

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

JÉSSICA CORREIA RAMELLA

Comparação das metodologias de extração no ponto nuvem e extração em fase
sólida para a determinação de cádmio em amostras de águas

PIRACICABA

2009

JÉSSICA CORREIA RAMELLA

Comparação das metodologias de extração no ponto nuvem e extração em fase sólida para a determinação de cádmio em amostras de águas

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção de título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientadora: Prof^a Dra. Maria Fernanda G. Giné Rosias

PIRACICABA

2009

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Ramella, Jéssica Correia

Comparação das metodologias de extração no ponto nuvem e extração em fase sólida para a determinação de cádmio em amostras de águas / Jéssica Correia Ramella; orientadora Maria Fernanda G. Giné Rosias. - - Piracicaba, 2009.

58 f.: il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Elementos de transição 2. Espectrofotometria 3. Química analítica quantitativa 4. Toxicologia ambiental I. Título

CDU 543.34:546.48

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Prof^a Dr^a Maria Fernanda Giné Rosias pela orientação, força e amizade.

Aos meus pais Santo e Maria Leide pelo amor e carinho.

Ao meu noivo Roberto pelo apoio e compreensão.

A Fátima Aparecida e a Sheila pela amizade, dedicação e apoio na parte experimental.

Ao Laboratório de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura CENA-USP, pelo suporte no desenvolvimento deste trabalho.

À Paula Delgado pela ajuda na correção de escrita.

Aos técnicos do Laboratório de Solos (CENA-USP) pelo auxílio nas análises em ICP OES.

Aos funcionários do Laboratório de Isótopos Estáveis pelas amostras concedidas.

As funcionárias da secretaria da pós-graduação e da biblioteca pelas colaborações.

A Ferro Enamel e Amyris pela compreensão para que eu pudesse realizar as disciplinas e os experimentos.

À banca julgadora pela revisão e julgamento deste trabalho.

A Deus e a todos os que ajudaram de maneira direta ou indireta para a elaboração, desenvolvimento e para o término deste trabalho, meu MUITO OBRIGADA.

RESUMO

Ramella, J.C. **Comparação das metodologias de extração no ponto nuvem e extração em fase sólida para determinação de cádmio em amostras de águas.** 2009. 58.f Dissertação (mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

Apresenta-se a comparação de duas metodologias para pré-concentração e determinação de Cd em amostras de águas estuarinas e água de mar. As metodologias comparadas foram a extração líquido-líquido no ponto nuvem e a extração por retenção dos analitos em fase sólida. Em ambos os métodos houve necessidade de formação de complexos de Cd previamente à extração. Dois agentes complexantes foram testados o *O-O* dietilditiofosfato (DDTP), e 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (TAN). A extração no ponto nuvem foi realizada utilizando o surfactante não iônico octil fenoxipolietoxietanol (Triton X-114) que à temperatura de 40 °C forma uma fase micelar viscosa de volume reduzido. Após separação das micelas, estas foram dissolvidas em solução de ácido nítrico facilitando a análise por ICP OES. A pré-concentração em fase sólida por retenção dos íons complexados foi realizada colocando-se uma coluna de Amberlite XAD 4 em sistema em fluxo. Foram ajustadas as vazões de carregamento da coluna e eluição de forma a aumentar os fatores de pré-concentração. Os volumes das soluções finais foram de 2 mL de forma a obter resultados em triplicata na análise por ICP OES. A quantificação foi efetuada pelo método das adições de padrão. Os dois procedimentos foram comparados considerando as eficiências relativas de pré-concentração, a facilidade para efetuar os procedimentos e a percentagem de recuperação das medidas.

Palavras-chave: Pré-concentração, extração no ponto nuvem, extração em fase sólida, cádmio, O,O-Dietilditiofosfato, 1-(2-Tiazolilazo)-2-naftol, amostras de águas.

ABSTRACT

RAMELLA, J. C. **Comparison of methodologies for cloud point extraction and solid phase extraction for determination of cadmium in water samples.** 2009. 58.f Dissertation (M.S.) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

Two methodologies for determination of Cd in estuarine and seawater samples were studied. The methodologies for pre-concentration of analytes by surfactant-mediated cloud point extraction and solid phase retention in a resin column were compared. In both cases the prior formation of Cd ions complexes with *O,O*-diethyldithiophosphate (DDTP) and 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol (TAN) was carried out. The Cloud point extraction was attained with the non ionic surfactant octylphenoxypolyethoxyethanol (Triton X-114) at 40 °C. The reduced volume of surfactant micelles was easily separated and dissolved using the solution containing nitric acid which facilitate the analysis by ICP OES. The solid phase pre-concentration was performed by retention of the complexed ions in the Amberlite XAD 4 resin column in a flow scheme. The flow-rates for sample loading and elution were adjusted to increase the pre-concentration factor. The final volumes collected of 2 mL were further analyzed in triplicate by ICP OES. Quantification was performed by the standard addition method. Both pre-concentration procedures were compared considering the relative efficiencies, the complexity of procedures and recovery percent of results.

Keywords: Pre-concentration, cloud point extraction, solid phase extraction, cadmium, *O,O*-Diethyl dithiophosphate, (1-(2- Thiazolylazo)-2-naphthol), samples of water.

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de extração no ponto nuvem.....	5
Figura 2. Estrutura química do DDTP com Cd	7
Figura 3. Estrutura química do TAN.....	7
Figura 4. Ilustração de moléculas solúveis em água com formação de micelas.....	10
Figura 5. Etapas de extração em fase sólida.....	15
Figura 6. Aplicação dos métodos de extração em amostras naturais.....	32
Figura 7. Varredura de 190 a 270 nm de Cd em ICPOES.....	33
Figura 8. Variação da concentração de HCl de 0,2 a 0,44 mol L ⁻¹ em padrão de 25 µg L ⁻¹ de Cd com 1,0% de DDTP e 0,05% de Triton X-114.....	34
Figura 9. Variação da concentração de DDTP de 0,5 a 1,5 % em padrão de 25 µg L ⁻¹ de Cd com 0,32 mol L ⁻¹ de HCl e 0,05% de Triton X-114.....	35
Figura 10. Variação da concentração de Triton X-114 de 0,05 a 0,15 % em padrão de 25 µg L ⁻¹ de Cd com 0,32 mol L ⁻¹ de HCl e 1,0 % de DDTP.....	36
Figura 11. Variação do pH inicial de 8,5 a 10 em padrão de 25 µg L ⁻¹ de Cd, 0,10% de Triton X-114 e 0,005 mmol L ⁻¹ de TAN.....	38
Figura 12. Variação da concentração de TAN de 0,0025 a 0,0075 mmol L ⁻¹ em padrão de 25 µg L ⁻¹ de Cd em pH 8,5 e 0,10% de Triton X-114.....	38
Figura 13. Variação da concentração de Triton X-114 de 0,05 a 0,2% em	

	padrão de 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd em pH 8,5 e 0,0025 mmol L^{-1} de TAN.....	39
Figura 14.	Variação da concentração inicial de HNO_3 de 0,25 a 1,0% em padrão de 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd com 0,3% de DDTP, vazão de 3,6 mL min^{-1} e eluição com 4,7 mol L^{-1} de HNO_3	41
Figura 15.	Variação da concentração de DDTP de 0,1 a 0,3% em padrão de 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd com 1% HNO_3 , vazão 3,6 mL min^{-1} e eluição com 4,7 mol L^{-1} de HNO_3	41
Figura 16.	Variação da vazão de 2,4 a 4,8 mL min^{-1} em padrão de 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd com 1% de HNO_3 , 0,3% de DDTP e eluição com 4,7 mol L^{-1} de HNO_3	43
Figura 17.	Variação das soluções de 3,6 mol L^{-1} HCl e 4,7 mol L^{-1} de HNO_3 , em padrão de 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd com 1% de HNO_3 , sob fluxo de 3,6 mL min^{-1} com 0,3% de DDTP.....	44
Figura 18.	Ilustração das percentagens de recuperação para as metodologias de pré-concentração.....	48

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1. Agentes complexantes utilizados para pré-concentração de cádmio.....	8
Tabela 2. Características de resinas.....	14
Tabela 3. Tipos de complexantes imobilizados em resinas para extração em fase sólida.....	18
Tabela 4. Condições operacionais do ICP OES.....	32
Tabela 5. Percentagens de recuperação de Cd para EPN com DDTP.....	37
Tabela 6. Percentagens de recuperação de Cd para EPN com TAN.....	40
Tabela 7. Percentagens de recuperação de Cd para EFS com DDTP com fator de recuperação de 50 vezes.....	44
Tabela 8. Percentagens de recuperação de Cd para EFS com DDTP com fator de recuperação de 25 vezes.....	45
Tabela 9. Percentagens de recuperação de Cd para EFS com TAN.....	46
Tabela 10. Equações da reta e coeficientes de correlação para os métodos de pré-concentração.....	47
Tabela 11. Aplicação das metodologias de extração em amostras de águas naturais.....	47

NOMENCLATURAS

FAAS - Flame Atomic Absorption Spectrometry

GFAAS - Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

ICP OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

ICP MS - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

CPE – Cloud Point Extraction

EPN – Extração no ponto nuvem

SPE – Solid phase extraction

EFS – Extração em fase sólida

PONPE-7.5 - Polioxietileno nonil fenil eter

PAN - 1-(2-Piridilazo)-2-naftol

DDTP O,O-Dietil ditiofosfato

TAN - 1-(2-Tiazolilazo)-2-naftol

GBHA - Glixal-bis-2-hidroxianil

APDC - Amônio pirrolidineditiocarbamato

EDTA - Ácido etileno-diamino-tetra-acético

NTA - Nitrilo-tria-acético

DBDTC - Sódio dizenzilditiocarbamato

PTFE - Politetrafluoretileno

FI - Fuel injection

DTNB - 5,5-Ditiobis (2- ácido nitrobenzoico)

TTA - 1-(2-Tenoil)-3,3,3-tifluoracetono

PMBP - 1-Fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolone

NDDBH - 6-(4-Nitrofenil)-2,4-difenil-3,5-diaza-biciclo[3.1.0]hex-2-ene

DHB - 3,4-Dihidroxibenzoico

SUMÁRIO

	Pág.
1	INTRODUÇÃO..... 1
1.1	Objetivos..... 3
2	REVISÃO DA LITERATURA..... 4
2.1	Métodos de pré-concentração..... 4
2.1.1	Extração no ponto nuvem (EPN)..... 4
2.1.1.1	Agentes complexantes..... 6
2.1.1.2	Agentes surfactantes..... 9
2.1.1.3	Extração no ponto nuvem para cádmio..... 11
2.1.2	Extração em fase sólida (EFS)..... 12
2.1.2.1	Extração em fase sólida para cádmio..... 14
3	MATERIAIS..... 19
3.1	Instrumentos e acessórios..... 19
3.2	Reagentes..... 19
3.3	Soluções..... 20
3.3.1	Soluções dos reagentes..... 20
3.3.2	Soluções de estoque..... 21
3.3.3	Soluções de trabalho..... 22
3.4	Colunas: construção e dimensionamento..... 22
3.5	Amostras de águas naturais..... 22
4	MÉTODOS..... 23
4.1	Descrição do sistema de extração no ponto nuvem..... 23
4.2	Procedimento para avaliação dos parâmetros em extração no ponto

	nuvem utilizando DDTP.....	24
4.2.1	Efeito da variação da concentração de HCl.....	24
4.2.2	Efeito da variação da concentração de DDTP.....	24
4.2.3	Efeito da variação da concentração do Triton X-114.....	25
4.3	Percentagens de recuperação de Cd no processo de extração no ponto nuvem quando se emprega DDTP.....	25
4.4	Procedimento para avaliação dos parâmetros para extração no ponto nuvem utilizando TAN.....	26
4.4.1	Efeito da variação do pH	26
4.4.2	Efeito da variação da concentração de TAN.....	26
4.4.3	Efeito da variação da concentração de Triton X-114.....	26
4.5	Percentagens de recuperação de Cd no processo de extração no ponto nuvem quando se emprega TAN.....	27
4.6	Descrição do sistema de extração em fase sólida.....	27
4.7	Procedimento para avaliação dos parâmetros para extração em fase sólida utilizando DDTP.....	28
4.7.1	Efeito da variação da concentração de HNO ₃	28
4.7.2	Efeito da variação da concentração de DDTP.....	28
4.7.3	Efeito da variação do tamanho da coluna.....	29
4.7.4	Efeito da variação da vazão.....	29
4.7.5	Efeito da variação da capacidade ácida de eluição.....	29
4.8	Percentagens de recuperação de Cd no processo de extração em fase sólida quando se emprega DDTP.....	29
4.9	Procedimento para avaliação dos parâmetros em extração em fase sólida utilizando TAN.....	30

4.9.1	Efeito da variação do tamanho da coluna.....	30
4.10	Percentagens de recuperação de Cd no processo de extração em fase sólida quando se emprega DDTP.....	30
4.11	Aplicações das metodologias de extração em amostras de águas naturais.....	31
4.12	Definição das condições de trabalho do ICP OES.....	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1	Eficiência na extração no ponto nuvem com DDTP.....	34
5.1.1	Efeito da variação da concentração de HCl.....	34
5.1.2	Efeito da variação da concentração de DDTP.....	35
5.1.3	Efeito da variação da concentração do Triton X-114.....	35
5.1.4	Percentagens de recuperação de Cd em EPN com DDTP.....	36
5.2	Eficiência na extração no ponto nuvem com TAN.....	37
5.2.1	Efeito da variação do pH inicial.....	37
5.2.2	Efeito da variação da concentração de TAN.....	38
5.2.3	Efeito da variação da concentração de Triton X-114.....	39
5.2.4	Percentagens de recuperação de Cd em EPN com TAN.....	39
5.3	Eficiência na extração em fase sólida com DDTP.....	40
5.3.1	Efeito da variação da concentração de HNO ₃	40
5.3.2	Efeito da variação da concentração de DDTP.....	41
5.3.3	Efeito da variação do tamanho da coluna.....	42
5.3.4	Efeito da variação da vazão.....	42
5.3.5	Efeito da variação da capacidade ácida de eluição.....	43
5.3.6	Percentagens de recuperação de Cd em EFS com DDTP.....	44
5.4	Eficiência na extração em fase sólida com TAN.....	45

5.4.1	Efeito da variação do tamanho da coluna.....	45
5.4.2	Percentagens de recuperação de Cd em EFS com TAN.....	45
5.5	Características da quantificação.....	46
5.6	Aplicação das metodologias de extração em amostras de águas naturais.....	47
5.7	Comparação entre as metodologias de extração e os agentes complexantes.....	48
6	CONCLUSÕES.....	51
7	REFERÊNCIAS.....	52

1. INTRODUÇÃO

O cádmio é um metal de transição encontrado na crosta terrestre, principalmente associado com minérios de zinco, chumbo e cobre. Em rochas sedimentares e fosfatos marinhos podem ser encontradas concentrações de Cd de aproximadamente 15 mg Kg^{-1} (WHO,1992; ABREU, 1978).

Entretanto, a produção de cádmio tem sido ampliada na medida em que é usado em baterias (83%), pigmentos (8%), revestimentos e chapeamentos (7%), estabilizadores para plásticos (1,2%), ligas não-ferrosas, dispositivos fotovoltaicos, e outros usos (0,8%). Sua transferência para o solo, água ou ar geralmente ocorre pela mineração e refinação do metal não-ferroso, aplicação de fertilizantes de fosfato, combustão de combustíveis fósseis, incineração de lixo e descarte de efluentes (ATSDR, 2008).

O cádmio e seus compostos podem ser transportados através do solo, entretanto sua mobilidade depende de fatores tais como, pH e quantidade de matéria orgânica. Geralmente, o cádmio ligado na matéria orgânica pode ser eventualmente incorporado na cadeia alimentar. Na água o cádmio existe em formas solúveis, tais como íon hidratado ou complexos iônicos com outras substâncias inorgânicas ou orgânicas. As formas insolúveis, tais como sulfetos, são imobilizados e depositados nos sedimentos e lodos (ATSDR, 2008). Outra fonte de incorporação ocorre pela aplicação de fertilizantes fosfatados, os quais são utilizados com frequência na agricultura. Os teores de cádmio nestes fertilizantes variam de $0,67$ a $42,93 \text{ mg Kg}^{-1}$ (BIZARRO; MEURER; TATSCH, 2008).

Considerando-se o cádmio um metal cumulativo nos seres humanos, houve a necessidade de estabelecer regulamentações para níveis máximos permitidos em diferentes matérias (WHO,1992). Para águas, a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA nº 357, de 17 de Março de 2005, considera que a qualidade da água integra as preocupações do desenvolvimento sustentável e o enquadramento dos corpos de água deve estar baseado não necessariamente no seu estado atual, mas nos níveis de qualidade que deveriam possuir para atender às necessidades da comunidade. Classificam-se as águas doces com salinidade igual ou inferior a 0,5 ‰. Para água de abastecimento público o teor máximo admissível

de Cd foi estabelecido em $0,001 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que, em água com salinidade superior a 0,5 ‰ e inferior a 30 ‰ o teor máximo foi estabelecido em $0,005 \text{ mg L}^{-1}$.

