



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DE Cd EM AMOSTRAS DE ÁGUA E  
EFLUENTES UTILIZANDO BIOSSORVENTE COM  
EXTRAÇÃO EM PONTEIRAS DESCARTÁVEIS POR  
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE  
ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA EM  
FORNO DE GRAFITE**

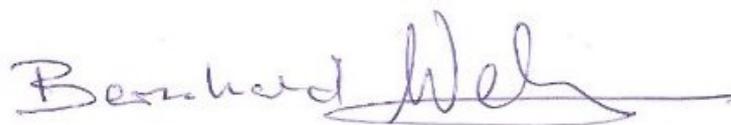
**JÚLIA SILVA HINZ**

Florianópolis  
Novembro/2017

Júlia Silva Hinz

**DETERMINAÇÃO DE Cd EM AMOSTRAS DE ÁGUA E EFLUENTES  
UTILIZANDO BIOSORVENTE COM EXTRAÇÃO EM PONTEIRAS  
DESCARTÁVEIS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE  
ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA EM FORNO DE GRAFITE**

Relatório apresentado ao  
Departamento de Química da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina referente à disciplina de  
Estágio II.



---

**Orientador: Prof. Dr. Bernhard Welz**



---

**Coorientador (a): Mauana Schneider**

Florianópolis  
Dezembro/2017

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo que faz e é em minha vida.

Aos meus pais que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando em todas as minhas decisões, me aturando em todos os meus desesperos muitas vezes sem fundamento, colocando minhas necessidades acima de suas vidas, dedicando a maior parte do seu tempo e por estarem ao meu lado sempre. Tudo o que eu sou devo a vocês e tudo que tento fazer, faço me espelhando em vocês.

A minha irmã que quase sempre (risos) esteve disposta a me escutar, me ajudar e me apoiar. Agradeço por te ter e saber que vais estar comigo a vida toda.

Ao meu amor que esteve me acompanhando em toda essa jornada, que me deu forças, alegria e incentivo nos momentos difíceis. Que teve paciência e me suportou com amor em todas as situações. Obrigada amor, te amo.

A minha família que é importante demais na minha vida. Agradecer também pelo meu avô Cláudio (em memória) por ser um exemplo pra mim. Por ter tido a oportunidade de viver ao seu lado. Eu sei que estás em um lugar incrível, mas gostaria de tê-lo presente e te ver orgulhoso por todos os caminhos que segui.

Aos meus amigos, que são minha segunda família. Não tenho palavras pra expressar o significado de cada um em minha vida. Obrigada por estarem ao meu lado em todas as situações e obrigada por serem meus amigos.

Ao professor Bernhard Welz, pela oportunidade de trabalho. A Mauana, pela orientação incrível, por todo o tempo dedicado estando presente em todas as etapas desse trabalho e contribuindo por todo o conhecimento adquirido nesse um ano. A Fabi, pela parceria em toda a construção do trabalho, pelos vários dias com os dedos achatados e por trazer alegria mesmo quando os ciclos pareciam não ter fim.

A todo o pessoal do laboratório CROMAAS, pelas dicas, auxílios e por sempre se mostrarem dispostos a ajudar sempre.

A UFSC pelo ensino gratuito de qualidade.

A todos os professores que foram essenciais em todo o processo de aprendizado.

## RESUMO

O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de um método de preparo de amostra para a determinação de cádmio em matrizes aquosas de diferentes origens, através da extração por ponteiras descartáveis utilizando como fase extratora a cortiça. A melhor condição para a extração foi constituída por três ciclos de extração com a amostra em pH 5 e oito ciclos de eluição com HNO<sub>3</sub> 6%, todos com tempo fixado em cinco segundos. A determinação de cádmio foi realizada por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite (HR-CS GF AAS), utilizando a linha principal de cádmio em 228.802 nm. Foi empregada platina como modificador químico permanente, conferindo melhores resultados nas temperaturas de 900 °C e 1700 °C para as etapas de pirólise e atomização, respectivamente. As curvas de calibração externa por padrão aquoso e por adição de analito não apresentaram diferenças significativas quanto ao coeficiente angular. O estudo da pré-concentração mostrou-se eficiente, conferindo um fator de concentração de aproximadamente quatro vezes. Os limites de detecção e quantificação alcançados foram de 0,1 µg L<sup>-1</sup> e 0,3 µg L<sup>-1</sup> respectivamente. A exatidão foi verificada a partir das amostras certificadas NIST 1643e – “trace elements in water” e ERM-CA-713 – “trace elements in waste water”, e baseados em um teste-t com limite de confiança de 95%, os valores obtidos foram concordantes com o certificado. O método desenvolvido foi aplicado também em amostras de água provenientes de córregos, mangues e praias de Florianópolis e Balneário Camboriú.

**Palavras-chave:** Cádmio; Preparo de amostra; DPX; Cortiça; HR-CS GF AAS.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Etapas envolvidas na extração por DPX. (1) Condicionamento da fase extratora, (2) aspiração da amostra, (3) aspiração do ar, (4) amostra dispensada, (5) lavagem e (6) eluato pronto para ser levado para análise.....13
- Figura 2.** Representação da disposição das células de cortiça.....14
- Figura 3.** Representação esquemática do espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua: (1) lâmpada de arco curto de xenônio – 190 a 850 nm, (2) jogo de espelhos elipsoidais, (3) atomizador (chama ou forno de grafite), (4) fenda do monocromador, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma, (7) fenda intermediária, (8) rede echelle e (9) detector CCD.....16
- Figura 4.** Gráfico de Pareto gerado à partir de um planejamento fatorial completo  $2^3$  relacionando massa de fase extratora (cortiça), número de ciclos na etapa de extração e número de ciclos na etapa de eluição para uma solução aquosa de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cd.....25
- Figura 5.** Superfície de resposta gerada a partir de uma matriz de Doehlert relacionando a massa de fase extratora (cortiça) e o número de ciclos na etapa de eluição com a absorvância produzida por uma extração de Cd de uma solução padrão  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ .....26
- Figura 6.** Superfície de resposta gerada a partir de uma matriz de Doehlert relacionando a concentração de  $\text{HNO}_3$  e o número de ciclos na etapa de eluição com a absorvância produzida por uma extração de Cd de uma solução padrão  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  utilizando ponteira descartável com 20 mg de cortiça.....27
- Figura 7.** Otimização do pH da amostra produzida por uma extração de Cd de uma solução padrão  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  utilizando ponteira descartável com 20 mg de cortiça, 3 ciclos de extração e 8 ciclos de eluição em uma solução 6% de  $\text{HNO}_3$ .....28

