



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

**RAFAEL FRANCO DE JESUS**

**EMPREGO DE POLÍMEROS COM ÍONS IMPRESSOS PARA A PRÉ-  
CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO**

SALVADOR

2020

**RAFAEL FRANCO DE JESUS**

**EMPREGO DE POLÍMEROS COM ÍONS IMPRESSOS PARA A PRÉ-  
CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia - UFBA como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira

SALVADOR

2020

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

J58 Jesus, Rafael Franco de  
Emprego de polímeros com íons impressos para a pré-concentração e determinação de cádmio e chumbo/ Rafael Franco de Jesus. – Salvador, 2020.  
67 f.  
  
Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira  
  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2020.  
  
1. Química. 2. Química Analítica. 3. Metais. I. Ferreira, Sérgio Luis Costa. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.  
CDU 543



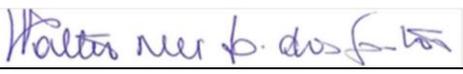
## TERMO DE APROVAÇÃO

RAFAEL FRANCO DE JESUS

"EMPREGO DE POLÍMEROS COM ÍONS IMPRESSOS PARA A PRÉ-  
CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO"

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre(a) em Química,  
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Sergio Luis Costa Ferreira   
Doutorado em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Walter Nei Lopes dos Santos   
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)  
Universidade do Estado da Bahia

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Karina Santos Garcia   
Doutorado em Geociências, Universidade Federal Fluminense (UFF)  
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 16 de novembro de 2020.

Aos meus pais, por fazer de mim o que eu sou hoje. Mãe, seu cuidado e dedicação foi meu alicerce e minha esperança para seguir. Pai, obrigado por não me deixar sozinho, mesmo não estando presente fisicamente.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por ser meu refúgio e fortaleza, socorro bem presente em todos os momentos de angústia.

A minha irmã, Rafaela, que sempre estive presente, sendo meu suporte e a melhor irmã mais velha que eu poderia ter. Como também aos meus sobrinhos Ryan e Lara.

Ao meu namorado Victor, por todo amor, compreensão, ajuda e partilha dos momentos felizes e tristes;

Ao meu orientador Prof. Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira, por toda a orientação, conhecimentos e amizade dados a mim durante todo o processo.

À Caio, pelo apoio e pela ajuda na elaboração desse trabalho, sem ele não seria possível.

Aos amigos conquistados durante o período, em especial, Júnior e Ícaro por todo o apoio, incentivo e disposição de ajudar nessa jornada.

Aos amigos do laboratório que direta ou indiretamente me ajudaram, Cheilane, Ravena, Adriano, Lucas, Shirlei, Vanessa, Matheus, Adilson, Rodrigo, Saulo e Daniel.

À Universidade Federal da Bahia, pela oportunidade da realização do curso.

Ao Grupo de Pesquisa em Química e Quimiometria - GRPQQ, pelo acolhimento para realização do trabalho e por cada integrante que tiveram paciência e foram de grande ajuda.

Aos meus amigos, Mara, Jhone, Itana, Kelvin, Luanna, Bella, Clézia, Leilane e Alan pelos conselhos, incentivos e companhia.

Aos professores pelos ensinamentos e pela convivência durante este período.

A CNPq pela bolsa concedida durante a realização deste trabalho de mestrado;

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

Ah, você é parte de algo muito maior  
Maior que você, maior que nós  
Maior que a imagem que eles nos  
moldaram para ver

*Beyoncé*

## RESUMO

O vinho e a cerveja são bebidas alcóolicas muito consumidas no Brasil e no mundo. Devido a sua popularidade é importante o conhecimento da sua composição, principalmente a determinação de metais potencialmente tóxicos. Nessa perspectiva, estratégias analíticas que visam a determinação de contaminantes nestas matrizes são oportunas. Neste trabalho, dois polímeros com íons impressos (IIP) foram sintetizados e usados em sistema de pré-concentração para a determinação de cádmio e chumbo em amostras de bebidas alcóolicas. Os IIPs sintetizados continham a impressão de íons Cd(II) e Pb(II), onde o processo de polimerização “bulk” foi empregado. Os materiais foram usados em coluna de pré-concentração e posterior detecção por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). As condições ótimas de uso da coluna foram obtidas mediante técnicas multivariadas de planejamento de experimentos. O sistema possibilita a determinação com limites de detecção e quantificação de 1,0 e 3,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  para cádmio e 23,5 e 80,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para chumbo, respectivamente. A linearidade observada para o cádmio foi de 3,5 a 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  e para o chumbo 5,4 a 2000  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com coeficientes de correlação ( $R^2$ ) de 0,9980 e 0,9991 para cádmio e chumbo, respectivamente. O procedimento proposto foi aplicado na determinação de cádmio e chumbo em amostras de vinhos e cervejas.

Palavras-chave: cádmio, chumbo, Doehlert, polímeros com íons impressos, FAAS.

## ABSTRACT

Wine and beer are alcoholic beverages widely consumed in Brazil and worldwide. Due to their popularity it is important to know their composition, especially the determination of potentially toxic metals. In this perspective, analytical strategies aimed at determining contaminants in these matrices are opportune. In this work, two polymers with printed ions (IIP) were synthesized and used in a pre-concentration system to determine cadmium and lead in samples of alcoholic beverages. The synthesized IIPs contained the impression of Cd (II) and Pb (II) ions, where the "bulk" polymerization process was employed. These sorbents were used in a pre-concentration column and the metals were detected by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The optimal conditions of use of the column were obtained through multivariate techniques of experimental designs. The system allows the determination with detection and quantification limits of 1.0 and 3.5  $\mu\text{g L}^{-1}$  for cadmium and 23.5 and 80.0  $\mu\text{g L}^{-1}$  for lead, respectively. The linearity observed for cadmium was 3.5 to 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  and for lead 5.4 to 2000  $\mu\text{g L}^{-1}$ , with correlation coefficients ( $R^2$ ) of 0.9980 and 0.99991 for cadmium and lead, respectively. The proposed procedure was applied to determine cadmium and lead in samples of wines and beers.

Keywords: cadmium, lead, Doehlert, polymers with printed ions, FAAS.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Etapas da SPE.....	18
<b>Figura 2:</b> Exemplos de iniciação polimérica.....	30
<b>Figura 3:</b> Modelo chave e fechadura.....	31
<b>Figura 4:</b> Etapas de síntese do IIP.....	33
<b>Figura 5:</b> Gráfico de Pareto para o Cd(II).....	43
<b>Figura 6:</b> Superfícies de resposta em 1 (RM x pH x V. Elu) em 2 (RM x [HCl] x V.Elú).....	48
<b>Figura 7:</b> Superfícies de resposta, em 1 (RM x V. Am x V. Elu); em 2 (RM x [HCl] x pH).....	48
<b>Figura 8:</b> Superfícies de resposta em 1 (RM x V. Am x pH); em 2 (RM x V. Am x [HCl]).....	49
<b>Figura 9:</b> Curvas analíticas pré-concentrada e direta para o Cd(II).....	54
<b>Figura 10:</b> Curvas analíticas pré-concentrada e direta para o Pb(II).....	55

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Fases sólidas comumente utilizadas em SPE .....	17
<b>Tabela 2:</b> Matriz genérica de um planejamento fatorial completo dois níveis $2^3$ e três fatores.....	25
<b>Tabela 3:</b> Matriz Doehlert de duas variáveis.....	27
<b>Tabela 4:</b> Esquema de exemplo de estruturas poliméricas.....	29
<b>Tabela 5:</b> Trabalhos da literatura utilizando IIPs .....	32
<b>Tabela 6:</b> Monômeros comumente utilizados em processos de polimerização de íons metálicos.....	34
<b>Tabela 7:</b> Parâmetros instrumentais do FAAS .....	39
<b>Tabela 8:</b> Matriz planejamento fatorial completo $2^4$ aplicada na otimização experimental .....	40
<b>Tabela 9:</b> Resultados do planejamento fatorial completo $2^4$ aplicado na otimização experimental .....	41
<b>Tabela 10:</b> Tabela de efeitos do planejamento fatorial completo $2^4$ .....	44
<b>Tabela 11:</b> Matriz Doehlert para os quatro fatores analisados, valores codificados .	45
<b>Tabela 12:</b> Resultados matriz Doehlert quatro fatores .....	47
<b>Tabela 13:</b> Tabela ANOVA matriz Doehlert .....	50
<b>Tabela 14:</b> Comparação entre o método proposto e o ICP-MS .....	51
<b>Tabela 15:</b> Concentrações de Cd(II) e Pb(II) nas amostras analisadas .....	56
<b>Tabela 16:</b> Resumo dos parâmetros analíticos do método .....	57

## LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

AIBN	Azobisisobutironitrila
AMA	Ácido metacrilato
EGDMA	Etilenogicol dimetacrilato
IIP-Cd(II)	Polímero com íon impresso de cádmio
IIP-Pb(II)	Polímero com íon impresso de chumbo
NIP	Polímero não impresso
LOQ	Limite de quantificação
LOD	Limite de detecção
FAAS	Espectroscopia de absorção atômica com chama
SPE	Extração em fase sólida
RM	Resposta múltipla
FE	Fator de enriquecimento
OMS	Organização mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

## SUMÁRIO

RESUMO .....	VIII
ABSTRACT .....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS .....	XII
1 INTRODUÇÃO .....	14
2 OBJETIVOS .....	16
2.1 OBJETIVO GERAL .....	16
2.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
3 REFERENCIAL TEÓRICO .....	17
3.1 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA .....	17
3.2 CÁDMIO .....	19
3.3 CHUMBO .....	21
3.4 CERVEJA .....	22
3.5 VINHO .....	24
3.6 OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL .....	25
3.6.1 Planejamento fatorial completo de dois níveis .....	25
3.6.2 Matriz Doehlert .....	26
3.6.3 Resposta Múltipla .....	27
3.7 POLIMEROS .....	28
3.7.1 Conceitos básicos e classificações.....	28
3.7.2 Polimerização .....	29
3.8 POLIMEROS COM ÍONS IMPRESSOS.....	30
3.8.1 Metodologia de síntese de IIP .....	35
3.9 Caracterização de materiais.....	36
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	37

<b>4.1 REAGENTES, SOLUÇÕES E AMOSTRAS</b> .....	37
<b>4.2 SÍNTESE DOS POLÍMEROS COM ÍON IMPRESSO (IIP)</b> .....	37
<b>4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS</b> .....	38
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	40
<b>5.1 OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DO SISTEMA PARA EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO</b> .....	40
<b>5.2 MATRIZ DOEHLERT</b> .....	45
<b>5.3 VALIDAÇÃO DO MÉTODO</b> .....	51
<b>5.4 PRECISÃO</b> .....	52
<b>5.5 LIMITE DE DETECÇÃO (LOD) E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LOQ)</b> .....	53
<b>5.6 LINEARIDADE</b> .....	53
<b>5.7 FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE)</b> .....	55
<b>5.8 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA NA DETERMINAÇÃO DE Cd(II) e Pb(II) EM VINHO E CERVEJA</b> .....	55
<b>5.9 RESUMO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS</b> .....	57
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	58
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	59

## 1 INTRODUÇÃO

O consumo de bebidas alcoólicas é uma atividade muito comum para a humanidade. Esse hábito acompanha a humanidade por milênios, o vinho por exemplo, era a bebida usual do dia-a-dia na Grécia Antiga, além de ser a bebida alcoólica mais consumida no mundo, outro grande exemplo de bebida popular é a cerveja, só o Brasil no ano de 2017 consumiu 1,25 bilhão de litros da bebida. (LILLA, 2016; VIEJO, 2016).

O alto consumo mundial de bebidas alcoólicas, principalmente vinho e cerveja, tem despertado o interesse científico no estudo da composição mineral dessas matrizes, em especial a detecção e determinação de metais tóxicos, devido a possibilidade de provocar distúrbios e doenças para o ser humano (VIEJO, 2016).

Dentre as diversas fontes de contaminação em bebidas e alimentos, as que mais se destacam são as contaminações que ocorrem durante o cultivo, solo e água de irrigação contaminados, pesticidas e fertilizantes (TOKALIOĞLU, 2012). Também é comum ocorrer contaminação durante o processamento e manipulação do alimento ou bebida (TUZEN et al., 2005). Estima-se que aproximadamente 400 milhões de toneladas de resíduos industriais contendo solventes, metais pesados e outros contaminantes são despejados anualmente em afluentes pelo mundo (ONU, 2019).

Dada a facilidade desses contaminantes chegarem até o cultivo de matérias primas para a produção de bebidas, tem-se observado um grande interesse na determinação de metais contaminantes, em sua maioria esses metais não possuem essencialidade a funcionalidade do organismo humano e não possuem um mecanismo natural de eliminação do corpo, acumulando-se no organismo, provocando enfermidades. Nesse sentido faz-se importante a determinação de metais contaminantes em amostras alimentícias. (MENA, et al., 2013)

Dentre os metais tóxicos destacam-se o chumbo e o cádmio, o primeiro é o contaminante mais comum, é bioacumulativo, e classificado como cancerígeno, além de provocar alterações cardiovasculares, reprodutivas e imunológicas, por exemplo. Também considerado cancerígeno, o cádmio também pode provocar insuficiência renal e hepática. (MOREIRA; MOREIRA 2004); (WAALKES, 2000);

Nesse tipo de amostra muito comum que metais estejam em concentrações muito baixas, além do alto nível de complexidade apresentada, dificultando a análise direta. Torna-se então, necessárias estratégias de extração e pré-concentração para a viabilização da análise (NAMIESNIK , 2010). A extração em fase sólida (SPE) surge como uma alternativa para o tratamento da amostra, melhorando os níveis de concentração e removendo ou diminuindo as interferências causadas pela matriz. A SPE é uma técnica baseada na passagem do analito da amostra para um material sólido, adsorvente, essa troca ocorre de diversas formas, entre elas, complexação, adsorção e troca iônica, por exemplo (RAO, DANIEL & GLADIS, 2004).

A busca por novos materiais adsorventes com grande seletividade e sensibilidade vem crescendo, entre os quais destacam-se os polímeros com íons impressos (IIP) devido a sua alta seletividade, visto que, eles são sintetizados para interagirem com espécies específicas. A síntese desse tipo de polímero consiste em basicamente três passos (i) complexação do íon de interesse com o ligante; (ii) anexação do complexo ao suporte polimérico; (iii) remoção do íon de interesse (NAMIESNIK , 2010).

Além da alta seletividade os IIPs possuem outras vantagens como fácil integração com métodos espectro analíticos de análise, como a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e altas taxas de reutilização do sólido, por exemplo. Após o desenvolvimento de um novo sólido adsorvente é necessária ser feita a otimização das condições de uso para se obter uma máxima adsorção do analito, ferramentas quimiométricas de otimização podem ser empregadas, a otimização multivariada apresenta vantagens de otimizar os parâmetros de forma simultânea, além de fazer uma análise das interações entre esses parâmetros (FERREIRA et al., 2007).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Síntese e aplicação de polímeros com íon impresso para a determinação de chumbo e cádmio em amostras de bebidas alcoólicas.

.

