = \text{número de tons}$$

Onde  $n$ , representa a profundidade da cor. Assim quanto maior a profundidade da cor maior o número de tons que a imagem pode assumir.

A **Figura 25** representa o cubo de cores RGB de 24 bits correspondente à **Figura 24**.

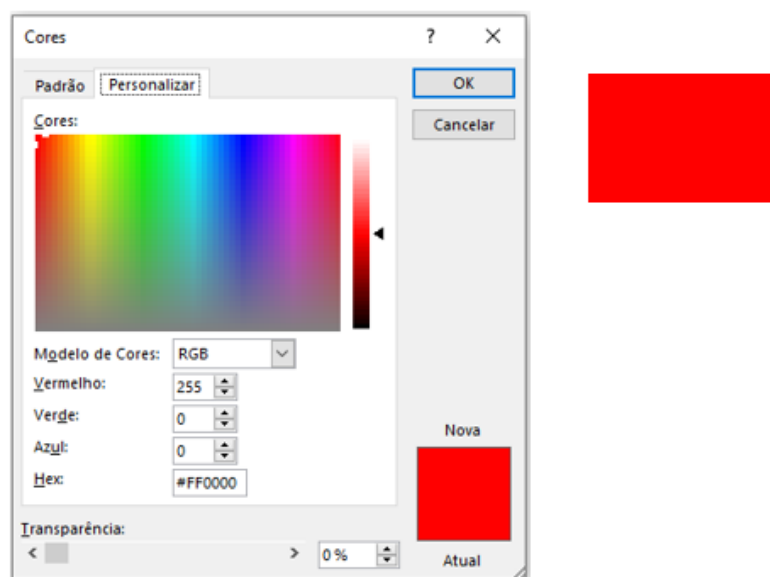
*Figura 25. Cubo de cores RGB.*



É natural que os valores utilizados para representar RGB sejam os números normalizados 0 e 1 para cada canal. Contudo, os valores não normalizados variando entre 0 e 255 são os mais utilizados em sistemas computacionais de geração de cores. Pois, a utilização de algumas poucas centenas de cores são mais do que suficientes para as inúmeras aplicações do RGB [91].

Um exemplo disso é a tela dos computadores em que tais valores são aplicados. A **Figura 26** mostra uma ferramenta para a formatação de cores dentro do sistema operacional do Windows 10 em que o valor 0 em todos os canais irá representar a cor preta, já o 255 em todos os canais RGB irá representar a cor branca.

**Figura 26.** Exemplo do modelo RGB para a coloração vermelha.



### 7.3.1 APLICAÇÃO DOS IIPs NA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS POR IMAGENS DIGITAIS

As metodologias desenvolvidas aplicando imagens digitais tem sido amplamente utilizada dentro da área da química analítica. Principalmente na determinação de metais em diversas matrizes [92–94].

Santos Neto e colaboradores [92] desenvolveram um método utilizando imagens digitais para a especificação inorgânica de ferro em amostras de vinho branco. O método se estabeleceu através da reação da 1,2 orto-fenantrolina (reagente cromogênico) com os íons  $\text{Fe}^{2+}$ . O ferro total foi determinado utilizando o mesmo reagente, contudo, foi necessário a adição do cloreto de hidroxilamônio para a redução do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ .

Todas as imagens coletadas para os experimentos foram adquiridas a partir de um sistema fechado, constituído por uma caixa de madeira, com uma abertura na parte superior e um controle de luz (lâmpada LED) no compartimento interno a fim de garantir a reprodutibilidade sem a influência da luz externa. Para a captura das imagens o sistema continha uma webcam Microsoft720p HD.

As imagens adquiridas foram submetidas à decomposição em valores de cores de acordo com o modelo RGB com ajuda do programa de código aberto *ImageJ*. Essas informações obtidas a partir do programa foram organizadas em um histograma de cores e o valor médio de cada canal (Vermelho (R), Verde (G) e azul (B)) é aplicado em uma equação  $-\log(P/P_0)$  com o intuito de obter uma relação compatível com a lei de Beer, onde P é o valor de R, G e B (médio) e o  $P_0$  é o valor médio de R, G e B do branco da solução.

Os autores realizaram a otimização das condições experimentais através de técnicas multivariadas utilizando como fatores: pH da solução (3,88) e o volume de 1,2 orto-fenantrolina (4,0 mL), com todos os experimentos sendo realizados utilizando um volume constante de vinho.

Com as condições ótimas estabelecidas, os autores puderam calcular alguns parâmetros como precisão do método obtendo 3,57 % para o  $Fe^{2+}$  e 4,76% para o ferro total. As concentrações de ferro nas amostras de vinho branco foram aferidas e observou-se uma variação de 0,41 – 1,67  $mgL^{-1}$  para  $Fe^{2+}$  e de 0,69 – 1,71  $mgL^{-1}$  para ferro total.

Como conclusão os autores relatam que o método proposto demonstrou com eficiência a capacidade de quantificação e especificação do ferro inorgânico em amostras de vinho branco. Ainda apresentam o método como alternativa para análise colorimétrica pois atende requisitos como rapidez, robustez e baixo custo.

Mesmo apresentando-se como uma excelente alternativa para a área de química analítica, e suas subáreas como análise de metais, o uso das imagens digitais aliados a extração em fase sólida usando os polímeros impressos como sorvente, não são relatados na literatura até a data da confecção deste trabalho. Visto isso, no capítulo IV será apresentado uma sugestão de metodologia para pré-concentração e determinação de urânio utilizando os IIPs e uma sistema de imagem digital.

---

---

# **CAPÍTULO II**

---

---

**USO DE UM SISTEMA ON-LINE UTILIZANDO  
POLÍMERO COM ÍONS IMPRESSOS PARA PRÉ-  
CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE BISMUTO EM  
ÁGUA DO MAR EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE  
FLUORESCÊNCIA ATÔMICA**

## 1. INTRODUÇÃO

A partir do desenvolvimento de medicamentos, produtos de higiene pessoal, conservantes, agrotóxicos e aditivos alimentares, que trouxeram inúmeros benefícios para os seres humanos. Contudo, a produção em massa dessas substâncias gera um problema para o meio ambiente com o lançamento accidental ou proposital de milhares de toneladas de resíduos tóxicos.

Essas substâncias potencialmente tóxicas, cujo os efeitos quando presentes no meio ambiente ainda são poucos conhecidos, são chamados de contaminantes emergentes (CE). Os CE correspondem a uma classe de substâncias que não eram monitoradas com frequência nas matrizes ambientais. Podendo afetar diretamente os seres humanos com possíveis contaminações. Outro fator relevante, é que hoje o Brasil não possui legislação de controle ambiental específica para regular os teores máximos permitidos no meio ambiente [95].

O bismuto (Bi) é um elemento químico que possui número atômico 83, e massa igual a 208,9 u, encontrado no grupo 15 da tabela periódica. E apresenta-se no estado sólido a temperatura ambiente. Pode ser encontrado basicamente em dois estados de oxidação +3 e +5, sendo o primeiro mais comum. Na natureza é encontrado de maneira mais comum como bismutina ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) e normalmente está associado aos minérios de prata, zinco e chumbo [96].

As aplicações comerciais do bismuto se devem principalmente à sua baixa toxicidade. Assim, é principalmente empregado na obtenção de produtos químicos, farmacêuticos, ligas de baixo ponto de fusão, produtos eletrônicos, cosméticos (utilizados como pigmentos em batons, blush etc.), catalisadores e supercondutores [96].

O uso indiscriminado desse elemento em diferentes setores da indústria pode trazer um risco em potencial na contaminação a longo prazo de matrizes ambientais como a água do mar. Mesmo apresentando-se como uma substância de baixa toxicidade, o acúmulo no passar dos anos podem trazer malefícios a saúde humana que ainda não são considerados nos dias atuais.

Uma metodologia foi desenvolvida para a pré-concentração e determinação *on-line* de bismuto em amostras de água do mar da Baía de Todos os Santos, da cidade de Salvador, empregando um sistema em linha acoplado a um espectrômetro de fluorescência atômica (AFS). Para isso, as variáveis pertinentes foram estudadas e otimizadas através de um método multivariado.

O polímero foi sintetizado utilizando 2- (5-bromo-2-piridilazo) -5-dietilaminofenol (Br-PADAP) para formação de complexos. Reagentes de reticulação como o etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA), juntamente com monômeros funcionais como o ácido metacrílico (AMA) foram utilizados na etapa de polimerização. O 2,2-azobisisobutironitrilo foi utilizado como iniciador radicalar. O polímero foi caracterizado empregando a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

A determinação do bismuto foi realizada empregando espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos (HG AFS) e as condições experimentais foram otimizadas utilizando a matriz Box-Behnken envolvendo os fatores pH da amostra, concentração de eluente e concentração de tetrahidroborato de sódio.

O método desenvolvido teve como parâmetros de validação: Limite de detecção e quantificação, linearidade das curvas analíticas, precisão mediante determinação do desvio padrão relativo além do teste de adição e recuperação. E por fim, pode-se concluir que o IIP-Bi (III) permitiu a extração e pré-concentração de bismuto com alta capacidade adsortiva em matrizes salinas.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Sintetizar, caracterizar e aplicar um polímero com íons impressos para a determinação em linha de bismuto em amostras de água do mar.

#### **2.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Sintetizar um polímero com íons impressos de Bi (III), utilizando o método de polimerização em “bulk”;

Caracterizar o material oriundo da síntese por FTIR, MEV e TG;

Utilizar o sorvente sintetizado no desenvolvimento de um sistema em linha de pré-concentração acoplado ao GH-AFS;

Empregar junto ao método ferramentas quimiométricas para a otimização das variáveis estudadas;

Aplicar o método proposto a determinação de Bi (III) em amostras de água do mar;



### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES**

Todos os reagentes usados nos experimentos são de grau analítico (MERCK), a água ultra pura foi obtida usando um sistema Mili-Q Plus (Bedford, MA, EUA). Etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA), 2- (5-bromo-2-piridilazo) -5-dietilaminofenol (5-Br-PADAP), ácido metacrílico (AMA) e 2,2-azobisisobutironitrilo (AIBN) foram fornecidos por (Merck, Darmstadt, Alemanha). As soluções de bismuto foram preparadas diariamente por diluição de uma solução estoque de  $1000 \text{ mgL}^{-1}$ , Merck (Darmstadt, Alemanha) com solução de ácido clorídrico 0,6M. As soluções de tetrahidroborato de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) também foram preparadas diariamente em meio de hidróxido de sódio (0,05% m/v). Soluções de ácido clorídrico foram preparadas pela diluição de ácido clorídrico a 37%, Merck (Darmstadt, Alemanha). O tampão de acetato de pH 4,75 foi preparado com concentração analítica 0,2M utilizando ácido acético e acetato de sódio, ambos (Merck, Darmstadt, Alemanha). Os vidros e recipientes utilizados foram lavados e mantidos em solução de ácido nítrico (10% v/v) por 24 h. Amostras de água do mar foram coletadas em praias da cidade de Salvador. Após a amostragem, estas foram filtradas em uma membrana de acetato de celulose com diâmetro de 47,0 mm e porosidade de  $0,45 \mu\text{m}$ , acidificadas e armazenadas no refrigerador até as análises.

### 3.2 INSTRUMENTAÇÃO

A determinação do bismuto foi realizada utilizando o Lumina AFS 3300 em Espectrômetro de Fluorescência (Aurora, Canadá) acoplado a um gerador de hidreto empregando tetrahidroborato de sódio como redutor. A **Tabela 10** mostra as condições necessárias empregadas para a determinação do Bi (III) pelo HG-AFS. As imagens MEV foram obtidas utilizando um microscópio de varredura eletrônica Hitachi S-3400N, os espectros de FITR foram recolhidos num espectrômetro Shimadzu IRAffinity-1 e as análises TG foram realizadas num aparelho Shimadzu DTG H60 Simultaneous DTA-TG.

**Tabela 10.** Configurações do AFS para determinação de Bi(III)

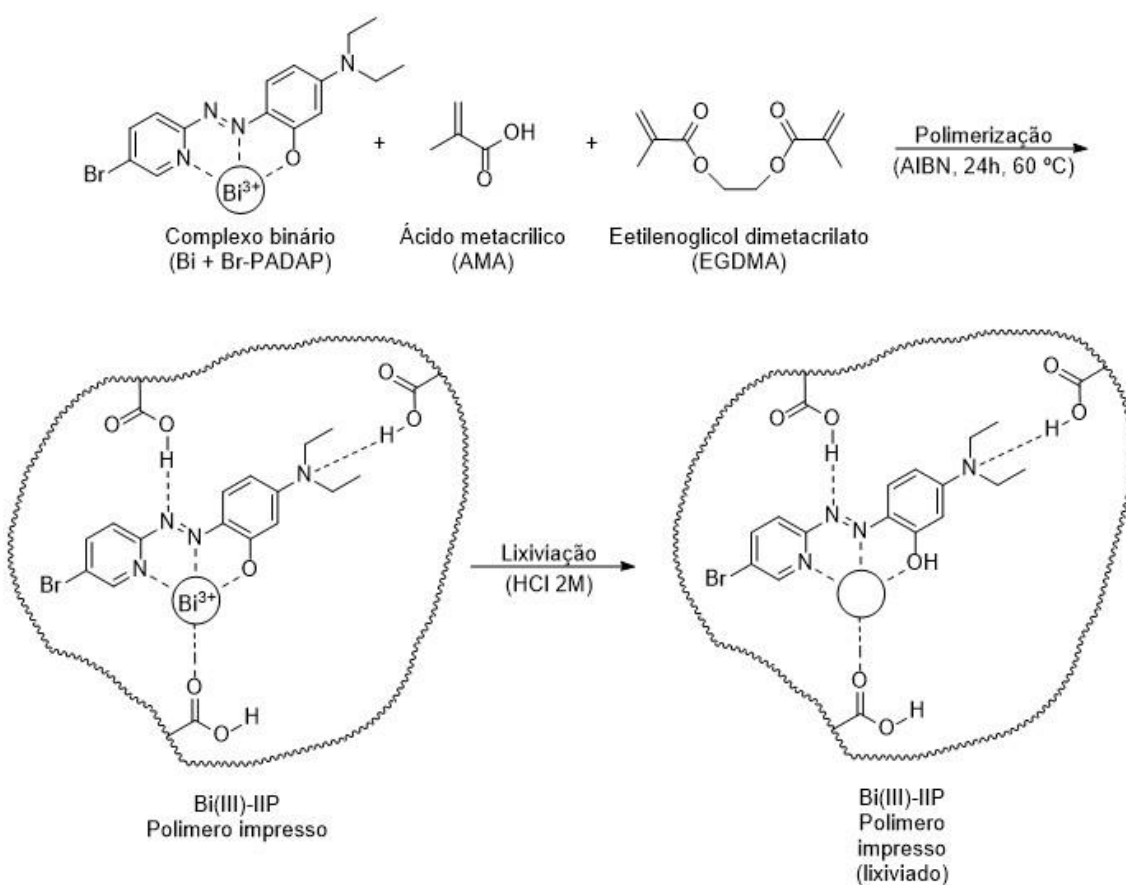
Parâmetros	Condições
Comprimento de onda da lâmpada	223,1 nm
Corrente da lâmpada	120 mA
PMT	320
Fluxo de gás de arraste	0,4 L min <sup>-1</sup>
Fluxo de gás de proteção	0,6 L min <sup>-1</sup>
Fluxo de introdução da amostra	4,0 mL min <sup>-1</sup>
Medida do sinal analítico	Altura de pico

### 3.3 SÍNTESE DO POLÍMERO COM ÍON IMPRESSO (IIP)

A síntese do polímero foi baseada no trabalho do Ashkenazi [46]. A preparação de IIP – Bi (III) foi realizada pela técnica de polimerização em massa “bulk”. Em seguida, 0,25 mmol de nitrato de bismuto (III) e 0,25 mmol de 5-Br-PADAP foram dissolvidos em 10 mL de uma mistura 1:1 de dimetilsulfóxido / acetonitrila com agitação contínua durante uma hora. Posteriormente, a solução resultante foi misturada com 4 mmol (0,344 g) de ácido metacrílico, 20 mmol (3,96 g) de dimetacrilato de etilenoglicol e 0,100 g do iniciador radicalar (AIBN). Assim, a mistura foi arrefecida a 0 °C e purgada com Argônio durante 20 minutos. No passo seguinte, a polimerização seguiu com aquecimento em banho de óleo

a 60 °C durante um período de 24 h. O material obtido foi lavado com 100 mL de etanol e ácido clorídrico a 2,0 mol L<sup>-1</sup> com o intuito de lixiviar os íons metálicos até a solução estar livre de íons Bi (III). O polímero não impresso (NIP) foi preparado de maneira semelhante, porém sem os íons Bi (III). Finalmente, os materiais obtidos foram caracterizados por MEV, FTIR e TG. A **Figura 27** representa a proposta de rota de síntese do IIP-Bi(III)

**Figura 27.** Representação esquemática proposta do processo de impressão de íons para o polímero impresso em bismuto (III).



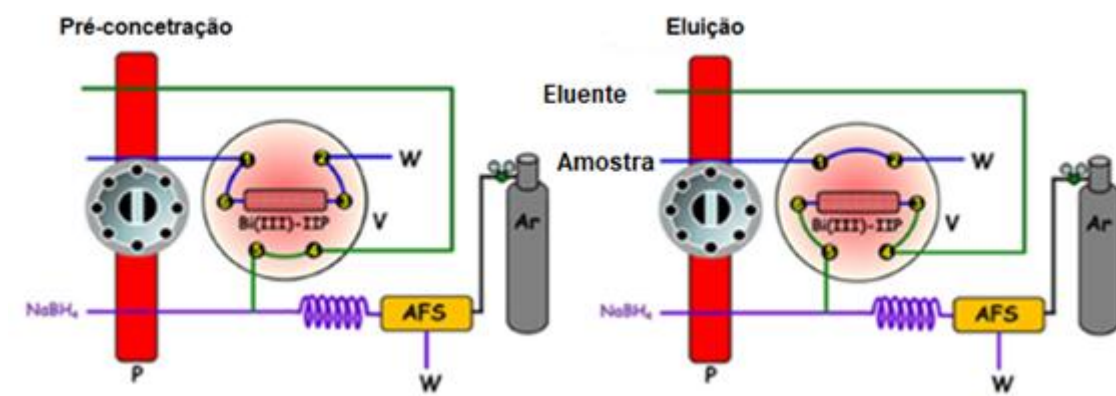
### 3.4 SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM LINHA

Todo o processo de pré-concentração/eluição foi realizado utilizando o sistema em fluxo *on-line* mostrado na **Figura 28**. Na etapa de pré-concentração, com a válvula posicionada de tal forma, as soluções são percoladas através de uma minicoluna de PTFE preenchida com 0,05 g do sorvente. Logo em seguida, a válvula é girada para a posição de eluição, fazendo com que haja a passagem

do HCl de concentração previamente estudada na etapa de otimização. Nessa etapa, o bismuto antes complexado no IIP é liberado para a posterior detecção através da reação de formação do hidreto volátil (utilizando como redutor o  $\text{NaBH}_4$ ) a partir do AFS.

Foi utilizado para todos os experimentos um volume fixo de amostra de 25,0 mL com um tempo total de análise (da pre-concentração/eluição até a detecção por AFS) 4,5 minutos.

**Figura 28.** Sistema de pré-concentração on-line para determinação de bismuto usando AFS.



\*P: bomba peristáltica; V: válvula de quatro vias; AFS: Espectrômetro de Fluorescência Atômica; W: descarte.

### 3.5 PREPARO DAS AMOSTRAS

Amostras de água do mar foram coletadas em quatro praias (Barra, Rio Vermelho, Ondina e Pituba) da cidade de Salvador - Ba e armazenadas em garrafas de polietileno. A essas amostras foram aplicadas uma etapa de filtração utilizando um filtro com membrana de acetato de celulose de diâmetro 47,0 mm e porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$ . Após a filtração as amostras foram acidificadas e armazenadas em geladeira até as posteriores análises.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

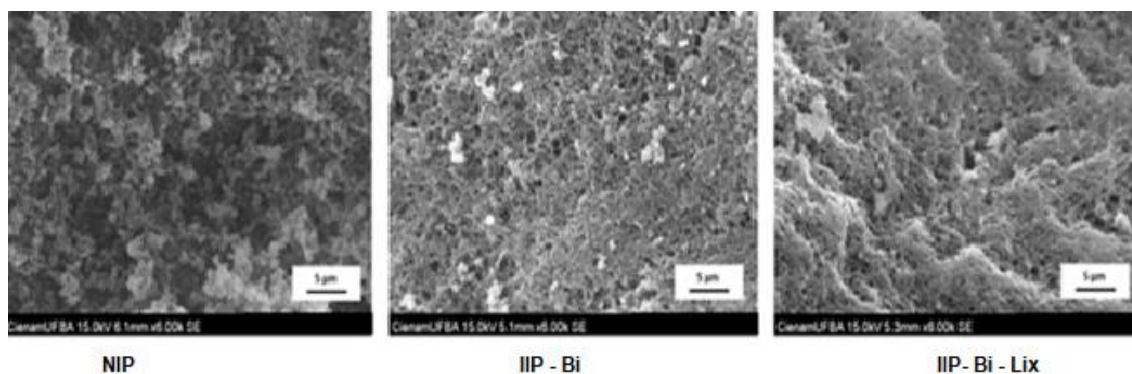
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização química e física do IIP-Bi (III), IIP-Bi(III)-Lix (lixiviado) e NIP foram feitas através das técnicas: FTIR, MEV, e TG. Suas propriedades dependem fortemente das condições da reação de polimerização [46], mas também depende da natureza do complexo metálico formado na primeira etapa da síntese. Os íons Bi (III) são muito propensos à hidrólise, de modo que diferentes espécies catiônicas de Bi (III) podem ser formadas e precipitadas em meio ácido [97].

Salim e Shraudeh [98] sintetizaram com sucesso um complexo violeta-vermelho Bi (III) - Br-PADAP. A composição deste complexo foi à razão molar 1:1 de Bi (III): Br-PADAP e a solução do complexo apresentou absorção máxima a 583 nm. Com informação da comprovação da formação do complexo entre o metal e o ligante na literatura foram utilizadas outras técnicas de caracterização para a confirmação da formação do complexo e formação morfológica do IIP-Bi(III).