**Figura 8.** Curvas de pirólise e atomização utilizando 20 µL de uma extração utilizando DPX para uma solução aquosa de Cd a 5 µg L<sup>-1</sup>. Para tubo (■) sem modificador, Tpir: 700 °C e Tat: 1600 °C. (●) recoberto com 400 µg de platina, Tpir: 900 °C e Tat: 1700 °C. (▲) recoberto com 400 µg irídio Tpir: 900 °C e Tat: 1600 °C.....29

**Figura 9.** Curva de calibração externa por padrão aquoso com três ciclos na etapa de extração, sendo (■) realizadas em uma mesma alíquota e (●) cada ciclo em uma alíquota diferente.....31

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Descrição das etapas para preparo da amostra.....	22
<b>Tabela 2.</b> Matriz de experimentos do planejamento fatorial completo 2 <sup>3</sup> .....	22
<b>Tabela 3.</b> Matriz de experimentos de Doehlert para otimização multivariada da massa de fase extratora (cortiça) e número de ciclos na etapa de eluição.....	23
<b>Tabela 4.</b> Matriz de experimentos de Doehlert para otimização multivariada da concentração de HNO <sub>3</sub> na solução eluente e número de ciclos na etapa de eluição.....	23
<b>Tabela 5.</b> Programa de temperatura para o recobrimento de Ir ou Pt como modificador químico permanente, o fluxo de gás foi mantido em modo máximo.....	24
<b>Tabela 6.</b> Programa de temperatura para a determinação de cádmio utilizando tubo de grafite recoberto com Pt.....	30
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros de mérito para a determinação de Cd por DPX para padrão aquoso utilizando HR-CS GF AAS.....	32
<b>Tabela 8.</b> Verificação da exatidão do método para a determinação de Cd por DPX.....	32

## LISTA DE ABREVIATURAS

AAS – Espectrometria de absorção atômica, do inglês *atomic absorption spectrometry*;

CCD – Dispositivo de carga acoplada;

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CRM – Material de referência certificado, do inglês *certified reference material*;

DPX – Extração por ponteiras descartáveis, do inglês *Disposable Pippete Extraction*;

F AAS – Espectrometria de absorção atômica em chama, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*;

GF AAS – Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite, do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometry*;

HR-CS AAS – Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, do inglês *high resolution continuum source atomic absorption spectrometry*;

LOD – Limite de detecção, do inglês *limit of detection*;

LOQ – Limite de quantificação, do inglês *limit of quantification*;

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	10
2 REVISÃO DA LITERATURA .....	11
2.1 Cádmió .....	11
2.2 Preparo de amostra – extração em ponteiras descartáveis (DPX) .....	12
2.3 Biossorventes .....	14
2.4 Espectrometria de Absorção Atômica de alta resolução e fonte contínua .....	15
2.5 Espectrometria de Absorção Atômica em forno de grafite .....	17
2.6 Modificadores Químicos .....	17
3 OBJETIVOS .....	19
3.1 Objetivos específicos .....	19
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	20
4.1 Instrumentação .....	20
4.2 Reagentes e padrões .....	20
4.3 Soluções padrão e amostras .....	20
4.4 Preparo das ponteiras descartáveis .....	21
4.5 Preparo da amostra .....	21
4.6 Otimizações do preparo da amostra .....	22
4.7 Recobrimento do tubo de grafite .....	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	25
5.1 Parâmetros do preparo da amostra .....	25
5.2 Otimização do programa de temperatura .....	29
5.3 Estudo do fator de pré-concentração .....	30
5.4 Parâmetros de mérito .....	31
5.5 Verificação da exatidão e determinação de Cd em amostras aquosas .....	32
5.6 Perspectivas .....	33
6 CONCLUSÃO .....	34
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	35

## 1 INTRODUÇÃO

Ao submeter uma amostra a uma técnica analítica, deve-se estar atento à composição da matriz. Os procedimentos para o preparo da amostra são necessários para adequação da amostra ao instrumento, além da eliminação de interferentes. Este preparo é realizado de acordo com a natureza da amostra, do analito, assim como em função da concentração em que se encontram e a técnica que será utilizada para determinação.

Para a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS), as amostras geralmente não exigem um tratamento laborioso, ou até mesmo, dispensam o preparo da amostra. Porém matrizes complexas, que apresentam grandes quantidades de sais dissolvidos, compostos orgânicos de difícil eliminação na etapa de pirólise, ou mesmo a presença de elementos e moléculas que possam gerar interferências requerem um tratamento prévio.

A busca por métodos de preparo de amostra que sejam eficientes, ambientalmente amigáveis e de baixo custo vem sendo cada vez mais estudadas. A extração com ponteiros descartáveis (DPX) recentemente vem sendo associada ao preparo de amostra para análise de compostos orgânicos, isto porque a mesma confere alta frequência analítica e baixo consumo de solventes, além de fornecer a limpeza da amostra e pré-concentração do analito. Porém para a determinação de inorgânicos, até o presente momento, apenas um trabalho utiliza a DPX como preparo de amostra.