#### **2.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar dois polímeros com íons impressos um de Cd (II) e outro de Pb (II), utilizando a polimerização em “Bulk”;
- Utilizar o material sorvente sintetizado no desenvolvimento de uma coluna de pré-concentração acoplado ao FAAS;
- Empregar planejamento fatorial completo e matriz Doehlert para otimizar os parâmetros de uso da coluna de pré-concentração;
- Aplicar o método proposto a determinação de Cd (II) e Pb (II) em amostras de cerveja e vinho.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

A complexidade da matriz é um dos fatores que mais influenciam negativamente na determinação direta de íons por técnicas espectroanalíticas. Outro ponto importante é a concentração desses íons na matriz, que podem estar abaixo dos limites de detecção e quantificação, que impossibilita o uso da técnica.

A utilização de etapas de preparo da amostra, como separação e pré-concentração, pode melhorar a sensibilidade e seletividade do método. Existem várias técnicas de extração e pré-concentração, como por exemplo, extração líquido-líquido (LLE), extração em fase sólida (SPE), extração com fluido supercrítico e extração com membranas sólidas (diálise e ultrafiltração) ou líquidas. (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001)

A SPE se destaca entre as demais por apresentar vantagens como, por exemplo, o grande número de materiais que podem ser utilizados como fase extratora, a possibilidade de regeneração dessa fase, além de ser passível de automação (VIDAL et al., 2012; CAMEL, 2003). A **Tabela 1** exemplifica alguns dos materiais utilizados como fases extratora na SPE.

**Tabela 1:** Fases sólidas comumente utilizadas em SPE

Sigla	Nome	Fórmula
C18	Octadecilsilano	$\equiv \text{Si}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
C2	Etilsilano	$\equiv \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Si	Silica	$\equiv \text{Si}-\text{OH}$
AL	Alumina	$\text{Al}_2\text{O}_3$
CBA	Carboximetilsilano	$\equiv \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

A SPE possui duas fases, uma sólida (sorvente) e uma líquida (matriz), a fase sólida fica acondicionada em um cartucho, coluna ou seringa, e a fase líquida é

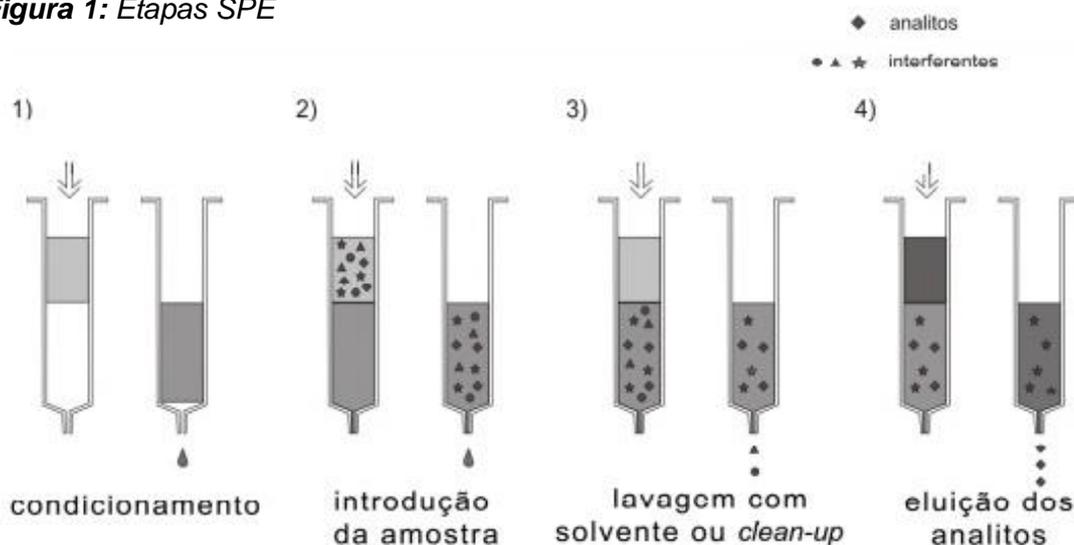
passada na fase sólida. Então a técnica é baseada na partição entre estas duas fases, o analito fica retido na fase sólida, possibilitando, assim, a pré-concentração deste.

A interação entre analito e fase sólida pode ocorrer por diferentes formas com, por exemplo, complexação, troca iônica, diferença de polaridade, entre outras (CAMEL, 2003). Na complexação os grupos funcionais do sorvente são impregnados com o analito por meio de doação ou recepção de pares de elétrons (MUHAMMAD, SAEED, AHMAD, 2005). Na troca iônica o íon presente no sorvente, contra-íon, é substituído pelo analito, fazendo este ficar retido na fase extratora, que pode ser catiônica ou aniônica (SMALL, STEVENS & BAUMAN, 1975).

O processo de extração em fase sólida ocorre entre 3 a 4 etapas. A primeira etapa é o acondicionamento da coluna com o solvente adequado, com o intuito de limpar impurezas e solvatar os grupos funcionais do material. A depender da natureza do material extrator, podem ser usados alguns tipos de solvente condicionador: água, solução tampão, metanol, entre outros.

A segunda etapa consiste na extração, através da percolação da amostra no sorvente. A vazão de amostragem é um ponto crucial para a eficácia desta etapa, deve ser suficientemente baixa para que a retenção do analito seja eficiente. Como terceira etapa tem-se a lavagem para que haja a limpeza de componentes da matriz que tenha sido retido na coluna. Por fim ocorre a eluição do analito do material extrator com a utilização de um solvente adequado. A **Figura 1** representa as etapas do processo de extração (CALDAS et al., 2011).

**Figura 1:** Etapas SPE



Fonte: (CALDAS et al., 2011).

Existem, basicamente, três tipos de material sorvente, o sintético obtido através de um processo de síntese e deve conter grupos funcionais. Outro método é a funcionalização, onde grupos funcionais são adicionados através de ligações químicas a um material sorvente já existente. E a impregnação, onde os grupos funcionais são adicionados fisicamente sobre o adsorvente (CAMEL, 2003).

Apesar do grande número de materiais adsorventes, existe uma busca por novos materiais que aumentem a seletividade e eficiência da extração em diferentes matrizes, nesse cenário o uso dos polímeros de íons impressos (IIP) surgem como uma importante opção de material, devido a sua grande seletividade.

### 3.2 CÁDMIO

Entre as 13 espécies metálicas mais tóxicas, segundo a Agência de Proteção Ambiental (SINGH, 2009), o cádmio, sob a forma de cádmio (II), pode ser encontrado naturalmente em solo, água, rochas e petróleo, como também no ar, como resultado de emissões a partir de atividades vulcânicas (FRANCHI; BALLARIN, 2013).

A exposição humana frente ao cádmio ocorre por duas vias. A oral, mais comum, ocorre através da ingestão de alimentos e bebidas contaminadas e a por via respiratória, ocorre através da respiração, através da inalação de fumaça, como por exemplo, o cigarro que é um grande vetor desse tipo de contaminação devido ao cádmio estar presente na sua composição. Por ser um contaminante inorgânico com grande caráter bioacumulativo e sem função importante em organismos orgânicos, o cádmio acumula-se principalmente em órgãos como baço, rins e fígado, ocasionando patologias como insuficiência renal e lesão hepática, podendo também afetar o esqueleto. (MENA, et al., 2013)

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (International Agency for Research on Cancer – IARC) classifica o metal como cancerígeno para seres humanos, provocando, por exemplo, câncer de pulmão, próstata, além de compostos envolvendo o cádmio ser fator de risco para outros tipos de câncer, como pâncreas e rins (IARC, 2012).

Frente a toxicidade apresentada para o metal e os perigos para organismos humanos, a quantificação desse metal em amostras de alimentos e bebidas é de grande importância. Técnicas espectroanalíticas são as mais utilizadas para esse tipo de análise. No entanto, como os níveis de cádmio em amostras do tipo são baixos, uma etapa de separação e/ou pré-concentração é importante para uma análise mais eficaz. (SINGH, 2009)

Estudos de novos materiais extratores sensíveis e seletivos ao metal que permitam a realização de uma análise mais detalhada em diversas amostras vem sendo desenvolvidos.

ALVAND e SHEMIRANI (2016) sintetizaram nanoesferas com núcleo de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -óxido de grafeno para serem usadas como um adsorvente eficaz para extração de cádmio (II) do cigarro, cenoura, alface e amostras de água de mar e rio. O sistema permitiu a rápida extração do Cd(II) usando uma pequena quantidade de adsorvente, as porcentagens de recuperação variaram de 98,3 a 101,4%.

LI, SONG e WANG (2019) prepararam um composto de grafeno e biocarvão para ser aplicado como adsorvente na análise de amostras aquosas, o composto grafeno/biocarvão mostrou uma capacidade de sorção para Cd de 1,26 a 2,36 vezes maior do que o observado quando utilizado somente o biocarvão como agente adsorvente.

BAGHERI e colaboradores (2016) utilizaram um nanossorvente magnético funcionalizado para a determinação de Cd(II), Cu(II) e Ni(II) em amostras de água e alimentos por FAAS, o nanossorvente foi funcionalizado com 2-Aminobenzothiazole, o nanossorvente apresentou excelente capacidade de sorção, baixos limites ( $0,009 \text{ ng mL}^{-1}$ ) de detecção e alto fator de enriquecimento.

KAZANTZI e colaboradores (2018) produziram um sistema online de extração pré-concentração utilizando fibra de tecido com adsorvente para a determinação de chumbo e cádmio por espectrometria de absorção atômica com chama em amostras de energéticos e refrigerantes. O sistema mostrou-se eficiente, rápido e prático para a determinação direta desses metais nas amostras de energético e refrigerantes, obtendo índices de recuperação de analito variando de 95 a 106%.

### 3.3 CHUMBO

O chumbo (Pb) pode ser encontrado naturalmente por toda a superfície terrestre, principalmente em emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico. Observa-se que a atividade antropogênica é uma grande fonte de liberação desse metal. No meio ambiente o Pb é um dos metais pesados mais tóxicos listados em poluentes industriais, oferecendo sérios riscos à saúde dos seres humanos, podendo afetar as funções do sistema nervoso, cardiovascular, esquelético, reprodutivo e imunológico. Essas alterações funcionais podem desencadear doenças do trato gastrointestinal, fígado, rim e cérebro, estima-se que 70% do Pb (II) no organismo humano é proveniente da ingestão de alimentos e bebidas (HUANG, 2018; TOWLE, 2017).

Devido ao alto grau de toxicidade e a possibilidade de provocar diversas enfermidades, a quantidade máxima permitida para o chumbo é bem definida em muitos países. A Organização Mundial da Saúde (OMS), por exemplo, definiu como nível admissível para este metal em água potável de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . Dessa maneira, o desenvolvimento de um método rápido e eficiente para a remoção e determinação desse metal em diversas matrizes é muito importante. (ZHANG, 2019)

Nas últimas décadas, diversas técnicas de separação foram estabelecidas para extração e pré-concentração para a determinação de Pb(II) em quantidades traço, dentre as quais destacam-se a extração em fase sólida (SPE), extração líquido-líquido (LLE), microextração em fase líquida (LPME), extração em nuvem (CPE) e microextração em fase sólida (SPME). Devido a SPE apresentar vantagens como o baixo custo, simplicidade, alto fator de enriquecimento, agilidade de análises e capacidade de integração com diversas técnicas de detecção, tornando o método mais utilizado (RAO, DANIEL & GLADIS, 2004; VIDAL et al, 2012; NOVAES et al, 2010).

Com o intuito de desenvolvimento e aprimoramento do SPE na determinação de Pb (II), novos materiais extratores sensíveis e seletivos ao metal, vem sendo estudados.

KANG e colaboradores (2019) desenvolveram um método para determinação de  $\text{Pb}^{2+}$  com base no  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  funcionalizado 4'-aminobenzo-18-Crown-6

(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@AB18C6) e determinação por ICP-OES. A tecnologia magnética tornou o processo de separação mais rápido e conveniente. O composto exibiu excelente atividade adsorvente e seletividade para Pb<sup>2+</sup> devido a cavidade presente no AB18C6 ser do tamanho do íon de chumbo, o método foi aplicado para amostras de arroz, leite e maçã, apresentando uma faixa linear de 0,01 µg g<sup>-1</sup> a 10 µg g<sup>-1</sup>, boa precisão com RSD inferior a 8,62%, recuperações desejáveis variaram de 93,8% a 108,6%, e o limite de detecção (LOD) foi de 12,5 ng g<sup>-1</sup> para Pb<sup>2+</sup>.

LIMA et al. (2012) usaram um cartucho de Sep-Pak C-18 de separação em fase sólida para a determinação chumbo orgânico e total em amostras de água. Primeiro as amostras passavam pelo cartucho, sendo o chumbo consecutivamente eluído com metanol para separação e determinação do chumbo orgânico. Em seguida determinação de chumbo total nas amostras de água.

SOYLAK e ERBAS (2018) desenvolveram um processo de micro extração em fase sólida para a determinação de cádmio, cobre e chumbo em amostras de águas naturais. Foi utilizada a Ambersorb 563 magnética impregnada com sal de Nitroso-R como adsorvente magnético e posterior determinação com FAAS.

DAŞBAŞI et al (2016) determinaram diferentes metais em amostras de leite, entre eles o Pb (II), utilizando poli(N-ciclohexilacrilamideo-divinilbenzeno-co-2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico ácido) como material adsorvente e FAAS como técnica de detecção, o método proposto obteve recuperações na faixa de 95–105%.

TUZEN, SAHINERA e HAZER (2016) utilizaram polímero biodegradável polihidroxibutirato dietanol amina (PHB-DEA) como adsorvente para a separação, pré-concentração e determinação sensível e seletiva, de Pb (II), Cd (II) e Zn (II) usando espectrometria de absorção atômica, em amostras de folha de maçã, água de distribuição.

### **3.4 CERVEJA**

A cerveja, uma bebida muito apreciada no Brasil, é definida como uma bebida fermentada com levedura tendo com principais componentes água, cereais maltados

e lúpulo e álcool (em média 3,5-10%) (CABALLERO, 2012). A qualidade da cerveja está diretamente ligada a descritores sensoriais, determinada pela combinação de diversos fatores, como a cor e à espuma e seus atributos (estabilidade da espuma, textura da espuma e tamanho da bolha) e composição química (VIEJO et al, 2016). Os principais compostos químicos comumente relacionadas à qualidade e as características das cervejas são conteúdo de proteína e açúcar, álcool, concentração de dióxido de carbono [CO<sub>2</sub>] e pH (COOPER et al., 2002; FERREIRA et al., 2005).

O processo de fabricação de cerveja, que vai desde a maltagem de cereais (principalmente cevada) ao engarrafamento do produto final, envolve diversas e complexas reações químicas. O controle do ambiente de produção e das etapas envolvidas no processo é fundamental, uma vez que qualquer falha no processo de fermentação pode resultar em produtos finais de má qualidade contendo sabores estranhos e características visuais incomuns, como a falta de espuma. (BAMFORTH et al., 2011)

RODRIGO et al. (2018) realizaram um estudo sobre a composição mineral de diversas cervejas de diferentes tipos, produzidas em diferentes países por ICP-MS e obtiveram concentrações mais altas de Mg, Sr, Mo e Pb em cervejas do tipo stout/porter, enquanto as maiores concentrações de Al, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd e Ba no tipo lambics.