As imagens MEV dos polímeros não impressos (NIP), não lixiviados (Bi-IIP) e lixiviados (Bi-IIP-Lix) são mostradas na **Figura 29**.

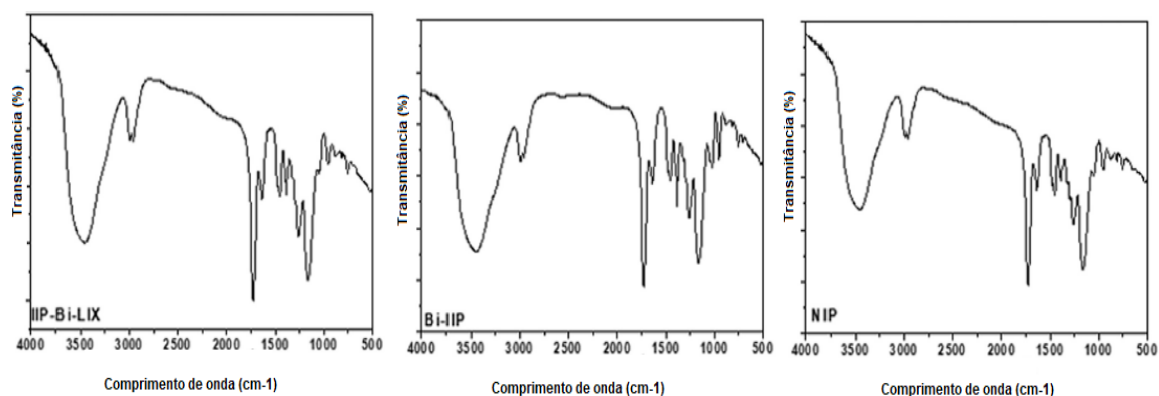
**Figura 29.** Imagens SEM. Imagens de MEV dos polímeros não impressos (NIP), não lixiviados (IIP-Bi) e lixiviados (IIP-Bi-Lix)



O polímero não impresso mostra uma superfície rugosa sem poros, enquanto IIP-Bi e o IIP-Bi-Lix mostram superfícies porosas. A formação de poros foi atribuída à adição de sais metálicos ao meio de reação de polimerização [25]. Então, isto indicou que esta nova morfologia porosa permaneceu após a remoção da espécie Bi por lixiviação, mas também sugeriu que pelo menos parte dos íons bismuto permaneceu na matriz polimérica, mesmo após a lixiviação.

Os espectros de FTIR das amostras em pastilhas de KBr (1%) são mostrados na **Figura 30**. Os espectros dos polímeros não-lixiviados (IIP-Bi) e lixiviados (IIP-Bi-Lix) apresentam as principais bandas características dos polímeros não impressos (NIP) indicando que a complexação e o processo de lixiviação não afetaram a estrutura principal do polímero (NIP). Apesar disso, o deslocamento das principais bandas de vibração para frequências mais altas foi observado quando comparados os espectros dos polímeros não-lixiviados (IIP-Bi) e lixiviados (IIP-Bi-Lix). Assim, a banda a  $3442\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à vibração O-H, passou para  $3449\text{ cm}^{-1}$ ; a banda dupla em  $\sim 2990\text{ cm}^{-1}$  atribuída à vibração C-H aromática e alifática mudou para  $2994\text{ cm}^{-1}$ , a banda de  $\sim 1458\text{ cm}^{-1}$  atribuída à vibração C=C aromática deslocou-se para  $1478\text{ cm}^{-1}$  e a banda em  $1605\text{ cm}^{-1}$  atribuído às vibrações N=N e C=N deslocadas para  $1634\text{ cm}^{-1}$ . No entanto, o aumento da banda atribuída à vibração de C – O – H, a  $1384\text{ cm}^{-1}$  no polímero não lixiviado (IIP-Bi), em relação ao polímero não impresso (NIP), e a banda fraca deslocada a  $1391\text{ cm}^{-1}$  no polímero lixiviado (IIP-Bi-Lix), em relação ao polímero não-lixiviado (IIP-Bi), respectivamente, indicou a presença do ligante Br-PADAP do complexo com o Bi(III) antes e depois remoção de íons Bi (III) [46,99].

**Figura 30.** Espectros de FTIR dos polímeros não impressos (NIP), não-lixiviados (IIP-Bi) e lixiviados (IIP-Bi-Lix) em pastilhas de KBr (1%)

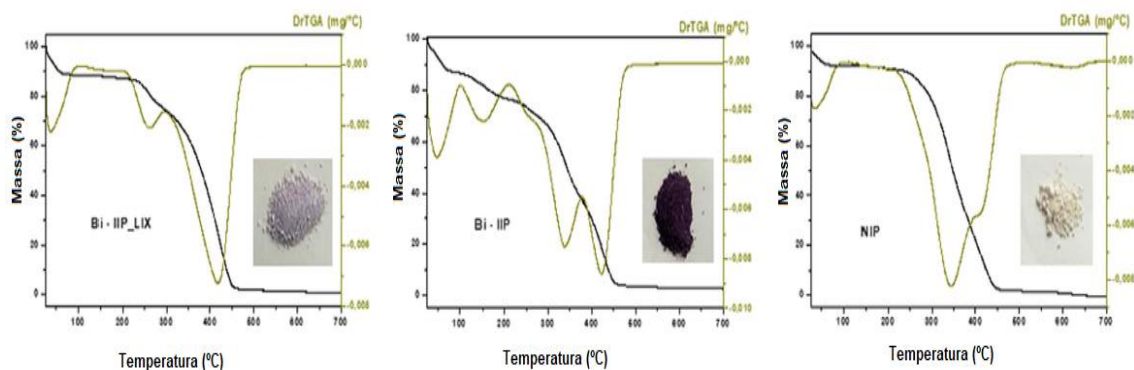


A influência dos íons impressos de Bi na estabilidade térmica dos polímeros foi investigada por TG e três eventos térmicos principais podem ser observados nas curvas mostradas na **Figura 31**. A perda de peso a baixa temperatura (<100 ° C) é geralmente atribuída a perda de água que está fracamente ligada à estrutura do polímero; a perda de massa por volta de 150-250°C corresponde à decomposição de compostos orgânicos residuais, já a decomposição da estrutura do polímero ocorre em duas etapas na faixa de 250 a 450 °C. Esta terceira perda de peso mudou significativamente após a adição do complexo Bi. Assim, a decomposição do polímero não impresso (NIP) corresponde a um grande pico (345 °C) e um ombro (425°C), mas o menor pico de temperatura diminuiu enquanto o ombro aumentou após a adição do complexo com o bismuto, indicando a temperatura estabilização da estrutura do polímero por complexação (IIP-Bi). Após a lixiviação (IIP-Bi-Lix), uma perda de peso em torno de 270°C correspondeu à decomposição dos compostos residuais e a decomposição da estrutura do polímero impresso acabou ocorrendo em um único evento, como grande pico centrado em 425°C.

A perda de peso total dos polímeros a 700 °C correspondeu a 99,27%, 96,46% e 98,41%, para NIP, IIP-Bi e IIP-Bi-Lix, respectivamente, indicando que pelo menos algumas espécies de Bi permaneceram no polímero após lixiviação. Por outro lado, pode-se observar na **Figura 31** que o polímero não impresso (NIP) é branco, o polímero não-lixiviado (IIP-Bi) é violeta e o polímero lixiviado (IIP-Bi-Lix) é de cor violeta claro. Indicando a presença de um resíduo do complexo Bi-Br-PADAP. Esta última evidência corrobora com a suposição

anterior por MEV de que apenas uma parte dos íons Bi foi removida do polímero impresso lixiviado [25].

**Figura 31.** Curvas TG e DTG dos polímeros não impressos (NIP), não lixiviados (IIP-Bi) e lixiviados (IIP-Bi-Lix) em N<sub>2</sub>, F = 50 mL min<sup>-1</sup>, β = 10 ° / min.



## 4.2 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO BISMUTO

Na otimização do sistema de pré-concentração em linha, foram enfatizadas as condições de amostragem e eluição do metal na minicoluna preenchida com o polímero, com intuito de obter alta sensibilidade, exatidão e reprodutibilidade dos resultados. O sistema proposto para a pré-concentração de Bi(III) baseia-se na retenção do metal na minicoluna contendo 0,05 g do IIP-Bi com posterior eluição para a câmara de atomização do GH-AFS. A partir desse princípio foram estudados alguns fatores que poderiam afetar diretamente a etapa de pré-concentração. Soluções contendo Bi(III) a 20 µg L<sup>-1</sup> foram utilizadas na otimização multivariada das condições experimentais.

As variáveis experimentais: pH da amostra, concentração de solução de ácido clorídrico empregada como eluente e concentração de solução de tetrahidroborato de sódio utilizada para geração de vapor químico foram otimizadas utilizando um planejamento fatorial de dois níveis e uma matriz Box-Behnken. Os domínios experimentais com os valores codificados e reais desses fatores são mostrados na **Tabela 11**, que representa a matriz do planejamento fatorial completo de dois níveis.

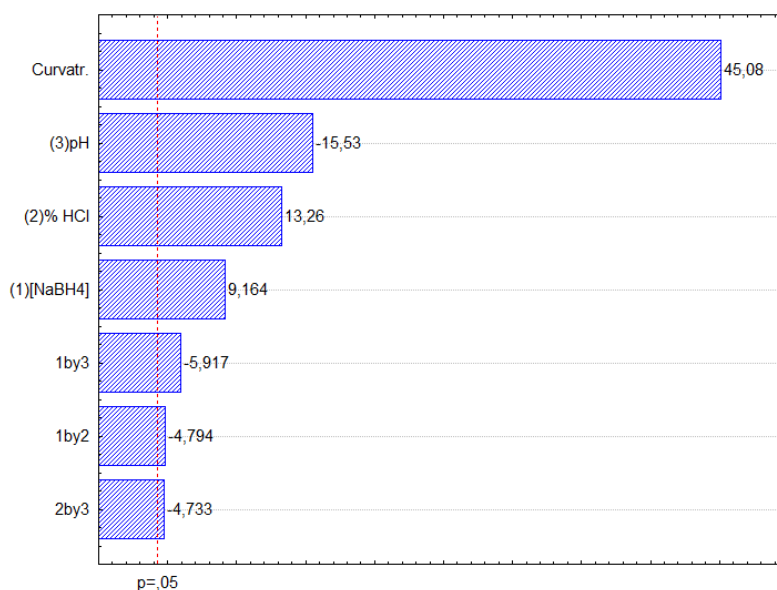


**Tabela 11.** Matriz do planejamento fatorial completo de dois níveis utilizado para avaliação preliminar dos fatores envolvidos na extração e determinação do Bi(III)

<b>Experimentos</b>	<b>pH</b>	<b>%HCl</b>	<b>[NaBH<sub>4</sub>]</b>	<b>Intensidade de fluorescência</b>
<b>1</b>	- (1,0)	- (5,0)	- (1,0)	262
<b>2</b>	- (1,0)	- (5,0)	+ (3,0)	619
<b>3</b>	- (1,0)	+ (25)	- (1,0)	667
<b>4</b>	- (1,0)	+ (25)	+ (3,0)	807
<b>5</b>	+ (9,0)	- (5,0)	- (1,0)	211
<b>6</b>	+ (9,0)	- (5,0)	+ (3,0)	314
<b>7</b>	+ (9,0)	+ (25)	- (1,0)	401
<b>8</b>	+ (9,0)	+ (25)	+ (3,0)	405
<b>9</b>	0 (5,0)	0 (15)	0 (2,0)	1165
<b>10</b>	0 (5,0)	0 (15)	0 (2,0)	1198
<b>11</b>	0 (5,0)	0 (15)	0 (2,0)	1153

Com as respostas analíticas, em Intensidade de fluorescência, foram gerados: gráfico de Pareto mostrados na **Figura 32**.

**Figura 32.** Gráfico de Pareto do planejamento fatorial completo ( $2^3$ ).



Todos os valores referentes aos efeitos são mostrados na **Tabela 12**. De acordo com o gráfico de Pareto obtido, o fator mais significativo, ou seja, aquele que mais influencia na resposta analítica e conseqüentemente na determinação do Bi(III) é o pH. Este valor apresenta um efeito negativo de (-256), ou seja, a medida em que o pH diminui, a resposta analítica em termos de intensidade de fluorescência aumenta. Outro fator significativo é a concentração de HCl (eluyente), que apresenta efeito positivo (218), o que significa que à medida que a concentração do eluyente aumenta a resposta analítica em termos de intensidade de fluorescência aumenta, o que está de acordo com a química do sistema, pois à medida que a concentração do HCl aumenta a uma melhor dessorção do metal impregnado na coluna preenchida do polímero, contudo um excesso da concentração do ácido, poderá haver uma super produção de gás hidrogênio (formado na geração do vapor químico) ocasionando assim, uma diluição do metal com o gás hidrogênio.

Por fim, um terceiro fator ( $[\text{NaBH}_4]$ ) apresentou efeito positivo (151), ou seja, à medida que a concentração de tetraidroborato de sódio aumenta, aumenta também o a resposta analítica.

Além disso, a curvatura [100] foi calculada pela diferença entre a média das respostas (intensidade de fluorescência) obtidas dos experimentos no planejamento fatorial completo (461) e a média das respostas obtidas para os experimentos realizados no ponto central (1172), resultando em  $461-1172= -711$ .

Este teste mostra que a curvatura é estatisticamente significativa e negativa, o que demonstra que existe uma condição experimental de extração máxima de íons de bismuto (III) na região do ponto central.

A partir da interpretação do gráfico de Pareto e seus efeitos, foi escolhido um novo domínio experimental para a determinação das condições ótimas de cada fator utilizando o planejamento Box-Behnken.

**Tabela 12.** Efeitos dos fatores e suas interações na extração de Bi(III)

Fatores e interações	Efeitos
pH	-256 ±71
[HCl]	218 ±71
[NaBH <sub>4</sub> ]	151 ±71
pH x [HCl]	-79 ±71
pH x [NaBH <sub>4</sub> ]	- 97 ±71
[HCl] x [NaBH <sub>4</sub> ]	- 78 ±71

Considerando os resultados obtidos pelo planejamento fatorial e incluindo o teste de curvatura, foi realizado um planejamento Box - Behnken para obter as condições ótimas para a pré-concentração e determinação dos íons de bismuto usando IIP-Bi(III). A matriz com valores reais e as respostas obtidas com o sinal de intensidade de fluorescência são mostradas na **Tabela 13**.

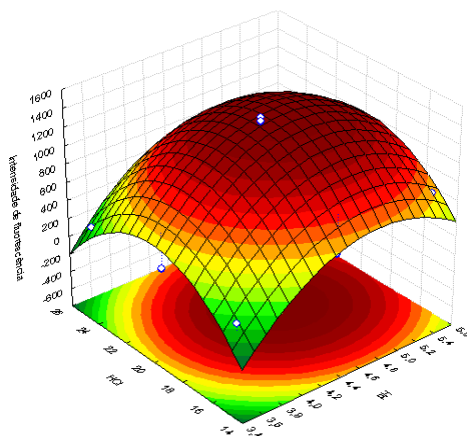
**Tabela 13.** Matriz Box-Behnken usado para otimizar o método proposto

Experimentos	pH	%HCl	[NaBH <sub>4</sub> ]	Intensidade
1	- (3,5)	- (15)	0 (2,5)	140,0
2	+ (5,5)	- (15)	0 (2,5)	633,0
3	- (3,5)	+ (25)	0 (2,5)	153,0
4	+ (5,5)	+ (25)	0 (2,5)	617,0
5	- (3,5)	0 (20)	- (2,0)	200,0
6	+ (5,5)	0 (20)	- (2,0)	715,0
7	- (3,5)	0 (20)	+ (3,0)	215,0

8	+ (5,5)	0 (20)	+ (3,0)	562,0
9	0 (4,5)	- (15)	- (2,0)	408,0
10	0 (4,5)	+ (25)	- (2,0)	485,0
11	0 (4,5)	- (15)	+ (3,0)	418,0
12	0 (4,5)	+ (25)	+ (3,0)	460,0
13	0 (4,5)	0 (20)	0 (2,5)	1347,0
14	0 (4,5)	0 (20)	0 (2,5)	1400,0
15	0 (4,5)	0 (20)	0 (2,5)	1352,0

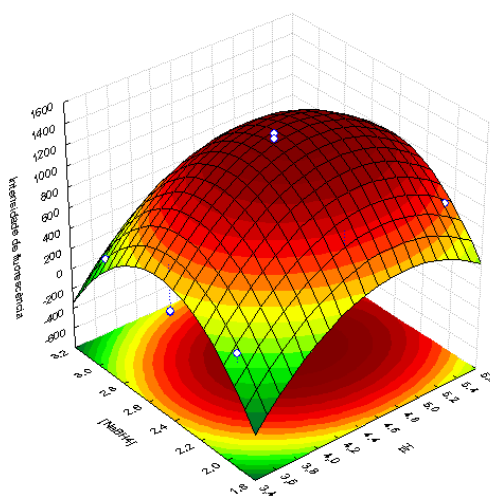
Os dados obtidos pela matriz Box-Behnken geraram um modelo quadrático, mostrando uma condição experimental de extração máxima de Bi(III) para o ponto crítico expresso em valores codificados e reais de (+ 0,23) e 4,75 para pH; (+ 0,014) e 20,07% (v/v) para a concentração de HCl; e (-0,032) e 2,48% (m/v) para a concentração de tetrahidroborato de sódio, respectivamente. Além disso, o modelo quadrático obtido não apresentou falta de ajuste. As superfícies de resposta geradas podem ser observadas nas **Figuras 33, 34 e 35** para os seus respectivos fatores.

**Figura 33.** Superfície de resposta (IF x [HCl] x pH)



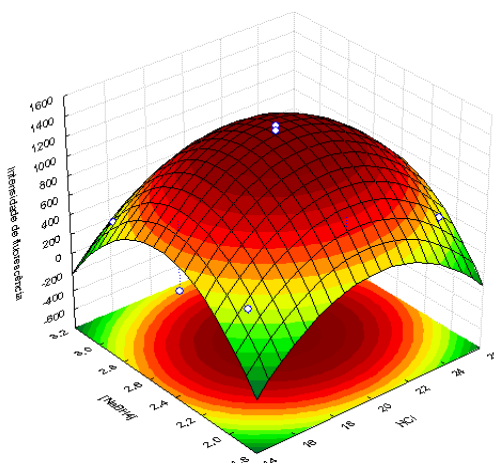
\*IF=Intensidade de fluorescência

**Figura 34.** Superfície de resposta (IF x [NaBH<sub>4</sub>] x pH)



\*IF=Intensidade de fluorescência

**Figura 35.** Superfície de resposta (IF x [NaBH<sub>4</sub>] x HCl)



\*IF=Intensidade de fluorescência

O modelo matemático que relaciona os fatores envolvidos na otimização (pH, concentração do eluente HCl e Concentração do NaBH<sub>4</sub>) com a intensidade de fluorescência está representado abaixo pela equação, no qual os termos significativos estão destacados de vermelho.

**Equação 4**

$$IF = 417,16 + 227,37(pH) + 250,08 (pH)^2 + 14,50(\%HCl) + 240,20 (\%HCl)^2 - 19,12 ([NaBH_4]) + 221,58 ([NaBH_4])^2 - 7,25 (pH)*(\%HCl) - 42,00 (pH)*([NaBH_4]) - 8,75(\%HCl)* ([NaBH_4])$$

A derivação desse modelo para cada fator resulta no sistema de equações:

**Equação 5**

$$\frac{\delta(IF)}{\delta(pH)} = 227,37 + 500,16 - 7,25 (\%HCl) - 42,00 ([NaBH_4])$$

**Equação 6**

$$\frac{\delta(IF)}{\delta(\%HCl)} = 14,50 + 480,4 - 7,25 (pH) - 8,75 ([NaBH_4])$$

**Equação 7**

$$\frac{\delta(Abs)}{\delta([NaBH_4])} = 19,12 + 443,16 ([NaBH_4]) - 42,0 (pH) - 8,75 (\%HCl)$$

A resolução destes sistemas de equação resulta em uma condição de máximo de IF, em valores reais, para cada fator, que foi de 4,75 para o pH, 20% (v/v) para concentração de do eluente HCl e 2,48% (m/v) para concentração de tetraidroborato de sódio. Esse modelo não obteve falta de ajuste como pode ser visto na **Tabela 14**.

**Tabela 14.** ANOVA gerada pelo programa STATISTICA 7.0 com os valores experimentais

Fator	ANOVA (3 fatores, Planejamento Box-Behnken, 1 bloco, 15 experimentos)				
	SS	df	MS	F	p
pH L+Q	1337288	2	668643,8	780,8218	0,001279
HCl L+Q	853867	2	426933,6	498,5601	0,002002
[NaBH <sub>4</sub> ] L+Q	728083	2	364041,6	425,1167	0,002347
1*2	210	1	210,2	0,2455	0,669335
1*3	7056	1	7056,0	8,2398	0,102959
2*3	306	1	306,2	0,3576	0,610526

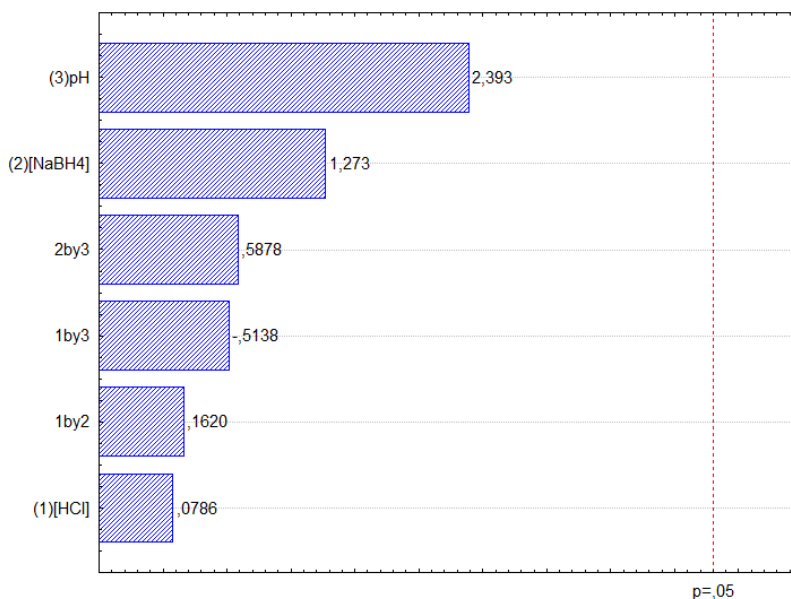
<b>Falta de ajuste</b>	4880	3	1626,6	1,8995	0,363161
<b>Erro Puro</b>	1713	2	856,3		
<b>Total SS</b>	2601272	14			

Com as condições ótimas do método observadas, houve a necessidade de avaliar o comportamento das variáveis quanto à possibilidade de sofrerem alguma variação em torno dos valores ótimos. Então, foi realizado então o teste de robustez. Para isso, foi aplicado um planejamento fatorial completo ( $2^3$ ), onde o domínio experimental foi obtido através da variação de 10% para mais e para menos em torno dos valores críticos. Desta forma, é apresentado na **Tabela 15** o domínio experimental para o planejamento fatorial completo ( $2^3$ ), considerando os fatores, pH, concentração do eluente (HCl) e concentração do  $\text{NaBH}_4$ .

