

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

GIZELE APARECIDA DE ALMEIDA

**UTILIZAÇÃO DE FIBRA DE POLIÉSTER COMO MATERIAL ADSORVENTE PARA
DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS.**

Alfenas/MG

2022

GIZELE APARECIDA DE ALMEIDA

**UTILIZAÇÃO DE FIBRA DE POLIÉSTER COMO MATERIAL ADSORVENTE PARA
DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM AMOSTRAS ÁGUAS.**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Química pelo Programa de Pós-Graduação em Química pela Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Orival Luccas

Coorientadora: Prof^ª. Dra. Giovana de Fátima Lima
Martins

Alfenas/MG

2022

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Central

Almeida , Gizele Aparecida .

Utilização da fibra de poliéster como material adsorvente para
determinação de cádmio em amostras de águas / Gizele Aparecida Almeida
. - Alfenas, MG, 2022.

58 f. : il. -

Orientador(a): Pedro Orival Luccas .

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas,
Alfenas, MG, 2022.

Bibliografia.

1. Fibra de Poliéster . 2. Cádmio . 3. Sistema FIA-FAAS . I. Luccas ,
Pedro Orival , orient. II. Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

GIZELE APARECIDA DE ALMEIDA

UTILIZAÇÃO DE FIBRA DE POLIÉSTER COMO MATERIAL ADSORVENTE PARA DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS.

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em: 22 de fevereiro de 2022

Prof. Dr. Pedro Orival Luccas
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Eduardo Costa de Figueiredo
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Araceli Veronica Flores Nardy Ribeiro
Instituição: Instituto Federal do Espírito Santo

Documento assinado eletronicamente por **Pedro Orival Luccas, Professor do Magistério Superior**, em 22/02/2022, às 11:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por **Araceli Verónica Flores Nardy Ribeiro, Usuário Externo**, em 22/02/2022, às 11:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Costa de Figueiredo, Professor do Magistério Superior**, em 22/02/2022, às 11:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0681602** e o código CRC **AF4EC3EC**.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de começar os agradecimentos primeiramente á Deus por ter me dado forças e auxílio para chegar até aqui, ao meu melhor amigo Jesus por ter me escutado todas as noites em oração e por sempre me consolar nos dias difíceis e por ser minha força e alegria todos os dias.

Queria agradecer imensamente a minha mãe por ser a minha fortaleza e fonte de inspiração, aos meus irmãos Felipe e Juninho por ser meus amigos e companheiros de uma vida, ao meu padrasto Noé por ter sido tão bondoso e acolhedor na minha vida. Queria agradecer a Deus pela oportunidade de ser titia e por ter me enviado dois anjos que é Manuely e a Melissa. Ao meu namorado Alexandre agradeço por ser tão companheiro e compreensível e me ajudar em todos esses anos juntos.

Aos meus amigos que eu tenho muita sorte em tê-los, a Larissa por ser irmã que a vida me presenteou, Nathalia pelo companheirismo de todo dia tanto no laboratório quanto em casa, a Mariana, Júlia, Thais pelos cafés, risadas, conselhos e a amizade que foi a parte mais importante e mais marcante da minha trajetória de Alfenas. A Katiane por sempre cuidar e estar sempre comigo.

Queria agradecer ao meu orientador prof. Dr Pedro Orival Luccas obrigada pela confiança no meu trabalho, pelo respeito, por me ensinar, pela compreensão e pelos sábios conselhos, obrigado por ser nosso amigo. A prof. Dr. Giovana de Fátima Lima por ser sempre compreensiva com a gente e não medir esforços para nos ajudar.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Gostaria de finalizar esse agradecimento com uma passagem bíblica que eu carrego todo dia comigo que é em Josué 1:9 “*Não fui eu que ordenei a você? **Seja forte e corajoso!** Não se apavore nem desanime, pois, o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar*”.

RESUMO

Os metais tóxicos, provenientes muitas vezes de poluição devido à descartes inadequados, reduzem a biodiversidade no ecossistema e podem atingir a cadeia alimentar ocasionando prejuízos à saúde humana, por exemplo, à exposição á cádmio está ligada a câncer nos rins, pulmões e no sistema reprodutor. Portanto é fundamental o monitoramento dos teores desses metais em diferentes amostras, por exemplo água. As técnicas analíticas convencionais, como a Espectrometrias de Absorção Atômica com Atomização em Chama, nem sempre possuem detectabilidade adequada para a determinação de metais tóxicos, assim, técnicas coadjuvantes como extração em fase sólida (SPE) são de grande valia para aprimorar o desempenho das técnicas analíticas. Nesse contexto, a investigação de novos materiais para SPE, tem sido crescente. No presente trabalho avaliou-se a lã de pet como adsorvente em SPE, essa é constituída 100 % de poliéster e sua principal utilização é como isolamento termoacústico na engenharia civil. O PET (Polietileno tereftalato) é um polímero termoplástico proveniente da reação química entre o ácido tereftálico e o etilenoglicol, esses polímeros são utilizados principalmente na forma de fibras de poliéster (lã de pet). No presente trabalho, foi proposto um sistema de análise em fluxo (FIA) para a pré-concentração e determinação de cádmio, em amostras de água, por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FIA-FAAS), utilizando a lã de pet como material adsorvente. O procedimento baseia-se na sorção de íons cádmio em mini coluna (diâmetro = 0,5 cm, comprimento = 5,0cm) recheadas com lã de PET. A caracterização do adsorvente, foi realizada através de Espectroscopia de Infravermelho com o qual foi possível deduzir os principais grupos funcionais (carbonila e hidroxila) que constituem os possíveis sítios adsortivos responsáveis pela interação dos íons de Cádmio. Com a Termogravimetria concluiu-se que o material tem uma boa estabilidade térmica decompondo-se á 420°C. O sistema FIA-FAAS-SPE foi otimizado com ferramentas quimiométricas (planejamento fatorial e matriz de Doehlert) e as condições obtidas foram pH da amostra 7.4, vazão de 4,4 mL min⁻¹, o eluente utilizado para dessorção foi HNO₃ na concentração de 0,1 mol L⁻¹. Obteve-se uma faixa de resposta linear entre 1 e 20 µg L⁻¹ (r = 0.99551), fator de pré-concentração de 81, LD 0,1µg L⁻¹ e LQ 0,25 µg L⁻¹. O método proposto possui uma boa precisão com desvio padrão relativo (RDS) < 5%, a exatidão foi avaliada através de testes de adição e recuperação os quais variaram entre 96 % e 115 %. Por fim a metodologia foi aplicada na determinação de 6 amostras de água de diferentes procedências, trata-se de uma alternativa de baixo custo, rápida e com precisão e exatidão adequadas para o monitoramento dos teores de cádmio.

Palavra-chave: Cádmio; Lã de Pet (fibras de poliéster); sistema FIA-FAAS.

ABSTRACT

Toxic metals, often from pollution due to improper disposal, reduce biodiversity in the ecosystem and can reach the food chain causing harm to human health, for example, exposure to cadmium is linked to cancer in the kidneys, lungs and reproductive system. Therefore, it is essential to monitor the levels of these metals in different samples, for example water. Conventional analytical techniques, such as Atomic Absorption Spectrometry with Flame Atomization, do not always have adequate detectability for the determination of toxic metals, thus, supporting techniques such as solid phase extraction (SPE) are of great value to improve the performance of the techniques. In this context, the investigation of new materials for SPE has been growing. In the present work, pet wool was evaluated as an adsorbent in SPE, which is made up of 100% polyester and its main use is as thermoacoustic insulation in civil engineering. PET (Polyethylene terephthalate) is a thermoplastic polymer resulting from the chemical reaction between terephthalic acid and ethylene glycol, these polymers are mainly used in the form of polyester fibers (pet wool). In the present work, a flow analysis system (FIA) was proposed for the pre-concentration and determination of cadmium, in water samples, by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FIA-FAAS), using pet wool as material. adsorbent. The procedure is based on the sorption of cadmium ions in a mini column (diameter = 0.5 cm, length = 5.0 cm) filled with PET wool. The characterization of the adsorbent was performed through Infrared Spectroscopy with which it was possible to deduce the main functional groups (carbonyl and hydroxyl) that constitute the possible adsorptive sites responsible for the interaction of Cadmium ions. With Thermogravimetry it was concluded that the material has a good thermal stability decomposing at 420 °C. The FIA-FAAS-SPE system was optimized with chemometric tools (factorial design and Doehlert matrix) and the conditions obtained were sample pH 7.37, flow rate of 4.4 mL min⁻¹, the eluent used for desorption was HNO₃ at the concentration of 0.1 mol L⁻¹. A linear response range was obtained between 1 and 20 µg L⁻¹ ($r = 0.99551$), pre-concentration factor of 81, LD 0.1 µg L⁻¹ and LQ 0.25 µg L⁻¹. The proposed method has a good precision with relative standard deviation (RDS) < 5%, the accuracy was checked through addition and recovery tests which varied between 96% and 115%. Finally, the methodology was applied in the determination of 6 water samples from different sources, it is a low-cost alternative, fast and with adequate precision and accuracy for monitoring cadmium levels.

Keywords: Cadmium; Pet Wool (polyester fibers); FIA-FAAS system.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Reação de esterificação e estrutura molecular do poli (tereftalato de etileno.....	15
Figura 2- Reciclagem da PET no Brasil	16
Figura 3- Lã de Pet e a mini coluna de lã de pet respectivamente	26
Figura 4- Representação esquemática das etapas de um procedimento com introdução da amostra.....	27
Figura 5- Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier- FTIR	34
Figura 6- Curva de TG e DTG da Lã de Pet (Fibras de Poliéster).....	35
Figura 7- Estudo da Cinética com o efeito do tempo na adsorção dos ions Cd^{2+} na Lã de Pet.....	36
Figura 8- Estudo do efeito de adsorção de íons Cd^{2+} na Lã de PET.....	37
Figura 9- Gráfico de Pareto dos efeitos Padronizados	39
Figura 10- Superfície de resposta obtidas através da Matriz de Doehlert para Vazão de pré-concentração (VP) e pH.....	41
Figura 11 -Estudo do volume da amostra.....	43
Figura 12- Curva Avaliação dos possíveis interferentes para a adsorção na mini coluna lã de pet como adsorvente	44
Figura 13- Curva de Calibração leitura realizada direto na chama no FAAS.....	45
Figura 14- Curva de Calibração com pré- concentração Cádmio utilizando lã de PET como adsorvente em água.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Planejamento fatorial 2^3	28
Tabela 2- Matriz de Doehlert para 2 fatores empregada na otimização do sistema de pré-concentração on-line de Cd^{2+} em lã de pet.....	29
Tabela 3- Fator de erro dos modelos de cinética.....	36
Tabela 4- Fator de erro dos modelos de cinética	38
Tabela 5- Matriz de Doehlert utilizada na otimização no sistema de pré-concentração de Cd^{+2}	40
Tabela 6- Dados da ANOVA	42
Tabela 7- Figuras de Mérito do sistema de pré-concentração pelo método proposto para determinação de Cádmio.....	46
Tabela 8- Adição e Recuperação em amostras de água de torneira, mineral e mina, com a etapa de pré-concentração no sistema online para determinação de Cd^{2+}	47
Tabela 9- Comparação de diferentes métodos de pré-concentração em fase sólida para determinação de Cádmio.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS

PET	- Politereflatdo de Poliéster
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
IUPAC	- União de Química Pura e Aplicada
ANOVA	- Análise de Variância
RSD	- Desvio Padrão Relativo
OMS	- Organização Mundial da Saúde
ABIPET	- Associação Brasileira da Indústria do PET
FIA	- Análise em fluxo
CT	- Concentração do Eluente
VP	- Vazão de Pré-Concentração
VE	-Vazão de Eluição
W	- Descarte
C	- Coluna
E	- Eluente
S	- Amostra
LD	- Limite de Detecção
LQ	- Limite de Quantificação
ANVISA	- Agência Nacional de Vigilância Sanitária
TG	- Termogravimetria
IV	- Espectroscopia de Infravermelho
FAAS	- Flame Atomic Absorption Spectrometry

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 CÁDMIO.....	15
2.2 MATRIZ DE ADSORÇÃO – LÃ DE PET.....	17
2.3 ANÁLISE EM FLUXO (FIA).....	19
2.4 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	21
2.5 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA.....	22
3 OBJETIVOS.....	25
3.1 OBJETIVO GERAL.....	25
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
4 METODOLOGIA.....	26
4.1 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS.....	26
4.2 CARACTERIZAÇÃO.....	27
4.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de fourier (FTIR)27	
4.2.2 Análise térmica.....	27
4.3 MATERIAL ADSORVENTE LÃ DE PET.....	27
4.4 PREPARO DAS SOLUÇÕES.....	28
4.5 SISTEMA FIA.....	28
4.6 ESTUDO DAS VARIÁVEIS QUÍMICAS E DE FLUXO DO SISTEMA DE PRÉ- CONCENTRAÇÃO.....	29
4.6.1 Planejamento fatorial de dois níveis.....	29
4.6.2 Matriz de doehlert para dois fatores.....	31
4.6.3 Estudo do volume de amostra.....	31
4.6.4 Cinética de adsorção.....	32
4.6.5 Isoterma de adsorção.....	32
4.7 MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO.....	33
4.7.1 Curva analítica sem pré-concentração.....	33
4.7.2 Curva com pré-concentração.....	33
4.8 FIGURAS DE MÉRITO.....	33
4.8.1 Limites de detecção (ld) e quantificação (lq).....	33

4.8.2 Precisão.....	34
4.8.3 Sensibilidade de calibração.....	34
4.9 SELETIVIDADE.....	34
4.10 COLETA E PREPARO DE AMOSTRAS.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
5.1 CARACTERIZAÇÃO.....	36
5.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de fourier (ftir).	36
5.1.2 Análise térmica.....	37
5.1.4 Isoterma de adsorção.....	39
5.2 PROCEDIMENTO DE OTIMIZAÇÃO.....	40
5.2.2 Otimização utilizando planejamento Doehlert para dois fatores.....	41
5.2.3 Estudo do volume da amostra.....	44
5.3 AVALIAÇÃO DOS POSSÍVEIS INTERFERENTES.....	45
5.4 CURVA ANALÍTICA.....	46
6 CONCLUSÃO.....	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52

1 INTRODUÇÃO

Existe uma grande variedade de materiais lançados no meio ambiente em forma de lixo industrial que ocasiona a contaminação do ar, do solo e da água, dentre esses, acredita-se que metais tóxicos têm contribuído de uma forma significativa para poluição ambiental ¹, esses são encontrados principalmente em águas residuais da fabricação de produtos químicos, tintas, revestimentos, também em mineração, metalurgia e outros tipos de indústrias ². Dentre os principais elementos descartados nas águas de rios encontra-se os íons Ni (II), Pb (II), Cr (III), Cd (II), Cu (II), Zn(II) e Fe(II). Grande parte desses metais são prejudiciais a uma variedade de espécies vivas, incluindo os seres humanos. Mesmo em baixas concentrações, alguns metais podem causar sérias doenças ³.