REDAN (2019) utilizaram o ICP-MS para avaliar a transferência de metais pesados (chumbo, cádmio e arsênio) para a cerveja durante o processo de filtragem, obtendo um resultado significativo, 11,2-13,7 µg L<sup>-1</sup>, de transferência de arsênio para a cerveja, enquanto o cádmio e chumbo não apresentaram resultados significativos.

FELIX et al. (2019) propuseram um sistema de digestão on-line empregando peróxido de hidrogênio 70% (m/m) e radiação UV para a determinação de cromo em amostras de cerveja por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS). O cromo foi determinado em seis amostras de cerveja, onde as concentrações variaram de 4,26 a 33,28 µg L<sup>-1</sup>.

### 3.5 VINHO

O vinho é uma bebida obtida através de processo de fermentação da uva, vestígios de sua produção datam de 5000 anos, sendo a bebida alcoólica mais consumida no mundo (OKAMURA et al, 2000). Muitos fatores influenciam na qualidade do vinho, desde o local onde o vinhedo está localizado, o tempo de fermentação, até o tipo de garrafa que o produto final será embalado. (LILLA, 2016)

Composto 80% de água, o vinho é considerado uma bebida complexa devido às inúmeras transformações biológicas, químicas, físicas e enzimáticas que ocorrem durante o seu processamento. (RIZZON; MIELE, 2006; SANTOS, 2011). O consumo do vinho tinto, de forma moderada, está ligado a diminuição de enfermidades cardiovasculares, devido a presença de inúmeros compostos fenólicos que apresentarem a habilidade de inibir a função plaquetária (PIGNATELLI et al, 2000).

A composição mineral do vinho vem sendo objeto de diversos estudos, durante anos, devido a importância da bebida no dia-a-dia e na cultura do ser humano.

FERREIRA et al. (2009) realizaram a otimização e validação de um método de determinação direta de cádmio em amostras de vinho por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS), obtendo limite de detecção e quantificação de 0,03 e 0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, utilizando um volume de amostra de 20  $\mu\text{L}$ . As concentrações de cádmio para amostras analisadas variaram de 0,266 a 1,286  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

CRUZ JUNIOR et al. (2019) propuseram um sistema on-line e fechado para a digestão e determinação de chumbo em amostras de vinhos brasileiros. Os limites de detecção e quantificação obtidos foram de 0,27 e 0,89  $\mu\text{g L}^{-1}$ , as concentrações de chumbo obtidas nas amostras variaram de 2,19 a 43,48  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

MOLLO e colaboradores (2017), propuseram um método para a determinação de zinco em vinho por injeção direta e determinação por ETAAS. Em contra partida ao método oficial por FAAS. As amostras foram diretamente injetadas no forno de grafite sem etapa de preparação. O limite de quantificação foi 0,10  $\text{mg L}^{-1}$  e a linearidade na faixa de 0,10 - 10  $\text{mg L}^{-1}$ .

### 3.6 OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL

#### 3.6.1 Planejamento fatorial completo de dois níveis

A metodologia de otimização experimental fazendo uso do planejamento fatorial completo de dois níveis é empregada na avaliação da influência que diversos fatores e suas interações tem sobre a resposta do sistema. Se um número “k” fatores é estudado em dois níveis um planejamento fatorial completo precisará da realização de  $2^k$  experimentos diferentes, sendo assim um planejamento fatorial  $2^k$  (TEÓFILO & FERREIRA, 2006).

Os fatores são estudados em dois níveis que podem ser representados pelos sinais (+) e (-) para nível superior e nível inferior, respectivamente. É necessário, também, adicionar um nível médio (0) como ponto central dos níveis relacionados as variáveis. Esse ponto central possui diversas vantagens como: identificação de relação não lineares no intervalo estudado e estimativa do erro experimental sem a necessidade de replicatas em todos os experimentos dos planejamento (TEÓFILO & FERREIRA, 2006). Na **Tabela 2** apresenta uma matriz genérica para um planejamento fatorial completo de dois níveis ( $2^3$ ) de três fatores (A, B e C).

**Tabela 2:** *Matriz genérica de um planejamento fatorial completo dois níveis  $2^3$  e três fatores*

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

<b>10 (PC)</b>	0	0	0
<b>11 (PC)</b>	0	0	0

Para a realização dos experimentos é importante que seja seguida uma aleatoriedade dos ensaios, para que erros indesejáveis sejam evitados durante o processo (TEÓFILO & FERREIRA, 2006).

Para a análise dos resultados experimentais e da significância dos fatores e suas interações são utilizadas a análise de variância (ANOVA). A ANOVA faz a estimativa da significância baseando-se no valor de probabilidade estatística ( $p$ ). o efeito é significativo quando os valores obtidos são menores que 0,05 ( $p < 0,05$ ) a um nível de 95% de confiança. A análise do gráfico de Pareto é feita através de uma barra horizontal (variável ou interação) e uma linha vertical correspondente ao nível de confiança de 95% ( $p = 0,05$ ), sempre que a barra ultrapassar a linha vertical temos uma significância (FERREIRA et al., 2007).

Quando o efeito apresenta um valor negativo (-), significa que o fator tem a tendência de gerar um maior sinal analítico quando há variação do maior para o menor nível. Já quando o efeito possui sinal positivo (+) tem-se o inverso, a resposta analítica tende a aumentar quando os níveis dos fatores variam do menor para o maior.

### 3.6.2 Matriz Doehlert

Desenvolvida na década de 70 por David H. Doehlert, a matriz Doehlert é 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 (BEZERRA et al., 2008).

A matriz Doehlert é a estrutura ideal para a aplicação da superfície de resposta permitindo a otimização dos fatores envolvidos em um sistema analítico. Ela também tem vantagens como: realização de poucos experimentos, a quantidade de níveis pode ser selecionada de acordo com a necessidade de informações para cada fator

de estudo, intervalos uniformes entre seus níveis (BEZERRA et al., 2008). A **Tabela 3** mostra um exemplo de uma matriz Doehlert com duas variáveis.

**Tabela 3:** *Matriz Doehlert de duas variáveis*

<b>Experimento</b>	<b>Fator A</b>	<b>Fator B</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

### 3.6.3 Resposta Múltipla

A maior parte dos estudos publicados na área de Química Analítica, em que se faz uso do planejamento experimental multivariado, debate apenas uma única resposta. No entanto, em uma infinidade de situações é necessária a avaliação de um conjunto de respostas para garantir o melhor ajuste do método analítico aos objetivos propostos. Normalmente, as várias respostas de um sistema estão ligadas à quantificação de analitos, mas outros parâmetros, como propriedades físicas do sistema, também são fontes de resposta e necessitam de otimização simultânea (BEZERRA et al, 2019).

Considerando que um sistema, com múltiplas respostas, está otimizado quando as variáveis em estudo estão em níveis que permitem a obtenção dos valores ótimos, sejam eles de máximo, mínimo ou alguns valores alvo, quando as várias respostas são consideradas ao mesmo tempo (BEZERRA et al, 2019).

Durante a otimização simultânea de respostas múltiplas, podem ocorrer as seguintes situações: resposta com alta correlação entre si, neste caso, as condições

ótimas das várias respostas estudadas tendem a convergir para uma região comum, o processo de otimização torna-se mais fácil (BEZERRA et al, 2019).

No segundo caso as respostas não têm uma boa correlação, mas ainda assim é possível encontrar uma condição experimental aceitável, mesmo que as respostas não estejam em suas melhores condições, isso depende se essas condições satisfazem os fins estabelecidos (BEZERRA et al, 2019).

No terceiro caso as respostas podem ser mal correlacionadas entre si tornando assim impossível de se encontrar condições ótimas para todas as respostas. Neste caso cabe ao pesquisador determinar se o conjunto de valores são aplicáveis ao método proposto, visto que essa falta de correlação pode diminuir a magnitude dos fatores estudados (BEZERRA et al, 2019).

### **3.7 POLIMEROS**

#### **3.7.1 Conceitos básicos e classificações**

Cotidianamente estamos em contato com produtos contendo polímeros em sua composição, entre os quais podemos citar plásticos, borracha, entre outros. Esses polímeros fazem parte da composição de diversos utensílios como copos, talheres, embalagens, eletrodomésticos e etc (CANEVAROLO, 2006).

Polímeros é uma palavra de origem grega que significa várias partes, poli várias e mero, partes. As partes que compõem os polímeros são chamadas de monômeros. O tipo de polímero vai ser determinado por três fatores: a estrutura química do monômero, o número de meros e o tipo de ligação covalente existente entre eles (CANEVAROLO, 2006).

Quando apenas um tipo de mero compõe a estrutura é denominado homopolímero, quando existem mais de um tipo de mero, em geral, é designado o termo copolímero, havendo três ou mais tipos de monômeros pode-se particularizar esta quantidade com expressões como terpolímero e tetrapolímero, por exemplo (MANO & MENDES, 2004).

Os copolímeros ainda podem ser classificados de acordo com a sequenciação dos monômeros na molécula, sendo assim quando não existe uma sequência definida é denominado de copolímeros aleatórios, ou ainda randômicos. Entretanto quando

existe uma sequência definida chama-se de copolímeros alternados. Ainda existem os copolímeros em bloco, quando a sequência é dada blocos de monômeros iguais alternando-se entre si. Dentro dos copolímeros em bloco existem os copolímeros grafitizado ou enxertado, onde partindo do esqueleto principal da molécula surgem ramificações poliméricas. Os polímeros de íons impressos encontram-se dentro dessa classificação (MANO & MENDES, 2004). Na **Tabela 4** estão esquematizadas as estruturas dos polímeros citados acima.

**Tabela 4:** *Esquema de exemplo de estruturas poliméricas*

Monômero	Polímero	Representação
A	Homopolímero	...A-A-A-A-A...
B		...B-B-B-B-B...
	Alternado	...A-B-A-B-A-B-A...
	Bloco	...A-A-A-A-B-B-B-B...
A+B	Copolímero	Graftizado ...A-A-A-A-A... -B-B-B- ...B-B-B-
	Aleatório	...A-B-B-A-A-B-B-A-A-A...

Fonte (MANO & MENDES, 2004).

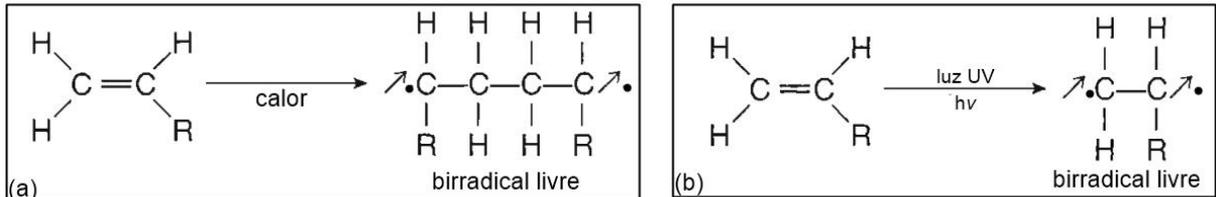
### 3.7.2 Polimerização

Polímeros sintéticos são obtidos através de reações químicas, denominadas reação de polimerização. Um dos requisitos para que ocorra esta reação é que o monômero utilizado possua no mínimo dois sítios ativos em sua estrutura, possibilitando que a cadeia polimérica cresça. De acordo com o mecanismo a polimerização pode ser dividida em poliadição e policondensação (MANO & MENDES, 2004).

Amplamente utilizada na indústria, a polimerização por poliadição ou em cadeia acontece quando uma molécula é adicionada à outra por meio de ligações insaturadas, é, então, necessário que haja um agente iniciador responsável pela formação de um centro ativo. Na **Figura 2** abaixo estão descritos alguns exemplos de iniciação, outras moléculas de monômeros serão, rápida e sucessivamente,

adicionadas a este centro ativo, originando assim uma cadeia de crescimento com um centro ativo na extremidade com plenas condições de novas adições de monômeros.

**Figura 2:** Exemplos de iniciação polimérica



Em (a): esquema de iniciação por calor e em (b) esquema de iniciação por radiação ultravioleta. Fonte: (MANO & MENDES, 2004).

A reação é finalizada pela adição de uma agente de finalização, responsável pela criação do grupo terminal da cadeia (MANO & MENDES, 2004).

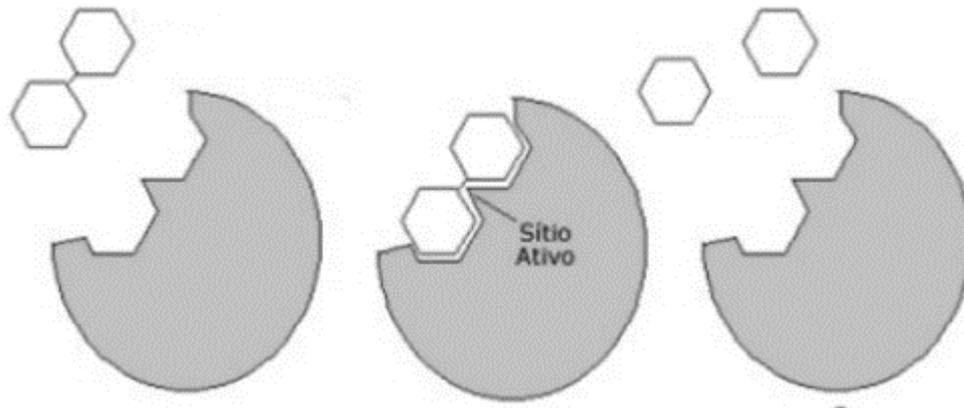
A policondensação surge da união de dois monômeros, podendo ser iguais ou diferentes, e a liberação de uma molécula menor, comumente água. No final da reação. Os monômeros participantes dessa reação são bi ou trifuncionais o que pode gerar cadeias lineares e ramificadas, respectivamente (MANO & MENDES, 2004).

### 3.8 POLIMEROS COM ÍONS IMPRESSOS

A química vem sempre em busca de métodos mais confiáveis, sensíveis e seletivos para a análise de diversas matrizes, em especial para determinação de espécies químicas em nível de traços, ou seja, em baixas concentrações. O surgimento de novos materiais tem contribuído para o avanço de pesquisas com espécies em níveis traços e ultratraços (HAUPT, 2003).

Em análises como estas, a complexidade da matriz surge como o principal problema a ser superado, gerando dificuldades para determinação direta, sendo necessária etapas de tratamento de amostras para que se diminua ou até mesmo elimine as interferências. O material deve possuir algumas características como alta seletividade e sensibilidade ao analito em questão, sendo capaz de diferencia-lo em meio a espécies similares. Dito isso os polímeros de íon impresso (IIP) surgem como uma opção devido sua alta seletividade. Esses polímeros atuam baseado no modelo de “chave-fechadura” presente em biomoléculas, a exemplo da enzima, como mostrado na **Figura 3** (HAUPT, 2003).

**Figura 753:** Esquema de atuação do modelo chave e fechadura



Os polímeros de íons impressos, ultimamente, têm sido bastante utilizados em processos de extração e pré-concentração de íons metálicos em matrizes aquosas, afim de separá-los da matriz, devido, justamente, sua alta seletividade e especificidade. Os IIPs apresentam ainda como vantagens maior estabilidade, facilidade no preparo, estabilidade em ambientes agressivos, como altas temperaturas e pressões (SELLERGREN LANZA, 2000; MARTIN-ESTEBAN, 2001; LINS et al., 2019).