**Tabela 15.** Domínio experimental para realização do ensaio de robustez aplicando planejamento fatorial ( $2^3$ )

Fatores	Domínio Experimental		
	(-)	0	(+)
pH	4,27	4,75	5,22
% HCl (v/v)	18	20	22
% $\text{NaBH}_4$ (m/v)	2,23	2,48	2,73

**Figura 36.** Gráfico de Pareto do ensaio de robustez



As respostas obtidas, foram analisadas utilizando o software STATISTICA 7.0, que mostrou através do gráfico de Pareto, na **Figura 36**, que as variações não foram significativas a um nível de confiança de 95%, possibilitando assim dizer que o método é robusto para o domínio experimental estudado.

### 4.3 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA NA DETERMINAÇÃO DE Bi(III) EM ÁGUA DO MAR

O sistema pré-concentração proposto foi empregado para a determinação do bismuto na água do mar. Quatro amostras foram coletadas na cidade de Salvador, Brasil, em agosto de 2017. Os resultados obtidos, expressos com intervalo de confiança, são apresentados na **Tabela 16**. Nele pode ser visto que a concentração de bismuto alcançada variou de 0,38 a 0,45  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

**Tabela 16.** Determinação do bismuto em amostras de água do mar coletadas na cidade de Salvador - Ba

Amostras	Concentração encontrada de Bi(III) $\mu\text{g L}^{-1}$
1	0,38 $\pm$ 0,01
2	0,45 $\pm$ 0,01
3	0,39 $\pm$ 0,05
4	0,41 $\pm$ 0,07



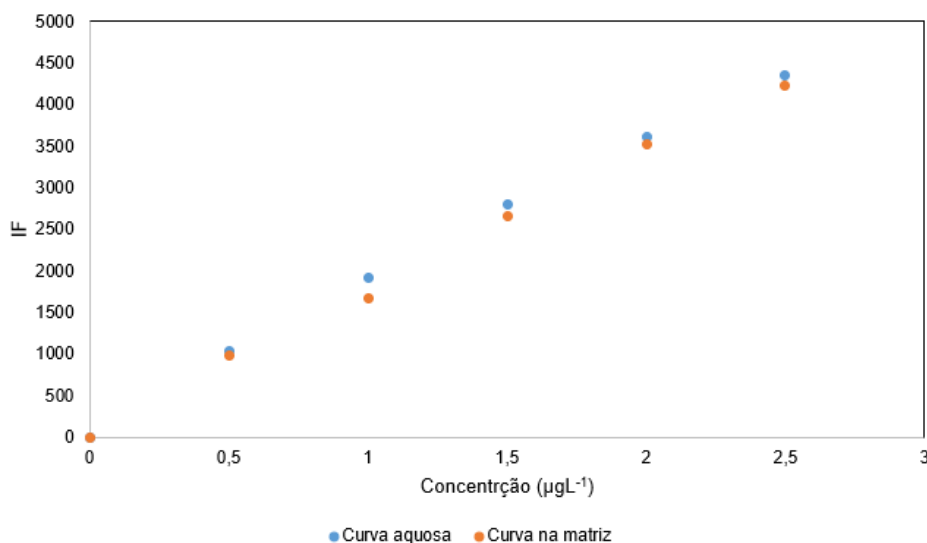
## 4.4 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

### 4.4.1 AVALIAÇÃO DO EFEITO DE MATRIZ

Para avaliar o efeito de matriz, foi realizado um experimento empregando procedimento geral que visa adição do analito de interesse Bi(III) em uma amostra de água do mar foi realizado. Para as medidas das concentrações os seguintes pontos da curva analítica foram utilizados (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,4  $\mu\text{gL}^{-1}$ ), para as amostras de água do mar e para os padrões aquosos.

As inclinações das curvas obtidas após passar pelo método com um tempo de pré-concentração de 2 minutos com uma vazão de 4,0 mL/min (expressas com intervalo de confiança ao nível de 95%) foram de  $(1732,6 \pm 258,7)$  para o padrão aquoso. Já a curva de calibração realizada nas mesmas concentrações utilizando a matriz da amostra observou-se uma inclinação de  $(1700,0 \pm 228,8)$ . Com a comparação das duas inclinações pode-se observar que a determinação de Bi(III) utilizando o método proposto nesse trabalho não apresentou efeito de matriz, visto que, as inclinações não apresentaram diferença estatística. Assim, a técnica de calibração externa pode ser feita a partir de padrões aquosos. As curvas analíticas obtidas podem ser vistas na **Figura 37**.

**Figura 37.** Avaliação do efeito de matriz: curva aquosa x curva na amostra.

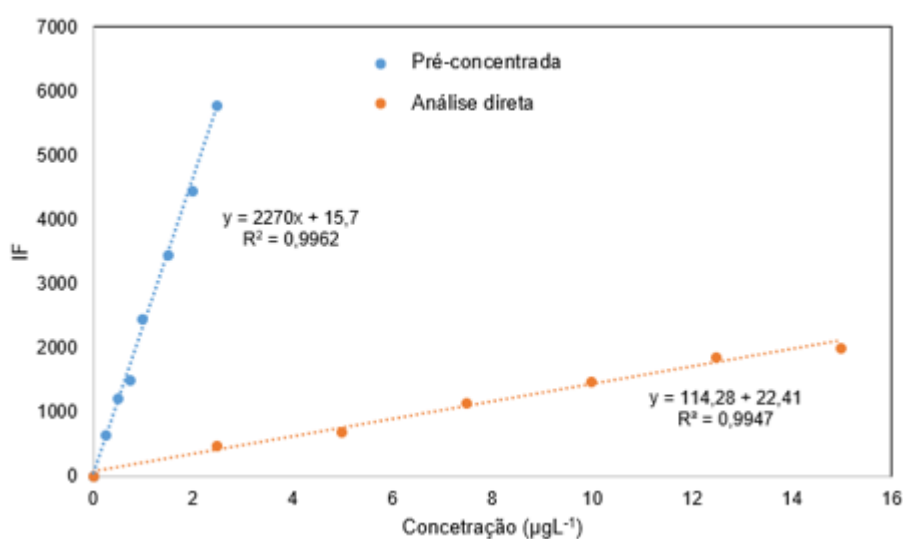


#### 4.4.2 LINEARIDADE

A linearidade do método corresponde à capacidade dos resultados estarem correlacionados linearmente com as concentrações do analito em uma faixa de aplicação [101]. Desta forma, é obtida uma função matemática que represente a relação concentração x sinal analítico. Essa relação matemática é expressada com uma equação de reta chamada curva analítica, e sua linearidade é expressa através dos coeficientes de correlação linear (R) da curva de calibração, que apresenta faixa de magnitude entre -1 e 1. Quando o valor do coeficiente de correlação (R) estiver mais próximo de 1,0 menor é a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza do coeficiente de regressão.

Neste trabalho, as curvas analíticas obtidas usando padrões aquosos apresentaram linearidade até  $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para as curvas pré-concentradas e  $12,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para as medidas diretas. Na **Figura 38** podem ser observadas as curvas analíticas correspondentes a etapa de pré-concentração e da análise direta juntamente com seus coeficientes de correlação (R) (0,9962 e 0,09947) respectivamente.

**Figura 38.** Curvas analíticas referentes a etapa de pré-concentração e análise direta.



#### 4.4.3 LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)

O limite de detecção (LD) é a menor concentração que proporciona um sinal analítico no instrumento significativamente diferente do sinal do branco [102]. Segundo a IUPAC, para o cálculo de do LD deve-se levar em consideração o coeficiente angular da curva analítica e o desvio padrão das medidas dos respectivos brancos da amostra, a equação que demonstra esse cálculo pode ser vista abaixo:

**Equação 8:** 
$$LD = 3x \frac{s}{b}$$

Onde,  $s$  é o desvio padrão da análise dos 10 brancos e  $b$  representa o coeficiente angular da curva analítica de calibração.

As condições otimizadas permitiram a determinação do bismuto em amostras de água do mar com limites de detecção de  $26 \text{ ngL}^{-1}$ , utilizando um volume de amostra de 25 mL.

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração do analito que pode ser mensurada com uma determinada certeza estatística. Para o cálculo do LQ são levados também em consideração os parâmetros da curva analítica e a medida dos respectivos branco das amostras.

**Equação 9.** 
$$LD = 10 x \frac{s}{b}$$

O limite de quantificação do método proposto foi calculado e obteve-se o valor de  $88 \text{ ngL}^{-1}$ , utilizando os mesmos 25 mL de amostra.

#### 4.4.4 FAIXA LINEAR DE TRABALHO

A faixa linear de trabalho consiste até quanto (concentração) seu método é capaz de ser aplicado. A faixa de trabalho é delimitada entre o LQ e até onde é observada a perda da linearidade da curva analítica. O método proposto nesse

trabalho apresentou faixa linear de 88 a 2500 ng L<sup>-1</sup>, para as amostras pré-concentradas.

#### 4.4.5 PRECISÃO

A precisão é um parâmetro que avalia o grau de dispersão dos resultados através de análises independentes obtidos pela repetição de amostras de padrões aquosos.

A precisão é usualmente, expressa em termos de desvio padrão relativo (RSD%). A mesma é calculada através da razão do desvio padrão das medidas de uma mesma concentração e a média dessas concentrações, sendo expressa na maioria das vezes em porcentagem.

*Equação 10.* 
$$RSD \% = \left( \frac{s}{\bar{x}_m} \right) \times 100$$

Desde modo a precisão do sistema de pré-concentração foi avaliada usando uma solução de 0,25 µg L<sup>-1</sup> de bismuto por meio de medidas de cinco repetições. Os resultados expressos como desvio padrão relativo (RSD%) foram de 3,7%.

#### 4.4.6 EXATIDÃO

A exatidão é um parâmetro capaz de expressar o grau de concordância entre o resultado experimental e o valor aceito como real. Existem algumas formas de se medir a exatidão de um método. Uma delas é através da análise de material de certificado (CRM), contudo, nem sempre há possibilidade da aquisição de um CRM, devido aos seus altos valores, além da não existência de materiais de referência para determinadas matrizes.

Outra forma bastante comum de estimar a exatidão de um método é através da adição/recuperação (spike). Este método consiste na recuperação do analito após a análise das amostras nas quais foram adicionadas quantidades

conhecidas do analito em estudo. A recuperação pode ser calculada através da seguinte equação.

**Equação 11.** 
$$R(\%) = \left( \frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100$$

Onde: C<sub>1</sub> = concentração determinada na amostra adicionada;

C<sub>2</sub> = concentração determinada na amostra não adicionada;

C<sub>3</sub> = concentração adicionada;

A **Tabela 17**, mostra os resultados encontrados na aplicação do teste de adição/recuperação.

**Tabela 17.** Teste de adição e recuperação

Amostras	Adição de Bi (µgL <sup>-1</sup> )	Concentração (µgL <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
Pituba	0,5	0,86 ± 0,06	94
	1,0	1,36 ± 0,07	99
Barra	0,5	0,91±0,007	92
	1,0	1,42 ± 0,03	98
Ondina	0,5	0,85 ± 0,014	92
	1,0	1,39 ± 0,002	101
Rio Vermelho	0,5	0,90 ± 0,001	98
	1,0	1,42 ± 0,004	101

#### 4.4.7 FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE)

Frequentemente o fator de enriquecimento (FE) é utilizado para avaliar o desempenho de um sistema de pré-concentração. Em teoria este termo representa a razão entre a concentração do eluato (o que é eluido) e a concentração do analito na amostra original. Matematicamente o FE é

representado através da razão dos coeficientes angulares das curvas de calibração com e sem pré-concentração [103,104].

**Equação 12.** 
$$FE = \left( \frac{b_{Cp}}{b_{Sp}} \right)$$

Onde,  $b_{Cp}$  é o coeficiente angular da curva de calibração com pré-concentração e  $b_{Sp}$  é o coeficiente angular da curva de calibração sem pré-concentrar. O fator de enriquecimento encontrado foi de 19,8.

#### 4.4.8 ÍNDICE DE CONSUMO (IC)

A eficiência de um sistema de pré-concentração em linha pode também ser determinada pelo volume da amostra em mL consumido para a obtenção de uma unidade de FE [103].

**Equação 13.** 
$$IC = \left( \frac{Va}{FE} \right)$$

Onde  $Va$  é o volume de amostra consumida para encontrar o valor de FE. Sistemas com baixo valor de IC são indicados para a determinação de alguns tipos de amostras, como sangue e fluidos corporais, as quais apresentam-se em pequenas quantidades. O valor de índice de consumo encontrado para a determinação de Bi(III) no sistema de pré-concentração foi de 1,26 mL. De acordo com o resultado obtido, não é recomendado a utilização deste método para a análise de amostras como fluidos biológicos.

#### 4.4.9 EFICIÊNCIA DE CONCENTRAÇÃO

A eficiência de concentração (EC) é definida como o produto do fator de enriquecimento FE pela frequência  $f$  do número de amostras analisadas por determinado tempo. Este fator serve como parâmetro de comparação entre as eficiências de pré-concentração que apresentam diferentes intervalos de tempo.

**Equação 14.** 
$$EC = FE \times \left( \frac{f}{60} \right)$$

O valor de EC encontrado pra este método foi de  $4,4\text{min}^{-1}$  utilizando um tempo total de análise (pré-concentração, eluição e medida) de 4,5 min. De acordo com a literatura, quando a EC for menor que 8 o método de pré-concentração *on-line* não apresenta muita vantagem sobre o sistema em batelada convencional, em termos de eficiência total [105]. Essa baixa eficiência de concentração pode ser devido ao fato de que a técnica AFS necessita de um tempo maior para a estabilização do sinal, no momento em que o hidreto é formado e detectado pelo equipamento, demandando assim um tempo maior de análise.

#### 4.4.10 FREQUÊNCIA ANALÍTICA

O intervalo de tempo necessário para que toda a análise seja feita e sua relação com a totalidade de 60 min é o conceito de frequência analítica. No método desenvolvido cada ciclo de pré-concentração, eluição e medida através da técnica AFS durou 4,5 min. Durante 60 minutos, poderão ser processadas um total de 13,3 amostras.

#### 4.4.11 RESUMO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS

A **Tabela 17** mostra o resumo dos parâmetros analíticos do método, obtidos com a pré-concentração *on-line* do Bi(III) usando o IIP-Bi(III) como sorvente.

**Tabela 18.** Principais parâmetros analíticos do método proposto.

Parâmetros	Valores
Linearidade	88 – 2500 ngL <sup>-1</sup>
Limite de detecção	26 ngL <sup>-1</sup>
Limite de quantificação	88 ngL <sup>-1</sup>
Fator de enriquecimento	19,8

---

Frequência analítica	13,3 h <sup>-1</sup>
Eficiência de concentração	4,4 min <sup>-1</sup>
Índice de consumo	1,26 mL

---

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método analítico desenvolvido mostrou-se eficiente na determinação de Bi(III) em amostras de água do mar, com excelente precisão e exatidão, limites de detecção e de quantificação adequados para as baixas concentrações frequentemente encontradas em amostras de água do mar.

As técnicas de otimização multivariada, planejamento fatorial completo e planejamento Box-Behnken, se mostraram eficientes para a otimização das variáveis estudadas.

O polímero obtido permitiu a extração e pré-concentração de íons bismuto (III) a partir de matrizes salinas de alta complexidade e ainda assim apresentou uma alta capacidade de adsorção. O sistema de enriquecimento em linha estabelecido empregando o IIP-Bi(III) permitiu a determinação do bismuto na água do mar com precisão, e um bom fator de enriquecimento. As concentrações de bismuto encontradas em quatro amostras de água do mar analisadas estão de acordo com os dados da literatura

A caracterização dos polímeros através das técnicas, MEV, FTIR e TG, se mostram muito eficientes na elucidação da morfologia do IIP-Bi(III). As imagens de MEV indicaram que a morfologia porosa do IIP-Bi(III) foi preservada após o processo de lixiviação; Os espectros de FTIR indicaram que a estrutura polimérica estava quase preservada nas amostras e as análises TG indicaram o aumento da estabilidade térmica do IIP-Bi(III).

Por fim, parâmetros analíticos adequados foram obtidos para o método desenvolvido durante o processo de validação, assegurando confiabilidade dos resultados, o que por sua vez é imprescindível na análise de amostras de matrizes ambientais.



---

---

# **CAPÍTULO III**

---

---

**SÍNTESE DE UM NOVO POLÍMERO COM ÍON  
IMPRESSO E USO EM UM SISTEMA EM LINHA PARA A  
PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE CROMO  
(III) EM AMOSTRAS DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO  
POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA  
COM CHAMA – FAAS**

## 1. INTRODUÇÃO

O cromo apresenta-se como um elemento com uma considerável importância ambiental, naturalmente ocorre nas espécies Cr(III) e Cr(VI). As funções bioquímicas e os efeitos do cromo são dependentes do estado de oxidação do mesmo. O Cr(III) está ligado diretamente na manutenção da taxa de glicose no homem, enquanto o Cr(VI) apresenta efeitos tóxicos e propriedades carcinogênicas [106].

Visto essa diferença entre as toxicidades das espécies de cromo é de fundamental importância a quantificação das mesmas. Contudo, muitas vezes a determinação direta é dificultada, visto que, a espécie apresenta baixas concentrações em matrizes como água potável. Mesmo que a determinação direta seja realizada em técnicas analíticas sofisticadas como espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) ou espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS). Por isso, diversos métodos de extração, separação e pré-concentração tem sido desenvolvido [106].

Visto isso, uma metodologia foi desenvolvida para a pré-concentração e determinação de cromo (III) em amostras de águas de abastecimento da cidade de Salvador – Ba, empregando um sistema em linha acoplado a um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS). Em todo o procedimento de otimização foram utilizadas ferramentas quilométricas como planejamento fatorial completo e superfície de resposta com *design Box-Behnken*.

O IIP foi sintetizado baseado na metodologia de polimerização “bulk” (massa), onde foram utilizados como ligante o 5-(dimetilamino)-2-(2-tiazolilazo)fenol (TAM) para a formação do complexo, os monômeros utilizados na etapa de polimerização foram os ácido metacrílico (AMA) e o etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA). O 2,2-azobisisobutironitrilo foi utilizado como iniciador radicalar. Após a síntese do sorvente o mesmo foi caracterizado com ajuda das seguintes técnicas: espectroscopia de infravermelho com transformada de

Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (SEM) além a análise térmica gravimétrica (TGA).

A determinação do metal foi realizada empregando a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e todos suas variáveis (pH, vazão de amostragem e concentração de eluente) foram estudadas utilizando ferramentas quimiométricas.

Para a avaliação final do método etapas de validação foram realizadas, assim como o algumas figuras de mérito limites de detecção e quantificação, linearidade das curvas analíticas, precisão, como do método foram calculados parâmetros de validação como: Limite de detecção e quantificação, linearidade das curvas analíticas, precisão mediante determinação do desvio padrão relativo além do teste de adição e recuperação. Ao fim pode-se analisar amostras de águas de abastecimento coletados em uma universidade da cidade de Salvador.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Sintetizar, caracterizar e aplicar um polímero com íons impressos para a determinação em linha de cromo em amostras de água de abastecimento.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Sintetizar um polímero com íons impressos de Cr (III), utilizando o método de polimerização em “bulk”;

Caracterizar o material oriundo da síntese por FTIR, MEV e TG;

Utilizar o sorvente sintetizado no desenvolvimento de um sistema em linha de pré-concentração acoplado ao FAAS;

Empregar junto ao método ferramentas quimiométricas para a otimização das variáveis estudadas;

Aplicar o método proposto a determinação de Cr (III) em amostras de água de abastecimento.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES**

Todos os reagentes usados nos experimentos são de grau analítico (MERCK), a água ultra pura foi obtida usando um sistema Mili-Q Plus (Bedford, MA, EUA). Etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA), 5-(dimetilamino)-2-(2-tiazolilazo)fenol (TAM), ácido metacrílico (AMA) e 2,2-azobis (isobutironitrilo) (AIBN) foram fornecidos por (Merck, Darmstadt, Alemanha). As soluções de cromo foram preparadas diariamente por diluição de uma solução estoque de  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  (Merck, Darmstadt, Alemanha). Soluções de ácido nítrico foram preparadas pela diluição de ácido nítrico a 65% (MERCK, Darmstadt, Alemanha). O tampão de amoniacal foi preparado com concentração analítica  $0,1\text{M}$  utilizando cloreto de amônio e hidróxido de amônio, ambos (Merck, Darmstadt, Alemanha). Os vidros e recipientes utilizados foram lavados e mantidos em solução de ácido nítrico (10% v/v) por 24 h. Amostras de água de abastecimento foram coletadas pias da Universidade do Estado da Bahia UNEB, campus Salvador. Após a amostragem, estas foram filtradas em uma membrana de acetato de celulose com diâmetro de 47,0 mm e porosidade de  $0,45 \mu\text{m}$ , acidificadas e armazenadas no refrigerador até as análises.

