

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE BAIXO CUSTO PARA
DETERMINAÇÃO DE Pb E Cd EM AMOSTRAS AQUOSAS POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA**

Jussara Wick Tönjes

**Dissertação apresentada ao Departamento
de Química, da Universidade Federal de
Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção
do grau de Mestre em Química Analítica**

Orientador : Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha

Co-orientador : Prof. Dr. Mauro Scharf

DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE BAIXO CUSTO PARA DETERMINAÇÃO DE Pb E Cd EM AMOSTRAS AQUOSAS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA

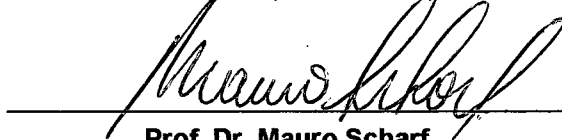
Jussara Wick Tonjes

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de mestre em química, e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.



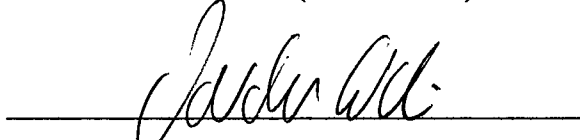
Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha

Orientador (UFSC- QMC)



Prof. Dr. Mauro Scharf

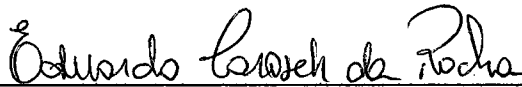
Coorientador (FURB - QMC)



Prof. Dr. Valdir Soldi

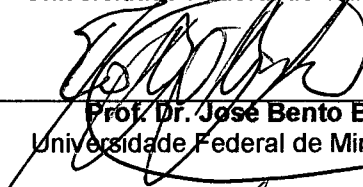
Coordenador (UFSC- QMC)

Banca examinadora:



Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC



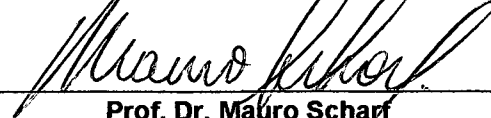
Prof. Dr. José Bento Borba da Silva

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG



Prof.^a Dra. Maria Lúcia Arruda de Moura Campos

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC



Prof. Dr. Mauro Scharf

Fundação Universidade Regional de Blumenau - FURB

**“Se o significado da vida deve ser descoberto, está intrínseco em cada fase,
quando assumimos o desafio de realizar cada momento de cada dia,
enquanto vivemos.”**

Leo Buscaglia.

**Dedico ao Werner, meu esposo,
pelo apoio, incentivo,
e amor em todos os dias ...**

Agradecimentos

- **Ao Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha pela orientação.**
- **Ao Prof. Dr. Mauro Scharf pela co-orientação.**
- **Aos Departamentos de Química da UFSC e FURB.**
- **Ao Prof. Dr. Ricardo de Andrade Rebelo.**
- **Ao pessoal do laboratório 209 pelo convívio, amizade e auxílio para a realização deste trabalho.**
- **Ao Claus Tönjes pelo suporte técnico.**
- **À CAPES, FUNCITEC – SC.**
- **A DEUS por tudo...**

SUMÁRIO

Lista de figuras	vi
Lista de tabelas	viii
Lista de Abreviaturas	x
Resumo	xi
Abstract	xii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1. Extração de quelatos metálicos	1
1.2. Razão de distribuição	6
1.3. Quelante ditizona	9
1.4. Calibração e outras questões estatísticas	13
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivos gerais	15
2.2. Objetivos específicos	15
3. PARTE EXPERIMENTAL	16
3.1. Materiais	16
3.1.1 Reagentes	16
3.1.2. Soluções	17
3.1.3. Equipamentos	17
3.2. Métodos	18
3.2.1. Procedimento de extração com o μE	18
3.2.2. Procedimento de extração simultânea de Pb e Cd com o μE	19
3.2.3. Procedimento de extração para solução aquosa	19
3.2.4. Otimização dos parâmetros operacionais do μELL	19
3.3. Determinação das figuras de mérito	22
3.3.1. Estudo da repetibilidade	22
3.3.3.1 Repetibilidade da extração conjunta do Pb e Cd	22
3.3.3.2 Repetibilidade da reextração conjunta do Pb e Cd	23

3.3.2.	Construção de curvas de calibração	23
3.4.	Pesquisa de alguns íons interferentes	25
3.5.	Análise de água mineral	26
3.6.	Limpeza dos microextratores	26
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1.	Otimização do pH	27
4.2.	Otimização do tempo de extração	29
4.3.	Otimização da concentração de ditizona	30
4.4.	Otimização do volume da solução de ditizona	31
4.5.	Reextração dos metais Pb e Cd para solução	32
4.5.1.	Otimização da concentração da solução de HNO ₃	33
4.5.2.	Otimização da relação volume amostra/volume extrato aquoso	34
4.6.	Figuras analíticas de mérito	35
4.6.1.	Limite de detecção e repetibilidade	35
4.6.2.	Fator de enriquecimento e fator de recuperação	37
4.7.	Curvas de calibração	37
4.7.1.	Curva de calibração dos extratos orgânicos de Pb e Cd	37
4.7.2.	Curva de calibração dos extratos de Pb e Cd obtidos simultaneamente	39
4.7.3.	Curva de calibração para Pb e Cd dos extratos aquosos	41
4.8.	Pesquisa de interferentes	42
4.8.1.	Interferente cloreto de sódio	43
4.8.2.	Interferente cobre	44
4.8.3.	Interferente ferro	48
4.8.4.	Interferente Alumínio	50
4.9.	Análise de amostra de água potável	51
5.	Conclusão	52
	Referências	53

Lista de figuras

Figura 1	Esquema do microextrator líquido-líquido	6
Figura 2	Forma tautomérica ceto-enólica da ditizona	12
Figura 3	Reação de formação de um ditizonato primário	12
Figura 4	Gráfico da influência do pH na extração do Pb e Cd	27
Figura 5	Gráfico da influência do pH na reextração do Pb e Cd	28
Figura 6	Gráfico da influência do tempo de agitação sobre a extração do Pb e Cd	29
Figura 7	Gráfico da otimização da quantidade de Dz sobre a extração	30
Figura 8	Gráfico da otimização do volume de ditizona/xileno sobre a extração do Pb e Cd	32
Figura 9	Gráfico da otimização da concentração da solução de HNO ₃ na reextração do Pb e Cd	33
Figura 10	Gráfico da otimização do volume da solução de HNO ₃ na reextração do Pb e Cd	34
Figura 11	Curvas de calibração da extração com ditizona/xileno para Pb	38
Figura 12	Curvas de calibração da extração com ditizona/xileno para Cd	39
Figura 13	Curvas de calibração para chumbo extraído simultaneamente com Cd	40
Figura 14	Curvas de calibração para cádmio extraído simultaneamente com Pb	40
Figura 15	Curvas de calibração para Cd após reextração para solução aquosa	41
Figura 16	Curvas de calibração para Pb após reextração para solução aquosa	42
Figura 17	Influência do NaCl na extração do Pb	43
Figura 18	Influência do NaCl na extração do Cd	44

Figura 19	Influência do cobre na extração do Pb	46
Figura 20	Influência do cobre na extração do Cd	46
Figura 21	Comparação de curvas de extração	47
Figura 22	Influência do pH nas extrações Pb, Cd e Cu	48
Figura 23	Influência do ferro na extração do Pb	49
Figura 24	Eliminação da interferência do Fe na extração do Pb pelo uso do citrato	50
Figura 25	Influência do Al na extração do Pb	51

Lista de tabelas

Tabela 1	- Valores das constantes de formação de alguns ditizonatos metálicos	11
Tabela 2	- Parâmetros de medida para Pb e Cd	18
Tabela 3	Valores das variáveis do procedimento de microextração no estudo da otimização dos parâmetros operacionais	20
Tabela 4	- Valores dos parâmetros operacionais utilizados no estudo da otimização do procedimento de reextração dos metais Pb e Cd	21
Tabela 5	- Valores dos parâmetros operacionais utilizados no estudo da otimização do pH utilizando o tampão H ₃ BO ₃ .KCl – NaOH no procedimento de reextração	22
Tabela 6	- Valores das variáveis no estudo da repetibilidade da extração do Pb e Cd	23
Tabela 7	- Valores das variáveis no estudo da repetibilidade da reextração do Pb e Cd	23
Tabela 8	- Valores das variáveis operacionais do μ E para obtenção de curvas de calibração do Pb e Cd	24
Tabela 9	- Valores das variáveis operacionais do μ E para obtenção de curvas de calibração do Pb e Cd após extração simultânea destes metais	24
Tabela 10	- Valores das variáveis operacionais do μ E para obtenção de curvas de calibração do Pb e Cd após extração simultânea dos metais e reextração	24
Tabela 11	- Valores das variáveis operacionais utilizadas no estudo de alguns interferentes ao processo de microextração	25
Tabela 12	- Condições operacionais adotadas para a determinação de Pb e Cd em amostra de água mineral	26

Tabela 13 - Características analíticas da microextração com o sistema ditizona/xileno	36
Tabela 14 - Características analíticas da re-extração	36
Tabela 15 - Valores das variáveis operacionais utilizadas no estudo de alguns interferentes ao processo de microextração	43

Lista de Abreviaturas

FAAS - do inglês "Flame Atomic Absorption Spectrometry"

ETAAS - do inglês "Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry"

μ ELL – microextrator líquido-líquido

μ E – micorextrator

C_m – concentração do metal

T_e – tempo de extração

T_{rext} - tempo de reextração

Dz – solução de ditizona

Se – solvente extrator

ML – mililitro

μ L - microlitro

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvido um método simples e rápido para a extração de chumbo e cádmio em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$ utilizando difenilcarbazona (ditizona) como agente complexante e sua subsequente determinação por espectrometria de absorção atômica em chama. A metodologia estudada baseia-se na microextração líquido-líquido, onde volumes de até 980 mL de amostra aquosa são extraídos por agitação com pequenos volumes de xileno (1,0 mL) contendo o complexante ditizona. A quebra dos complexos de ditizonatos de chumbo e cádmio presentes no extrato orgânico diante de pequena porção de uma solução de HNO_3 (μL), permitiu uma segunda etapa de extração. Tempos de extração, concentração de ditizona em xileno, pH da amostra e a relação entre volumes de amostra e xileno foram otimizados. Volumes de pH da solução ácida utilizada na segunda etapa de extração também foram otimizados. Foram investigados a influência de alguns sais que poderiam estar presentes na amostra, os quais poderiam interferir no processo de extração dos metais chumbo e cádmio. Entre esse, o íon Fe^{2+} apresentou maior interferência ao processo de extração, sendo que a adição de adequadas quantidades de citrato minimizou sua interferência. Quando utilizada uma etapa extração (extrato orgânico), a metodologia de microextração líquido-líquido apresentou boa linearidade, desvio padrão relativo inferior a 6% e limite de detecção de $1,56 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb e $0,0111 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd. A faixa dinâmica linear de trabalho foi de 10,0 a $80,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb e de 0,3 a $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd. Quando realizada a segunda etapa de extração (extrato aquoso), a metodologia apresentou boa linearidade, desvio padrão relativo inferior a 6 % e limite de detecção de $0,390 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb e $0,0082 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd. A faixa dinâmica linear de trabalho foi de 1,0 a $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb e de 0,05 a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd.

Abstract

A simple and fast method for the extraction into xylene of $\mu\text{g L}^{-1}$ concentration of Pb and Cd using ditizone as a complexing reagent and their subsequent determination by flame atomic absorption spectrometry is described. The method is based on liquid-liquid microextraction in which extraction are preformed with phase ratio values superior to 100. In this study was used a liquid-liquid microextractor with a capacity of 980 mL of aqueous sample and 2.5 mL of organic solvent (xylene). The back extraction of the complexes into the HNO_3 solutions (μL) was possible. Optimisation of shaking time, ligant concentration, sample pH and volume ration of the aqueous phase to organic phase were performed. The volume and pH of the acid solution for the back extraction step were optimised. The effect of some salt on the Pb and Cd microextraction were examined. The Fe II produced an pronounced interference on Pb and Cd determination. This interference could be eliminated by adding citrate into to sample.

The first step of microextraction (organic phase) showed good linearity, relative standard deviation lower than 6% and limit of detection of $1.56 \mu\text{g L}^{-1}$ To Pb and $0.0111 \mu\text{g L}^{-1}$ to Cd. The linear work range was $10.0 - 80.0 \mu\text{g L}^{-1}$ to Pb and $0.3 - 3.0 \mu\text{g L}^{-1}$ to Cd. For the second step of extraction the method showed good linearity, relative standard deviation lower than 6% and limit of detection of $0.390 \mu\text{g L}^{-1}$ to Pb and $0.0082 \mu\text{g L}^{-1}$ to Cd. The linear work range was $1.0 - 20.0 \mu\text{g L}^{-1}$ to Pb and $0.05 - 1.0 \mu\text{g L}^{-1}$ to Cd.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Extração de quelatos metálicos

As questões relativas à análise de traços tem a sua origem na necessidade de conhecermos dados quantitativos a respeito dos elementos, em concentrações inferiores àquelas detectadas pelos aparelhos analíticos. Uma imensa gama de pesquisas envolve a determinação de elementos-traço. Entre as mais importantes estão as que se relacionam com os problemas do meio ambiente: a persistência, a toxicidade e o modo de ação dos pesticidas; o lançamento de elementos metálicos tóxicos no meio ambiente, a partir de atividades industriais, e suas conseqüências. Qualquer conclusão sobre esses problemas, envolvem dados confiáveis, sendo que dúvidas quanto à essa confiabilidade, comprometem as conclusões e os modelos desenvolvidos. Não se trata tão somente de aumentar o número de algarismos significativos no resultado da determinação de um macroconstituente, mas o de colecionar com boa confiança dados úteis e quantitativos sobre microconstituintes em matrizes complexas. De nada adianta ter a disposição um equipamento sofisticado, se não são tomados os devidos cuidados no pré-tratamento das amostras. Especialmente no caso da análise de elementos-traços, onde os problemas de contaminação e perdas são críticos. Há necessidade de informações sobre a precisão e a exatidão dos métodos sob condições reais de trabalho. Muito frequentemente, a informação na literatura é baseada em abordagens irreais.

A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) tem sido largamente aplicada na determinação de inúmeros metais em alimentos, materiais biológicos, produtos industriais, etc. O uso da FAAS tem-se mostrado adequado para a quantificação de poluentes metálicos, pois devido a sua característica altamente específica pode eliminar parte das etapas trabalhosas e demoradas de limpeza e pré-concentração da metodologia analítica. Além disto, a detecção específica reduz o risco de falsa identificação de compostos, pois possibilita um criterioso estudo de possíveis interferentes no conjunto matriz/analito. Em relação

a forma de atomização, a técnica com chama oferece uma análise simples, rápida, precisa e de baixo custo. Entretanto, a FAAS apresenta limitações de detectabilidade devido a muitos fatores, entre os quais a rápida e contínua passagem do átomo analito pela chama onde é feita a medida de absorção durante a aspiração da amostra e a pouca eficiência do sistema nebulizador/queimador. As desvantagens do sistema nebulizador/queimador foram posteriormente contornadas pela construção de uma célula de absorção (forno com formato de tubo) que permitiu desempenhar medidas físicas mais facilmente e melhorar os limites de detecção devido a um maior tempo de residência dos átomos na região de medida de absorção. Este sistema consiste de atomizadores aquecidos eletrotermicamente e são denominados por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (ETAAS). Os primeiros sistemas ETAAS, e ainda amplamente utilizados, tinham grafite como material de construção do forno, sendo mais recentemente aumentado os estudos para a viabilidade do uso de materiais metálicos para a confecção destes fornos [1-3]. Entretanto, devido ao maior custo para a aquisição e manutenção do ETAAS, o seu uso ainda não é tão amplamente difundido entre os laboratórios industriais, e mesmo de pesquisa, quanto a técnica de FAAS. Devido as limitações de detectabilidade por FAAS faz-se necessária a pré-concentração de traços de metais [1,4-6]. O número de técnicas incluindo a co-precipitação e a co-cristalização, usando co-precipitantes orgânicos, extração com solventes quelados, resinas quelatantes de troca iônica e eletrólises, tem sido usada para a pré-concentração de traços de metais [1,4,7,8]. A técnica mais utilizada por extração de líquidos é a extração com solventes, a qual é geralmente denominada de extração líquido-líquido. Esta extração envolve a separação dos analitos dos interferentes pela partição da amostra entre dois líquidos imiscíveis ou fases. Na maioria dos casos, uma fase líquida é um solvente aquoso e a outra um solvente orgânico. No par solvente aquoso e solvente orgânico, o composto mais hidrofílico é mais solúvel na fase aquosa e o composto mais hidrofóbico, na fase orgânica. Muitas vezes é preferível isolar os analitos de interesse na fase orgânica porque este solvente geralmente pode ser removido; assim pode-se concentrar o analito

por evaporação. Se há interesse em usar cromatografia de fase reversa para a separação e análises, o analito de interesse pode ser isolado na fase aquosa, podendo então ser injetado diretamente dentro da coluna de fase reversa [5,9]. A análise de metais pela extração por solvente, é um método pelo qual a solubilidade de cátions inorgânicos em água pode ser mascarada pela interação com reagentes apropriados. Isto remove algumas ou todas as moléculas de água associadas com o íon metálico, às quais são devidas a solubilidade em água. Pode-se tornar uma espécie iônica aquosa extraível neutralizando sua carga. Isto pode ser feito pela formação de um complexo quelato metálico neutro ou por associação iônica; quanto maior e mais hidrofóbica for a molécula resultante, melhor será sua extração. Vários agentes quelantes são úteis para separações baseadas na extração seletiva de íons metálicos, a partir de soluções aquosas tamponadas mediante solventes não aquosos que contém estes agentes. Agentes quelantes são ácidos fracos que reagem com íons metálicos para formar complexos neutros, solúveis em solventes orgânicos. As razões de distribuição destes complexos variam de um cátion a outro e podendo ser controlados mediante ajuste do pH e concentração do reagente, permitindo assim fazer separações de interesse por extração [6,9-12].

