

## PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE Cd E Pb EM AÇÚCAR USANDO POLÍMEROS COM DOIS ÍONS IMPRESSOS E DETECÇÃO POR F AAS

Marcella P. Di Girolamo<sup>1</sup>; Geovane G. Machado<sup>1</sup>; Marcelo E. Rocha<sup>1</sup>; Sulene A. de Araújo<sup>1</sup>; Valfredo A. Lemos<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB)  
marcellapdgm@gmail.com

**Palavras-Chave:** análise de traços metálicos, extração em fase sólida (SPE), segurança alimentar

### Introdução

O chumbo (Pb) e o cádmio (Cd) são metais pesados de grande relevância ambiental e toxicológica, conhecidos pela ausência de função biológica essencial e pela capacidade de acumulação em organismos vivos <sup>(1,2)</sup>. O Pb, número atômico 82 e massa atômica 207,19 g mol<sup>-1</sup>, pertence ao sexto período e 14º grupo da Tabela Periódica; o Cd, número atômico 48 e massa 112,4 g mol<sup>-1</sup>, situa-se no quinto período e 12º grupo, sendo metal de transição <sup>(1)</sup>. Ambos são classificados como não essenciais e tóxicos mesmo em concentrações traço, podendo provocar intoxicações crônicas por acúmulo em tecidos humanos, vegetais e animais <sup>(2,3)</sup>.

A principal via de exposição é a cadeia alimentar, a partir da contaminação de água e alimentos. No organismo, esses metais apresentam lenta taxa de eliminação, favorecendo sua bioacumulação e o aparecimento de efeitos nocivos <sup>(2)</sup>. Além de impactos à saúde, comprometem processos fisiológicos de plantas e microrganismos, refletindo em desequilíbrios ambientais <sup>(3)</sup>.

Industrialmente, são amplamente utilizados: o Pb em baterias, soldas e pigmentos, e o Cd em galvanoplastia, ligas metálicas e estabilizantes de plásticos <sup>(2)</sup>. Fontes emissoras relevantes incluem a fundição, refino e queima de combustíveis fósseis, responsáveis pela liberação de até 90% do Cd e 33% do Pb como partículas e gases, contribuindo para contaminação ambiental <sup>(4)</sup>.

A determinação analítica de Pb e Cd em matrizes complexas, como alimentos, é dificultada por suas baixas concentrações e pela presença de interferentes. Técnicas como espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) são utilizadas, mas frequentemente exigem uma etapa de pré-concentração para maior sensibilidade <sup>(5)</sup>.

Entre os métodos de separação e pré-concentração destacam-se coprecipitação, extração líquido-líquido, extração em ponto-nuvem e extração em fase sólida (SPE) <sup>(6)</sup>. A SPE tem sido amplamente empregada devido ao baixo custo, menor consumo de reagentes, rapidez, eficiência e potencial de automação. Nessa técnica, os analitos são retidos em sorventes sólidos como sílica gel, óxido de alumina, carvão ativado, celulose, quitosana e resinas poliméricas, permitindo a separação seletiva dos metais de interesse <sup>(7)</sup>.

Avanços recentes incluem o uso de polímeros impressos molecularmente (MIPs) e polímeros com íons impressos (IIPs). Os MIPs utilizam moléculas molde para criar cavidades específicas, simulando sistemas de reconhecimento biológico como enzima-substrato <sup>(8,9,10)</sup>. Já os IIPs utilizam íons metálicos como molde, formando cavidades seletivas após polimerização

e remoção do íon, o que garante alta especificidade, estabilidade química e possibilidade de reutilização<sup>(11,12,13)</sup>.

A síntese dos IIPs envolve três etapas principais: complexação do íon com ligante, polimerização em presença de monômero funcional e agente de ligação cruzada, e remoção do íon para geração dos sítios ativos<sup>(13,14)</sup>. Esses materiais têm se mostrado promissores para pré-concentração seletiva e determinação de metais tóxicos em amostras ambientais e alimentares, oferecendo simplicidade, eficiência e confiabilidade quando acoplados a técnicas espectroanalíticas<sup>(15,16)</sup>.

Nesse contexto, o presente estudo propõe a síntese e aplicação de um polímero bimetálico impresso com Cd e Pb, utilizado como fase sólida em mini colunas para pré-concentração em sistema em batelada. O método foi aplicado à determinação desses metais em amostras de açúcar comercializadas em Jequié-BA por meio de FAAS, buscando associar seletividade, baixo custo e viabilidade prática na análise de metais tóxicos em alimentos.