Estima-se que quase 40% da população brasileira utiliza a água proveniente de fontes subterrâneas para diversas finalidades no cotidiano, além do consumo humano. Por isso é fundamental realizar um monitoramento da qualidade da água para que se mantenham os níveis de potabilidade dentro da faixa de segurança aceitável pela legislação ⁴. Dentre os elementos supracitados, o cádmio é um dos mais comuns e prejudiciais que podem ser encontrados em áreas contaminadas, sua toxicidade e acúmulo podem ter sérios efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente ⁵. Quando se fala em poluição de metais tóxicos no meio ambiente, essa contaminação vem principalmente da fundição e descarte industrial de resíduos ⁶. Estudos mostram que os parâmetros da qualidade da água, como salinidade, pH, dureza e alcalinidade podem alterar a toxicidade dos poluentes e metais divalentes como cádmio ⁷. Considerando a baixa concentração dos metais nas águas é comum o emprego de técnicas que visam melhorar a quantificação desses elementos.

O uso de técnicas de pré-concentração tem sido muito utilizada para essas determinações e, dentre essas, destaca-se extração em fase sólida (SPE) devido às vantagens como a obtenção de altos fatores de pré-concentração e baixo custo. Além disso, o processo geralmente evita o uso de solventes orgânicos, que normalmente envolvem risco de toxidez e inflamabilidade. Procedimentos envolvendo separações em linha, como a Análise em Fluxo Contínuo (FIA) apresentam algumas vantagens em relação aos procedimentos em batelada como alta frequência de amostras, baixo consumo de amostras e reagentes, alta reprodutibilidade e pouco espaço e utensílios requeridos ⁸.

A Espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS) é uma técnica de determinação de metais largamente utilizada devido à relativa simplicidade, rapidez, robustez, baixo custo e por ser, geralmente, menos sujeita a interferências. No entanto, algumas vezes, a

técnica não apresenta suficiente sensibilidade para a análise requerida. Então torna-se necessária uma etapa prévia de pré-concentração. Vários procedimentos nesse sentido têm sido propostos, envolvendo diferentes materiais e estratégias analíticas. No presente trabalho, é proposto o uso de uma mini coluna de Lã de PET para pré-concentração em linha e determinação de cádmio usando FAAS.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CÁDMIO

O cádmio Cd foi descoberto pelo químico alemão Friedrich Strohmeyer em 1817, é um metal de transição, na cor cinza claro, dúctil e mole à temperatura ambiente. O cádmio é um elemento raro e não ocorre na natureza na forma pura. A concentração comum deste elemento na crosta da terra é de aproximadamente 0,2 mg/kg ⁹. O principal mineral de cádmio é a grinoquita – CdS, sulfeto de cádmio – que se encontra em pequenas quantidades no solo, usualmente associada a minérios de zinco, especialmente a esfalerita e galena. Visto como um poluente importante para o mundo, o cádmio foi incluso na lista de substâncias consideradas potencialmente perigosas ao planeta ¹⁰.

A nível industrial é utilizado frequentemente na produção de baterias, tintas e plásticos ⁹. O cádmio aparece na natureza quase sempre associado ao zinco, cobre e chumbo, pode ser dissolvido por soluções ácidas. Quando queimado ou aquecido, produz o óxido de cádmio sob a forma de pó branco e amorfo ou então forma cristais de cor vermelha ¹⁰.

Uma substância, ou um metal, é considerada tóxica quando a mesma causa/provoca um efeito adverso à saúde em consequência de sua interação com o organismo. Quanto ao cádmio, são relatados muitos efeitos indesejados, tanto nos homens como em plantas e animais, confirmando assim a sua propriedade tóxica. A toxicidade de um metal depende da dose e do tempo de exposição, da forma física e química do elemento e da via de administração/absorção. O caráter tóxico de um determinado elemento depende do tipo de interação que este tem com o organismo, e ocorre em três estágios: 1) entrada e absorção no corpo; 2) transporte, distribuição, acumulação e biotransformação; 3) efeito e saída do organismo ¹¹.

Um das principais fontes de contaminação de cádmio em humanos é a ingestão de água e de alguns vegetais contaminados por esse metal, o cádmio pode ser encontrado dissolvido na água, no solo e adsorvido em superfícies orgânicas e inorgânicas ¹⁰. Por ser considerado um elemento persistente, o cádmio pode acumular-se em plantas e animais, atingindo o homem e, à semelhança do que acontece na cadeia alimentar, acumular-se no organismo humano por longo tempo, principalmente nos rins e fígado, onde foi constatado que sua meia vida biológica é de aproximadamente 10 anos ¹². Outros estudos mostram que a meia vida deste elemento pode chegar a 40 anos nos organismos ¹³.

Cádmio é um dos principais agentes tóxicos associados a poluição ambiental e industrial, pois apresenta bioacumulação, possui uma persistência no meio ambiente e pode se deslocar com facilidade. Os compostos de Cádmio têm seu principal uso e aplicações como

pigmento em tintas, esmaltes, plásticos, têxteis, ligas de cobre, alumínio prata, utilizado na produção de baterias de níquel-cádmio, estabilizador para termoplásticos como PVC, etc ¹⁴. No meio ambiente as principais fontes de contaminação por cádmio é a poluição proveniente das indústrias metalúrgicas e de mineração de metais não ferrosos, de ferro e aço e fabricação de fertilizantes não fosfatos. As concentrações de cádmio no ar em áreas industriais, varia de 9,1 a 26,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e nas áreas rurais 0,1 a 6 ng/m^3 , estudos mostram que águas contaminadas por cádmio podem apresentar cerca de 0,14 mg de Cd por litro ¹⁵.

O cádmio entra no corpo humano principalmente por meio da água e da alimentação, estudos indicam que, em plantas, alguns frutos e sementes apresentam uma concentração menor de cádmio do que nas folhas, já, em animais, os peixes, crustáceos, rins e fígado acumulam cádmio em uma concentração relativamente alta ¹⁶. Alguns efeitos adversos em humanos, nos sistemas neurológico, digestivo, hematológico e reprodutivo, podem estar relacionados a altos níveis de cádmio, este metal também é classificado como carcinogênico, a exposição pode ocorrer por inalação ou ingestão oral ¹⁷.

A intoxicação está ligada a processos inflamatórios principalmente a indução de câncer (fígado, rim, pulmão, próstata e pele), a toxicidade desse metal ocorre quando eles não são metabolizados pelo corpo e com isso são depositados nos tecidos, esse acúmulo nas células gera um estresse oxidativo pelo aumento da produção de espécies reativas de oxigênio ¹⁸. A Organização Mundial de Saúde considera tolerável uma ingestão eventual de até 7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de cádmio pelo período de uma semana ¹⁹.

Dados demonstram que não há tratamento para intoxicações crônicas por cádmio e sua ação tóxica é aumentada na presença de zinco, cobre e selênio. Este elemento apresenta também efeito agudo, sendo que a dose letal de cádmio em humanos está entre 350 a 500 mg. Os sintomas característicos de envenenamento por cádmio são: osteoporose, excesso de cálcio expelido pela urina e alteração na síntese proteica, o aparecimento desses sintomas sugere que o cádmio interfere nos processos dependentes de cálcio devido à similaridade química entre os elementos ²⁰. Outra fonte de contaminação por cádmio vem das atividades agrícolas que utilizam milhões de litros de insumos agrícolas como pesticidas e fertilizantes na produção de alimento, insumos estes que contêm diferentes espécies químicas poluentes em suas formulações ²¹.

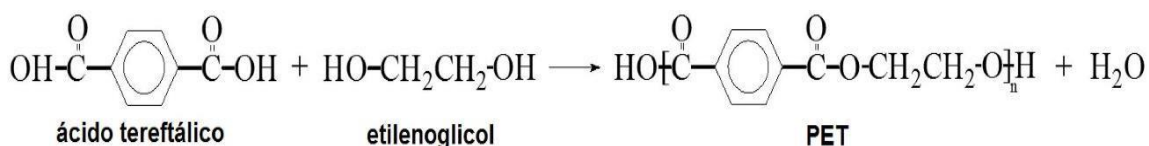
Devido ao aumento da concentração deste metal no ambiente, esse vem ganhando destaque nas últimas décadas, segundo o CONAMA a concentração máxima de cádmio total em águas doces deve ser de 0,001 mg/L, em águas salinas 0,005 mg/L ²². Em razão da importância da qualidade de água e dos problemas à saúde que podem ser causados pela ingestão de água contaminada por cádmio, este trabalho teve como objetivo propor uma nova

metodologia para a determinação de cádmio em amostras de água.

2.2 MATRIZ DE ADSORÇÃO – LÃ DE PET

O Politereftalato de Etileno (PET) é um plástico transparente, inquebrável e extremamente leve, de alta resistência mecânica (impacto), física (impermeabilidade) e química (odores e gases), que é usado principalmente para o envase de bebidas carbonadas. Ele também está presente nas indústrias têxtil, alimentícia e em alguns setores da indústria de instrumentos domésticos e hospitalares ²³. O PET foi descoberto pelos químicos ingleses Whinfield e Dickson, em 1941, é caracterizado como copolímero de poliéster, preparado pela reação de condensação entre o etilenoglicol e o ácido tereftálico (TPA), como mostrado na Figura 1²⁴.

Figura 1- Reação de esterificação e estrutura molecular do poli (tereftalato de etileno) (PET) ²⁴ .

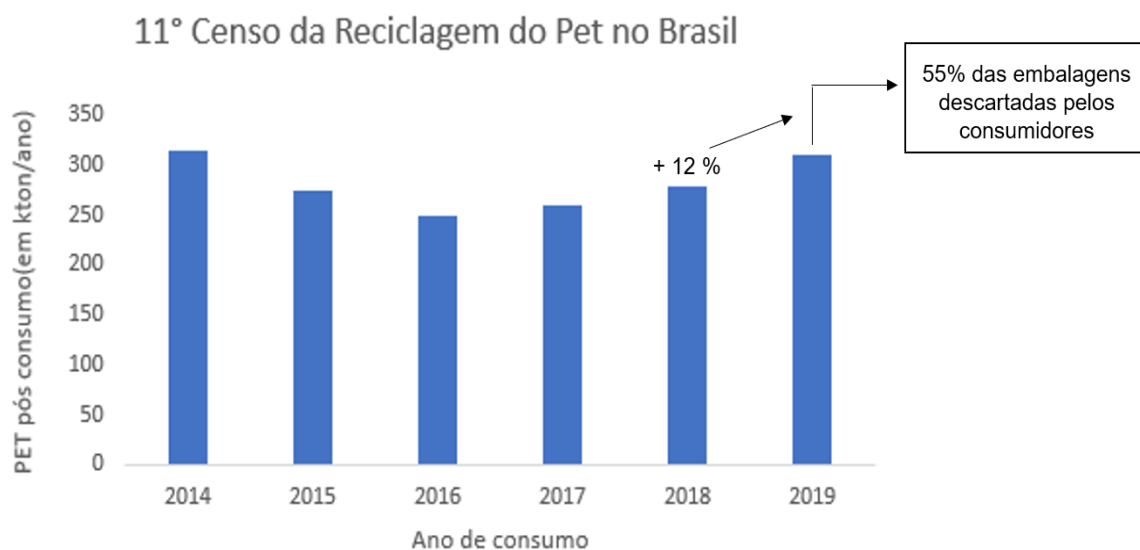


Fonte:²⁴

O PET é um material termoplástico que confere a possibilidade de ser reprocessado várias vezes sem que ocorra a perda das suas características físico-químicas. Em virtude disso pode ser transformado nos mais diversos tipos de produtos durante o seu ciclo de vida, isso o torna 100 % reciclável reutilizável. O PET é um poliéster, que na forma de plástico é o mais reciclado em todo o mundo devido a sua extensa aplicação, as quais englobam: fibras têxteis, tapetes, embalagens, filmes, fitas e cordas.

Conforme a Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET), publicado em 2019, o Brasil ocupa um lugar de destaque no quesito reciclagem de PET, sendo que 55% dos produtos foram reciclados, este montante equivale a 311 mil toneladas dos produtos, um valor de 12% acima do verificado em 2018 (Figura 2). Esse reaproveitamento gerou R\$ 3,6 bilhões de faturamento. Contudo mesmo diante dessa marca, o PET ainda está em grande proporção nos resíduos sólidos urbanos, o que leva a crer que seu reaproveitamento e minimização dos danos ao ambiente podem ser melhorados ²⁵.

Figura 2- A reciclagem do PET no Brasil



Fonte:²⁵

Um dos produtos recicláveis do PET é a fibra de poliéster também chamada de Lã de Pet, são fibras 100% de Poliéster proveniente da reciclagem de garrafas PET sem adição de resinas, é um material utilizado como manta de isolamento termo acústico, são considerados soluções inteligentes pois a lã de pet é um material reciclado e reciclável, são fabricados em diferentes densidades e dimensões podendo integrar projetos ambientais com várias finalidades como seu uso em escritórios, residências hospitalares, igrejas, escolas, etc. Além das propriedades termoacústicas, a lã é hipoalérgica, sua vida útil pode passar dos 100 anos, apresentando ainda, as seguintes características: auto extingüível, indeformável com o tempo, simples instalação, eficiente, ecológica e reciclável, ótimo custo benefício, não decanta com vibração estrutural, resistente a umidade, sem adição de resinas, alta resistência mecânica e a micro-organismos ²⁶.

Devido às suas propriedades físicas, além do baixo custo de industrialização, a produção dos produtos de PET apresentou um aumento expressivo nos últimos anos e, atualmente, é um dos poliésteres mais produzidos no mundo, utilizado principalmente na fabricação de embalagens de alimentos, e fibras têxteis. No entanto, apesar do aumento na produção e no uso deste material, seus métodos de reciclagem e de descarte ainda não são totalmente eficientes, deixando uma parte significativa do material desperdiçado em condições de armazenamento ruins ou aterro sanitário ²⁷. Nesse sentido, o desenvolvimento de novas soluções para o aproveitamento dos resíduos deste material constitui uma forma de se contribuir para a redução do impacto dos resíduos poliméricos no meio ambiente ²⁸.