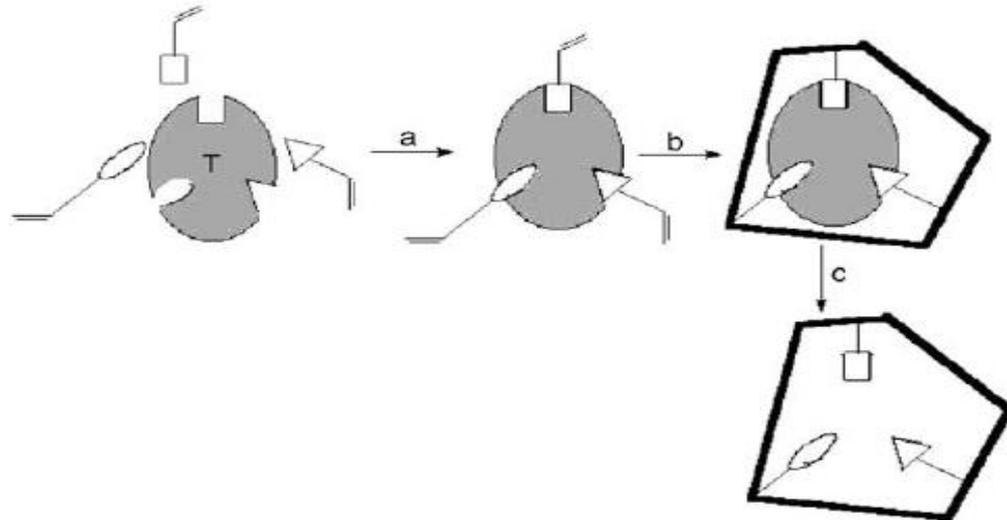
O primeiro relato de aplicação desse material surgiu na década de 70 por Nishide e Tsuchida (1977). Muitos trabalhos foram desenvolvidos posteriormente, como apresentado na **Tabela 5**.

**Tabela 5:** *Trabalhos da literatura utilizando IIPs*

<b>Trabalho</b>	<b>Autores</b>	<b>Técnica</b>	<b>Local</b>	<b>Ano</b>
Síntese, caracterização e uso de uma nova nanopartícula de polímero de íon impresso à base de tercidina: detecção subnanomolar de Pb(II) em amostras biológicas e de água	Mojtaba Shamsipur e colaboradores	ICP-OES	Irã	2018
Um novo polímero íons impressos de Cd(II) magnético como um absorvente seletivo para a remoção de íons cádmio da solução aquosa	Hongpeng Wang e colaboradores	FAAS	China	2019
Um sistema on-line utilizando polímero íons impressos para pré-concentração e determinação de bismuto em água do mar empregando espectrometria de fluorescência atômica	Caio S A Felix e colaboradores	AFS	Brasil	2018
Preparação de polímeros de íons impressos de Pb (II) e sua aplicação em seletiva remoção de águas residuais	Xianglong e Hongzhi	AAS/AFS	China	2018
Um novo polímero de íon impresso com chumbo como fase sólida seletiva para extração e detecção de traços de íons chumbo por espectrofotometria de absorção atômica por chama: Síntese, caracterização e análise inscricão	Homeira Ebrahimzadeh e Mohammad Behbahani	FAAS	Irã	2013

A síntese de um IIP segue, geralmente, três etapas, sendo elas, formação do complexo metal/ligante, seguido da polimerização com monômeros para que as cavidades de reconhecimento do metal sejam formadas dentro do esqueleto do polímero, por fim o íon metálico é removido da cadeia, como esquematizado na **Figura 4**.

**Figura 4:** Etapas da síntese do IIP



Onde T é o íon molde, a, etapa de complexação, b, a polimerização e c, remoção do íon molde.  
Fonte : RAO, 2004

Ocorrendo principalmente de 4 formas, a incorporação do complexo metálico na cadeia polimérica se difere entre si pela forma que a espécie é anexada a matriz do polímero no processo de síntese, sendo separadas em reticulação, imobilização química, impressão superficial e síntese por aprisionamento (BRANGER et al, 2013).

Sendo um processo simples de anexação do complexo metálico a matriz polimérica, a reticulação ocorre com a ligação entre cadeias por meio de ligações covalentes, tendo como requisito a bifuncionalidade dos reagentes formadores do complexo, ou seja, que possam atuar como complexantes e como monômeros, tendo como produto um polímero com alto grau de reticulação (BRANGER et al, 2013).

Enquanto a imobilização química se dá pela formação de um complexo binário entre íons metálicos e um ligante que possua um grupo vinila, em seguida monômeros realizam o do complexo. Embora muito comumente usada a polimerização por imobilização química apresenta como desvantagem a baixa acessibilidade do centro ativo, o que dificulta a religação do íon metálico ao complexo (METILDA, GLADIS & RAO, 2004; RAO, KALA & DANIEL, 2006).

Partindo de um monômero funcional, um estabilizador de emulsão e um comonômero e o íon molde, a polimerização por impressão superficial surge através de um processo de polimerização heterogênea em meio aquoso. Esse tipo de formação de cavidade superficial favorece a ligação do íon metálico ao centro ativo (METILDA, GLADIS & RAO, 2004; RAO, KALA & DANIEL, 2006). Por fim na síntese por aprisionamento, o íon metálico é ligado a dois monômeros um vinilado e o outro não, que por sua vez se ligam a matriz polimérica através do grupo vinila e complexante não vinilado (RAO, DANIEL & GLADIS, 2006)

Os IIPs possuem três componentes principais, cada um desempenha uma função durante o processo de síntese do IIP, são eles: o ligante responsável pela formação do complexo com o íon metálico, os monômeros responsáveis por se ligar no complexo criando a rede polimérica e dando uma estabilidade ao IIP e o iniciadores radicalares que conferem ao monômero um radical livre possibilitando o surgimento da rede polimérica. Na **Tabela 6** encontra-se alguns exemplos de ligantes e monômeros comumente utilizados, quando se trata de iniciador radicalar, o 2,2'-azo-bis-isso-butironitrila (AIBN) é muito utilizado. Porém outros podem ser utilizados como o azo-bis-isodimetilvaleronitrila (ABDV) e peróxido de benzoíla (BPO) (FELIX et al., 2019; TSOI, HO & LEUNG, 2012).

**Tabela 6:** Monômeros comumente utilizados em processos de polimerização de íons metálicos

Analito	Ligante	Monômero
Cu(II)	Dirtizona	2-acrilamida etildihidrogênio fosfato
Bi(III)	Br-PADAP	Ácido metacrílico
Cd(II)	TAC	2-acrilamida etildihidrogênio fosfato

Fonte: (FU et al., 2016; BALI, JAUHARI e VERMA, 2014; FELIX et al, 2018; ASHKENANI, 2013; FELIX et al., 2019)

Outro ponto importante de se destacar na classe dos monômeros são os ligantes cruzados, que tem como principal função conferir a estabilidade do polímero e a porosidade do material, entre os ligantes cruzados mais encontrados na literatura está o etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA).

### 3.8.1 Metodologia de síntese de IIP

Existem, mais usualmente descrito na literatura, três tipos de metodologias de síntese de IIPs, a polimerização em “bulk”, por precipitação e por suspensão.

A polimerização por bulk, ou polimerização em massa, consiste em colocar para reagir os componentes da polimerização juntamente com um solvente em um ambiente purgado com um gás inerte, a fim de garantir a ausência de oxigênio no meio reacional, o material resultante da reação é então triturado e peneirado a fim de se conseguir uma homogeneidade no tamanho das partículas. Apesar de vantagens como não necessitar de equipamentos avançados e habilidades específicas, a última etapa da polimerização bulk confere desvantagens ao processo, todas ligadas a baixa padronização do tamanho das partículas pós moagem, e a distribuição dos sítios ativos (SHAMSIPUR, 2011).

Muito similar a polimerização “bulk”, a polimerização por precipitação difere apenas na quantidade de solvente utilizada durante o processo, sendo menor no processo “bulk”, quando comparadas entre si, a polimerização por precipitação tem a vantagem de não necessitar de um processo de moagem, visto que o IIP é formado em forma de pequenas partículas, porém o tamanho reduzido do diâmetro dessas partículas impede a utilização desse material em colunas cromatográficas de alta pressão como Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), por exemplo (CAMEL, 2003).

A polimerização por suspensão os reagentes são dissolvidos em um solvente orgânico, que por sua vez é adicionado a um outro solvente imiscível, a solução heterogênea resultante é então agitada com a intenção de serem formadas gotículas. A partir daí a polimerização é iniciada nas gotículas em suspensão. Diferente do método superior, a polimerização tem como vantagem a não necessidade de uma etapa de moagem, visto que o IIP é formado em gotículas o que confere ao produto final uma melhor homogeneidade de tamanho de partículas, porém este método necessita de uma grande quantidade de solventes o que pode acabar contaminando o IIP (BRANGER et al., 2013).

### 3.9 Caracterização de materiais

A caracterização de um material recém sintetizado é um etapa importante para o estudo das suas propriedades e classificação dessa nova substância. Esse tipo de estudo é de interesse da Química de Materiais, área da química de interesse de estudos de novos materiais bem como sua síntese, caracterização, avaliação das propriedades e aplicação destes compostos (TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005).

As principais técnicas de caracterização de polímeros são microscopia de varredura eletrônica (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a análise termogravimétrica (TG) (TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005).

A microscopia de varredura eletrônica – MEV é utilizada para a caracterização e ilustração da morfologia do material, sua superfície e a porosidade. Por exemplo, para IIPs a superfície e porosidade surgem de agrupamentos ocorridos durante as reações da síntese do material (YILMAZ, HAZER, KARTAL, 2013).

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR é utilizada para a identificação da ocorrência da incorporação do íon metálico na rede polimérica. Essa análise é feita através da comparação do polímero impresso (IIP) com o polímero não impresso (NIP) (SPIVAK, 2005).

A análise termogravimétrica - TG possibilita a determinação de características do material como a sua estabilidade térmica. Quanto na escolha de materiais para fins de adsorção, é uma técnica destrutiva e avalia a perda de massa da amostra em função da temperatura. Estudos térmicos relatados na literatura mostram que os NIPs apresentam uma maior estabilidade térmica em relação ao IIP devido ao NIP possui estruturas mais compactas pela não existência de ligações coordenadas com o íon metálico (TARLEY et al., 2012).

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 REAGENTES, SOLUÇÕES E AMOSTRAS

Todos os reagentes usados nos experimentos foram de grau analítico. Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (18,2 MΩ cm) fornecido pelo sistema de purificação Arium Comfort (Sartorius, Goettingen, Alemanha). Etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA), Ditizona, ácido metacrílico (AMA) e 2,2-azobisisobutironitrilo (AIBN) foram fornecidos por (Merck, Darmstadt, Alemanha).

As soluções de chumbo e cádmio foram preparadas diariamente por diluição de uma solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Merck, Darmstadt, Alemanha). Ácido nítrico 65% (m/m) (Merck, Darmstadt, Alemanha) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (m/m) (Neon, Brasil) foram utilizados na digestão das amostras.

As soluções tampão acetato e borato utilizadas no desenvolvimento do trabalho foram preparadas com concentração analítica 0,2 M utilizando reagentes de grau analítico (Merck, Darmstadt, Alemanha).

Para evitar contaminação, todas vidrarias e frascos de polietileno utilizados foram descontaminados previamente por imersão em uma solução de HNO<sub>3</sub> a 10% (v/v) por 24 h e lavados com água deionizada antes do uso.

As amostras de vinho e cerveja foram adquiridas em um supermercado na cidade de Salvador (Bahia, Brasil). Após a amostragem, estas foram armazenadas sob refrigeração até as análises.

### 4.2 SÍNTESE DOS POLÍMEROS COM ÍON IMPRESSO (IIP)

A síntese do polímero foi baseada no trabalho do Ashkenazi (2016). A preparação de IIP – Cd (II) e do IIP – Pb(II) foram realizadas utilizando técnica “bulk” de polimerização em massa.

Em seguida, 0,25 mmol de nitrato de cádmio (II) e 0,25 mmol de ditizona 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 0,1 g do iniciador radicalar (AIBN) e purgada com argônio durante 20 minutos.

O material obtido foi macerado, até formar pequenas partículas, em um cadinho de porcelana, peneirado para obter uma homogeneidade no tamanho das partículas. O passo seguinte foi a lavagem com 100 mL de etanol e, em seguida, deixado sob agitação com HCl a  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  com o intuito de lixiviar os íons metálicos até a solução estar livre de íons Cd (II). O polímero não impresso (NIP) foi preparado de maneira semelhante, porém sem os íons Cd (II). O mesmo processo foi utilizado no preparo do IIP-Pb(II) utilizando nitrato de chumbo.

Para a preparação da coluna de pré-concentração foi pesada 0,1 g de cada IIP, previamente lavado, misturados e colocados em um tubo para preparação de coluna de aproximadamente 5cm de comprimento, cada ponta foi fechada com algodão e uma ponteira, para evitar o vazamento do material de extração.

### 4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

Na digestão ácida das amostras, 5,0 mL de cada amostra foi inserida em um tubo de digestão. A cada tubo foram adicionados 6 mL de ácido nítrico concentrado. Em seguida, o sistema foi submetido ao aquecimento a  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  por 45 min no bloco digestor usando o sistema de refluxo “dedo frio” acoplado a cada tubo para evitar a perda do analito por volatilização. Após esse período, os tubos foram retirados do aquecimento para serem resfriados à temperatura ambiente. Em seguida 4 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (m/m) foi adicionada em cada tubo e aquecido novamente a  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  até o volume ser reduzido até cerca de 5 mL. As soluções digeridas foram diluídas quantitativamente em frascos volumétricos usando água ultrapura. Os brancos analíticos foram preparados da mesma forma. Este procedimento foi realizado em triplicata para todas as amostras.

### 4.4 INSTRUMENTAÇÃO

A determinação do cádmio e chumbo foi realizada utilizando um espectrômetro de absorção atômica com chama equipado com modo sequencial rápido modelo AA240FS (Agilent Technologies, Mulgrave, Austrália) usando uma estequiometria da chama de ar e acetileno.

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Química e Quimiometria, no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia

Os parâmetros instrumentais de análise estão descritos na **Tabela 7**.

**Tabela 7:** *Parâmetros instrumentais do FAAS*

<b>PARÂMETRO</b>	<b>CONDIÇÕES</b>	
	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>
<b>Comprimento de onda</b>	228,8 nm	217,0 nm
<b>Corrente da Lâmpada</b>	5,0 mA	
<b>Abertura da fenda</b>	0,5 nm	
<b>Vazão do acetileno</b>	2,00 Lmin <sup>-1</sup>	
<b>Fluxo de ar</b>	13,50 Lmin <sup>-1</sup>	
<b>Altura do queimador</b>	0,0 nm	
<b>Método de medida</b>	Área do pico	

Para o sistema de pré-concentração foi usada uma bomba peristáltica MS Tecnopon LDP 305-4.

Um bloco digestor (Tecnal, Brasil) com sistema de refluxo “dedo frio” foi utilizado na digestão ácida das amostras.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DO SISTEMA PARA EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO

A etapa de otimização do sistema de pré-concentração foi realizada para que as melhores condições experimentais fossem obtidas, maximizando a sensibilidade, exatidão e reprodutibilidade dos resultados.