A determinação quantitativa de cádmio pode ser efetuada diretamente utilizando-se a técnica de análise instrumental baseada na espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) ou com forno de grafite (GFAAS), espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (STANDARDS METHODS, 1998).

Devido à ocorrência de níveis de concentração de Cd variáveis nas amostras de águas, recomenda-se a determinação por FAAS e ICP OES para concentrações maiores do que $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que os métodos por GFAAS e ICP MS são recomendados para quantificação de teores abaixo de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (STANDARDS METHODS, 1998).

O Cd em amostras de águas apresenta-se em concentrações inferiores a $\mu\text{g L}^{-1}$, o que torna necessário incluir na seqüência analítica etapas de separação e pré-concentração para que seja possível a determinação por FAAS ou ICP OES (BEZERRA, FERREIRA; 2006).

Entre os métodos de pré-concentração de Cd propostos na literatura têm-se a retenção em fase sólida de Cd em resinas, ou de seus complexos em suportes de silício dentre outros.

Outro método de pré-concentração de Cd tem sido a extração por solventes. Este procedimento foi desestimulado pelo fato de empregar solventes orgânicos voláteis, com a produção de vapores de alta periculosidade para o operador durante sua manipulação além da produção de resíduos contaminantes para o meio ambiente.

O procedimento de extração no ponto nuvem (CPE) empregando-se surfactantes não iônicos foi amplamente empregado para separação líquido-líquido de compostos orgânicos, assim Saito e Shinoda (1967) extraíram hidrocarbonetos de soluções aquosas. Entretanto, a partir da pesquisa realizada por Watanabe e Takana (1978) a extração no ponto nuvem foi aplicada para separação de metais.

Em geral, os íons dos metais em solução são complexados previamente à extração no ponto nuvem de forma a permitir a sua agregação nas micelas. A extração de Cd no ponto nuvem empregando Triton X-114 foi conseguida após

complexação com dietilditiofosfato (DDTP) em $\text{pH} < 1$ por Maranhão et al. (2005), e em outro trabalho a complexação de Cd foi efetuada com tiazolilazo naftol (TAN) em $\text{pH} 9,0$ (CHEN, TEO; 2001). Entretanto, estes agentes complexantes também foram reportados para pré-concentração de Cd com separação em fase sólida (SPE). Assim, a complexação de Cd foi efetuada com dietilditiofosfato (DDTP) em $\text{pH} < 1$ por Santos et al (2005) e com tiazolilazo naftol (TAN) em $\text{pH} 9,0$ por Porta et al (1992b para preconcentração por separação em fase sólida (SPE) com a resina Amberlite XAD.

1.1 OBJETIVOS

Nesta pesquisa objetiva-se estudar e avaliar as metodologias de pré-concentração de Cd em amostras de águas, baseadas na retenção em fase sólida e extração no ponto nuvem de forma a permitir sua determinação por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES).

Foram comparados os procedimentos de pré-concentração que empregam a separação em fase sólida na resina Amberlite XAD-4 com a extração no ponto nuvem obtida com o surfactante Triton X-114.

A comparação de ambos procedimentos de pré-concentração para a quantificação de Cd em águas foi efetuada com base na formação dos complexos aquosos com DDTP e TAN.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Métodos de pré-concentração

As metodologias utilizadas em análises de metais em concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ geralmente incluem etapas para a remoção do analito de interesse na presença de outras substâncias da matriz ou enriquecendo o analito na solução da amostra por procedimentos de pré-concentração. (BEZERRA; FERREIRA, 2006).

Para a pré-concentração e separação dos metais que se encontram na fração dissolvida ($<0,45 \mu\text{m}$), uma série de técnicas foi desenvolvida. As metodologias mais citadas para Cd, conforme a revisão de Ferreira et al. (2007), são a deposição eletroquímica, co-precipitação e precipitação, extração líquido-líquido, extração no ponto nuvem (EPN) e extração em fase sólida (EFS). Considerando que EPN e EFS como boas alternativas para a determinação de Cd em amostras de águas naturais.

Visando um método de extração sem a utilização de solventes, Saito e Shinoda (1967) utilizaram o método no ponto nuvem para hidrocarbonetos. Watanabe e Takana (1978) iniciaram a metodologia de extração no ponto nuvem para Zn utilizando surfactante não iônico polioxietileno nonil fenil eter (PONPE-7.5) e 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), sendo este um método sem solvente tóxico.

Os fatores de pré-concentração da extração no ponto nuvem são compatíveis com os da extração com solventes, mas a extração no ponto nuvem oferece vantagens, tais como, maior eficiência na pré-concentração e recuperação, rapidez na separação, economia e acessibilidade devido ao baixo custo dos surfactantes, segurança operacional em razão da baixa inflamabilidade do surfactante e baixa toxicidade para o analista e ambiente. Uma vez que à extração com solvente gerar resíduos tóxicos ao analista e ao meio ambiente (BEZERRA; FERREIRA, 2006; QUINA; HINZE, 1999).

2.1.1 Extração no ponto nuvem (EPN)

A extração no ponto nuvem (EPN) ocorre em meio aquoso devido à formação de micelas a partir de um surfactante não iônico, o qual sob ação de temperatura e concentração atinge a concentração micelar crítica na qual os

monômeros se agrupam. Dependendo da densidade relativas surfactante/líquido da amostra as micelas formam uma fase que migram para o fundo ou superfície da solução.

Para a extração de íons de metais em solução um agente complexante é adicionado à amostra aquosa, o qual sob agitação da solução em pH adequado forma metal - complexos aquosos os quais são incorporadas nas micelas. Após complexação dos metais, adiciona-se um surfactante de modo que sob aquecimento se promova a formação das micelas. A temperatura a ser aplicada para atingir a concentração micelar crítica é característica para cada surfactante e na etapa experimental observa-se turbidez da amostra. Esta turbidez origina duas fases distintas, uma rica em surfactante de pequeno volume, contendo o analito desejado, e outra aquosa de grande volume, chamada de fase pobre. O volume da fase rica em surfactante depende da concentração adicionada do mesmo e, esta é determinada em função da concentração dos analitos que tem na amostra. Para amostras de grande volume com concentrações baixas dos metais é necessário agitar durante as etapas de complexação dos metais e formação das micelas. Para acelerar a separação das fases, após aparecimento da turbidez, a solução da amostra é submetida à centrifugação. Após a centrifugação a amostra é resfriada para um aumento na viscosidade, visando maior facilidade na separação das fases por inversão do tubo. (BEZERRA; FERREIRA, 2006). As etapas do processo são mostradas na Figura 1.

Separação de fases micelares

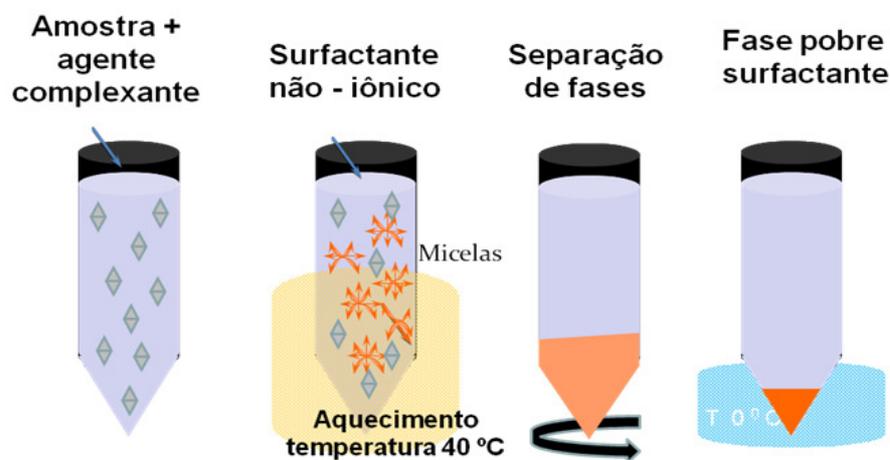


Figura 1: Esquema de extração no ponto nuvem.

2.1.1.1 Agentes complexantes

Os agentes complexantes podem ser substâncias orgânicas cíclicas ou acíclicas, contendo átomos como oxigênio, nitrogênio, enxofre e etc., que possuem elétrons livres, ou seja, pares eletrônicos não compartilhados. De acordo com a posição desses agentes, obtém-se uma conformação que apresenta uma cavidade, permitindo a entrada de íons metálicos, resultando na formação do complexo. Os íons que possuem carga positiva são atraídos pelos pares eletrônicos livres, dispostos simetricamente em relação à cavidade, se “ligando” ao composto devido à ação de forças eletrostáticas. O complexo formado transporta os íons de um meio para outro devido às mudanças em suas propriedades físicas e através de meios adequados (LIN; NETO, 1998).

Para que ocorra a extração no ponto nuvem, adiciona-se o agente complexante e o agente surfactante em amostra aquosa. A solução é aquecida acima da concentração micelar crítica (CMC), assim podendo haver a separação entre a fase-rica e a fase-pobre de analito para posterior quantificação (STALIKAS, 2002).

Devido a diferentes resultados alcançados com a variação das concentrações dos agentes surfactantes e complexantes, variação de pH dentre outras, diversos autores estudaram diferentes procedimentos para a aplicação desta extração em íons.

O DDTP (O,O-Dietil ditiofosfato) é um agente complexante acíclico que possui fórmula química $((C_2H_5O)_2PsSH)$ conforme Figura 2, com Massa Molecular de 186,23 (SIGMA ALDRICH, 2009a).

Os complexos com DDTP são caracterizados por não ser cíclico, apresentar ligações com N e S, como mostrado na Figura 2. As diferentes possibilidades da formação de complexos entre Cd(II) e O-O dietilalquilditiofosfatos foi caracterizada por Li et al. (2005), em função do crescente número de aplicações recentes deste complexante.

O DDTP foi utilizado para a extração no ponto nuvem de cádmio, obtendo seletividade e estabilidade em altas concentrações ácidas, sendo conveniente devido as amostras de águas serem previamente tratadas com ácidos (SILVA; FRESCURA; CURTIS, 2000; MARANHÃO et al. 2005).

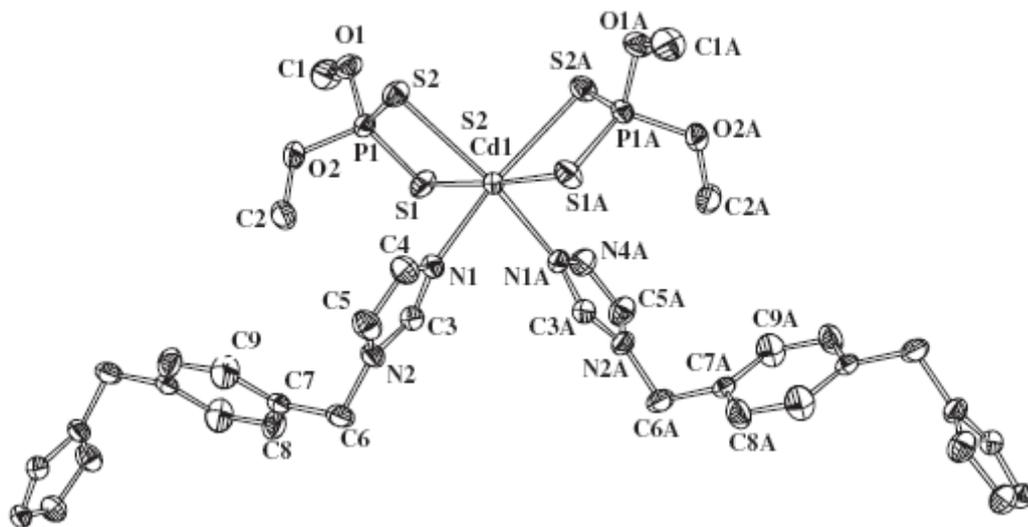


Figura 2: Estrutura química do DDTP com Cd (LI, 2006)

O agente complexante TAN (1-(2- Tiazolilazo)-2-naftol)) é cíclico e possui a fórmula molecular ($C_{13}H_9N_3OS$), conforme Figura 3. É hidrofóbico de Massa Molecular 255,30 e pode ser solubilizado a 10 mg ml^{-1} de metanol (SIGMA ALDRICH, 2009b).

O TAN é um Azo composto devido a dupla ligação $N=N$. Muitos dos derivados mais estáveis contêm duas ou mais arilas (radical orgânico derivado de um anel aromático) devido ao deslocamento de elétrons. É por causa desse deslocamento que muitos azo-compostos possuem sua coloração típica. Os azos reagentes foram exaustivamente investigados e como consequência, são amplamente utilizados nas análises de metais O Cd(II) é incorporado no azo composto de estrutura heterocíclica cuja estrutura básica é mostrada na Figura 3. (MARCZENKO, 1986).

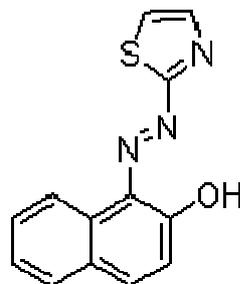


Figura 3: Estrutura química do TAN.

Chen e Teo (2001) utilizaram TAN com Triton X-114 para a extração de cádmio, cobre, chumbo e zinco em amostras de águas, concluindo ser um agente complexante muito estável e com bastante seletividade.

A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de agentes complexantes utilizados para a pré-concentração de cádmio.

Tabela 1: Agentes complexantes utilizados para pré – concentração de cádmio.

Complexante	Aplicação	Referência
PMBP	Águas	Liang, Li e Yang (2005)
Ditizonato	Águas de usinas de petróleo	Bezerra et al. (2007)
GBHA	Águas e tabaco	Filik, Dondurmacoglu e Apak (2008)
NDDBH	Água	Arvand et al. (2008)
TTA	Águas de mar e mineral	Yamini et al. (2008)
Cu(II)-dibenzilditiocarbamato	Amostras ambientais	Tuzen e Soylak (2009)
APDC	Urina	Donati et al. (2008) Wu, Zhang e Lv (2006)
5-Br-PADAP	Amostras biológicas	Aranda et al. (2008)
	Efluentes salinos e vegetais digeridos	Bezerra e Ferreira (2006)
	Águas	Martinis et al. (2008)
	Águas	Xiao et al. (2007).

2.1.1.2 Agentes surfactantes

Surfactante é uma palavra derivada da contração da expressão “surface active agent”. Este possui a capacidade de modificar algumas propriedades do sistema ao qual está integrado. Com estas modificações são formados ambientes micelares organizados, que trazem benefícios em relação à solução original, melhorando o desempenho do método tanto em termos de sensibilidade quanto de seletividade (BEZERRA; FERREIRA, 2006)

Quina e Hinze (1999) salientaram as vantagens, limitações e direções para futuras aplicações das soluções surfactantes, considerando uma viável alternativa de métodos de separação com particularidades excelentes.

Estas soluções surfactantes têm se mostrado altamente promissoras devido ao fato de melhorias analíticas em grande número de reações e por colaborar com a preservação do meio ambiente (MANIASSO, 2001).

As micelas formadas pelo surfactante são denominadas de agregados moleculares, possuidoras de regiões estruturais R-X, onde R é uma longa cadeia de hidrocarbonetos (de 8 a 18 átomos) e X é o grupo cabeça polar (ou iônico). A extremidade apolar do tensoativo é voltada para o centro interagindo com óleos ou substâncias hidrofóbicas, enquanto a extremidade polar fica voltada para fora interagindo com a água, conforme Figura 4. Dependendo de X, os tensoativos podem ser de 4 tipos: aniônicos, não iônicos, catiônicos e anfóteros. Quando os tensoativos são empregados em concentrações mínimas, na qual inicia-se a formação de micelas (concentração micelar crítica - CMC) e aquecidos a uma determinada temperatura, podem separar-se em duas fases isotrópicas (NASCENTES; ARRUDA; MANIASSO, 2002; QUINA E HINZE, 1999).

Os surfactantes catiônicos possuem no grupo hidrofílico uma carga positiva, como por exemplo os haletos de amônio quaternário, brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB); os aniônicos suportam uma carga negativa, como os grupos carboxila ($R-COO^-$), sulfonato ($R-SO_3^-$) ou sulfato ($R-OSO_3^-$), como por exemplo dodecil sulfato sódico (SDS), os não-iônicos não possuem carga no grupo hidrofílico, mas sua solubilidade se deve a grupos altamente polares como grupos hidroxila (-OH) ou menos polares como unidades de óxidos de etileno, como por exemplo Triton X-102, Triton X-100, Triton X-114 e os anfóteros possuem ambos os grupos aniônicos e catiônicos e dependendo do pH da solução e da estrutura, pode

prevaler a espécie aniônica, catiônica ou neutra, como por exemplo 4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB).

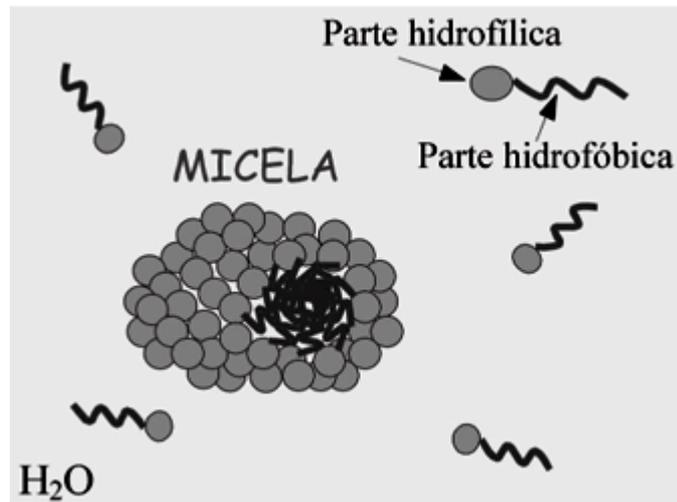


Figura 4: Ilustração de moléculas solúveis em água com formação de micelas (BECHTOLD, 2005).