As propriedades das fibras de PET podem ser modificadas de acordo com a técnica de

fabricação empregada ²⁹. O PET é um polímero formado pela reação do ácido tereftalato e o etilenoglicol, esses polímeros quando aquecidos sofrem amolecimento e quando esfriam voltam a sua rigidez inicial, isso deve-se à forças de Van der Waals, facilmente interrompidas pela introdução de energia, possuem uma sensibilidade à temperatura e também apresentam uma baixa adsorção de água ³⁰.

Sabe-se que as fibras de poliéster podem ser usadas como reforço em cimentos para construção civil, e também utilizados para realização de isolamento termoacústico em paredes de casas, escritórios e hospitais. O presente trabalho tem como objetivo utilizar a Lã de Pet (fibras de poliéster) como material adsorvente para determinação de Cádmiu utilizando um sistema FIA em linha única acoplado ao FAAS.

2.3 ANÁLISE EM FLUXO (FIA)

Sistema de análise de injeção em fluxo (FIA) foi Proposto por Ruzicka e H. Hansen, em 1975 e introduzido no Brasil em 1976 por pesquisadores no Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA, Piracicaba SP. Ao longo desses anos tem mostrado grande aceitação, pela sua simplicidade da instrumentação, o baixo custo e versatilidade que permite a implementação deste sistema em vários equipamentos ³¹. O sistema mais simples, linha única, consiste em um fluxo principal, constituído de uma solução denominada carregadora, no qual são inseridas alíquotas da amostra a ser transportada até o detector, no percurso, podem ocorrer interações entre amostra e fluxo carregador provocando reações de interesse ³².

Esse sistema propicia maior frequência de determinações, uma maior precisão e um baixo consumo de amostras e reagentes, além disso, o sistema é versátil e permite incluir outras etapas no processo como aquecimento, reações, separação e tratamento de amostra ³³.

O FIA é uma técnica baseada na combinação da injeção da amostra e na dispersão controlada e tempo reprodutível. Além de ser extremamente útil na química analítica, os sistemas FIA mostram uma grande capacidade para a determinação de alguns parâmetros físico-químicos como: viscosidade, coeficientes de difusão, parâmetros cinéticos, estequiometria de reações, entre outros ³⁴.

A análise por injeção em fluxo tem tido destaque em determinações de analitos em pequenas quantidades em diferentes matrizes. Por utilizar pequenos volumes de amostra e reagente torna-se uma técnica muito vantajosa, além de contribuir para a química verde. Essa minimização do uso de reagentes se dá ao fato de se usar tubos de dimensões de 0.8 cm de diâmetro e vazões em média de 1 a 5 mL por minuto. O sistema é fechado, desse modo, não há desperdício

e contaminação de amostras e reagentes. Devido sua simplicidade e versatilidade pode ser acoplada à diferentes técnicas de detecção³⁵.

Os sistemas FIA possuem uma facilidade de automação, potencial de miniaturização, versatilidade e rapidez. Esse sistema é utilizado em linha, o que possibilita uma alta frequência analítica, em vista disso, quando é necessário realizar um pré-tratamento das amostras, o uso do sistema FIA é extremamente vantajoso, podendo proporcionar procedimentos como diluição, pré-concentração ou digestão das amostras em linha³⁵.

Várias técnicas e configurações podem ser associadas a esse sistema, desde única linha e zona de mesclagem até múltiplas seringas e injeção sequencial controlada por computador. Quando a análise é associada ao sistema com multicomutação, isto é, sistema com múltiplas válvulas para inserção de reagentes a amostras, as vantagens se tornam ainda maiores e mais significativas³⁶.

Todas essas características despertaram o interesse de vários pesquisadores e assim surgindo novas possibilidades de acoplamento de etapas no tratamento de amostra em linha, como por exemplo, separação e pré-concentração³⁷. FIA acoplado a FAAS tem sido empregado com intuito de se fazer pré-concentração do analito, um exemplo é a determinação de cádmio cuja concentração em águas não contaminadas e água do mar é de 0,01µg/L a 0,02µg/L³⁸, no entanto, os limites de detecção por FAAS para esse metal é de 0,1 mg/L(Cd), assim a pré concentração empregando FIA-FAAS possibilita a determinação³⁹.

Nos sistemas de separação contínua, que utilizam colunas para realizar a pré-concentração dos analitos, a separação ocorre em duas etapas: a etapa de adsorção e a eluição. A coluna é parte permanente do sistema contínuo; a amostra geralmente é líquida e é introduzida no sistema analítico por injeção ou aspiração contínua. As separações não cromatográficas, como são chamadas, são baseadas em troca iônica e adsorção e tem sido muito utilizada para o aumento de seletividade e sensibilidade dos procedimentos analíticos. O uso de colunas para separação e pré-concentração em linha apresenta algumas vantagens: a) A estratégia é inerentemente mais fácil de operar que outros sistemas de separação. b) O sistema é geralmente mais robusto que os métodos de separação convencionais. c) Alta versatilidade, devido à disponibilidade de um grande número de sorventes, sistemas complexantes e eluentes⁴⁰.

Neste trabalho foi utilizado um sistema FIA-FAAS com o adsorvente Lã de Pet, para a determinação de Cádmio em amostras de água.

2.4 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica comumente empregada para fins analíticos. É uma técnica muito utilizada em laboratórios de pesquisa, setores de alimentos, farmacêutico, petróleo entre outros. Os três principais processos de atomização utilizados quando se emprega essa técnica, são eles: espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica eletrotérmica com forno de grafite (GFAAS) e espectrometria de absorção atômica com geração de vapor químico (CVG-AAS)⁴¹, a natureza do analito e o conteúdo da amostra, bem como sua composição química e estado físico determinam qual técnica utilizar.

FAAS baseia-se em atomizar as amostras em uma chama e direcionar sobre ela um feixe de radiação específico, o qual poderá ser absorvida pelos átomos livres no estado fundamental, deste modo, ocorrerá uma redução de energia da radiação proporcional à quantidade do analito na amostra⁴². FAAS é a abordagem mais simples e mais amplamente utilizada, embora a sensibilidade seja a menor entre todas as outras.

Pode-se considerar o FAAS uma técnica econômica, de fácil operação e robusta. Porém, essa técnica não possui sensibilidade suficiente para determinação de traços e ultra traços. Daí as razões para propor novas técnicas para melhorar e aumentar a sensibilidade de sinais analíticos do FAAS. Portanto, antes da determinação quantitativa, com a FAAS, a pré-concentração e/ou separação do analito pode ser necessária⁴³.

A GFAAS é uma técnica empregada em determinações rotineira em larga escala devido a vários fatores como: atinge limites de detecção da ordem de micrograma por litro, proporciona pré-tratamentos químicos e térmicos da amostra durante os processos de introdução da amostra e aquecimento, espectro simples, requer pequenos volumes de amostra, o tubo de grafite age como um reator químico, entre outros^{44,45}.

Com o uso de fonte contínua em espectrometria de absorção atômica, com forno de grafite, podem ser feitas determinações simultâneas que aumentam consideravelmente a frequência analítica do método e a quantidade de determinações. As linhas atômicas indicadas devem ser compatíveis com as concentrações dos elementos contidos nas amostras, e o modificador químico escolhido deve ser eficiente para quantificar todos os elementos a serem determinados⁴⁶.

Também como parte dos métodos espectrofotométricos de identificação tem-se a Espectrometria de absorção atômica por geração de vapor, sendo a principal a que gera hidretos (HGAAS). Esta técnica divide-se em três etapas: geração da espécie volátil, ou seja, a reação química propriamente dita, o transporte da espécie volátil para a célula de atomização

(que inclui também sua expulsão da solução) e a atomização. Esta técnica é utilizada em determinações de elementos traços e ultratraços como Te, Sb, Pb, As e Se que formam hidretos covalentes gasosos. Neste tipo de sistema obtêm-se baixos limites de detecção e alta reprodutibilidade ⁴⁷.

Os sistemas HGAAS e FAAS têm configuração instrumental semelhante, mas diferem na introdução da amostra e nas unidades de atomização. O princípio dessa técnica consiste na redução de um elemento formando o hidreto volátil. O redutor mais utilizado é o borohidreto de sódio. Para purgar o hidreto gerado na célula de atômica aquecida para atomização utiliza-se um gás inerte, geralmente nitrogênio ou argônio ⁴⁸.

No presente trabalho esta sendo proposto um sistema de análises em fluxo acoplada a técnica de espectrometria de absorção atômica em chama (FIA-FAAS) para determinação de cádmio em amostras de água

2.5 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

A Investigação das variáveis que influenciam em uma análise química torna-se muito útil e mesmo necessário na rotina de um laboratório principalmente quando se trata de desenvolvimento de novas tecnologias. O uso de experimentos estatisticamente planejados de forma multivariada para a investigação do real efeito das possíveis variáveis, assim como das interações entre elas tem se tornado uma ferramenta importante de trabalho.

Como primeira etapa do processo de investigação/otimização de um planejamento pode-se fazer uma triagem para se descobrir quais fatores são significativos. Após a triagem as variáveis significativas, podem ser empregadas em uma metodologia de superfície de resposta (RSM), para a otimização do experimento.

O desempenho das análises que utilizam métodos de pré-concentração em linha FIA-FAAS dependem diretamente das condições experimentais que envolvem os fatores do sistema ⁴⁹. Os principais parâmetros que exercem influência sobre o sistema de pré-concentração em linha são: vazão, pH e volume de amostra a ser pré-concentrado; vazão, tipo, concentração e volume do eluente ou tempo de eluição; material adsorvente; o tempo de limpeza do sistema entre outros, que variam de acordo com o sistema proposto ⁵⁰.

A otimização pode ser obtida através de dois tipos de planejamentos, o univariado ou multivariado.

A desvantagem do planejamento univariado é que os fatores são avaliados separadamente, consumindo tempo, grande quantidade de reagentes, além de levar a resultados que podem não corresponder ao ótimo verdadeiro, isso porque a técnica univariada não leva em

consideração as interações entre os fatores.

O planejamento multivariado dentre as vantagens estão: menor número de experimentos, portanto maior rapidez e menor custo, e também a produção de resultados mais confiáveis uma vez que fornece informações sobre possíveis interações entre as variáveis ⁵¹.

O planejamento multivariado, geralmente se inicia com uma etapa de triagem empregando planejamento fatorial. No planejamento fatorial são investigados as influências das variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta ou respostas. Se a combinação de k fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de 2^k experimentos, são atribuídos sinais – (menos) para o nível mais baixo e + (mais) para o nível mais alto, porém o que importa é a relação inicial entre o sinal dado e o efeito obtido, não sendo um critério definido a nomeação dos sinais ⁵². Após a realização dos experimentos de triagem, os fatores significativos são selecionados e uma metodologia de análise de superfícies de respostas pode ser executada para otimização do experimento.

A metodologia de superfície de resposta baseia-se na construção de modelos matemáticos empíricos que geralmente empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado e, conseqüentemente, dão condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até sua otimização. Um planejamento experimental construído para estimar coeficientes, segundo algum modelo aproximado, deve reunir certos critérios desejáveis, sendo os principais: proporcionar boas estimativas para todos os coeficientes, exigindo poucos experimentos e, fornecer condições de avaliação dos coeficientes e do modelo, ou seja, da regressão e da falta de ajuste ⁵³.

Uma das matrizes mais utilizadas para a obtenção de superfícies de resposta é a matriz de Doehlert, essa foi apresentada por David H. Doehlert em 1970, sendo uma alternativa bastante útil e atrativa aos planejamentos experimentais de segunda ordem. Os pontos da matriz Doehlert correspondem aos vértices de um hexágono gerado de um simplex regular e, em geral, o número total de pontos experimentais no planejamento é igual a k^2+k+pc , em que k é o número de fatores e pc é o número de experimentos no ponto central.

Uma importante propriedade do planejamento Doehlert diz respeito ao número de níveis que cada variável possui ⁵⁴. Com quatro variáveis, por exemplo, o número de níveis é 5, 7, 7 e 3, o que permite avaliar as variáveis consideradas mais importantes, ou seja, que apresentam efeitos mais pronunciados, em um número maior de pontos do espaço estudado. Além disso, este tipo de planejamento necessita de um menor número de experimentos, em relação a outros planejamentos, e.g., composto central, sendo, portanto, mais eficiente. Esse menor número de experimentos, para se chegar à região ótima, vem do fato de que o domínio da vizinhança é facilmente explorado pelo ajuste de poucos experimentos ⁵⁵. No presente trabalho foram

empregadas as ferramentas Quimiométricas: Planejamento fatorial em dois níveis e Matriz de Doehlert.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo aplicação de uma fase extratora Fibras de Poliéster (Lã de PET) para determinação de Cádmio em amostras de água, utilizando como técnica de quantificação absorção atômica com atomização em chama e sistema de análise em fluxo (FIA-FASS-SPE).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliar/Caracterizar a Lã de PET empregando Infravermelho e Termogravimetria;
- b) Montagem do sistema FIA em linha única para realizar a pré concentração e determinação de Cádmio com Espectrometria de absorção atômica;
- c) Otimização das variáveis do sistema FIA, pH, concentração dos reagentes e vazão, empregando ferramentas quimiométricas como: planejamento fatorial, matriz de Doehlert;
- d) Estudo de interferentes;
- e) Estudo de exatidão;
- f) Aplicação da metodologia em amostras de água coletadas na região de Alfenas-MG.

4 METODOLOGIA

Os procedimentos experimentais da pesquisa foram desenvolvidos no Laboratório de Química Analítica Instrumental (Q204) e Laboratório Interdisciplinar de Química (LabIQ) (Infravermelho e Termogravimetria) do Instituto de Química da Universidade Federal de Alfenas

4.1 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

- a) Balança analítica Metler Toledo (Modelo HD,SP,Br); com precisão de $\pm 0,1$ mg;
- b) Espectrofotômetro na região do Infravermelho (Shimadzu-Prestige 21);
- c) Termogravimetria – SDT Q 600(TA Instruments);
- d) Espectrômetro de absorção de atômica Shimadzu (Modelo AAS- 7000);
- e) Potenciômetro MS TecnoPON (Modelo Mpa 210);
- f) Bomba peristáltica Ismatec IPC-08, Glattzbrugg, Suíça (Modelo 78001-12);
- g) Sistema deionizador Êxodo Tecnologia (Modelo 2000);
- h) Injetor proporcional construído em acrílico;
- i) Tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno para construção das bobinas helicoidais, alças de amostragem e linhas de condução de soluções de referência, amostras e reagentes;
- j) Os tubos Tygon[®] de diferentes diâmetros internos para propulsão dos fluídos.