Nos complexos de quelação ou complexos internos (quando não são carregados) o íon metálico central se coordena com uma base orgânica polifuncional para formar um composto de anél estável. A estabilidade dos complexos quelatos formados por um dado íon metálico geralmente aumenta com o aumento da força básica do agente quelante, conforme é medido pelos valores de pKa. Uma série de complexos metálicos coordenados possuem alto coeficiente de distribuição permitindo a extração do metal em um único equilíbrio. Por exemplo, metais quelatos formados com β -dicetonas, 8 quinoleínas (oxinas), e difeniltiocarbazona (ditizona) podem ser isolados quantitativamente em uma única extração. Por outro lado, poucas espécies inorgânicas podem ser extraídas em um único passo [13].

Os ligantes que contém átomos doadores do tipo base mole, formam complexos mais estáveis com um grupo relativamente pequeno de íons metálicos

e são assim reagentes mais seletivos. Isto é ilustrado pelo reagente ditizona usado para a extração por solvente de íons metálicos, ácidos moles, como Pd^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} . Os anéis quelatos conjugados de cinco e de seis membros são os mais estáveis, pois tem o mínimo de tensão. Os grupos funcionais do ligante devem estar situados de modo que permitam a formação de um anel estável. A estabilidade da estrutura dos quelatos é aumentada por contribuição de estruturas ressonantes do anel quelato [10].

Do acima exposto, é notável que a extração por solvente tem grande importância na pré-concentração de traços de metais, e além disto, é uma técnica simples, rápida e de fácil manipulação, eliminando efeitos da matriz e promovendo a normalização entre a matriz da amostra e das soluções analíticas. A pré-concentração de traços de metais por extração de seus complexos em fase não aquosa está bem acima do limite normal de detecção instrumental. Assim, o uso de determinados solventes não aquosos intensifica o sinal por causa da mudança na matriz líquida como a viscosidade, tensão superficial, tempo de queima, etc. [4,9,14]. Na extração orgânica de uma matriz aquosa, os resultados são dependentes de vários fatores como o pH da matriz, a força iônica, a razão água/solvente, o número de etapas de extração, o tipo de analito e suas concentrações e o próprio solvente orgânico [15,16].

Apesar das evidentes vantagens da extração líquido-líquido convencional esta técnica é lenta, trabalhosa e comumente demanda volumes de solventes de extração (normalmente tóxicos) que resultam em amostras excessivamente diluídas, o que a torna ineficiente para metodologias de detecção de compostos que podem, na matriz, terem concentrações da ordem de nanogramas por litro. A redução da razão água/solvente, o uso de detectores mais sensíveis, a injeção de grandes quantidades de amostra ou a pré-concentração do extrato são providências úteis. Processos de evaporação de solventes orgânicos para a redução da razão água/solvente levam a extratos mais concentrados, porém podem acarretar perdas do componente traço. Além disto, podem aumentar interferências, pois as impurezas do solvente extrator são concentradas juntamente com os analitos. Grandes volumes de solvente extrator podem ser

evaporados mas, não é possível a redução de centenas de mililitros para pequenos volumes utilizando um único aparelho. Como o processo de evaporação do solvente é vagaroso e há possibilidades de contaminação da amostra pelo solvente e pelo material de vidro, métodos de microextração líquido-líquido, utilizando pequenos volumes de solvente, são atrativos indispensáveis.

A microextração é uma forma de extração líquido-líquido na qual as extrações são desempenhadas com razão das fases, volume orgânico/volume aquoso, (V), entre 0,001-0,01. Comparada com a extração líquido-líquido convencional onde a razão das fases está na faixa de 0,1-10, nesta se usa um pequeno volume de solvente orgânico. Portanto, a quantidade de solvente utilizado é grandemente diminuída e com isto há uma maior concentração do analito na fase orgânica. Quando o volume de ambas as fases não são iguais, o soluto se transfere para a fase cujo volume de solvente é maior; no caso, fica na fase aquosa, com isto a recuperação do analito é menor na microextração, uma vez que V atua como fator multiplicativo da relação de distribuição. No entanto, na extração líquido-líquido convencional onde a razão dos volumes, V , é menor, o limite de detecção instrumental pode não ser alcançado. Resumindo, a microextração leva a uma recuperação do analito menos eficiente, mas a concentração do analito na fase orgânica é grandemente aumentada [5,6,9,10].

Assim, técnicas de microextração líquido-líquido são alternativas sugeridas para contornar os problemas encontrados na extração convencional por solventes. Alguns métodos de microextração líquido-líquido, os quais foram desenvolvidos para a quantificação de poluentes orgânicos, tornaram-se populares devido à economia de solventes, facilidade de extração, rapidez de análise e por não requererem etapas posteriores de concentração [13,15,20]. Além disto, as técnicas de microextração líquido-líquido fornecem um extrato cuja concentração do analito é muitas vezes superior àquela obtida com a extração líquido-líquido convencional.

Em um procedimento típico de microextração líquido-líquido, as extrações são feitas em frascos volumétricos e um solvente orgânico menos denso do que a

água é selecionado. Após a agitação, a pequena quantidade do solvente extrator é acumulada em um tubo capilar, situado na parte superior do frasco, onde ele é recolhido para posterior análise instrumental. Um microextrator de operação rápida e simples, onde volumes de até 980 mL de solução aquosa são extraídos por agitação com pequenos volumes de solvente extrator (volume mínimo de 0,5 mL) e, após separação das fases por decantação, adiciona-se água através do braço lateral, forçando o solvente a subir pelo tubo capilar, onde ele pode ser amostrado por uma micropipeta para análise imediata, por cromatografia gasosa ou espectrometria de absorção atômica, por exemplo. A Figura 1, mostra um desenho do dispositivo de microextração recentemente desenvolvido [17]. Este consiste de um balão volumétrico de 1 L com um braço lateral comunicante de diâmetro de 1 cm fundido em sua base e um tubo capilar adaptado em seu topo.

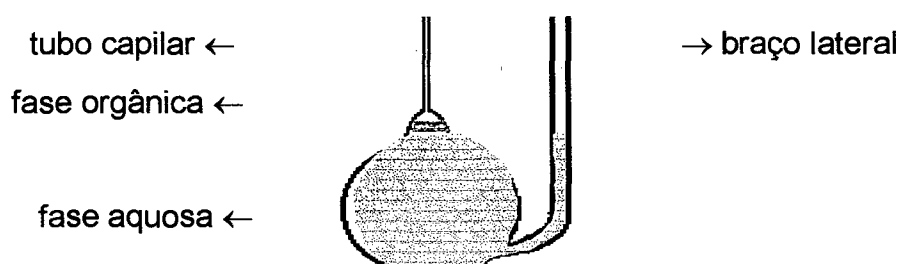
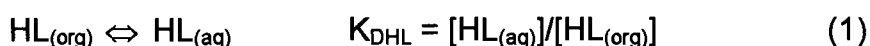


Figura 1 - Esquema do μ ELL.

1.2. Razão de distribuição

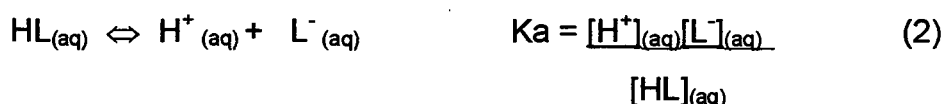
A extração de um íon metálico M^{2+} , da fase aquosa para a fase orgânica mediante a reação com o ligante HL para formar o quelato ML_2 , supõe uma série de equilíbrios a seguir:

(a) Transferência do ligante HL da fase orgânica para a fase aquosa, a qual é regida pela sua constante de distribuição:



sendo o subscrito (org), correspondente à fase orgânica e (aq), a fase aquosa.

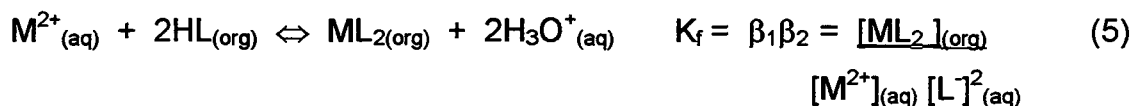
(b) Dissociação do ligante na fase aquosa, dada por sua constante de acidez:



(c) Formação do quelato neutro na fase aquosa em concorrência com outros ligantes:



A reação global de formação do complexo é dada por:



Sendo β_1 e β_2 as constantes de formação sucessivas dos complexos ML^+ e ML_2 e K_f a constante de formação global.

(d) Transferência do quelato neutro à fase orgânica, cuja quantificação depende de sua constante de distribuição:



Existem diversas variáveis experimentais que contribuem de forma decisiva na extração do quelato. Assim, o pH da solução aquosa determina a presença do

ligante na sua forma dissociada, L^- , capaz de formar quelatos extraíveis. A extração do íon metálico dependerá também da concentração inicial de HL na fase orgânica e da concentração e estabilidade de outros ligantes na fase aquosa.

Para deduzir uma expressão que relacione a quantidade de cátion extraído com o pH e com a concentração do agente quelante, emprega-se a razão de distribuição (D), que para os equilíbrios mostrados anteriormente tem a forma:

$$D = \frac{K_f K_{DML2} K_a \cdot C_L^n}{K_{DHL} [H_3O^+ (aq)]^n} \quad (7)$$

onde $C_L = [HL_{(org)}] + [HL_{(aq)}] + [L^-_{(aq)}] + n[ML_{n(aq)}] + n[ML_{n(org)}]$

Combinada as quatro constantes de equilíbrio em uma única constante, K_{ex} , sendo n o número de oxidação do cátion do cátion, tem-se:

$$D = C_{org}/C_{aq} = \frac{K_{ex} [HL_{(org)}]}{[H_3O^+ (aq)]^n} \quad (8)$$

As equações 7 e 8 acima foram deduzidas inicialmente por Kolthoff, [11]. A validade desta equação alcança muitos sistemas de extração de quelatos. Particularmente foi verificada por Kolthoff e Sandell para a extração de ditizonatos.

A equação mostra a importância da estabilidade do complexo, ML_2 , e a importância da solubilidade relativa do quelato na fase orgânica (K_{DML2}). Também é possível observar que um reagente ácido (K_a alto), que é relativamente solúvel em água (K_{DHL} baixo) favorece a extração. Como a estabilidade dos quelatos aumenta conforme diminui a acidez do reagente, estes efeitos devem ser considerados juntos. Assim, se K_a de uma família de reagentes aumenta mais rapidamente do que o faz o correspondente K_f , o produto $K_f K_a^n$ será maior para o reagente que forme os quelatos menos estáveis. Pode observar-se na equação

mencionada que a extração de um íon com um determinado reagente para um determinado solvente depende, de forma preponderante, da concentração do reagente na fase orgânica e da concentração dos íons hidrogênio na fase aquosa. No que se refere ao pH da solução aquosa, o aumento do mesmo favorece a extração do quelato metálico já que mais dissociado se encontra o ligante e mais facilmente se forma o quelato. A influência do pH na extração de quelatos metálicos se faz mais evidente quanto maior é a relação estequiométrica. Assim, quando o pH aumenta uma unidade, para um quelato do tipo ML, a relação de distribuição se torna dez vezes maior, mas para um quelato ML₂ se torna cem vezes e para um quelato ML₃, aumenta mil vezes.

Como na expressão da equação 7, não figura a concentração do íon extraível, a razão de distribuição é portanto independente da concentração inicial do mesmo. Pode-se dizer que se extraem com a mesma facilidade quantidades de íons compreendidas desde os microgramas até os gramas.

Segundo alguns autores, a equação (8) também pode ser expressa em função do fator de recuperação (E), com a constante de distribuição e com a relação de volumes nas fases:

$$E = 1 - \frac{1}{1 + K_D V} = \frac{K_D V}{1 + K_D V} \quad (9)$$

Sendo V a razão dos volumes orgânico (V_{org}) e aquoso (V_{aq}) [3, 5, 7, 8,11-13,21-23].

1.3-Quelante ditizona

A ditizona reage com 20 metais e diversos organometais formando compostos quelatos altamente coloridos. Ela é extensivamente utilizada em técnicas de extração líquido-líquido para separação e determinação espectrofotométrica de traços de metais e organometais em várias matrizes. Esta, encontra ampla aplicação na determinação de traços de muitos metais, e não é

um reagente específico e nem seletivo, mas pode-se conseguir que adquira uma sensibilidade notável pelo controle do pH e adição de agentes formadores de complexos [6,21,23].

A expressão quantitativa para a extratibilidade de ditizonatos deduzida, com base na ação das massas e leis de distribuição, por Kolttoff e Sandell [11], é limitada a um sistema no qual a fase aquosa está mais ou menos hidrolisada. Esta pode ser perfeitamente aplicada no presente trabalho, uma vez que foi satisfatoriamente ajustada aos dados determinados experimentalmente com o ditizonato de zinco. Foi assumido que a ditizona e o metal ditizonato estão presentes como formas não associadas, HDz e MDz₂ nas fases aquosa e orgânica. Essa expressão da extratibilidade é mostrada a seguir:

$$[\text{MDz}_2] / [\text{M}^{2+}] = K_{\text{ext}} [\text{HDz}]_{\text{org}}^2 / [\text{H}^+]_{\text{aq}} \quad (10A)$$

ou mais exatamente por:

$$[\text{MDz}_2] / [\text{M}^{2+}] = K_{\text{ext}} [\text{HDz}]_{\text{org}}^2 / [\text{H}^+]_{\text{aq}} \cdot a_{\text{M}^{2+}} / a_{\text{H}^+}^2 \quad (10B)$$

onde:

- HDz e MDz₂ referem-se, respectivamente, a ditizona e seu metal ditizonato.
- Os coeficientes das atividades dos íons do metal, (M²⁺), e do hidrogênio, (H⁺), na fase aquosa, são representados por "a".
- K_{ext} = constante de extração do ditizonato.

A concentração de HDz e MDz₂ na água é extremamente baixa. Sob agitação com o solvente orgânico ambos são extraídos [24]. A equação 10 mostra que a extratibilidade de um metal divalente em determinado pH é incrementada com o quadrado da concentração de ditizona na fase orgânica e diminui com o quadrado da concentração do íon hidrogênio na fase aquosa.

Referindo-se a extração de um íon metálico na forma de quelato neutro pode-se dizer que:

- Quanto mais solúvel seja o quelato (MDz_2), na fase orgânica, melhor sua extração;
- A estabilidade do quelato favorece sua extração.

A tabela 1 [25] mostra as constantes de formação dos quelatos estudados nesta pesquisa:

Tabela 1 - Valores das constantes de formação de alguns ditizonatos metálicos.

Metal	Cu (II)	Fe(II)	Pb(II)	Cd(II)
Log K_{fMDz_2}	15,32	2,85	5,38	5,88

- Pelo ajuste do pH, pode-se controlar a concentração de Dz^- e conseqüentemente a seletividade do reagente. Um aumento do pH favorece a extração já que quanto mais dissociado se encontrar o ligante mais facilmente se forma o quelato. Se a concentração de H_3O^+ for muito elevada a reação tenderá para a esquerda restando pouco reativo para a complexação.
- Quanto maior a constante de acidez do ligante (HDz), maior sua dissociação e facilidade para formar o quelato;
- O ligante HDz , deve ser muito solúvel na fase orgânica, uma vez que inicialmente se dissolve nela;
- A extração depende diretamente da concentração do ligante na fase orgânica e do pH da solução aquosa. A influência de ambas as variáveis é melhor visualizada quando se usa a expressão na forma logarítmica [23]:

$$\text{Log } D = \log K_{ext} + n \log [HL]_{org} + n \text{ pH} \quad (11)$$

- A concentração do metal a ser extraído não figura na expressão e portanto, o processo de extração é independente da concentração analítica do metal na fase aquosa.

A ditizona é pouco solúvel em água pura, $2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ [25], exceto em meio alcalino onde é solúvel. É utilizada dissolvida em clorofórmio ($D = 10^6$) ou

em tetracloreto de carbono (uso proibido a partir do ano 2000 pelo Protocolo de Montreal por ser nocivo à camada de ozônio [5]).