Para que ocorra a pré-concentração de Cd(II) e Pb(II), um sistema baseado na retenção desses metais em uma coluna preenchida com 0,1 g do IIP-Cd e 0,1 g de IIP-Pb foi utilizado. A etapa seguinte, de eluição, é feita usando o ácido clorídrico como eluente, o volume eluído é então lido no FAAS.

Visto a possibilidade de alguns fatores influenciar na pré-concentração, foi necessário o estudo da influência desses fatores durante esta etapa. Soluções contendo Cd(II) e Pb(II) a  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  foram utilizadas na otimização multivariada das condições experimentais, utilizando 50 mL de amostra e 5 mL do eluente.

Foram utilizados o planejamento fatorial completo de quatro níveis e uma matriz Doehlert 4 fatores para o estudo das variáveis: pH, concentração do eluente, vazão da amostra e vazão do eluente. A **Tabela 8** mostra a matriz do planejamento fatorial completo de quatro fatores, bem como os valores reais e codificados.

**Tabela 8:** *Matriz planejamento fatorial completo  $2^4$  aplicada na otimização experimental*

Experimentos	pH	[HCl] (mol L <sup>-1</sup> )	V. AMOSTRA (mL min <sup>-1</sup> )	V. ELUENTE (mL min <sup>-1</sup> )
1	- (4,0)	- (0,01)	- (15,0)	- (15,0)
2	- (4,0)	- (0,01)	- (15,0)	+ (35,0)
3	- (4,0)	- (0,01)	+ (35,0)	- (15,0)
4	- (4,0)	- (0,01)	+ (35,0)	+ (35,0)
5	- (4,0)	+ (3,00)	- (15,0)	- (15,0)
6	- (4,0)	+ (3,00)	- (15,0)	+ (35,0)
7	- (4,0)	+ (3,00)	+ (35,0)	- (15,0)

8	- (4,0)	+ (3,00)	+ (35,0)	+ (35,0)
9	+ (10,0)	- (0,01)	- (15,0)	- (15,0)
10	+ (10,0)	- (0,01)	- (15,0)	+ (35,0)
11	+ (10,0)	- (0,01)	+ (35,0)	- (15,0)
12	+ (10,0)	- (0,01)	+ (35,0)	+ (35,0)
13	+ (10,0)	+ (3,00)	- (15,0)	- (15,0)
14	+ (10,0)	+ (3,00)	- (15,0)	+ (35,0)
15	+ (10,0)	+ (3,00)	+ (35,0)	- (15,0)
16	+ (10,0)	+ (3,00)	+ (35,0)	+ (35,0)
17	0 (7,0)	0 (1,50)	0 (25,0)	0 (25,0)
18	0 (7,0)	0 (1,50)	0 (25,0)	0 (25,0)
19	0 (7,0)	0 (1,50)	0 (25,0)	0 (25,0)
20	0 (7,0)	0 (1,50)	0 (25,0)	0 (25,0)

A partir da realização dos experimentos descritos acima, foram obtidos os resultados descritos na **Tabela 9**, onde a norma é obtida pela divisão da média pelo maior valor entre as médias e a resposta múltipla (RM) obtida pela soma das normas.

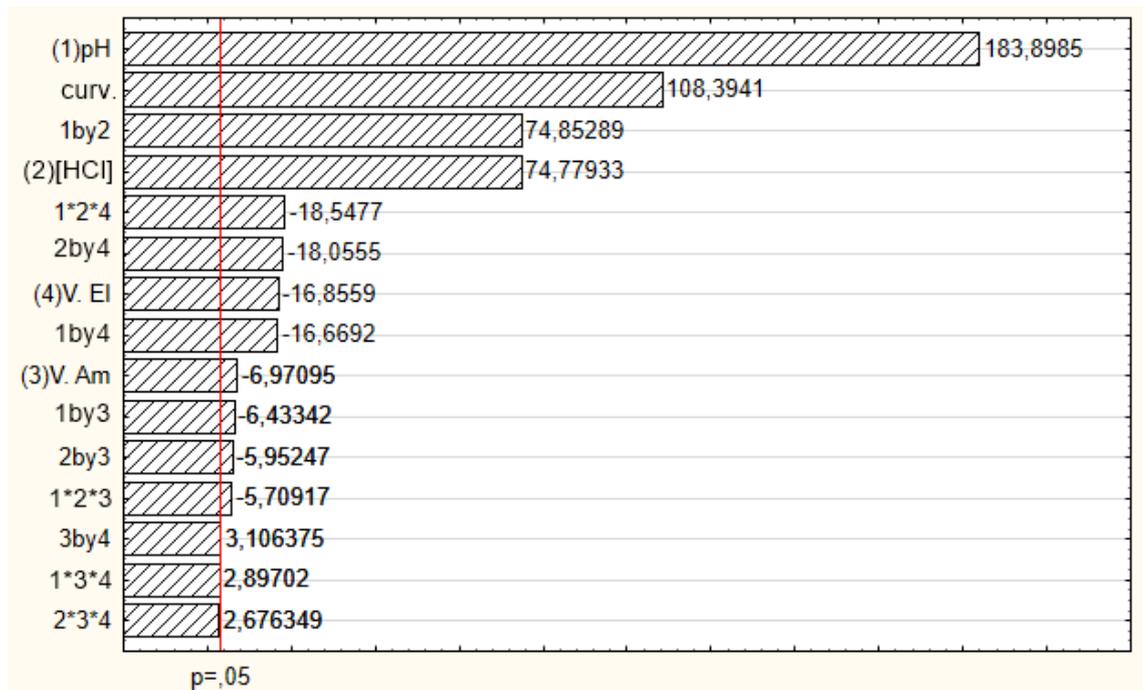
**Tabela 9:** Resultados do planejamento fatorial completo  $2^4$  aplicado na otimização experimental

Exp.	Absorvância	Norma	Absorvância	Norma	Resposta
	Cd	Cd	Pb	Pb	Múltipla
1	0,0132	0,0188	0,0100	0,0482	0,0670
2	0,0116	0,0165	0,0095	0,0456	0,0621
3	0,0124	0,0177	0,0094	0,0451	0,0628
4	0,0110	0,0157	0,0112	0,0538	0,0695
5	0,0128	0,0183	0,0124	0,0598	0,0781

6	0,0127	0,0180	0,0122	0,0586	0,0767
7	0,0103	0,0146	0,0119	0,0574	0,0720
8	0,0118	0,0168	0,0128	0,0617	0,0785
9	0,2524	0,3600	0,0454	0,2188	0,5788
10	0,2574	0,3671	0,0590	0,2844	0,6515
11	0,2467	0,3519	0,0542	0,2612	0,6131
12	0,2553	0,3642	0,0536	0,2586	0,6228
13	0,7010	1,0000	0,2073	1,0000	2,0000
14	0,5214	0,7437	0,1178	0,5683	1,3120
15	0,6209	0,8857	0,1530	0,7381	1,6238
16	0,4907	0,7000	0,0980	0,4725	1,1725
17	0,4784	0,6825	0,1131	0,5456	1,2280
18	0,4860	0,6932	0,1146	0,5528	1,2460
19	0,4797	0,6842	0,1137	0,5482	1,2325
20	0,4872	0,6950	0,1138	0,5490	1,2440

Com os resultados de absorvância, norma e resposta múltipla foram gerados gráficos de pareto para as variáveis, com o intuito de observar como as variáveis influenciam no sistema de pré-concentração bem como o efeito das suas interações. O primeiro gráfico de pareto apresentado na **Figura 5** mostra a significância em relação a variável dependente de absorvância do cádmio.

**Figura 5:** Gráfico de Pareto para a avaliação de pré concentração do Cd(II)



Com a análise do gráfico de Pareto obtido o fator mais significativo, ou seja, aquele que mais influencia na resposta analítica, é o pH. Esta variável possui um efeito positivo de 0,4062, o que significa que, o aumento da valor de pH irá provocar um aumento no valor da absorvância obtida para o Cd (II). É relatado na literatura que o aumento do pH provoca o aumento da capacidade adsorptiva do material. O pH influencia na reação de formação do quelato, devido ao agente quelante não estar totalmente disponível em forma de íon livre, provocando uma competição entre o íon metálico e os íons de hidrogênio. A diminuição da concentração de íons H<sup>+</sup>, aumento do pH, causa um aumento na adsorção do metal no material em forma de complexo.

A concentração de HCl (eluente), também aparece como um fator significativo, com um efeito positivo de 0,1652, ou seja, o sinal obtido irá aumenta juntamente com o aumento da concentração do eluente, uma tendência esperada, uma vez que, o aumento da concentração do eluente provoca uma melhor dessorção do metal da coluna (CAPITÁN-VALLVEY et al., 2015).

A interação entre as variáveis pH e concentração de HCl, aparece com um efeito positivo de 0,1653, ou seja, o aumento dessas duas variáveis provoca o aumento do efeito da interação de ambas, visto que o pH indo pro máximo provoca

um aumento na adsorção, necessitando de concentração maiores de eluente para a eluição eficiente do metal.

A vazão do eluente apresentou um efeito negativo de -0,0372 , o que significa que quando menor a vazão de eluente, maior será o sinal analítico obtido, o que apresenta coerência com a química do sistema, visto que em um sistema de pré-concentração a diminuição vazão de eluição em relação a vazão de amostragem provoca uma melhor extração do metal da coluna e, conseqüentemente, um aumento na pré-concentração.

Por fim, a vazão da amostra obteve um efeito negativo de -0,0154, ou seja, à medida que a vazão da amostra diminui, aumenta a resposta analítica. Vazões de amostragem muito elevadas podem causar a não sorção de íons metálicos na coluna devido a velocidade de passagem desses íons pela coluna.

A curvatura foi obtida através do cálculo da diferença entre a média das absorbâncias obtidas dos experimentos no planejamento fatorial completo (0,1299) e a média das absorbâncias para o ponto central (0,4828), o resultado obtido dessa subtração foi -0,3529. 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 cádmio (II) na região do ponto central.

Analisando os gráficos de Pareto para as absorbâncias obtidas para o Pb(II) e para a resposta múltipla, adotada como resposta principal, é observada a mesma tendência que foi observada para o Cd(II), os valores de efeitos na **Tabela 10**.

**Tabela 10:** Tabela de efeitos do planejamento fatorial completo  $2^4$

Fatores e Interações	Efeitos		
	Cd (II)	Pb (II)	RM
pH	0,4062 ± 0,0070	0,0873 ± 0,0010	1,0009 ± 0,0140
[HCl]	0,1652 ± 0,0070	0,0466 ± 0,0010	0,4607 ± 0,0140
V. Amostra	-0,0154 ± 0,0070	-0,0087 ± 0,0010	-0,0638 ± 0,0140
V. Eluente	-0,0372 ± 0,0070	-0,0162 ± 0,0010	-0,1312 ± 0,0140
pH x [HCl]	0,1653 ± 0,0070	0,0443 ± 0,0010	0,4497 ± 0,0140

<b>pH x V. Amostra</b>	-0,0142 ± 0,0070	-0,0090 ± 0,0010	-0,0636 ± 0,0140
<b>pH x V. Eluente</b>	-0,0368 ± 0,0070	-0,0166 ± 0,0010	-0,1329 ± 0,0140
<b>[HCl] x V. Amosta</b>	-0,0132 ± 0,0070	-0,0098 ± 0,0010	0,0660 ± 0,0140
<b>[HCl] x V. Eluente</b>	-0,0400 ± 0,0070	-0,0197 ± 0,0010	-0,0152 ± 0,0140
<b>V. Am. x V. Elu.</b>	0,0070 ± 0,0070	0,0030 ± 0,0010	0,0241 ± 0,0140
<b>1*2*3</b>	-0,0126 ± 0,0070	-0,0095 ± 0,0010	-0,0642 ± 0,0140
<b>1*2*4</b>	-0,0409 ± 0,0070	-0,0196 ± 0,0010	-0,1531 ± 0,0140
<b>1*3*4</b>	0,0064 ± 0,0070	0,0021 ± 0,0010	0,0192 ± 0,0140
<b>2*3*4</b>	0,0059 ± 0,0070	0,0059 ± 0,0010	0,0370 ± 0,0140

## 5.2 MATRIZ DOEHLERT

Baseado nos resultados obtidos no planejamento fatorial completo, foi feita a segunda etapa de otimização do método utilizando a metodologia de superfície de respostas, através da Matriz Doehlert, com o objetivo de otimizar as variáveis independentes (pH, concentração do eluente HCl, vazão do eluente e vazão da amostra). A escolha do intervalo e do número de níveis estudados para cada variável foi baseada no grau de significância de cada uma de acordo com o resultado do planejamento fatorial completo. A matriz utilizada nessa etapa está descrita na **Tabela 11**.

**Tabela 11:** *Matriz Doehlert para os quatro fatores analisados, valores codificados*

<b>Exp.</b>	<b>V. Eluente</b>	<b>pH</b>	<b>[HCl]</b>	<b>V. Amostra</b>
<b>1</b>	0	0	0	0
<b>2</b>	1	0	0	0
<b>3</b>	0,5	0,866	0	0
<b>4</b>	0,5	0,289	0,817	0
<b>5</b>	0,5	0,289	0,204	0,791

---

<b>6</b>	-1	0	0	0
<b>7</b>	-0,5	-0,866	0	0
<b>8</b>	-0,5	-0,289	-0,817	0
<b>9</b>	-0,5	-0,289	-0,204	-0,791
<b>10</b>	0,5	-0,866	0	0
<b>11</b>	0,5	-0,289	-0,817	0
<b>12</b>	0,5	-0,289	-0,204	-0,791
<b>13</b>	-0,5	0,866	0	0
<b>14</b>	0	0,577	-0,817	0
<b>15</b>	0	0,577	-0,204	-0,791
<b>16</b>	-0,5	0,289	0,817	0
<b>17</b>	0	-0,577	0,817	0
<b>18</b>	0	0	0,613	-0,791
<b>19</b>	0,5	0,289	0,204	0,791
<b>20</b>	0	-0,577	0,204	0,791
<b>21</b>	0	0	-0,613	0,791
<b>22</b>	0	0	0	0
<b>23</b>	0	0	0	0

---

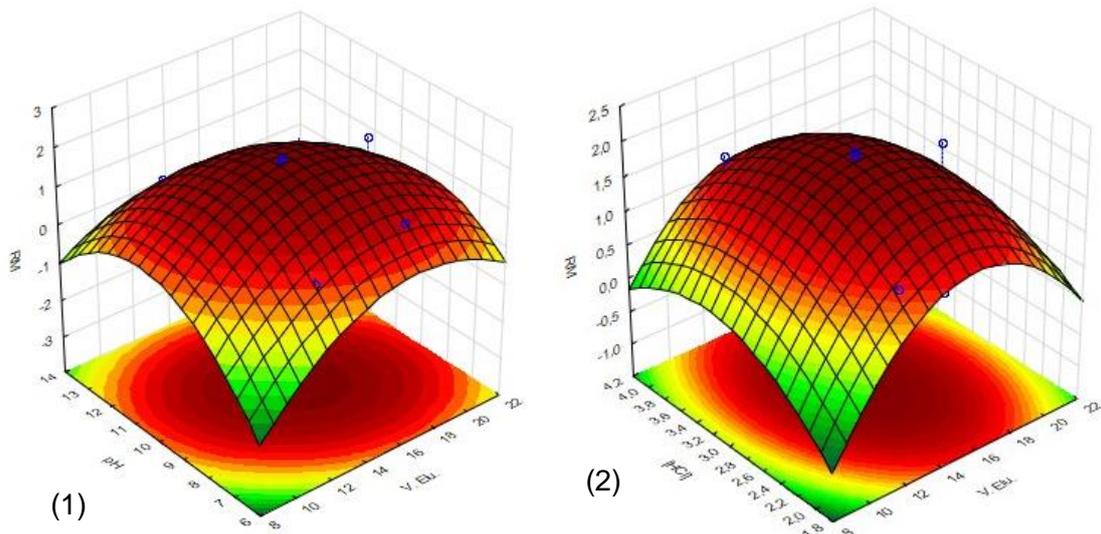
Os resultados obtidos a partir da realização dos experimentos descritos acima, estão descritos na **Tabela 12** abaixo.