4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de fourier (FTIR).

O espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier- FTIR foi realizada em espectrômetro Shimadzu- Prestige 21 atuando na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, com resolução espectral de 4 cm^{-1} , 32 scans, localizado no laboratório de Interdisciplinar de Química (LabIQ), UNIFAL- MG. A amostra de Lã de Pet foi cuidadosamente cortada com uma tesoura e aproximadamente 14 mg de amostra foi colocada em um suporte de amostra aberto de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, em seguida a amostra foi submetida a análise. A amostra foi preparada com KBr espectroscópico e empastilhado em prensa hidráulica.

4.2.2 Análise térmica

As análises de TG e DTA na amostra foram realizadas no equipamento SII TG/DTA/7300, massa inicial aproximadamente $\sim 14 \text{ mg}$ com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, entre temperatura de $40 - 400^\circ\text{C}$, em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL min^{-1} e em cadinho de α -alumina.

4.3 MATERIAL ADSORVENTE LÃ DE PET

O material Lã de PET foi disponibilizado pelo Departamento de Infraestrutura da UNIFAL-MG na cidade de Alfenas- MG.

A montagem da coluna (Figura 3) consistiu em pesar aproximadamente $0,2 \text{ g}$ do material Lã de Pet e realizar o empacotamento em seringa descartável para Insulina de fibra cirúrgica de volume 1 mL (marca Descarpac, com $2,0 \text{ cm}$ de comprimento e $1,0 \text{ cm}$ de diâmetro interno). Um pequeno pedaço de tecido de algodão foi colocado em cada extremidade da mini coluna, inserindo conexões de tubo de tygon na borda da mini coluna cilíndrica afim de impedir perdas do adsorvente durante as etapas de pré-concentração.

Figura 3- Lã de Pet e a mini coluna de lã de pet respectivamente



Fonte: Do autor

4.4 PREPARO DAS SOLUÇÕES

As soluções de Cádmio utilizadas nos experimentos foram diluídas a partir de soluções estoques (Sigma-Aldrich) na concentração de 1000 mg/L. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Solução de ácido nítrico utilizada como eluente foi preparada pela diluição de HNO₃ 65% P.A (Merck-Sigma Aldrich)

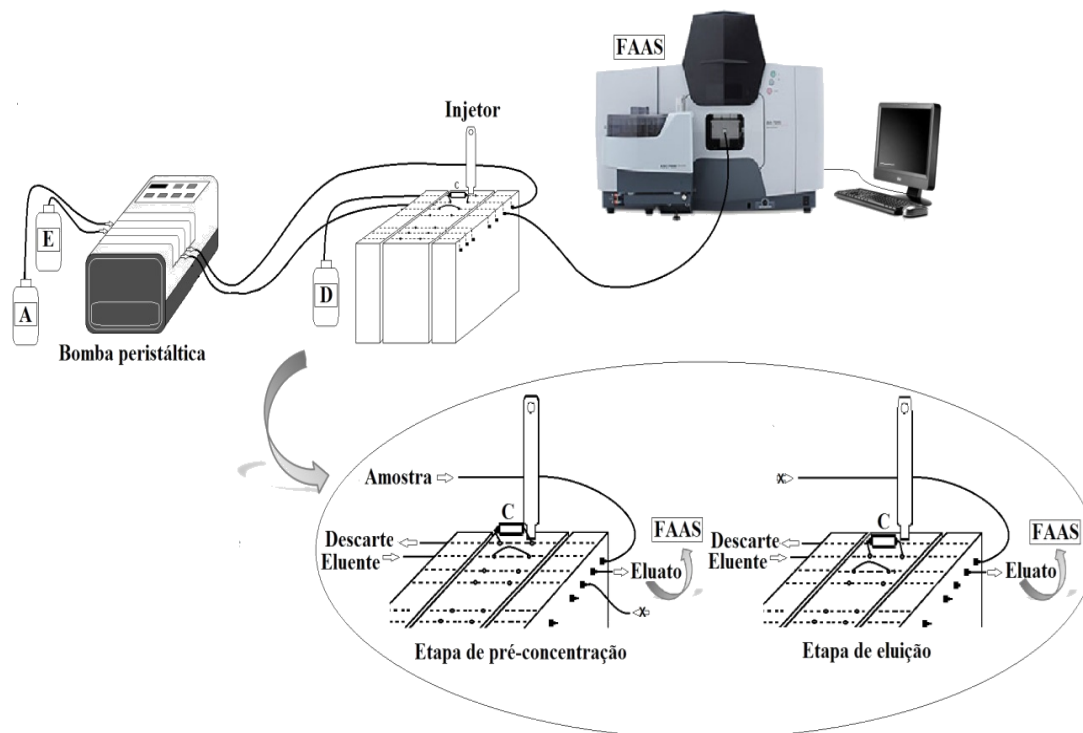
Para o ajuste de pH das amostras preparou-se soluções de hidróxido de sódio 1.0 mol L⁻¹. Pesou-se 4 g de NaOH (Merck-Sigma Aldrich) e dissolve-se em 100 mL de água destilada e solução de ácido nítrico 0,1 mol L⁻¹: Mediu-se 7,15 mL de HNO₃ (Merck-Sigma Aldrich) e diluiu-se em 100 mL de água destilada. Todas as vidrarias foram descontaminadas utilizando HNO₃ 10 % v/v.

4.5 SISTEMA FIA

Um diagrama esquemático do sistema FIA-FAAS é mostrado na figura 4. Este sistema apresenta um injetor proporcional, uma coluna com material adsorvente. O processo começa com a introdução da amostra, que contém o analito, que passa pela coluna de Lã de Pet para pré concentração, em seguida executa-se a comutação do injetor proporcional para a introdução do

o eluente que passa pela coluna retirando o analito e transportando-o para o FAAS.

Figura 4- Representação esquemática das etapas de um procedimento com introdução de amostra, constituído por bomba peristáltica que realiza a injeção da amostra, um injetor proporcional que direciona o fluxo a coluna de pré concentração; FAAS, espectrômetro de absorção atômica com chama



Fonte: ⁶⁰

4.6 ESTUDO DAS VARIÁVEIS QUÍMICAS E DE FLUXO DO SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

4.6.1 Planejamento fatorial de dois níveis

O efeito dos 3 fatores selecionados, vazão de pré-concentração (VP), concentração do eluente (CE) e pH da solução (pH) e suas interações no sistema de pré-concentração foram investigados, inicialmente, utilizando-se o planejamento fatorial 2^3 envolvendo 8 experimentos em duplicata. Os níveis selecionados para os fatores estão descritos na tabela 1, onde os valores codificados (-1) e (+1) correspondem aos níveis baixos e alto do planejamento.

Para a realização dos experimentos, do planejamento fatorial, a concentração de cádmio foi de

100 $\mu\text{g L}^{-1}$, do eluente HNO_3 0,1 mol L^{-1} e volume de pré-concentração 20 mL, estes experimentos foram realizados em duplicata e em ordem aleatória. Os dados experimentais foram processados usando-se o programa EXCEL[®] estabelecendo significância estatística com nível de confiança 95%. Assim, a otimização do sistema proposto utilizou-se um planejamento fatorial 2^3 seguido pela Matriz de Doehlert.

Tabela 1- Níveis do Planejamento fatorial 2^3

Sigla	Fator	Níveis	
		Mínimo (-)	Máximo (+)
CE	Concentração Eluente (mol L^{-1})	0,1	1,0
VP	Vazão de Pré-concentração (mL min^{-1})	3,5	7,5
pH	pH da amostra	4,0	7,0
1	- (4,0) - (0,1) - (3,5)	0,090	0,096
1	- (4,0) - (0,1) - (3,5)	0,087	0,092
1	- (4,0) - (0,1) - (3,5)	0,090	0,094
2	+(7,0) - (0,1) - (3,5)	0,410	0,419
3	- (4,0) + (1,0) - (3,5)	0,077	0,083
4	+(7,0) + (1,0) - (3,5)	0,319	0,318
5	- (4,0) - (0,1) + (7,5)	0,071	0,086
6	+(7,0) - (0,1) + (7,5)	0,368	0,377
7	- (4,0) + (1,0) + (7,5)	0,089	0,091
8	+(7,0) + (1,0) + (7,5)	0,257	0,253

4.6.2 Matriz de doehlert para dois fatores

Diante dos resultados obtidos com o planejamento fatorial de 2^3 , um planejamento de Doehlert para dois fatores (pH e vazão de pré-concentração). Na tabela 2 encontra-se o planejamento da matriz de Doehlert utilizado na otimização do sistema de pré-concentração online FIA-FAAS para determinação de Cádmio. Os experimentos foram realizados em triplicata no ponto central para cálculo do erro experimental. A concentração de Cádmio $100 \mu\text{g L}^{-1}$, eluente HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e volume de pré-concentração 20 mL.

Tabela 2- Níveis codificados e reais da Matriz de Doehlert para 2 fatores empregada na otimização do sistema de pré-concentração *on-line* de Cd^{2+} em lã de pet.

Fatores		
Experimentos	pH	VP (mL min^{-1})
1	6,5	4,5
2	8,5	4,5
3	7,5	5,5
4	5,5	4,5
5	-5,5	3,5
6	7,5	3,5
7	5,5	5,5

Fonte: Do autor

4.6.3 Estudo do volume de amostra

Visando explorar o sistema em relação ao volume de pré-concentração, efetuou-se estudo aumentando gradativamente o volume de amostra para pré-concentração. Os volumes inseridos no sistema foram de 5,10,20,50,70,100 mL de uma solução de $50 \mu\text{g/L}$ de Cd (II) o procedimento foi realizado em duplicata usando o sistema FIA-FAAS-SPE. O estudo univariado do volume de pré-concentração da solução padrão foi realizado nas condições ótimas obtidas através do planejamento de Doehlert pH 7,37 e concentração do eluente HNO_3

0,1 mol. L⁻¹ e vazão de pré concentração 4,4 mL min⁻¹.

4.6.4 Cinética de adsorção

O estudo de cinética foi realizado pela adição de 10 mg de Lã de PET para cada um dos 21 tubos de polipropileno contendo 10 mL de uma solução de 0,1 mg L⁻¹ de Cd²⁺ em pH 7,37. Os tubos foram agitados durante 0,1, 0,3, 1, 3, 5, 10, 15, 20,25 e 30 min (ensaio realizado em triplicata) a 1000 rpm. As concentrações de Cd²⁺ nos sobrenadantes foram analisadas por FAAS.

4.6.5 Isoterma de adsorção

No estudo de isotermas 10 mg de Lã de PET foram adicionados em 14 tubos de polipropileno contendo Cd²⁺ nas concentrações de 50, 100, 150, 200, 300, 500 e 1000 mgL⁻¹. Os tubos foram agitados durante 10 min. As concentrações de Cd²⁺ no sobrenadante (C_e = concentração de equilíbrio) foram determinadas por FAAS. As capacidades de adsorção (Q_e), em mg g⁻¹, para cada concentração foram calculadas de acordo com a equação 1.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V_i}{M_e \cdot 1000} \quad (1)$$

Sendo Q_e, a quantidade de metal introduzida pela solução por massa do adsorvente, C_i e C_e as concentrações iniciais e em equilíbrio respectivamente, V_i o volume da solução e mL e M_e a massa do peso seco do adsorvente. As isotermas de adsorção foram representadas graficamente como uma função Q_e = f (C_e).

Os modelos matemáticos de isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir foram obtidos plotando as regressões lineares equação 2 e equação 3, respectivamente, e o coeficiente de correlação linear maior foi usado para selecionar o melhor ajuste. Para o modelo de Langmuir, Q_m é a constante de Langmuir que estabelece a capacidade de adsorção teórica na monocamada (L g⁻¹); KL é uma constante relacionada com a energia de adsorção (Lmg⁻¹), são os coeficientes angulares e lineares de regressão linear de Langmuir⁵⁶.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{KL Q_m} + \frac{1}{Q_m} + C_e \quad (2)$$

O modelo de Freundlich prevê a adsorção de metais em multicamadas, podendo ser explicado pela seguinte equação:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde K_F e $1/n$ são constantes do sistema de Freundlich que podem ser relacionadas à capacidade e intensidade de adsorção respectivamente. Valores compreendidos entre $0,1 < (1/n) < 1$ indicam o favorecimento da adsorção ⁵⁶.

4.7 MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO

4.7.1 Curva analítica sem pré-concentração

Foram preparados 7 soluções de Cd (II) nas concentrações de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mg L^{-1} , $1,5 \text{ mg L}^{-1}$, 3 mg L^{-1} , 4 mg L^{-1} , 5 mg L^{-1} , essas soluções foram injetadas diretamente na chama do FAAS e as leituras foram realizada em triplicata.

4.7.2 Curva com pré-concentração

Foram preparados 6 padrões de Cd (II), todos em pH 7,37 nas concentrações $1 \mu\text{g L}^{-1}$, $2, 5 \mu\text{g.L}^{-1}$, $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$, $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$, $15,0 \mu\text{g L}^{-1}$, $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$, empregou-se 20 mL dessas soluções, e as leituras foram realizadas em triplicata empregando o sistema FIA-FAAS-SPE.

4.8 FIGURAS DE MÉRITO

4.8.1 Limites de detecção (ld) e quantificação (lq)

Define-se o limite de detecção (LD) como a menor quantidade de analito detectável por um método, no entanto, sem precisão e exatidão satisfatórias. Podendo ser ainda definido como a menor quantidade que pode ser detectada estatisticamente diferente do branco ⁵⁷.