A ditizona apresenta tautomeria ceto-enólica [23], conforme mostrado na Figura 2.

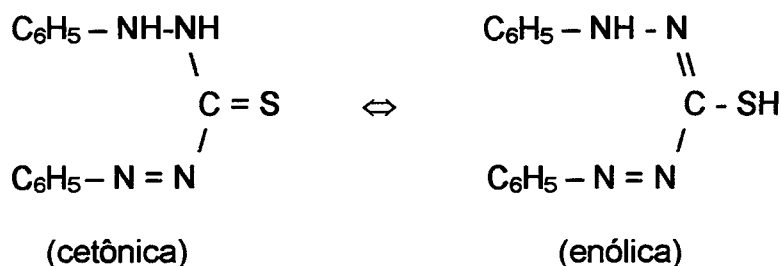


Figura 2 – Forma tautomérica ceto-enólica da ditizona

A forma cetônica é monoprotica, com um pK de 4.82, que corresponde ao grupo $-\text{NH}-$ adjacente ao anel benzênico. A forma enólica é diprotica: $pK_1 = 5$, que corresponde ao grupo $-\text{SH}$, e $pK_2 = 15$, que corresponde ao grupo $-\text{NH}-$.

Cabe distinguir dois tipos de ditizonatos metálicos: primários e secundários. Os ditizonatos primários se formam principalmente em meio ácido; são aqueles nos quais foi substituído um hidrogênio, encontrando-se o ligante na sua forma enólica e existindo uma ligação iônica entre o enxofre e o metal. A reação de formação de um ditizonato de um cátion metálico pode ser descrita como mostrada na figura 3 [23]:

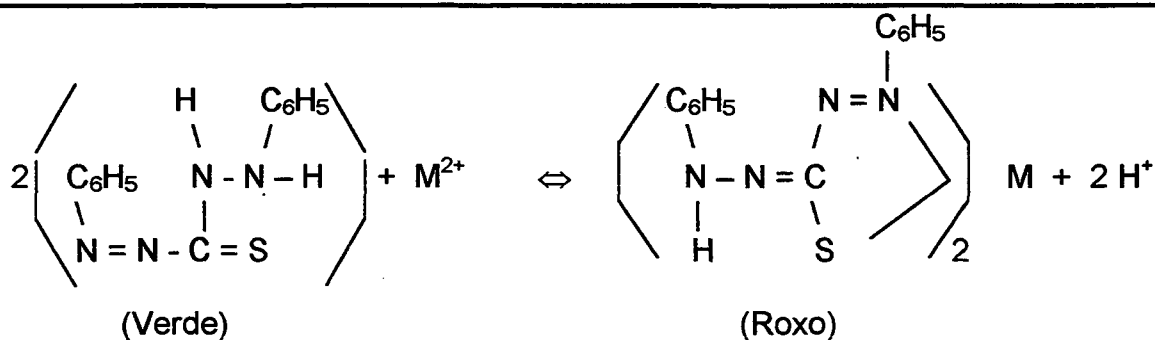


Figura 3 – Reação de formação de um ditizonato primário (meio ácido e aquoso)

Os ditizonatos secundários se formam em meio alcalino. Nestes se substituem os dois prótons e suas estruturas não são bem conhecidas. Sendo a ditizona e seus ditizonatos metálicos praticamente insolúveis em água, mas altamente solúveis em solventes orgânicos. Os coeficientes de distribuição K_{DHDz} (constante de distribuição da ditizona) e K_{DMDz2} (constante de distribuição do ditizonato) são altos exigindo apenas uma etapa de agitação. As soluções de ditizona são de cor verde escuro e seus ditizonatos podem ser roxo, violeta, ou amarelo [24].

1.4-Calibração e outras questões estatísticas

A quantificação é feita por interpolação da absorvância da amostra em uma curva de calibração. A relação entre a concentração das soluções de calibração e a absorvância segue a lei de Lambert-Beer, uma função linear, do tipo $y = ax + c$. Porém, tal só acontece parcialmente, até certos valores de absorvância. A curva de calibração como um todo tende a apresentar uma forma côncava devido ao desvio da lei de Lambert-Beer. A utilização de valores de absorvância dentro, somente, do intervalo linear, permite a utilização de métodos de regressão linear para determinar experimentalmente os parâmetros da reta de calibração.

Um parâmetro importante é o limite de detecção, que é a menor massa (ou concentração) que pode ser determinada com um certo grau de certeza estatística. É determinado pela razão entre o desvio padrão de uma série de replicatas do sinal multiplicado pelo fator 3 e a inclinação da curva de calibração. O desvio padrão é obtido por uma série de leituras de uma solução próxima do nível do branco.

A precisão reflete a repetibilidade das medidas de uma mesma amostra. Pode ser determinada pelo produto do fator 2,83 pelo desvio padrão estimado para 30 ou mais medidas ou pelo produto do fator t da distribuição de "Student" pelo desvio padrão estimado, se o número de medidas for menor do que 30.

A exatidão se refere a concordância da média dos valores encontrados com o valor real para um elemento em uma dada amostra. A exatidão é estimada pela

diferença entre o valor real e o valor obtido. Para o estabelecimento da exatidão, usam-se amostras analisadas por outros métodos ou materiais de referência que podem ser adquiridos em diferentes instituições [22,24, 26-28].

O fator de enriquecimento é o critério de maior importância no presente trabalho, embora o seu significado não seja muito preciso devido à inúmeras formas usadas para determiná-lo. Este pode ser deduzido comparando-se a intensidade do sinal antes e após a pré-concentração do analito [27], ou fazendo uso da curva de calibração medindo a intensidade do sinal obtido após a pré-concentração [30], ou através da comparação do coeficiente angular das curvas de calibração, não submetidas e submetidas ao processo de pré-concentração [31,32]. O primeiro método é mais simples, mas tem o inconveniente de comparar o sinal analítico medido antes da pré-concentração e este valor sendo muito pequeno, leva a uma avaliação duvidosa sendo, portanto, os dois últimos métodos mais confiáveis. Na técnica de FAAS, a natureza do solvente pode afetar consideravelmente a intensidade do sinal analítico. Visto que, na avaliação do fator de enriquecimento, vários fatores podem influenciar na medida do sinal analítico, causando um aumento ou diminuição deste sinal, com a natureza do solvente [4]. Desta forma, pode-se comparar somente sinais de analitos que estiverem no mesmo solvente.

2 - OBJETIVOS

Objetivos gerais

Estabelecer uma metodologia de pré-concentração de metais em água pelo processo de microextração líquido-líquido que, pelo potencial de facilidade e de baixo custo, poderia ter aplicação em laboratórios que destinam-se aos controles de qualidade de rotina.

Ampliar o conhecimento acerca de alternativas analíticas para determinação de metais, através do uso de métodos alternativos de tratamento de amostras e recurso de detecção amplamente difundido entre os laboratórios de controle ambiental, como é o caso da técnica de FAAS.

Objetivos Específicos

Estudar as variáveis operacionais que afetam a eficiência da extração do μ ELL na extração de partes por bilhão de chumbo e cádmio em meio aquoso. Estas variáveis foram: otimização do pH da matriz, o tempo de agitação do μ E, a concentração do complexante ditizona em xileno, a relação entre o volume de amostra e de solvente extrator e a identificação e eliminação de interferentes.

Determinar rendimento, repetibilidade, exatidão, limites de detecção e faixa de trabalho das extrações com o μ ELL.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Materiais

3.1.1. Reagentes

Foram utilizadas como soluções de trabalho empregadas nos estudos de otimização das variáveis importantes no processo de pré-concentração proposto, soluções aquosas diluídas preparadas a partir das soluções estoque de Pb e Cd. As soluções estoque de Pb e Cd foram de marca Carlo Erba (Standard for Atomic Absorption): chumbo: (1mg mL^{-1} , soluto: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, solvente: solução de HNO_3) e cádmio: (1mg mL^{-1} , soluto: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, solvente: solução de HNO_3).

As soluções foram preparadas em concentrações conhecidas na ordem de mg L^{-1} , tipicamente acima do limite de detecção da FAAS. Os estudos dos parâmetros operacionais foram realizados com soluções aquosas de nitrato destes metais em concentrações na faixa de 10 a $100\ \mu\text{g L}^{-1}$ para o chumbo e 0,3 a $3\ \mu\text{g L}^{-1}$ para o cádmio.

O pH foi ajustado com solução tampão ácido acético - acetato de sódio ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ de marca Vetec com dosagem mínima de 99,7% e 1 litro = 1,05 Kg e NaOH de marca Quimex); amônio - cloreto de amônio (NH_4OH de marca do Grupo Química, $d = 0,9101$ e HCl de marca Vetec); $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{KCl} - \text{NaOH}$ (H_3BO_3 de marca Reagen e KCl de marca Isofar).

O solvente orgânico usado no processo de extração foi o xileno ou dimetilbenzeno ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$) de marca do Grupo Química sendo uma mistura de isômeros de $\text{PM} = 106,17$; 1 litro = 0,867 Kg, $d^{20}_4 = 0,867 \pm 0,008$ e água máximo 0,05%, devido a sua baixa solubilidade (praticamente insolúvel em água) e menor densidade que a água ($0,86\ \text{g/cm}^3$). O complexante, difenilcarbazona ou ditizona ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCSN} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$ S/M de marca ACS), foi utilizado por sua ampla aplicação na determinação de traços de metais e disponibilidade no laboratório.

Os interferentes estudados foram NaCl de marca Quimex, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de marca Vetec, e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de marca Carlo Erba

(Standard for Atomic Absorption), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de marca Carlo Erba (Standard for Atomic Absorption) e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de marca Carlo Erba (Standard for Atomic Absorption).

O HNO_3 foi de marca Carlo Erba, 65%, $d = 1,4 \pm 0.010$, usado no preparo da solução estoque, na reextração dos metais para solução aquosa e na limpeza de materiais de vidro.

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica. No preparo das soluções estoques e de calibrações foi utilizada diluições com água destilada.

3.1.2. Soluções

- a. Solução de ditizona 0,01%: preparada diariamente dissolvendo 0,0025 g de ditizona em 25 mL de xileno.
- b. Solução de ácido acético 1 mol L^{-1} e $\text{NaOH } 0,002 \text{ mol L}^{-1}$, para tamponar a amostra.
- c. Soluções de amônio 1 mol L^{-1} - ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para tamponar a amostra.
- d. Solução de HNO_3 10% usado para limpeza dos materiais e reextração.
- e. Solução estoque foi preparada diluindo-se o conteúdo da ampola Titrisol (Standard for Atomic Absorption) em 1 litro de água destilada acidificada com HNO_3 da Carlo Erba. Esta solução equivale a 1000 mg L^{-1} do metal em questão (Pb, Cd, Al, Cu ou Fe).
- f. Soluções analíticas diluídas a partir da solução estoque, para: $\text{Pb} = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{Cd} = 1 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{Fe} = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{Cu} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{Al} = 75 \text{ mg L}^{-1}$.

3.1.3. Equipamentos

Para as medidas de absorção obtidas da área do pico foi utilizado um Espectrômetro de Absorção Atômica com atomizador em modo chama da HITACHI modelo Z-8230 com correção Zeeman polarizada da HITACHI e combustor ar/acetileno. As lâmpadas empregadas para Cd e Pb foram lâmpadas

de Cátodo Ôco de marca HITACHI. Os parâmetros de medidas utilizados nesta pesquisa estão resumidos na tabela 2.

Para a determinação das medidas de pH das amostras aquosas foi utilizado o pHmetro modelo 720 A de marca ORION.

Para as diluições foi empregada uma micropipeta com volume variável (200-1000 μL) de marca JENCONS e uma micropipeta de 100 μL de marca KACIL.

O μELL empregado nos estudos foi confeccionado na vidraria da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC (ver Figura 1).

Tabela 2 - Parâmetros de medida para o Pb e Cd:

Variáveis	Chumbo	Cádmio
Comprimento de onda (nm)	283,3	228,8
Chama	ar/acetileno	ar/acetileno
Tempo de medida (s)	12	12
Tempo constante (s)	10	10
Atomizador	padrão	padrão
Cálculo	área pico	área pico

3.2 - Métodos

3.2.1 - Procedimento de extração com o μE

No presente trabalho, a aplicação da microextração líquido-líquido (Figura 1) foi realizada pela complexação dos metais chumbo e cádmio com ditizona dissolvidos em xileno. Quantidades de 500 mL da amostra com pH ajustado foram transferidas para o μELL através do braço lateral. A seguir a amostra foi enriquecida com os analitos em estudo (chumbo e cádmio, separadamente). Foi

adicionado, através do braço lateral, 2,5 mL do solvente extrator contendo o complexante. Após um adequado tempo de agitação e decantação para separação das fases, adicionou-se água pelo braço lateral para que o solvente extrator fosse deslocado para o tubo capilar onde foi coletado com micropipeta para análise direta por FAAS, utilizando o método de aspiração e nebulização discreta feita com micropipeta de 100 μ L. O procedimento descrito foi realizado em todas as operações de otimização do μ ELL.

3.2.2 - Procedimento de extração simultânea de Pb e Cd com o μ E

A complexação dos metais chumbo e cádmio foi realizada simultaneamente pelo mesmo procedimento descrito acima. Neste estudo foi aumentada a quantidade do complexante ditizona/xileno de 2500 μ L para 3500 μ L. A análise por FAAS foi realizada individualmente para cada metal a partir do mesmo extrato. Nesta etapa do trabalho foram utilizadas as condições operacionais otimizadas do μ ELL.

3.2.3 - Procedimento de reextração para solução aquosa

Após realizado o procedimento idêntico ao descrito no item 3.2.1, foram adicionados 600 μ L de solução de ácido nítrico ao extrato orgânico contendo os ditizonatos metálicos. Esta mistura foi agitada durante 1 minuto, e a fase aquosa, contendo os metais foi analisada diretamente por FAAS como descrito no item 3.2.1.

3.2.4 - Otimização dos parâmetros operacionais do μ ELL

Na extração e pré-concentração dos metais Pb e Cd alguns parâmetros operacionais que poderiam afetar o desempenho do sistema de pré-concentração da amostra foram estudados. Estes estudos foram realizados para cada metal separadamente. Todas as extrações foram feitas de acordo com o procedimento

descrito no item 3.2.1, com posterior análise por FAAS. Em todas as etapas de otimização do sistema foram realizadas extrações do branco (amostra sem a adição dos metais em estudo) em paralelo. As variáveis foram estudadas univariadamente, ou seja, todas as variáveis foram mantidas constantes, exceto aquela em estudo. Uma vez otimizado uma variável, o seu valor era mantido fixo nas etapas posteriores de otimização das demais variáveis.

A tabela 3 resume os valores de cada variável utilizada no procedimento de otimização dos parâmetros operacionais. Na otimização do pH da amostra foi utilizado o tampão ácido acético/acetato de sódio para ajuste do pH em 4, 5 e 6. Neste procedimento foi utilizado solução de ácido acético 1 mol L^{-1} e a seguir alíquotas da solução de hidróxido de sódio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, com o monitoramento de um pHmetro, até o pH desejado. O ajuste da solução para pH 8, 9, 10 e 11 foi feito com tampão amônia/cloreto de amônio. Neste caso, foi adicionado solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} na amostra e a seguir solução de amônia $0,02 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 3 - Valores das variáveis do procedimento de microextração no estudo da otimização dos parâmetros operacionais.

Variável Otimizada	Metal	Cm ($\mu\text{g L}^{-1}$)	pH	Te (min)	Dz (% p/v)	Se (mL)
pH	Pb	100,0	4 – 9	5	0,04	2,6
	Cd	1,0	5 – 11	5	0,01	2,5
	Cu	20,0	5 – 11	5	0,01	2,5
Tempo de extração	Pb	30,0	5	1 – 10	0,04	2,5
	Cd	1,0	6	1 – 10	0,01	2,5
Concentração de Ditizona	Pb	60,0	5	5	0,0005 – 0,01	2,5
	Cd	1,0	6	3	0,0005 – 0,01	2,5
Relação $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$	Pb	60,0	5	5	0,04	1,0 – 3,0
	Cd	1,0	6	3	0,01	1,0 – 3,0

até o pH desejado. Além de Cd e Pb, também foi estudado o comportamento da extração de Cu com a variação do pH. Assim, na tabela 3 está incluído na “variável otimizada: pH”, os valores usados na extração do Cu.

Na otimização da relação volume de amostra/volume de solvente extrator foi fixado o volume da amostra em 500,0 mL. O volume do solvente extrator (xileno contendo ditizona) foi 1,0, 2,0, 2,5 e 3,0 mL. Os valores apresentados na tabela 3 são os volumes do solvente extrator.

A tabela 4 contém as informações da otimização dos parâmetros operacionais para a reextração dos metais Pb e Cd do solvente orgânico (xileno) para solução aquosa. Neste estudo, o procedimento para a extração dos metais Pb e Cd da amostra aquosa para o xileno foi realizada conforme descrito no item 3.2.2.

Tabela 4 - Valores dos parâmetros operacionais utilizados no estudo da otimização do procedimento de reextração dos metais Pb e Cd para solução aquosa.