#### **3.2 INSTRUMENTAÇÃO**

A determinação do cromo foi realizada utilizando o Espectrômetro de absorção atômica em chama modelo SensAA da GBC Scientific Equipment, Dandenong, equipado com uma lâmpada de catodo oco de cromo nas condições sugeridas pelo fabricante: corrente  $7,5 \text{ mA}$ ; comprimento de onda  $357,9 \text{ nm}$ ; largura de banda,  $1,0 \text{ mm}$ . A chama empregada foi composta por uma mistura ar/acetileno, sob vazão  $13,5$  e  $2,0 \text{ Lmin}^{-1}$  respectivamente. A vazão de aspiração do nebulizador foi de  $5,0 \text{ mL.min}^{-1}$ . Para propulsionar o sistema em linha foi utilizado uma bomba peristáltica MS Tecnopon LDP 305-4 equipadas com tubos de silicone de vários diâmetros. Uma válvula manual de seis vias, UPCHURCH, modelo P/N V450 foi utilizada para selecionar as etapas de pré-concentração e

eluição. As imagens MEV foram obtidas utilizando um microscópio electrónico de varrimento Hitachi S-3400N, os espectros de FITR foram recolhidos num espectrómetro Shimadzu IRAffinity-1 e as análises TG foram realizadas num aparelho Shimadzu DTG H60 Simultaneous DTA-TG.

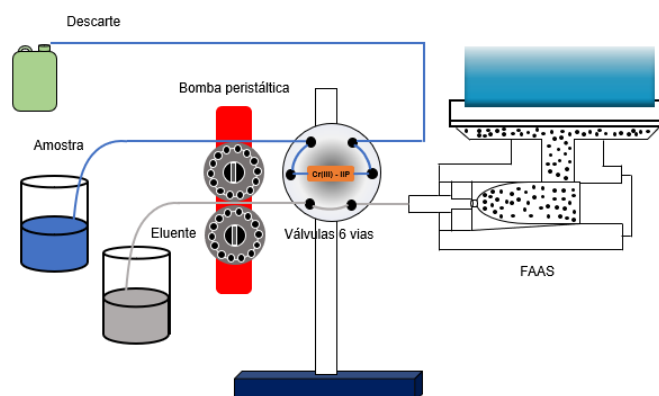
### 3.3 SÍNTESE DO POLÍMERO COM ÍONS IMPRESSOS (IIP)

A síntese do polímero foi baseada no trabalho de Félix et. al. [40]. Toda síntese foi realizada pelo método de polimerização em “bulk”, em que, 0,25 mmol de sulfato de cromo (III) e 0,25 mmol do complexante TAM foram solubilizados em uma mistura de 10 mL dimetilsulfóxido / acetonitrila na proporção de 1:1 sob agitação constante durante uma hora. Posteriormente, à solução resultante foi adicionada 4 mmol de ácido metacrílico, 20 mmol de etilenoglicol dimetacrilato e 0,100 g do iniciador radicalar (AIBN). Ao término dessa segunda etapa a solução foi purgada com Argônio durante 20 minutos. Na terceira e última etapa da síntese a polimerização seguiu com aquecimento em um banho de óleo a 60°C durante um período de 24 h. O material obtido foi lavado com 100 mL de etanol e ácido clorídrico a 2,0 mol L<sup>-1</sup> com o intuito de lixiviar os íons metálicos até a solução estar livre de íons Cr (III). O polímero não impresso (NIP) foi preparado de maneira semelhante, porém sem os íons Cr (III).

### 3.4 SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM LINHA

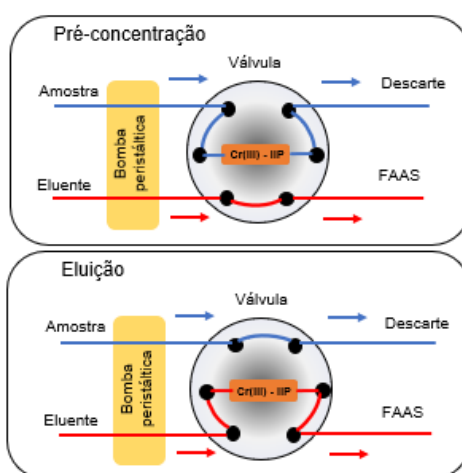
A metodologia do sistema de pré-concentração foi realizada utilizando um sistema em fluxo, como pode ser visto na **Figura 39**. O mesmo é composto por uma bomba peristáltica, uma válvula manual de 6 vias e uma minicolunas preenchida com o sorvente IIP-Cr(III) e tubos de silicone que ligam o sistema até um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS).

**Figura 39.** Sistema de pré-concentração on-line para determinação de Cromo usando FAAS.



O sistema em linha foi operado com base no tempo. Foram utilizados 60 s para a pré-concentração e 15s para a eluição. Uma solução da amostra foi percolada através de uma minicolunas preenchida com 0,05 g do polímero, sob vazão de 4,0 mL.min<sup>-1</sup>. Nessa primeira etapa (pré-concentração) os íons de cromo são retidos por sorção. Ao término desse ciclo. A válvula é girada fazendo com que o eluente (solução de HCl 1,54 mol<sup>-1</sup>) passe através da minicoluna e arraste os íons antes adsorvido ao sorvente levando-os até o sistema de nebulização do FAAS. A **Figura 40** mostra como ocorre (pré-concentração/eluição) e o caminho que as amostras percorrem até o FAAS.

**Figura 40.** Diagrama esquemático do sistema em linha utilizado para pré-concentração e eluição do cromo.

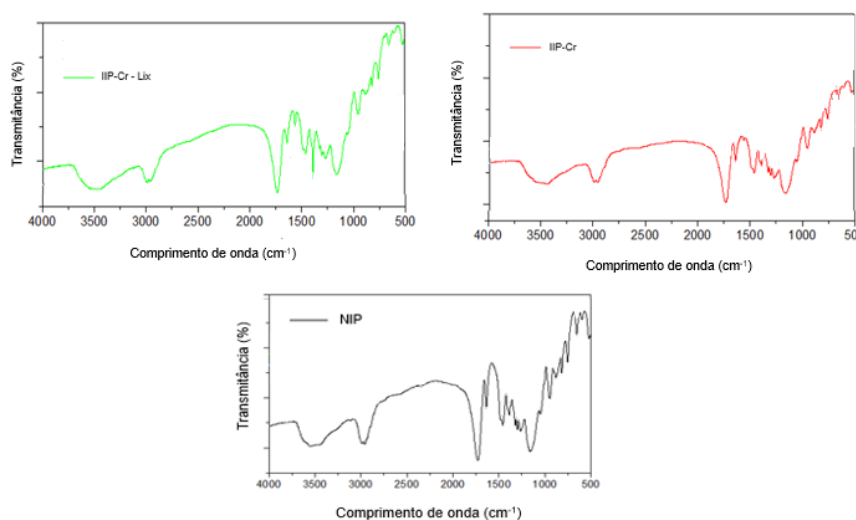


## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO

As caracterizações necessárias para a identificação das características físicas e químicas dos IIP-Cr(III) foram realizadas através das técnicas FTIR, MEV e TG. Observando os espectros no infravermelho apresentados na Figura 41, pode-se observar que os espectros dos polímeros não lixiviados (IIP-Cr), lixiviados (IIP-Cr-Lix) e NIP apresenta-se inalterados em suas principais bandas características, indicando que o processo de complexação e lixiviação não afetam a estrutura dos polímeros.

**Figura 41.** Espectros de FTIR dos polímeros não impressos (NIP), não-lixiviados (IIP-Cr) e lixiviados (IIP-Cr -Lix) em pastilhas de KBr (1%).

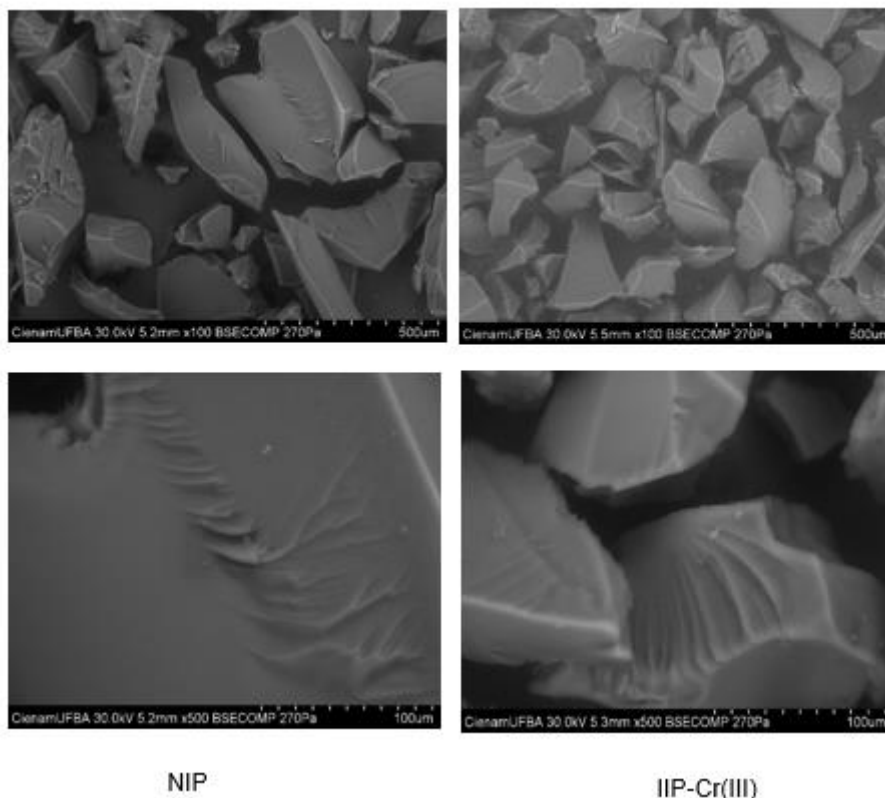


Contudo, houve um pequeno deslocamento das principais bandas de vibração quando comparados os espectros do IIP-Cr e IIP-Cr-Lix, que podem ser atribuídas a formação da ligação (ligante-metal) e associação polimérica. Assim, a banda 3440  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à vibração O-H, passou para 3446  $\text{cm}^{-1}$ ; a banda dupla presente próximo a 2990  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à vibração C-H aromática e alifática mudou para 2996  $\text{cm}^{-1}$ ; as bandas referentes às vibrações N=N foram deslocadas de 1603  $\text{cm}^{-1}$  para 1610  $\text{cm}^{-1}$ . Para as bandas de vibração atribuídas ao C-O-H, os polímeros não lixiviados (IIP-Cr) em comparação aos polímeros não impressos (NIP), houve um deslocamento de 1380  $\text{cm}^{-1}$  para 1390  $\text{cm}^{-1}$ , indicou a presença do ligante na estrutura dos polímeros impressos.



As imagens de MEV dos IIPs e NIP mostradas na **Figura 42**, foram estudados em fotomicrografias com aumento de 100 e 500 vezes.

**Figura 42.** Imagens de MEV dos polímeros com íons impressos IIP-Cr(III) e não impressos (NIP).



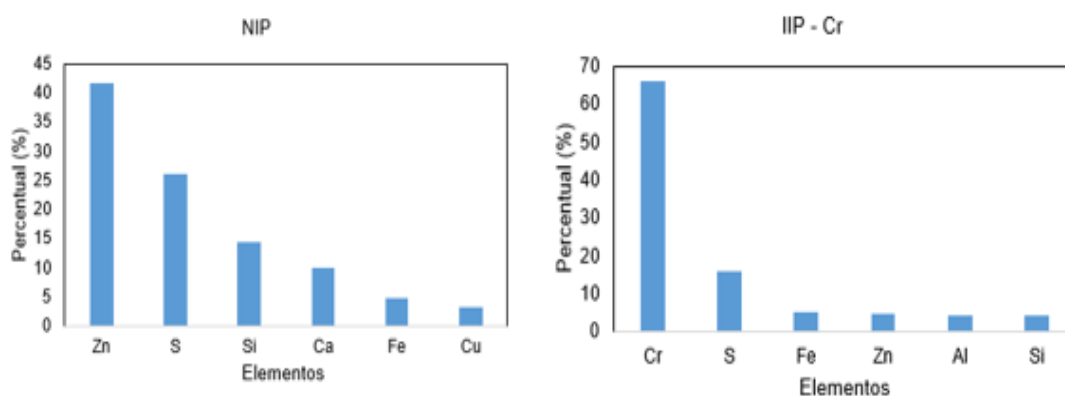
As imagens obtidas através da técnica de microscopia de varredura eletrônica (MEV) não apresentaram diferença relevante na morfologia dos polímeros (NIP e IIP-Cr(III)). Não mostraram a formação de poros e de superfície rugosa como esperado quando há inserção de metais na estrutura dos polímeros [25].

Esse fato pode estar relacionado com a metodologia de síntese (polimerização em “bulk”). Certamente modificando a metodologia de síntese ou alguns parâmetros cruciais para a formação de um polímero como: temperatura e tipos de monômeros, haverá a formação de um sorvente com um número maior de sítios de ligações e maior área superficial. Esses parâmetros estão relatados na seção 4.3 deste trabalho.

Contudo mesmo não alterando a superfície morfológica dos IIPs, há evidências que comprovem a fixação dos íons de cromo na estrutura dos IIPs. A

análise por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) associada à MEV foram capazes de obter informações químicas (qualitativas) na área selecionada para as fotomicrografias. Com isso informações como o percentual de íons cromo na estrutura dos IIP-Cr (previamente lavados) foram caracterizadas enquanto na estrutura do NIP não foram encontrados vestígios de tais íons. Os gráficos referentes aos resultados encontrados podem ser vistos na **Figura 43**.

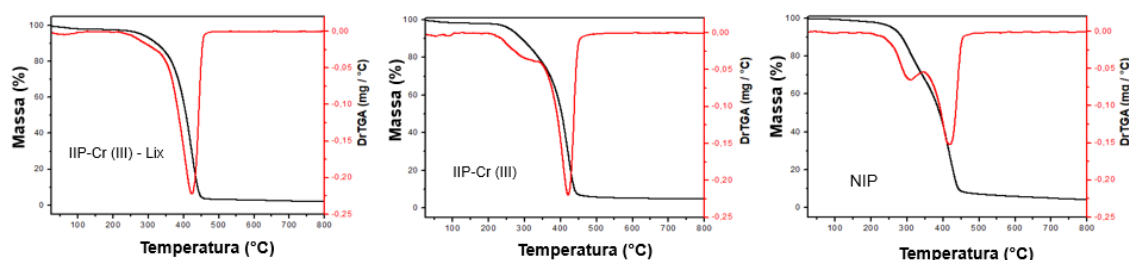
**Figura 43.** Espectros de EDS correspondentes aos polímeros (NIP e IIP-Cr)



O estudo visando determinar a estabilidade térmica dos IIP-Cr foi investigado por TG, e três eventos térmicos podem ser observados nas curvas mostradas na **Figura 44**.

A primeira perda de massa a baixa temperatura (<100 °C) é geralmente atribuída a perda de água fracamente ligada a estrutura do polímero, na faixa entre 150-250 °C existe a decomposição dos compostos orgânicos residuais, e uma terceira grande faixa de 250-450 °C, que está relacionado a decomposição da estrutura do polímero. Nesta faixa que pode ser observado a particularidade da estabilidade térmica de cada sorvente sintetizado. Na **Figura 44** pode-se observar que a estabilidade térmica do IIP-Cr(III) mudou significativamente após a adição do íon metálico. Assim, a decomposição do NIP está representada por um pequeno pico em 430 °C, já na estrutura do IIP-Cr(III) observa-se que o mesmo pico em 430 °C aumentou, indicando a temperatura de estabilização da estrutura do polímero (IIP-Cr(III)) [25].

**Figura 44.** Curvas TG e DTG dos polímeros não impressos (NIP), não lixiviados (IIP-Cr(III)) e lixiviados (IIP-Cr(III)-Lix) em  $N_2$ ,  $F = 50 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\beta = 10^\circ / \text{min}$ .



## 4.2 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

A otimização da metodologia para a pré-concentração e determinação de Cromo (III) foi feita utilizando variáveis como: pH das amostras, concentração do eluente e vazão de amostragem. Para isso, utilizou-se ferramentas quimiométricas como planejamento fatorial completo de dois níveis e metodologia de superfície de resposta (Bom-Behnken). Os domínios experimentais com os valores codificados e reais dos fatores estudados, além dos valores referentes aos efeitos podem ser vistos na **Tabela 20** e **21**, respectivamente.

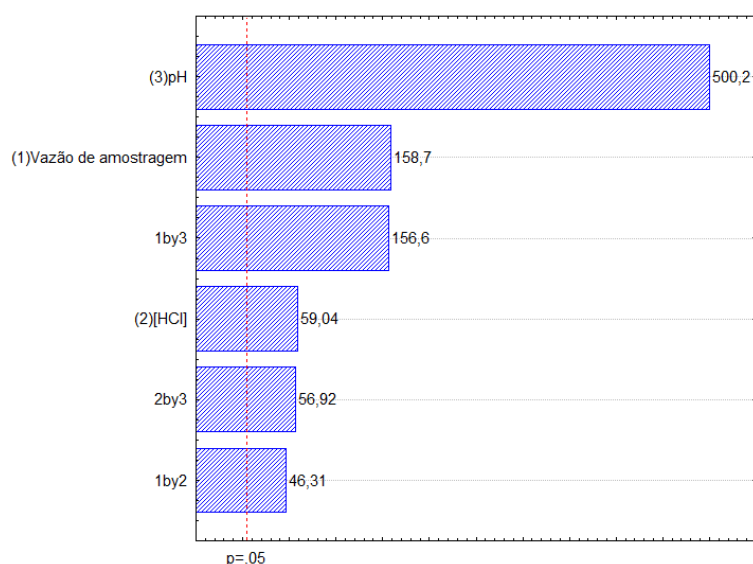
**Tabela 19.** Matriz do planejamento fatorial completo de dois níveis utilizado para avaliação preliminar dos fatores envolvidos na extração e determinação do Cr(III)

Experimentos	pH	HCl ( $\text{molL}^{-1}$ )	Vazão de amostragem ( $\text{mL.min}^{-1}$ )	ABS
1	- (7,0)	- (0,5)	- (2,0)	0,014
2	- (7,0)	- (0,5)	+ (4,0)	0,015
3	- (7,0)	+ (1,5)	- (2,0)	0,015
4	- (7,0)	+ (1,5)	+ (4,0)	0,017
5	+ (10,0)	- (0,5)	- (2,0)	0,249
6	+ (10,0)	- (0,5)	+ (4,0)	0,407

7	+ (10,0)	+ (1,5)	- (2,0)	0,266
8	+ (10,0)	+ (1,5)	+ (4,0)	0,554
9	0 (8,5)	0 (1,0)	0 (3,0)	0,014
10	0 (8,5)	0 (1,0)	0 (3,0)	0,015
11	0 (8,5)	0 (1,0)	0 (3,0)	0,016

Com as respostas analíticas, em absorvância, foram gerados: gráfico de Pareto mostrados na **Figura 45**.

**Figura 45.** Gráfico de Pareto do planejamento fatorial completo (23).



De acordo com o gráfico de Pareto o fator mais significativo é o pH. O valor tem efeito positivo (0,353), ou seja, à medida que pH aumenta, a resposta analítica em termos de absorvância tende a aumentar. Seguindo a ordem de significância (do maior para o menor), a vazão de amostragem apresenta um efeito positivo (0,112), quanto maior a vazão (dentro do domínio experimental) melhor a adsorção do metal junto ao sorvente. Contudo com o aumento demasiado da vazão pode ocorrer instabilidade do sistema em linha, ocasionando vazamentos decorrentes da pressão causada no sistema. Por fim, a concentração de HCl (eluyente) apresenta efeito positivo (0,041), o eu significa

que quando a concentração do eluente aumenta, aumenta também a capacidade de remoção dos íons Cr(III) do sorvente.

A curvatura foi calculada através da diferença entre a média das respostas obtidas com os experimentos no planejamento fatorial completo (0,192) e a média dos experimentos no ponto central (0,015), resultando em  $0,192 - 0,015 = 0,177$ . Com o resultado pode-se comprovar a significância da curvatura, além da não existência de uma região de extração máxima no ponto central.

**Tabela 20.** Efeitos dos fatores e suas interações na extração de Cr(III)

Fatores e interações	Efeitos
pH	0,353 ± 0,006
[HCl]	0,0415 ± 0,006
Vazão de amostragem	0,112 ± 0,006
pH x Vazão de amostragem	0,117 ± 0,006
Vazão de amostragem x [HCl]	0,0327 ± 0,006
[HCl] x pH	0,0402 ± 0,006

A partir dos resultados obtidos com o planejamento fatorial completo, foi realizado um planejamento Box - Behnken a fim de obter valores para as condições ótimas de pré-concentração e determinação dos íons cromo usando IIP-Cr(III). A matriz com valores codificados e reais juntamente com as respostas obtidas são mostradas na **Tabela 22**.