## Material e Métodos

Foram utilizados reagentes de grau analítico (PA), água deionizada e tampões de acetato, borato e amoniacal para ajuste de pH das soluções. As soluções padrão de Cd(II) e Pb(II) (1000 mg L<sup>-1</sup>, Fluka) foram preparadas por diluições adequadas. Como eluentes, soluções de HCl, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram obtidas por diluição direta. Para síntese do polímero empregaram-se ácido cromotrópico, vinilpiridina, estireno, divinilbenzeno, metanol e o iniciador radicalar AIBN. O material de referência certificado ERM-CE278 (tecido de mexilhão) foi utilizado para validação.

As análises foram realizadas em espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS, Perkin Elmer Analyst 200), com lâmpadas de cátodo oco de Cd e Pb, correntes de 7,5 mA, comprimentos de onda de 228,8 nm e 283,3 nm, fenda de 1 mm, chama ar-acetileno (13,5 L min<sup>-1</sup> e 2,01 L min<sup>-1</sup>, respectivamente) e nebulização de 5,0 mL min<sup>-1</sup>. O sistema de pré-concentração em batelada utilizou bomba peristáltica multicanal, tubos de Tygon, microtubos de 2 mL e pHmetro para ajuste das soluções. A caracterização do polímero foi realizada por espectroscopia no infravermelho (FT-IR, Spectrum Two).

A síntese do polímero com íons impressos (IIP-Cd-Pb) ocorreu por polimerização em massa (“bulk”) sob atmosfera inerte, ausência de oxigênio e aquecimento a 70 °C por 24 h. Na primeira etapa, prepararam-se complexos metálicos em metanol contendo ácido cromotrópico, vinilpiridina e sais de Cd(II) ou Pb(II). Após agitação e evaporação do solvente, os complexos secos foram polimerizados com estireno, divinilbenzeno e AIBN, sob purga de N<sub>2</sub> e aquecimento. A resina rígida obtida foi triturada, peneirada e utilizada como sorvente em mini colunas. A remoção dos íons residuais foi realizada com HNO<sub>3</sub> 1:1 (v/v) durante 24 h, monitorando-se o esgotamento por FAAS. Um polímero não impresso (NIP) foi sintetizado como controle.

As mini colunas foram preparadas com 0,3 g de polímero em tubos de Tygon (10 cm × 0,3 cm), fixado com álcool etílico, seguido de lavagem com HNO<sub>3</sub> 10% e água deionizada. No sistema, a amostra passava pela coluna para retenção dos íons, sendo posteriormente eluída com solução ácida e coletada para análise por FAAS. As condições foram avaliadas em triplicata, com limpeza das colunas a cada ciclo.

Foram analisadas sete amostras de açúcar (cristal, refinado, mascavo e orgânico) adquiridas em supermercados de Jequié-BA. As amostras reais foram preparadas por diluição

simples (1 g em 50 mL, com  $\text{HNO}_3$  1% e tampão borato), enquanto a amostra certificada foi submetida à digestão com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em bomba de digestão a 150 °C por 4 h. Após resfriamento, as soluções foram ajustadas para pH 7,0 e aferidas em balões de 50 mL com água ultrapura.

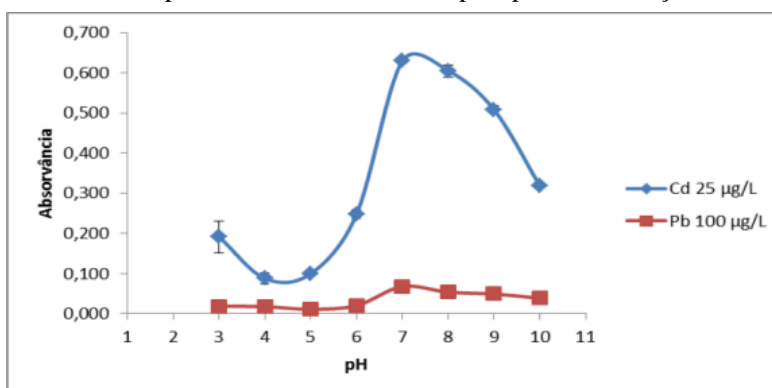
## Resultados e Discussão

### Otimização do sistema

- **Estudo do pH**

A avaliação do pH é fundamental para o processo de pré-concentração, pois influencia diretamente a eficiência de sorção dos metais alvo e a separação em relação a outras espécies presentes na matriz. Essa etapa também contribui para aumentar a sensibilidade e a estabilidade do método. Foram testadas soluções tampão de acetato (pH 3,0; 4,0; 5,0), borato (pH 6,0; 7,0; 8,0) e amoniacal (pH 9,0; 10,0), abrangendo a faixa de pH entre 3,0 e 10,0. O procedimento foi aplicado no sistema, obtendo os resultados apresentados na Figura 1.