O Triton X-114 $((C_2H_4O)_n C_{14}H_{22}O)$, onde $n = 7$ ou 8 , possui massa molecular de 537, baseado em 7,5 unidades de óxido de etileno, é solúvel em 1 g/10 mL de etanol, mas tem pouca solubilidade em água fria e possui CMC em aproximadamente 0,2 mM ou 0,009% (massa/massa em água) (SIGMA ALDRICH, 2009c).

Filik, Dondurmacoglu e Apak (2008) propuseram a combinação de Triton X-114 com GBHA para a extração de cádmio em amostras salinas, obtendo vantagens significativas em amostras com alta salinidade.

A extração no ponto nuvem de cádmio com Triton X-114 e formação do complexo somente com iodeto mostrou-se um método apropriado para amostras de águas (AFKHAMI; MADRAKIAN; SIAMPOUR, 2006).

Para amostras de urina, alguns autores utilizaram o APDC (amônio pirrolidineditiocarbamato) e Triton X-114 para a determinação de cádmio. A extração simultânea de nove cátions obteve uma faixa de limite de detecção de 0,8 a 15 $\mu\text{g L}^{-1}$, com 8-quinolinol e Triton X-114 (FARAJZADEH; FALLAHI, 2006; QUINA; HINZE, 1999).

Liang, Li e Yang (2005) utilizaram o Triton X-100 com PMBP (1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolone) para a extração no ponto nuvem de cádmio,

encontrando excelentes características físico-químicas, tais como baixa temperatura de extração, alta densidade na fase surfactante – rica, facilidade na separação de fases por centrifugação, fácil acesso para compras, com baixo custo e baixa toxicidade. Zhu, Zhu e Wang (2006) utilizaram o mesmo agente surfactante com PAN 1-(2-piridilazo)-2-naftol para determinação de cádmio em amostras de água, obtendo conclusões satisfatórias referentes ao agente surfactante semelhante ao utilizado por Liang, Li e Yang (2005), mas com introdução direta da amostra em GFAAS após diluição com HCl.

Uma explicação mais aprofundada sobre o mecanismo de ação e o fator de controle dos comportamentos dos surfactantes manterá um papel promissor de pesquisa para décadas futuras (PALEOLOGOS; GIOKAS; KARAYANNIS, 2005)

2.1.1.3 Extração no ponto nuvem para cádmio

O procedimento de extração no ponto nuvem possui alta eficiência. Este método pode ser aplicado para pré-concentração de nove cátions simultaneamente, com adição de um agente complexante 8-HQ (8-quinolinol) e um surfactante Triton-X114 com diferentes afinidades, conforme o pH da solução (FARAJZADEH; FALLAHI, 2006)

Devido à semelhança das propriedades dos surfactantes, Zhu, Zhu e Wang (2006) utilizaram PAN com Triton X-100 e Coelho et al. (2008) utilizaram PAN com Triton X-114 mostrando resultados satisfatórios para ambos.

O uso de um complexante DDTP junto ao surfactante não iônico Triton X-114 mostrou-se eficiente, simples e versátil para determinação de Cd e Pb, utilizando temperaturas relativamente baixas e obtendo resultados com baixo limite de detecção e alto fator de enriquecimento para amostras biológicas (MARANHÃO et al. 2005). Outros elementos, tais como Ag, As, Au, Cd, Cu, Pb e Se em amostras de águas, também foram testados com os mesmos reagentes complexantes e surfactantes, mostrando assim a versatilidade da técnica para diferentes amostras e analitos (SILVA; FRESCURA; CURTIS, 2000)

A utilização de TAN como agente complexante e Triton X-114 como surfactante a pH 8,4 e quantificada em absorção atômica foi estudada para cádmio, cobre, chumbo e zinco (CHEN; TEO, 2001), assim como a pré-concentração em fluxo para cádmio e chumbo (SILVA; ROLDAN, 2009).

A extração no ponto nuvem pode ser efetuada sem a adição de uma agente quelante, como em amostras ambientais adicionando um surfactante não iônico Tween 80 para Cr, Pb, Cu, Ni, Bi, e Cd (CANDIR, 2008); bem como PONPE 7.5 em amostras de águas para análise de cádmio (MANZOORI; ZADEN; AMJADI, 2007) e Triton X-114 para amostras de água de torneira, esgoto e mar para a determinação de cádmio (AFKHAMI; MADRAKIAN; SIAMPOUR, 2006).

2.1.2 Extração em fase sólida (EFS)

A extração em fase sólida é baseada na divisão entre o líquido (amostra) e a fase sólida (adsorvente). A retenção básica está no contato da amostra em fase líquida através da coluna (ou cartuchos, tubo, disco) contendo o material adsorvente para reter o analito de interesse. A afinidade do analito com os reagentes quelantes contidos na resina e a composição do eluente são fatores importantes para o método de extração em fase sólida. Depois desta primeira etapa, o analito retido é recuperado através da eluição com um solvente apropriado. O uso do procedimento de extração em fase sólida tem sido crescente devido a vantagens oferecidas na determinação de elemento-traço, isto é, na conservação das espécies, bons fatores de pré-concentração (permitindo alcançar baixos limites de detecção), fácil automatização e possível acoplamento on-line para técnicas experimentais (CAMEL, 2003)

Os tipos das resinas, características, tipos de retenção e respectivos exemplos estão descritos conforme Tabela 2.

Em resina de troca-iônica, um íon de Cd^{+2} desloca dois íons H^+ (contra-íons) durante a etapa de pré-concentração, e na etapa de eluição, dois íons de H^+ deslocam um íon de Cd^{+2} para que seja mantida a eletroneutralidade (MIRANDA, 1993).

A diferença entre as propriedades de adsorção em duas resinas foi descrita por Pesavento, Biesuz e Gnecco (2001) para a comparação das resinas Amberlite CG-50 e Chelex-100, verificando que a resina CG-50 é útil para a detecção de complexos com baixo coeficiente de reação e a Chelex - 100 é forte bastante para absorver o íon metálico unido a complexos estáveis e com altos coeficientes de reação.

Contudo, a natureza da matéria orgânica em águas estuárias e da costa marítima, manguezais, é formada por complexantes naturais tais como, ácidos húmicos e fúlvicos, e ligantes antropogênicos tais como EDTA, NTA, ácido cítrico, ácido tartárico e surfactantes. Ndung's, Franks e Bruland (2003) compararam a extração com solventes e a separação em fase sólida para íons livres e íons ligados na matéria orgânica. Os autores salientaram que a necessidade de acidificar as amostras que estão em pH superiores a 5 acarreta no risco de uma pequena fração do metal re-complexar com os ligantes orgânicos e não serem retidos nas colunas, sendo proposto uma digestão UV para a destruição dos ligantes, com mínimo de risco de contaminação das amostras.

Santos et al. (2005) propuseram a digestão ácida em microondas de amostras biológicas para a pré-concentração on-line através da coluna composta pela resina não iônica Amberlite XAD-4, devido a sua vantagem de formação do complexo ocorrer em valores de pH baixos, não necessitando de solução tampão. Utilizando o DDTP como agente complexante de diversos metais de transição e semi-metais em meio ácido, este não reage com alcalinos e alcalinos - terrosos, permitindo que o Cd e alguns outros complexos metálicos fiquem retidos na coluna e os outros concomitantes passem através da coluna e são descartados. Por mudança de injetor – comutador é selecionado o eluente para passar na coluna, assim encaminhando o eluente com Cd para a leitura instrumental. Para manter a linha de base o eluente é sempre bombeado através do nebulizador para o espectrômetro, utilizando um tubo separador de eluente.

A síntese de diferentes suportes sólidos de antraceno – sulfeto de fosfina para a pré-concentração de Cu e Pb obteve bons resultados e estes suportes foram indicadas para testes em outros metais tais como Cd, Co e Zn. (CASTILLO, 2005)

Tabela 2: Características de resinas (SIGMA – ALDRICH, 1998).

Tipos de fase	Características	Tipos de Retenção	Exemplos
Fase Reversa	Amostra matriz polar ou moderadamente polar (fase móvel) e uma fase estacionária não polar.	Interação não polar - não polar, Van der Waals ou dispersão forçada	LC-18, ENVI-18, LC-8, ENVI-8, LC-4 E LC-Ph
Fase Normal	Analito polar com matriz não polar (acetona, hexano) em fase estacionária polar. A retenção do analito dentro da coluna nas condições normais é preliminarmente devido a interação entre os grupos funcionais polares do analito e os grupos polares na superfície da resina.	Interações polar - polar, pi-pi, dipolo-dipolo, dipolo dipolo-induzido e hidrogênio	LC-CN, LC-NH ₂ , LC-Si, LC-Alumina
Troca Iônica	Pode ser usado para os compostos que são carregados quando em uma solução. Compostos aniônicos (carregados negativamente) utiliza troca aniônica; Compostos catiônicos (carregados positivamente) utiliza resina troca catiônica.	Atração eletrostática para retenção de grupos de compostos para retenção na superfície absorvente.	LC-SAX, LC-SCX
Adsorção	Liga a sílica fases reversa, normal ou de troca iônica para possibilitar que interações secundárias ocorram.	Interações para compostos com materiais não modificados.	ENVI-Carb, ENVI-Chrom P.

2.1.2.1 Extração em fase sólida para cádmio

Os procedimentos de pré-concentração de metais dependem de variáveis significativas para a obtenção de resultados satisfatórios de fatores de pré-concentração, dentre eles a natureza da amostra, concentração do agente complexante, pH, vazão e concentração do eluente. A Figura 5 representa as etapas da extração em fase sólida.

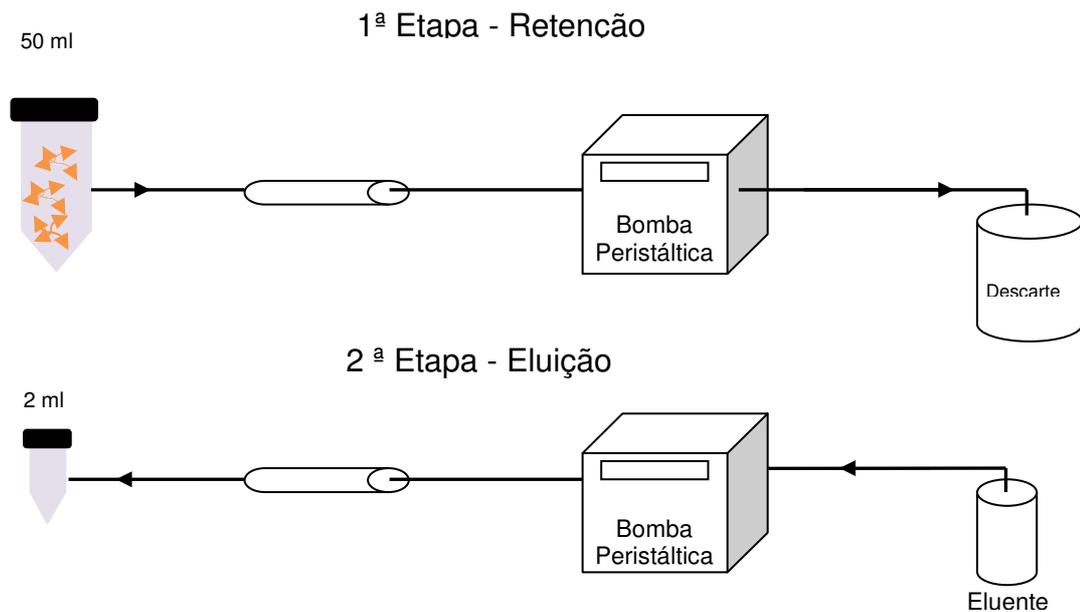


Figura 5: Etapas de extração em fase sólida.

Uma variável importante é a matriz da amostra, pois sua composição pode interromper o processo de pré-concentração do analito.

Ferreira, Costa e Korn (2004) pré-concentraram amostras com alta salinidade, complexando cádmio em carvão ativado e com o agente complexante PAR, devido à formação de complexos estáveis com cádmio e de diversos componentes naturais das amostras não serem complexados.

Devido a diferentes propriedades reacionais das resinas, muitos trabalhos foram realizados para adequar e otimizar o processo de extração dos metais.

O copolímero divinilbenzeno possui ótima propriedade de adsorção devido à sua área superficial de $1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O agente quelante DBDTC é utilizado para a separação e pré-concentração de metais pesados em nível traço em vários meios. Melek, Tuzen e Soylak (2006) combinaram a resina Dowex Optipore V-493 com agente DBDTC para determinação de cádmio e chumbo em amostras ambientais. Os autores verificaram, dentre outras variáveis, os efeitos de diversos íons e fixaram limites de quantidades destes íons para o procedimento recomendado.

O cádmio pode ser co-precipitado em hidróxidos e reagindo assim com diversos reagentes orgânicos contendo o grupo R-OH, como 8-HQ e cupferron.

Em amostras de águas do mar, Ceccarinni, Cecarinni e Fuoco (2005) determinaram metais em nível traço através do procedimento on-line de metais complexados em 8-HQ em coluna cromatográfica empacotada com XAD-2, e analisaram por absorção atômica com forno de grafite, obtendo limite de detecção para cádmio de 4 pg g^{-1} .

Bortolletto, Macarovscha, Cadore; (2004) pré-concentraram cádmio em amostra de esmalte de unhas, com sílica gel modificada com cupferron e sua determinação foi feita por espectrometria de absorção atômica com chama, obtendo fator de pré-concentração de 30 vezes.

A resina Amberlite XAD pode ser funcionalizada com DHB (3,4- ácido dihidroxibenzoico) e empacotada em mini – coluna obtendo fator de pré-concentração para cádmio em amostras biológicas de 102 vezes. (LEMOS; BEZERRA; AMORIM, 2008).

Ensafi e Shiraz (2008) aplicaram a extração em fase sólida em carvão ativado modificado com laranja de xilenol para a determinação de cádmio em amostras de águas, lama de efluentes e águas de mar, com fator de pré-concentração de 200 vezes.

Contudo Faghihian et al. (2009) obtiveram o fator de pré-concentração de 180 vezes com clinoptilolite carregada com PAN, que reage com metal através de nitrogênio azo.

Parham, Pourreza e Rahbar (2009) propuseram empacotamento de mini-colunas de 10 cm de comprimento e 0,7 cm de diâmetro interno com lã de vidro junto à um novo não-tóxico e barato agente complexante de enxofre em forma coloidal, podendo ser reutilizado por aproximadamente 5 vezes. Obteve limite de detecção e fator de pré-concentração comparável ou melhor que outros métodos.

Sohrin et al. (1998) utilizaram 8HQ imobilizado em fluoreto de vidro contendo metais alcóxido para determinação de 22 elementos em amostras de águas de mar.

Fernandez et al. (1997) utilizaram como adsorvente a resina Chelex – 100, alcançando determinações de formas inorgânicas de cádmio e chumbo em amostras de águas de mar, sendo uma alternativa para a bioavaliação.

Silva et al. (1998) consideraram a resina fullerene C₆₀ mais robusta quando comparada com a Chelex 100 para separação e pré-concentração de Cd, Pb e Ni em amostras de materiais de referência.

O agente complexante TAN é utilizado para a pré-concentração de metais em níveis - traço, e diversos tipos de resina foram testados, tais como: resina XAD-2 (PORTA et al. 1992a) e XAD - 1180 (TOKAHOGLU; YILMAZ; KARTAL, 2008; TAGLE; ROSIAS, 2005), resina C₁₈ (TEIXEIRA et al. 1999).

De acordo com as propriedades reacionais entre a resina e o analito, o pH das amostras necessitam ser definidos. O agente TAN pode ser facilmente imobilizado em adsorvente de sílica C₁₈, reagindo com metais em pH de 6,5 a 8, formando um complexo vermelho (TEIXEIRA et al., 1999).

Para a análise de cádmio em amostras biológicas, Santos et al. (2005) variaram a concentração de DDTP, de HNO₃ no preparo da amostra, a vazão e dois ácidos para eluição (HNO₃ e HCl) em resina Amberlite XAD-4. Os autores obtiveram recuperação de 93 a 108% após estabelecimento das melhores condições de análises.

Exemplos de utilização de resinas encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3: Tipos de complexantes imobilizados em resinas para extração em fase sólida.