**Tabela 21.** Matriz Box-Behnken usado para otimizar o método de pré-concentração do IIP-Cr(III).

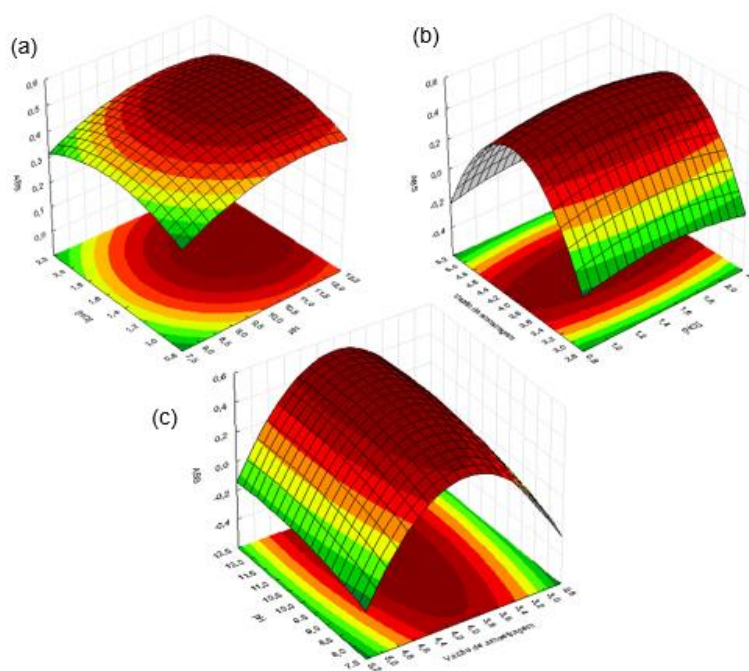
Experimentos	pH	[HCl] molL <sup>-1</sup>	Vazão de amostragem (mL.min <sup>-1</sup> )	Intensidade
1	- (8,0)	- (1,0)	0 (4,0)	0,319
2	+ (12,0)	- (1,0)	0 (4,0)	0,519
3	- (8,0)	+ (2,0)	0 (4,0)	0,341
4	+ (12,0)	+ (2,0)	0 (4,0)	0,545
5	- (8,0)	0 (1,5)	- (3,0)	0,015
6	+ (12,0)	0 (1,5)	- (3,0)	0,018

7	- (8,0)	0 (1,5)	+ (5,0)	0,013
8	+ (12,0)	0 (1,5)	+ (5,0)	0,013
9	0 (10,0)	- (1,0)	- (3,0)	0,015
10	0 (10,0)	+ (2,0)	- (3,0)	0,016
11	0 (10,0)	- (1,0)	+ (5,0)	0,013
12	0 (10,0)	+ (2,0)	+ (5,0)	0,015
13	0 (10,0)	0 (1,5)	0 (4,0)	0,537
14	0 (10,0)	0 (1,5)	0 (4,0)	0,497
15	0 (10,0)	0 (1,5)	0 (4,0)	0,503

---

Os dados obtidos pela matriz Box-Behnken geraram um modelo quadrático, mostrando uma condição experimental de extração máxima de Cr(III) para o ponto crítico expresso em valores codificados e reais de (+ 0,62) e 11,25 para pH; (+ 0,086) e 1,54 molL<sup>-1</sup> para a concentração de HCl; e (-0,002) e 4,0 mL.min<sup>-1</sup> para a vazão de amostragem, respectivamente. Além disso, o modelo quadrático obtido não apresentou falta de ajuste. As superfícies de resposta geradas podem ser observadas na **Figuras 46**.

**Figura 46.** Superfície de resposta (a) ABS x [HCl] x pH, (b) ABS x Vazão de amostragem x [HCl] e (c) ABS x pH x Vazão de amostragem.



O modelo matemático que relaciona os fatores envolvidos na otimização (pH, concentração do eluente e vazão de amostragem), está representado abaixo pela equação, no qual os termos significativos estão destacados de vermelho.

**Equação 15**

$$\text{ABS} = 0,1535 + 0,0508 (\text{pH}) + 0,0203 (\text{pH})^2 + 0,0063 ([\text{HCl}]) + 0,0203 ([\text{HCl}])^2 - 0,0012 (\text{V.A.}) + 0,2284(\text{V.A.})^2 + 0,0010 (\text{pH}) * ([\text{HCl}]) - 0,00075 (\text{pH}) * (\text{V.A.}) + 0,00025([\text{HCl}]) * (\text{V.A.})$$

A resolução destes sistemas de equação resulta em uma condição de máximo de absorvância, em valores reais, para cada fator, que foi de 11,25 para o pH, 1,54 molL<sup>-1</sup> para concentração de do eluente e 4,0 mLmin<sup>-1</sup> para vazão de amostragem. Esse modelo não obteve falta de ajuste como pode ser visto na **Tabela 23.**

**Tabela 22.** Tabela ANOVA gerada pelo programa STATISTICA 7.0 com os valores experimentais

Fator	ANOVA (3 fatores, Planejamento Box-Behnken, 1 bloco, 15 experimentos)				
	SS	df	MS	F	p
pH L+Q	0,026812	2	0,013406	28,8099	0,033546
HCl L+Q	0,006431	2	0,003216	6,9105	0,126414
V.A.* L+Q	0,770866	2	0,385433	828,2945	0,001206
1*2	0,000004	1	0,000004	0,0086	0,934581
1*3	0,000002	1	0,000002	0,0048	0,950890
2*3	0,000000	1	0,000000	0,0005	0,983612
Falta de ajuste	0,020355	3	0,006785	14,5811	0,064861
Erro Puro	0,000931	2	0,000465		
Total SS	0,813401	14			

\*V.A. = Vazão de amostragem

### 4.3 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA

Três amostras foram coletadas em diferentes pontos do prédio do departamento de ciências exatas e da terra da Universidade do Estado da Bahia – UNEB campus de Salvador, em novembro de 2018. Os resultados obtidos, expressos com intervalo de confiança, são apresentados na **Tabela 24**. Nele pode ser visto que a concentração de Cr(III) variou entre 0,044 a 0,085  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

**Tabela 23.** Determinação do Cromo em amostras de água de abastecimento.

Amostras	Concentração encontrada de Cr(III) $\text{mgL}^{-1}$
1	0,044 $\pm$ 0,003
2	0,085 $\pm$ 0,001
3	0,045 $\pm$ 0,002

Diante dos resultados encontrados para as três amostras, pode-se observar que as amostras 1 e 3 apresentaram concentrações limítrofes do que



é solicitado pela resolução nº 357, de 17 de março de 2005 do CONAMA, que apresenta um valor de concentração máximo de 0,05 mg/L para águas doces de classe 1. Contudo a amostra 2 apresentou concentração superior a resolução do CONAMA. Este fato pode ser explicado por uma possível contaminação em alguma etapa envolvida no método, como armazenagem ou preparo das amostras. Para elucidação de tal fato será necessária a realização de outras análises dessa amostra específica para sanar possíveis dúvidas.

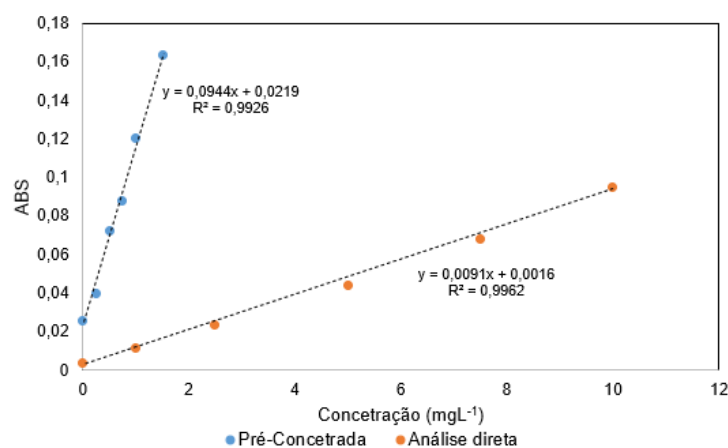
#### 4.4 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Ao término da etapa de otimização, é de fundamental importância a definição de alguns parâmetros analíticos que revelem a capacidade do método para a reprodutibilidade dos dados, assim como a confiança para a aplicação do mesmo.

##### 4.4.1 LINEARIDADE

Neste trabalho, as curvas analíticas obtidas usando padrões aquosos apresentaram linearidade até 1,5 mg L<sup>-1</sup> para as curvas pré-concentradas e 12,5 mg L<sup>-1</sup> para as medidas diretas. A **Figura 47** pode ser observadas as curvas analíticas correspondentes a etapa de pré-concentração e da análise direta juntamente com seus coeficientes de correlação (R) (0,9926 e 0,09962) respectivamente.

**Figura 47.** Curvas analíticas referentes a etapa de pré-concentração e análise direta.



#### 4.4.2 LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)

Os limites de detecção e quantificação foram calculados a partir da **Equação 4** e **5** encontradas na seção **8.3.4.3**. As condições otimizadas permitiram a determinação de Cr(III) em amostras de água de abastecimento, com limites de detecção e quantificação de 0,013 e 0,044 mgL<sup>-1</sup> respectivamente, utilizando um tempo de pré-concentração de 60 segundos.

#### 4.4.3 FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE)

O fator de enriquecimento foi calculado da mesma forma que a seção **8.3.4.7** demonstra, utilizando os respectivos coeficientes angulares das curvas pré-concentrada e direta. A partir desse cálculo obteve-se o valor de 10,4.

#### 4.4.4 ÍNDICE DE CONSUMO (IC)

Como já demonstrado na seção **8.3.4.8** o índice de consumo demonstra a eficiência de um sistema de pré-concentração em linha. A partir da **Equação 9** obteve-se um índice de consumo para a determinação de Cr(III) usando o método proposto foi de 0,38 mL ou 380 µL. De acordo com o resultado obtido, o método é indicado também para utilização de amostras como fluidos biológicos, que frequentemente são utilizadas em quantidades (volume) reduzidas.

#### 4.4.5 FREQUÊNCIA ANALÍTICA

O método proposto apresenta uma frequência analítica de aproximadamente 48 amostras por hora de análise. Contando com a etapa de pré-concentração, eluição e medida através do FAAS.

#### 4.4.6 EFICIÊNCIA DE CONCENTRAÇÃO (EC)

A partir da **equação 10** encontrada na seção **8.3.4.9** o valor de EC encontrado pra este método foi de  $8,4 \text{ min}^{-1}$ . O método assim apresenta-se como uma excelente alternativa para a pré-concentração e determinação de Cr(III), devido ao fato da celeridade nas análises.

#### 4.4.7 EXATIDÃO

A exatidão do método foi analisada através da adição/recuperação (spike) dos íons Cr(III) em amostras de água de abastecimento. A equação 7, encontrada na seção 8.3.4.6

**Tabela 24.** Teste de adição e recuperação.

Amostras	Adição de Cr(III) ( $\text{mgL}^{-1}$ )	Concentração ( $\text{mgL}^{-1}$ )	Recuperação (%)
1	0	$0,044 \pm 0,003$	-
	0,05	$0,092 \pm 0,001$	96
2	0	$0,085 \pm 0,001$	-
	0,1	$0,192 \pm 0,03$	107
3	0	$0,044 \pm 0,002$	-
	0,05	$0,096 \pm 0,002$	104

#### 4.4.8 RESUMO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS

A **Tabela 48** apresenta um resumo dos parâmetros analíticos obtidos a a partir do método proposto.

**Figura 48.** Principais parâmetros analíticos do método proposto.

Parâmetros	Valores
Linearidade	0,044 – 1,5 mgL <sup>-1</sup>
Limite de detecção	0,013 mgL <sup>-1</sup>
Limite de quantificação	0,044 mgL <sup>-1</sup>
Fator de enriquecimento	10,4
Frequência analítica	48 h <sup>-1</sup>
Eficiência de concentração	8,4 min <sup>-1</sup>
Índice de consumo	0,38 mL

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao término do desenvolvimento da nova metodologia para a pré-concentração e determinação de Cr(III) em amostras de água pode-se concluir que os resultados apresentaram excelente precisão, exatidão, limites de detecção e quantificação. As técnicas de otimização multivariada apresentaram-se como eficientes ferramentas na etapa de otimização do método. Além disso as técnicas de caracterização conseguiram demonstrar a superfície física do polímero assim como os tipos de interações existentes na etapa de síntese. Diante de bons resultados mostrados com o desenvolvimento do método, tem-se como perspectiva futura a possibilidade de estudar as diferentes espécies de cromo. Visto que o Cr(VI) apresenta-se como potente agente carcinógeno.

---

---

# **CAPÍTULO IV**

---

---

**SÍNTESE DE UM NOVO POLÍMERO COM ÍON IMPRESSO PARA  
PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO URÂNIO EM  
AMOSTRAS DE ÁGUAS DE LAGOS DA CIDADE DE CAETITÉ-  
BAHIA**

## 1. INTRODUÇÃO

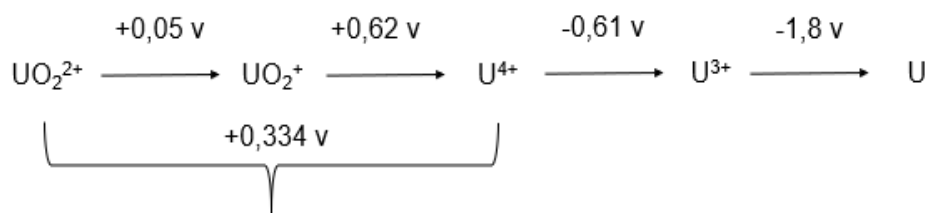
Existe uma infinidade de metais, como: sódio, potássio, cálcio, ferro e zinco que apresentam alguma essencialidade para o funcionamento de certas rotas metabólicas dos seres vivos. No entanto a depender da concentração podem ser prejudiciais à saúde humana. Outras espécies tóxicas como mercúrio, cádmio, níquel e chumbo, não são essenciais e sua presença gera efeitos deletérios à saúde humana.

Da mesma forma que essas espécies tóxicas, o urânio apresenta uma elevada toxicidade para o ser humano, principalmente pelo fato de proporcionar efeito bioacumulativo em diversos níveis tróficos [107]. Como pode ser visto, o urânio se mostra uma espécie com grande potencial toxicológico. Com isso, a criação de métodos sensíveis e eficientes na pré-concentração/determinação desta espécie em matrizes ambientais são imprescindíveis.

No que se diz respeito a visão da química do urânio, o mesmo apresenta quatro estados de oxidação possíveis devido a seus elétrons nos subníveis “d” e “f” (+2, +3, +4, +5, +6).

Os íons  $\text{UO}_2^{2+}$  e  $\text{UO}_2^+$  teriam potencial iônico muito elevado, de acordo com o diagrama redox, mostrado na **Figura 49**, e por essa razão estes íons não existiriam em solução aquosa, visto que, se associariam fortemente ao oxigênio formando oxiânions. Com isso o íon uranila  $\text{UO}_2^{2+}$  é o mais estável em soluções aquosas.

**Figura 49.** Diagrama com os valores redox para as espécies existentes de urânio.



Já as outras espécies como o urânio metálico e o  $U^{3+}$  são redutores fortes, como pode ser visto nos potenciais redox de ambos, e facilmente são oxidados a  $U^{4+}$  pelo oxigênio dissolvido em qualquer meio.

Existem uma infinidade de técnicas e métodos capazes de detectar o urânio em uma variedade grande de matrizes [108]. A espectrofotometria e a espectrofluorimetria apresenta-se como alternativa para a determinação do mesmo. Contudo existem dificuldades relatadas na literatura, no que diz respeito a interferentes de espécies da família dos actinídeos. A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), também é alternativa para a determinação do urânio, contudo não é tão sensível, visto que à formação de óxidos refratários na região da chama [109].

Diante de todas essas técnicas citadas, o que não se pode deixar de observar são as dificuldades inerentes a cada uma delas. A interferência de outros íons e a baixa sensibilidade são as mais comuns. Para tentar resolver tais problemas a criação de metodologias que possibilitem a pré-concentração dos íons urânio é de fundamental importância. Sobre os materiais sorventes, os IIPs podem melhorar o desempenho, visto que sua característica principal é a alta seletividade. Uma discussão mais aprofundada de como os IIPs funcionam e todas suas vantagens frente a outros materiais sorventes pode ser visto no capítulo I sessão 4.

Para este trabalho uma metodologia foi desenvolvida para a pré-concentração e determinação do urânio (VI) em amostras de água subterrânea da cidade de Caetité-Bahia, empregando imagem digital. Para isso variáveis como pH, vazão de amostragem (V.A.) e concentração do eluente ( $HNO_3$ ) foram estudadas utilizando ferramentas quimiométricas.

A síntese do material sorvente se deu através da reação entre 2- (5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol (Br-PADAP), e acetato de urânio ( $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) para a formação do complexo e os reagentes de reticulação como o etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA), mais o monômero funcional ácido metacrílico (AMA). O 2,2-azobisisobutironitrilo foi utilizado como iniciador radicalar. Para a detecção dos íons  $UO_2^{2+}$  utilizou-se um sistema

fechado de imagem digital. As imagens obtidas em todas as análises foram feitas utilizando uma webcam HD da Microsoft em 720p.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Sintetizar e aplica um novo material sorvente (IIP) para a pré-concentração e determinação de urânio em amostras de águas de lagos da região de Caetité-Ba

### **2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS**

Sintetizar um polímero com íons impressos de U(VI), utilizando o método de polimerização em “bulk”;

Desenvolver uma metodologia para a pré-concentração de íons de U(VI) utilizando o IIP- U(VI)

Desenvolver uma metodologia para a detecção dos íons U(VI) por imagem digital;

Utilizar ferramentas quimiométricas para a avaliação das variáveis em estudo;

Aplicar o método proposto para a pré-concentração e determinação de U(VI) em amostras de água de lagos da região de Caetité-Ba.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

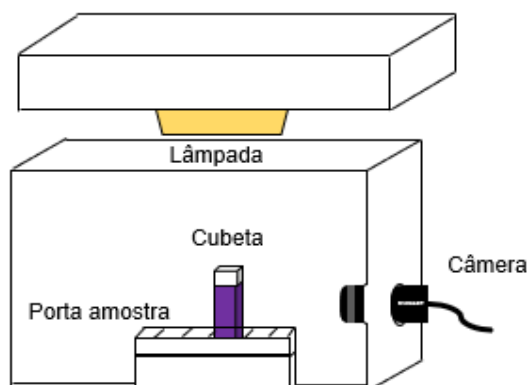
#### 3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes usados nos experimentos são de grau analítico, a água ultra pura foi obtida usando um sistema Mili-Q Plus (Bedford, MA, EUA). Etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA), 2- (5-bromo-2-piridilazo) -5-dietilaminofenol (5-Br-PADAP), ácido metacrílico (AMA) e 2,2-azobisisobutironitrilo (AIBN) foram fornecidos por (Merck, Darmstadt, Alemanha). As soluções de urânio foram preparadas diariamente por diluição de uma solução estoque de 1000 mgL<sup>-1</sup> (Merck, Darmstadt, Alemanha). Soluções de ácido nítrico foram preparadas pela diluição de ácido nítrico a 67% (MERCK, Darmstadt, Alemanha). As soluções tampão ortofosfato de di-hidrogênio e potássio / hidróxido de sódio e acetato de sódio / ácido acético foram preparados com concentração de 0,1 molL<sup>-1</sup>, ambos (NEON, Suzano, Brasil). Os vidros e recipientes utilizados foram lavados e mantidos em solução de ácido nítrico (10% v/v) por 24 h. Amostras de água rios e lagoas foram coletadas na cidade de Caetité-Ba, filtradas em membrana de acetato de celulose com diâmetro de 47,0 mm e porosidade de 0,45 µm, acidificadas e armazenadas no refrigerador até as análises.

#### 3.2 INSTRUMENTAÇÃO

A determinação do U(VI) foi feita utilizando um sistema fechado que consiste em uma caixa de madeira branca (para evitar reflexos) fechada, com as seguintes dimensões 35x40x25 cm (altura x largura x profundidade). A caixa ainda possuía um sistema de controle de luz no compartimento interno para garantir a reprodutibilidade durante a captura das imagens. Acoplada a essa caixa tinha uma webcam Lifecam Cinema 720p 5mb, modelo H5d-00013 da Microsoft. Na **Figura 49** pode ser observada a disposição de todo o sistema de captura das imagens. Além de um espectrofotômetro UV-Vis modelo G798U (Quimis, São Paulo, Brasil) que era equipado com celas de 1,0 cm de caminho óptico.

**Figura 50.** modelo da caixa utilizada para a aquisição das imagens digitais da metodologia proposta.



Para todos os experimentos, com exceção da varredura para a elucidação do perfil espectral do complexo U(VI) - arsenazo III que foi realizado com ajuda do espectrofotômetro UV-Vis, as imagens digitais foram obtidas a partir do sistema ilustrado na **Figura 49** foram armazenadas no formato JPG e uma região de interesse da imagem, chamada de ROI, foi definida em uma posição fixa com ajuda do software Chemostat. O programa permite a aquisição dos dados de RGB para todos os *pixels* no ROI. Todas as informações são organizadas em um histograma de cores e o valor médio de cada canal de cores, vermelho (R), verde (G) e azul (B), é calculado. A partir dos valores genéricos de RGB é aplicado a **Equação 11** que correlaciona tais valores com a Lei de Bee.

**Equação 16**             $-\log (P / P_0)$

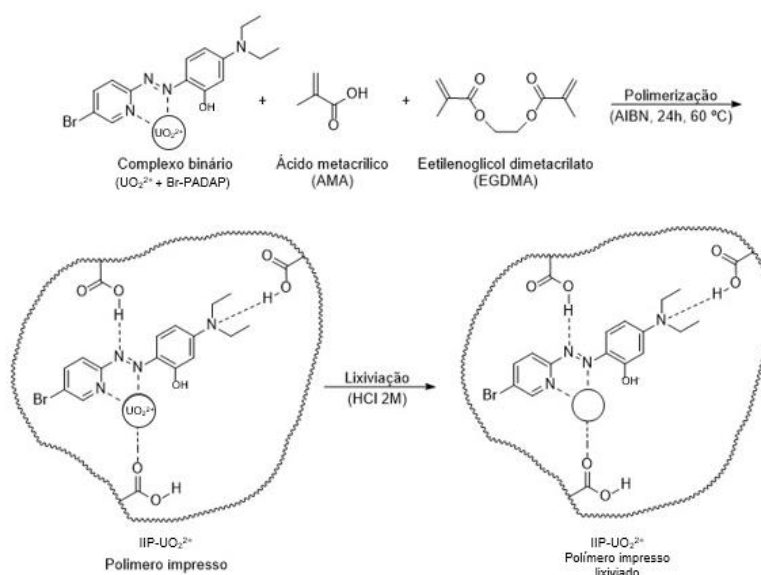
Onde P é o valor médio de R, G e B da solução ou amostra e  $P_0$  é o valor de R, G e B do branco analítico.