Variável otimizada	Metal	Cm ($\mu\text{g L}^{-1}$)	pH	Te (min)	Dz (% p/v)	Se (mL)	Solução HNO ₃ (mol L ⁻¹)	Solução HNO ₃ 1,5 M (mL)	Treext (min)
Conc. de HNO ₃	Pb	4,0	6	5	0,01	3,5	0,1 – 1,5	0,6	1,0
	Cd	0,2	6	5	0,01	3,5	0,1 – 1,5	0,6	1,0
Vol. sol. de HNO ₃	Pb	4,0	6	5	0,01	3,5	1,5	0,4 – 2	1,0
	Cd	0,2	6	5	0,01	3,5	1,5	0,4 – 2	1,0
Tempo de extração	Pb	4,0	6	5	0,01	3,5	1,5	0,6	0,5 – 3,0
	Cd	0,2	6	5	0,01	3,5	1,5	0,6	0,5 – 3,0

O procedimento de retorno dos metais Pb e Cd para solução aquosa foi realizado conforme descrito no item 3.2.3. Nesta tabela, a quinta coluna refere-se ao tempo de agitação utilizado para a extração dos metais da amostra para o sistema

ditizona/xileno, enquanto que a última coluna refere-se ao tempo de agitação para o retorno dos metais extraídos para solução aquosa.

A tabela 5 contém as informações sobre os valores das variáveis utilizados no estudo da influência do pH sobre a eficiência de extração do μE quando utilizado o tampão $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{KCl} - \text{NaOH}$. Este estudo foi realizado para confirmar os resultados obtidos com os tampões utilizados anteriormente, principalmente o tampão básico, uma vez que a literatura cita a maior solubilidade da ditizona em solução aquosa alcalina. Neste estudo o processo de extração foi completo, ou seja, foi realizado o procedimento de reextração dos metais para solução aquosa.

Tabela 5 - Valores dos parâmetros operacionais utilizados no estudo da otimização do pH utilizando o tampão $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{KCl} - \text{NaOH}$ e o procedimento de reextração.

Metal	Cm ($\mu\text{g L}^{-1}$)	pH	Te (min)	Dz (% p/v)	Solução HNO_3 (Mol L^{-1})	Trext (min)	Solução HNO_3 (mL)
Pb	40,0	4 - 8	4	0,01	1,5	1,0	0,6
Cd	1,0	4 - 10	4	0,01	1,5	1,0	0,6

3.3- Determinação das figuras de mérito

3.3.1 - Estudo da repetitibilidade

3.3.3.1 - Repetitibilidade da extração conjunta de Pb e Cd

Foram feitas 5 replicatas para a extração de cádmio e de chumbo para verificar a repetitibilidade do método. A tabela 6 resume os valores das variáveis utilizadas neste procedimento. Este estudo foi realizado separadamente para os metais Pb e Cd e foi utilizado o procedimento descrito no item 3.2.1.

Tabela 6 - Valores das variáveis no estudo da repetibilidade da extração de Pb e Cd.

Metal	Cm ($\mu\text{g L}^{-1}$)	pH	Te (min)	Dz (% p/v)	Xileno (mL)
Pb	10,0	5	5	0,04	2,5
Cd	0,03	6	6	0,04	2,5
Cd	1,0	6	6	0,04	2,5

3.3.3.2 - Repetibilidade da reextração conjunta de Pb e Cd

Foram feitas 7 replicatas da reextração conforme descrito em 3.2.3. Este estudo foi realizado para Pb e Cd simultaneamente. O pH da solução aquosa foi 6, o extrato orgânico coletado foi de 3,0 mL e o extrato aquoso foi de 0,5 mL. Este último foi submetido a análise por FAAS para quantificação dos metais. A tabela 7 resume os valores das variáveis estudadas nesta etapa do trabalho.

Tabela 7 - Valores das variáveis no estudo da repetibilidade após a reextração de Pb e Cd.

Metal	Extração					Reextração		
	Cm ($\mu\text{g L}^{-1}$)	pH	Te (min)	Dz (% p/v)	Dz (mL)	Solução HNO ₃ (mol l ⁻¹)	Treext (min)	Solução HNO ₃ (mL)
Pb	10,0	6	4	0,01	3,5	1,5	1,0	0,6
Cd	0,3	6	4	0,01	3,5	1,5	1,0	0,6

3.3.2 – Construção de curvas de calibração

Foram feitas extrações para amostras contendo Cd e Pb em concentrações variáveis destes metais para a construção das respectivas curvas de calibração.

As tabelas 8, 9 e 10 contêm informações sobre os valores das variáveis operacionais utilizadas e faixa de concentração dos metais.

Tabela 8 - Valores das variáveis operacionais do μE para obtenção de curvas de calibração de Pb e Cd.

Metal	Cm ($\mu\text{g L}^{-1}$)	pH	Te (minutos)	Dz (% p/v)	Dz (mL)
Pb	10,0 - 100,0	5	5	0,01	2,5
Cd	0,3 - 3,0	6	3	0,01	2,5

Tabela 9 - Valores das variáveis operacionais do μE para obtenção de curvas de calibração de Pb e Cd após extração simultânea destes metais.

Metal	Cm ($\mu\text{g L}^{-1}$)	pH	Te (min)	Dz (% p/v)	Xileno (mL)
Pb	10,0 - 80,0	6	5	0,01	2,5
Cd	0,3 - 3,0	6	3	0,01	2,5

Tabela 10 - Valores das variáveis operacionais do μE para obtenção de curvas de calibração de Pb e Cd após extração simultânea dos metais e reextração.

Metal	Extração					Reextração		
	Cm ($\mu\text{g L}^{-1}$)	pH	Te (min)	Dz (% p/v)	Xileno (L)	HNO ₃ (mol L ⁻¹)	Treext (min)	HNO ₃ (mL)
Pb	1,0 - 40,0	5	4	0,01	3,5	10,0	1	0,6
Cd	0,05 - 3,0	5	4	0,01	3,5	10,0	1	0,6

O procedimento de extração foi de acordo com os itens 3.2.1 a 3.2.3. Desde modo, foram obtidas curvas de calibração para Pb e Cd extraídos em solvente orgânico separadamente e simultaneamente. Também foram obtidas curvas de

calibração destes metais após o retorno dos mesmos do solvente orgânico para uma solução aquosa. Também foram construídas curvas de calibração dos metais em solução aquosa, sendo a faixa de concentração para Pb de 1,0 a 20,0 mg L⁻¹ e para Cd de 0,2 a 1,5 mg L⁻¹.

3.4 - Pesquisa de alguns íons interferentes

Os compostos citrato (C₆H₅Na₃O₇), nitrato de ferro II (Fe(NO₃)₂), nitrato de cobre II (Cu(NO₃)₂), nitrato de alumínio (Al(NO₃)₃) e cloreto de sódio (NaCl) foram estudados como possíveis interferentes ao processo de microextração de Pb e Cd. O critério para a seleção dos sais foi a disponibilidade destes no laboratório e a faixa de concentração de cada sal foi determinada experimentalmente. A tabela 11 resume os valores das variáveis operacionais do μ E e a faixa de concentração dos interferentes estudados.

Tabela 11 - Valores das variáveis operacionais utilizadas no estudo de alguns interferentes ao processo de microextração.

Metal	Cm ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Te (min)	pH	Dz (% p/v)	Xileno (mL)
Pb	20,0	5	5	0,01	2,5
Cd	1,0	3	6	0,01	2,5
Interferente			Faixa de Concentração		
NaCl			0,05 a 300,0 (g l ⁻¹)		
Fe(NO ₃) ₂ .2H ₂ O			0,002 a 0,2($\mu\text{g L}^{-1}$)		
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ presença Fe			0,10 a 2,00 (mg L ⁻¹)		
Cu(NO ₃) ₂ .2H ₂ O			5,0 a 80,0($\mu\text{g L}^{-1}$)		
Al(NO ₃) ₃ .2H ₂ O			20,0 a 160,0($\mu\text{g L}^{-1}$)		

Este estudo foi feito separadamente para cada sal. O procedimento de extração adotado foi descrito no item 3.2.1, exceto pelo uso de solução contendo quantidades adequadas de cada sal interferente.

3.5 - Análise de água mineral

A metodologia de microextração líquido-líquido estudada foi aplicada na determinação de Pb e Cd em amostras de água mineral. Foram feitas 3 replicatas e 3 brancos nas mesmas condições de análise. O mesmo procedimento foi seguido após contaminação artificial das amostras com Pb e Cd até concentração de, respectivamente, $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$. A tabela 12 resume os valores das variáveis operacionais aplicadas nesta etapa do trabalho.

Tabela 12 - Condições operacionais adotadas para a determinação de Pb e Cd em amostra de água mineral.

Metal	Extração				Reextração		
	pH	Te (min)	Dz (% p/v)	Xileno (mL)	Solução HNO ₃ (mol l ⁻¹)	Treext (min)	Solução HNO ₃ (mL)
Pb	6	4	0,01	3,5	1,5	1	0,6
Cd	6	4	0,01	3,5	1,5	1	0,6

3.6 - Limpeza dos microextratores

A limpeza dos materiais de vidro (microextratores, balões volumétricos, béqueres, cubetas e bastões de vidro) foram realizadas como descrito a seguir: após o uso, o material foi lavado em água da torneira; a seguir foi deixado imerso em solução de HNO₃ 20% por 12 horas; o material foi lavado uma vez com 50 mL de HNO₃ concentrado e enxaguado com três porções de água destilada. Foram feitos testes com brancos submetidos ao processo e não foi verificada contaminação pelos metais em estudo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Otimização do pH

A Figura 4, ilustra o comportamento do sistema de microextração em função da variação do pH do sistema que foi ajustado pela adição de diferentes quantidades de ácido acético e de hidróxido de sódio. Observa-se um acentuado aumento no sinal de absorvância para os extratos de chumbo quando o pH é alterado de 4 para 5. Após isso, o sinal de absorvância decresce com o aumento do pH. Sendo, entretanto, a extração possível na faixa de pH entre 5 a 7.

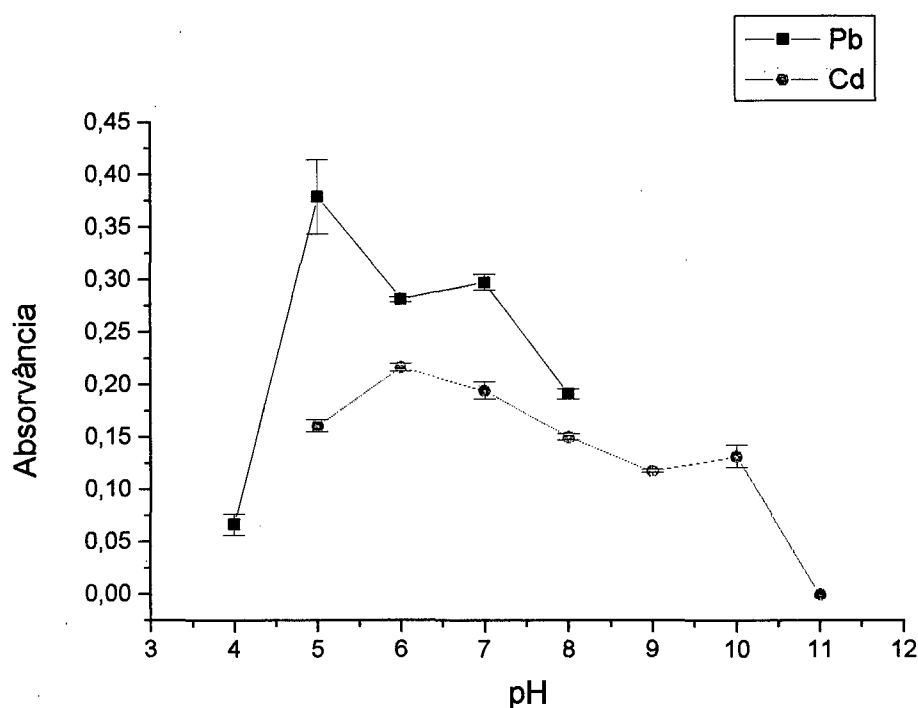


Figura 4 - Gráfico da influência do pH na extração de Chumbo e Cádmiu.

Nas medidas da absorvância dos extratos de cádmio não se observam alterações tão significativas nos sinais de absorvância com a variação do pH. Em pH acima de 11 há um decréscimo considerável no sinal devido a solubilização

do complexante na solução aquosa alcalina. A extração do cádmio é possível numa faixa de pH entre 6 a 10. Portanto, pelo efeito do pH não é possível a seletividade na extração destes metais. Dada a importância do pH na complexação de metais com o reagente ditizona, este foi ajustado pela adição de diferentes quantidades de outra solução tampão $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{KCl}\cdot\text{NaOH}$. Este teste foi realizado durante o trabalho de reextração dos metais chumbo e cádmio do extrato orgânico para uma solução aquosa ácida. A figura 5 mostra o resultado obtido. Observa-se que a faixa de pH possível para a realização da extração dos metais não se altera, o que confirma o comportamento do sistema em relação ao pH.

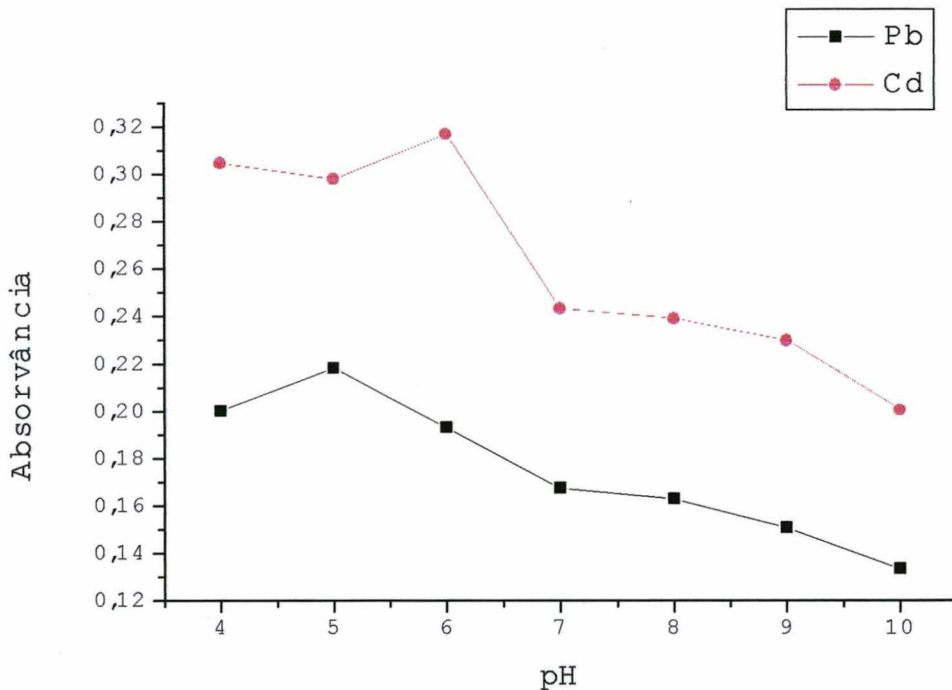


Figura 5 - Gráfico da influência do pH na reextração do chumbo e cádmio utilizando o tampão $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{KCl}\cdot\text{NaOH}$.

4.2. Otimização do tempo de extração

A Figura 6 ilustra o comportamento do sistema de extração em função do tempo de agitação. As absorvâncias para Pb e Cd foram medidas quando utilizados tempos de extração na faixa de 1 a 10 minutos em condições experimentais idênticas. Na maioria dos processos extrativos citados em bibliografias são necessários 30 segundos de agitação. Isso não foi observado no presente estudo. Para chumbo, o sistema apresenta tendência a estabilidade na absorvância a partir de 2 minutos.

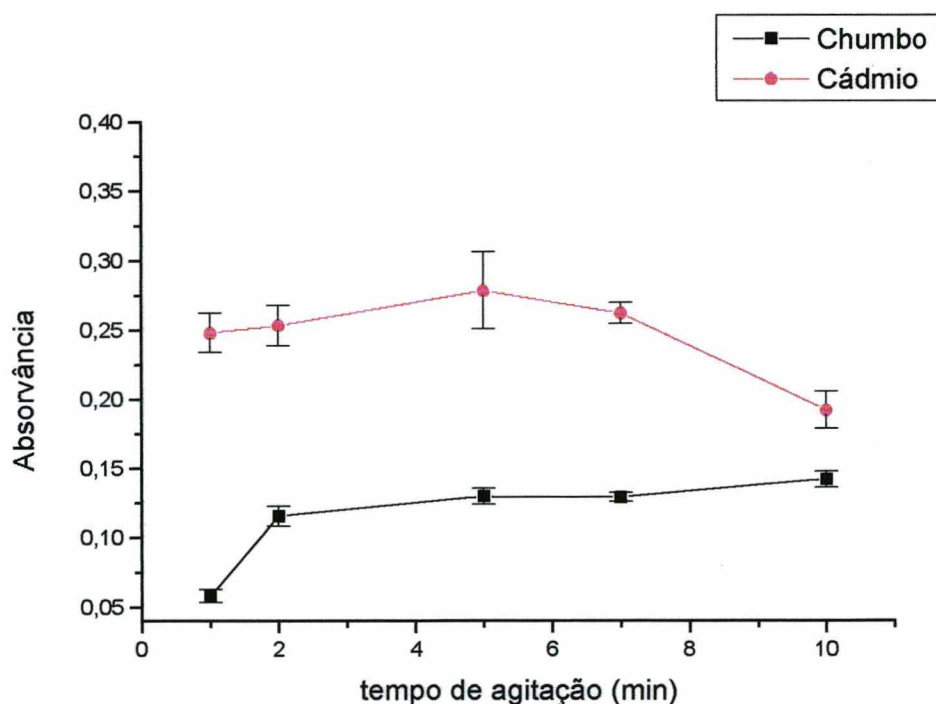


Figura 6 - Gráfico da influência do tempo de agitação sobre a extração de Pb e Cd.