Resina	Complexante	Amostra	Autor
Amberlite / Chelex-100	Sem complexante	Água de mar	Pesavento, Biesuz e Gnecco (2001)
Chelex-100	Sem complexante	Água de mar	Fernandez et al. (1997)
Amberlite XAD-2	8HQ	Água de mar	Porta et al. (1992a)
Amberlite XAD-2	TAN	Águas	Porta et al. (1992b)
MAF	8HQ	Água de mar	Sohrin et al. (1998)
Carbano ativado	PAR	Água de mar	Ferreira, Costa e Korn (2004)
XAD-4	DDTP	Amostras biológicas	Santos et al. (2005)
XAD-1180	TAN	Águas	Tokahoglu, Yilmaz e Kartal (2008)
XAD-2	TAN	Águas	Tagle e Rosias (2005)
Dower Optipore V-493	DBDTC	Amostras ambientais	Melek, Tuzen e Soylak (2006)
Lã de vidro	clinoptilolita e PAN	Águas	Faghihian et al. (2009)
Amberlite XAD-4	DHB	Padrões biológicos	Lemos, Bezerra e Amorin (2008)
Sílica octadecil	DTNB	Águas	Zolfonoun, Rouholti e Semnani (2008)
Lã de vidro	Enxofre	Águas	Parham et al. (2009)
Carvão ativado	Laranja de xilenol	Efluentes e água de mar	Ensafi e Shiraz (2009)

3. MATERIAIS

3.1. Instrumentos e acessórios

No método para extração no ponto nuvem utilizou-se uma estufa Marconi modelo - MA 033, para aquecimento das soluções; uma centrífuga DYNAC modelo 20770 USA, para separação das fases.

Para a extração em fase sólida utilizou-se uma bomba peristáltica Ismatec modelo IPC8, equipada com tubos de Tygon de diferentes diâmetros.

Para determinação de Cd foi empregado um Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES), marca Perkin Elmer e modelo Optima 3000 DV, com nebulizador de fluxo cruzado, instalado em uma câmara de nebulização tipo Scott.

Para preparo de soluções foi empregada água ultra pura com resistividade de 18,2 M Ω cm, obtida em purificador Milli-Q (Millipore), balança analítica (marca Mettler, modelo PC 180), pH metro (Hanna, modelo pH-21), micropipetas (Nichiryo, modelo Michipet – EX), balões volumétricos, pipetas e outras vidrarias comumente usadas em Laboratório de Química Analítica. Para filtração das amostras utilizaram-se filtros Millipore de PTFE de 0,45 μ m.

3.2 Reagentes

Ácido nítrico (HNO₃) 65% - Merck (purificado por sub-destilação).

Ácido clorídrico (HCl) 37% - Merck (p.a.).

Surfactante octilfenoxipolietoxietano (Triton X-114) - Sigma Aldrich.

Dietilditiofosfato (DDTP) 95% de pureza - Sigma Aldrich.

Tiazolilazo naftol (TAN) \geq 99% de pureza - Fluka Chimika.

Resina Amberlite XAD-4 – Sigma IRA 743 – área superficial 725 m² g⁻¹, diâmetro do poro 40 Å, tamanho mesh 20 – 60.

Óxido de cádmio (CdO) – Merck (p.a.)

Carbonato de cálcio (CaCO₃) – Merck (p.a.)

Óxido de Magnésio (MgO) – Merck (p.a.)

Nitrato de sódio (NaNO_3) – Merck (p.a.)
Cloreto de potássio (KCl) – Merck (p.a.)
Óxido de ferro (Fe_2O_3) Johnson Mathey Chemicals (p.a.)
Hidróxido de sódio (NaOH) – Merck (p.a.)
Solução Tris (Trishidroximetil – aminometano) – Merck (p.a.)
Argônio do tipo comercial.

3.3 Soluções

3.3.1 Soluções dos reagentes

Solução de Triton X-114 (5 % m v^{-1}). Pesou-se 5 g de Triton X-114 em balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água.

Solução de DDTP (10% m v^{-1}): Pesou-se 10 g do sal seco, transferiu-se para balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água.

Solução de DDTP (22,5% m v^{-1}): Pesou-se 22,5 g do sal seco, transferiu-se para balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água.

Solução de DDTP (25% m v^{-1}): Pesou-se 25 g do sal seco, transferiu-se para balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água.

Solução de TAN (0,5 mmol L^{-1}): Pesou-se 0,0255 g de TAN, transferiu-se para balão volumétrico de 200 mL, adicionou-se 100,0 mL de metanol e completou-se o volume com água. (PORTA et al. 1992b)

Solução tampão pH 8,5 (Trishidroximetil – aminometano): Pipetou-se 28,2 mL de Solução de Tris 0,1 M e 10,0 mL de solução de HCl 0,1 M.

Solução de HCl (3,6 mol L^{-1}): Pipetou-se 30 mL de HCl concentrado em balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água.

Solução de HNO_3 (4,7 mol L^{-1}): Pipetou-se 30 mL de HNO_3 concentrado em balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água.

Solução de HNO_3 (1 mol L^{-1} e 2 mol L^{-1}) Pipetou-se 6,5 mL e 13,0 mL de HNO_3 sub destilado, respectivamente para balões volumétricos de 100,0 mL e completou-se o volume com água.

Solução ácida mista de 2 mol L^{-1} HCl e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HNO₃: Pipetou-se 17,0 mL de HCl concentrado e 0,65 mL de HNO₃ para balão de 100,0 mL e completou-se o volume com água.

Solução NaOH 50%: pesou-se 125,0 g de hidróxido de sódio, dissolveu-se com água em banho de gelo, transferiu-se para balão volumétrico de 250,0 mL e completou-se o volume com água.

3.3.2 Soluções estoque

Solução estoque de padrão de $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd: Pesou-se 0,1142 g de óxido de cádmio (JMC Johnson Matthey Chemicals) que foi dissolvido em 500 μL de ácido nítrico concentrado. Transferiu-se o material para um balão de 100 mL e completou-se o volume com água.

Solução estoque de padrão de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd: Pipetou-se 10,0 mL da solução estoque de padrão de Cd a $100,0 \text{ mg.L}^{-1}$, transferiu-se para balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água.

Solução de 1000 mg L^{-1} de Ca: Dissolveu-se 1,25 g de CaCO₃ em água. Transferiu-se para balão volumétrico de 500 mL. Adicionou-se 5 mL de HNO₃ concentrado e completou-se o volume com água.

Solução de 1000 mg L^{-1} de Mg: Dissolveu-se 0,8294 g de MgO em água. Transferiu-se para balão volumétrico de 500 mL. Adicionou-se 5 mL de HNO₃ concentrado e completou-se o volume com água.

Solução de 1000 mg L^{-1} de Na: Dissolveu-se 1,8485 g de NaNO₃ em água. Transferiu-se para balão volumétrico de 500 mL. Adicionou-se 5 mL de HNO₃ concentrado e completou-se o volume com água.

Solução de 1000 mg L^{-1} de K: Dissolveu-se 0,9536 g de KCl em água. Transferiu-se para balão volumétrico de 500 mL. Adicionou-se 5 mL de HNO₃ concentrado e completou-se o volume com água.

Solução de 1000 mg L^{-1} de Fe: Dissolveu-se 0,7149 g de Fe₂O₃ em água. Transferiu-se para balão volumétrico de 500 mL. Adicionou-se 5 mL de HNO₃ concentrado e completou-se o volume com água.

3.3.3 Soluções de trabalho

Solução de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd empregada nos experimentos de ajuste de parâmetros. Adicionou-se $2500 \mu\text{L}$ da solução de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd para balão de 1000 mL .

3.4 Colunas: construção e dimensionamento

Construiu-se três colunas com tubo Tygon (diâmetro interno de $2,06 \text{ mm}$) com comprimento de $5,0$; $7,0$ e $9,0 \text{ cm}$. Preencheu-se cada coluna com a resina Amberlite XAD-4. As extremidades das colunas foram fechadas com lã de vidro e um pedaço de tubo Tygon de diâmetro interno de $2,0 \text{ mm}$.

As colunas com resina foram limpas com metanol, 2 mol L^{-1} de HCl e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 , sucessivamente e água até pH neutro (PORTA et al. 1992b)

3.5 Amostras de águas naturais

Amostra de água do mar coletada na Bahia de Guanabara, amostra de água de lago de pesquero de Artemis, Piracicaba e uma amostra de água de mar dessalinizada preparada pela Aquamare foram analisadas. Todas preservadas por congelamento em geladeira ($-4 \text{ }^\circ\text{C}$).

As amostras foram descongeladas antes da análise e filtradas em membrana de $0,45 \mu\text{m}$.

4. MÉTODOS

4.1 Descrição do sistema de extração no ponto nuvem

Para a realização da extração no ponto nuvem, o pH foi ajustado previamente à adição do agente complexante e, após a adição deste a solução foi agitada para a reação com os metais. Depois foi necessária a adição da solução de surfactante na amostra aquosa, a solução foi agitada e aquecida de forma atingir a concentração micelar crítica (CMC) na qual forma-se agrupamento dos monômeros de surfactante formando as micelas. No caso de utilizar o Triton X-114, o aquecimento em estufa a 40 °C durante 20 minutos permitiu a formação das micelas. Para acelerar a separação da fase contendo as micelas procedeu-se à centrifugação das soluções a quente. Posteriormente, a solução foi resfriada em banho de gelo para aumentar a viscosidade e facilitar a separação das fases. A fase aquosa pobre em surfactante foi descartada por simples inversão do tubo ou quando necessário com pipeta. Para diminuir a viscosidade e homogeneizar a fase rica antes da quantificação por ICP OES, é recomenda-se a adição de um diluente apropriado (BEZERRA; FERREIRA, 2006).

Os parâmetros avaliados para a extração no ponto nuvem utilizando DDTP ou TAN como agente complexante e Triton X-114 como surfactante foram: o pH da solução inicial, a concentração do complexante e a concentração de Triton X-114. Estes parâmetros foram variados em três níveis e a comparação dos resultados foi baseada na intensidade de emissão de Cd medida por ICP OES. O procedimento para avaliação da percentagem de recuperação de concentrações conhecidas de Cd foi efetuado analisando uma amostra de água simulada.

Nos experimentos a seguir foi mantido constante o procedimento de formação das micelas por aquecimento a 40°C por 20 minutos a centrifugação a 3500 rpm por 20 minutos e a etapa de resfriamento por 10 minutos em banho de gelo. A separação da fase rica foi sempre efetuada vertendo os tubos falcon para a retirada da fase pobre e utilizando pipeta Pasteur para ajudar na retirada da fase pobre em surfactante. Finalmente, a fase rica foi diluída até volume de 2 mL com solução de 0,1 mol L⁻¹ de HNO₃ para redução da viscosidade de forma a facilitar a análise do Cd em ICP OES.

Nos testes de recuperação o fator máximo de enriquecimento esperado para Cd é de 33,33 vezes de acordo aos volumes e concentrações empregadas.

4.2 Procedimento para avaliação dos parâmetros para extração no ponto nuvem utilizando DDTP

Os parâmetros preliminares para o início dos testes com DDTP foram selecionados de acordo com os trabalhos realizados por Silva et al. (2000) e Maranhão et al. (2005). Estes foram avaliados empregando solução inicial de Cd com $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e variação da concentração de HCl, DDTP e Triton X-114.

4.2.1 Efeito da variação da concentração de HCl

Para a avaliação da influência da acidez inicial, as concentrações de HCl testadas foram 0,20; 0,32 e 0,44 mol L^{-1} . Em seguida foi adicionado 625 μL da solução de 10,0 mg L^{-1} de cádmio em cada balão para obtenção de uma solução de 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd. Completou-se o volume para 250 mL com água. Dividiu-se cada solução em sub-amostras em tubos de 50 mL. Prosseguiu-se o teste conforme o item 4.1.

4.2.2. Efeito da variação da concentração de DDTP

Após avaliação da influência da concentração de HCl na solução inicial para pré-concentração por CPE utilizando DDTP, estabeleceu-se a concentração de 0,32 mol L^{-1} para os experimentos seguintes.

Para a avaliação da influência da concentração de DDTP, foram adicionados 1,0; 2,0 e 3,0 mL da solução de DDTP a 25%, e sub amostras de 50 mL da solução contendo 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd visando concentrações de 0,5; 1,0 e 1,5%, respectivamente. Prosseguiu-se o teste conforme o item 4.1.

4.2.3. Efeito da variação da concentração de Triton X-114

Uma vez ajustada a concentração de DDTP para 1% na solução com $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e $0,32 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl, dividiu-se cada solução em sub amostras de 50 mL.

Em continuação foi avaliada a influência da concentração de Triton X-114, pela adição em tubos independentes de 0,5; 1,0 e 1,5 mL da solução de Triton X-114 a 5%, para obtenção das concentrações de 0,05; 0,10 e 0,15%, respectivamente. Para a extração no ponto nuvem as amostras seguiram o procedimento conforme item 4.1.

4.3 Percentagens de recuperação de Cd no processo de extração no ponto nuvem quando se emprega DDTP

Após padronização das condições ótimas de pré-concentração, foram simuladas amostras de água contendo 17,0; 36,0 e 75,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd com adição dos concomitantes Ca 35,0 mg L^{-1} , Mg 10,0 mg L^{-1} , Na 6,0 mg L^{-1} , K 2,5 mg L^{-1} e Fe 1,0 mg L^{-1} . Estas soluções foram submetidas a extração no ponto nuvem com DDTP para a avaliação das percentagens de recuperação.

Preparou-se 450 mL de solução para cada concentração de Cd para extração com DDTP, tanto por extração no ponto nuvem como extração em fase sólida. Ajustou-se o pH 1 com solução de HCl e adicionou-se a solução de DDTP nas proporções definidas no item 4.2.2. de forma a obter concentração final de 1%. Após a adição das soluções, o volume final da amostra foi 495 mL, sendo o volume inicial aumentado em 45 mL, equivalendo a 10%.

Para a extração no ponto nuvem com DDTP a solução foi dividida em 3 sub amostras de 55 mL e, em cada uma adicionou-se 1,65 mL de solução de Triton 5% para obtenção de 0,15% na solução final. As amostras simuladas seguiram o procedimento de extração no ponto nuvem descrito no item 4.1.

4.4. Procedimento para avaliação dos parâmetros para extração no ponto nuvem utilizando TAN.

As condições preliminares para o início dos testes com TAN foram selecionadas de acordo com o trabalho realizado por Chen e Teo (2001). Estas foram avaliadas empregando solução inicial com $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e variação do pH, TAN e Triton X-114.

4.4.1 Efeito da variação do pH

Para a avaliação da influência do pH, empregou-se soluções contendo $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd nos pH 8,5; 9,5 e 10,0. Dividiu-se cada solução em sub-amostras de 50 mL. Prosseguiu-se o teste conforme o item 4.1.

4.4.2 Efeito da variação da concentração de TAN

Para definir a concentração de TAN foram empregadas três sub amostras de 50 mL da solução de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd em pH 8,5. Para isto foram adicionados 1,0; 2,0 e 3,0 mL da solução de TAN a 1 mmol L^{-1} . Para a extração em ponto nuvem as amostras seguiram o procedimento conforme item 4.1.

4.4.3. Efeito da variação da concentração de Triton X-114

Para a avaliação da concentração de Triton X-114 adicionou-se na solução contendo $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd a pH 8,5 e 1,0 mL da solução de 1 mmol L^{-1} de TAN. Os volumes de 0,25; 0,5 e 1,0 mL da solução de Triton X-114 a 10% equivalentes às concentrações de 0,05; 0,10 e 0,20%, respectivamente. A extração no ponto nuvem foi efetuada pelo procedimento descrito no item 4.1.

4.5 Percentagens de recuperação de Cd no processo de extração no ponto uvem quando se emprega DDTP

Após padronização das condições ótimas a avaliação da recuperação do método foi avaliada analisando soluções contendo 17,0; 36,0 e 75,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd com adição dos concomitantes de forma a simular água potável Ca 35,0 mg L^{-1} , Mg 10,0 mg L^{-1} , Na 6,0 mg L^{-1} , K 2,5 mg L^{-1} e Fe 1,0 mg L^{-1} submetidas a EPN com TAN.

Preparou-se 450 mL de solução para cada concentração de Cd para extração com TAN tanto por extração no ponto nuvem como extração em fase sólida. Ajustou-se o pH 8,5 com solução tampão de TrisHCl pH 8,5; adicionou-se a solução de TAN 0,5 mmol L^{-1} até concentração final de 0,02 mmol L^{-1} . Com a adição das soluções, o volume final da amostra foi 495 mL, sendo 45 mL adicionados, equivalendo a 10%. Dividiu-se estas soluções em 165 mL para EPN e 330 mL para EFS.

A extração no ponto nuvem com TAN foi efetuada em 3 sub amostras de 55 mL. Em cada tubo adicionou-se 1,1 mL de solução de Triton 5% para obtenção de solução final de 0,10%. As amostras simuladas seguiram o procedimento de extração no ponto nuvem descrito no item 4.1.

4.6 Descrição do sistema de extração em fase sólida

Conforme Porta et al. (1992b), a retenção do analito em fase sólida pode ocorrer por dois procedimentos diferentes: no primeiro, o ligante que pode interagir com o analito é adicionado na amostra e, as espécies de complexo resultante são retidas na fase estacionária; já no segundo, o complexo ligante é imobilizado na fase estacionária, que segue sistematicamente retendo o íon da amostra, que flui através da coluna de troca iônica.

Para a extração dos íons, a solução da amostra é impulsionada sob vazão controlada por uma bomba peristáltica passa através da coluna. O complexo contendo o metal fica adsorvido na resina. Para a eluição do analito, passa-se em contra – fluxo um eluente apropriado.