O presente trabalho descreve o desenvolvimento de um método analítico para a determinação de Cd em amostras de água e efluentes por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite, utilizando DPX no preparo das amostras, sendo a fase extratora um biossorvente, a cortiça. Vários parâmetros envolvendo o processo de preparo da amostra, assim como o estudo de modificadores químicos, parâmetros de mérito e a verificação da exatidão foram estudados. O método desenvolvido foi aplicado a duas amostras certificadas: NIST 1463e (trace elements in water) e ERM CA-713 (trace elements in waste water), além de amostras de água proveniente de manguezais, cursos d'água e praias de Florianópolis e Balneário Camboriú.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Cádmi

O cádmio é um elemento que se apresenta na forma sólida à temperatura ambiente, sendo encontrado na forma de minerais combinados com zinco, chumbo e cobre. Em função das propriedades de maleabilidade e ductibilidade, é altamente aplicado na fabricação de baterias, revestimentos, estabilizantes e como pigmento, quando na forma iônica, de coloração amarela [1,2]. Devido a sua alta toxicidade [3] e da crescente liberação por atividades antropogênicas, sua concentração no meio ambiente tem causado bastante preocupação. [3]

Os resíduos de cádmio descartados de forma indevida entram em contato com líquidos, sendo lixiviados no solo, ficando retidos ou contaminando fluxos d'água, sendo a principal fonte de contaminação nas águas [4]. Em ambientes de água doce, o cádmio é geralmente encontrado na forma bivalente, como hidróxido de cádmio e carbonato de cádmio. Já em águas salgadas, encontra-se combinado na forma de cloretos. As substâncias solúveis são facilmente transportadas, sendo assimiladas por plantas e organismos aquáticos, desta forma o cádmio é introduzido na cadeia alimentar causando bioacumulação e biomagnificação [1]. Uma vez que diversas populações em todo o mundo utilizam peixes, crustáceos e moluscos como alimento, é de fundamental importância o controle dos níveis de cádmio no meio aquático, para evitar a intoxicação de seres humanos [5].

Em função da alta afinidade com moléculas de enxofre e nitrogênio consegue adentrar nas células e causar uma série de disfunções biológicas [3]. A exposição ao cádmio pode afetar órgãos reprodutivos, rins, pulmões e fígado [5], sendo apontado pela Agência Internacional de pesquisa em câncer como agente carcinogênico [6].

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) [7] estabelece a concentração de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  em águas salinas e salobras destinadas a recreação de contato primário, à aquicultura e às atividades de pesca. O Ministério da Saúde do Brasil [8] estabelece a mesma concentração de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  para que a água atenda aos padrões de potabilidade.

## 2.2 Preparo de amostra – extração em ponteiras descartáveis (DPX)

Cada vez mais novos métodos de preparo de amostra vêm sendo desenvolvidos com o intuito de acelerar o processo de extração dos analitos, diminuir custos e diminuir o uso de solventes, como é o caso da extração com pipetas descartáveis (DPX) [9].

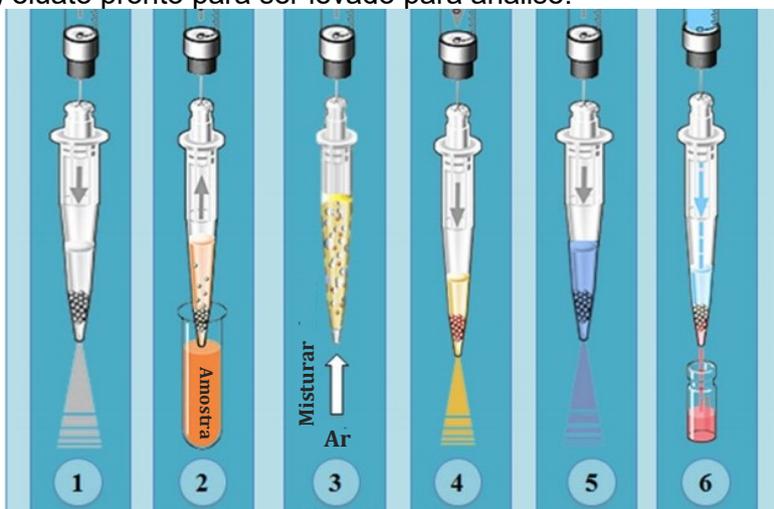
O desenvolvimento da DPX foi realizado pelo Dr. William Brewer em 2003 como uma alternativa a outras técnicas de extração em fase sólida [10], que em sua grande maioria, utilizam grandes volumes de solvente e apresentam baixa frequência analítica. A DPX pode armazenar um conteúdo de 1 a 5 mL, utilizando pequenos volumes de solvente, fornecendo rápida extração devido à grande área superficial e altos índices de recuperação. É composta por uma pequena quantidade de sorvente disposta entre dois filtros, permitindo a passagem dos fluidos, retendo apenas a fase adsorvente [9].

A fase extratora para ponteiras DPX pode ser encontrada comercialmente em diferentes composições como: fase reversa (DPX-RP) utilizada para compostos polares, utilizando como fase extratora C-18 (octadecilsilica); troca iônica, para cátions e compostos não polares (DPX-CX) e para aniões e compostos não polares (DPX-WAX); sendo que na literatura, há descrições de aplicações para diversos compostos orgânicos, nas mais diversas matrizes [9]. Além dessas é possível modificações da fase extratora para adequação ao analito a ser determinado.

Segundo Bordin *et al.* [9], o processo de extração utilizando ponteiras descartáveis deve ser iniciado com a ativação dos sítios de ligação da fase extratora em um solvente adequado, para permitir a posterior interação entre a fase sólida e o analito. A amostra líquida é primeiramente aspirada e subsequentemente o ar para que a amostra seja então misturada com a fase extratora, formando uma suspensão. Em seguida a amostra é dispensada e a lavagem é realizada a partir de um solvente escolhido em função da interação entre o sorvente e o analito, além de considerar a eliminação de possíveis interferentes adsorvidos na fase extratora. O processo de eluição é realizado com a aspiração de ar e solvente compatível com o analito diversas vezes para garantir dessorção completa do mesmo. Ao final o eluato formado pode ser

levado ao instrumento a ser utilizado na análise <sup>[9]</sup>. A Figura 1 apresenta um esquema com as etapas envolvidas no uso de DPX.