Figura 1. Efeito do pH no sistema em batelada para pré-concentração do cádmio e chumbo.



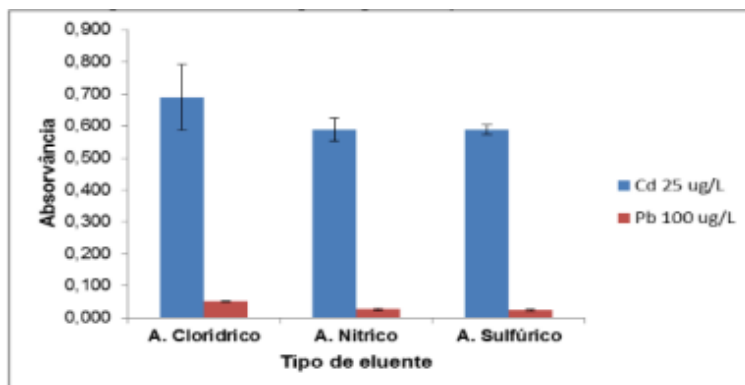
Fonte: adaptada pelo autor

Os resultados mostraram que a retenção de Pb foi mais eficiente em pH 7,0, enquanto para o Cd a faixa ótima se situou entre 7,0 e 8,0. Dessa forma, o tampão de borato de sódio em pH 7,0 foi selecionado para os estudos subsequentes.

- **Estudo do tipo de eluente**

A escolha do eluente adequado é essencial, visto que ele promove a dessorção do complexo metálico, liberando os íons para a fase aquosa e permitindo a quantificação. Foram testados ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), todos a 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ . O resultado desse estudo é apresentado na Figura 2.

Figura 2. Estudo do tipo de eluente adequado para sorção dos íons metálicos cádmio e chumbo.



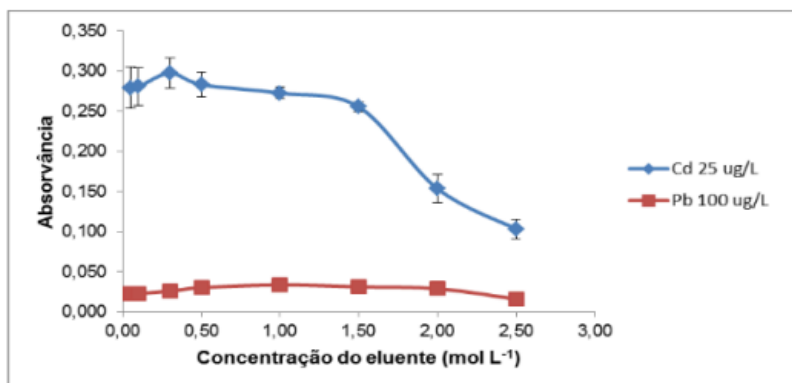
Fonte: adaptada pelo autor

De acordo com os resultados obtidos, o ácido clorídrico apresentou o melhor desempenho na dessorção de Cd e Pb, sendo, portanto, escolhido como eluente ideal.

#### • Estudo da concentração do eluente

Após a definição do HCl como eluente, investigou-se sua concentração ideal. Testaram-se soluções de 0,05; 0,10; 0,30; 0,50; 1,0; 1,50; 2,0 e 2,50 mol L<sup>-1</sup>. O procedimento foi aplicado ao sistema, obtendo os resultados apresentados na Figura 3.

Figura 3. Efeito da concentração do eluente no sistema em batelada para pré-concentração de cádmio e chumbo.