Os parâmetros avaliados para a extração em fase sólida utilizando DDTP como agentes complexantes e a coluna contendo a resina não-iônica Amberlite

XAD-4, foram o pH da solução inicial, a concentração de DDTP, o tamanho da coluna, vazão da bomba, a concentração do eluente e para o agente complexante TAN foi o tamanho da coluna.

Estes parâmetros foram variados em três níveis e a comparação dos resultados foi baseada na intensidade de emissão de Cd medida por ICP OES. O procedimento para avaliação da percentagem de recuperação de concentrações conhecidas de Cd foi efetuado analisando uma amostra de água simulada.

4.7 Procedimento para avaliação dos parâmetros para extração em fase sólida utilizando DDTP

As condições preliminares para o início dos testes com DDTP foram selecionados de acordo com os trabalhos realizados por Santos et al. (2005). Estes foram avaliados empregando solução inicial de Cd com $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$, concentração de HNO_3 de 1%, concentração de DDTP 0,3%, tamanho da coluna de 7 cm, vazão de $3,6 \text{ mL min}^{-1}$ e concentração do eluente de HNO_3 a $4,7 \text{ mol L}^{-1}$.

4.7.1 Efeito da variação da concentração de HNO_3

Para a avaliação da influência da acidez inicial, variou-se a concentração de HNO_3 entre 0,25; 0,50 e 1,0%,. Adicionou-se 625 μL da solução de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd em cada balão para obtenção de uma solução de. Completou-se o volume com água.

Duas sub amostras contendo $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd foram submetidas a extração sólida seguindo o procedimento conforme item 4.7.

4.7.2 Efeito da variação da concentração de DDTP

Após avaliação da influência da acidez inicial, foi estabelecida a adição de 2,5 mL de HNO_3 concentrado em balão volumétrico de 250 mL para obtenção de 1% de HNO_3 em solução.

Em duas sub amostras da solução de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd foi avaliada a de concentração de DDTP. Para isso, foram testadas as entre 0,1; 0,2 e 0,3 % de

DDTP. Para a extração em fase sólida as amostras seguiram o procedimento conforme item 4.7.

4.7.3 Efeito da variação do tamanho da coluna

Após a avaliação da concentração de DDTP, foi estabelecida a concentração de 0,3% de DDTP na solução com $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd a 1% de HNO_3 .

Para a avaliação do tamanho da coluna, preparou-se 3 colunas com tamanhos de 5,0; 7,0 e 9,0 cm, respectivamente. Para a extração em fase sólida as amostras seguiram o procedimento conforme item 4.7.

4.7.4. Efeito da variação da vazão

Após a padronização da coluna com 7 cm com 0,30 g de resina; variou-se a vazão da bomba peristáltica de 2,4; 3,6 e 4,8 mL min^{-1} .

Passou-se em contra-fluxo a solução de HCl a $4,7 \text{ mol L}^{-1}$ até volume de 2 mL e quantificou-se Cd em ICP OES.

4.7.5. Efeito da variação da capacidade ácida de eluição

Após a avaliação da vazão do sistema estabeleceu-se passar a solução sob fluxo contínuo de $3,6 \text{ mL min}^{-1}$.

Para a avaliação da capacidade ácida do eluente, variou-se as soluções eluentes de $3,6 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e $4,7 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 .

Passou-se em contra-fluxo até volume de 2 mL e quantificou-se Cd em ICP OES.

4.8 Percentagens de recuperação de Cd no processo de extração em fase sólida quando se emprega DDTP

Para a extração em fase sólida com DDTP dividiu-se as soluções de 330 mL preparadas conforme o item 4.5 em 3 sub amostras de 110 mL. Passou-se cada solução em fluxo de $3,6 \text{ mL min}^{-1}$ através da coluna contendo 0,30 g resina

Amberlite XAD-4. Coletou-se o descarte. Passou-se em contra-fluxo a solução eluente de $3,6 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl até volume de 2,0 e 4,0 mL para avaliação do volume final recolhido. O fator de enriquecimento foi de 50 e 25 vezes respectivamente.

4.9 Procedimento para avaliação dos parâmetros para extração em fase sólida utilizando TAN.

As condições preliminares para o início dos testes com TAN foram selecionados de acordo com os trabalhos realizados por Porta et al. (1992b) e Tokahoglu, Yilmaz e Kartal (2008). As condições foram: solução inicial de Cd com 25 ppb, pH 8,5, concentração de TAN $0,02 \text{ mmol.L}^{-1}$. Após a preparação de cada solução passar no sistema da bomba peristáltica sob fluxo contínuo de $3,6 \text{ mL min}^{-1}$. Passar em contra-fluxo eluente com 2 mol L^{-1} de HCl e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 até o volume de 4 mL e quantificou-se o Cd em ICP OES.

4.9.1 Efeito da variação do tamanho da coluna

Para a avaliação da influência do tamanho da coluna, utilizou-se uma solução de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd em pH 8,5 com adição da solução de tampa Tris. Dividiu-se cada solução em duas sub amostras em tubos falcon de 50 mL. Adicionou-se 2 mL de solução de TAN $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Passou-se as amostras contendo a solução de Cd no sistema da bomba peristáltica nas colunas de 5,0; 7,0 e 9,0 cm de resina de Amberlite XAD-4, respectivamente, sob fluxo contínuo de $3,6 \text{ mL min}^{-1}$. Passou-se em contra-fluxo a solução eluente de 2 mol L^{-1} de HCl e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 até o volume de 4 mL e quantificou-se Cd em ICP OES.

4.10 Percentagens de recuperação de Cd no Processo de Extração em fase sólida quando se emprega TAN

Para a extração em fase sólida com TAN dividiu-se as soluções de 330 mL preparadas conforme o item 4.3.4 em 3 sub amostras de 110 mL. Passou-se cada amostra em fluxo de $3,6 \text{ mL min}^{-1}$ através da coluna contendo 0,30 g resina Amberlite XAD-4. Coletou-se o descarte. Passou-se em contra-fluxo a solução

eluente de 2 mol L^{-1} de HCl com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 até volume de 4 mL. O fator de enriquecimento será de 25 vezes.

4.11 Aplicações das metodologias de extração em amostras de águas naturais

Os procedimentos utilizados para pré-concentração de Cd utilizando os dois métodos de extração (EPN e EFS) para os dois agentes complexantes (DDTP e TAN) foram aplicados em amostra de água de mar, dessalinizada e de lago foram realizados seguindo as etapas mostradas no esquema da Figura 6.

Inicialmente, mostram-se os volumes de cada amostra empregados para as etapas experimentais com DDTP e TAN. Os volumes finais após ajuste de pH e concentração dos agentes complexantes foram de acordo com as padronizações iniciais. Mostra-se a divisão para a separação por EPN e EFS.

A concentração de Triton X-114 para a extração no ponto nuvem foi de 0,15% para o método com DDTP, enquanto que para o método com TAN a concentração de Triton X-114 foi 0,10%.

Para extração em fase sólida o parâmetro variado de acordo com o agente complexante foi a solução de eluição.

Após realizados os procedimentos de extração, as amostras foram encaminhadas para análise em ICP OES.

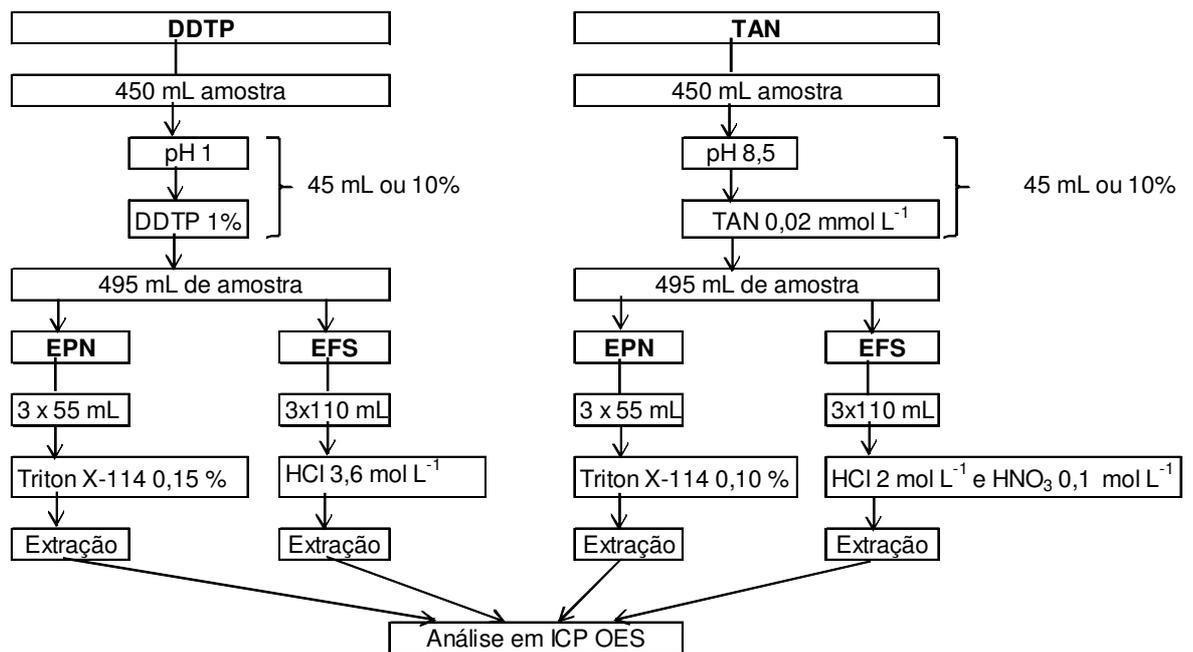


Figura 6: Aplicação dos métodos de extração em amostras naturais.

4.12. Definição das condições de trabalho do ICP OES

Na análise de ICP OES, as amostras líquidas são introduzidas em um nebulizador com vazão definida por bomba peristáltica. A solução da amostra é convertida em aerosol através do processo de nebulização, sendo transportada por Argônio para o plasma onde passará pelo processo de dessolvatação, vaporização, atomização, excitação e/ou ionização. Os átomos e íons excitados produzem radiações características que são coletadas por um espectrômetro ótico que classifica as radiações pelo comprimento de onda. A radiação é detectada e transpostada como sinal eletrônico, que é convertido em informação de intensidade de emissão (BOSS; FREDEEN, 1989).

As condições operacionais utilizadas neste trabalho com o equipamento ICP OES estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Condições operacionais do ICP OES.

Condições operacionais	
Potência da RF (Watts)	1.300
Potência refletida (Watts)	<5
Vazão de argônio auxiliar (L.min ⁻¹)	0,5
Vazão de argônio nebulização (L.min ⁻¹)	0,9
Vazão de argônio do plasma (L.min ⁻¹)	15
Altura de observação (mm)	15
Linha de emissão do Cádmio (nm)	214,438
Nebulizador do tipo fluxo cruzado	
Leituras dos espectros em posição Radial	

Entretanto, a emissão do plasma provoca um espectro de fundo dependente do comprimento de onda (λ), como pode ser observado na Figura 7. As principais linhas de emissão do Cd são mostradas em uma faixa de λ onde o espectro de fundo do plasma apresenta grande variação. Por esses motivos na técnica de ICP OES o sinal medido corresponde à razão entre as intensidades do fundo e da amostra numa determinada raia espectral. Neste caso a detecção foi efetuada em 214,438 nm por apresentar a melhor razão sinal/fundo.

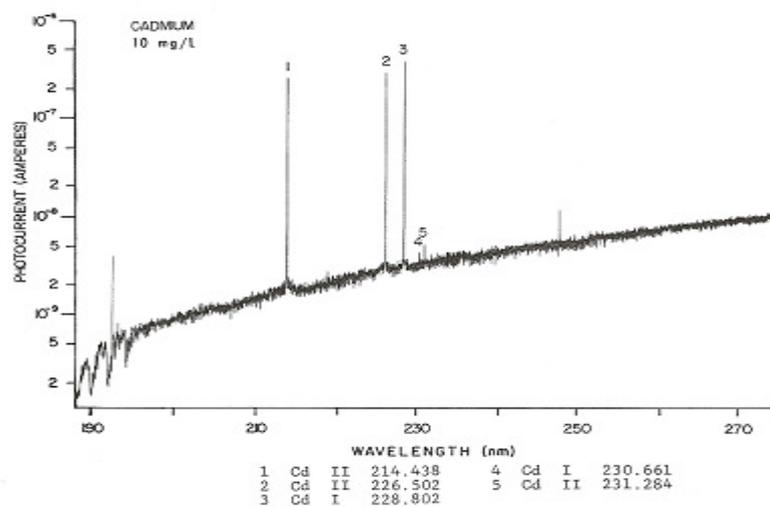


Figura 7: Varredura de 190 a 270 nm de Cd em ICPOES (WINGE et al. 1985).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Eficiência na extração no ponto nuvem com DDTP

5.1.1. Efeito da variação da concentração de HCl

A Figura 8 mostra que não houve efeito significativo quando se variou o a concentração de HCl entre 0,2 e 0,4 mol L⁻¹ da solução contendo 25 µg L⁻¹ de Cd. Após a análise por ICP OES observou-se que a razão de intensidades (RI) variou entre 360 a 550, entretanto conclui-se que não há discriminação entre os valores encontrados devido aos desvios padrão dos sinais.

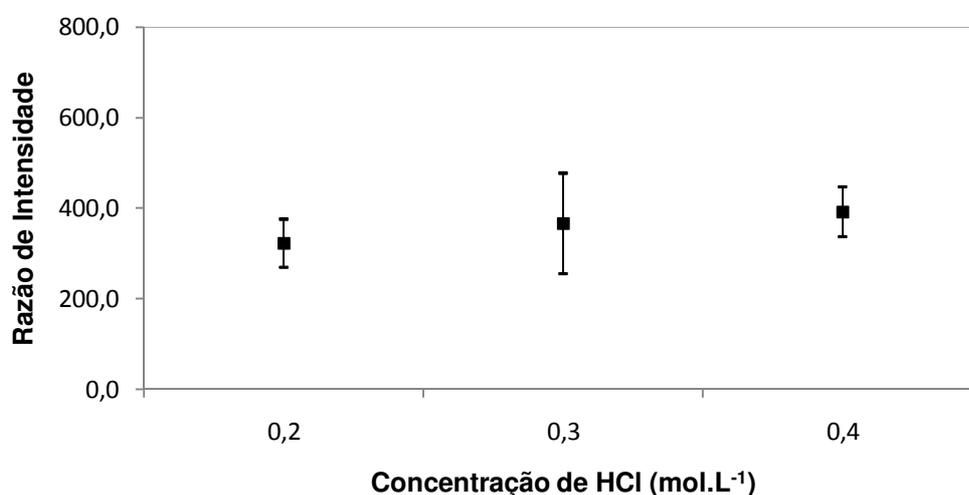


Figura 8: Variação da concentração de HCl de 0,2 a 0,44 mol L⁻¹ em padrão de 25 µg L⁻¹ de Cd com 1,0% de DDTP e 0,05% de Triton X-114. ■ (média) e I (desvio padrão).

A avaliação da concentração de HCl também foi estudada por Maranhão et al. (2005), e os valores encontrados não tiveram significantes variações, concluindo que a complexação ocorre nessa faixa de concentração de HCl.

Silva et al. (2000) avaliaram a influência da concentração de HCl e concluíram que para Cd o melhor pH é entre 1 e 1,5.

Os resultados conseguidos neste trabalho encontram-se em concordância com as faixas de pH descritas por esses autores.

Para garantir a eficiência da extração do analito evitando co-precipitação ou adsorção, foi selecionada a concentração de 0,32 mol L⁻¹ de HCl.

5.1.2. Efeito da variação da concentração de DDTP

Após a seleção da concentração ácida inicial, variou-se a concentração de DDTP, entre 0,5 e 1,5% e os resultados são mostrados na Figura 9.

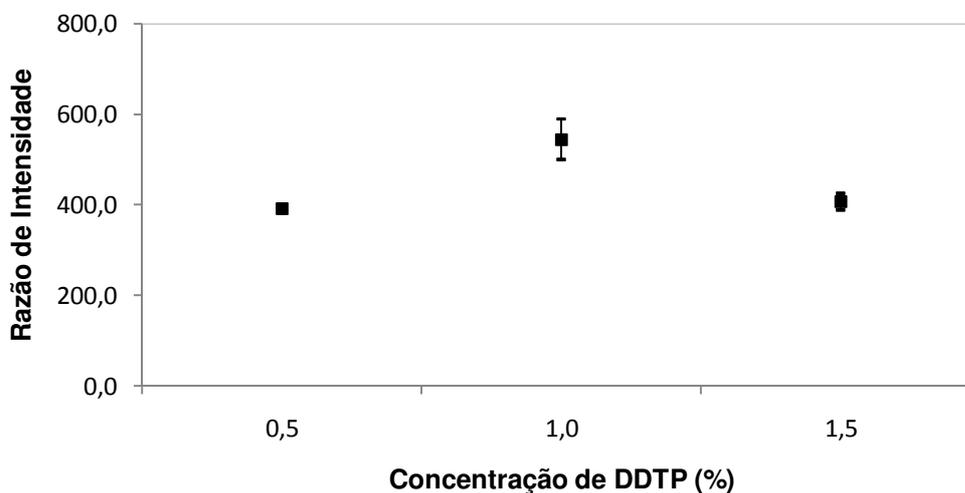


Figura 9: Variação da concentração de DDTP de 0,5 a 1,5 % em padrão de 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd com 0,32 mol L^{-1} de HCl e 0,05% de Triton X-114. ■ (média) e I (desvio padrão).