**Figura 1.** Etapas envolvidas na extração por DPX. (1) Condicionamento da fase extratora, (2) aspiração da amostra, (3) aspiração do ar, (4) amostra dispensada, (5) lavagem e (6) eluato pronto para ser levado para análise.



Fonte: Adaptado de BORDIN *et al.* (2016, p.1170).

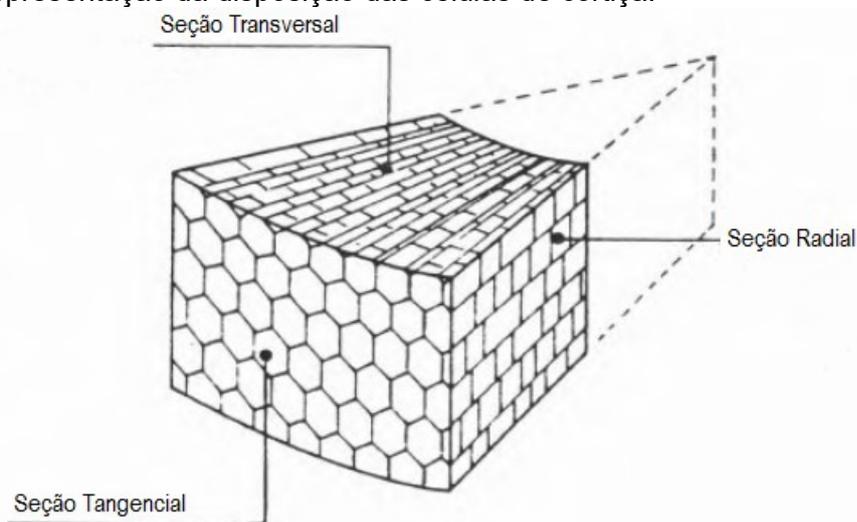
Embora as ponteiros descartáveis sejam comercialmente pouco acessíveis este método de preparo de amostras vem sendo bastante utilizado para a determinação de compostos orgânicos. Aplicada principalmente em associação a técnicas de separação, onde a pré-concentração do analito e a adequação da amostra ao instrumento são essenciais para se alcançar bons resultados. Guan e Stewart *et. al.* <sup>[11]</sup> utilizaram DPX em cromatografia líquida de alta eficiência para determinar explosivos pouco polares e não polares em água; Elisson *et. al.* <sup>[12]</sup> analisou anfetaminas, opiáceos, cocaína e seus metabólitos, metabolitotetraidrocanabinol, antidepressivos tricíclicos, meperidina, metadona e fenciclidina em amostras de urina, a partir da DPX com mecanismo de troca catiônica e fase reversa a partir de um modificador em cromatografia gasosa e detecção por espectrometria de massas com uma recuperação média de 90%; Jaison *et. al.* <sup>[13]</sup> determinou Pd em amostra de lixo a partir de um método indireto, pela formação do complexo paládio-benzoiltoureira, utilizando como fase extratora C-18 e metanol, a análise foi realizada por cromatografia gasosa e detecção por espectrometria de massa, sendo até então, a única aplicação conhecida da DPX para metais.

### 2.3 Biossorventes

São conhecidos como biossorventes materiais de origem natural formados por macromoléculas contendo grupos funcionais capazes de interagir com contaminantes. Devido a sua estrutura, são capazes de interagir por complexação, adsorção química ou troca iônica [14]. A cortiça, proveniente da casca do sobreiro, (*Quercus suber* L) possui essa característica, sendo uma ótima alternativa como remediadora de contaminantes por ser altamente estável, impermeável, além de renovável e biodegradável [15].

Esse biossorvente apresenta formato de um prisma hexagonal (Figura 2) e é constituído de forma heterogênia por suberina (40%), uma cera hidrofóbica com função de impermeabilizar o tronco das arvores [16] lignina (24%) que fornece rigidez da parece celular vegetal, contendo diversos fenóis em sua estrutura [17], polissacarídeos (celulose e hemicelulose) (20%), ceras e outros extrativos (15%) [14], podendo haver variação na constituição por sofrer influência de fatores como solo e clima [15].

**Figura 2.** Representação da disposição das células de cortiça.



Fonte: Adaptado de GIL *et al.*(1993, p. 20).

A adsorção dos metais se deve a presença de grupos que podem interagir, tanto pela lignina como pelos polissacarídeos presentes, através de interações como do tipo ácido-base de Lewis, entre os orbitais vagos do metal e os elétrons não ligantes dos oxigênios presentes na estrutura. Outra forma é pela interação física promovida pela grande superfície de contato da cortiça,

principalmente quando na forma de pó. Por ser um material considerado de baixo impacto ambiental, a cortiça vem sendo empregada em diversos casos de biorremediação, mostrando eficiência em adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos [18].

#### **2.4 Espectrometria de Absorção Atômica de alta resolução e fonte contínua**

A espectrometria de absorção atômica é atualmente uma das técnicas analíticas mais utilizadas na determinação de elementos-traço. Aplicadas em diversas matrizes, confere baixos limites de quantificação em comparação a métodos clássicos, alta robustez, exatidão e principalmente aplicabilidade, visto que para a maioria das matrizes faz-se uso de pouco ou nenhum preparo prévio da amostra [19].