Fonte: adaptada pelo autor

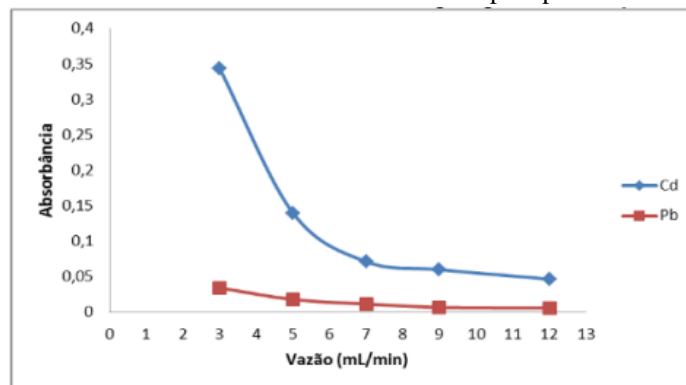
A melhor recuperação para Pb ocorreu em 0,5 mol L<sup>-1</sup>, enquanto para Cd o valor ótimo foi 0,3 mol L<sup>-1</sup>. Considerando que a concentração de 0,5 mol L<sup>-1</sup> também apresentou bom desempenho para Cd, esta foi estabelecida como a ideal para ambos os íons. Em concentrações inferiores, a dessorção foi ineficiente devido à baixa capacidade de protonação do eluente. Já em concentrações superiores a 1,0 mol L<sup>-1</sup>, observou-se queda no rendimento, possivelmente devido à acidez residual na coluna, que dificulta a etapa seguinte de sorção.

#### • Estudo da vazão da amostra

A vazão da amostra é um parâmetro crítico, pois influencia diretamente o tempo de contato entre a solução e o sorvente. Vazões muito elevadas reduzem o tempo de sorção, prejudicando a retenção. As soluções contendo os íons metálicos Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> foram submetidas a uma análise no sistema em batelada para pré-concentração com o auxílio de uma

bomba peristáltica e efetuou-se o estudo em diferentes vazões (3,0; 5,0; 7,0; 9,0 e 12,0 mL min<sup>-1</sup>). Os resultados estão expressos na Figura 4.

Figura 4. Efeito da vazão da amostra no sistema em batelada para pré-concentração de cádmio e chumbo.



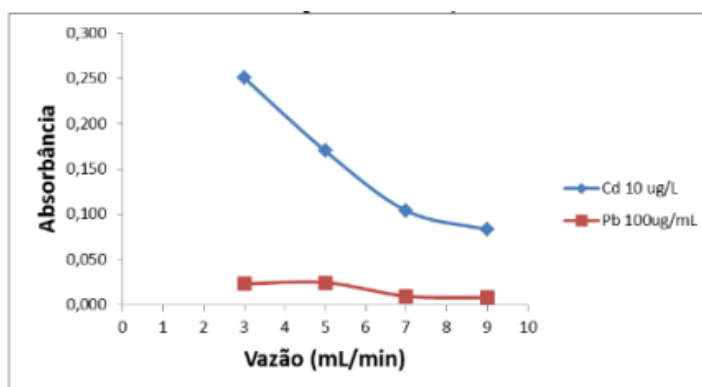
Fonte: adaptada pelo autor

Os testes mostraram que menores vazões favoreceram a pré-concentração, enquanto valores mais altos reduziram o sinal analítico. O melhor resultado foi obtido a 3,0 mL min<sup>-1</sup>, mas devido à demora operacional nessa condição, optou-se por 5,0 mL min<sup>-1</sup>, que também apresentou eficiência satisfatória, conciliando tempo e desempenho.

- **Estudo da vazão do eluente**

A eficiência da eluição depende tanto da força do eluente quanto da sua vazão. Foram avaliados valores de 3,0; 5,0; 7,0 e 9,0 mL min<sup>-1</sup>. Os resultados aparecem na figura 5.

Figura 5. Efeito da vazão do eluente para a desorção dos íons de cádmio e chumbo.



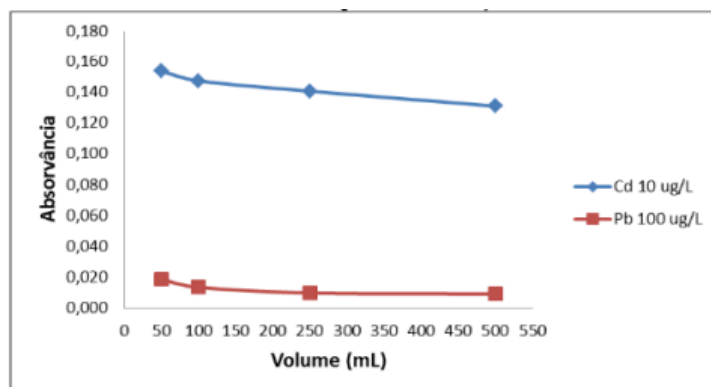
Fonte: adaptada pelo autor

O melhor resultado foi obtido em 5,0 mL min<sup>-1</sup>, considerado o valor ótimo. Vazões menores resultaram em queda do sinal, possivelmente devido ao aumento da acidez no meio durante a passagem lenta. Em contrapartida, em vazões maiores observou-se também redução no sinal, atribuída à passagem rápida do eluente, que não conseguiu arrastar eficientemente os íons complexados.