O Limite de Quantificação (LQ) indica, com precisão e exatidão consideráveis, a menor quantidade do analito que pode ser medida na amostra. Segundo a IUPAC os cálculos referentes ao limite de detecção e quantificação baseiam-se na razão entre o desvio padrão obtido de dez leituras do branco (σ) e o coeficiente angular da curva analítica (b) da equação da curva

analítica. Multiplicando-se o valor obtido por três obtém-se o LD e multiplicando-se por dez o LQ (Equação 4 e 5 respectivamente)⁵⁷.

$$LD = \frac{3 \times \sigma}{b} \quad (4)$$

$$LQ = \frac{10 \times \sigma}{b} \quad (5)$$

Sendo: σ = Desvio padrão dos sinais de branco b = coeficiente angular da curva analítica

4.8.2 Precisão

A precisão expressa, sob condições determinadas, a dispersão de resultados entre ensaios independentes, reproduzidos de um mesmo padrão, mesma amostra ou amostras semelhantes. Pode-se representar a precisão pela estimativa do desvio padrão relativo (RSD), expresso também como coeficiente de variação (CV) que consiste do SD multiplicado por 100 e dividido pela concentração média (CM) conforme equação 6⁵⁷.

$$CV = 100 \times SD/CM. \quad (6)$$

4.8.3 Sensibilidade de calibração

A sensibilidade de calibração é numericamente igual ao coeficiente angular da curva analítica, esse parâmetro indica o quanto o método é capaz de diferenciar (detectar) amostras com concentrações próximas.

4.9 SELETIVIDADE

Segundo a RDC/ 166 da IUPAC a seletividade do método analítico deve ser demonstrada por meio da sua capacidade de identificar ou quantificar o analito de interesse, inequivocamente, na presença de componentes que podem estar presentes na amostra, como impurezas, diluentes e componentes da matriz⁵⁷. O efeito dos íons concomitantes sobre a seletividade, do sistema de pré-concentração em linha proposto para cádmio foi avaliado, sob condições otimizadas, através do estudo de pré-concentração competitiva de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ,

Fe^{2+} , Ca^+ , Mg^{2+} e Na^+ em uma mistura binária com íons cádmio na concentração de 10 ug L^{-1} . O sinal analítico obtido para a mistura binária foi comparado com ao sinal da solução contendo somente cádmio. As proporções de analito/interferente investigadas foram 1:1, 1:10 e 1:100 (m/m).

4.10 COLETA E PREPARO DE AMOSTRAS

As amostras de Água da Torneira, Água Mineral e Água de Mina foram coletadas na cidade de Alfenas/MG, a amostra de Água Mineral foi obtida no comércio local e foi mantida na sua embalagem original até a análise para evitar contaminação. As amostras de água da mina e da torneira foram coletadas e armazenadas em garrafas plásticas previamente descontaminadas com ácido nítrico 10% e analisadas no período máximo de 24 horas. Todas as amostras tiveram o pH ajustado para 7,37 com $\text{NaOH } 1 \text{ mol. L}^{-1}$ e $\text{HNO}_3 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ antes das análises.

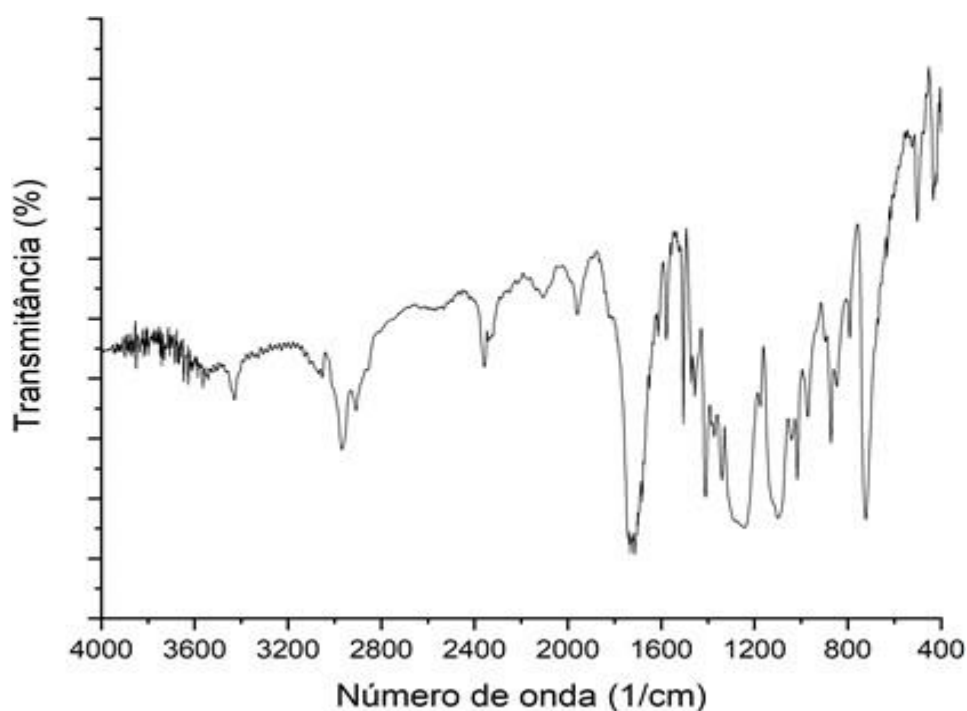
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO

5.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de fourier (ftir).

A figura 5 apresenta o espectro do infravermelho para a amostra Fibra de Poliéster (Lã de pet) onde pode-se observar as deformações típicas de um poliéster que apresenta deformações nas regiões de 2900 cm^{-1} para o grupo CH_3 ; 1715 e 730 cm^{-1} para o grupo $\text{C}=\text{O}$; 1239 e 1117 cm^{-1} para o grupo de tereftalato; e 1092 e 1250 cm^{-1} para o grupo $(\text{C}=\text{O})-\text{O}$, e 1041 cm^{-1} para o grupo metileno e vibração da ligação éster $\text{C}-\text{O}$, 460 e 977 cm^{-1} para o Etilenoglicol

Figura 5- Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier- FTIr

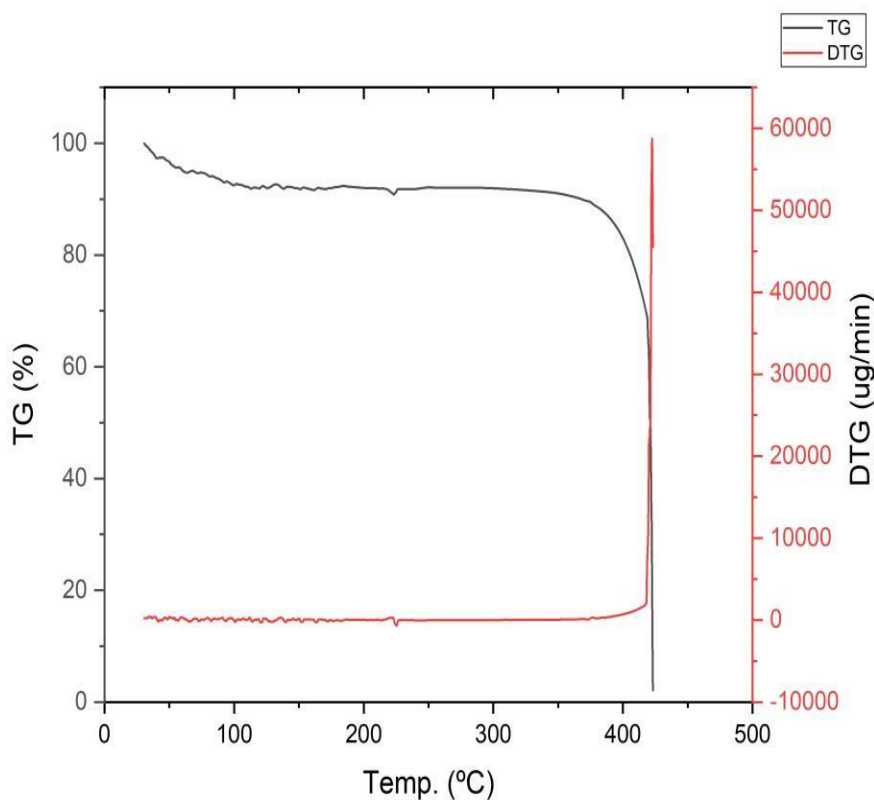


Fonte: Do autor

5.1.2 Análise térmica

A análise térmica do da Lã de PET (fibras de poliéster) pode ser observada na figura 6 , analisando a curva foi possível verificar que não houve variação de massa de 40 até 350 °C, a perda de massa se inicia na temperatura de 350 °C e vai até próximo de 420°C, onde pode se observar uma perda de 98% da massa inicial da amostra. Essa perda gera um resíduo carbonizado que foi queimado, usando a atmosfera de ar sintético até 500 °C. Nesta temperatura pode-se observar degradação total das fibras de poliéster não restando nenhum resíduo na porta amostras no final do experimento. Assim a curva TG permitiu verificar a estabilidade térmica da Lã de PET que se degrada somente acima de 350 °C.

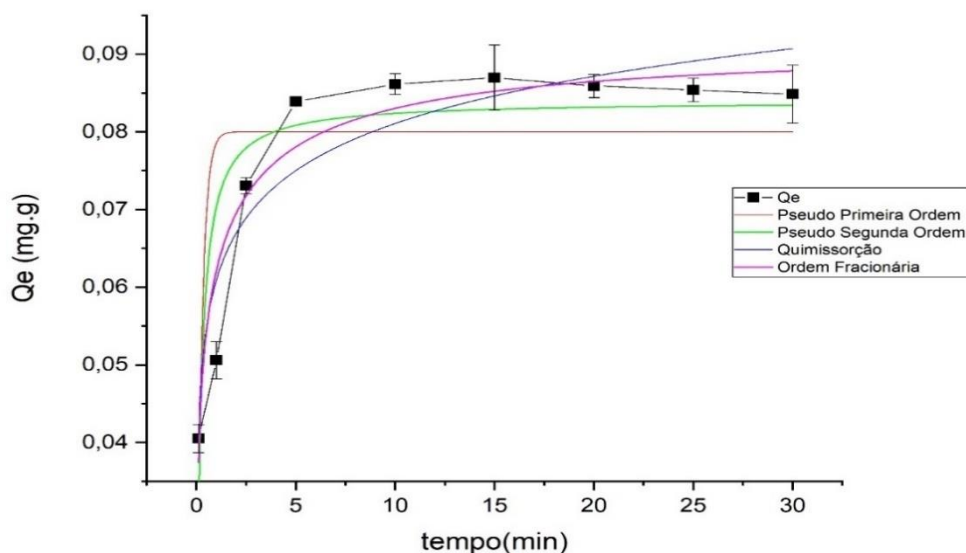
Figura 6- Curva de TG e DTG da Lã de Pet (Fibras de Poliéster)



Fonte: Do autor

5.1.3 Cinética de adsorção

Figura 7- Estudo da Cinética com o efeito do tempo na adsorção dos ions Cd^{2+} na Lã de Pet.



Fonte: do autor

O efeito do tempo de adsorção do Cd^{2+} foi investigado, a figura 7 mostra os resultados obtidos no ensaio de cinética de adsorção no material de Lã de PET. O tempo de equilíbrio foi alcançado aos 10 min. A partir da comparação do coeficiente de determinação (R^2) e do F_{erro} (Fator de erro) determinou-se qual dos modelos melhor representava as curvas de cinética obtidas. O modelo que melhor descreveu o comportamento dos analitos, principalmente devido ao menor erro foi o de Elovich, como pode ser apresentado na tabela 3 que é atribuído sobretudo a sistemas heterogêneos que apresentam a quimissorção como mecanismo principal de sorção.

Tabela 3- Fator de erro (Ferror) dos modelos de cinética

Pseudo Primeira Ordem	Pseudo Segunda Ordem	Quimicasorção	Ordem Fracionária
0,10935	0,10907	0,01808	0,0874

Fonte: Do autor

A equação de Elovich assume que as superfícies sólidas reais são energeticamente heterogêneas e que nem dessorção nem interações entre as espécies adsorvidas podem afetar substancialmente a cinética de adsorção em baixa cobertura de superfície. O efeito crucial da heterogeneidade de energia na superfície em equilíbrio de adsorção nos sistemas de gás / sólido. A equação não linear de Elovich é expressada de acordo com a Equação (2). Em que: α ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$) é a taxa de adsorção inicial e β ($mg\ g^{-1}$) representa a constante de dessorção, a comparação e a boa concordância dos resultados teóricos do modelo de Elovich com os dados

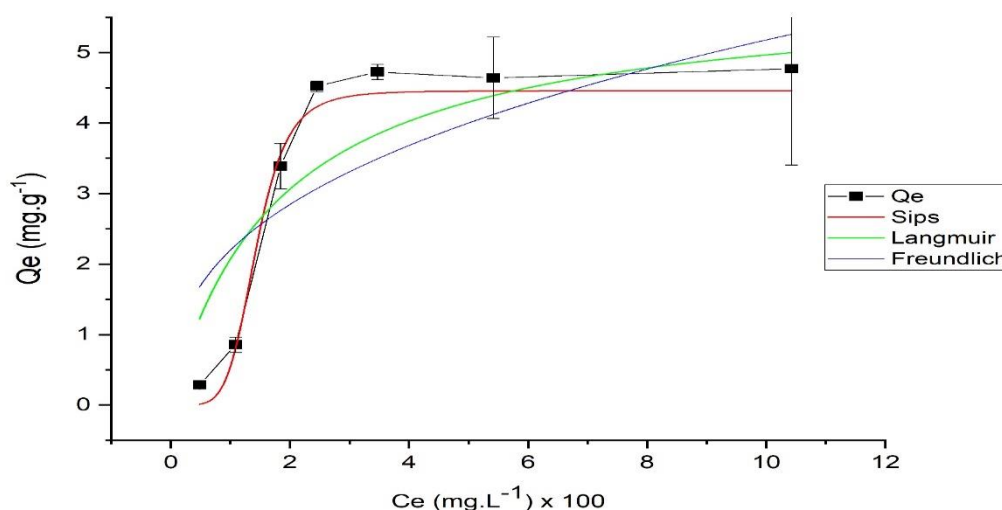
experimentais, isso sugere que o processo envolve uma quimissorção ⁵⁹.

$$qt = 1 - \beta \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (7)$$

5.1.4 Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção expressa a relação entre a quantidade de adsorbato removido a partir da solução em equilíbrio por unidade de massa de adsorvente a temperatura constante, por definição ⁶⁰. O equilíbrio de adsorção, ou seja, a razão entre a quantidade adsorvida e a quantidade restante da solução, se estabelece quando a solução contendo o adsorbato é colocada em contato com o adsorvente por um determinado tempo entrando, assim, em equilíbrio dinâmico. A forma das isotermas é a primeira ferramenta experimental para compreender a natureza de adsorção, sendo conveniente para classificar nos tipos mais comuns ⁶¹. Por isso, alguns modelos têm sido propostos para descrever matematicamente essa relação, sendo os modelos mais estudados os de Langmuir e de Freundlich. Outros modelos encontrados na literatura são Khan e Sips dentre outros.