**Tabela 12:** *Resultados matriz Doehlert quatro fatores*

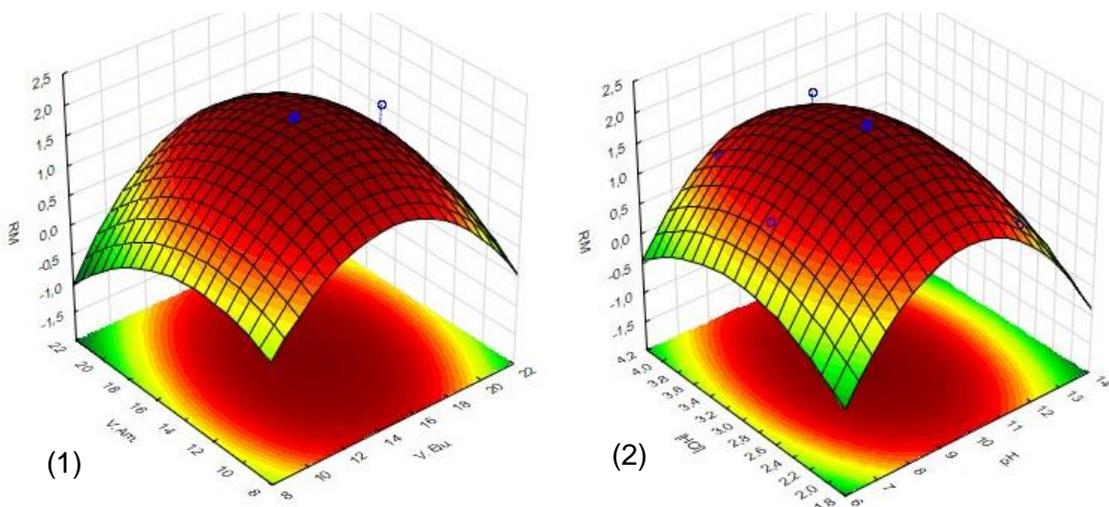
<b>Exp.</b>	<b>Abs Cd</b>	<b>Norma Cd</b>	<b>Abs Pb</b>	<b>Norma Pb</b>	<b>RM</b>
<b>1</b>	0,293	0,988	0,039	0,923	1,911
<b>2</b>	0,270	0,910	0,029	0,677	1,587
<b>3</b>	0,070	0,237	0,008	0,198	0,435
<b>4</b>	0,091	0,308	0,014	0,321	0,628
<b>5</b>	0,102	0,344	0,016	0,385	0,728
<b>6</b>	0,175	0,590	0,008	0,186	0,776
<b>7</b>	0,067	0,227	0,015	0,348	0,575
<b>8</b>	0,121	0,406	0,031	0,730	1,137
<b>9</b>	0,165	0,557	0,034	0,810	1,367
<b>10</b>	0,237	0,798	0,012	0,285	1,083
<b>11</b>	0,109	0,368	0,024	0,571	0,939
<b>12</b>	0,113	0,381	0,037	0,872	1,252
<b>13</b>	0,092	0,311	0,018	0,436	0,747
<b>14</b>	0,121	0,408	0,017	0,395	0,803
<b>15</b>	0,146	0,491	0,022	0,518	1,009
<b>16</b>	0,175	0,589	0,036	0,863	1,453
<b>17</b>	0,133	0,448	0,025	0,586	1,034
<b>18</b>	0,285	0,960	0,018	0,419	1,379
<b>19</b>	0,081	0,272	0,033	0,774	1,047
<b>20</b>	0,169	0,570	0,025	0,587	1,156
<b>21</b>	0,239	0,807	0,019	0,452	1,260
<b>22</b>	0,293	0,987	0,040	0,958	1,945
<b>23</b>	0,297	1,000	0,042	1,000	2,000

A resposta múltipla foi considerada como resposta de estudo e, a partir dos resultados encontrados e processados no programa Statistica 10.0, módulo “Experimental Design – Central Composite”, foram geradas as superfícies de resposta descritas nas **Figura 6, 7 e 8** abaixo.

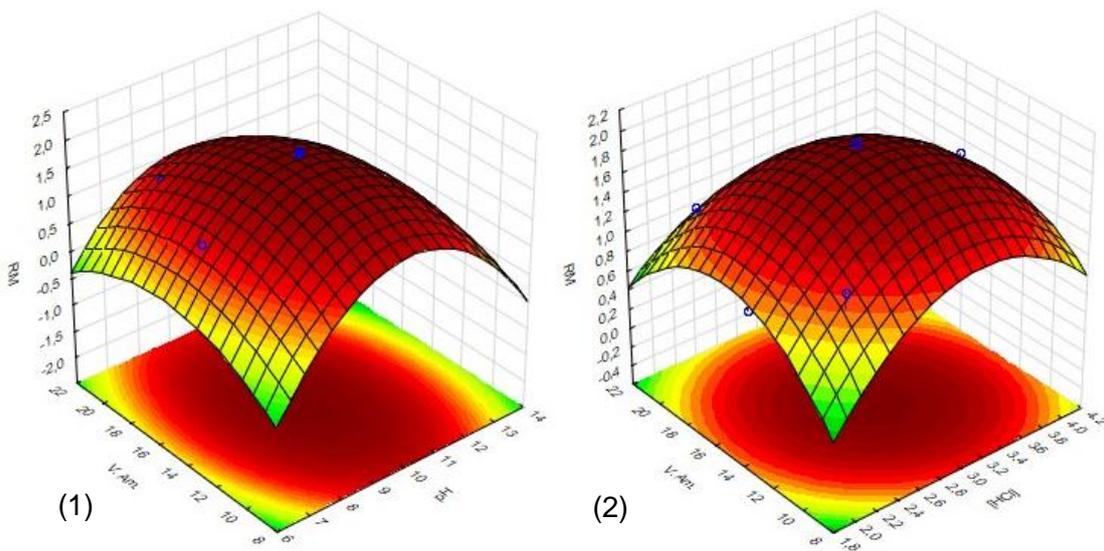
**Figura 6:** Superfícies de resposta, em 1 (RM x pH x V.Elu); em 2 (RM x [HCl] x V. Elu)



**Figura 7:** Superfícies de resposta, em 1 (RM x V. Am x V. Elu); em 2 (RM x [HCl] x pH)



**Figura 8:** Superfícies de resposta em 1 (RM x V. Am x pH); em 2 (RM x V. Am x [HCl])



As superfícies de resposta apresentam semelhanças em seus perfis. A região de máximo para as variáveis estudadas (pH, Vazão do eluente, vazão da amostra e [HCl]), em todos os gráficos, fica em torno da região do ponto central.

A relação entre os fatores estudados na otimização com a resposta múltipla é representada por um modelo matemático descrito na **EQUAÇÃO (1)** abaixo

### **Equação (1)**

$$\begin{aligned}
 \text{RM} = & 1,946 + 0,058(\text{V. Elu}) - 0,788(\text{V. Elu})^2 - 0,154(\text{pH}) - 1,062(\text{pH})^2 - 0,006([\text{HCl}]) \\
 & - 0,552([\text{HCl}]^2) - 0,140(\text{V. Am}) - 0,401(\text{V. Am})^2 - 0,410(\text{V. Elu}) * (\text{pH}) - 0,176(\text{V. Elu}) * ([\text{HCl}]) \\
 & + 0,180(\text{V. Elu}) * (\text{V. Am}) - 0,036(\text{pH}) * ([\text{HCl}]) - 0,150(\text{pH}) * (\text{V. Am}) - \\
 & 0,141([\text{HCl}] * (\text{V. Am}))
 \end{aligned}$$

Os sinais dos coeficientes quadráticos dão uma informação inicial sobre a natureza da superfície de resposta, quando todos esses coeficientes são negativos, como observado na equação acima, a função pode mostrar um ponto de máximo, o que foi observado em nas superfícies de resposta (FERREIRA et al., 2004)

A derivadas parciais em relação as variáveis resultam no sistema de equações abaixo

**Equação (2)**

$$\frac{\partial RM}{\partial (V. Elu)} = 0,058 - 1,576(V. Elu) - 0,410(pH) - 0,176([HCl]) + 0,180(V. Am)$$

**Equação (3)**

$$\frac{\partial RM}{\partial (pH)} = -0,154 - 2,124(pH) - 0,410(V. Elu) - 0,036([HCl]) - 0,150(V. Am)$$

**Equação (4)**

$$\frac{\partial RM}{\partial ([HCl])} = -0,006 - 1,104([HCl]) - 0,176(V. Elu) - 0,036(pH) + 0,141(V. Am)$$

**Equação (5)**

$$\frac{\partial RM}{\partial (V. Am)} = 0,140 - 0,802(V. Am) + 0,180(V. Elu) - 0,150(pH) + 0,141([HCl])$$

O ponto de máxima eficiência da RM é obtido através da resolução do sistema de equações acima, os valores reais foram de 15,79 mL min<sup>-1</sup> para a vazão do eluente; 9,64 para o pH; 2,94 molL<sup>-1</sup> para a concentração do HCl e 14,87 mL min<sup>-1</sup> para a vazão da amostra. A **Tabela 13** mostra que o modelo não obteve falta de ajuste.

**Tabela 13:** Tabela ANOVA matriz Doehlert

Fator	ANOVA (4 fatores, Matriz Doehlert, 1 bloco, 23 experimentos)				
	SS	df	MS	F	p
(1) V. Elu. (L)	0,0146	1	0,0146	0,7990	0,4372
V. Elu (Q)	0,7495	1	0,7495	41,0814	0,0076
(2) pH (L)	0,1531	1	0,1531	8,3941	0,0626
pH(Q)	2,4241	1	2,4241	132,8675	0,0014
(3) [HCl] (L)	0,0002	1	0,0002	0,0130	0,9164
[HCl] (Q)	0,9817	1	0,9817	53,8128	0,0052
(4) V. Am. (L)	0,0807	1	0,0807	4,4244	0,1261
V. Am. (Q)	0,5049	1	0,5049	27,6745	0,0134

<b>1*2</b>	0,1681	1	0,1681	9,2151	0,0560
<b>1*3</b>	0,0280	1	0,0280	1,5382	0,3030
<b>1*4</b>	0,0168	1	0,0168	0,9195	0,4083
<b>2*3</b>	0,0016	1	0,0016	0,0885	0,7854
<b>2*4</b>	0,0230	1	0,0230	1,2633	0,3428
<b>3*4</b>	0,0174	1	0,0174	0,9555	0,4004
<b>Falta de ajuste</b>	0,6815	5	0,1363	7,4717	0,0642
<b>Erro Puro</b>	0,0547	3	0,0182		
<b>Total SS</b>	4,14557	22			

### 5.3 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Para a validação do método, os resultados obtidos pelo método proposto foram comparados com os resultados obtidos através de um espectrômetro de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Os resultados obtidos estão descritos na **Tabela 14**, onde as concentrações estão descritas em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

**Tabela 14:** Comparação entre o método proposto e o ICP-MS

Amostra	Cádmio		Chumbo	
	Método	ICP-MS	Método	ICP-MS
Cerveja 1	< LOQ	0,022	154,7	1,284
Cerveja 2	< LOQ	0,47	86,3	72,21
Vinho 1	4,0	5,6	95,9	90,1
Vinho 2	6,8	6,45	58,0	46,1

Os valores obtidos para cádmio nas amostras de cervejas estão em ambos os métodos abaixo do limite de quantificação ( $3,50 \mu\text{g L}^{-1}$ ), enquanto para o vinho 2 é

observada grande semelhança nos valores obtidos, confirmada pelo teste T que não há diferenças entre elas, o vinho 1 apresenta uma diferença maior entre os valores, então foi aplicado um teste t pareado a um nível de 95% de confiança para a determinação de diferenças estatísticas entre esses valores, pelo resultado obtido em comparação ao t crítico tabelado, foi concluído que há diferenças significativas entre os valores. Validando o método para o Cd(II) para as todas as amostras exceto a amostra de vinho 2.

Enquanto para o chumbo, a aplicação do teste T mostra que para as amostras de vinho não foram encontradas diferenças significativas entre os valores, tornando o método válido para aplicação em amostras de vinho, enquanto para a primeira amostra de cerveja tanto o método proposto quanto o ICP-MS apresentaram valores muito distantes um do outro, que pode ter surgido de erros experimentais durante a manipulação da amostra ou durante a análise instrumental, o método não pôde ser validado para nenhuma amostra de cerveja devido aos resultados apresentarem diferenças estatísticas entre si.

#### 5.4 PRECISÃO

Para a avaliação do grau de dispersão dos resultados obtidos durante a análise das repetições de padrões aquosos, usamos um parâmetro denominado de precisão. Normalmente, a precisão é usualmente representada através do desvio padrão relativo (RSD%), que por sua vez é calculado através da **Equação 6**, onde tem-se a razão do desvio padrão das medidas de uma mesma concentração e a média dessas concentrações, sendo o resultado expresso em porcentagem (%).

**Equação 6.**  $RSD = \frac{s}{x_m} \times 100$

Diante disso, a precisão do sistema de pré-concentração foi avaliada usando uma solução de 0,30 mg L<sup>-1</sup> de cádmio e de 0,70 mg L<sup>-1</sup> para o chumbo por meio de medidas de cinco repetições (n = 5). Os resultados expressos como desvio padrão relativo (RSD%) foram de 2,1% e 1,3%, respectivamente.

## 5.5 LIMITE DE DETECÇÃO (LOD) E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LOQ)

Por definição, o limite de detecção (LOD) é a menor concentração oferece um sinal analítico significativamente diferente do sinal do branco, após análise pelo instrumento (BELTER, SAJNÓG & BARA, 2012). Para o cálculo do LOD, a IUPAC recomenda que, a **Equação 7** seja seguida, devido a esta correlacionar o coeficiente angular da curva analítica (b) e o desvio padrão dos brancos analíticos (s)

$$\text{Equação 7: } LOD = 3x \frac{s}{b}$$

Com os parâmetros otimizados, a determinação de cádmio e chumbo em amostras de cerveja e vinho tiveram limites de detecção  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para o cádmio e  $23,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para o chumbo.