### 3.3 SÍNTESE DOS POLÍMEROS COM ÍONS IMPRESSOS (IIP-U(VI))

A síntese do polímero com íons impressos foi baseado no trabalho do Dhruv K. Singh [58]. Foi realizada utilizando 0,25 mmol de acetato de urânio

( $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e 0,25 mmol de 5-Br-PADAP que foram solubilizados em 10 mL de uma mistura 1:1 de dimetilsulfóxido / acetonitrila com agitação contínua durante uma hora. Após esse período, a solução resultante foi misturada a 4,0 mmol de ácido metacrílico, 20 mmol de etilenoglicol dimetacrilato e 0,100 g do iniciador radicalar AIBN. Com a adição de tais reagentes, a polimerização seguiu com aquecimento em banho de óleo a  $60^\circ$  durante o período de 24 horas. O material ao término da reação de síntese foi seco, triturado, peneirado e lavado em consecutivas etapas utilizando etanol e ácido clorídrico  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ . O polímero não impresso (NIP) foi preparado de maneira semelhante, porém sem os íons U(VI). A **Figura 50** representa a proposta de rota de síntese do IIP- U(VI)

**Figura 51.** Representação esquemática da proposta de rota de síntese do IIP- $\text{UO}_2^{2+}$ .

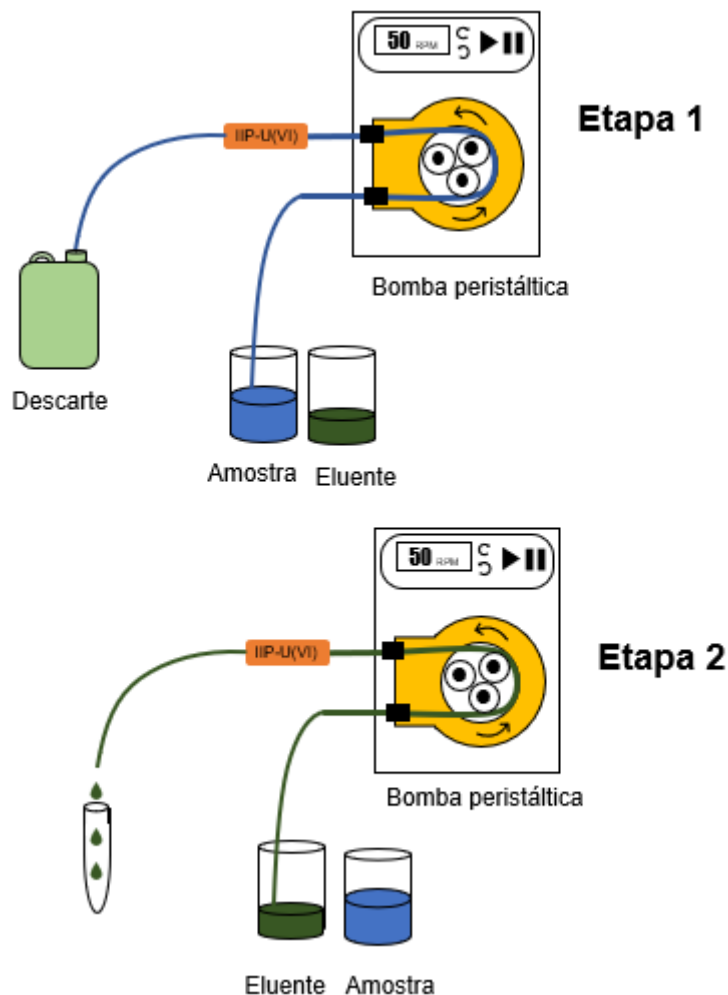


### 3.4 SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE U(VI)

O procedimento de pré-concentração dos íons U(VI) utilizando o IIP- U(VI) foi realizado usando um procedimento em batelada que consiste em duas etapas. Na etapa 1 (pré-concentração) 25 mL da amostra passa através da minicoluna contendo 0,1 g do sorvente. Na segunda etapa 2,0 mL do eluente ( $\text{HNO}_3$ ) é percolado através da minicoluna a fim de carrear todos os íons de interesse que foram antes sorvidos na etapa 1. Por fim, à solução obtida da etapa 2 é adicionado 1,0 mL do reagente cromogênico (Arsenazo III) com

concentração definida em 0,05%(m/v) e levado ao sistema de detecção representado nesse capítulo na sessão 3.2. um esquema do sistema de pré-concentração/eluição é ilustrado na **Figura 51**.

**Figura 52.** esquema do sistema em batelada para a pré-concentração e eluição utilizando o IIP-U(VI)



Etapa 1: Pré-concentração / Etapa 2: eluição

### 3.5 PERFIL ESPECTRAL DA FORMAÇÃO DO COMPLEXO U(VI)-ARSENATO III

O perfil espectral de absorção do complexo U(VI)-arsenato III foi avaliado preparando a solução em um balão volumétrico de 5 mL e foram adicionados: 1,0 mL de arsenato III 0,05% (m/v); 1,75 mL de HNO<sub>3</sub> 6 mol<sup>-1</sup>, 2,5 µL da solução

de urânio  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  e completou-se o volume até a marca de aferição com água deionizada.

### 3.6 PREPARO DE AMOSTRAS

Amostras de água de lagos da região da cidade de Caetité – Ba, foram coletadas e armazenadas em garrafas de polietileno. As amostras foram filtradas utilizando um filtro com membrana de acetato celulose de 47,0mm de diâmetro e  $0,45 \mu\text{m}$  de porosidade. Com a posterior filtração as amostras foram acidificadas e armazenadas em geladeira até as análises. Na **Tabela 26** e **Figura 53** são encontradas as coordenadas geográficas, juntamente com as imagens de satélite, de todos os pontos onde houveram coletas.

**Tabela 25.** Coordenadas geográficas dos pontos de coletas das amostras.

Amostras	Coordenadas
LG01	Lat.* $-13.837463^\circ$ - Long** $-42.311125^\circ$
LG03	Lat.* $-14.300701^\circ$ - Long** $-42.578394^\circ$
P04	Lat.* $-14.100147^\circ$ - Long** $-42.435525^\circ$
R04	Lat.* $-14.165014^\circ$ - Long** $-42.441480^\circ$

\*Lat = Latitude, \*\*Long = Longitude

**Figura 53.** imagens de satélite da localidade dos pontos de coleta.



Fonte: Google maps

Essa região do município de Caetité – Ba, que está localizada a 645 Km da capital do estado Salvador – Ba e possui uma população aproximada de 51 mil habitantes, conforme IBGE 2019. Foi escolhida para a coleta das amostras de água de lagos, pois essa região é alvo de bastantes estudos voltados para a análise de possíveis contaminação de urânio, visto que, está naturalmente localizada em uma mina de urânio, com reservas de 100,000 toneladas do minério sendo explorada pela estatal Indústrias Nucleares do Brasil S.A. (INB) desde 1999, que é capaz de produzir cerca de 400 toneladas de urânio/ano.

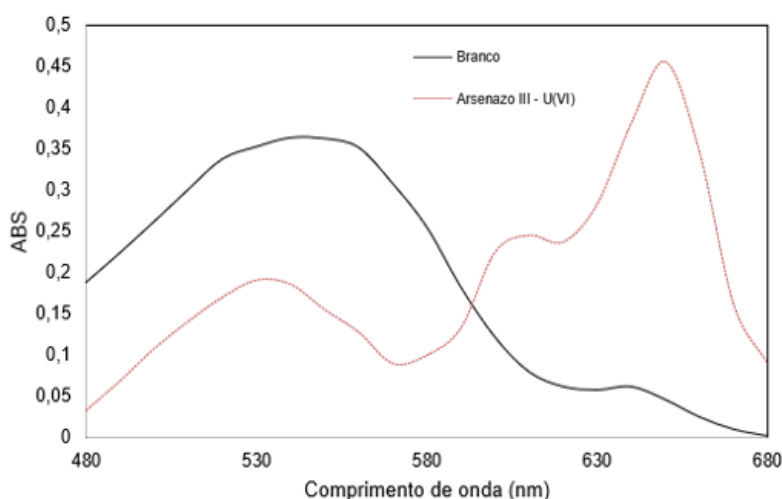
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ESTUDO DO PERFIL ESPECTRAL UV/VIS DO COMPLEXO U(VI)-ARSENATO III

Foi realizado um estudo do perfil espectral do complexo U(VI)-arsenato III, com o intuito de avaliar o comprimento de onda máximo dos espectros. Para isso preparou-se diferentes soluções, como descrita no cap. III, sessão 3.5. Uma das soluções a de referência ou branco (somente a solução de arsenato III) com concentração igual a 0,01% (m/v) e a outra, o complexo com mesma solução de arsenato III com a mesma concentração, porém com a adição de  $0,5 \text{ mgL}^{-1}$  de urânio.

O resultado da mistura dessas soluções pode ser observado na **Figura 51**, a absorvância máxima obtida para o branco foi de 540 nm, já para o complexo arsenato III – U(VI) foi de 655 nm. A reação se processa de maneira rápida e pode-se observar a variação da cor de rosa (cor do reagente cromogênico) para um verde esmeralda, caso haja excesso de arsenato III, pode-se notar uma coloração roxa.

**Figura 54.** Espectro de absorção do arsenato III e do complexo U(VI)-arsenato III.

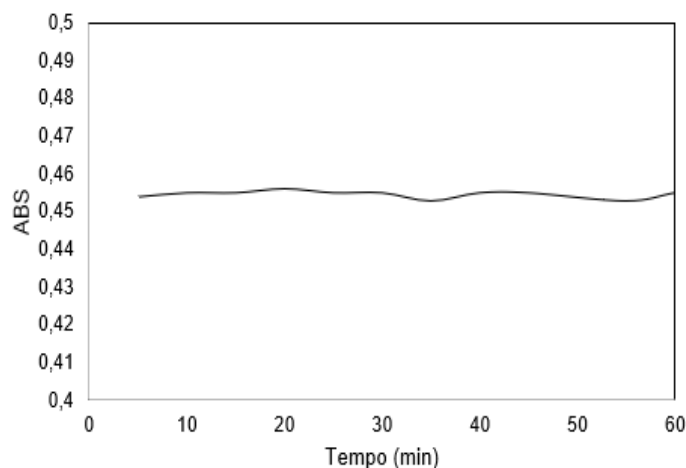




## 4.2 ESTUDO DA ESTABILIDADE DO COMPLEXO U(VI)-ARSENATO III

Utilizando a absorvância máxima em 655 nm encontrada no estudo anterior. A estabilidade do complexo frente ao tempo foi estudada. Para isso verificou-se se haveria algum decréscimo do valor de absorvância durante um determinado período de tempo (1 h). O resultado obtido pode ser visto na **Figura 52**.

**Figura 55.** Estudo da estabilidade do complexo U(VI)-arsenato III ao passar do tempo.



O gráfico mostra que o complexo formado entre o U(VI) – arsenato III é bastante estável, no intervalo de tempo estudado, não apresentando variação significativa nos valores de absorvância.

## 4.3 ESCOLHA DO CANAL DE RGB

Foi realizado um estudo a fim de se determinar o melhor canal RGB para as análises utilizando a imagem digital como forma de detecção das concentrações de urânio do método proposto.

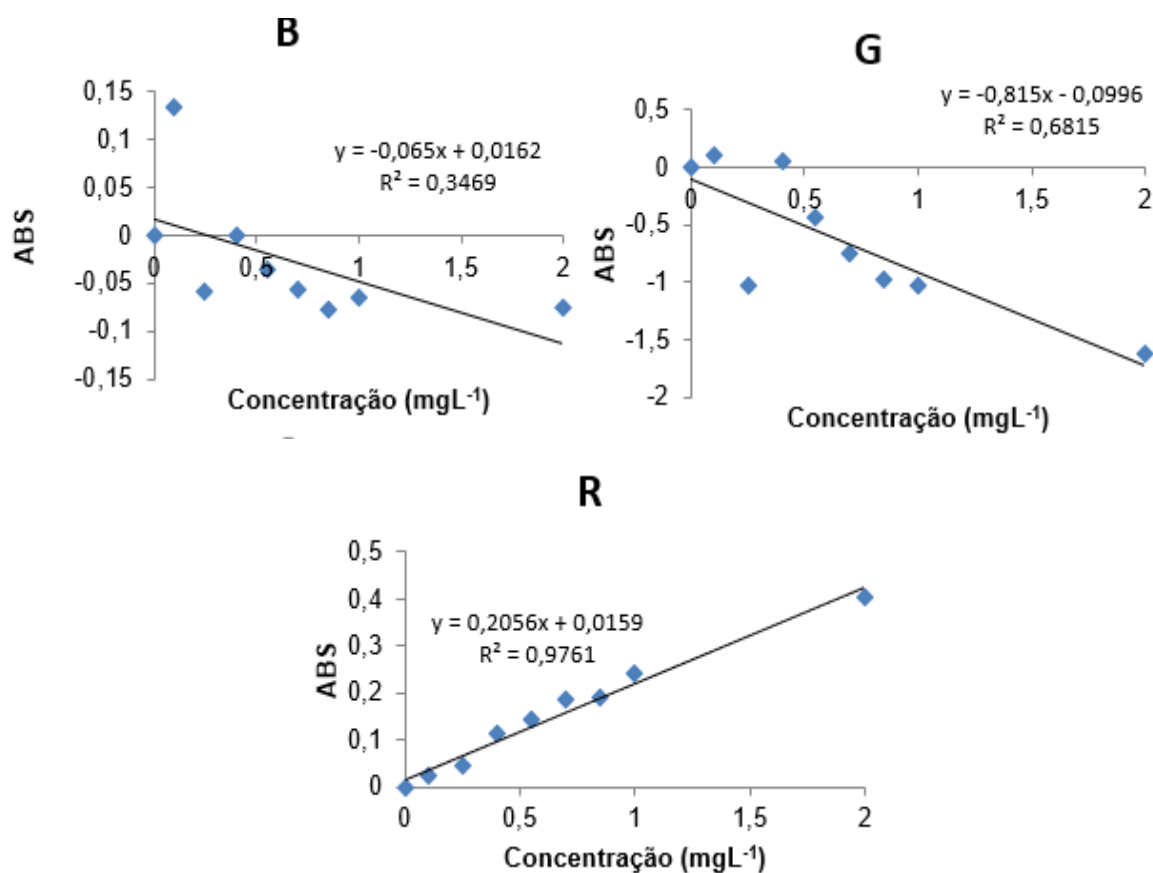
Para isso realizou-se uma curva analítica com concentrações variando entre 0 – 2 mgL<sup>-1</sup>. A partir da ROI as imagens foram decompostas em sinais de RGB com ajuda do software Chemostat, e utilizando a **Equação 11** foi convertido os valores de RGB para valores de absorvância. O resultado desse teste pode ser visto na **Tabela 27**.

**Tabela 26.** Tabela contendo os valores de RGB assim como das respectivas absorvância.

Conc. (mgL <sup>-1</sup> )	R	G	B	ABS R	ABS G	ABS B
0,00	157,85	0,58	55,80	0,00	0,00	0,00
0,10	149,86	0,45	40,94	0,02	0,11	0,13
0,25	142,61	6,16	63,76	0,04	-1,03	-0,06
0,40	121,74	0,52	55,70	0,11	0,05	0,00
0,55	113,40	1,61	60,69	0,14	-0,44	-0,04
0,70	102,73	3,21	63,63	0,19	-0,74	-0,06
0,85	101,81	5,46	66,58	0,19	-0,97	-0,08
1,00	90,47	6,13	64,71	0,24	-1,02	-0,06
2,00	62,19	24,41	66,55	0,40	-1,62	-0,08

Com os valores de absorvância calculados a partir da **Equação 11**, foi possível plotar as curvas analíticas mostradas na **Figura 56**. Observando-as pode-se notar que o canal que possui a melhor coeficiente de correlação é o canal R. Logo, esse canal foi escolhido para a realização dos demais experimentos.

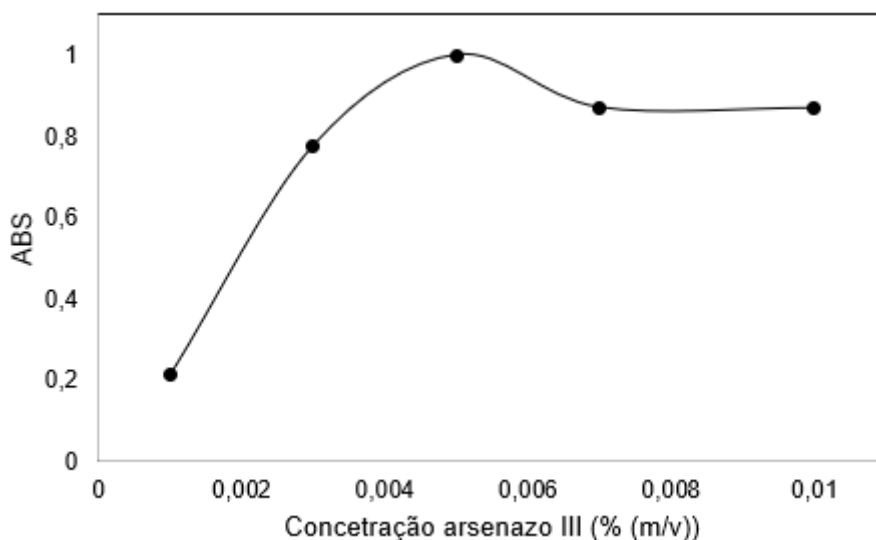
**Figura 56.** curvas analíticas dos diferentes canais de RGB.



#### 4.4 ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE ARSENAZO III

Um estudo foi realizado com a finalidade de saber a concentração ótima de arsenazo III a ser utilizada para a formação do complexo com o U(VI). O resultado pode ser visto na **Figura 56**. A partir desse estudo observou-se que a concentração ótima de arsenazo III para a formação do complexo U(VI) - arsenazo III é de 0,05 % (m/v).

**Figura 57.** Estudo da do efeito da variação da concentração no complexo U(VI) - arsenazo III



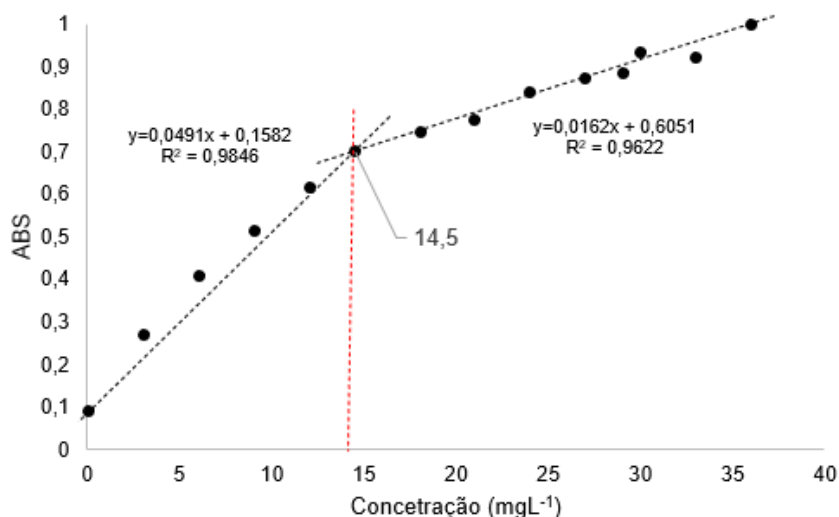
#### 4.5 RAZÃO MOLAR ARSENAZO III / URÂNIO

A literatura descreve a reação de formação do complexo entre o urânio e arsenazo III em meio moderadamente ácido, com o pH entre 1 e 3. A absorção máxima desse complexo é observada no comprimento de onda 655 a 660 nm [110]. Tais informações foram confirmadas com o estudo realizado na sessão 4.1 deste capítulo. Contudo sob essas condições a reação exibe baixa seletividade, ocorrendo interferências com os seguintes íons: tório, zircônio, ferro (III), vanádio e cromo.

Já em meios fortemente ácidos e na presença de um excesso de arsenazo III a reação se processa de maneira mais seletiva e sensível. É relatada a formação em meios fortemente ácidos de complexos uma razão ligante/espécie de 1:1, 1:2 até 1:3 [110].

Observando essa variedade de razões estequiométricas relatadas, houve a necessidade de um estudo que comprovasse qual a real razão estequiométrica para o método proposto. Para isso foi realizado uma curva em que a concentração de arsenazo III foi mantida fixa em 0,05% (m/v) ou

aproximadamente  $6,4 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ , e variou-se a concentração do metal até atingir um ponto de inflexão da curva. O resultado pode ser visto na **Figura 57**.



Pode-se notar que ao atingir a concentração de  $14,5 \text{ mgL}^{-1}$  ou aproximadamente  $6,1 \times 10^{-5} \text{ mol}$  é atingido o ponto de equimolaridade (existem o mesmo número de mols entre o arsenazo III e os íons urânio). Pode-se então dizer que a razão estequiométrica é de 1:1 metal/ligante.

#### 4.6 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EXPERIMENTAIS PARA A EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE URÂNIO

Na etapa de otimização da metodologia proposta, foram analisadas variáveis que afetam diretamente a etapa de amostragem e eluição junto ao IIP. Soluções contendo U(VI) com concentrações de  $2,0$  e  $1,0 \text{ mgL}^{-1}$  foram utilizadas nos experimentos referentes planejamento fatorial completo de dois níveis e metodologia de superfície de resposta respectivamente.

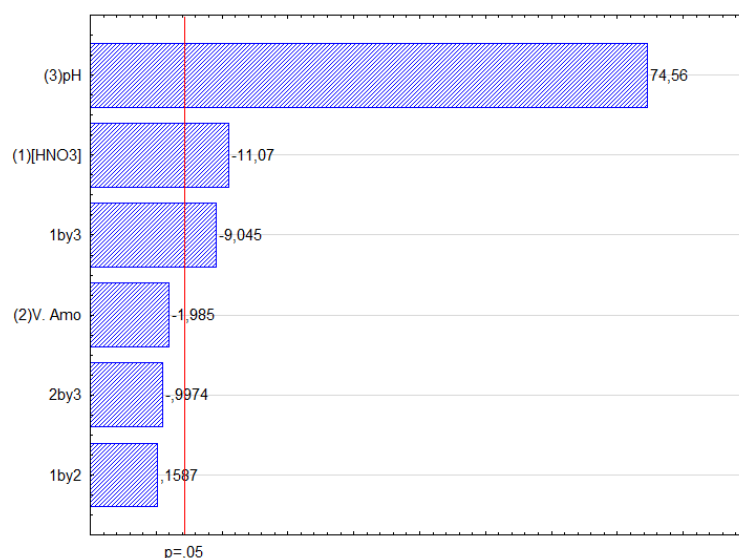
As variáveis estudadas: pH da solução, vazão de amostragem e concentração do eluente ( $\text{HNO}_3$ ) foram otimizadas utilizando planejamento fatorial completo de dois níveis. O domínio experimental com os valores codificados e reais para esses fatores são mostrados na **Tabela 28**.