Figura 8- Estudo do efeito de adsorção na Lã de PET



Fonte: Do autor

Na figura 8 estão apresentados os resultados do estudo de isoterma. Os dados experimentais dos isotermas para a Lã de PET foram avaliados de acordo com os modelos lineares de Langmuir e Freundlich e Sips. O melhor ajuste foi obtido para o modelo de Sips ($r > 0,9875$). Estes resultados sugerem que o adsorvente contém sítios ativos distribuídos de forma heterogênea, o modelo de Sips também é conhecido como Langmuir-Freundlich, por

ser uma extensão destes dois outros modelos, sendo utilizada para estudos de adsorção em superfícies heterogêneas e contornar o limite de concentração de adsorbato imposta por Freundlich ⁶². E em comparação com outros modelos o modelo de Sips foi o que apresentou o menor fator de erro, mostrando que a adsorção realmente acontece em múltiplas camadas como apresentado na tabela 4.

Tabela 4- Fator de erro dos modelos de isoterma

Langmuir	Freundlich	Sips
0,225371673	0,077722163	0,045830697

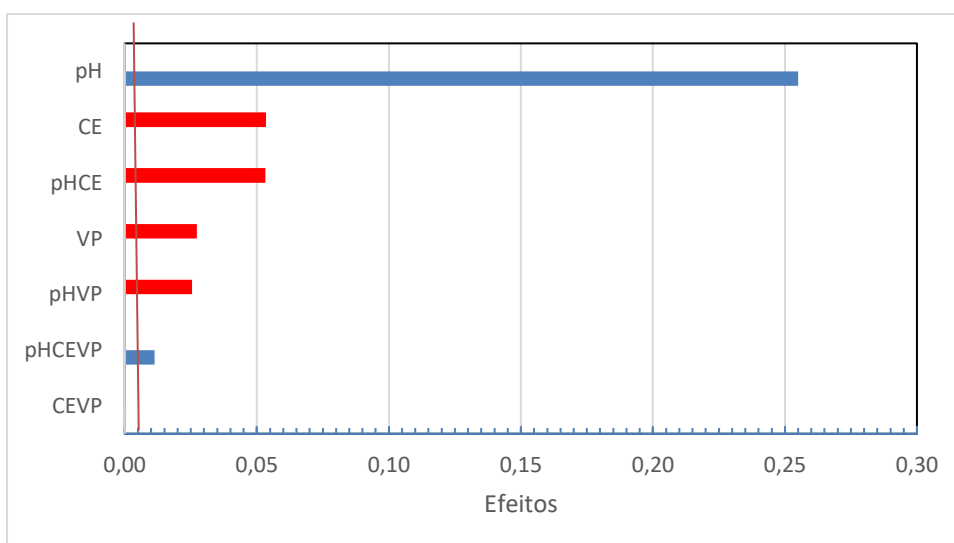
Fonte: Do autor

5.2 PROCEDIMENTO DE OTIMIZAÇÃO

5.2.1 Planejamento de dois níveis

Os resultados experimentais obtidos com o planejamento fatorial 2^3 descritos na Tabela 1, estão apresentados no Diagrama de Pareto mostrado na Figura 9.

Figura 9- Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de determinação online de concentração de cádmio. 95% de confiança.



Fonte: Do autor

Pelo Diagrama de Pareto observa-se que os fatores pH, concentração do eluente e vazão de pré-concentração foram significativos com significância ($p > 0,05$). Além disso, as interações entre pHxCE, pHxVP também se apresentaram significativas reafirmando a importância da otimização multivariada dos fatores, tal fato pode ser explicado pelos fenômenos químicos envolvidos no processo de extração on-line.

O fator que apresentou efeito mais significativo foi o pH da solução o valor positivo do efeito (0,2550) indica que o nível superior estudado, ou seja, a condição em que o pH está em 7,0 conduz a uma maior absorvância.

A concentração do eluente (CE) foi o segundo fator significativo, apresentando efeito negativo (- 0,0535). Essa informação vem reforçar as vantagens do sistema no tocante ao menor consumo de reagentes, pois demonstra que mesmo utilizando uma concentração de 0,1 mol L⁻¹ de HNO₃ ocorreu uma eluição efetiva do analito.

O terceiro fator significativo foi a vazão de pré-concentração (VP), a qual gerou um efeito negativo (-0,02725), tal informação sugere que quando se trabalha com o sistema a uma vazão de 3,5 mL.min⁻¹ há um favorecimento do sinal analítico comparado a vazão de 7,5 mL.min⁻¹. Com essas informações extraídas no planejamento fatorial foi possível montar um novo planejamento utilizando Matriz de Doehlert resultados. Porém é importante considerar que além das informações que o planejamento fatorial trouxe também temos que avaliar pelo bom senso e conhecimento químico do analista sobre o sistema o Diagrama de Pareto nos sugere que trabalhar com concentrações menores de HNO₃ oferece uma melhor extração dos íons Cd²⁺, pensando nisso e visando uma economia de reagentes já que se fixou a concentração do eluente em 0,1 mol. L⁻¹

Deste modo, garantindo uma eficiência na extração do analito a concentração do eluente foi fixa em 0,1 mol. L⁻¹ e segue-se com a otimização dos fatores pH e CE usando Matriz de Doehlert.

5.2.2 Otimização utilizando planejamento Doehlert para dois fatores

Após a triagem dos fatores, os valores ótimos para pH e VP foram obtidos utilizando Matriz de Doehlert. Os resultados são apresentados na tabela 5 e geraram a superfície de resposta apresentado na Figura 10.

Tabela 5- Matriz de Doehlert utilizada na otimização no sistema de pré-concentração de Cd^{+2} .

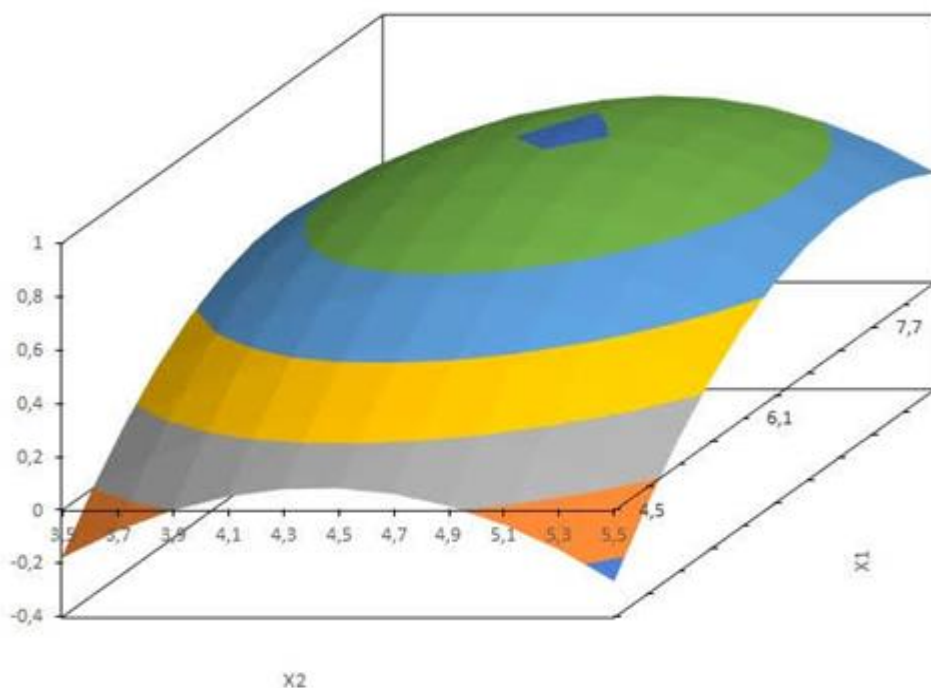
Experimentos	Fatores		
	pH	VP (mL min ⁻¹)	Absorbância
1	0 (6,5)	0 (4,5)	0,716
1	0 (6,5)	0 (4,5)	0,746
1	0 (6,5)	0 (4,5)	0,770
2	1 (8,5)	0 (4,5)	0,653
3	0,5 (7,5)	0,866 (5,5)	0,551
4	-1 (5,5)	0 (4,5)	0,129
5	-0,5 (5,5)	-0,866 (3,5)	0,181
6	0,5 (7,5)	-0,866 (3,5)	0,549
7	-0,5 (5,5)	0,866 (5,5)	0,124

Fonte: Do autor

Legenda: O primeiro número representa valores codificados os números entre parenteses representam os valores reais.

A partir dos resultados dos obtidos no planejamento foi possível gerar a superfície de resposta mostrada na Figura 10. Assim, os máximos foram calculados como sendo pH de 7,37 e vazão de amostra de 4.4 mL mim⁻¹, estando os valores dentro do domínio experimental.

Figura 10 - Superfície de resposta obtidas através da Matriz de Doehlert para Vazão de pré-concentração (VP) e pH. Onde X1 é Vazão de pré-concentração e X2 pH.



Fonte: Do autor

Deste modo, com as informações obtidas durante todo o processo de otimização multivariada do sistema chegou-se as seguintes condições otimizadas: vazão de pré-concentração $4,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, pH da amostra 7,37 e Concentração do eluente = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O modelo de regressão quadrático, construído a partir dos dados obtidos no planejamento Doehlert, estabelece a relação entre os dois fatores e absorvância. A análise de variância (ANOVA) mostrou que 98,5% da fonte de variação deste modelo é explicada pela regressão a um nível de confiança de 95% como apresentado na tabela 6. A validação dos dados foi realizada verificando se valores previstos estão próximos aos valores experimentais obtidos experimentalmente. Primeiro foi analisada a regressão e a falta de ajuste obtida pelo planejamento, utilizando o teste F. A regressão foi avaliada a partir da razão entre a média quadrática da regressão (MQR) e a média quadrática do resíduo (MQr). Espera-se que o $F_{\text{cal}} \geq F_{\text{tab}}$, o que foi observado, indicando que o planejamento resultou em uma regressão significativa. O segundo teste analisado foi o teste F relacionado à falta de ajuste, analisando-se a razão entre as médias quadrática da falta de ajuste (MQT) e do erro puro (Mqe). Espera-se que o $F_{\text{cal}} < F_{\text{tab}}$, o que foi observado, sendo assim, o planejamento não apresentou falta de ajuste (Tabela 6).

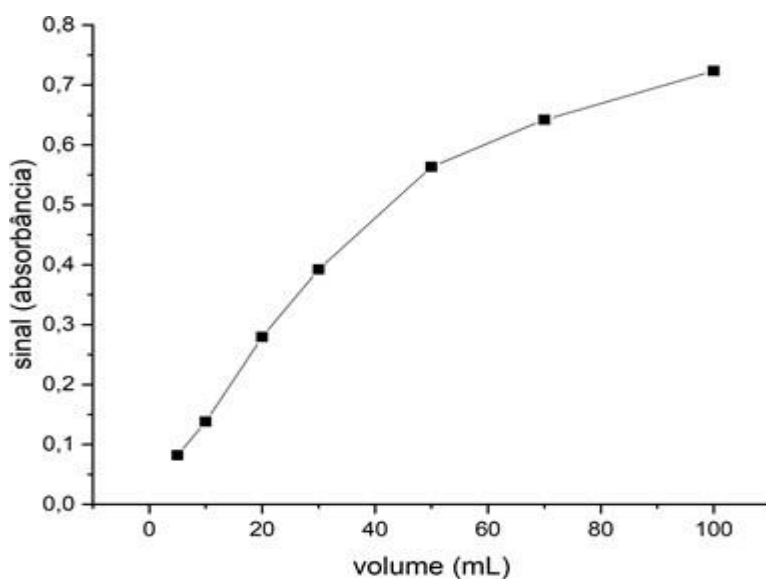
Tabela 6- Dados da ANOVA obtido no planejamento.

	F (calculado)	F (tabelado)	
MQR/ MQR	41,42	9,01	Regressão é significativa
MQT /Mqe	15,43	18,51	Sem Falta de Ajuste
R ²	0,985721		

Fonte: Do Autor

5.2.3 Estudo do volume da amostra

A figura 11 mostra os resultados obtidos realizando o aumento gradual do volume de pré- concentração da solução de cádmio. Diante disso pode-se observar que à medida que aumenta o volume de pré-concentração também tem um aumento do sinal analítico de maneira considerável, com isso pode-se observar que para ter uma maior detectabilidade do sistema um volume maior amostra poderá ser pré-concentrado sem prejuízo na capacidade de adsorção. Cabe dizer ainda que a mini coluna suportou bem a passagem de volumes elevados de amostra e durante todo o estudo não se observou efeito de memória mesmo ao passar 100 mL de amostra pela mini coluna de lã de pet (fibras de poliéster). Visando uma boa frequência analítica fixou-se o volume de pré- concentração em 20 ml, para a realização dos experimentos.

Figura 11- Estudo do volume da amostra.