A maior RI foi encontrada para a concentração de 1% de DDTP.

O efeito da concentração de DDTP para os analitos de Cd e Pb foi avaliado por Maranhão et al. (2005). Os autores observaram que os resultados foram praticamente constantes para concentrações superiores a 0,5%.

Silva et al. (2000) avaliaram a influência de DDTP em 7 analitos, sendo que para conseguir eficiência média optaram pela concentração de 1% de DDTP.

5.1.3. Efeito da variação da concentração do Triton X-114

Na Figura 10 mostra-se o efeito no RI devido à variação da concentração de Triton X-114 entre 0,05 a 0,15%.

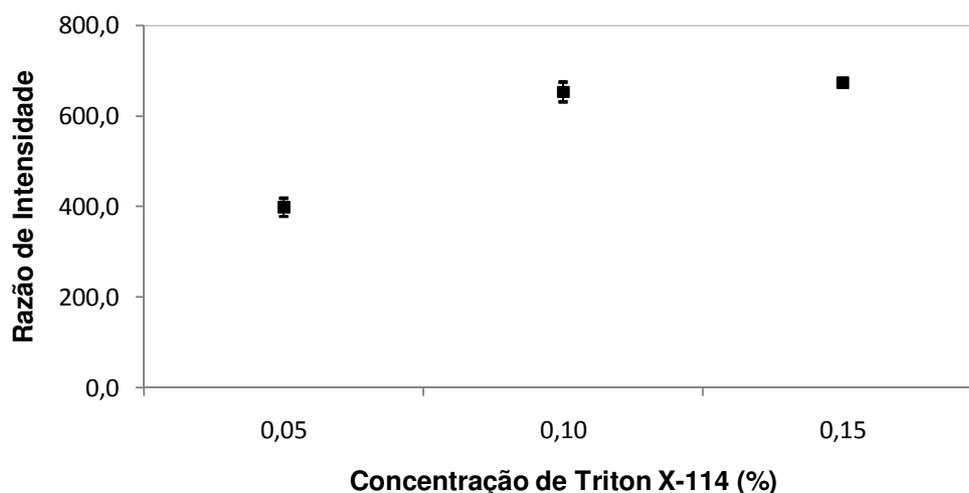


Figura 10: Variação da concentração de Triton X-114 de 0,05 a 0,15 % em padrão de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd com $0,32 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e 1,0 % de DDTP. ■ (média) e I (desvio padrão).

Conforme visto na Figura 10, empregando-se concentrações entre 0,10 e 0,15% a RI foi praticamente constante. A concentração de 0,15% de Triton X-114 foi adotada para o teste de recuperação e aplicação nas amostras, pois houve menor desvio padrão nesta concentração.

A concentração de Triton X-114 foi otimizada por Maranhão et al. (2005) e a eficiência da extração foi superior quando empregada a concentração de 0,15% de Triton X-114. Os autores concluíram que a partir do valor selecionado ocorre uma considerável diminuição do sinal com o aumento da concentração do surfactante uma vez que, após separação das fases o volume da fase rica fica maior e o analito fica diluído.

Silva et al. (2000) não avaliaram a influência da concentração de Triton X-114, mas em seus testes adotaram a concentração de 0,05%.

5.1.4 Percentagens de recuperação de Cd em EPN com DDTP

As percentagens de recuperação calculadas para Cd utilizando a extração no ponto nuvem empregando DDTP como agente complexante são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5: Percentagens de recuperação de Cd para EPN com DDTP (n=3).

Concentração esperada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração obtida ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
17	$18,09 \pm 2,68$	$98,32 \pm 15,77$
36	$31,72 \pm 2,48$	$88,12 \pm 6,89$
75	$66,07 \pm 2,28$	$88,10 \pm 3,04$

Conforme observado na Tabela 5, a percentagem de recuperação de Cd variou entre 88 e 98% aproximadamente.

Nesta pesquisa o fator de pré-concentração foi sempre de 33,33. Silva et al. (2000) utilizaram um fator para Cd de 29 para análise em ICP MS. Maranhão et al. (2005) utilizaram 129 devido ao emprego do FAAS, o qual requer um volume de 20 μL para análise, alcançando recuperações de 100%.

5.2 Eficiência na extração no ponto nuvem com TAN

5.2.1 Efeito da variação do pH

Na variação do pH entre 8,5 e 10 os resultados de RI não apresentaram variação como mostrado na Figura 11.

Os resultados mostram que não houve variação devida ao pH na faixa estudada. Este resultado está de acordo com a pesquisa de Chen e Teo (2001) que avaliaram os efeitos do pH entre 2 e 10, definindo a melhor faixa para pH entre 8 e 10. Nos seguintes testes empregou-se pH ao redor de 8,5.

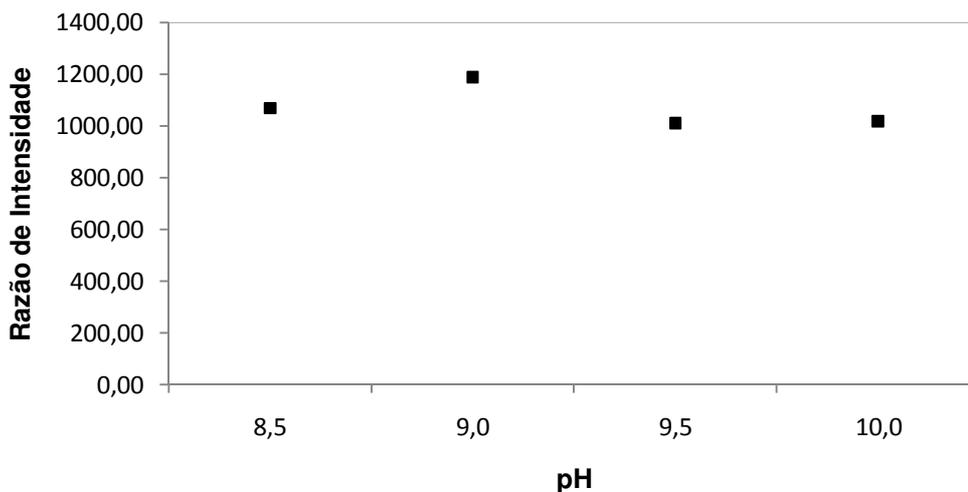


Figura 11: Variação do pH inicial de 8,5 a 10 no padrão de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, 0,10% de Triton X-114 e $0,005 \text{ mmol L}^{-1}$ de TAN.
■ (média) e I (desvio padrão).

5.2.2 Efeito da variação da concentração de TAN

Para a avaliação da concentração de TAN, esta foi variada entre 0,025 a 0,075 mmol.L^{-1} , e os resultados mostram-se na Figura 12.

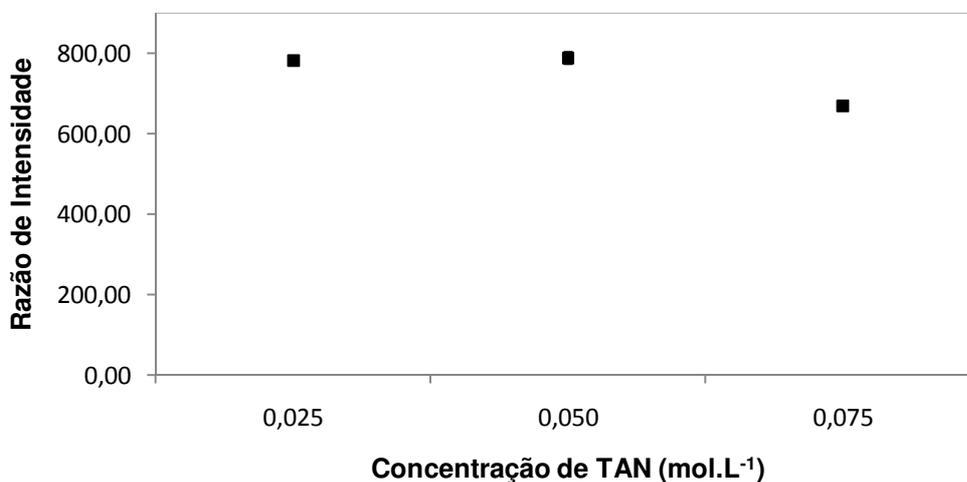


Figura 12: Variação da concentração de TAN de 0,0025 a 0,0075 mmol L^{-1} em padrão de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd em pH 8,5 e 0,10% de Triton X-114.
■ (média) e I (desvio padrão).

Para a padronização da concentração de TAN, nos demais testes estabeleceu-se a concentração de $0,025 \text{ mmol L}^{-1}$ de TAN devido a pequena variação na intensidade entre $0,025$ e $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$.

5.2.3 Efeito da variação da concentração do Triton X-114

Na Figura 13 apresenta-se a variação na RI do Cd quando se variou a concentração de Triton X-114 entre 0,05 e 0,20%.

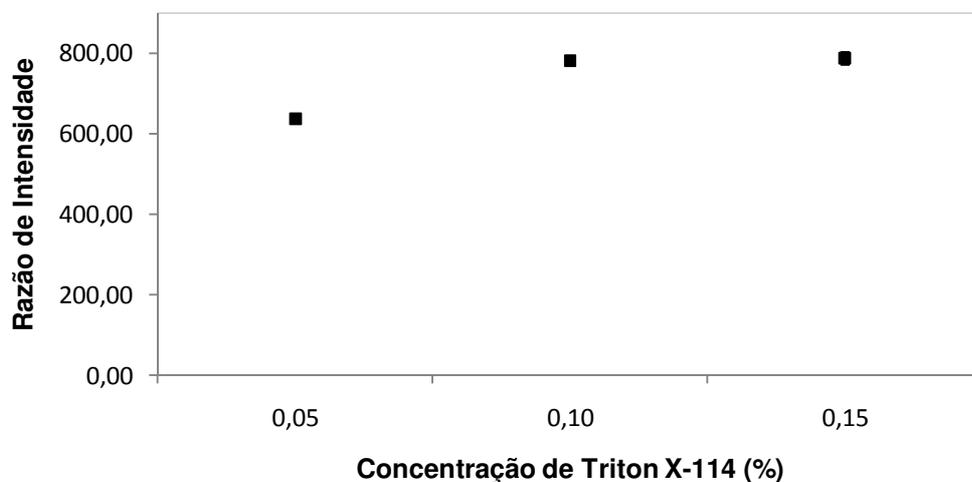


Figura 13: Variação da concentração de Triton X-114 de 0,05 a 0,2% em padrão de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd em pH 8,5 e $0,0025 \text{ mmol L}^{-1}$ de TAN.

■ (média) e I (desvio padrão).

De acordo com a Figura 13, os resultados mostram sinais muito próximos para 0,10 e 0,15% de Triton X-114. Os resultados descritos por Chen e Teo (2001), após avaliarem o efeito da concentração de Triton X-114, concluíram que a concentração ótima é de 0,05%. Para o teste de recuperação e aplicação em amostras de águas naturais a concentração adotada foi de 0,10% de Triton X-114.

5.2.4 Percentagens de recuperação de Cd em EPN com TAN

As percentagens de recuperação conseguidas por EPN empregando TAN como complexante são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Percentagens de recuperação de Cd para EPN com TAN (n=3)

Concentração esperada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração obtida ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
17	$16,39 \pm 1,77$	$96,44 \pm 10,42$
36	$35,95 \pm 1,23$	$99,86 \pm 11,71$
75	$65,07 \pm 9,27$	$86,76 \pm 12,36$

Pode-se considerar percentagens de recuperação total para as concentrações de 17 e 36 $\mu\text{g L}^{-1}$. Estes resultados apresentam maior recuperação do que as da Tabela 5, nas quais foi utilizado o complexante DDTP. Chen e Teo (2001) alcançaram uma recuperação para Cd de 104% avaliado após adição do analito nas amostras.

5.3. Eficiência na extração em fase sólida com DDTP

5.3.1 Efeito da variação da concentração de HNO_3

Variou-se a concentração de HNO_3 entre 0,25 e 1% na extração EFS do complexo de Cd com DDTP e os resultados s na Figura 14, permitem concluir que não houve efeito deste parâmetro na faixa de concentrações estudadas.

Pela Figura 14, observou-se que a intensidade foi entre 205 a 220, não havendo variação entre diferentes concentrações de ácido. Assim, fixou-se a concentração de 1% de HNO_3 para continuidade dos experimentos.

Santos et al. (2005) concluíram que um controle rígido da acidez inicial não é requerido quando utiliza-se DDTP como agente complexante.

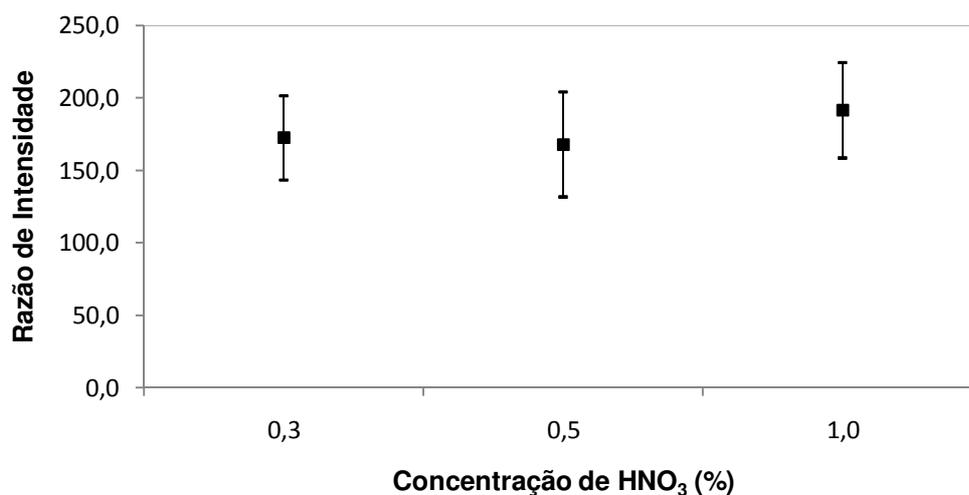


Figura 14: Variação da concentração inicial de HNO₃ de 0,25 a 1,0% em padrão de 25 µg L⁻¹ de Cd, com 0,3% de DDTP, vazão de 3,6 mL min⁻¹ e eluição com 4,7 mol L⁻¹ de HNO₃.

■ (média) e I (desvio padrão).

5.3.2 Efeito da variação da concentração de DDTP

O efeito da concentração de DDTP na extração de Cd por EFS pode ser observado na Figura 15.

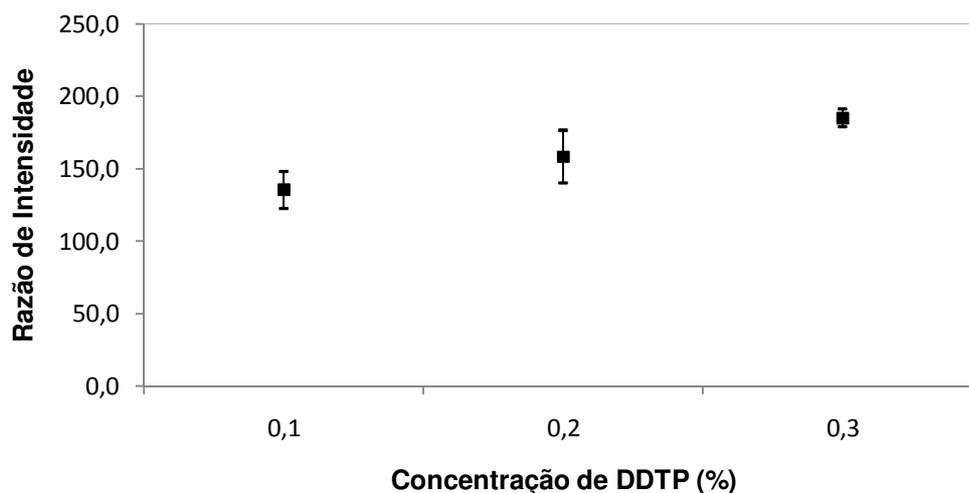


Figura 15: Variação da concentração de DDTP de 0,1 a 0,3% em padrão de 25 µg L⁻¹ de Cd com 1% HNO₃, vazão de 3,6 mL min⁻¹ e eluição com 4,7 mol L⁻¹ de HNO₃. ■ (média) e I (desvio padrão).

Os resultados mostram que a concentração de DDTP reflete-se na eficiência do Cd extraído por EFS. Entretanto, concentrações maiores de DDTP não foram testadas uma vez que, no trabalho realizado por Santos et al. (2005) a intensidade permaneceu constante em concentrações de 0,3 a 1% de DDTP.

5.3.3. Efeito da variação do tamanho da coluna

O tamanho da coluna não obteve resultados variáveis indicando que a quantidade de resina utilizada fora superdimensionada para os teores nas amostras. Santos et al. (2005) não avaliaram o efeito do tamanho da coluna e utilizaram para todos os experimentos uma coluna contendo 0,3078 g de resina XAD-4 fechada nas extremidades com lã de vidro.