**Tabela 27.** Matriz do planejamento fatorial completo de dois níveis utilizado para avaliação preliminar dos fatores envolvidos na extração e determinação de U(VI)

Experimentos	pH	Vazão Amostragem (mL/min)	[HNO <sub>3</sub> ]	ABS
1	- (2,5)	- (2,0)	- (0,1)	0,024
2	- (2,5)	- (2,0)	+ (0,5)	0,009
3	- (2,5)	+ (6,0)	- (0,1)	0,014
4	- (2,5)	+ (6,0)	+ (0,5)	0,009
5	+ (5,5)	- (2,0)	- (0,1)	0,428
6	+ (5,5)	- (2,0)	+ (0,5)	0,335
7	+ (5,5)	+ (6,0)	- (0,1)	0,418
8	+ (5,5)	+ (6,0)	+ (0,5)	0,316
9	0 (4,0)	0 (4,0)	0 (0,3)	0,275
10	0 (4,0)	0 (4,0)	0 (0,3)	0,275
11	0 (4,0)	0 (4,0)	0 (0,3)	0,287

Com as respostas analíticas, em absorvância, pode-se gerar o gráfico de Pareto mostrados na **Figura 58**.

**Figura 58.** Gráfico de Pareto do planejamento fatorial completo ( $2^3$ ).



De acordo com o gráfico de Pareto, o fator que obteve maior significância foi o pH das amostras. Este valor apresenta um efeito positivo de (0,3605), ou seja, a medida que o valor de pH dentro do domínio experimental aumenta, aumenta também o sinal de absorvância. Outro fator que apresentou significância dentro do gráfico de Pareto, foi a concentração do eluente ( $\text{HNO}_3$ ), pode-se notar que tal efeito apresentou valor negativo (-0,0535), significando que a medida que a concentração do eluente aumenta, dentro do domínio experimental, o sinal de absorvância tende a diminuir. Por fim, um terceiro fator, vazão de amostragem, não apresentou significância em seu efeito nem em suas interações. Ou seja, a o estudo multivariado da vazão de amostragem se torna indiferente para o sistema proposto, portanto o valor da vazão foi estabelecido como  $4,0 \text{ mLmin}^{-1}$  (ponto central). Os valores com os respectivos efeitos podem ser vistos na **Tabela 29**.

A curvatura também foi calculada baseado na diferença entre a média das respostas (absorvância) obtidas dos experimentos no planejamento fatorial completo (0,1946) e a média das respostas dos experimentos do ponto central (0,2795). O resultado (-0,0849) revela que além da significância estatística, existe uma região de máximo sinal analítico perto das condições experimentais do ponto central.

**Tabela 28.** Efeitos dos fatores e suas interações na extração de U(VI)

Fatores e interações	Efeitos
pH	0,3605 ± 0,041
[HNO <sub>3</sub> ]	-0,0535 ± 0,041
pH x [HNO <sub>3</sub> ]	-0,0437 ± 0,041

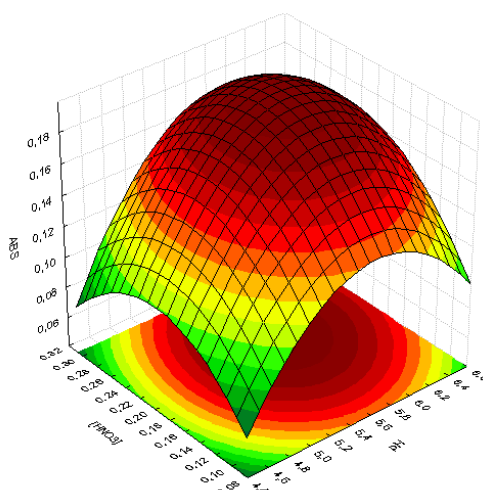
A partir da análise do gráfico de Pareto foi realizado um novo planejamento com a ajuda da matriz Doehlert, para obter as condições ótimas para a pré-concentração e determinação de U(VI). A matriz com os valores codificados e reais em conjunto com as respostas em sinal de absorvância podem ser vistas na **Tabela 30**. Já na **Figura 59** pode ser visto a superfície de resposta gerada a partir dos valores da tabela abaixo.

**Tabela 29.** Matriz Doehlert usado para otimizar o método de pré-concentração de U(VI)

Exp	pH	[HNO <sub>3</sub> ]	ABS
1	0 (5,5)	0 (0,2)	0,203
2	0 (5,5)	0 (0,2)	0,190
3	0 (5,5)	0 (0,2)	0,192
4	1 (6,5)	0 (0,2)	0,182
5	0,5 (6,0)	0,866 (0,3)	0,165
6	-1 (4,5)	0 (0,2)	0,110
7	-0,5 (5,0)	-0,866 (0,1)	0,148
8	0,5 (6,0)	-0,866 (0,1)	0,139
9	-0,5 (5,0)	0,866 (0,3)	0,155



**Figura 59.** Superfície de resposta (ABS x pH x [HNO<sub>3</sub>])



A equação que representa o modelo matemático relacionando os fatores envolvidos na otimização (pH e [HNO<sub>3</sub>]) está representado abaixo pela **Equação 12**, na qual os termos grafados em vermelho significa que tal fator tem significância estatística.

**Equação 17**

$$\text{Abs} = 0,1950 + 0,0241(\text{pH}) - 0,0490 (\text{pH})^2 + 0,0082([\text{HNO}_3]) - 0,0310([\text{HNO}_3])^2 + 0,009 (\text{pH}) * ([\text{HNO}_3])$$

A derivação desse modelo para cada fator resulta no sistema de equações:

**Equação 18**

$$\frac{\delta(\text{Abs})}{\delta (\text{pH})} = 0,0241 - 0,0490 (\text{pH}) + 0,0095([\text{HNO}_3]) = 0$$

**Equação 19**

$$\frac{\delta(\text{Abs})}{\delta ([\text{HNO}_3])} = 0,00842 - 0,0620 ([\text{HNO}_3]) + 0,0095(\text{pH}) = 0$$

A partir da resolução desse sistema de equações obtém-se uma condição de máximo de absorvância, que foi de 5,7 para o pH e 0,22 molL<sup>-1</sup> para a

concentração do eluente. O modelo não apresentou falta de ajuste conforme pode ser observado na **Tabela 31**.

**Tabela 30** ANOVA gerada pelo programa STATISTICA 7.0 com os valores experimentais obtidos.

Fator	ANOVA (2 fatores, Planejamento Doehlert, 1 bloco, 9 experimentos)				
	SS	df	MS	F	p
pH L	0,001752	1	0,001752	35,75680	0,026846
pH Q	0,002881	1	0,002881	58,80000	0,016585
[HNO <sub>3</sub> ] L	0,000272	1	0,000272	5,55612	0,142495
[HNO <sub>3</sub> ] Q	0,002050	1	0,002050	41,83946	0,023077
1*2	0,000090	1	0,000090	1,84184	0,307602
Falta de ajuste	0,000840	1	0,000840	17,14626	0,053670
Erro Puro	0,000098	2	0,000049		
Total SS	0,007177	8			

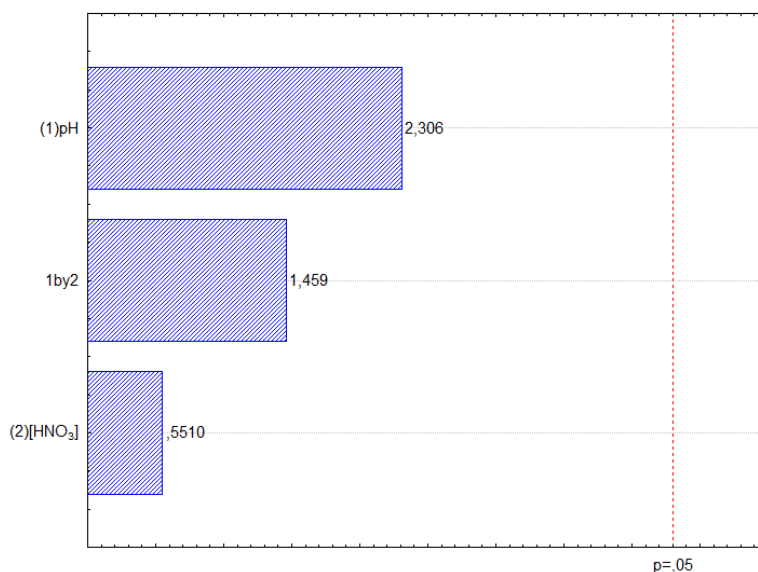
Para avaliar o comportamento do sistema frente a pequenas variações em torno dos valores das condições ótimas, realizou-se o teste de robustez. O mesmo foi feito aplicando um planejamento fatorial completo de dois níveis ( $2^2$ ), onde o domínio experimental foi variado em  $\pm 20\%$  em torno dos valores ótimos.

Desta forma é apresentado na **Tabela 32** o domínio experimental para o planejamento fatorial completo ( $2^2$ ), considerando os fatores, pH e concentração do eluente (HNO<sub>3</sub>).

**Tabela 31.** Domínio experimental para realização do ensaio de robustez aplicando planejamento fatorial ( $2^2$ )

Fatores	Domínio Experimental		
	(-)	0	(+)
pH	4,5	5,7	6,8
[HNO <sub>3</sub> ]	0,17	0,22	0,26

**Figura 60.** Gráfico de Pareto do ensaio de robustez



Com as respostas obtidas a partir do ensaio, pode-se gerar o gráfico de Pareto (**Figura 60**). Diante do mesmo pode-se observar que não houve variações significativas a um nível de confiança de 95%, possibilitando assim dizer que o método proposto é robusto para o domínio experimental estudado.

#### 4.7 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA NA DETERMINAÇÃO DE U(VI) EM ÁGUA DE LAGOS DA REGIÃO DE CAETITÉ-BA

O sistema de pré-concentração e determinação proposto, foi empregado para a determinação de U(VI) em quatro amostras de regiões próximas a cidade de Caetité – Ba. Os resultados obtidos variaram de 0,020 – 0,075 mgL<sup>-1</sup> e podem ser encontrados na **Tabela 33** com seus respectivos intervalos de confiança.

**Tabela 32.** Determinação do urânio em amostras de água de lagos coletadas em Caetité - Ba

Amostras	Concentração encontrada de U(VI) mgL <sup>-1</sup>
LG01	0,075 ± 0,005
LG03	< L.Q.
P04	0,020 ± 0,004
R04	0,035 ± 0,004

O método proposto apresentou-se como uma boa alternativa para a determinação de urânio em amostras de água doce de alguns lagos que circundam a cidade de Caetité-Ba. A resolução N°357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) versa que em amostras de águas doces classe 1 e 3, os limites toleráveis para as concentrações de urânio total é de  $0,02 \text{ mgL}^{-1}$ . Contudo em algumas amostras como as LG01 e R04 as concentrações encontradas superaram tal limite. A explicação para esse alto teor de urânio em amostras de água doce, pode se da ao fato que a área possui naturalmente elevados níveis da espécie estudada. Contudo a exploração continua da região por indústrias de beneficiamento de urânio pode ter causado a contaminação de alguns desses lagos.

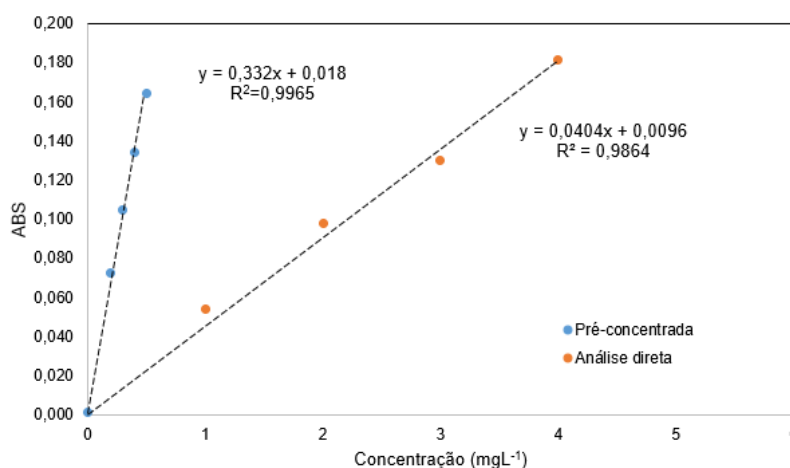
## 4.8 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

### 4.8.1 LINEARIDADE

No método proposto, as curvas analíticas obtidas a partir de padrões aquosos apresentaram linearidade até  $0,5 \text{ mgL}^{-1}$  para as curvas pré-concentradas e  $14,5 \text{ mgL}^{-1}$  para as medidas diretas.

A **Figura 61** pode ser observadas as curvas analíticas correspondentes a etapa de pré-concentração e da análise direta juntamente com seus coeficientes de correlação ( $R^2$ ) (0,9965 e 0,09864) respectivamente.

**Figura 61.** Curvas analíticas referentes a etapa de pré-concentração e análise direta.



#### 4.8.2 LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)

Com o objetivo de verificar o LD e LQ na determinação de urânio utilizando o IIP-U(VI) como sorvente, uma curva analítica foi obtida, no intervalo de 0 – 0,5 mgL<sup>-1</sup>. A equação da curva analítica e o coeficiente de correlação estão apresentados na Figura 61. O limite de detecção foi calculado baseado na **Equação 4**, já o limite de quantificação, foi calculado baseado na **Equação 5**. Os valores encontrados foram de 2,55 e 8,51 µgL<sup>-1</sup> respectivamente.

#### 4.8.3 FAIXA LINEAR DE TRABALHO

Como a faixa linear de trabalho do método proposto é baseado no intervalo entre o limite de quantificação e a concentração máxima em que há linearidade na curva analítica. Portanto o método proposto apresentou faixa linear entre 8,51 a 500 µgL<sup>-1</sup>, para as amostras pré-concentradas.

#### 4.8.4 PRECISÃO

A precisão do método foi calculada a partir da **Equação 6**. Deste modo, o resultado expresso como desvio padrão relativo (RSD%) apresentou para a concentração de 50 µgL<sup>-1</sup>, um valor de 3.5%.

#### 4.8.5 EXATIDÃO

Para calcular a exatidão do método proposto, foi utilizado o teste de adição/recuperação (spike). Os valores de recuperação do analito foram calculados a partir da **Equação 7**.

A **Tabela 34**, mostra os resultados encontrados na aplicação do teste de adição/recuperação.

**Tabela 33.** Teste de adição e recuperação

Amostras	Adição de U(VI) ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	Concentração ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	Recuperação (%)
LG01	0	$75,4 \pm 5,10$	-
	100	$180 \pm 2,44$	104
LG03	0	<LQ	-
	50	$45,6 \pm 6,20$	91
P04	0	$20,3 \pm 4,21$	-
	50	$75 \pm 4,0$	109
R04	0	$35 \pm 4,2$	-
	60	$90 \pm 2,3$	92

#### 4.8.6 FATOR DE ENRIQUECIMENTO

O fator de enriquecimento é calculado com o intuito de avaliar o desempenho do sistema de pré-concentração. Para isso a **Equação 8**, que representa a razão dos coeficientes angulares das curvas pré-concentrada e direta, foi utilizada para o respectivo cálculo. Com isso o fator de enriquecimento encontrado foi de 8,2.

#### 4.8.7 RESUMO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS

Um resumo dos parâmetros analíticos calculados para o método proposto pode ser visto na **Tabela 35**.

**Tabela 34.** Principais parâmetros analíticos do método proposto.

Parâmetros	Valores
Linearidade	8,51 – 500 $\mu\text{gL}^{-1}$
Limite de detecção	2,55 $\mu\text{gL}^{-1}$
Limite de quantificação	8,51 $\mu\text{gL}^{-1}$
Fator de enriquecimento	8,2

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método proposto mostrou-se eficiente na determinação de U(VI) em amostras de águas de lagos, apresentando uma excelente precisão e exatidão, além de limites de detecção e quantificação adequados para as concentrações frequentemente encontradas nessas amostras.

As ferramentas quimiométricas utilizadas para os estudos das condições ótimas dos fatores estudados se mostraram eficientes diante de todas as variações dos domínios experimentais.

A metodologia desenvolvida para a determinação dos íons U(VI) através das imagens digitais, apresentaram-se como uma excelente alternativa para a quantificação de tais íons. Principalmente pela facilidade da montagem do sistema além do tratamento dos dados (decomposição das imagens em sinais de RGB) serem possíveis através de softwares gratuitos como o Chemostat. Por fim, o polímero sintetizado permitiu a extração e pré-concentração dos íons U(VI) a partir de matrizes de alta complexidade como as águas de lagos.

## 6 CONCLUSÕES

Os métodos analíticos desenvolvidos mostraram-se eficientes na determinação dos íons Bi(III), Cr(III) e U(VI) em diferentes amostras de águas. Apresentando excelente precisão e exatidão e limites de quantificação adequados para a quantificação de todos os íons estudados e também inferior aos limites permitidos de acordo com as legislações vigentes.

As técnicas de otimização utilizando ferramentas quimiométricas como: planejamento fatorial completo ( $2^3$ ), e metodologias de superfície de resposta (Box-Behnken e Doehlert), se mostraram eficientes na otimização dos fatores estudados.

A aplicação de sistemas automatizados para a pré-concentração dos íons Bi(III) e Cr(III) mostrou-se, de acordo com os parâmetros calculados, métodos simples, rápidos, sensíveis e confiáveis para a determinação de tais íons em amostras de diferentes tipos de águas. Já para a metodologia proposta de pré-concentração, utilizando o IIP como sorvente, e determinação de íons U(VI) utilizando um sistema de imagem digital. Todos os resultados desde a otimização até a validação mostraram a viabilidade do método assim como a possibilidade de automação de todo o sistema, visando a maior agilidade nos ensaios.

Com isso, diante de todos os resultados obtidos conclui-se que os métodos propostos apresentam certo grau de relevância, visto que há necessidade do monitoramento constante dos níveis desses metais em matrizes ambientais como a água.



## 10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ONU Meio Ambiente alerta para riscos globais da poluição por químicos | ONU Brasil, ONU Meio Ambient. Alerta Para Riscos Globais Da Poluição Por Químicos. (2019). <https://nacoesunidas.org/onu-meio-ambiente-alerta-para-riscos-globais-da-poluicao-por-quimicos/> (accessed April 27, 2020).
- [2] C.F. Carolin, P.S. Kumar, A. Saravanan, G.J. Joshiba, M. Naushad, Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment : A review, **J. Environ. Chem. Eng.** 5 (2017) 2782–2799.
- [3] J. Namiesnik, Trends in Environmental Analytics and Monitoring, Crit. Rev. **Anal. Chem.** 30 (2010) 221–269..
- [4] T. Prasada Rao, S. Daniel, J. Mary Gladis, Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (IIP-SPE), **TrAC Trends Anal. Chem.** 23 (2004) 28–35.
- [5] L.D. Marestoni, L.R. Sartori, M.D.P.T. Sotomayor, M. Gava, C.R.T. Tarley, Polímeros impressos com íons: fundamentos, estratégias de preparo e aplicação em química analítica, **Quim. Nova.** 36 (2013) 1194–1207.
- [6] L. Vidal, M.L. Riekkola, A. Canals, Ionic liquid-modified materials for solid-phase extraction and separation: A review, **Anal. Chim. Acta.** 715 (2012) 19–41.
- [7] V. Camel, Solid phase extraction of trace elements, **Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.** 58 (2003) 1177–1233.
- [8] C.G. Novaes, J.S. Santos, S.L.C. Ferreira, V.A. Lemos, Synthesis of a new solid-phase extractor and its application to preconcentration and determination of lead in water samples, **J. AOAC Int.** 93 (2010) 1609 - 1615.
- [9] A.N. Anthemidis, G.A. Zachariadis, J.A. Stratis, On-line preconcentration and determination of copper, lead and chromium(VI) using unloaded

- polyurethane foam packed column by flame atomic absorption spectrometry in natural waters and biological samples, **Talanta**. 58 (2002) 831–840.
- [10] V.A. Lemos, L.N. Santos, M.A. Bezerra, Determination of cobalt and manganese in food seasonings by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with 2-hydroxyacetophenone-functionalized polyurethane foam, **J. Food Compos. Anal.** 23 (2010) 277–281.
- [11] M.T.F. Teodoro, F. de S. Dias, D.G. da Silva, M.A. Bezerra, A.F. Dantas, L.S.G. Teixeira, A.L.C. Pereira, Determination of copper total and speciation in food samples by flame atomic absorption spectrometry in association with solid-phase extraction with bamboo (*Bambusa vulgaris*) fiber loaded with bathocuproine, **Microchem. J.** 132 (2017) 351–357.
- [12] H. Small, T.S. Stevens, W.C. Bauman, Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection, **Anal. Chem.** 47 (1975) 1801–1809.
- [13] B. Muhammad, M. Saeed, R. Ahmad, Adsorption modeling and thermodynamic characteristics of uranium ( VI ) ions onto 1- ( 2-pyridylazo ) -2-naphthol ( PAN ) supported polyurethane foam, **Radiochim.** 93 (2005) 333–339.
- [14] S.S. Caldas, F.F.G. e E.G. Primel, O.D. Prestes, M.L.M. e R. Zanella, Modern techniques of sample preparation for pesticide residues determination in water by liquid chromatography with detection by diode array and mass spectrometry, **Quim. Nova.** 34 (2011) 1604–1617.
- [15] V. Canevarolo Jr, S, *Ciência dos polímeros - Um texto básico para a tecnólogos engenheiros*, 2º Edição, **ArtLiber**, São Carlos, 2006.
- [16] E.B. Mano, L.C. Mendes, *Introdução a polímeros*, 2º Edição, **Edgard Blucher LTDA**, Rio de Janeiro, 2004.
- [17] K. Haupt, Peer Reviewed: Molecularly Imprinted Polymers: The Next Generation, **Anal. Chem.** 75 (2003) 376 A-383 A.