- **Estudo do volume da solução**

O volume da amostra influencia no tempo de pré-concentração e na eficiência de retenção. Foram avaliados 50,0; 100,0; 250,0 e 500,0 mL. Os resultados estão ilustrados na Figura 6.

Figura 6. Efeito do volume da amostra na pré-concentração dos íons de cádmio e chumbo.



Fonte: adaptada pelo autor

Observou-se que volumes maiores reduziram a absorvância, além de prolongarem excessivamente o tempo do processo, possivelmente devido à dispersão dos íons na coluna. O valor de 50 mL foi definido como ideal, por garantir boa eficiência sem comprometer a praticidade do sistema.

**TABELA 1.** Condições experimentais otimizadas para pré-concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

Parâmetro	Resultados	
	Cádmio (Cd)	Chumbo (Pb)
pH	7,0 - 8,0	7,0
Ácido clorídrico		
Tipo de eluente		
Conc. do eluente	0,3 mol/L	0,5 mol/L
Vazão da amostra	5,0 mL/min	
Vazão do eluente	5,0 mL/min	
Volume da solução	50,0 mL	

Fonte: adaptada pelo autor

A Tabela 1 resume as condições otimizadas para o sistema em linha. O sistema de pré-concentração foi otimizado avaliando-se parâmetros como pH, tipo e concentração do eluente, vazão da amostra e do eluente, e volume da solução.

### Análise de material de referência certificado

Para avaliar a exatidão do método, foi utilizado o material certificado ERM-CE278 (tecido de mexilhão). Os resultados obtidos foram compatíveis com os valores de referência,

não havendo diferenças significativas, o que valida a metodologia proposta para determinação de Cd e Pb.

### **Parâmetros analíticos do método**

A eficiência do sistema de pré-concentração foi confirmada por meio dos parâmetros analíticos. Foram calculados limites de detecção (LD), limites de quantificação (LQ), fatores de enriquecimento e precisão. A precisão foi avaliada em concentrações de  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para Cd e  $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para Pb, com sete repetições ( $n=7$ ). O desvio relativo encontrado para Cd foi de 3,77%, evidenciando boa reprodutibilidade. Os resultados confirmam a confiabilidade do procedimento.

### **Análise de amostras de açúcar**

O método foi aplicado em sete amostras de açúcar de diferentes tipos (cristal, refinado, mascavo e orgânico) obtidas em supermercados de Jequié-BA. Entre as amostras analisadas, apenas uma marca apresentou contaminação detectável de Cd, com concentração de  $0,053 \mu\text{g g}^{-1}$  e desvio médio de  $0,002 \mu\text{g g}^{-1}$ . Esse valor está abaixo dos limites estabelecidos pela OMS ( $7 \mu\text{g kg}^{-1}$  de peso corpóreo por semana) e pela legislação brasileira, que fixa o limite máximo de  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ . Considerando uma criança de 10 kg, seria necessário o consumo de 1,5 kg de açúcar dessa marca por semana para atingir o valor tolerável, evidenciando baixo risco. Nenhuma amostra apresentou valores significativos para Pb.

### **Conclusões**

A síntese do polímero impresso com Cd(II) e Pb(II) foi realizada com êxito, permitindo seu uso como fase sólida em mini colunas para pré-concentração em sistema em batelada. O método validado demonstrou eficiência na extração e quantificação dos íons metálicos em amostras reais de açúcar, com determinação realizada por FAAS. O procedimento destacou-se pela simplicidade, rapidez, sensibilidade e baixo custo, apresentando elevada seletividade e reprodutibilidade na separação dos analitos.

A aplicação prática evidenciou que a resina obtida constitui uma alternativa eficaz e viável para monitoramento de Cd e Pb em alimentos, contribuindo para análises ambientais e de segurança alimentar. Dessa forma, o estudo confirmou a aplicabilidade do IIP bimetálico como ferramenta analítica promissora para detecção de metais tóxicos em matrizes complexas, reforçando seu potencial em metodologias de controle de qualidade e avaliação de risco à saúde pública.