Da mesma forma, o cádmio mostra boa extração a partir de 1 minuto, entretanto acima de 7 minutos de extração há uma redução na absorvância, provavelmente devido a oxidação da ditizona. Deste modo, foi utilizado tempos de agitação de 5 minutos e de 3 minutos para, respectivamente, amostras de chumbo e cádmio.

Apesar do máximo de absorvância para cádmio ser obtido em 5 minutos, foi utilizado 3 minutos de agitação em virtude do aparecimento de emulsões de origem desconhecida para tempos maiores de agitação.

4.3. Otimização da concentração de ditizona

A otimização da quantidade de ditizona sobre o processo de extração está representada na Figura 7. As concentrações das soluções de ditizona variaram de 0,0005% a 0,01%. Observa-se um incremento considerável no sinal de absorvância para o chumbo, quando a concentração da solução de ditizona varia de 0,004% a 0,008%. O sinal estabiliza a partir dessa concentração. O mesmo ocorre com o sinal de absorvância para o cádmio, que sofre um incremento no sinal a partir de 0,004%. Nesse, o sinal também estabiliza a partir da concentração de 0,008%.

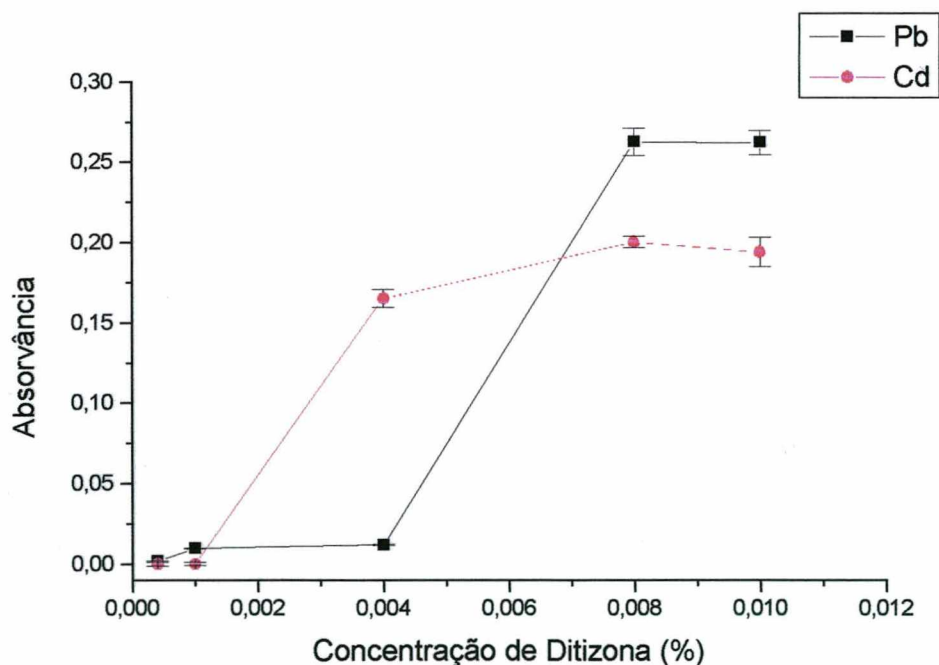


Figura 7 - Gráfico da otimização da quantidade de ditizona sobre a extração de Pb e Cd.

A partir de 0,008% tem-se a concentração mínima de ditizona para complexar eficientemente os metais chumbo e cádmio. Optamos pela concentração da solução ditizona/xileno mais elevada ou, 0,01% para o procedimento de pré-concentração. A concentração inicial do ligante influi notavelmente na cinética da extração. Se esta concentração for elevada aumentará a velocidade já que tanto os equilíbrios homogêneos (formação do quelato) como os heterogêneos (transferência do ligante e do quelato) são favorecidos se existe um excesso da espécie reagente. A concentração da espécie HDz na fase orgânica deve ser muito superior a concentração das demais espécies (HDz_o, HDz_a, Dz⁻_a, MDz_{2a}, MDz_{2o}) que contém Dz⁻.

4.4. Otimização do volume da solução de ditizona

Neste trabalho, utilizou-se uma menor concentração de Cd, devido à sua maior sensibilidade em relação ao Pb nas determinações por FAAS. Estas concentrações foram de 20 µg L⁻¹ e 1 µg L⁻¹ para chumbo e cádmio, respectivamente. Volumes de solvente extrator na faixa de 1,0 a 3,0 mL foram estudados. Neste caso, a concentração de ditizona foi mantida constante em 0,01%. A Figura 8 representa o comportamento desta variável sobre o processo de extração. No caso da extração de Cd há um aumento linear com o aumento da razão V_{aq}/V_{org} (menor V_{org}, maior fator de enriquecimento e maior o sinal), significando que se pode trabalhar com volumes diversificados de solvente extrator. Volumes menores poderiam ser utilizados para análise de amostras mais diluídas, enquanto que amostras mais concentradas poderiam ser pré-concentradas com volumes maiores de solvente extrator. Neste último caso, estaria ocorrendo somente a diluição do extrato. Como pode ser observado na Figura 8, no caso da amostra de Pb há um limite a partir do qual o aumento da razão V_{aq}/V_{org} produz uma redução no sinal. Isto ocorre porque não há

suficiente complexante para o Pb que está em concentração mais elevada do que o Cd. Assim, optamos por volumes de 2,5 mL de solvente extrator para a continuidade dos estudos.

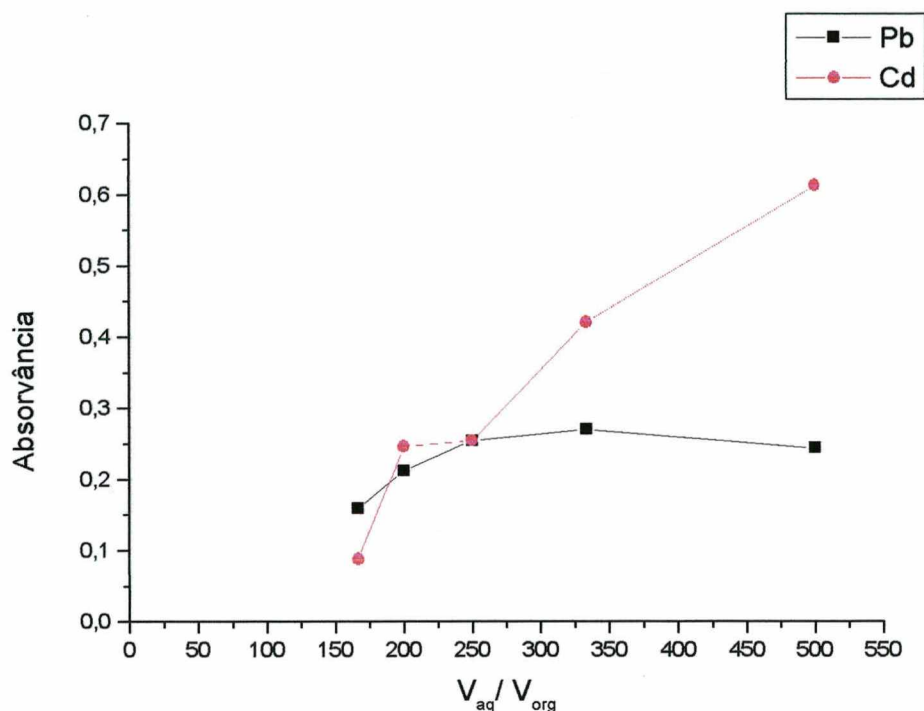


Figura 8 - Gráfico da otimização do volume de ditizona/xileno sobre a extração de Pb e Cd. O volume da amostra foi mantido constante em 500 mL.

4.5. Reextração dos metais Pb e Cd para solução aquosa

A quebra do complexo ditizona-Pb e ditizona-Cd mediante solução aquosa ácida possibilitou um estudo para aumentar o fator de enriquecimento da metodologia de microextração. Além disto, não se pode comparar sinais de absorvância obtidos a partir de extratos orgânico e aquoso, pois diversos fatores, tais como tempo de residência dos átomos no queimador, temperatura da chama e viscosidade influenciam nos sinais de absorção. Deste modo, a reextração dos metais para solução aquosa também contribuiu para a determinação correta das

figuras analíticas de mérito. O ácido nítrico é recomendado para tal procedimento, uma vez que não interfere na extração dos metais da solução orgânica. Neste estudo foi otimizado a concentração da solução de ácido nítrico e o volume desta solução.

4.5.1. Otimização da concentração da solução de HNO_3

A Figura 9 apresenta os resultados desta etapa do trabalho. Trabalhou-se com concentrações de soluções de HNO_3 na faixa de 0,1 a 1,5 mol L^{-1} e volumes de 0,6 mL. Há certa linearidade, para ambos os metais, na relação sinal de absorvância versus concentração crescente da solução ácida.

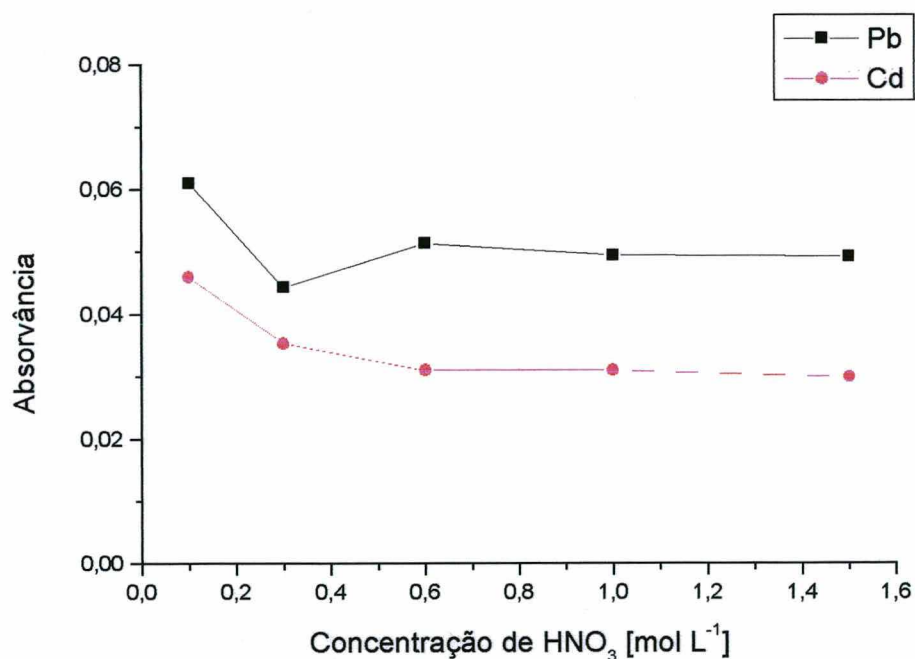


Figura 9 - Gráfico da otimização da concentração da solução de HNO_3 na reextração do Pb e Cd.

Como a eficiência do processo extrativo apresenta pouca variação da concentração da solução ácida acima de 0,6 mol L^{-1} , optamos pela concentração de 1,5 mol L^{-1} para a continuidade da otimização.

4.5.2. Otimização da relação volume de amostra/volume de extrato aquoso

A otimização da solução de HNO_3 1 mol L^{-1} foi estudada em volumes que variaram de 0,4 a 2,0 mL. O volume de amostra foi mantido constante em 500 mL.

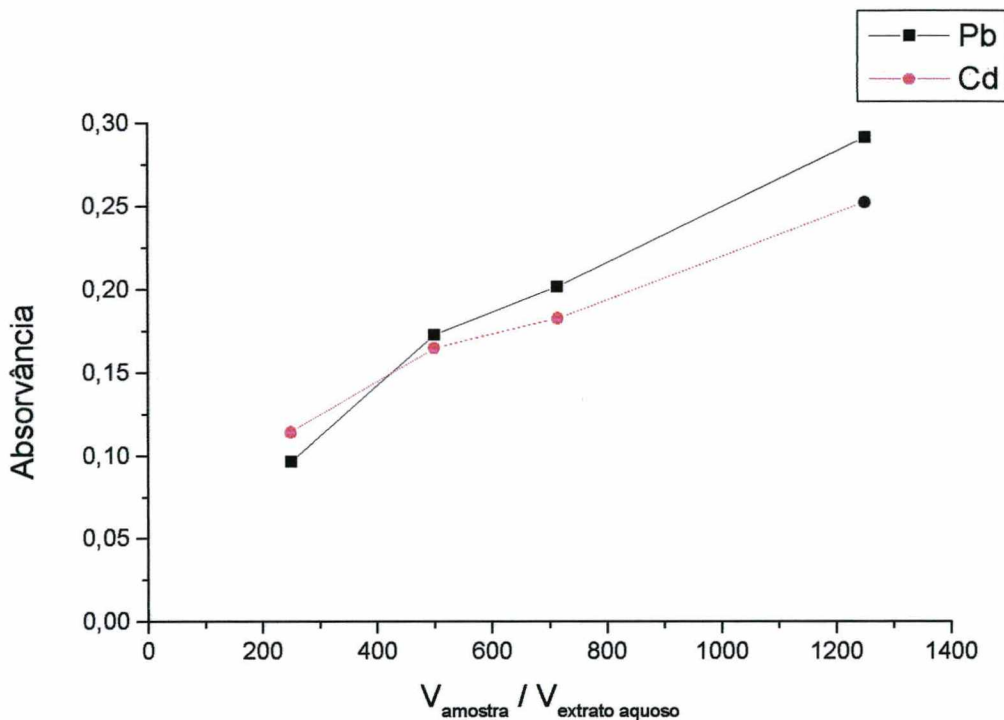


Figura 10 - Gráfico da otimização do volume da solução de HNO_3 na reextração do Pb e Cd.

Na Figura 10, o gráfico mostra esses resultados. Possui no eixo x a variável volume de amostra/volume de extrato aquoso. Deste modo, no início do eixo x tem-se um volume maior de solução de HNO_3 e no final, um volume menor. Para ambos os metais, o aumento da relação volume de amostra/volume de extrato aquoso é linear. Observa-se, para ambos os metais, que no menor volume do extrato aquoso o sinal de absorvância é maior pois o extrato está mais concentrado e vice-versa. Nesse estudo optamos pelo volume de 0,6 mL, para

Amostras mais concentradas poderiam ser pré-concentradas com volumes maiores da solução ácida, pois estaria ocorrendo somente a diluição do extrato. Amostras mais diluídas, por sua vez, poderiam ser pré-concentradas com volumes menores da solução ácida, levando a maiores concentrações do extrato, desde que haja volume de extrato suficiente para as microinjeções no FAAS.

4.6. Figuras analíticas de mérito

4.6.1. Limite de detecção e Repetibilidade

A tabela 13 resume os valores das características analíticas da microextração com a solução de ditizona/xileno. Este estudo foi realizado separadamente para os metais chumbo e cádmio. Os limites de detecção foram calculados fazendo-se uso da seguinte fórmula:

$$LD = (3 \times dp_{\text{branco}}) / B \quad (13)$$

onde: LD é o limite de detecção; dp é o desvio padrão e B é o coeficiente angular da curva analítica.

O estudo da repetibilidade do método foi realizado para o chumbo em concentrações 3 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ e para o cádmio em concentrações de 0,3 e 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Foram executadas 2 leituras de absorvância para cada amostra, num total de 7 extrações. O desvio padrão relativo (RSD) ficou abaixo de 6,6%, o que informa boa repetibilidade do método, principalmente, se considerando que as concentrações dos analitos em estudo foram em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 13 - Características analíticas da microextração com o sistema ditizona/xileno.

Metal	Faixa Dinâmica Linear	Coefficiente de correlação	% RSD ^a	Limite de detecção ^b
Pb	10,0 a 80,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,9998	5,8 (3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) 6,0 (50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$)	1,56 $\mu\text{g L}^{-1}$
Cd	0,3 a 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,9982	5,9 (0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$) 6,6 (1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,0111 $\mu\text{g L}^{-1}$

^a replicatas de 7 extrações, ^b relação S/R = 3

A tabela 14 resume os valores das características analíticas da reextração do extrato ditizona/xileno para solução aquosa ácida. Este estudo foi realizado separadamente para os metais chumbo e cádmio. O estudo da repetibilidade do método foi realizado para o chumbo na concentração 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e para o cádmio, 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$. Foram executadas 2 leituras de absorvância para cada amostra, para um total de 6 extrações. Os cálculos dos limites de detecção foram realizados do mesmo modo que na extração com solvente orgânico.