- [18] C. Branger, W. Meouche, A. Margailan, Recent advances on ion-imprinted polymers, **React. Funct. Polym.** 73 (2013) 859–875.
- [19] B. Sellergren, F. Lanza, Chapter 15 Molecularly imprinted polymers in solid phase extractions, *Mol. Imprinted Polym. Man-Made Mimics Antibodies Their Apl. Anal. Chem.* 23 (2000) 355–375.
- [20] A. Martin-Esteban, Molecularly Imprinted Polymers: New Molecular Recognition Materials for Selective Solid-Phase Extraction of Organic Compounds, *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 795–802.
- [21] T.E. Nishide H., Deguchi J., Selective Adsorption of Metal Ions on Crosslinked Poly(vinylpyridine) Resin Prepared With a Metal Ion as a Template, **Chem. Lett.** (1976) 169–174.
- [22] M. Gawin, J. Konefał, B. Trzewik, S. Walas, A. Tobiasz, H. Mrowiec, E. Witek, Preparation of a new Cd(II)-imprinted polymer and its application to determination of cadmium(II) via flow-injection-flame atomic absorption spectrometry, **Talanta.** 80 (2010) 1305–1310.
- [23] S. Walas, A. Tobiasz, M. Gawin, B. Trzewik, M. Strojny, H. Mrowiec, Application of a metal ion-imprinted polymer based on salen – Cu complex to flow injection preconcentration and FAAS determination of copper, **Talanta.** 76 (2008) 96–101.
- [24] Y. Liu, X. Chang, D. Yang, Y. Guo, S. Meng, Highly selective determination of inorganic mercury(II) after preconcentration with Hg(II)-imprinted diazoaminobenzene-vinylpyridine copolymers, **Anal. Chim. Acta.** 538 (2005) 85–91.
- [25] G. Bayramoglu, M.Y. Arica, Synthesis of Cr(VI)-imprinted poly(4-vinyl pyridine-co-hydroxyethyl methacrylate) particles: Its adsorption propensity to Cr(VI), **J. Hazard. Mater.** 187 (2011) 213–221.
- [26] M. Kim, Y. Jiang, D. Kim, Zn<sup>2+</sup>-imprinted porous polymer beads: Synthesis, structure, and selective adsorption behavior for template ion, **React. Funct. Polym.** 73 (2013) 821–827.

- [27] H. Abedi, H. Ebrahimzadeh, Imprinted polymer-based extraction for speciation analysis of inorganic tin in food and water samples, **React. Funct. Polym.** 73 (2013) 634–640.
- [28] P. Metilda, J. Mary Gladis, T. Prasada Rao, Influence of binary/ternary complex of imprint ion on the preconcentration of uranium(VI) using ion imprinted polymer materials, **Anal. Chim. Acta.** 512 (2004) 63–73.
- [29] T.P. Rao, R. Kala, S. Daniel, Metal ion-imprinted polymers--novel materials for selective recognition of inorganics., **Anal. Chim. Acta.** 578 (2006) 105–16.
- [30] M. Kato, H. Nishide, E. Tsuchida, T. Sasaki, Complexation of metal ion with poly(1-vinylimidazole) resin prepared by radiation-induced polymerization with template metal ion, **J. Polym. Sci. Polym. Chem.** 19 (1981) 1803–1809.
- [31] S. Daniel, R.S. Praveen, T.P. Rao, Ternary ion-association complex based ion imprinted polymers (IIPs) for trace determination of palladium(II) in environmental samples, **Anal. Chim. Acta.** 570 (2006) 79–87.
- [32] K. Tsukagoshi, M. Maeda, M. Takagi, Original Papers Template Complexation Polymerization Behavior Technique of Resins a Novel Template Polymerization Technique, **Anal. Sci.** 8 (1992) 749 - 753.
- [33] J. Otero-Romaní, A. Moreda-Piñeiro, P. Bermejo-Barrera, A. Martin-Esteban, Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry/mass spectrometry for the determination of Cu, Ni, Pb and Zn in seawater after ionic imprinted polymer based solid phase extraction, **Talanta.** 79 (2009) 723–729.
- [34] V.M. Biju, J.M. Gladis, T.P. Rao, Ion imprinted polymer particles: Synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical applications, **Anal. Chim. Acta.** 478 (2003) 43–51.
- [35] M. Moussa, V. Pichon, C. Mariet, T. Vercoouter, N. Delaunay, Potential of ion imprinted polymers synthesized by trapping approach for selective solid phase extraction of lanthanides, **Talanta.** 161 (2016) 459–468.

- [36] M. Mitreva, I. Dakova, I. Karadjova, Iron(II) ion imprinted polymer for Fe(II)/Fe(III) speciation in wine, **Microchem. J.** 132 (2017) 238–244.
- [37] M. Torkashvand, M.B. Gholivand, R. Azizi, Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer based voltammetric sensor for selective extraction and trace determination of cobalt (II) ions, **Sensors Actuators, B Chem.** 243 (2017) 283–291.
- [38] C.R.T. Tarley, M.Z. Corazza, F.M. de Oliveira, B.F. Somera, C.C. Nascentes, M.G. Segatelli, On-line micro-solid phase preconcentration of Cd<sup>2+</sup> coupled to TS-FF-AAS using a novel ion-selective bifunctional hybrid imprinted adsorbent, **Microchem. J.** 131 (2017) 57–69.
- [39] J. Fu, X. Wang, J. Li, Y. Ding, L. Chen, RSC Advances Synthesis of multi-ion imprinted polymers based on dithizone chelation for simultaneous removal of, **RSC Adv.** 6 (2016) 44087–44095.
- [40] C.S.A. Felix, D.G. Silva, H.M.C. Andrade, V.B. Riatto, M.M. Victor, S.L.C. Ferreira, An on-line system using ion-imprinted polymer for preconcentration and determination of bismuth in seawater employing atomic fluorescence spectrometry, **Talanta.** 184 (2018) 87–92.
- [41] C.S.A. Felix, J.A. Barreto, C.G. Novaes, V.A. Lemos, H.M.C. Andrade, Application of a Novel Ion-Imprinted Polymer to the Separation of Traces of Cd-II Ions in Natural Water: Optimization by Box-Behnken Design, **J. Braz. Chem. Soc.** 30 (2019) 873–881.
- [42] Y. Tsoi, Y. Ho, K.S. Leung, Selective recognition of arsenic by tailoring ion-imprinted polymer for ICP-MS quantification, **Talanta.** 89 (2012) 162–168.
- [43] B. Bali, D. Jauhari, A. Verma, A dual-ion imprinted polymer embedded in sol – gel matrix for the ultra trace simultaneous analysis of cadmium and copper, **Talanta.** 120 (2014) 398–407.
- [44] B.B. Prasad, D. Jauhari, Analytica Chimica Acta Double-ion imprinted polymer @ magnetic nanoparticles modified screen printed carbon electrode for simultaneous analysis of cerium and gadolinium ions, **Anal. Chim. Acta.** 875 (2015) 83–91.

- [45] F. Shakerian, S. Dadfarnia, A. Mohammad, H. Shabani, M. Nili, Synthesis and characterisation of nano-pore antimony imprinted polymer and its use in the extraction and determination of antimony in water and fruit juice samples, **Food Chem.** 145 (2014) 571–577.
- [46] H. Ashkenani, Application of a new ion-imprinted polymer for solid-phase extraction of bismuth from various samples and its determination by ETAAS, **Int. J. Environ. Anal. Chem.** 93 (2013) 1132–1145.
- [47] O. Okay, Macroporous copolymer networks, **Prog. Polym. Sci.** 25 (2000) 711 - 779.
- [48] J. Fasihi, S. Ammari Alahyari, M. Shamsipur, H. Sharghi, A. Charkhi, Adsorption of uranyl ion onto an anthraquinone based ion-imprinted copolymer, **React. Funct. Polym.** 71 (2011) 803–808.
- [49] S.J. Ahmadi, O. Noori-Kalkhoran, S. Shirvani-Arani, Synthesis and characterization of new ion-imprinted polymer for separation and preconcentration of uranyl ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) ions, **J. Hazard. Mater.** 175 (2010) 193–197.
- [50] I. Dakova, I. Karadjova, V. Georgieva, G. Georgiev, Ion-imprinted polymethacrylic microbeads as new sorbent for preconcentration and speciation of mercury., **Talanta.** 78 (2009) 523–529.
- [51] J. Gatabi, Y. Sarrafi, M.M. Lakouraj, M. Taghavi, Facile and efficient removal of Pb(II) from aqueous solution by chitosan-lead ion imprinted polymer network, **Chemosphere.** 240 (2020).
- [52] M.G. Segatelli, V.S. Santos, A.B.T. Presotto, I.V.P. Yoshida, C.R.T. Tarley, Cadmium ion-selective sorbent preconcentration method using ion imprinted poly(ethylene glycol dimethacrylate-co-vinylimidazole), **React. Funct. Polym.** 70 (2010) 325–333.
- [53] M. Shamsipur, A. Besharati-Seidani, Synthesis of a novel nanostructured ion-imprinted polymer for very fast and highly selective recognition of copper(II) ions in aqueous media, **React. Funct. Polym.** 71 (2011) 131–139.

- [54] A. Beltran, F. Borrull, R.M. Marcé, P.A.G. Cormack, Molecularly-imprinted polymers: Useful sorbents for selective extractions, **TrAC - Trends Anal. Chem.** 29 (2010) 1363–1375.
- [55] L.T. Tarley, C. R. T.; Sotomayor, M. D. P. T.; Kubota, Polímeros biomiméticos em química analítica. parte 1: preparo e aplicações de mip (“molecularly imprinted polymers”) em técnicas de extração e separação., **Quim. Nov.** 28 (2005) 1076–1086.
- [56] A.J.G. Zarbin, Química De (Nano)Materiais, **Quim. Nov.** 30 (2007) 1469–1479.
- [57] D.A. Spivak, Optimization, evaluation, and characterization of molecularly imprinted polymers, **Adv. Drug Deliv. Rev.** 57 (2005) 1779–1794.
- [58] D.K. Singh, S. Mishra, Synthesis and characterization of  $\text{UO}_2^{2+}$ -ion imprinted polymer for selective extraction of  $\text{UO}_2^{2+}$ , **Anal. Chim. Acta.** 644 (2009) 42–47.
- [59] V. Yilmaz, O. Hazer, Ş. Kartal, Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer for selective solid phase extraction of copper(II) ions from high salt matrices prior to its determination by FAAS, **Talanta.** 116 (2013) 322–329.
- [60] M. Shamsipur, A. Besharati-Seidani, J. Fasihi, H. Sharghi, Synthesis and characterization of novel ion-imprinted polymeric nanoparticles for very fast and highly selective recognition of copper(II) ions, **Talanta.** 83 (2010) 674–681.
- [61] M. Ahamed, X.Y. Mbianda, A.F. Mulaba-Bafubiandi, L. Marjanovic, Ion imprinted polymers for the selective extraction of silver(I) ions in aqueous media: Kinetic modeling and isotherm studies, **React. Funct. Polym.** 73 (2013) 474–483.
- [62] A. Baghel, M. Boopathi, B. Singh, P. Pandey, T.H. Mahato, P.K. Gutch, K. Sekhar, Synthesis and characterization of metal ion imprinted nano-porous polymer for the selective recognition of copper, **Biosens. Bioelectron.** 22 (2007) 3326–3334.

- [63] C.R.T. Tarley, F.N. Andrade, H. De Santana, D.A.M. Zaia, L.A. Beijo, M.G. Segatelli, Ion-imprinted polyvinylimidazole-silica hybrid copolymer for selective extraction of Pb(II): Characterization and metal adsorption kinetic and thermodynamic studies, **React. Funct. Polym.** 72 (2012) 83–91.
- [64] S.L.C. Ferreira, R.E. Bruns, H.S. Ferreira, G.D. Matos, J.M. David, G.C. Brandão, E.G.P. da Silva, L. a Portugal, P.S. dos Reis, a S. Souza, W.N.L. dos Santos, Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods., **Anal. Chim. Acta.** 597 (2007) 179–86.
- [65] S.L.C. Ferreira, M. das G.A. Korn, H.S. Ferreira, E.G.P. da Silva, R.G.O. Araújo, A.S. Souza, S.M. Macedo, D. de C. Lima, R.M. de Jesus, F.A.C. Amorim, J.M. Bosque-Sendra, Application of multivariate techniques in optimization of spectroanalytical methods, **Appl. Spectrosc. Rev.** 42 (2007) 475–491.
- [66] R.F. Teófilo, M.M.C. Ferreira, Quimiometria II - Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, **Quim. Nova.** 29 (2006) 338–350.
- [67] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escalera, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, **Talanta.** 76 (2008) 965–977.
- [68] F. Luo, S. Huang, X. Xiong, X. Lai, Synthesis and characterization of Hg(II)-ion- imprinted polymer and its application for the determination of mercury in water samples, **RSC Adv.** 5 (2015) 67365–67371.
- [69] M. Tuzen, S. Sahiner, B. Hazer, Solid phase extraction of lead , cadmium and zinc on biodegradable polyhydroxybutyrate diethanol amine ( PHB-DEA ) polymer and their determination in water and food samples, **Food Chem.** 210 (2016) 115–120.
- [70] S. Wu, X. Dai, T. Cheng, S. Li, Highly sensitive and selective ion-imprinted polymers based on one-step electrodeposition of chitosan-graphene nanocomposites for the determination of Cr ( VI ), **Carbohydr. Polym.** 195 (2018) 199–206.



- [71] I. Dakova, I. Karadjova, V. Georgieva, G. Georgiev, Synthesis and application of vinylpyridine containing ion-imprinted copolymer gel microbeads for Cu(II) solid-phase extraction., **J. Sep. Sci.** 35 (2012) 2805–12.
- [72] Y. Cai, Atomic Fluorescence in Environmental Analysis in Encyclopedia of Analytical Chemistry, **John Wiley & Sons Ltd**, Florida International University, Miami, USA, 2000.
- [73] W. Holak, Gas-Sampling Technique for Arsenic Determination by Atomic Absorption Spectrophotometry, **Anal. Chem.** 41 (1969) 1712 - 1741.
- [74] I. Takase, H.B. Pereira, A.S. Luna, P. Grinberg, R.C. de Campos, A geração química de vapor em espectrometria atômica, **Quim. Nova.** 25 (2002) 1132–1144.
- [75] K. Leopold, M. Foulkes, P. Worsfold, Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters-A review, **Anal. Chim. Acta.** 663 (2010) 127–138.
- [76] A. D’Ulivo, J. Dědina, Z. Mester, R.E. Sturgeon, Q. Wang, B. Welz, Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC technical report), **Pure Appl. Chem.** 83 (2011) 1283–1340.
- [77] J.W. Hershey, P.N. Keliher, Observations on Arsenic and Selenium Determinations Using Hydride Generation Atomic Absorption and/or Plasma Emission Spectrometry, **Appl. Spectrosc. Rev.** 25 (1989) 213–228.
- [78] J.W. Hershey, P.N. Keliher, Some hydride generation inter-element interference studies utilizing atomic absorption and inductively coupled plasma emission spectrometry, **Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.** 41 (1986) 713–723.
- [79] Y. Gao, R. Liu, L. Yang, Application of chemical vapor generation in ICP-MS: A review, **Chinese Sci. Bull.** 58 (2013) 1980–1991.

- [80] A. D'Ulivo, Mechanism of generation of volatile species by aqueous boranes: Towards the clarification of most controversial aspects, **Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.** 65 (2010) 360–375.
- [81] Z. Zhang, J. Li, X. Song, J. Ma, L. Chen, Hg<sup>2+</sup> ion-imprinted polymers sorbents based on dithizone–Hg<sup>2+</sup> chelation for mercury speciation analysis in environmental and biological samples, **RSC Adv.** 4 (2014) 46444–46453.
- [82] R.V. Oliveira, Novo Sorvente Baseado em Espuma de Poliuretano Graftizada com o Reagente Orgânico 2-[2´-(6-metil- benzotiazolilazo)]-4-aminofenol para a Aplicação em Sistema de Pré-Concentração, Jequié: UESB, 2012, **Dissertação (Mestrado)** Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2012.
- [83] J.A.C. Broekaert, Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas, 2ª Edição, **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co**, 2002.
- [84] B. Welz, M. Sperling, Atomic Absorption Spectrometry, 3Th Ed, **Wiley-Vch** Weinheim - Germany, 1999.
- [85] F.A.C. Suquila, C.R.T. Tarley, Performance of restricted access copper-imprinted poly(allylthiourea) in an on-line preconcentration and sample clean-up FIA-FAAS system for copper determination in milk samples, **Talanta.** 202 (2019) 460–468.
- [86] Beatriz Jucá, Cortes de verbas desmontam ciência brasileira e restringem pesquisa a mais ricos | Brasil | EL PAÍS Brasil, EL PAÍS. (2019). [https://brasil.elpais.com/brasil/2019/09/03/politica/1567542296\\_718545.html](https://brasil.elpais.com/brasil/2019/09/03/politica/1567542296_718545.html) (accessed April 28, 2020).
- [87] L.F. Capitán-Vallvey, N. López-Ruiz, A. Martínez-Olmos, M.M. Erenas, A.J. Palma, Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review, **Anal. Chim. Acta.** 899 (2015) 23–56.
- [88] H. V. Dantas, M.F. Barbosa, A. Pereira, M.J.C. Pontes, P.N.T. Moreira, M.C.U. Araújo, An inexpensive NIR LED Webcam photometer for detection of adulterations in hydrated ethyl alcohol fuel, **Microchem. J.** 135 (2017)

148–152.

- [89] P. Masawat, A. Harfield, A. Namwong, An iPhone-based digital image colorimeter for detecting tetracycline in milk, **Food Chem.** 184 (2015) 23–29.
- [90] S. Soares, M.J.A. Lima, F.R.P. Rocha, A spot test for iodine value determination in biodiesel based on digital images exploiting a smartphone, **Microchem. J.** 133 (2017) 195–199.
- [91] R.C. Gonzalez, R.E. Woods, Processamento Digital De Imagens, 3<sup>o</sup> Edição, **Pearson**, São Paulo, 2010.
- [92] J.H. Santos Neto, I.S.A. Porto, M.P. Schneider, A.M.P. dos Santos, A.A. Gomes, S.L.C. Ferreira, Speciation analysis based on digital image colorimetry: Iron (II/III) in white wine, **Talanta.** 194 (2019) 86–89.
- [93] J. Wongthanyakram, P. Masawat, Rapid Low-Cost Determination of Lead(II) in Cassava by an iPod-Based Digital Imaging Colorimeter, **Anal. Lett.** 52 (2019) 550–561.
- [94] A.R.M. Salcedo, F.B. Sevilla, Colorimetric determination of mercury vapor using smartphone camera-based imaging, **Instrum. Sci. Technol.** 46 (2018) 450–462.
- [95] C.C. Montagner, C. Vidal, R.D. Acayaba, Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios, **Quim. Nova.** 40 (2017) 1094–1110.
- [96] W. Guerra, F.E. Alves, K.C.C. e Silva, Bismuto, **Química Nov. Na Esc.** 33 (2011) 193–194.
- [97] L. Miersch, M. Schlesinger, H. Lang, M. Mehring, Hydrolysis Studies on Bismuth Nitrate: Synthesis and Crystallization of Four Novel Polynuclear Basic Bismuth Nitrates, **Inorg. Chem.** 5 (2012) 9376–9384.
- [98] R.S. Shraydeh, Sensitive Spectrophotometric Determination of Bismuth ( III ), **Microchem. Journal** **Microchemical J.** 32 (1985) 83–88.

- [99] D.K. Singh, S. Mishra, Synthesis, characterization and analytical applications of Ni(II)-ion imprinted polymer, **Appl. Surf. Sci.** 256 (2010) 7632–7637.
- [100] S.L.C. Ferreira, A.O. Caires, S. Borges, A.M.D.S. Lima, L.O.B. Silva, N.L. Walter, Robustness evaluation in analytical methods optimized using experimental designs, **Microchem. J.** 131 (2017) 163–169.
- [101] M. Ribani, C.B. Grespan Bottoli, C.H. Collins, I.C.S. Fontes Jardim, L.F. Costa Melo, Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos, **Quim. Nova.** 27 (2004) 771–780.
- [102] M. Belter, A. Sajnóg, D. Bara, Over a century of detection and quantification capabilities in analytical chemistry – Historical overview and trends, **Talanta.** 129 (2014) 606–616.
- [103] Z. Fang, L. Dong, S. Xu, Critical evaluation of the efficiency and synergistic effects of flow injection techniques for sensitivity enhancement in flame atomic absorption spectrometry, **J. Anal. At. Spectrom.** 7 (1992) 293–299.
- [104] Z. Fang, J. Růžička, E.H. Hansen, An efficient flow-injection system with on-line ion-exchange preconcentration for the determination of trace amounts of heavy metals by atomic absorption spectrometry, **Anal. Chim. Acta.** 164 (1984) 23–39.
- [105] Valfredo de Azevedo Lemos, 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, Universidade Federal da Bahia, 2001.
- [106] A. Sussulini, M.A.Z. Arruda, Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto nuvem, **Eclet. Quim.** 31 (2006) 73–80.
- [107] P. Kurttio, H. Komulainen, A. Leino, L. Salonen, A. Auvinen, H. Saha, Bone as a possible target of chemical toxicity of natural uranium in drinking water, **Environ. Health Perspect.** 113 (2005) 68–72.

- [108] K. Danchana, C.T. de Souza, E. Palacio, V. Cerdà, Multisyringe flow injection analysis for the spectrophotometric determination of uranium (VI) with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol, **Microchem. J.** 150 (2019) 104148.
- [109] T.P. Rao, P. Metilda, J.M. Gladis, Preconcentration techniques for uranium(VI) and thorium(IV) prior to analytical determination-an overview, **Talanta.** 68 (2006) 1047–1064.
- [110] J.A. Pérez-Bustamante, F. Palomares Delgado, The extraction and spectrophotometric determination of hexavalent uranium with arsenazo iii in aqueous - **Organic media, Analyst.** 96 (1971) 407–422.