A menor concentração capaz de ser determinada dentro da certeza analítica é denominada de limite de quantificação (LOQ). Para o cálculo do LOQ é utilizada a **Equação 8**, onde os mesmos parâmetros do LOD são levados em consideração

$$\text{Equação 8: } LOQ = 10x \frac{s}{b}$$

Sendo assim, o limite de quantificação do método proposto para cádmio foi de  $3,50 \mu\text{g L}^{-1}$  enquanto para o chumbo foi de  $80,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , utilizando os mesmos 50 mL de amostra.

Com os valores de LOQ é possível determinar a faixa de linearidade para o método, a linearidade é delimitada pelo LOQ até o ponto de perda da linearidade da curva, ou seja, para o cádmio é de  $3,5$  a  $500,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e para o chumbo de  $80,0$  a  $2000,0 \mu\text{g L}^{-1}$ .

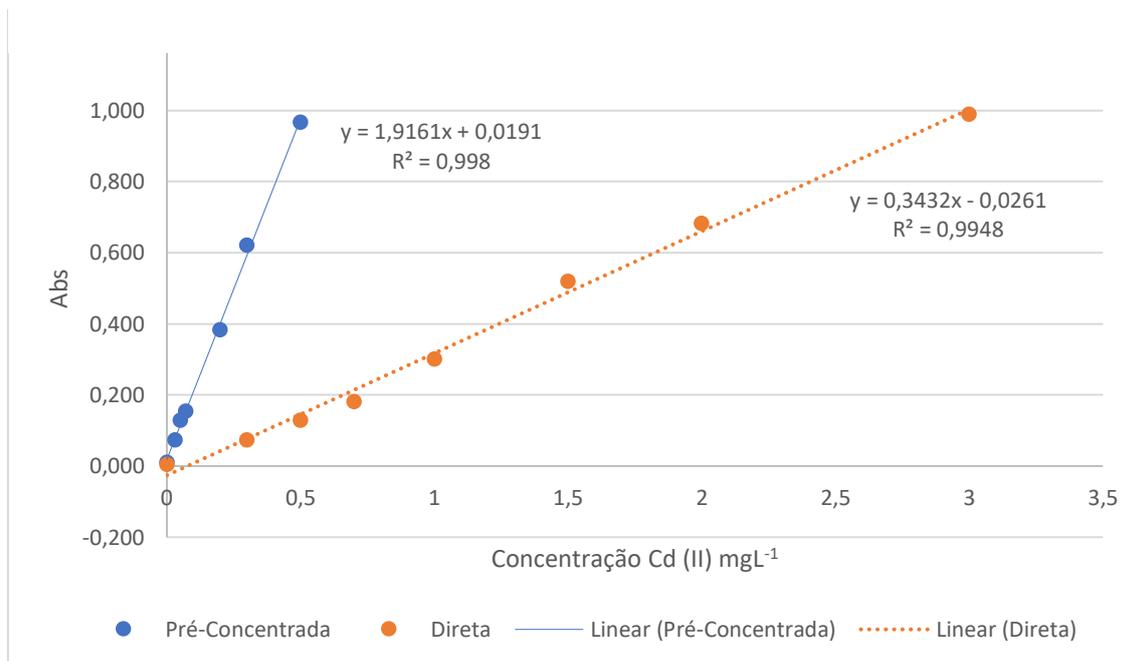
## 5.6 LINEARIDADE

A linearidade do método é definida como a capacidade de correlação linear dos resultados com as concentrações do analito na faixa de estudo (RIBANI et al., 2004). Essa correspondência é expressa em forma de uma função matemática, curva analítica, correlacionando concentração x sinal analítico. Para a análise da linearidade de um método é preciso ter conhecimento do coeficiente de correlação linear (R),

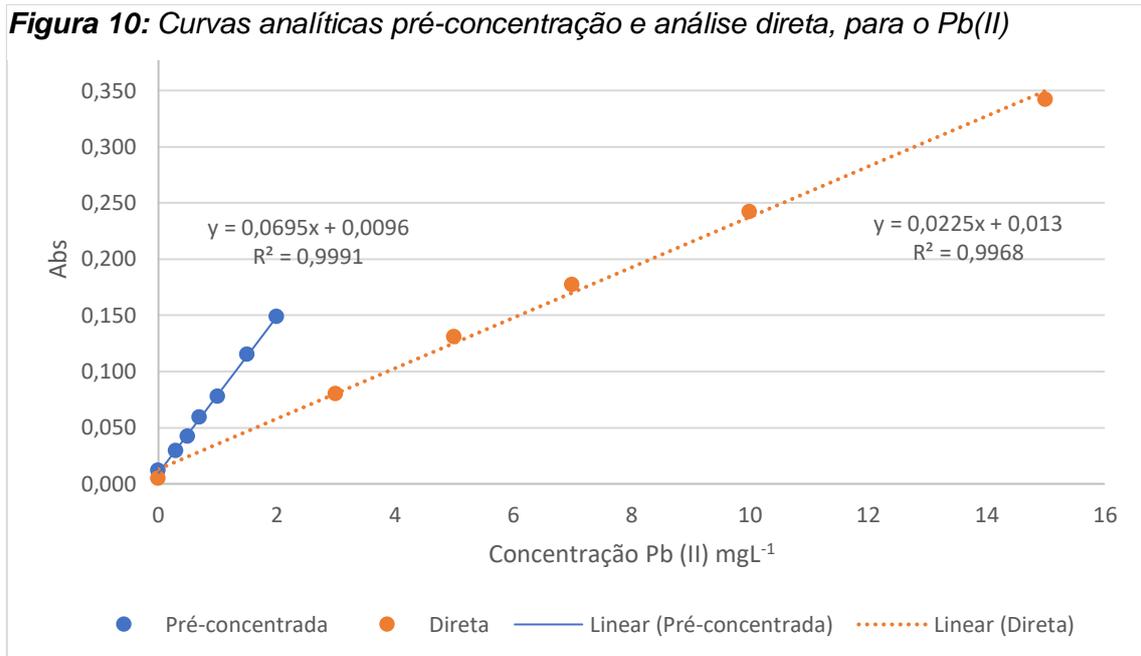
obtido através da curva de calibração, variando de -1 a 1, o coeficiente de correlação indica a o grau de dispersão entre os pontos experimentais, quanto mais próximo de 1, ideal, menor será essa dispersão.

As curvas analíticas foram produzidas utilizando padrões aquosos e apresentaram linearidade até  $0,5 \text{ mgL}^{-1}$  para a curva pré-concentrada e  $3,0 \text{ mgL}^{-1}$  para curva direta em relação ao cádmio enquanto para o chumbo de  $2,0 \text{ mgL}^{-1}$  e  $15,0 \text{ mgL}^{-1}$ , respectivamente. Nas **Figura 9** e **10** podem ser observadas as curvas analíticas correspondentes a etapa de pré-concentração e da análise direta juntamente com seus respectivos coeficientes de correlação (R).

**Figura 9:** Curvas analíticas pré-concentração e análise direta, para o Cd (II)



**Figura 10:** Curvas analíticas pré-concentração e análise direta, para o Pb(II)



## 5.7 FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE)

O fator de enriquecimento (FE) é um parâmetro utilizado para medir o desempenho do sistema de pré-concentração através da razão entre o que é eluído (eluato) e a concentração inicial na amostra, matematicamente pode ser obtido dividindo o coeficiente angular da curva de calibração pré-concentrada pelo coeficiente angular da curva analítica direta, sem pré-concentração (FELIX et al., 2019). Os fatores de enriquecimento para o Cd(II) foi de 5,4 e para o Pb(II) de 3,1.

## 5.8 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA NA DETERMINAÇÃO DE Cd(II) e Pb(II) EM VINHO E CERVEJA

Duas amostras de vinho e duas de cerveja foram adquiridas na cidade de Salvador (Bahia, Brasil), após identificação as amostras foram submetidas a etapa de digestão para que ocorra a decomposição de compostos orgânicos e inorgânicos afim de tornar os analitos disponíveis, o método de digestão escolhido está entre os mais relatados na literatura oferecendo vantagens como o uso de reagentes mais estáveis e custo. É importante destacar que o emprego de blocos digestores, no lugar de placas

de aquecimento é mais interessante por proporcionar um aquecimento mais uniforme da amostra. Os resultados obtidos, expressos em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , e os respectivos intervalos de confiança são apresentados na **Tabela 15**.

**Tabela 15:** *Concentrações de Cd(II) e Pb(II) nas amostras analisadas*

<b>Amostra</b>	<b>Cd(II)</b>	<b>Pb(II)</b>
<b>Vinho 1</b>	4,0 ± 0,2	95,9 ± 3,4
<b>Vinho 2</b>	6,8 ± 0,2	58,0 ± 2,2
<b>Cerveja 1</b>	< LOQ	154,7 ± 1,2
<b>Cerveja 2</b>	< LOQ	86,3 ± 2,2

Segundo a Resolução - RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013, que dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos e regulamenta os níveis máximos de cádmio e chumbo nas bebidas estudadas diz que, para vinhos o valores de cádmio permitidos são de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  e para chumbo  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Para a cerveja os valores são de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  para cádmio e chumbo respectivamente. Sendo assim as amostras analisadas encontram-se abaixo de valor máximo permitido.

## 5.9 RESUMO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS

A **Tabela 16** mostra o resumo dos parâmetros analíticos do método obtidos com a pré-concentração de Cd(II) e Pb(II) usando seus respectivos IIP como sorvente.

**Tabela 16:** *Resumo dos parâmetros analíticos do método*

Parâmetros	Valores	
	Cd(II)	Pb(II)
<b>Linearidade</b>	3,5 a 500,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	80,0 a 2000,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ .
<b>Limite de detecção</b>	1,00 $\mu\text{g L}^{-1}$	23,5 $\mu\text{g L}^{-1}$
<b>Limite de Quantificação</b>	3,50 $\mu\text{g L}^{-1}$	80,0 $\mu\text{g L}^{-1}$
<b>Fator de enriquecimento</b>	5,4	3,1
<b>Precisão</b>	2,1%	1,3%

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método escolhido para a síntese do IIP mostrou-se um processo rápido e simples de ser realizado, apresentou, também, como resultado um material satisfatório para a utilização em sistemas de pré-concentração de cádmio e chumbo em amostras de bebidas alcoólicas dentro das condições propostas pelo trabalho.

É importante ressaltar que a caracterização do material, etapa importante para métodos que propõe novos materiais, que seria realizada no Laboratório de Materiais da Universidade Federal da Bahia, não foi realizado devido ao período de pandemia iniciado em março de 2020 e o fechamento da universidade esta etapa não foi realizada.

Através da análise dos dados obtidos durante a realização do trabalho é possível afirmar que o método analítico proposto mostrou resultados satisfatórios na determinação de Cd(II) para as amostras de vinho e cerveja e Pb(II) para as amostras de vinho, demonstrando ótimos parâmetros analíticos como precisão, exatidão, limites de detecção e de quantificação adequados para as baixas concentrações normalmente encontradas em amostras desse tipo.

A aplicação de técnicas de otimização multivariada, planejamento fatorial completo e matriz Doehlert, mostraram-se uma ótima ferramenta de otimização das variáveis estudadas.

O polímero obtido permitiu a extração e pré-concentração de íons cádmio e chumbo mostrando uma capacidade de adsorção, compatível com as matrizes estudadas.

Os parâmetros analíticos obtidos mostraram-se adequados para o método proposto, a validação assegurou a confiabilidade dos resultados, o que por sua vez é imprescindível na análise de amostras de matrizes alimentares.

## REFERÊNCIAS

- ASHKENANI H., 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.
- ALVAND, M., SHEMIRANI, F. Fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@graphene oxide core-shell nanospheres for ferrofluid-based dispersive solid phase extraction as exemplified for Cd(II) as a model analyte. **Microchim Acta** 183, 1749–1757 (2016).  
<https://doi.org/10.1007/s00604-016-1805-8>
- Alerta Para Riscos Globais Da Poluição Por Químicos. (2019).  
<https://nacoesunidas.org/onu-meio-ambiente-alerta-para-riscos-globais-da-poluicao-por-quimicos/> (accessed July 31, 2020).
- AO, Xianglong; GUAN, Hongzhi. Preparation of Pb(II) ion-imprinted polymers and their application in selective removal from wastewater. **Adsorption Science & Technology**, [S.L.], v. 36, n. 1-2, p. 774-787, 26 jul. 2017. SAGE Publications.  
<http://dx.doi.org/10.1177/0263617417722262>.
- BAGHERI, H., ASGHARINEZHAD, A.A. & EBRAHIMZADEH, H. Determination of Trace Amounts of Cd(II), Cu(II), and Ni(II) in Food Samples Using a Novel Functionalized Magnetic Nanosorbent. **Food Anal. Methods** 9, 876–888 (2016).  
<https://doi.org/10.1007/s12161-015-0264-x>
- BALI B., JAUHARI D., VERMA A., A dual-ion imprinted polymer embedded in sol – gel matrix for the ultra trace simultaneous analysis of cadmium and copper, **Talanta**. 120 (2014) 398–407.
- BAMFORTH C, RUSSELL I, STEWART G. Beer: A Quality Perspective: **Elsevier Science**; 2011.
- BELTER M., SAJNÓG A., BARA D., Over a century of detection and quantification capabilities in analytical chemistry – Historical overview and trends, **Talanta**. 129 (2014) 606–616.
- BEZERRA M.A., SANTELLI R.E., OLIVEIRA E.P., VILLAR L.S., L.A. ESCALEIRA, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, **Talanta**. 76 (2008) 965–977.
- BEZERRA, Marcos Almeida; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; NOVAES, Cleber Galvão; SANTOS, Ana Maria Pinto dos; VALASQUES, Gisseli Souza; CERQUEIRA, Uillian Mozart Ferreira da Mata; ALVES, Juscelia Pereira dos Santos. Simultaneous optimization of multiple responses and its application in Analytical Chemistry – A review. **Talanta**, [S.L.], v. 194, p. 941-959, mar. 2019. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2018.10.088>.
- BRANGER C. , MEOUCHE W., MARGAILLAN A., Recent advances on ion-imprinted polymers, **React. Funct. Polym.** 73 (2013) 859–875.

CABALLERO, I., BLANCO, C A., PORRAS, M. Iso- $\alpha$ -acids, bitterness and loss of beer quality during storage. **Trends In Food Science & Technology**, [S.L.], v. 26, n. 1, p. 21-30, jul. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2012.01.001>.

CALDAS S.S. , F.F.G. e E.G. PRIMEL, Prestes O.D., 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.

CAMEL V., Solid phase extraction of trace elements, **Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.** 58 (2003) 1177–1233.

CANEVAROLO JR, V. S., *Ciência dos polímeros - Um texto básico para a tecnologia dos engenheiros*, 2o Edição, **ArtLiber**, São Carlos, 2006.

CAPITÁN-VALLVEY L.F., LÓPEZ-RUIZ, N., MARTÍNEZ-OLMOS, A., ERENAS, M.M., PALMA, A.J., Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review, **Anal. Chim. Acta**. 899 (2015) 23–56.

COOPER, D. J.; HUSBAND, F. A.; MILLS, E. N. C.; WILDE, P. J.. Role of Beer Lipid-Binding Proteins in Preventing Lipid Destabilization of Foam. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 50, n. 26, p. 7645-7650, dez. 2002. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf0203996>.