Tabela 14 - Características analíticas da re-extração.

Metal	Faixa Dinâmica Linear	Coefficiente de correlação	% RSD ^a	Limite de detecção ^b	Fator de recuperação	Fator de enriquecimento
Pb	1,0 a 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,9998	6,3(10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,3903 $\mu\text{g L}^{-1}$	40%	543
Cd	0,05 a 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,9978	4,0 (0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,0082 $\mu\text{g L}^{-1}$	65%	331

^a replicatas de 6 extrações e ^b relação S/R = 3

Uma comparação entre as tabelas 13 e 14 mostra que a utilização de uma solução aquosa ácida para retomar os metais do extrato orgânico levou a uma significativa melhora no limite de detecção. Além disto, os valores de repetibilidade e a linearidade mantiveram-se adequados como aqueles obtidos com a extração com apenas ditizona/xileno. Cabe lembrar, a possibilidade de

reduzir o volume final da solução ácida e portanto reduzir ainda mais o limite de detecção do método.

4.6.2. Fator de enriquecimento e fator de recuperação

O fator de enriquecimento mostra o ganho em sensibilidade do método. O fator de enriquecimento (FE) do analito presente na amostra após o procedimento de extração com ditizona/xileno e reextração para solução aquosa foi calculado pela razão entre o coeficiente angular (B) do extrato aquoso e o coeficiente angular do padrão aquoso, cujos valores estão mostrados mais adiante em conjunto com as figuras destas curvas. Deste modo, de acordo com os dados das curvas de calibração foram calculados enriquecimentos de 331 vezes para cádmio e de 543 vezes para chumbo, conforme mostrado na tabela 14.

Como neste estudo foram utilizados volumes de 500 mL para amostra e 0,6 mL para o extrato aquoso, era de se esperar um fator de enriquecimento de 833 vezes. Devido a apenas uma etapa de extração e perdas de complexos de Pb e Cd durante o processo de reextração, a recuperação destes metais não foi completa. Deste modo, a diferença entre o fator de enriquecimento esperado e o fator de enriquecimento obtido fornece o fator de recuperação do método desenvolvido. Assim, a microextração de chumbo e cádmio com o sistema ditizona/xileno seguida de reextração para solução aquosa ácida forneceu fatores de recuperação de, respectivamente, 40% e 65%. Estes valores são adequados e esperados em trabalhos de microextração uma vez que o objetivo principal dos micrométodos é um maior enriquecimento da amostra.

4.7. Curvas de calibração

4.7.1. Curvas de calibração dos extratos orgânicos de chumbo e cádmio

As curvas de calibração definidas para cada elemento, mostraram-se essencialmente lineares um pouco acima do limite de detecção até a concentração mais elevada. Cada ponto da curva foi resultado da média de duas (2) leituras da triplicata de cinco (5) soluções com concentrações diferentes.

Na tabela 13 estão resumidas as características da microextração para o extrato aquoso do chumbo e cádmio. As curvas de calibração obtidas seguem a lei de Lambert Beer possuindo, ambas, uma relação direta sinal/concentração e coeficiente de correlação próximo da unidade. Os coeficientes angulares de ambas as curvas mostram excelente sensibilidade entre os sinais de absorvância e as concentrações das soluções de trabalho para cada metal investigado neste estudo. As curvas de calibração obtidas para a pré-concentração de cádmio e chumbo estão representadas, respectivamente, nas Figuras 11 e 12.

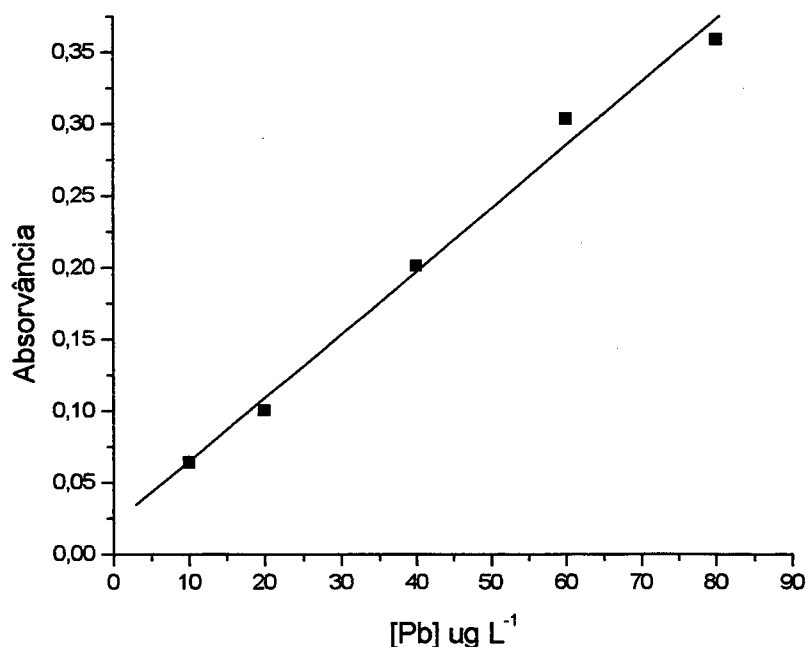


Figura 11 - Curvas de calibração da extração com ditizona/xileno para Pb (coeficiente de correlação = 0,99989, coeficiente angular = 0,00422).

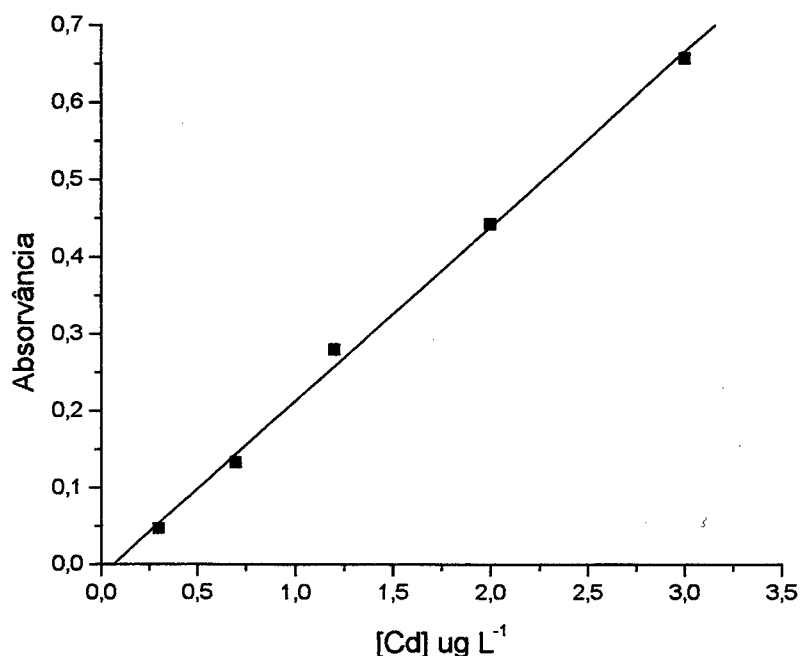


Figura 12 - Curvas de calibração da extração com ditizona/xileno para Cd (coeficiente de correlação = 0,99823, coeficiente angular = 0,23124).

4.7.2. Curvas de calibração dos extratos de chumbo e cádmio obtidos simultaneamente

As curvas de calibração obtidas para chumbo e cádmio quando extraídos de uma mesma amostra estão representadas, respectivamente, nas Figuras 13 e 14. Estas curvas foram construídas na faixa de concentração para chumbo entre 10,0 a 80,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e para cádmio na faixa de 0,3 a 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Os valores dos coeficientes de correlação próximos da unidade indicam uma boa relação direta entre sinal e concentração. Cada ponto da curva foi resultado da média de duas (2) leituras da triplicata de cinco (5) soluções com concentrações diferentes. Os coeficientes angulares mostram que a relação entre o sinal de absorvância e a concentração apresentam excelente seletividade.

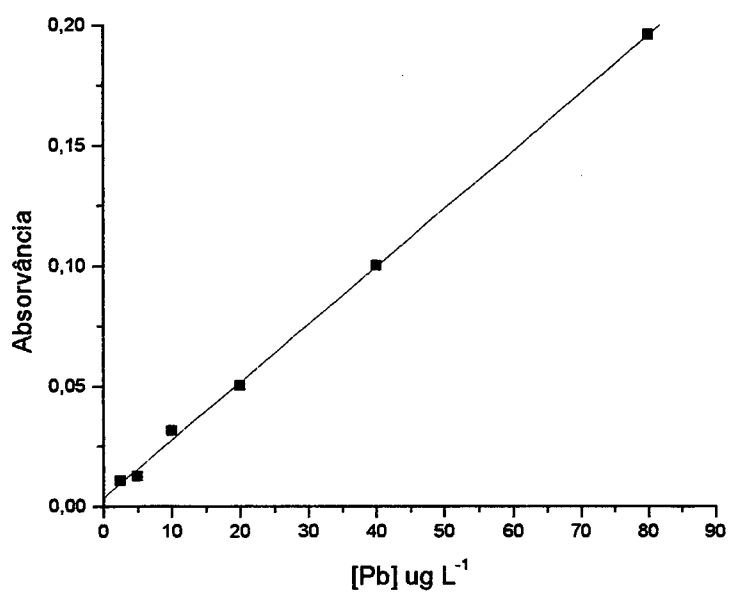


Figura 13 - Curvas de calibração para chumbo extraído simultaneamente com Cd (coeficiente de correlação = 0,99744, coeficiente angular = 0,00277).

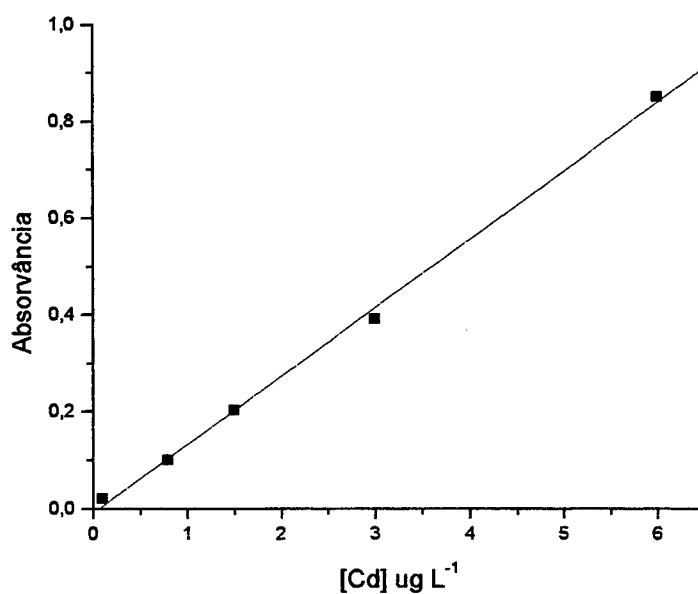


Figura 14 - Curvas de calibração para cádmio extraído simultaneamente com Pb (coeficiente de correlação = 0,99655, coeficiente angular = 0,15211).

Observa-se pelos sinais de absorvância que na extração simultânea há perda de sensibilidade para ambos os analitos. Isto ocorre devido a necessidade de aumentar a quantidade de complexante. Não sendo possível aumentar a concentração do complexante deve-se aumentar o volume deste. Com isso há diluição do extrato e conseqüentemente do analito.

4.7.3. Curvas de calibração para chumbo e cádmio dos extratos aquosos

As características analíticas da re-extração aquoso estão resumidas na tabela 14. Os valores dos coeficientes de correlação próximos da unidade indicam uma boa relação direta entre sinal e concentração. Cada ponto da curva foi resultado da média de duas (2) leituras da triplicata de cinco (5) soluções com concentrações diferentes. As faixas de concentração das soluções de cádmio foram de 0,05 a 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e para o chumbo, 1,0 a 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. As curvas de calibração obtidas para cádmio e chumbo estão representadas, respectivamente, nas Figuras 15 e 16.

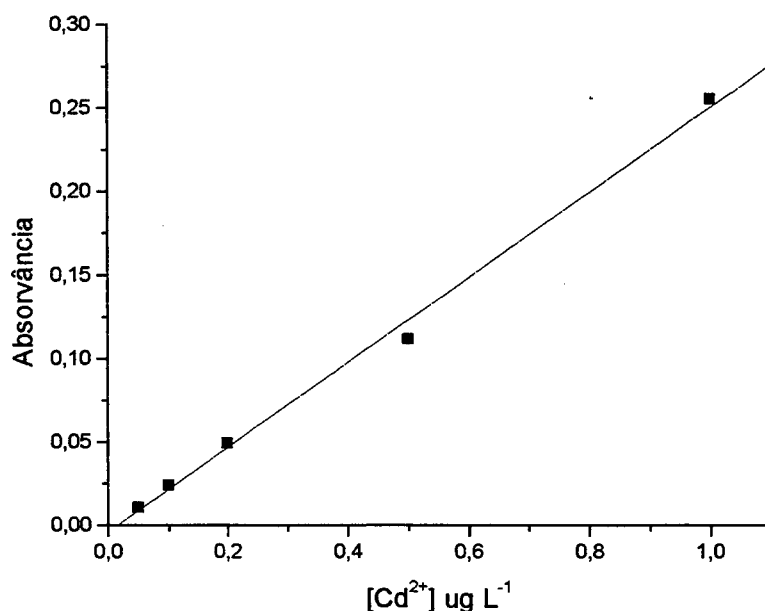


Figura 15 - Curvas de calibração para Cd após reextração para solução aquosa (coeficiente de correlação = 0,99787, coeficiente angular = 0,25481).

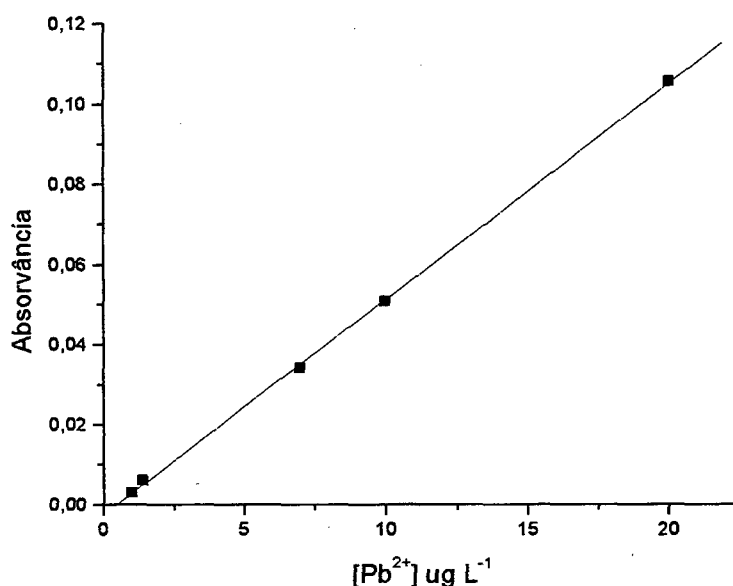


Figura 16 - Curvas de calibração para Pb após reextração para solução aquosa (coeficiente de correlação = 0,99984, coeficiente angular = 0,00538).

Os coeficientes angulares mostram que a relação entre os sinais de absorvância e as concentrações das soluções das amostras tratadas apresentam boa seletividade. A utilização de uma solução aquosa ácida para retomar os metais do extrato orgânico levou a uma significativa melhora no limite de detecção, como observa-se pelas faixas de concentração de ambos os metais.

4.8. Estudo de interferentes

A tabela 15 resume os valores das variáveis operacionais utilizadas no estudo de alguns interferentes ao processo de microextração. O procedimento foi realizado separadamente para os metais chumbo e cádmio. As Figuras 17 a 22 representam os resultados da otimização dos interferentes sobre o processo de extração de chumbo e cádmio, respectivamente.

Tabela 15 - Valores das variáveis operacionais utilizadas no estudo de alguns interferentes ao processo de microextração.

Metal	Cm ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Te (min)	pH	Ditizona (% p/v)	Xileno (mL)
Pb	20,0	5	5	0,01	2,5
Cd	1,0	3	6	0,01	2,5

4.8.1. Interferente cloreto de sódio

Freqüentemente, para favorecer a transferência do complexo para a fase orgânica, utilizam-se agentes salinos, tais como NaClO_4 , KNO_3 ou KCl , que diminuem a atividade da água e favorecem a solvatação. O efeito salino se faz mais pronunciado quando se trabalha com complexos que possuem alguma carga.