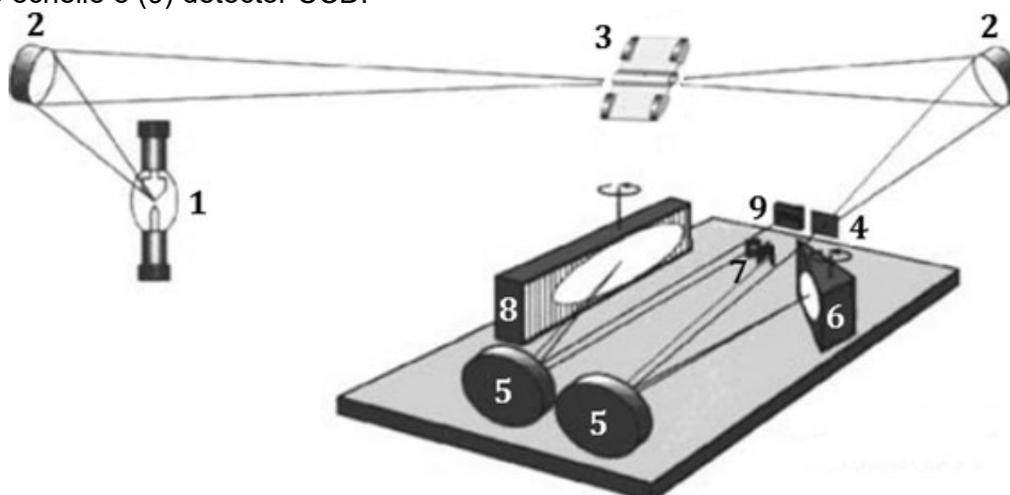
A técnica baseia-se no conceito de que na forma gasosa os átomos livres possuem tanto um espectro de absorção como de emissão com linhas características de acordo com a configuração do elemento, emitindo no mesmo comprimento de onda que absorvem. A intensidade de radiação absorvida é proporcional ao número de átomos no caminho óptico, obedecendo a Lei de Lambert-Beer sendo uma técnica de quantificação de elementos traço [20].

Assim como nos espectrômetros com fonte de linha, o espectrômetro de absorção atômica de alta resolução e com fonte continua (HR-CS AAS) é formado por uma fonte de radiação que incide sobre a nuvem de átomos livres da amostra formadas pelo atomizador, que irá absorver energia. A energia transmitida é direcionada até o monocromador que direcionará a linha de interesse até a fenda de saída e detector [21].

Os HR-CS AAS diferem na complexidade da fonte de radiação, enquanto em um espectrômetro convencional são utilizadas lâmpadas específicas para cada elemento, nos HR-CS AAS uma lâmpada de arco curto de xenônio com alta pressão, fornece uma emissão contínua de 190 a 850 nm, podendo ser utilizada para todos os elementos que possuem linhas de absorção nesta região espectral. O instrumento também conta com um sistema de duplo monocromador formado por um prisma pré-dispersor e uma rede echelle, que confere alta resolução (menor que 2 pm) ao instrumento,

permitindo a separação da linha de interesse dos demais comprimentos de onda, emitidos pela fonte contínua, diferente do sistema de monocromador simples e de baixa resolução dos instrumentos convencionais de AAS. O equipamento é também dotado de um detector CCD, capaz de monitorar não apenas a absorvância em função do tempo, mas também em função do comprimento de onda, fornecendo uma visão tridimensional da vizinhança espectral [22]. A figura 3 esquematiza o sistema descrito.

**Figura 3.** Representação esquemática do espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua: (1) lâmpada de arco curto de xenônio – 190 a 850 nm, (2) jogo de espelhos elipsoidais, (3) atomizador (chama ou forno de grafite), (4) fenda do monocromador, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma, (7) fenda intermediária, (8) rede echelle e (9) detector CCD.



Fonte: Adaptado de BORGES *et al.* (2005, p. 59).

Diferente dos instrumentos convencionais, onde a correção de fundo é feita através de lâmpadas de deutério ou de correção por efeito Zeeman, nos instrumentos de HR-CS AAS correções de interferências espectrais podem ser realizadas por pelo menos três maneiras. Em função dos pixels utilizados para o monitoramento e correção de eventos contínuos, através do espectro tridimensional capaz de fazer a separação temporal entre o sinal analítico e interferentes, e a partir do sistema computacional, utilizando o algoritmo de mínimos quadrados, corrigindo eventos não contínuos, como estruturas finas de moléculas, que antes não poderiam ser corrigidas com facilidade, garantindo uma maior exatidão dos resultados [22].

## **2.5 Espectrometria de Absorção Atômica em forno de grafite**

A absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) difere da espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) em função do atomizador, que devido ao maior tempo de exposição no caminho óptico, aumenta significativamente a sensibilidade da técnica. Em GF AAS é possível utilizar a área do sinal transiente ao invés da altura do sinal e desta forma, são eliminados efeitos de cinética na etapa de atomização. No forno de grafite também há a possibilidade da pré-concentração, de amostras líquidas no tubo e inserção direta de sólidos [19].

A amostra é inserida no forno de grafite que é aquecido gradualmente a partir de um programa de temperatura que diminui interferências da matriz e melhora a atomização [23].

Este programa ocorre em ao menos quatro etapas e permite, além de controlar a temperatura, o controle do tempo que o forno permanecerá na temperatura desejada e a taxa de aquecimento. As etapas do programa são: a secagem para a eliminação do solvente; pirólise para eliminar a matriz composta por componentes orgânicos e inorgânicos sem que ocorra eliminação do analito; atomização, produzindo a nuvem atômica e; por fim a limpeza para a remoção de resíduos, evitando que venham a interferir nas medidas posteriores, denominados efeito de memória [19].

