

Aplicação de Nova Fase Extratora Híbrida e Quimicamente Impressa na Pré-concentração *On-line* de Íons Cd^{2+} e Determinação por TS-FF-AAS

Bruna F. Somera¹ (PG), Mariana G. Segatelli¹ (PQ), Clésia C. Nascentes² (PQ), César R. T. Tarley^{1,3} (PQ)

¹Universidade Estadual de Londrina (UEL), Departamento de Química. Rodovia Celso Garcia Cid, PR 445 Km 380, CEP 86050-482, Londrina – PR. * ctarleyquim@yahoo.com.br. ²Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química. UFMG - Av. Antonio Carlos, 6627. ³Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) de Bioanalítica, Departamento de Química Analítica - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Cidade Universitária Zeferino Vaz s/n, CEP 13083-970, Campinas-SP.

Palavras Chave: polímero híbrido; TS-FF-AAS; cádmio; impressão química; pré-concentração.

Introdução

O uso de polímeros quimicamente impressos como adsorventes em sistemas de pré-concentração e extração seletiva tem sido bastante difundido, pelo fato de apresentar grande afinidade pelo analito de interesse, que foi utilizado durante a síntese do adsorvente. A combinação de propriedades orgânicas e inorgânicas dentro de um único material é particularmente atrativa, do ponto de vista de materiais científicos, devido à possibilidade de combinar a enorme variabilidade funcional dos compostos orgânicos com a vantagem da estabilidade térmica e robustez dos substratos inorgânicos. Assim sendo, a obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos aliados ao conceito de impressão química se mostram como uma atrativa alternativa na obtenção de materiais quimicamente impressos com melhores desempenhos, devido ao sinergismo que depende da natureza química dos compostos individuais.^{2,3} Assim sendo, um novo adsorvente híbrido para Cd^{2+} foi sintetizado utilizando o monômero orgânico 4-vinilpiridina e o organossilano 3-mercaptopropiltrimetoxissilano. Ainda, um método de pré-concentração *on-line* foi desenvolvido utilizando detecção por TS-FF-AAS (espectrometria de absorção atômica com forno aquecido na chama).

Resultados e Discussão

A síntese do polímero híbrido ionicamente impresso (HIIP) foi realizada empregando 0,74 g de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 40 mL de etanol. Em seguida, foi adicionado os precursores funcionais 4-vinilpiridina e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano sob agitação magnética para a complexação com o íon template. Após 1 h, adicionou-se 300 mg do iniciador radicalar AIBN e 4,75 mL do agente de acoplamento trimetoxissililpropil metacrilato. O frasco foi selado em atmosfera inerte (purgando-se N_2) e uma pré-polymerização ocorreu a 60 °C, durante 30 min. Após, foram adicionados 8,0 mL de TEOS dissolvido em 10 mL de etanol, 5,0 mL do agente de ligação cruzada tetrametilopropano triacrilato, e 3,8 mL do catalisador NaOH 1,0 mol L^{-1} . A polimerização ocorreu a 60 °C por 24 h. Um material sem a impressão química (HNIP) também foi sintetizado. Ambos os materiais foram secos em estufa, macerados para a obtenção de partículas entre 106 e 150 μm e lavados com etanol para retirar o excesso de reagentes. O template foi retirado utilizando HCl 2,0 mol L^{-1} . Os polímeros foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, onde foi possível observar uma banda intensa de absorção em 3440 cm^{-1} referente a moléculas de água adsorvida e/ou estiramento Si-OH na superfície do material. Um pico em 1730 cm^{-1} pode ser atribuído a

vibração C=O dos agentes de acoplamento e ligação cruzada. As absorções em 1633 e 1510 cm^{-1} são referentes aos estiramentos C=N e C-N do anel da 4-VP, respectivamente. Um pico largo em aproximadamente 1148 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento assimétrico Si-O-Si, confirmando assim, a reação de polimerização.³ A partir do estudo cinético determinou-se o tempo de equilíbrio de 15 min e aplicação dos modelos cinéticos indicaram o processo de quimiossorção e difusão intrapartícula. Para o método de pré-concentração *on-line* para Cd^{2+} , empacotou-se 80 mg do material em uma mini-coluna de polietileno. O método foi baseado na percolação de 10,0 mL de amostra nas condições otimizadas por meio de um planejamento fatorial 2^4 e uma matriz de Doehlert. Obteve-se uma curva analítica de 0 a 7,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, e baixos limites de detecção e quantificação de 29,0 e 97,0 ng L^{-1} , respectivamente. Um aumento de sensibilidade de 14 vezes foi observado quando comparado com a curva sem a etapa de pré-concentração. A precisão do método em termos de repetitividade foi de 3,9 % e 0,6 % para as concentrações de 0,7 e 6,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (n=10), respectivamente. A presença de íons concomitantes na solução estudada em soluções binárias Cd/interferente nas proporções de 1:1 a 1:50 (m/m) para Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} e 1:10 a 1:100 (m/m) para Ca^{2+} e Mg^{2+} não apresentaram interferência no sinal analítico. O método foi aplicado em água mineral e água de torneira com porcentagem de recuperação entre 98,8 e 102,0%. Ainda, a exatidão do método foi comprovada pela análise de material certificado de referência DOLT-4 (fígado de peixe).

Conclusões

O método proposto apresenta-se promissor para a pré-concentração de Cd^{2+} , uma vez que foram obtidos baixos LD e LQ e não apresentou interferência na presença de outros íons. Ainda, sua exatidão foi comprovada por meio de material certificado de referência. Cabe ainda salientar que o HIIP apresentou seletividade para Cd^{2+} em relação ao HNIP em estudos de adsorção competitiva na presença de Pb^{2+} , Zn^{2+} ou Cu^{2+} .

Agradecimentos

CNPq, CAPES e INCT-Bioanalítica, Fundação Araucária do Paraná

¹ Lee, S. C.; Chuang, F. L.; Tsai, Y. L.; Chen, H. *J Polym Res* **2010**, *17*, 737.

² Wu, H.; Zhao, Y.; Nie, M.; Jiang, Z. *Sep. Purif. Technol.* **2009**, *68*, 97.

³ Tarley, C. R. T et al. *React. Funct Polym.* **2012**, *72*, 83.