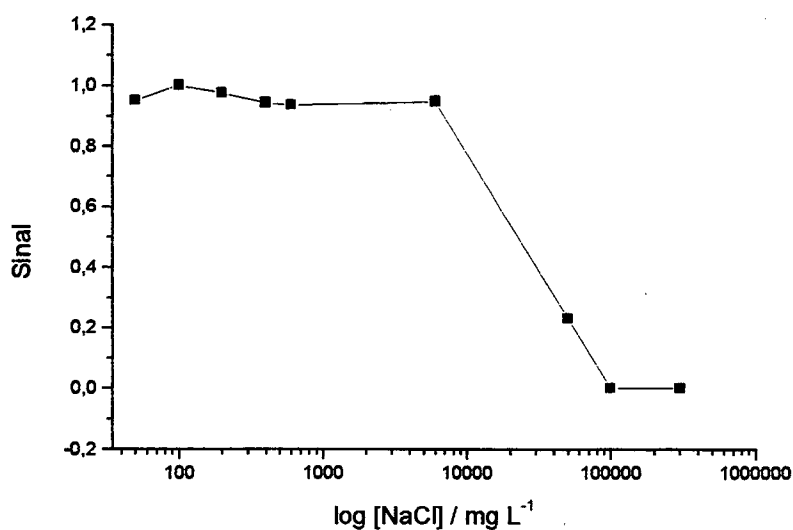


Figura 17 - Influência do NaCl na extração do Pb.

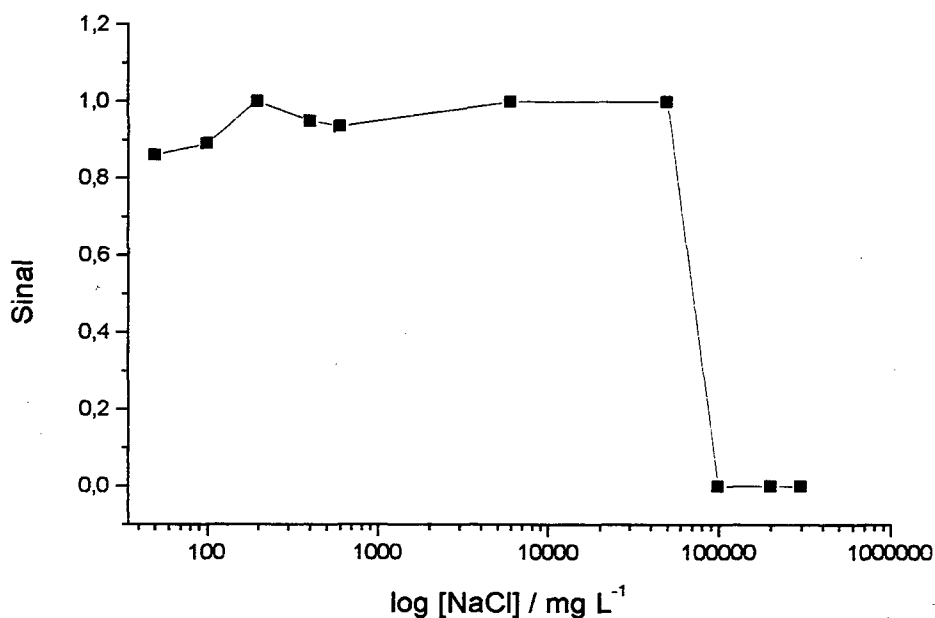


Figura 18 - Influência do NaCl na extração do Cd.

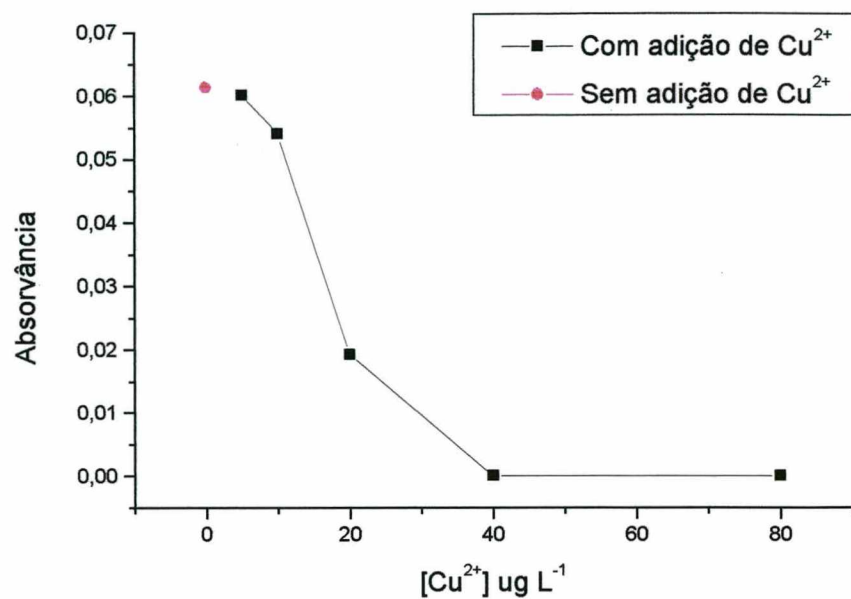
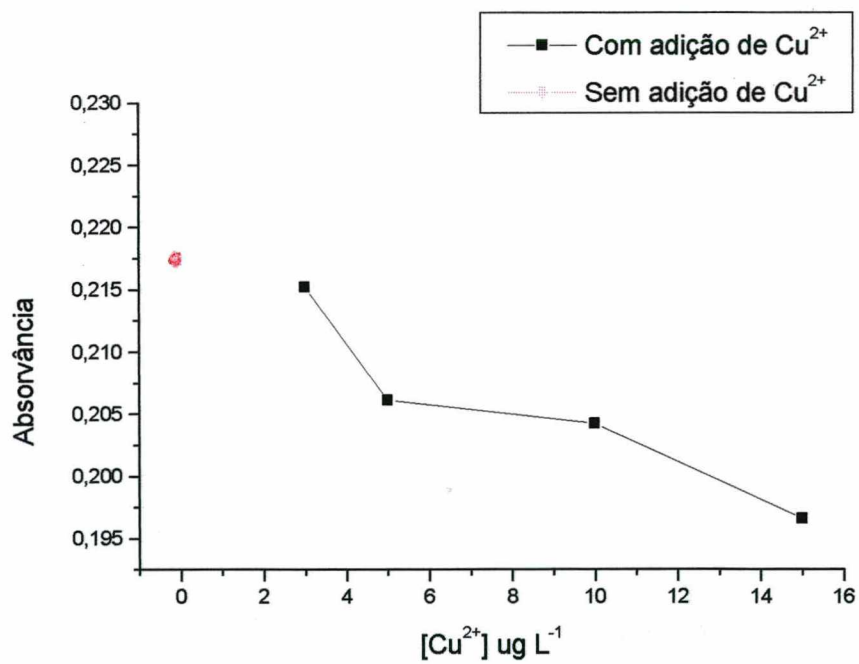
As Figuras 17 e 18 mostram que para Pb e Cd o efeito salino é muito pequeno, isto se explica, pelo fato de os ditizonatos metálicos serem neutros. Em concentrações acima de $6,0 \text{ g L}^{-1}$ para chumbo, e acima de $50,0 \text{ g L}^{-1}$ para cádmio, os sinais de absorvância decrescem. Isso ocorre devido ao aumento da constante dielétrica da água solubilizando a ditizona [28].

4.8.2. Interferente cobre

A quantidade de cobre na amostra onde será determinado chumbo e cádmio é de extrema importância. Na Figura 19, está representado o gráfico da microextração do chumbo. Neste estudo as concentrações de cobre variaram de $5,0$ a $80 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. A concentração de chumbo foi fixada em $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Observa-se que com o aumento da concentração de cobre, o sinal de absorvância para chumbo decresce. Isso ocorre devido a falta de reagente para ambos os metais.

No início da curva, o sinal de absorvância para o chumbo na presença de cobre equivale a absorvância para chumbo sem a presença de cobre. Isso ocorre devido a falta de complexante, uma vez que as concentrações iniciais de cobre, sendo baixas, não consomem todo o reagente. A partir de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de cobre a interferência na complexação do chumbo se faz notar e acima de $40,0 \mu\text{g L}^{-1}$ praticamente não há sinal de absorvância para o chumbo. Não há reagente disponível para o chumbo quando as concentrações do cobre são maiores que $40,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Isto confirma o que pode ser facilmente deduzido comparando-se as constantes de formação, K_f , destes complexos. O valor da constante de formação do ditizonato de cobre é 15,32 e dos ditizonatos de chumbo e cádmio, 5,38 e 5,88, respectivamente.

A Figura 20, mostra o gráfico da interferência do cobre na extração do cádmio. A concentração do cádmio foi fixada em $1 \mu\text{g L}^{-1}$ e as concentrações do cobre variaram de 3,0 a $15,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Observa-se comportamento idêntico ao do chumbo. Observa-se, como no caso do chumbo, que quanto maiores as concentrações de cobre, menores os sinais para o cádmio. A Figura 21 acrescenta o sinal de absorvância do cobre no estudo de sua interferência na extração de chumbo. Desta figura fica evidente que o cobre não interfere na complexação do chumbo em concentrações abaixo de $5 \mu\text{g L}^{-1}$. O chumbo complexa porque existe excesso de reagente. Quanto maior a concentração de cobre, menor o sinal para chumbo. Deduz-se que um dos meios de possibilitar a complexação do chumbo, e também do cádmio, em presença de cobre, é adicionar um excesso de complexante. Nesta mesma figura é possível observar uma linearidade do sinal de absorvância para cobre com o aumento de sua

Figura 19 - Influência do cobre na extração do Pb. [Pb] = 20 µg L⁻¹Figura 20 - Influência do cobre na extração do Cd. [Cd] = 1 µg L⁻¹

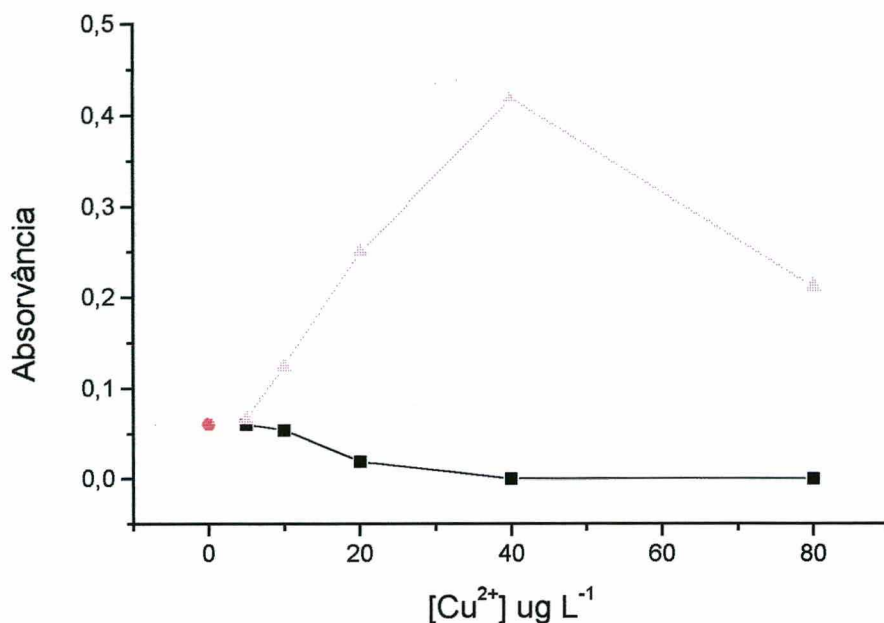


Figura 21 - Comparação de curvas de extração. [Pb] = 20 µ.L⁻¹ e [Cu] é variável. ● sinal de absorvância para Pb sem a presença de Cu; ■ sinal de absorvância para Pb na presença de quantidades variáveis de Cu e ▲ sinal de absorvância para Cu.

concentração. Desde modo, o método desenvolvido também permite a determinação de cobre, em concentrações extremamente baixas (da ordem de ng L⁻¹). Isto possibilita em um trabalho futuro, determinar o cobre como analito e não como interferente. Do mesmo modo, a determinação de chumbo, cádmio e cobre simultaneamente adicionando-se excesso de complexante. No entanto, nas determinações simultâneas, conforme verificado no estudo das curvas de calibração, há perda de sensibilidade para os analitos.

A eliminação da interferência do cobre na extração do chumbo e cádmio foi estudada por ajuste de pH. A Figura 22 mostra estes resultados. Nesta, a extração do cobre é pouco afetado pelas variações do pH. Sendo o cobre extraível, numa faixa de pH de 5 a 10. Sendo o melhor pH de extração para o

chumbo 5 e para o cádmio 6. Deste modo, não há seletividade destes metais por ajuste de pH.

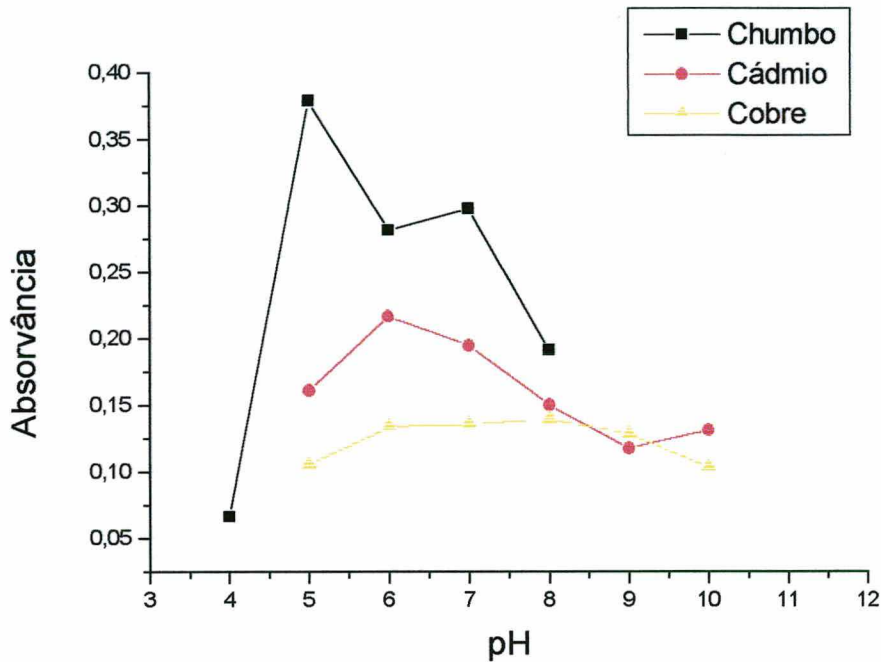


Figura 22 - Influência do pH nas extrações Pb,Cd e Cu.

4.8.3. Interferente ferro

O ferro interfere na complexação do chumbo. O valor das constantes de formação, K_f , destes complexos são: para o ditizonato de ferro, $FeDz_2$, é 2,85 e do ditizonato de chumbo, $PbDz_2$ é 5,38. A concentração do chumbo foi fixada em $20 \mu g L^{-1}$. As concentrações das soluções de nitrato de ferro (II) foram de 0,002 a $0,2 mg L^{-1}$. A Figura 23 mostra a curva de interferência deste íon. Este efeito se faz notar a partir de $0,003 mg L^{-1}$ de ferro (II) e estabiliza acima de $0,01 mg L^{-1}$, provavelmente porque todo o complexante tenha sido consumido. Em concentrações abaixo de $0,003 mg L^{-1}$ de ferro (II) a interferência não se faz notar

pois há ainda excesso de ditizona. O ponto vermelho é sinal para o chumbo sem presença de ferro.

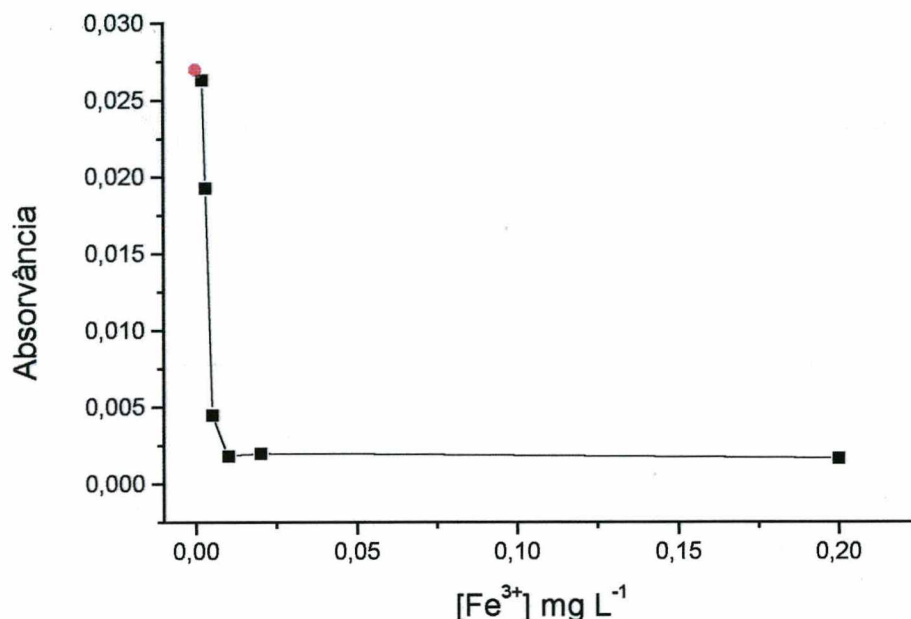


Figura 23 - Influência do ferro na extração do Pb. ● sinal para Pb sem presença de Fe. [Pb] = 20 μ L⁻¹. [Fe] = variável.