## **2.6 Modificadores Químicos**

O uso de modificadores químicos tem como principal objetivo a redução de interferências e aumentar a vida útil do tubo de grafite [20]. Dentre os diferentes modificadores e suas funções, estes podem aumentar a estabilidade térmica do analito, permitindo a aplicação de temperaturas mais altas de pirólise sem a perda do mesmo, em casos de elementos voláteis; isolar a superfície do grafite, evitando a formação de carbetos refratários do analito, que podem causar efeitos de memória e exigir altas temperaturas de atomização e limpeza, reduzindo a vida útil do tubo de grafite e ainda melhorar os resultados obtidos na etapa de pirólise aumentando a volatilidade da matriz [21].

Os modificadores são comumente empregados de duas formas: permanente, com a deposição do metal na superfície interna do tubo de grafite por meio de um tratamento térmico ou eletrolítico, ou adicionados diretamente com a amostra, na forma de uma solução. Dentre os modificadores permanentes mais utilizados, estão os elementos pertencentes ao grupo da platina (Pt, Ir, Ru, Rh) e os elementos que formam carbetos (Zr, W, Nb, Ta) além da combinação entre eles <sup>[21]</sup>. Já entre os modificadores químicos em solução, a mistura de Pd e  $Mg(NO_3)_2$ , é conhecida como “modificador universal” devido a eficiência na determinação de diversos elementos <sup>[23]</sup>.

### **3 OBJETIVOS**

Desenvolvimento de método analítico utilizando extração em ponteiras descartáveis com cortiça como fase extratora para determinação de Cd por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite em amostras de águas e efluentes.

#### **3.1 Objetivos específicos**

- Otimizações dos parâmetros da amostra: tempo; massa da fase extratora; número de ciclos de extração e eluição; concentração do ácido nítrico para eluição; e pH da amostra;
- Otimização do programa de temperatura utilizando modificadores químicos permanentes com recobrimento de Ir, Pt ou sem modificador;
- Comparação entre diferentes formas de calibração;
- Verificação dos parâmetros de mérito;
- Aplicação do método desenvolvido para amostras certificadas e amostras de água do mar e efluentes coletadas em diferentes localidades;

## **4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

### **4.1 Instrumentação**

O método foi desenvolvido através da utilização das ponteiras descartáveis (DPX Technologies, Estados Unidos) com modificação da fase extratora, sendo utilizado pó de cortiça (partículas <200 µm) com filtro de fibra de vidro e uma micropipeta de volume variável de 100-1000 µL. As medições foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução em fonte contínua (modelo contrAA 600 – Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), equipado com lâmpada de arco curto de xenônio de 300W de potência, operando em modo hot-spot, emitindo um espectro contínuo entre 190 e 900 nm, monocromador duplo de alta resolução e um detector de arranjos de dispositivos de carga acoplada (CCD). Foi selecionada a linha principal do cádmio em 228,802 nm medindo a absorvância integrada em 5 segundos.

### **4.2 Reagentes e padrões**

Todas as análises foram realizadas a partir de reagentes com no mínimo grau analítico de pureza. Para o preparo das soluções dos padrões e diluições, água ultra-pura com resistividade maior que 18MΩ obtida utilizando um deionizador modelo Mega ROUP (Equisul, Pelotas, Brasil).

Foi utilizado padrão de cádmio a 1 g L<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich, Estados Unidos), ácido nítrico 67% bidestilado abaixo do ponto de ebulição (Sigma-Aldrich) para soluções em diferentes concentrações. As soluções tampões foram preparadas pela mistura de ácido cítrico (Merck, Estados Unidos) e fosfato de sódio dibásico (Sigma-Aldrich, Estados Unidos).

### **4.3 Soluções padrão e amostras**

Soluções aquosas de padrão de cádmio a 5 µg L<sup>-1</sup> foram utilizadas nos estudos multivariados da extração e concentração dos mesmos. A otimização do pH ideal para a extração de Cd, foi determinada através da variação em um intervalo entre 3 e 8 com o uso das soluções tampões. Ácido nítrico nas

concentrações de 2 a 8% foram utilizadas para otimização da melhor concentração para eluição.

O método foi aplicado em amostras de água coletadas em córregos não-canalizados nos bairros Trindade e Córrego Grande, de água proveniente do mangue do bairro Itacorubi, e da praia dos Ingleses em Florianópolis além da praia Central de Balneário Camboriú e material certificado (CRM) NIST 1643e – “*trace elements in water*” e ERM-CA-713 – “*trace elements in waste water*”.

#### **4.4 Preparo das ponteiros descartáveis**

As ponteiros de DPX foram preparadas utilizando como fase extratora cortiça proveniente de rolhas de vinho. O preparo do bioissorvente foi realizado conforme descrito por Dias *et al.* [14] onde as rolhas de cortiça foram imersas em água ultrapura e submetidas a um banho ultrassônico durante duas horas. Em seguida as rolhas foram levadas à mufla por um período de doze horas na temperatura de 110 °C, para então serem lixadas e peneiradas, resultando em um pó com granulometria menor que 200 µm.

A fase extratora foi pesada diretamente na ponteira e selada com filtro de vidro para evitar a perda do bioissorvente. As ponteiros preparadas passaram por um sistema de limpeza contendo 7 ciclos utilizando 700 µL de HNO<sub>3</sub> a 2% em cada ciclo, seguido por 3 ciclos utilizando 700 µL de água ultrapura. As ponteiros foram acondicionadas em frasco de polipropileno com água ultrapura para evitar a compactação do material sorvente.

#### **4.5 Preparo da amostra**

O preparo da amostra foi composto de quatro etapas com o tempo fixo de 5 segundos para cada ciclo. A Tabela 1 descreve as etapas, os componentes e a quantidade de ciclos.