Para continuidade do trabalho utilizou-se colunas de 7 cm com aproximadamente 0,3 g de resina XAD-4.

5.3.4 Efeito da variação da vazão

Os valores na Figura 16 eram esperados uma vez que a retenção depende de aspectos cinéticos da adsorção.

Santos et al. (2005) avaliaram o efeito do da vazão do fluxo entre 1,2 e 4,8 mL min⁻¹. Devido ao aumento do fluxo, o contato e a interação do analito complexado com a resina é prejudicado, diminuindo a eficiência da adsorção do analito. Os autores selecionaram o fluxo de 3,6 mL min⁻¹ para a realização dos testes.

Devido a vazão de 3,6 mL min⁻¹ apresentar resultados com baixo desvio padrão e pela diminuição do tempo da análise, a vazão de 3,6 mL min⁻¹ foi selecionada para os testes seguintes.

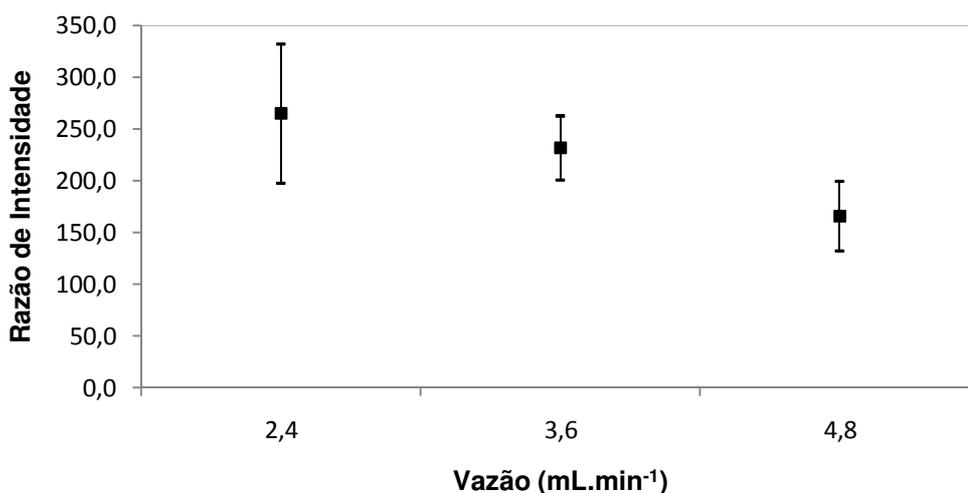


Figura 16: Variação da vazão de 2,4 a 4,8 mL min⁻¹ em padrão de 25 µg L⁻¹ de Cd com 1% de HNO₃, 0,3% de DDTP e eluição com 4,7 mol L⁻¹ de HNO₃. ■ (média) e I (desvio padrão).

5.3.5 Efeito da variação capacidade ácida de eluição

Para a avaliação do efeito do tipo de ácido mais eficiente para eluição do Cd retido na resina, utilizou-se 3,6 mol L⁻¹ de HCl e 4,7 mol L⁻¹ de HNO₃, e os resultados encontram-se na Figura 17.

A Figura 17 demonstra que a eluição aplicada em vazão de 3,6 ml min⁻¹ com a solução de HCl a 30% obteve eficiência significativamente maior comparada com a solução de HNO₃.

Santos et al. (2005) testaram como eluentes HNO₃ e HCl nas concentrações de 1 a 45% e notaram que ambos os ácidos foram capazes de eluir Cd da resina Amberlite XAD-2 e adotaram como eluente HCl a 4 mol L⁻¹ devido a sua melhor eficiência.

Nos testes de recuperação e em amostras de águas naturais adotou-se a concentração de 3,6 mol L⁻¹ de HCl.

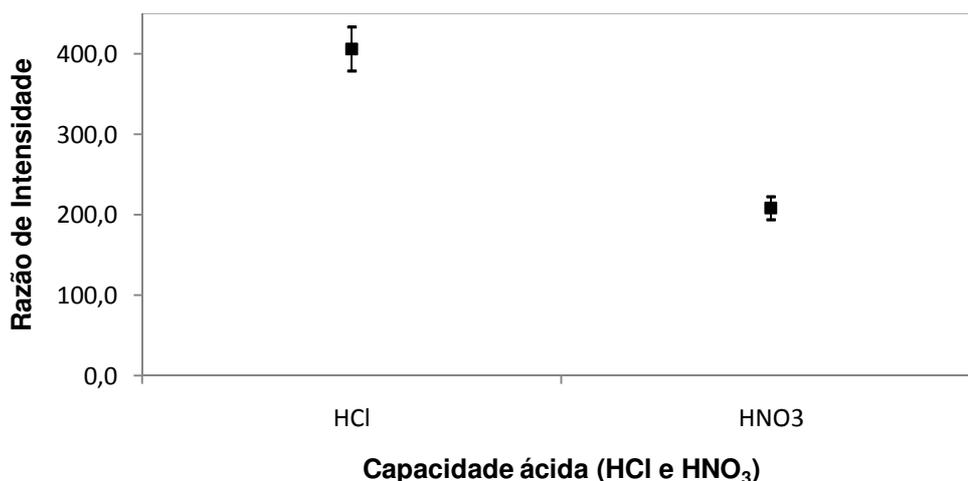


Figura 17: Variação das soluções de $3,6 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e $4,7 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 , no padrão de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd com 1% de HNO_3 , sob fluxo de $3,6 \text{ mL min}^{-1}$ com 0,3% de DDTP.

■ (média) e I (desvio padrão).

5.3.6 Percentagens de recuperação de Cd em EFS com DDTP

A recuperação de Cd após a extração em fase sólida com fator de enriquecimento de 50 para volume de eluição de 2 mL e 25 para 4 mL de volume na eluição, foram calculados e mostram-se nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7: Percentagens de recuperação de Cd para EFS com DDTP com fator de enriquecimento de 50 vezes. (n=3)

Concentração esperada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração obtida ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
17	$2,46 \pm 0,13$	$14,44 \pm 0,76$
36	$9,37 \pm 1,65$	$26,03 \pm 4,59$
75	$11,4 \pm 0,75$	$15,20 \pm 1,01$

Tabela 8: Percentagens de recuperação de Cd para EFS com DDTP com fator de enriquecimento de 25 vezes. (n=3)

Concentração esperada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração obtida ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
17	$2,3 \pm 0,03$	$13,55 \pm 0,20$
36	$5,86 \pm 0,21$	$16,59 \pm 0,59$
75	$11,75 \pm 0,72$	$15,69 \pm 0,96$

Pelos valores nas Tabelas 7 e 8, observa-se que a recuperação não sofreu variação com o volume final coletado. A recuperação média alcançada por esta metodologia foi de aproximadamente 17%.

A recuperação obtida por Santos et al. (2005) foi de 93 a 108% com fator de enriquecimento de 20 em sistema em linha com determinação em AAS.

A diferença entre os valores alcançados no presente trabalho e no trabalho de Santos et al. (2005), pode ter ocorrido devido as vazões empregadas no sistema em fluxo.

5.4 Eficiência na extração em fase sólida com TAN

5.4.1 Efeito da variação do tamanho da coluna

O tamanho da coluna foi variado em 5, 7 e 9 cm. Devido a passagem da solução colorida de TAN na coluna de 5 cm, observou-se que a coluna não reteve o reagente. Na coluna de 9 cm observou-se que o comprimento da coluna não foi todo utilizado. Com base neste teste, adotou-se a coluna com tamanho de 7 cm. Porta et al. (1992b) também utilizaram colunas de 7 cm para os experimentos.

5.4.2 Percentagens de recuperação de Cd em EFS com TAN

As percentagens de recuperação alcançadas pela extração em fase sólida com TAN são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Percentagens de recuperação de Cd para EFS com TAN (n=3)

Concentração esperada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração obtida ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
17	15,10 \pm 2,91	88,85 \pm 17,09
36	34,29 \pm 4,67	95,26 \pm 12,97
75	63,64 \pm 8,86	84,85 \pm 11,82

Os fatores de recuperação variaram entre 84 e 95%, sendo que a maior recuperação foi obtida para uma concentração de 36 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd.

A recuperação obtida por Porta et al. (1992b) foi de 100 % para amostras de água de mar e de lago e, de 92% para água com alto grau de pureza. Os autores fizeram adição de padrão em amostras de águas de mar e lago.

Tokahoglu, Yilmaz e Kartal (2008) avaliaram amostras de lago e de efluentes e obtiveram recuperação entre 95 a 103%, pois adicionaram solução padrão para calcular esta recuperação.

5.5 Características da quantificação

As equações das curvas analíticas para Cd na pré-concentração por cada procedimento apresentam-se na Tabela 10. Como a extração no ponto nuvem apresentou eficiência próxima de 100% o coeficiente angular é similar aos de uma curva analítica de soluções puras bem mais concentradas. Assim a curva analítica da EFS serão bem mais inclinadas porque perderam sensibilidade devido a baixa recuperação.

O limite de detecção (LD) para cada procedimento foi calculado considerando 3 vezes o desvio padrão da RI da solução branco pré-concentrada dividido pela sensibilidade da curva analítica. Para EPN-DDTP e EPN-TAN os limites de detecção calculados foram de 0,1 e 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Para EFS-DDTP e EFS-TAN foram de 1,4 e 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Estes valores sugerem melhor desempenho da extração no ponto nuvem para o Cd complexado seja com DDTP como com TAN do que na extração em fase sólida.

Tabela 10: Equações da reta e coeficientes de correlação para os métodos de pré-concentração.

	Equação do gráfico	Coef. Correlação
Solução aquosa	$Y=3637 X+4029$	0,999
EPN - DDTP	$Y=15876X+28381$	0,998
EPN - TAN	$Y=15746x+42646$	0,995
EFS - DDTP	$Y=26715x+30670$	0,867
EFS - TAN	$Y=11635x+24214$	0,996

5.6 Aplicação das metodologias de extração em amostras de águas naturais

Para a determinação de Cd presente nas amostras, os métodos de extração foram aplicados em amostra de água do mar coletada na Bahia de Guanabara, amostra de água de lago coletada em Artemis, bairro de Piracicaba e uma amostra de água de mar dessalinizada preparada pela Aquamare.

As amostras de águas naturais foram analisadas previamente aos testes de pré-concentração e suas concentrações foram abaixo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, ou seja, a etapa de pré-concentração das amostras é necessária.

As concentrações de Cd obtidas após diferentes metodologias de extração estão descritas na Tabela 11.

As concentrações de cádmio obtidas através do método de extração no ponto nuvem utilizando os DDTP e TAN como agentes complexantes foram próximos. Estes valores confirmam as análises preliminares que indicavam uma concentração abaixo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd.

Tabela 11: Aplicação das metodologias de extração em amostras de águas naturais

	Concentração de cádmio ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
	EPN-DDTP	EPN-TAN	EFS-DDTP	EFS-TAN
Lago	$1,15 \pm 0,09$	$1,72 \pm 0,97$	$0,41 \pm 0,05$	$1,98 \pm 0,11$
Dessalinizada	$1,62 \pm 0,25$	$1,03 \pm 0,41$	$0,58 \pm 0,14$	$1,29 \pm 0,78$
Mar	$1,18 \pm 0,72$	$1,84 \pm 1,14$	$0,43 \pm 0,07$	$1,37 \pm 0,25$

n.d. = não detectável

As concentrações de cádmio obtidas através do método de extração no ponto nuvem utilizando os DDTP e TAN e extração em fase sólida com TAN podem ser consideradas próximas. Estes valores confirmam que as análises preliminares sem pré-concentração indicavam uma concentração abaixo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd.

Embora o método de extração no ponto nuvem obteve maior recuperação comparada com a extração em fase sólida, observou-se que nas análises de águas naturais o método de extração em fase sólida também conseguiu resultados similares na complexação com TAN. Utilizando DDTP em EFS observou-se que as amostras não foram suficientemente pré-concentradas para que a detecção fosse possível.

5.7 Comparação entre as metodologias de extração e os agentes complexantes

Para melhor visualização das percentagens recuperadas de Cd em soluções padrões simulando água potável os resultados de cada metodologia estão apresentados na Figura 18.

Através da Figura 18, observa-se que o agente complexante é um parâmetro crítico a ser estudado, devido à diferentes percentagens de recuperação para o mesmo método com diferentes agentes complexantes.

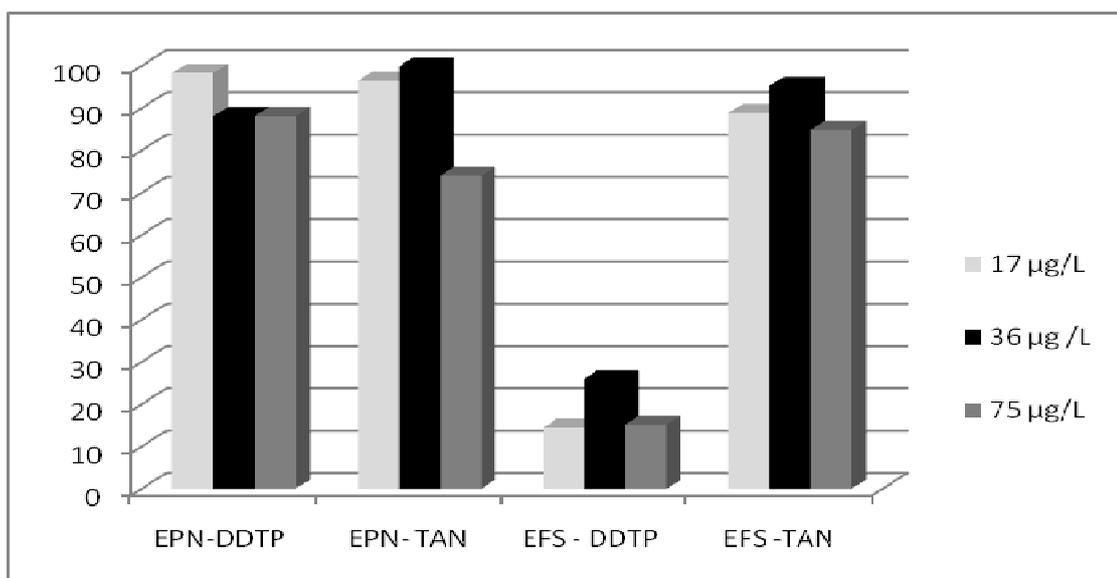


Figura 18: Ilustração das percentagens de recuperação para as metodologias de pré-concentração.

A EPN mostrou ser um método eficiente, com recuperação de aproximadamente 92% de Cd para ambos os agentes complexantes.

A EFS utilizando DDTP obteve uma recuperação de aproximadamente 82 vezes menor quando comparada com a extração utilizando TAN. Isto pode ter ocorrido devido à menor interação do DDTP com a resina. Uma indicação de que ocorre boa interação do Cd com o DDTP pode ser através do método de extração no ponto nuvem que recuperou aproximadamente 90% do analito.

O tempo gasto para o preparo das amostras é praticamente igual para os métodos de EPN e EFS, entretanto o tempo gasto para efetuar as extrações é diferente. Para a EPN o número de amostras que podem ser pré-concentradas simultaneamente depende do número disponível de posições na centrífuga. Para uma estimativa do tempo gasto para esta metodologia aplicaremos 10 amostras. Para aquecimento são necessários 20 minutos, para centrifugação 20 minutos, para o resfriamento da amostra 10 minutos, para a separação de fases 10 minutos, para a diluição 10 minutos e cerca de 10 minutos para mudança de etapa, pois nesta metodologia são necessários muitos equipamentos que em algumas vezes não estão situados no mesmo laboratório, totalizando 80 minutos para a extração de 10 amostras.

Para a EFS, o tempo gasto para extração deve levar em consideração a vazão das soluções e o número disponível de suportes na bomba peristáltica. Para a obtenção do mesmo fator de pré-concentração de 25 vezes, é necessário um maior volume de amostra, sendo 100 mL pré-concentrados e 4 mL de eluído. Neste trabalho utilizou-se uma bomba peristáltica com 6 suportes que podem ser utilizados simultaneamente. Para a etapa de carregamento a uma vazão de $3,6 \text{ mL min}^{-1}$, estima-se um tempo de 28 minutos e para a eluição em 2 minutos, totalizando 30 minutos para 6 amostras. Assim, entre o tempo gasto para a pré-concentração, a EFS mostrou-se mais viável.

O volume disponível da amostra é outro fator a ser observado antes da decisão por qual método optar para a extração. Para um mesmo fator de pré-concentração, para EPN utiliza-se 50 mL e para EFS utiliza-se 100 mL. Ou seja, um menor volume de amostra é necessário para a extração no ponto nuvem.

O eluente pode conter solventes e os efeitos que eles provocam no Plasma são conhecidos. CAO et al. (2000) concluíram que amostras contendo solventes

orgânicos tais como etanol, propanol, glicerol, ácido acético, etilenodiamina e trietanolamina provocam flutuações e baixa precisão no ICP. No presente trabalho não foi utilizado solvente para eluir as soluções, isto indica que os resultados obtidos não provocaram flutuações devido as propriedades dos eluentes.