### **Agradecimentos**

À UESB, FAPESB, CNPq e CAPES pelo apoio institucional e pelo fomento financeiro, fundamentais para a realização desta pesquisa.

### **Referências**

- (1) LEE, J. D. Química Inorgânica não tão concisa. 5º Ed; São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2000.
- (2) ROCHA, Adriano Ferreira. "Cádmio, Chumbo, Mercúrio - A problemática destes metais pesados na Saúde Pública. 2008-2009. 63 f. Monografia, Universidade do porto, Portugal, 2008-2009.
- (3) DUARTE, R. P. S.; PASQUAL, A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. Energia na Agricultura, v. 15, n. 1, p. 48-55, 2000.





- (4) SANTANA, D. de A. Aplicação de espumas de poliuretano graftizadas e funcionalizadas com ácido cromotrópico na pré-concentração de cádmio, cobalto, chumbo e níquel - Dissertação de mestrado, Química Analítica, UESB, Jequié - BA, 2010.
- (5) CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, v. 58, p. 1177-1233, 2003.
- (6) ÁVILA, W. R.; GAVA, M. e LANÇAS, F. M. Extração em Fase Sólida (SPE) e Micro Extração em Fase Sólida (SPME) De piretróides em água. *Química Nova*, v. 24, n. 2, p. 172-175, 2001.
- (7) BARRIONUEVO, T. C. De; GAVA, M. e ALBERTO, L. Emprego de sílica gel organicamente modificada e impressa ionicamente para a pré-concentração seletiva on-line de íons cobre. *Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 301-308, 2010.
- (8) MARESTONI, L. D, SARTORI, L.R., SOTOMAYOR, M.D.P., GAVA, M., TARLEY, C.R.T. Polímeros impressos com íons: fundamentos, estratégias de preparo e aplicação em química analítica. *Química Nova*, v. 36, n. 8, p. 1194-1207, 2013.
- (9) TARLEY, C. R. T.; SILVEIRA, G.; SANTOS, W. N. L.; MATOS, G. D.; SILVA, E. G. P.; BEZERRA, M. A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S. L. C. Review article - Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. *Microchemical Journal* 92, 58-67, 2009.
- (10) YAN, M.; *Molecularly imprinted materials: Science and Technology* Marcel Dekker, New York, 2005.
- (11) BRAGA, L.R. Polímero impresso molecularmente mediado por íons para extração em fase sólida de quercetina em amostras fitoterápicas. - Tese de Doutorado em Química, UnB, Brasília, 2013.
- (12) WHITCOMBE, M. J., VULFSON, E. N. Imprinted Polymers. *Advanced Materials*, v. 13, n. 7, p. 467-478, 2001.
- (13) RAO, T. P.; KALA, R., DANIEL, S. Metal ion-imprinted polymers novel materials for selective recognition of inorganics. *Analytica Chimica Acta*, v. 578, n. 2, p. 105-16, 2006.
- (14) ERSÖZ, A.; SAY, R. e DENIZLI, A. Ni(II) ion-imprinted solid-phase extraction and preconcentration in aqueous solutions by packed-bed columns. *Analytica Chimica Acta*, v. 502, n. 1, p. 91-97, 2004.
- (15) MARESTONI, L. D, SARTORI, L.R., SOTOMAYOR, M.D.P., GAVA, M., TARLEY, C.R.T. Polímeros impressos com íons: fundamentos, estratégias de preparo e aplicação em química analítica. *Química Nova*, v. 36, n. 8, p. 1194-1207, 2013.
- (16) TARLEY, C. R. T.; SILVEIRA, G.; SANTOS, W. N. L.; MATOS, G. D.; SILVA, E. G. P.; BEZERRA, M. A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S. L. C. Review article - Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. *Microchemical Journal* 92, 58-67, 2009.
- (17) MELO, Geovane Gonçalves; GIROLAMO, Marcella Purificação Di; ARAÚJO, Sulene Alves de; LEMOS, Valfredo Azevedo; REIS, Marcelo Eça. Síntese de um polímero com dois íons impressos e sua aplicação em um sistema para pré-concentração e determinação de cádmio e chumbo em amostras de açúcar por F AAS. *Brazilian Journal of Development*, Curitiba, v. 11, n. 6, p. 55507-55525, jun. 2025. DOI: 10.34117/bjdv11n6-092.