**Tabela 1.** Descrição do processo de preparo da amostra.

Etapa	Componente	Volume / $\mu\text{L}$	Quantidade de ciclos
Limpeza	HNO <sub>3</sub> 2%	700	3
Limpeza	Água ultrapura	700	3
Extração	Amostra	700	3
Eluição	HNO <sub>3</sub> 6%	300	8

#### 4.6 Otimizações do preparo da amostra

Após o preparo e condicionamento das ponteiras DPX, foram fixadas as condições de limpeza que precedem cada extração em 3 ciclos, utilizando 700  $\mu\text{L}$  de HNO<sub>3</sub> a 2% (v/v) e 3 ciclos utilizando 700  $\mu\text{L}$  de água ultrapura. Também foram utilizados 700  $\mu\text{L}$  de uma solução padrão de Cd 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  como amostra em todas as otimizações. Todas as leituras foram realizadas com 20  $\mu\text{L}$  de eluato em tubo recoberto com 400  $\mu\text{g}$  de irídio utilizando temperaturas de 900 °C de pirólise e 1700 °C de atomização.

Para verificar a influência do tempo dos ciclos, sendo este considerado cada vez que o processo de aspiração da amostra ou solvente e o posterior descarte é realizado, um estudo univariado foi feito, utilizando uma ponteira contendo 20 mg de cortiça, com cada etapa (lavagens, extração e eluição) contendo três ciclos, nos tempos de 5, 10 e 15 s.

Para avaliar a influência da massa de fase extratora, ciclos de extração e eluição um gráfico de paretos foi produzido a partir de um planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup>. Para essa otimização, além dos parâmetros já fixados, foram utilizados 300  $\mu\text{L}$  de solução de HNO<sub>3</sub> 2% como eluente. Os experimentos e os níveis de cada variável foram realizados conforme descrito na Tabela 2.

**Tabela 2.** Matriz de experimentos do planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup>.

Experimento	Massa de cortiça/ mg	Ciclos de extração	Ciclos de eluição
01	10	3	3
02	20	3	3
03	10	10	3
04	20	10	3
05	10	3	10
06	20	3	10
07	10	10	10
08	20	10	10
09	15	6	6
10	15	6	6
11	15	6	6

Para a otimização da massa de fase extratora e números de ciclos de eluição, foi desenvolvida uma matriz Doehlert. A Tabela 3, apresenta os experimentos realizados.

**Tabela 3.** Matriz de experimentos de Doehlert para otimização multivariada da massa de fase extratora (cortiça) e número de ciclos na etapa de eluição.

Experimento	Massa de cortiça / MG	Número de ciclos de eluição
01	20	6
02	30	8
03	30	12
04	20	14
05	10	12
06	10	8
07	20	10
08	20	10
09	20	10

A concentração de ácido nítrico e ciclos de eluição foi otimizada de forma multivariada, conforme a matriz de Doehlert na Tabela 4.

**Tabela 4.** Matriz de experimentos de Doehlert para otimização multivariada da concentração de HNO<sub>3</sub> na solução eluente e número de ciclos na etapa de eluição.

Experimento	HNO <sub>3</sub> / % (v/v)	Número de ciclos de eluição
01	4	6
02	5	9
03	7	9
04	8	6
05	7	3
06	5	3
07	6	6
08	6	6
09	6	6

A otimização do pH da amostra na etapa de extração foi realizada de forma univariada com soluções de 5 µg L<sup>-1</sup> de Cd preparadas em soluções tampão de fosfato de sódio/ácido cítrico nos pH's 4, 5, 6, 7 e 8. O processo de extração e concentração do analito foi feito utilizando uma ponteira descartável com 20 mg de fase extratora, e o processo contou com 3 ciclos nas etapas de limpeza e de extração e 8 ciclos na etapa de eluição utilizando uma solução de HNO<sub>3</sub> 6%.

#### 4.7 Recobrimento do tubo de grafite

Foram utilizadas soluções padrão 1 g L<sup>-1</sup> de Ir ou Pt como modificador químico permanente, em 10 ciclos com injeção de 40 µL. O programa de temperatura utilizado é apresentado na Tabela 5.

**Tabela 5.** Programa de temperatura para o recobrimento de Ir ou Pt como modificador químico permanente, o fluxo de gás foi mantido em modo máximo.

Etapa	Temperatura / s	Rampa / °C s <sup>-1</sup>	Permanência / s
1	90	5	40
2	110	1	40
3	130	1	40
4	1200	300	25
5	2100	500	10
6	2100	0	5

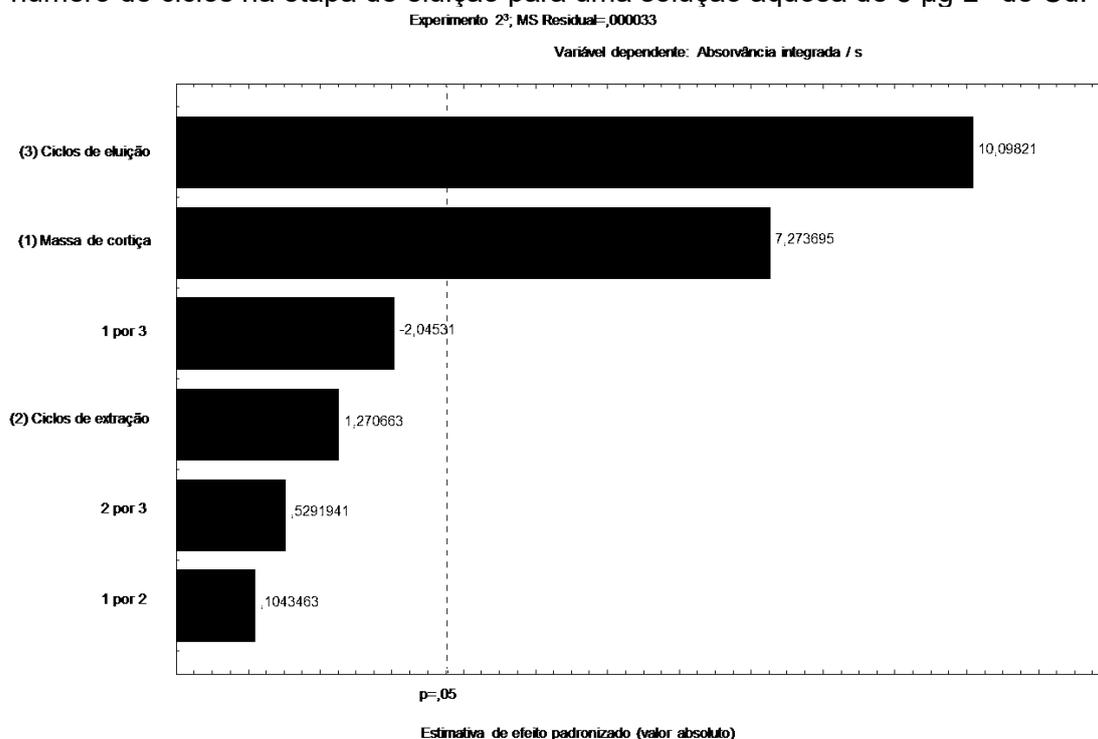
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Parâmetros do preparo da amostra