CRUZ JUNIOR, R. A.; CHAGAS, A. V.B.; FELIX, C. S.A.; SOUZA, R. C.; SILVA, L. A.; LEMOS, V. A.; FERREIRA, S. L.C.. A closed inline system for sample digestion using 70% hydrogen peroxide and UV radiation. Determination of lead in wine employing ETAAS. **Talanta**, [S.L.], v. 191, p. 479-484, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2018.08.085>.

DAŞBAŞĐ, T.; SAÇMACĐ, Ş.; ÇANKAYA, N.; SOYKAN, C,. Synthesis, characterization and application of a new chelating resin for solid phase extraction, preconcentration and determination of trace metals in some dairy samples by flame atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 211, p. 68-73, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.037>.

EBRAHIMZADEH, Homeira; BEHBAHANI, Mohammad. A novel lead imprinted polymer as the selective solid phase for extraction and trace detection of lead ions by flame atomic absorption spectrophotometry: synthesis, characterization and analytical application. **Arabian Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 10, p. 2499-2508, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.017>.

FELIX C.S.A., BARRETO, J.A., NOVAES, C.G., LEMOS, V.A., ANDRADE, H.M.C., 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.

FELIX, C. S.A.; SILVA, D. L.F. da; CHAGAS, A. V.B.; MELO, M. B. de; CRUZ JUNIOR, R. A.; DAVID, J. M.; FERREIRA, S. L.C.. A green on-line digestion system using 70% hydrogen peroxide and UV radiation for the determination of chromium in

beer employing ETAAS. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 146, p. 1204-1208, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.029>.

FELIX, C.S.A., SILVA, D.G., ANDRADE, H.M.C., RIATTO, V.B., VICTOR, M.M., FERREIRA, S.L.C., 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.

FERREIRA, I M. P. L. V. O.; JORGE, K.; NOGUEIRA, L. C.; SILVA, F.; TRUGO, L. C.. Effects of the Combination of Hydrophobic Polypeptides, Iso- $\alpha$  Acids, and Maltoligosaccharides on Beer Foam Stability. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 53, n. 12, p. 4976-4981, jun. 2005. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf047796w>

FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, H. S.; DAVID, J. M.; BRANDÃO, G. C.; DA SILVA, E. G.; PORTUGAL, L. A.; DOS REIS, P. S.; SOUZA, A.S.; DOS SANTOS W. N. Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, n. 2, p. 179–86, 2007.

FERREIRA, S. L. C.; JESUS, R. M. DE; MATOS, G. D.; ANDRADE, J. B. DE; BRUNS, R. E. Multivariate Optimization and Validation of an Analytical Method for the Determination of Cadmium in Wines Employing ET AAS. , v. 20, n. 4, p. 788–794, 2009.

FERREIRA, S. L.C; SANTOS, W. N.L dos; QUINTELLA, C. M; B NETO, B.; BOSQUE-SENDRA, J. M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry.:review. **Talanta**, [S.L.], v. 63, n. 4, p. 1061-1067, jul. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2004.01.015>.

FERREIRA S.L.C., KORN, M. das G.A., FERREIRA, H.S., SILVA, E.G.P. da, ARAÚJO, R.G.O., SOUZA, A.S., MACEDO, S.M., LIMA, D. de C., JESUS, R.M. de, AMORIM, F.A.C., BOSQUE-SENDRA, J.M., Application of multivariate techniques in optimization of spectroanalytical methods, *Appl. Spectrosc. Rev.* 42 (2007) 475–491.

FRANCHI, N.; BALLARIN, L. Influence of cadmium on the morphology and functionality of haemocytes in the compound ascidian *Botryllus schlosseri*. *Comparative Biochemistry And Physiology. Toxicology & Pharmacology*: **CBP**, v. 158, n. 1, p. 29–35, 2013.

FU J., WANG X., LI J., DING Y., CHEN L., RSC Advances Synthesis of multi-ion imprinted polymers based on dithizone chelation for simultaneous removal of, **RSC Adv.** 6 (2016) 44087–44095.

HAUPT K., Peer Reviewed: Molecularly Imprinted Polymers: The Next Generation, **Anal. Chem.** 75 (2003) 376 A-383 A.

HUANG, R. et al. Fabrication of an efficient surface ion-imprinted polymer based on sandwich-like graphene oxide composite materials for fast and selective removal of lead ions. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 566, p.218-228, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.01.011>.

IARC (2012), Cadmium and cadmium compounds *Monogr Eval Carcinog Risks Hum*, 121-145

KANG, J-Y; HA, W.; ZHANG, H-X.; SHI, Y-P. 4'-Aminobenzo-18-crown-6 functionalized magnetic nanoparticles as a solid-phase extraction adsorbent for the determination of Pb<sup>2+</sup>. **Analytical Methods**, [S.L.], v. 11, n. 13, p. 1735-1742, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8ay02760a>.

KAZANTZI, V.; KABIR, A.; FURTON, K. G.; ANTHEMIDIS, A. Fabric fiber sorbent extraction for on-line toxic metal determination by atomic absorption spectrometry: determination of lead and cadmium in energy and soft drinks. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 137, p. 285-291, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2017.11.006>.

VIDAL, L., RIEKKOLA, M.L., CANALS, A., Ionic liquid-modified materials for solid-phase extraction and separation: A review, **Anal. Chim. Acta**. 715 (2012) 19–41.

LI, Y., SONG, N. & WANG, K. Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite and its application as an adsorbent for Cd removal from aqueous solution. **Korean J. Chem. Eng.** 36, 678–687 (2019). <http://doi.org/10.1007/s11814-019-0240-z>

LILLA C, Introdução ao mundo dos vinhos, **Editores Martins Fontes**, 2016.

LIMA, D. C.; MATOS, G. D.; BARBOSA, J. T. P.; GRASSI, M. T.; KORN, M. G. A.; DE ANDRADE, J. B.; FERREIRA, S. L. C.. A separation system for lead fractionation in river water using electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, p. 156-160, 2012.

LINS, S. S.; VIRGENS, C. F.; SANTOS, W. N. L. dos; ESTEVAM, I. H. S.; BRANDÃO, G. C.; FELIX, C. S. A.; FERREIRA, S. L. C.. On-line solid phase extraction system using an ion imprinted polymer based on dithizone chelating for selective preconcentration and determination of mercury(II) in natural waters by CV AFS. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 150, p. 104075, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2019.104075>.

MANO E.B., MENDES, L.C., Introdução a polímeros, 2o Edição, **Edgard Blucher LTDA**, Rio de Janeiro, 2004.

MARTIN-ESTEBAN A. , Molecularly Imprinted Polymers: New Molecular Recognition Materials for Selective Solid-Phase Extraction of Organic Compounds, *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 795–802.

MENA, C.; CABRERA, C.; LORENZO, M.L. Cadmium levels in wine, beer and other alcoholic beverages: Possible sources of contamination. *Science of the total environment*, v. 181 n. 3 p. 201-208 2013"

METILDA, P., GLADIS, J. M., RAO, T. P., 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.

MOLLO, A.; SIXTO, A.; FALCHI, L.; MEDINA, M.; KNOCHEN, M.. Zinc determination in Tannat wine by direct injection onto graphite tube: electrothermal aas as an alternative to flame aas. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 135, p. 239-244, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2017.09.008>.

MOREIRA, F.; MOREIRA, J. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Rev Panam Salud Publica**, v. 15, n. 2, p. 119–129, 2004. "

MUHAMMAD B. , SAEED, M., AHMAD, R., Adsorption modeling and thermodynamic characteristics of uranium ( VI ) ions onto 1- ( 2-pyridylazo ) -2-naphthol ( PAN ) supported polyurethane foam, **Radiochim.** 93 (2005) 333–339.

NAMIESNIK J., Trends in Environmental Analytics and Monitoring, **Crit. Rev. Anal. Chem.** 30 (2010) 221–269. 3.

NOVAES C.G., SANTOS, J.S., FERREIRA, S.L.C., LEMOS, V.A., 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.

OKAMURA, T.; OGATA, T.; MINAMOTO, N.; TAKENO, T.; NODA, H.; FUKUDA, S.; OHSUGI, M.. Characteristics of Wine Produced by Mushroom Fermentation. **Bioscience, Biotechnology, And Biochemistry**, [S.L.], v. 65, n. 7, p. 1596-1600, jan. 2001. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1271/bbb.65.1596>.

OLIVEIRA, A. P. de; VILLA, R. D.; GOVEIA, D.; LOBO, F. A.; ROSA, A. H. Direct Determination of Cu , Cd , Ni and Pb in Aquatic Humic Substances by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. , p. 220–224, 2011.

OLIVEIRA R.V., 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, **Dissertação (Dissertação em Química)** - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), 2012.

PIGNATELLI, P.; PULCINELLI, F. M.; CELESTINI, A.; LENTI, L.; GHISELLI, A.; GAZZANIGA, P. P.; VIOLI, F. The flavonoids quercetin and catechin synergistically inhibit platelet function by antagonizing the intracellular production of hydrogen peroxide. **The American Journal Of Clinical Nutrition**, [S.L.], v. 72, n. 5, p. 1150-1155, 1 nov. 2000. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1093/ajcn/72.5.1150>.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, Campinas - Sp, v. 24, n. 1, p. 68-76, fev. 2001. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422001000100013>.

RAO, T. P., DANIEL, S., GLADIS, J. M., 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.

- RAO T.P. , KALA, R., DANIEL, S., Metal ion-imprinted polymers--novel materials for selective recognition of inorganics., **Anal. Chim. Acta.** 578 (2006) 105–16.
- REDAN, B. W.; JABLONSKI, J. E.; HALVERSON, C.; JAGANATHAN, J.; MABUD, Md. A.; JACKSON, L. S.. Factors Affecting Transfer of the Heavy Metals Arsenic, Lead, and Cadmium from Diatomaceous-Earth Filter Aids to Alcoholic Beverages during Laboratory-Scale Filtration. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, [S.L.], v. 67, n. 9, p. 2670-2678, 20 fev. 2019. **American Chemical Society** (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jafc.8b06062>.
- RIBANI M., BOTTOLI C. B. G., COLLINS C.H., JARDIM I.C.S. F., L.F. Costa Melo, Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos, **Quim. Nova.** 27 (2004) 771–780.
- RIZZON, L. A.; MIELE, A. Características analíticas de vinhos Merlot da Serra Gaúcha. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 39. n. 6, p. 1913-1916, 2009. Nota científica.
- RODRIGO, S.; YOUNG, S. D.; TALAVERANO, M. I.; BROADLEY, M. R.. The influence of style and origin on mineral composition of beers retailing in the UK. **European Food Research And Technology**, [S.L.], v. 243, n. 6, p. 931-939, 27 out. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00217-016-2805-y>.
- SELLERGREN B. , LANZA, F., Chapter 15 Molecularly imprinted polymers in solid phase extractions, *Mol. Imprinted Polym. Man-Made Mimics Antibodies Their Apl.* **Anal. Chem.** Volume 23 (2000) 355–375.
- SHAMSIPUR, Mojtaba; SAMANDARI, Leila; BESHARATI-SEIDANI, Abbas; PASHABADI, Afshin. Synthesis, characterization and using a new terpyridine moiety-based ion-imprinted polymer nanoparticle: sub-nanomolar detection of pb(ii) in biological and water samples. **Chemical Papers**, [S.L.], v. 72, n. 11, p. 2707-2717, 1 jun. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11696-018-0523-6>
- SHAMSIPUR M., BESHARATI-SEIDANI, A., 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.
- SINGH, D. K.; MISHRA, S.. Synthesis, characterization and removal of Cd(II) using Cd(II)-ion imprinted polymer. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 164, n. 2-3, p.1547-1551, 30 maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.112>.
- SMALL H., STEVENS, T.S., BAUMAN, W.C., Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection, **Anal. Chem.** 47 (1975) 1801–1809.
- SOYLAK, M.; ERBAS, Z. Vortex-assisted magnetic solid phase extraction of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) on the Nitroso–R salt impregnated magnetic Amborsorb 563 for their separation, preconcentration and determination by FAAS. **International Journal Of Environmental Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 98, n. 9, p. 799-810, 15 jul. 2018. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/03067319.2018.1504933>.

SPIVAK, D.A.; Optimization, evaluation, and characterization of molecularly imprinted polymers, **Adv. Drug Deliv. Rev.** 57 (2005) 1779–1794.

TARLEY, L.T.; SOTOMAYOR, C. R. T.; KUBOTA, M. D. P. T.; 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.

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

TEÓFILO R.F., FERREIRA, M.M.C., Quimiometria II - Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, **Quim. Nova.** 29 (2006) 338–350.

TOKALĐOđLU, Ő. Determination of trace elements in commonly consumed medicinal herbs by ICP-MS and multivariate analysis. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 134, n. 4, p. 2504-2508, out. 2012. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.093>.

TOWLE, K.M., GARNICK, L.C. & MONNOT, A.D. A human health risk assessment of lead (Pb) ingestion among adult wine consumers. **Food Contamination** 4, 7 (2017).  
<https://doi.org/10.1186/s40550-017-0052-z>

TSOI Y. , HO, Y., LEUNG, K.S., Selective recognition of arsenic by tailoring ion-imprinted polymer for ICP-MS quantification, **Talanta**. 89 (2012) 162–168.

TSUCHIDA E., NISHIDE H. (1977) Polymer-metal complexes and their catalytic activity. In: Molecular Properties. **Advances in Polymer Science**, vol 24. Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/3-540-08124-0\\_1](https://doi.org/10.1007/3-540-08124-0_1)

TUZEN, M.; SAHINER, S.; HAZER, Baki. 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 Chemistry**, [S.L.], v. 210, p. 115-120, nov. 2016. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.079>.

VIEJO, Claudia Gonzalez; FUENTES, Sigfredo; LI, Guangjun; COLLMANN, Richard; CONDÉ, Bruna; TORRICO, Damir. Development of a robotic pourer constructed with ubiquitous materials, open hardware and sensors to assess beer foam quality using computer vision and pattern recognition algorithms: robobeer. **Food Research International**, [S.L.], v. 89, p. 504-513, nov. 2016. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2016.08.045>.

VIEJO, C. G.; FUENTES, S.; TORRICO, D.; HOWELL, K.; DUNSHEA, F. R. Assessment of beer quality based on foamability and chemical composition using computer vision algorithms, near infrared spectroscopy and machine learning algorithms. **Journal Of The Science Of Food And Agriculture**, [S.L.], v. 98, n. 2, p. 618-627, 8 ago. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.8506>.

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

WAALKES, M. P. Cadmium carcinogenesis in review. **Journal of inorganic biochemistry**, v. 79, n. 1-4, p. 241–4, 2000

WANG, Hongpeng; LIN, Yuecheng; LI, Yin; DOLGORMAA, Anudari; FANG, Hui; GUO, Lin; HUANG, Jun; YANG, Junxing. A Novel Magnetic Cd(II) Ion-Imprinted Polymer as a Selective Sorbent for the Removal of Cadmium Ions from Aqueous Solution. **Journal Of Inorganic And Organometallic Polymers And Materials**, [S.L.], v. 29, n. 6, p. 1874-1885, 9 abr. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10904-019-01148-6>.