Fonte: do autor

5.3 AVALIAÇÃO DOS POSSÍVEIS INTERFERENTES

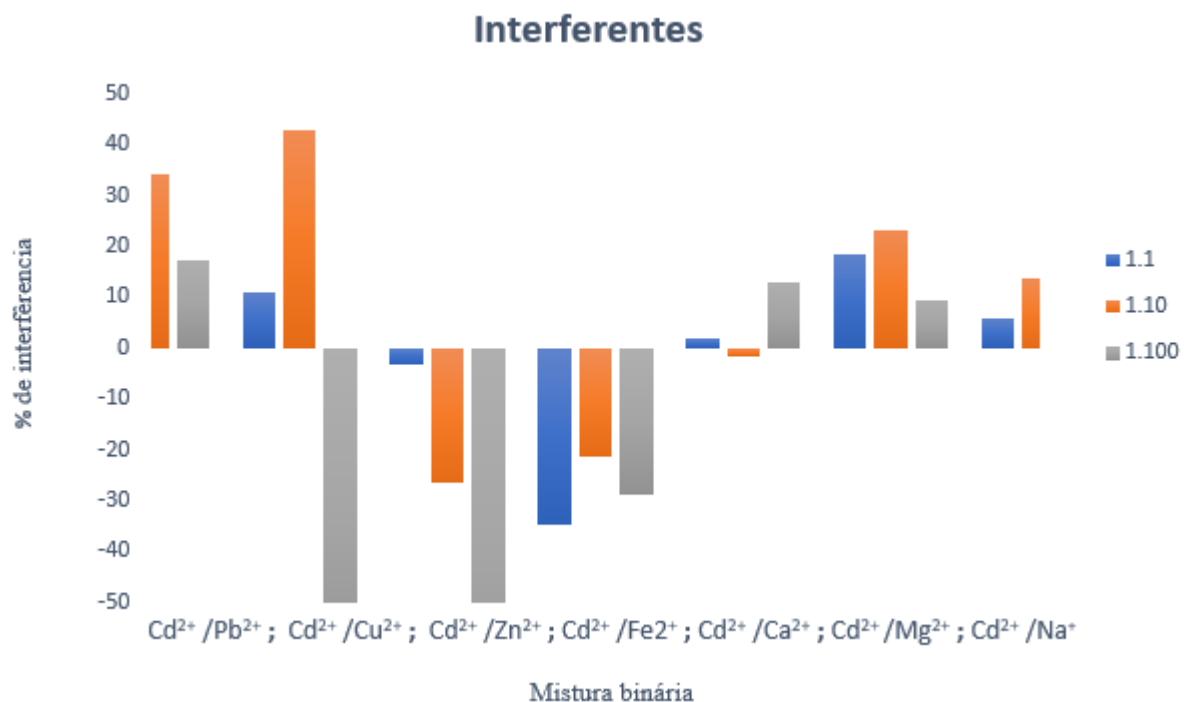
No estudo de interferentes há que se considerar dois fatos: Primeiro em relação à FAAS que é considerada uma técnica de boa seletividade proporcionada pelo comprimento de onda de maior absorção, contudo, interferências por sobreposição de linhas, formação de compostos refratários e por ionização na chama são relatadas; em segundo, o processo de SPE em que a adsorção ocorre por interações não específicas, como interação eletrostática, então qualquer íon poderá ser adsorvido concorrendo com o analito.

Os dados apresentados na Figura 12 demonstram que alguns metais apresentaram uma interferência positiva no sistema proposto e outros uma interferência negativa, a análise foi realizada frente a possíveis metais que possam ser encontrados em amostras de água.

Considerando que o material tem uma elevada área superficial os sítios disponíveis para adsorção podem ser comprometidos havendo uma competição com os íons (Cd^{2+}) porque, conforme mencionado anteriormente, os sítios ativos não são seletivos e os íons com cargas positivas são atraídos e retidos no material tendo assim uma prevalência de atração eletrolítica justificando assim a interferência.

Quanto às possíveis interferências relacionadas à detecção por FAAS, por se tratar de uma amostra com poucos concomitantes (água), acredita-se que essas não tenham sido significativas no presente sistema.

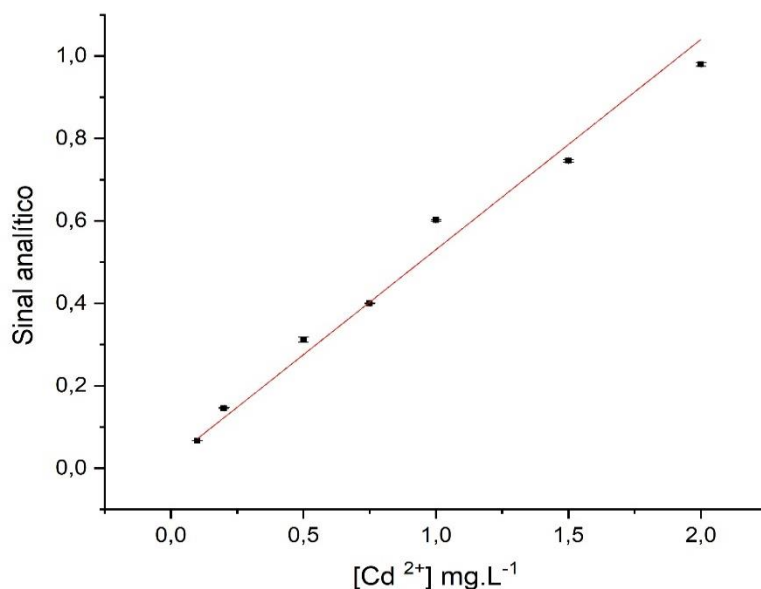
Figura 12- Avaliação dos possíveis interferentes para a adsorção na mini coluna lã de pet como adsorvente.



5.4 CURVA ANALÍTICA

Buscando avaliar as melhorias na sensibilidade de quantificação de cádmio pelo sistema de pré- concentração on-line utilizando a lã de pet, construiu-se curvas de calibração sem e com pré- concentração como apresenta as figuras 13 e 14 respectivamente. Utilizando-se os valores obtidos através da curva analítica foi possível calcular alguns parâmetros relativos ao sistema. O limite de detecção, o coeficiente angular da seção linear da curva analítica, o limite de quantificação, a linearidade. A faixa linear para esta curva foi de 0,1 – 2 mg. L⁻¹, (R=0,9875) com uma equação de regressão linear $ABS = 0,4719 [Cd^{+2}] + 0,0568$

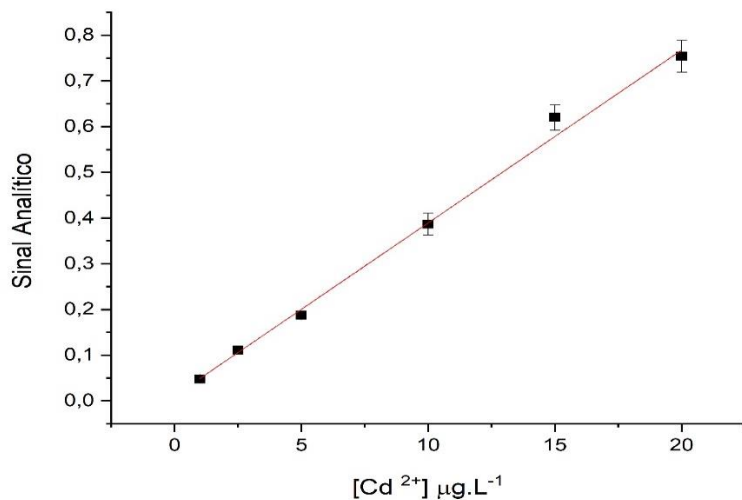
Figura 13- Curva de Calibração leitura realizada direto na chama no FAAS. as barras de erro apresentam a magnitude do desvio padrão das medidas



Fonte: Do autor

A curva de calibração utilizando a pré -concentração no material adsorvente lã de pet, utilizando sistema fia e detecção no FAAS mostrado na figura 14 apresenta faixa linear 1 ugL⁻¹ - 20 ugL⁻¹, (R=0,99511) com uma regressão linear $ABS = 0,03827 [Cd^{+2}] + 0,00994$

Figura 14 - Curva de Calibração etapa de pré- concentração Cádmiu utilizando lã de pet como adsorvente em água, as barras de erro apresentam a magnitude do desvio padrão das medidas.



Fonte: Do autor

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) 0,1 e 0,25 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O fator de pré-concentração foi calculado, com base na razão entre o coeficiente angular das curvas obtidas com e sem pré- concentração, a tabela 7 apresenta as figuras de mérito do método proposto.

Tabela 7- Figuras de Mérito do sistema de pré-concentração pelo método proposto para determinação de Cádmiu.

Faixa Linear $\mu\text{g. L}^{-1}$	1 -20
Sensibilidade $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$	0,038
Limite de Detecção $\mu\text{g L}^{-1}$	0,1
Limite de Quantificação $\mu\text{g L}^{-1}$	0,25
Precisão (CV) %	2,5
Fator de pré concentração	81

Fonte: Do autor

Como pode-se observar as características do sistema proposto apresenta valores adequados para a aplicação em amostras de água, uma vez que o LQ ($0,25 \mu\text{g L}^{-1}$) está abaixo da concentração estipulada pelo CONAMA que é de $0,001 \text{ mg. L}^{-1}$, este fato se deve principalmente ao excelente fator de pré-concentração obtido (81). Adicionalmente, tem-se o baixo custo do material a facilidade de obtenção, e a durabilidade, uma vez que foi utilizado apenas uma mini coluna para o desenvolvimento do método e a mesma não perdeu a capacidade de adsortiva.

5.5 AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO E APLICAÇÃO DA METODOLOGIA

O método desenvolvido foi aplicado em amostras de água e, para avaliação de exatidão, as mesmas amostras foram enriquecidas com quantidades conhecidas de cádmio, isto, é fez-se teste de adição e recuperação.

Os resultados dos testes de adição e recuperação são mostrados na Tabela 8, observa-se que a recuperação variou entre 96 e 115%, considerando o nível de concentração quantificado, da ordem de microgramas por litro, pode-se afirmar que o método apresentou exatidão satisfatória sendo, portanto, viável a aplicação da metodologia proposta. Cabe mencionar também que, apesar das interferências constadas para alguns íons, provavelmente a concentrações desses interferentes nas amostras, provavelmente não atingem níveis que possam comprometer a exatidão, como foi observado nos resultados. Destaca-se também a rapidez do método que com injeção de 20 mL de amostra foi estipulado uma frequência de leituras de cerca de 12 análises por hora.

Tabela 8- Adição e Recuperação em amostras de água de torneira, mineral e mina, com a etapa de pré-concentração no sistema online para determinação de Cd 2+.

Amostra	Conc. Adicionada	Concentração obtida (ug. L⁻¹)	% Recuperação
Mina	0	0,4	
	5 ug. L ⁻¹	5,2	96
Mineral	0	0,3	
	5 ug. L ⁻¹	5,5	104
Torneira	0	N/D	
	5 ug. L ⁻¹	6,1	104
Poço	0	N/D	
	5 ug. L ⁻¹	4,8	96
Aquário	0	0,4	
	5 ug. L ⁻¹	5,8	108
Represa	0	0,3	
	5 ug. L ⁻¹	6,05	115

Fonte: Do autor; N/D (não detectado)

Em parte das amostras analisadas (água mineral e água de torneira) não foram encontradas concentrações quantificáveis de cádmio, as amostras de água de aquário e a água da represa demonstrou uma concentração mensurável com o método proposto, porém esta dentro do limite máximo permitido pelo CONAMA que é de 0,001 mg. L⁻¹. Considerando que a água da torneira e mineral se enquadra na classe 1, que são destinados ao abastecimento para consumo humano no sentido de garantir à proteção das comunidades aquáticas e destinar-se à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película, a concentração máxima permitida seria 1 µg. L⁻¹, essas amostras estão dentro do limite permitido pelo CONAMA.

A Tabela 9 apresenta uma comparação de características analíticas de métodos reportados na literatura para a pré-concentração de Cádmio. Em relação a outros métodos reportados na literatura o método proposto apresenta uma boa eficiência com destaque para o limite de detecção 0,1 µ.L⁻¹ e o fator de pré concentração 81.

Tabela 9- Comparação de diferentes métodos de pré-concentração em SPE para determinação de Cádmio [63].

Detecção	Pré-concentração	L.D. ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	F.P.	Aplicação	Ref.
FAAS	IIP-CMCS/SiO ₂	1,8	257	Água	(LÜ; AN; XIE, 2013)
TS-FF-AAS	Filtro	1,36	60	Sedimento	(OLIVEIRA et al., 2014)
ICP-OES	Si+SiO ₂	0,158		CRM-TMDW	(ARAS; YALÇIN, 2016)
ICP-OES	Ditizona/Naftaleno	30	13	Salmora	(BATISTA; AUGUSTO; PEREIRA-FILHO, 2016)
FAAS	SiAT	$0,8 \times 10^{-3}$	29	Água	(SPÍNOLA COSTA et al., 2002)
FAAS	Vermicomposto	5	100	Água Mineral	(DE MORAES et al., 2003)
FIA-FAAS	GA-3D	1,67	20	Água	(LIMA, 2019)
Este Trabalho	Lã de PET	0,1	81	Água	Este trabalho

Legenda:L.D.: Limite de Detecção; F.P.: Fator de pré-concentração.

Fonte: ⁶³

6 CONCLUSÃO

A Lã de Pet apresentou boas propriedades de adsorção de cádmio e foi empregada com êxito na metodologia FIA-FAAS-SPE para determinação desse elemento em amostras de água. A método proposto apresentou um bom desempenho em termos de precisão e exatidão, apresentou também LD e LQ adequados para aplicações em amostras de água. O fator de pré-concentração (81) é comparável com outros reportados na literatura como sílica que apresenta fator de pré concentração para Cd 18,44 ⁶⁴ e cascas de arroz 72,4 ⁶⁵. As ferramentas quimiométricas empregando o planejamento fatorial e matriz de Doehlert, permitiu a otimização de método, de forma confiável e com número reduzido de experimentos, reduzindo o tempo e custo, com frequência de leituras de 12/h. Adicionalmente, tem-se que o material é de baixo custo, reciclável e o sistema FIA-FAAS-SPE, reduz o consumo de reagentes e amostra contribuindo para menor geração de resíduos sendo condizente, portanto, com a química verde.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- M. KHAIRY ;SHERIFF.A. EL-SAFETY ;M.A. SHENASHEN ;Environmental remediation and monitoring of cadmiun, **Tendência do TrAc em Química Analítica**, Alemanha, v.62 ,Novembro de 2014, páginas 56-68.
- 2- G. ARAGAY, J. PONS, A. MERKOÇI; Tendências recentes em ferramentas e estratégias baseadas em macro, micro e nanomateriais para detecção de metais pesados,**Chem. Rev São Paulo**, p. 3433-3458, 2011.
- 3- PINO, G. H; TOREM, M. L. Aspectos fundamentais da biossorção de metais não ferrosos - estudo de caso. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**,Rio de Janeiro v. 8, n. 1, p. 57-63, 2011.
- 4- HIRATA, R.; ZOBY, J. L. G.; OLIVEIRA, F. R. **Água subterrânea: reserva estratégica ou merencial**. In: BICUDO, Tundisi, Scheuenstuhl (Org.). Águas do Brasil: análises estratégicas. Alfenas , Cap. IX, p.149-161, 2010.
- 5- Y.M. QIAO, Y. YANG, J.G. GU , J.G. Zhao; The distribution and geochemical speciation of heavy metals in coastal sediments underwent rapid urbanization, a case study from Shantou Bay [J].**Mar.pollut.Touro.**, China, p. 140 - 146, 2013.
- 6- H. IKEN, D. KIRSANOV, A. LEGIN, MJ SCHŠNING. Novos materiais poliméricos de película fina para a detecção de metais pesados. **Procedia Eng.**, Alemanha, v.47, p. 322 – 325, 2012.
- 7- ZHENG, Z. LIU, et al.: Avaliação de risco ecológico dependente do pH de pentaclorofenol no Lago Taihu e no Rio Liaoh, **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, China, p. 216 – 224, 2017.
- 8- GWON, Jae Gyoung; KIM, Seok Kyeong; KIM, Jung Hyeun. Comportamento de absorção sonora de espumas flexíveis de poliuretano com estruturas celulares distintas. **Materiais e Design**, China, v. 89, p. 448-454, 2016
- 9- TAN, K. H.; Environmental soil science. Marcel Dekker Inc, **New York**, 2. ed., p.452, 2000.
- 10- ALOR, G. C.; “Review of cadmium transfers from soil to humans and it health effects in the Jamaican environment”. **Science of the total environment**, Jamaica, v. 400, pp. 162-172, 2008.
- 11- M. RODRÍQUEZ- SERRANO, N. MARTÍNEZ-DE LA CASA, *et.al*; **Toxicidad del Cadmio en Plantas. Ecosistemas**, La Habana, v. 17, n. 3, p.139-146, 2008.
- 12- CARVALHO, Marcela Merides et al. Estudo da toxicidade de metais (zinco e cádmio) sobre Ceriodaphnia dubia, por multivias de exposição e recuperação biológica de descendentes. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**,São Paulo, v. 22, n. 5, p. 961-968, 2017.
- 13- GUIMARÃES, Marcelo de A. et al. Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas. **Revista Trópica-Ciências Agrárias e Biológicas**, Rio de Janeiro , v. 2, p. 58-68, 2008.
- 14- ALZOGARY, RA Um veneno chamado cádmio. **Jornal Page**, São Leopoldo, RS,v. 12, 2009.