6. CONCLUSÕES

A adequação para cada método depende dos reagentes utilizados, quantidades necessárias bem como natureza das amostras.

Nesta pesquisa concluiu-se que a extração no ponto nuvem é um método eficiente para determinação de Cd em amostras de águas, com recuperação média de 90% utilizando os agentes complexantes DDTP e TAN. Este método utiliza menor volume de amostra, porém o tempo para a extração é maior comparado a EFS.

A extração em fase sólida apresentou-se com maior variação de acordo com o agente complexante utilizado. No presente trabalho a recuperação média entre DDTP e TAN em EFS variou entre 19% utilizando DDTP e 90% utilizando TAN, sendo uma diferença de 71% entre os agentes complexantes. Para a EFS é necessário maior volume de amostra, mas o tempo de extração é menor comparado com EPN.

A realização de um desenvolvimento sustentável diz respeito ao ambiente, economia e sociedade. Uma atividade produtiva pode somente ser economicamente sustentável se a proteção de ambiente, os benefícios sociais e a vantagem do mercado são conseguidos simultaneamente. Este é o desafio estratégico para o futuro da indústria química. O termo Green Chemistry foi adotado pela IUPAC, seus princípios são divididos em 12 tópicos sendo que os tópicos 3 e 5, buscam síntese de produtos perigosos e redução de solventes e auxiliares menos perigosos, sendo estes dois tópicos diretamente ligados ao uso da extração no ponto nuvem e em fase sólida.

REFERÊNCIAS

- ABREU, S. F. **Recursos minerais do Brasil**. São Paulo: Edgard Blucher, 1978. v. 2.
- AFKHAMI, A.; MADRAKIAN, T.; SIAMPOUR, H. Flame atomic absorption spectrometric determination of trace quantities of cadmium in water samples after cloud point extraction in Triton X-114 without added chelating agents. **Journal of Hazardous Materials B**, Amsterdam, v. 138, p. 269-272, 2006.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington, DC., 1998. 1 v.
- ARANDA, P. R.; GIL, R. A.; MOYANO, S.; VITO, I. D.; MARTINEZ, L. D. Cloud point extraction for ultra-trace Cd determination in microwave-digested biological samples by ETAAS. **Talanta**, London, v. 77, p. 633-666, 2008.
- ARVAND, M.; POURHABIB, A.; AFSHARI, A.; BAGHERINIA, M.; GHODSI, N.; SHEMSHADI, R. Determination of cadmium and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud-point extraction. **Journal of Analytical Chemistry**, Moscow, v. 63, n. 10, p. 954–959, 2008.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. **Draft toxicological profile for cadmium**. Atlanta: Department of Health and Human Services, 2008. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf>. Acesso em: 20/06/2008.
- BECHTOLD, I. H. Cristais líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 333-342, 2005.
- BEZERRA, M. A.; FERREIRA, S. L. C. **Extração em ponto nuvem**: princípios e aplicações em química analítica. Vitória da Conquista: Edições UESB, 2006.
- BEZERRA, M. A.; MAÊDA, S. M. N.; OLIVEIRA, E. P.; CARVALHO, M. F. B.; SANTELLI, R. E. Internal standardization for the determination of cadmium, cobalt, chromium and manganese in saline produced water from petroleum industry by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after cloud point extraction. **Spectrochimica Acta. Part B**, Oxford, v. 62, p. 985–991, 2007.
- BIZARRO, V. G.; MEURER, E. J.; TATSCH, F. R. P. Teor de cádmio em fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 1, p. 247-250, 2008.
- BORTOLLETO, G. G.; MACAROVSKA, G. T.; CADORE, S. Determination of cadmium by flame – atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica gel modified with cupferron. **Journal of Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 15, n. 2, p. 313–317, 2004.

BOSS, C.; FREDEEN, K. **Concepts, instrumentation, and techniques in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**. Waltham: Perkin-Elmer, 1989. 1 v.

BRASIL. Decreto nº 55.871 de 26 de março de 1965. Estabelece limites máximos para contaminantes inorgânicos em alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, de 29 de maio de 1965.

CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements. **Spectrochimica Acta, Part B**, Oxford, v. 58, p. 1177-1233, 2003.

CANDIR, S.; NARIN, I.; SOYLAK, M. Ligandless cloud point extraction of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(II), and Cd(II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination. **Talanta**, London, v. 77, p. 289–293, 2008.

CASTILLO, M.; LUIS, G.P.; GARCIA, M.E.D.; RIVERO, I.A. Solid-phase organic synthesis of sensing sorbent materials for copper and lead recovery. **Journal of Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 16, n. 3A, p. 412–417, 2005.

CAO, S.Q.; CHEN, H.T.; ZENG, X.J. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry by use of organic solvent. **Spectroscopy and Spectral Anal.**, v.20, p.498-500, 2000.

CECCARINI, A.; CECARINI, I.; FUOCO, R. Determination of trace elements in seawater samples by on-line column extraction/graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, New York, v. 79, p. 21–24, 2005.

CHEN, J.; TEO, K. C. Determination of Cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 450, p. 215-222, 2001.

COELHO, L. M.; BEZERRA, M. A.; ARRUDA, M. A. Z.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, S. L. C. Determination of Cd, Cu, and Pb after cloud point extraction using multielemental sequential determination by Thermospray Flame Furnance Atomic Absorption Spectrometry (TS-FF-AAS). **Separation Science and Technology**, New York, v. 43, p. 815-827, 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA - nº 357, de 17 de Março de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, nº 53, de 18 de março de 2005, Seção 1, p. 58-63.

DONATI, G. L.; PHARR, K. E.; CALLOWAY JUNIOR, C. P.; NÓBREGA, J. A.; JONES, B. T. Determination of Cd in urine by cloud point extraction-tungsten coil atomic absorption spectrometry. **Talanta**, London, v. 76, p. 1252–1255, 2008.

ENSAFI, A. A.; SHIRAZ, A. Z. Combination of solid extraction and flame atomic absorption spectrometry for trace analysis of cadmium. **Journal of Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 19, n. 1, p. 11–17, 2008.

FAGHIHIAN, H.; HAJISHABANI, A.; DADFARNIA, S.; ZAMANI, H. Use of cliptiloliteloaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as a sorbent for preconcentration of Pb(II), Ni(II), Cd(II) and Cu(II) prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v. 89, n. 4, p. 223–231, 2009.

FARAJZADEH, M. A.; FALLAHI, M. R. Simultaneous cloud-point extraction of nine cations from water samples and their determination by flame atomic absorption spectrometry. **Analytical Sciences**, Tokyo, v. 22, p. 635-639, 2006.

FERNANDEZ, F. M.; STRIPEIKIS, J. D.; TUDINO, M. B.; TROCOLLI, O. E. Fully automatic on-line separation preconcentration system for electrothermal atomic absorption spectrometry: determination of cadmium and lead in sea-water, **Analyst**, London, v. 122, p. 679-684, 1997.

FERREIRA, A. C.; COSTA, A. C. S.; KORN, M. G. A. Preliminary evaluation of the cadmium concentration in seawater of the Salvador city, Brazil. **Microchemical Journal**, New York, v. 78, p. 77-83, 2004.

FERREIRA, S. L. C.; ANDRADE, J. B.; KORN, M. G. A.; PEREIRA, M. G. P.; LEMOS, V. A.; SANTOS, W. N. L.; RODRIGUES, F. M.; SOUZA, A. S.; FERREIRA, H. S.; SILVA, E. G. P. Review of procedure involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 145, p. 358–367, 2007.

FILIK, H.; DONDURMACOGLU, F.; APAK, R. Micelle mediated extraction of cadmium from water and tobacco samples with glyoxal-bis (2-hidroxyanil) and determination by eletrothermal atomic absorption spectrometry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v. 88, n. 9, p. 637–648, 2008.

LEMOS, V. A.; BEZERRA, M. A.; AMORIM, F. A. C. On-line preconcentration using a resin functionalized with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the determination of trace elements in biological samples by thermospray flame furnance atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 157, p. 613–619, 2008.

LI, T.; LI, Z.H.; HU, S.M.; DU, S.W. Syntheses, crystal structures and luminescence properties of cadmium (II) O,O'-dialkyldithiophosphates with nitrogen donors. **Journal Coordination Chemistry**, London, v. 59, p.945-952, 2006.

LIANG, P.; LI, J.; YANG, X. Cloud point extraction preconcentration of trace cadmium as 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone complex and determination by flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, Wien, v. 152, p. 47–51, 2005.

LIN, W. O.; NETO, J. T. X. B. Agentes complexantes: podantes, coronante e criptante classificação e nomenclatura. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 5, p. 630-634, 1998.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.

MANZOORI, J. L.; ZADEN, H. A.; AMJADI, M. Ultratrace determination of cadmium by cold vapor atomic absorption spectrometry after preconcentration with a simplified cloud point extraction methodology. **Talanta**, London, v. 71, p. 582–587, 2007.

MARANHÃO, T. A.; BORGES, D. L. G.; VEIGA, M. A. M. S.; CURTIS, A. J. Cloud point extraction for the determination of cadmium and lead in biological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, Oxford, v. 60, p. 667-672, 2005.

MARCZENKO, Z; **Separation and spectrophotometric determination of elements**. New York: Ellis Harwood, 1986. 678 p.

MARTINIS, E.M.; OLSINA, R.A.; ALTAMIRANO, J.C.; WUILLOUD, R.G. Sensitive determination of cadmium in water samples by room temperature ionic liquid – based preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 628, p. 41–48, 2008.

MELEK, E.; TUZEN, M.; SOYLAK, M. Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium (II) and lead (II) after their solid phase extraction as dibenzylthiocarbamate chelates on Dowex Optipore V-493. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 578, p. 213–219, 2006.

MIRANDA, C. E. S. **Determinação de cádmio por espectrometria de absorção atômica com pré-concentração em resina de troca-iônica empregando sistema FIA**. 1993. 79 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

MUNKSGAARD, N. C.; PARRY, D. L. Trace metals, arsenic and lead isotopes in dissolved and particulate phases of North Australian coastal and estuarine seawater. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 75, p. 165-184, 2001.

NASCENTES, C. C.; ARRUDA, M. A. Z.; MANIASSO, N. Experimentos didáticos em química analítica envolvendo separação de fases e pré – concentração. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 483-489, 2002.

NDUNG'S, K.; FRANKS, R. P.; BRULAND, K. W. Organic complexation and total dissolved trace metal analysis in estuarine waters: comparison of solvent – extraction graphite furnace atomic absorption spectrometric and chelating resin flow injection inductively coupled plasma – mass spectrometric analysis. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 481, p. 127-138, 2003.

PALEOLOGOS, E. K.; GIOKAS, D. L.; KARAYANNIS, M. I. Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 24, n. 5, p. 426–436, 2005.

PARHAM, H.; POURREZA, N.; RAHBAR, N. Solid phase extraction of lead and cadmium using solid sulfur as a new metal extractor prior to determination by flame

atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 163, p. 588–592, 2009.

PESAVENTO, M.; BIESUZ, R.; GNECCO, C. Investigation of the metal species in seawater by sorption of the metal ion on complexing resins with different sorbing properties. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 499, p. 23-33, 2001.

PORTA, V.; SARZAMNI, C.; MENTASTI, E.; ABOLLMO, O. On-line preconcentration system for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with quinolin-8-ol and Amberlite XAD-2 resin. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 258, p. 237-244, 1992a.

PORTA, V.; SARZANINI, C.; ABOLLINO, O.; MENTASTI, E.; CARLINI, E. Preconcentration and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of metal ions with on-line chelating ion exchange. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 7, p. 19-22, 1992b.

QUINA, F. H.; HINZE, W. L. Surfactant – mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 38, p. 4150-4168, 1999.

ROSÍAS, M. F. G.; TAGLE, M. V. Estudio de la extracción en C₁₈ modificado con 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (TAN) de metales trazas en agua. **Afinidad: Revista de Química Teórica y Aplicada**, La Rioja, v. 62, p. 217-224, 2005.

SAITO, H.; SHINODA, K. The solubilization of Hydrocarbons in aqueous solution of nonionic surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 24, p. 10-15, 1967.

SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B.; RIBEIRO, A. S.; CURTIUS, A. J. Determination of Cd in biological samples by flame AAS following on-line preconcentration by complexation with O,O-diethyldithiophosphate and solid phase extraction with Amberlite XAD-4. **Talanta**, London, v. 65, p. 593-597, 2005.

SIGMA ALDRICH. **DDTP**. St. Louis, 2008a. Disponível em: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=D93600%7CALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO%7CBRAND_KEY&F=SPEC. Acesso em: 30 jul. 2009.

SIGMA ALDRICH. **TAN**. St. Louis, 2008b. Disponível em: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=88413%7CFLUKA&N5=SEARCH_CONCAT_PNO%7CBRAND_KEY&F=SPEC. Acesso em: 30 jul. 2009.

SIGMA ALDRICH. **Triton X-114**. St. Louis, 2008c. Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=X114%7CSIAL&N5=SEARCH_CONCAT_PNO%7CBRAND_KEY&F=SPEC. Acesso em: 30 jul. 2009.

SIGMA ALDRICH. **Guide to solid phase extraction**. St. Louis, 1998. (Bulletin, 910). Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/Supelco/objects/4600/4538.pdf>. Acesso em: 8 jun. 2009.

SILVA, M. M. S.; ARRUDA, M. A. Z.; KRUG, F. J.; OLIVEIRA, P. V.; QUEIROZ, Z. F.; GALLEGOS, M.; VALCÁRCÉL, M. On-line separation and preconcentration of cadmium, lead and nickel in a fullerene (C₆₀) minicolumn coupled to flow injection tungsten coil atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 368, p. 255–263, 1998.

SILVA, E. L.; ROLDAN, P. S. Simultaneous flow injection preconcentration of lead and cadmium using cloud point extraction and determination by atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 161, p. 142-147, 2009.

SILVA, M. A. M.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIS, A. J. Determination of trace elements in water samples by ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction. **Spectrochimica Acta. Part B**, Oxford, v. 55, p. 803–813, 2000.

SOHRIN, Y.; IWAMOTO, S.; AKIYAMA, S.; FUGITA, T.; KUGII, T.; OBATA, H.; NAKAYAMA, E.; GODA, S.; FUJISHIMA, Y.; HASEGAWA, H.; UEDA, K.; MATSUI, M. Determination of trace elements in seawater by fluorinated metal alkoxide glass-immobilized 8-hydroxyquinoline concentration and high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry detection. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 363, p. 11-19, 1998.

STALIKAS, C. D. Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 21, p. 343-355, 2002.

TEIXEIRA, L.S.G.; ROCHA, F.R.P.; KORN, M.; REIS, B.F.; FERREIRA, S.L.C.; COSTA, A.C.S. Flow-injection solid-phase spectrophotometry for the determination of zinc in pharmaceutical preparations. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 383, p. 309–315, 1999.

TOKAHOGLU, S.; YILMAZ, V.; KARTAL, S. Solid phase extraction of Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) and Mn(II) ions with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol loaded Amberlite XAD-1180. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 152, p. 369-377, 2009.

TUZEN, M.; SOYLAK, M. Multi-element coprecipitation for separation and enrichment of heavy metal ions for their flame atomic absorption spectrometric determination. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 162, p. 724–729, 2009.

WATANABE, H.; TAKANA, H. A non – ionic surfactant as a new solvent for liquid – liquid extraction of zinc (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. **Talanta**, London, v. 25, p. 585-589, 1978.

WHO. **Cadmium**. Environmental aspects. Geneva, 1992. (Environmental Health criteria 135). Disponível em: <http://incchem.org/documents/ehc>. Acesso em: 20 fev. 2009.

WINGE, R. K.; FASSEL, V. A.; PETERSON, V. J.; FLOYD, M. A. **Inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy**. An atlas of spectral information. Amsterdam: Elsevier, 1985. (Physical Sciences Data, 20).

WU, P.; ZHANG, Y.; LV, Y.; HOU, X. Cloud point extraction-thermospray flame quartz furnace atomic absorption spectrometry for determination of ultratrace cadmium in water and urine. **Spectrochimica Acta. Part B**, Oxford, v. 61, p. 1310–1314, 2006.

XIAO, S.; CHEN, J.; WU, X.; MIAO, Y. Determination of cadmium in water samples by graphite furnace Atomic Absorption Spectrometry after Cloud Point Extraction. **Journal of Analytical Chemistry**, Moscow, v. 62, n. 1, p. 42–45, 2007.

YAMINI, Y.; FARAJI, M.; SHARIATI, S.; HASSANI, R. On-line metals preconcentration and simultaneous determination using cloud point extraction and inductively coupled plasma optical emission spectrometry in water samples. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 612, p. 144-151, 2008.

ZHU, X.; ZHU, X.; WANG, B. Determination of trace cadmium in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. **Microchimica Acta**, Wien, v. 154, p. 95–100, 2006.

ZOLFONOUN, E.; ROUHOLLAHI, A.; SEMNANI, A. Solid-phase extraction and determination of ultra trace amounts of lead, mercury and cadmium in water samples using octadecyl silica membrane disks modified with 5,5-dithiobis(2-nitrobenzoic acid) and atomic absorption spectrometry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v. 88, n. 5, p. 327–336, 2008.