Eliminação da interferência do ferro na extração do chumbo pelo uso do citrato, Figura 24. Este efeito é observado acima de 0,75 mg L⁻¹ de citrato e tende a aumentar com o aumento da concentração do mesmo. As concentrações de citrato de sódio estudadas foram de 0,10 mg L⁻¹ a 4,0 mg L⁻¹. A concentração do nitrato de ferro (II) foi fixada em 0,2 mg L⁻¹ e a do chumbo em 40 μ g L⁻¹. A absorvância máxima é observada no ponto sem citrato e sem ferro. Compreende-se melhor estes fatos quando comparamos as constantes de formação dos complexos de citrato: Pb²⁺ = 6.5 e Fe²⁺ = 15.5. As constantes de formação dos ditizonatos de Pb²⁺ e de Fe²⁺ são inferiores às destes metais com citrato. Portanto, a adição de citrato minimiza a interferência do ferro mas não resolve o problema totalmente, uma vez que complexa parte do chumbo também.

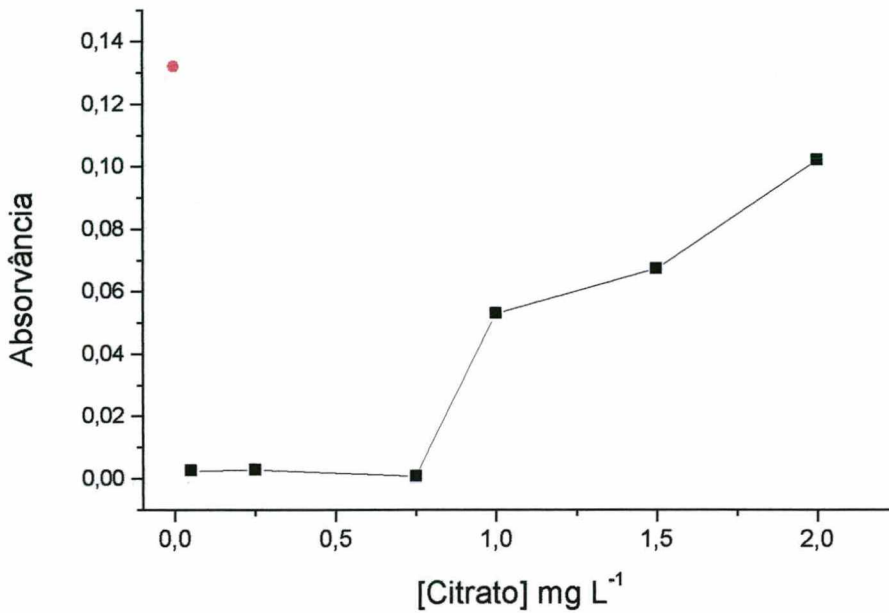


Figura 24 - Eliminação da interferência do Fe na extração do Pb pelo uso do citrato. $[Fe] = 0,2 \text{ mg L}^{-1}$, $[Pb] = 40 \mu \text{ L}^{-1}$ e concentração de citrato variável. ● sinal de Pb sem citrato e Fe II.

4.8.4. Interferente alumínio

Conforme mostra a Figura 25, em concentrações abaixo de $80 \mu \text{g L}^{-1}$ o alumínio não interfere na complexação do chumbo, uma vez que este não é complexado pela ditizona. Há um decaimento do sinal para o chumbo em concentrações acima de $80 \mu \text{g L}^{-1}$. Sendo o Al^{3+} um íon ácido (fraco), $K_a = 10^{-5}$, em solução aquosa sofre solvatação encontrando-se na forma $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Ao sofrer hidrólise, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, liberta um íon H^+ que vai protonar os nitrogênios com pares de elétrons disponíveis da ditizona impossibilitando-a de complexar os metais em estudo (Pb e Cd) [33].

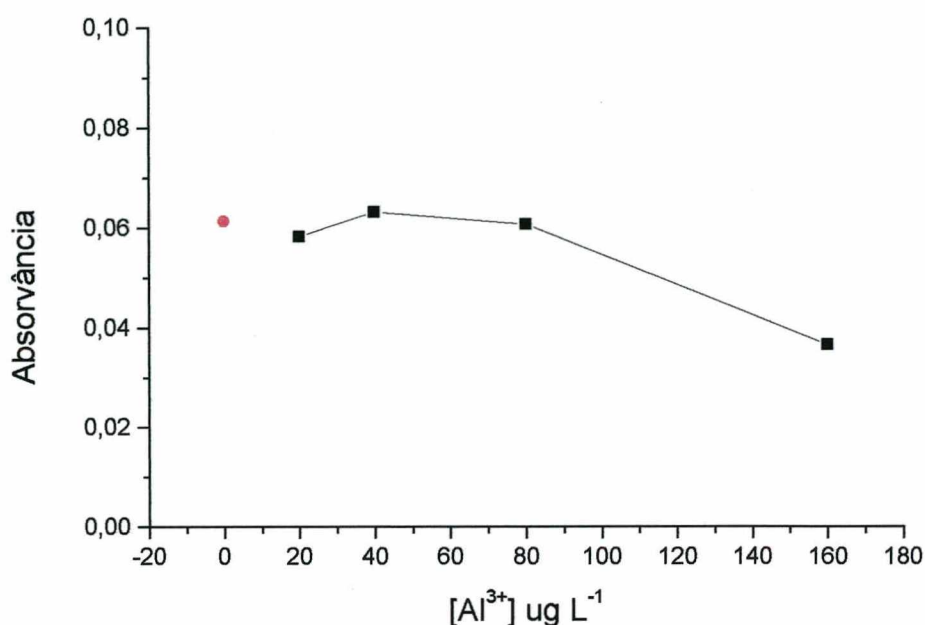


Figura 25 - Influência do Al na extração do Pb. Concentração de Pb fixa em 20 µg L⁻¹. ● sinal sem adição de Al³⁺.

4.9. Análise de amostra de água potável

O procedimento de microextração líquido-líquido com reextração foi aplicado em uma amostra de água mineral e não foi determinada a presença de Pb e Cd. Para estimar a exatidão do processo, um teste de recuperação foi aplicado para três alíquotas de 500 mL da água potável artificialmente contaminada com Pb e Cd, em concentrações de, respectivamente, 10 µg L⁻¹ e 0,8 µg L⁻¹. A solução de água potável resultante e as soluções padrões foram submetidas ao mesmo procedimento de extração. As concentrações de Pb e Cd encontradas nas amostras artificialmente contaminada foram de, respectivamente, 10,5 µg L⁻¹ e 0,84 µg L⁻¹, sendo estes resultados inferiores a 5% do valor real. Isto mostra que o método desenvolvido apresenta boa exatidão e repetibilidade.

5. CONCLUSÕES

A metodologia de pré-concentração empregada permitiu a quantificação de Pb e Cd em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$, por FAAS (ar-acetileno), devido ao seu elevado fator de pré-concentração. Além disto, este método apresenta boa repetitibilidade, reduzido tempo de análise e apenas uma etapa de manipulação da amostra, reduzindo os riscos de perdas e contaminações.

A extração com o complexante ditizona mostrou-se eficiente e, como esperado, muito dependente do pH. O chumbo foi eficientemente complexado na faixa de pH entre 5 a 7 e o cádmio, entre pH 6 a 10. No entanto, o melhor pH foi 5 e 6, respectivamente, para chumbo e cádmio.

O tempo de extração, ou de contato, entre o complexante (fase orgânica) e os metais (fase aquosa) mais eficiente foi de 3 minutos para ambos os metais.

A concentração mínima de ditizona em xileno foi de 0,008%. Devido a necessidade de excesso do complexante para melhorar a cinética da extração, foi optado por uma concentração ligeiramente mais elevada, 0,01%.

Os procedimentos de extração foram realizados com volumes de 2,5 m L da solução de ditizona/xileno e o volume recuperado foi de 1,8 m L. Entretanto, volumes menores podem ser utilizados, elevando assim o enriquecimento do extrato, e portanto, possibilitando a quantificação de menores concentrações de Pb e Cd, além de outros metais que podem formar complexos com a ditizona.

A metodologia desenvolvida também permite o retorno dos metais complexados para uma solução aquosa. Isto é possível devido a quebra dos complexos de ditizona em meio ácido. Neste estudo foi observado a necessidade de uma solução de HNO_3 com concentração de 10% para promover o retorno dos metais complexados com ditizona para uma solução aquosa. O volume de solução ácida pode ser variado, sendo neste estudo utilizado um volume de 0,6 m L. O volume recuperado foi de 0,5 mL.

O método desenvolvido apresenta boa reprodutibilidade com desvio padrão relativo na extração do chumbo abaixo de 6,0% e para o cádmio abaixo de 6,6 %.

Na extração de retorno dos metais complexados com ditizona para a fase aquosa, o valor do desvio padrão relativo para chumbo foi de 6,3 % e para cádmio, 4,0 %.

Os limites de detecção na extração foram para o chumbo de $1,56 \mu\text{g L}^{-1}$ e para o cádmio de, $0,0111 \mu\text{g L}^{-1}$. Na extração de retorno para a fase aquosa o valor do limite de detecção para o chumbo foi $0,3903 \mu\text{g L}^{-1}$ e para o cádmio, de $0,0082 \mu\text{g L}^{-1}$.

As curvas de calibração definidas para cada elemento, mostraram-se lineares a partir do limite de detecção até a concentração mais elevada. Sendo os coeficientes de correlação na extração para chumbo de 0,9999 e para cádmio, 0,9982. Na extração para a fase aquosa os coeficientes de correlação das curvas de calibração foram para chumbo de 0,9998 e para cádmio 0,9978.

Quanto aos interferentes o que mais preocupou foi o cobre devido à sua constante de formação (15,32) muito superior à dos metais chumbo, 5,38 e cádmio, 5,88. Esta interferência não pode ser eliminada pelo ajuste do pH. Esta pode ser minimizada pela adição de excesso de complexante. O cobre pode ser estudado como um analito, uma vez que apresenta uma curva com boa linearidade, ver Figura 21. O ferro também interfere na complexação do chumbo e do cádmio. Esta interferência pode ser minimizada pela presença de citrato. Os demais interferentes estudados influem apenas em concentrações elevadas.

Finalmente, o método desenvolvido fornece um fator de enriquecimento superior a 300 vezes, permitindo o uso de FAAS, a qual é um instrumento de baixo custo e encontrado na maioria dos laboratórios de análises rotineiros e de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] CARASEK, E., A low-cost flame atomic absorption spectrometry method for determination of trace metals in aqueous samples. Talanta, 51, (2000), 173-178.
- [2] NÓBREGA, J.A., SILVA, M.M., OLIVEIRA, P.V., Espectrometria atômica com atomização eletrotérmica em superfícies metálicas. Química Nova, 18(6), (1995) 555.
- [3] JACKSON, Kenneth.W., CHEN, Guoru. Atomic absorption, atomic emission, and flame emission spectrometry. Analytical Chemical, 68 (12),(1996),239R-240R.
- [4] SARAN, R. Simultaneous determination of trace heavy metals in waters by atomic absorption spectrometry after preconcentration by solvent extraction. Analytical Letters, 25(8), (1992), 1545-1557.
- [5] MAJORS, Ronald E. Liquid Extraction Techniques for Sample Preparation. Sample Prep perspectives, LC·GC, 14/11 (1996) 936-943.
- [6] CROSBY, N. T. Determination of Metals in Foods. The Analyst, 102, 1213, p. 233-241, abr. 1977.
- [7] BAETZ, R. A., KENNER, C.T. Determination of Heavy Metals in Foods. J. Agr. Food Chem., 21, 3, p. 436-440, 1973.
- [8] WELZ, Bernhard. Atomic Absorption Spectrometry. Federal Republic of Germany: Ebel, H.F. ed VCH, 1985. p.
- [9] CASES, M. Valcárcel, HENS A. Gomes. Técnicas Analíticas de Separacion: Extracción liquido-liquido. Técnicas y aplicaciones. Madrid: Editorial Reverté, S. A. , 1990. 771 p.
- [10] VOGEL, Arthur Israel. Análise Inorgânica Quantitativa: Extração por Solvente. Rio de Janeiro: ed. Guanabara, 1988. p. 109-116.
- [11] KOLTHOFF, I. M., SANDELL, E. B. A Quantitative Expression for the Extractability of Metals in the Form of Dithizonates from Aqueous Solutions. J.Am. Chem. Soc., 63, p. 1906-1910, jul. 1941.
- [12] HORÁCIO, V. Dragonetti. Técnicas Separativas em Química Analítica:

- Extracción com Solventes. Buenos Ayres: Prensa Universitária, 1965. p. 159 -173.
- [13] BERG, Eugene. W. Physical and Chemical Methods of Separation: Liquid-Liquid Extraction. New York: McGraw-Hill Book Company, 1963. 366 p.
- [14] SUBRAMANIAN, K.S., Spectrochimia Acta. Part B, Determination of metals in biofluids and tissues: sample preparation methods for atomic spectroscopic techniques. Spectrochimia Acta. Part B, 51, p 291, 1996.
- [15] MURAKAMI, M., TAKATA, T., Application of APDC/DIBK extraction system in strongly acidic media – determination of traces of copper and nickel in titanium metals by extraction flame atomic spectrometry. Talanta, 39(10), p. 1293, 1992.
- [16] GODEFROOT, M., STECHELE, M., SANDRA, P., VERZELE, M., A new method for the quantitative analysis of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls. J. High Resolut. Chromatogr., 5, p.75, 1982.
- [17] ROCHA, E. C. Desenvolvimento de métodos de preparação de amostras de pesticidas organoclorados e compostos orgânicos voláteis, em uma única etapa, para análise por cromatografia gasosa, 1997. 113 p. Tese de Doutorado – Instituto de Química, UNICAMP.
- [18] NAMIESNIK, J., GÓRECKI, T., BIZIUK, M., TORRES, L., Isolation and preconcentration of volatile organic compounds from water. Anal. Chim. Acta, 237(1), p. 1, 1990.
- [19] ATTYGALLE, AB., MORGAN, E.D., Versatile microreactor and extractor, Anal. Chem., 58 (14), p.3054, 1986.
- [20] GROB, K., GROB Jr, K., GROB, G., Organic substances in potable water and in its precursor 3 closed loop stripping procedure compared with rapid liquid extraction. J. Chromatogr., 106 (2), p. 299, 1975.
- [21] KIWAN, A. M., Use of dichloromethane with dithizone as an alternative solvent to carbon tetrachloride restricted by Montreal Protocol. Talanta, 44, p. 947-950, 1997.
- [22] ROBINSON, J.W., Undergraduate Instrumental Analysis: Atomic Absorption spectroscopy. 5 ed. ver. aum. New York: Marcel Dekker, Inc., 1995, 384 p.

- [23] MARTINEZ, F. B., Química Analítica General, Cuantitativa e Instrumental: Teoría de las Separaciones Cuantitativas. 7 ed. Madrid: Paraninfo, 1991, p. 500-510.
- [24] WATSON, C. A., Official and Standardized Methods of Analysis: Treatment of Data and the Application of statistics to Analytical Chemistry. 3 ed. Londres: The Royal Society of chemistry, 1994. p. 442-445.
- [25] YAN, L., INGLE, J.D. Automated On-Line Ion-Exchange Trace Enrichment System with Flame Atomic Absorption Detection. Analytical Chemistry, 61, 6, p. 520-524, mar. 1989.
- [26] DEAN, J. A. Analytical Chemistry Handbook, New York :Mc Graw-Hill, INC, 1995, p.
- [27] SKOOG, Douglas A, WEST, Donald M. HOLLER, F. James. Fundamentos de Química Analítica: Eliminación de Interferências. 4 ed. Espanha: Editorial Reverté, S. A. 1997. p. 778-785.
- [28] KOLTHOFF, I.M., SANDELL, E.B. Textbook of Quantitative Inorgânica Analysis: Colometry and Spectrophotometry. New York: The macmillan Company, 1962. p. 636-639.
- [29] MURRAY, D.A.J., Rapid micro extraction procedure for analyses of trace amounts of organic compounds in water by gas chromatography and comparisons with macro extraction methods. J. Chromatogr., 177, p. 135, 1979.
- [30] YABE, M. J. S. , OLIVEIRA, E. de. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. Química Nova, 21, 5, 1998, p. 551-556.
- [31] THÉRAULAZ, Frédéric, THOMAS P. Olivier. Complexometric Determination of Mercury (II) in Waters by Spectrophotometry of its Dithizone Complex. Mikrochimica Acta, 113, p. 53-59, 1994.
- [32] ITABASHI, Hideyuki, et all. Simultaneous Determination of Complexing Capacity and Lability of Soluble Copper (II) Complex in Natural Water by Dithizone extraction. Analytical Sciences, 11, p. 263-265, abr. 1995.
- [33] COTTON, Albert F. , WILKINSON Geoffrey. Advanced Inorgânic Chemistry: The

Group iii A (13) elements. 5 ed. New York: A. Wiley-Interscience Publication, 1988. p. 216.