- 15- MARQUES, Teresa Cristina Lara Lanza de Sá *et al.* Respostas fisiológicas e anatômicas de plantas jovens de eucalipto expostas ao cádmio. **Revista Árvore**, Lavras, MG, v. 35, n. 5, p. 997-1006, 2011.
- 16- MARIANA MALERONKA FERRON, RÚBIA KUNO, et.al.; Cadmium, lead and mercury in the blood of workers from recycling sorting facilities in São Paulo, Brazil, Cad. **Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.36, n.8, p.17 Aug 2020.
- 17- ICOLAS-MENDEZ, Tonancy et al. O papel do resveratrol no estresse oxidativo induzido por metais pesados. **Nutr. Hosp.**, Madrid, v. 37, n. 2 P. 374-383, abril. 2020.
- 18- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE – OMS, Elementos traço na nutrição e saúde humana. Genebra, 1998.
- 19- HSUEH, Yu-Mei et al. Efeito do selênio plasmático, do cádmio dos glóbulos vermelhos, dos níveis de arsênio urinário total e da TFG_e no carcinoma de células renais. **Science of The Total Environment.**, China, v. 750, p. 141547, 2020.
- 20- YOUNG, Jamie L.; CAI, Lu. Implicações para a exposição pré-natal ao cádmio e resultados adversos para a saúde na idade adulta. **Toxicology and Applied Pharmacology.**, China, p. 115161, 2020.
- 21- ALVES, R.I. S.; TONANI, K. A. A.; NIKAIDO, M.; CARDOSO, O.O.; TREVILATO, T.M. B; SEGURA-MUÑOZ, S. I. Avaliação das concentrações de metais pesados em águas superficiais e sedimentos do Córrego Monte Alegre e afluentes, Ribeirão Preto, SP, Brasil. **Ami-água**, Taubaté, v. 5, n. 3, p. 122-132, 2010.
- 22- RESOLUÇÃO CONAMA N o 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005 Disponível em: <http://conama.mma.gov.br>. Acesso em : 29 Nov .2020.
- 23- PET, FICHAS TÉCNICAS, Compromisso Empresarial para Reciclagem (CEMPRE). Disponível em: <http://cempre.org.br/artigo-publicacao/ficha-tecnica/id/8/pet>. Acessado em setembro 2020.
- 24- SANTOS, Carmen Myrella Aparecida dos et al.; Processo de reciclagem química de PET em meio alcalino: efeito da concentração do íon hidróxido, da cor do PET e do tempo de reação. **Matéria (Rio J.)**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 4, 2018.
- 25- ABIPET. O que é PET. Disponível em: <http://www.abipet.org.br/oqepet.php>. Acessado: em setembro de 2020.
- 26- <https://portalacustica.info/la-de-pet> < Acesso: 09 de setembro 14:30, 2020.
- 27- UYCIEC UNIVERSITY OF YORK CENTRE FOR INDUSTRY EDUCATION COLLABORATION. Polyesters (on line version). UK. Last update in 25th August 2016.
- 28- SIMÕES, M. F.; OLIVEIRA, B. D.; BECKER, R. R. Isolamento e condicionamento acústico do Auditório Araújo Vianna em Porto Alegre, RS. In: **ENCONTRO SOBRAC**, XXV, p. 336-343, 2014.
- 29- ROSTAMI, Rouhollah et al. A review on performance of polyester fibers in alkaline and

- cementitious composites environments. **Construction and Building Materials**, Espanha, v. 241, p. 117998, 2020.
- 30- BAUER, E.; VASCONCELOS, P. H.; GRANATO, J. E. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. Ed G. C. Isaia. São Paulo: **Ibracon**, 2007.
- 31- TROJANOWICZ, M.; KOŁACIŃSKA, K. Recent advances in flow injection analysis. **The Royal Society of Chemistry**., Polonia, v.141, p.2085–2139, 2016.
- 32- MAGALHÃES, et al, Influência de processos antagônicos no desenvolvimento de sistema de análises em fluxo para a determinação espectrofotométrica de propiltiouracil em medicamentos, **Quim. Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, p.91-96, 2013
- 33- BACKES, Rafael S.; GUEDES, Tiago J.; DOS SANTOS, Wallans T. P.; DA SILVA, Rodrigo A. B. Determinação rápida e simples de citrato de sildenafil (viagra® e genéricos) empregando eletrodo impresso de carbono em sistemas fia e bia com detecção amperométrica. **Química Nova**, Rio de Janeiro , v. 40, p. 752-759, 4 maio 2017.
- 34- MOREIRA, Bruna C. S.; TAKEUCHI, Regina M.; RICHTER, Eduardo M.; SANTOS, André L. Desenvolvimento de um sistema de análise por injeção em fluxo utilizando materiais alternativos de baixo custo para fins didáticos. **Química Nova**, São Paulo , v. 37, n. 9, 1566-1572, 2014, p. 1566-1572, 15 jul. 2014.
- 35- LIRA, Liliana Fátima Bezerra; DOS SANTOS, Daniele C.M.B.; GUIDA, Mauro A.B.; STRAGEVITCH, Luiz; KORN, Maria das Graças A; PIMENTEL, Maria Fernanda; PAIM, Ana Paula Silveira. Determination of phosphorus in biodiesel using FIA with spectrophotometric detection. **ELSEVIER**, Rio Grande do Sul, p. 3254-3258, 14 jun. 2011.
- 36- Martins, A. C., Bukman, L., Vargas, A. M. M., Barizão, É. O., Moraes, J. C. G., Visentainer, J. V., & Almeida, V. C. The antioxidant activity of teas measured by the FRAP method adapted to the FIA system: Optimising the conditions using the response surface methodology. **Food Chemistry**, Minas Gerais v.138, n.1, p. 574–580, 2013.
- 37- AZZI, Déborah C.; OLIVEIRA, Geiser G.; JANEGITZ, Bruno C.; BONIFÁCIO, Viviane G.; FATIBELLO-FILHO, Orlando; MARCOLINO-JUNIOR, Luiz H. Determinação de rutina em formulações farmacêuticas utilizando um sistema de análise por injeção em fluxo envolvendo multicomutação. **Eclética Química Journal**, [S. l.], ano 2016, v. 41, p. 32-42, 24 ago. 2020.
- 38- Valcarcel, M.; Luque de Castro, M. D., **Flow-Injection Analysis Principles and Applications**, **Ellis Horwood Limited**, Chichester, 1987.
- 39- [WHO] WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Cadmium**. Geneva, 1992
- 40- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentals of analytical chemistry**, **Orlando, Saunders College Publishing**, Orlando, 1996, 870p.
- 41- FANG, Z.; ZHU, Z. H.; ZHANG, S. C.; XU, S. K.; GUO, L.; SUN, L. J. On-line separation and preconcentration in flow injection analysis. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdã, v. 214, n. 1- 2, p. 41-55, 1988.

- ⁴² Sergio L.C.Ferreira, Marcos A.Bezerra, et al ,Atomic absorption spectrometry – A multi element technique ,**TrAC Trends in Analytical Chemistry**,São Paulo , v. 100, p. 1-6, 2018.
- ⁴³ AMORIM, Fábio Alan Carqueija et al. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1784-1790, 2008.
- ⁴⁴ FRESCHI, Gian Paulo Giovanni et al. Espectrometria de absorção atômica multielementar simultânea com atomização eletrotérmica em forno de grafite - uma revisão da técnica e aplicações. **Eclet. Quím.**, São Paulo, v. 25, p. 213-226, 2000.
- ⁴⁵ COSTA, Rui Cerdeira de Campos; ARAUJO, Alberto da Nova. Determinação de baixas concentrações de cobre em águas naturais por espectrofotometria de absorção atômica em chama usando um sistema FIA com uma coluna de poli(etilenimina). **Quím. Nova**, São Paulo, v. 24, n. 5, p. 588-591, Oct. 2001.
- ⁴⁶ Dasbasi, T.; Sacmaci, S.; Ulgen, A.; Kartal, S., **Food Chem** 2015, 174, 591-596. 68.
Hernandez-Martinez, R.; Navarro-Blasco, I., *Food Control* ,Colombia , v. 26,p. 6-14,2012.
- ⁴⁷ Pandelova, M.; Lopez, W. L.; Michalke, B.; Schramm, K.-W., *J.Food Compos Anal* 2012, 27, 120-127. 70. Murphy, K. E.; Vetter, T. W., **Anal Bioanal Chem**, Estados Unidos v.405, p.4579-4588,2013.
- ⁴⁸ GONCALVES, Manuel Portugal et al . Qualidade das águas e análise de metais em folhas de mangue na APA Tinharé-Boipeba (BA). **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 4, p. 583-596, Aug. 2020 .
- ⁴⁹ ORIA-ARGUMEDO, Carlos. Metales pesados (Cd, Cu, V, Pb) en agua lluvia de la zona de mayor influencia de la mina de carbón en La Guajira, Colombia. **Rev.Colomb.Quim.**, Bogotá , v. 46, n. 2, p. 37-44, Aug. 2017.
- ⁵⁰ Poole, C. F.; Gunatilleka, A. D.; Sethuraman, R. Contributions of theory to method development in solid-phase extraction, **Journal of Chromatography A.**, Genebra, v. 885, p. 17 - 39,2000.
- ⁵¹ Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. **Como fazer experimentos: planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Unicamp, 2 ed., 1996.
- ⁵² Ferreira, S. L. C.; Santos, W. N. L.; Quintella, C. M.; Neto, B. B.; Bosque-Sendra, J.M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistryreview. **Talanta.**, Paraná. 63, p. 1061-1067, 2004.
- ⁵³ G. Derringer, R. Suich. Simultaneous Optimization of Several Response Variables, **Journal of Quality Technology.**, Russia, v. 12, p. 214 – 219, 1980.
- ⁵⁴ Teófilo, R. F.; Ferreira, M. M. C.; Quimiometria II: Planilhas eletrônicas paracálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, p. 338-350, 2006.
- ⁵⁵ Ferreira, S. L. C.; Santos, W. N. L.; Bezerra, M. A.; Lemos, V.A.; Bosque- Sendra, J.M. Use of factorial design and Doehlert matrix for multivariate optimisation of an on-line preconcentration system for lead determination by flame atomic absorption spectrometry, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, São Paulo ,v. 375, p. 443 – 449, 2003.

- ⁵⁶⁻ FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**., Malásia v. 156, p. 2–10, 2010.
- ⁵⁷⁻ BRASIL, Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC 166 de 24 de julho de 2017 – Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências, DOU, Brasília, DF, 25 de julho de 2017.
- ⁵⁸⁻ VEDOVELLO, Marcos Paulo. CASANOVA, Adriana Seraphin Veiga. Estudo da despolimerização do Poli (Tereftalato De Etileno) via Hidrólise Alcalina. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento**., São Paulo ,n.a, 04, ed. 08, v. 02, p. 181-214. Agosto de 2019.
- ⁵⁹⁻ BEHNAMFARD, A.; SALARIRAD, M. M. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. **Journal of hazardous materials**.,Alemanha, v. 170, n. 1, p. 127–33, 15 Oct. 2009.
- ⁶⁰⁻ SILVA, D. S. A et al. Adsorção do corante têxtil azul remazol por pecíolo de buriti (*Mauritia flexuosa* Lf). **Cadernos de Pesquisa**,Mato Grosso do Sul, v. 19, n. especial, p.138-146, 2012.
- ⁶¹⁻ RUDZINSK, W.; EVERETT. D. H.; Adsorption of gases on heterogeneous surfaces, *Academic Press*: London, 1992.
- ⁶²⁻ MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Activated Carbon. [s.l.] **Elsevier Science & Technology Books**, Espanha, v. 94 ,2006.
- ⁶³⁻ LIMA, GRAZIELLE CABRAL; Avaliação das fases sólidas poli(vinil-piridina) e aerogel de grafeno na pré-concentração de clorofenóis e íons cádmio em amostras ambientais , UNIFAL /MG , Alfenas, 2019.
- ⁶⁴⁻ ARAS, N.; YALÇIN, Ş. Development and validation of a laser-induced breakdown spectroscopic method for ultra-trace determination of Cu, Mn, Cd and Pb metals in aqueous droplets after drying. **Talanta**., New York ,v. 149, p. 53–61, 2016
- ⁶⁵⁻ TARLEY, C. R. T; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, Santa Catarina, v. 54, n. 7, p. 987-995, 2004.