Inicialmente, realizou-se a otimização do tempo de cada ciclo. De acordo com os resultados, a partir de um teste-t com limite de confiança de 95%, os ciclos de 5 segundos não apresentaram diferença significativa em relação aos ciclos de 15 ou 30 segundos. Portanto, com o objetivo de aumentar a frequência analítica foi fixado o tempo de 5 segundos para cada ciclo.

Alguns dos parâmetros que podem alterar a forma como o analito é extraído da amostra e posteriormente concentrados no eluato foram selecionados para serem avaliados de forma multivariada. A massa de fase extratora (pó de cortiça), o número de ciclos utilizados na etapa de extração e eluição, além da interação entre estes parâmetros foram avaliados por meio de um gráfico de paretos. A partir dos resultados dos experimentos do planejamento completo  $2^3$  foi gerado o gráfico conforme Figura 4.

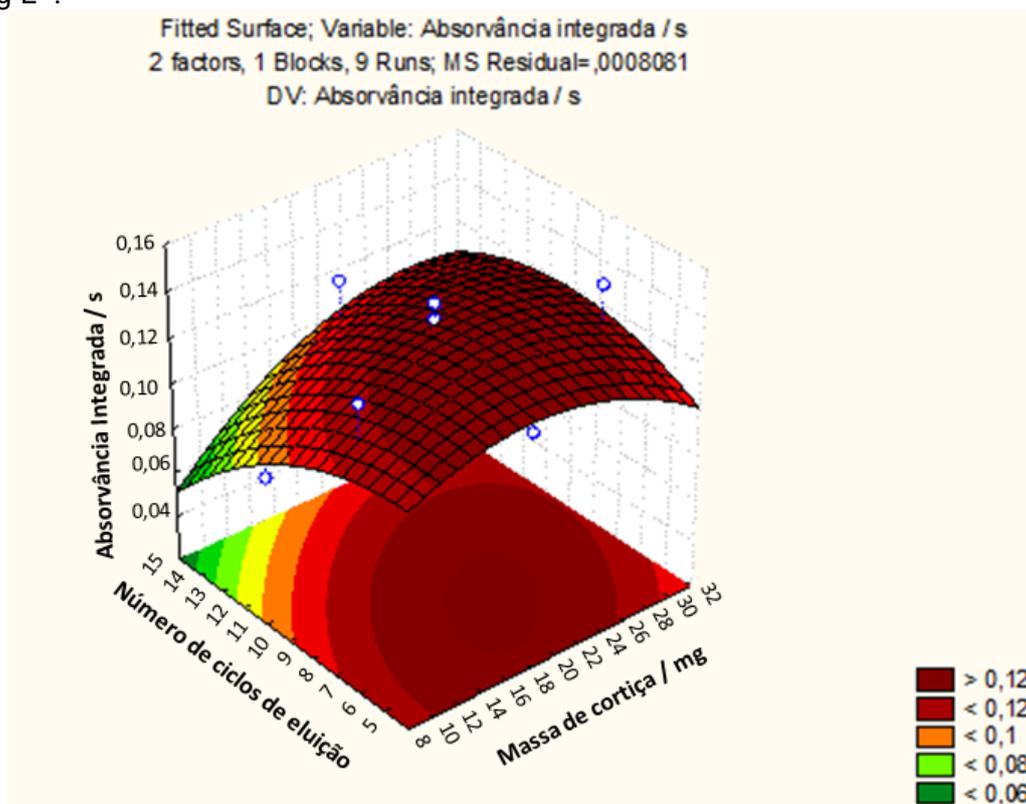
**Figura 4.** Gráfico de Pareto gerado a partir de um planejamento fatorial completo  $2^3$  relacionando massa de fase extratora (cortiça), número de ciclos na etapa de extração e número de ciclos na etapa de eluição para uma solução aquosa de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cd.



De acordo com os resultados apresentados, é possível observar que apenas duas das variáveis estudadas se mostraram significativas para um nível de 95% de confiança: o ciclo de extração e a massa de cortiça utilizada, mostrando uma tendência de melhores resultados quanto maior a quantidade de cortiça e o número de ciclos de eluição. As variáveis que foram significativas não são dependentes, como observado também na Figura 1.

Baseadas nas informações obtidas no gráfico de Pareto, foi desenvolvida uma matriz experimental Doehlert, por fornecer uma faixa ampla de condições baseadas nos experimentos, para a otimização da massa de fase extratora e números de ciclos de eluição. A partir dos experimentos foi gerada uma superfície de resposta exibida na Figura 5.

**Figura 5.** Superfície de resposta gerada a partir de uma matriz de Doehlert relacionando a massa de fase extratora (cortiça) e o número de ciclos na etapa de eluição com a absorvância produzida por uma extração de Cd de uma solução padrão  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ .



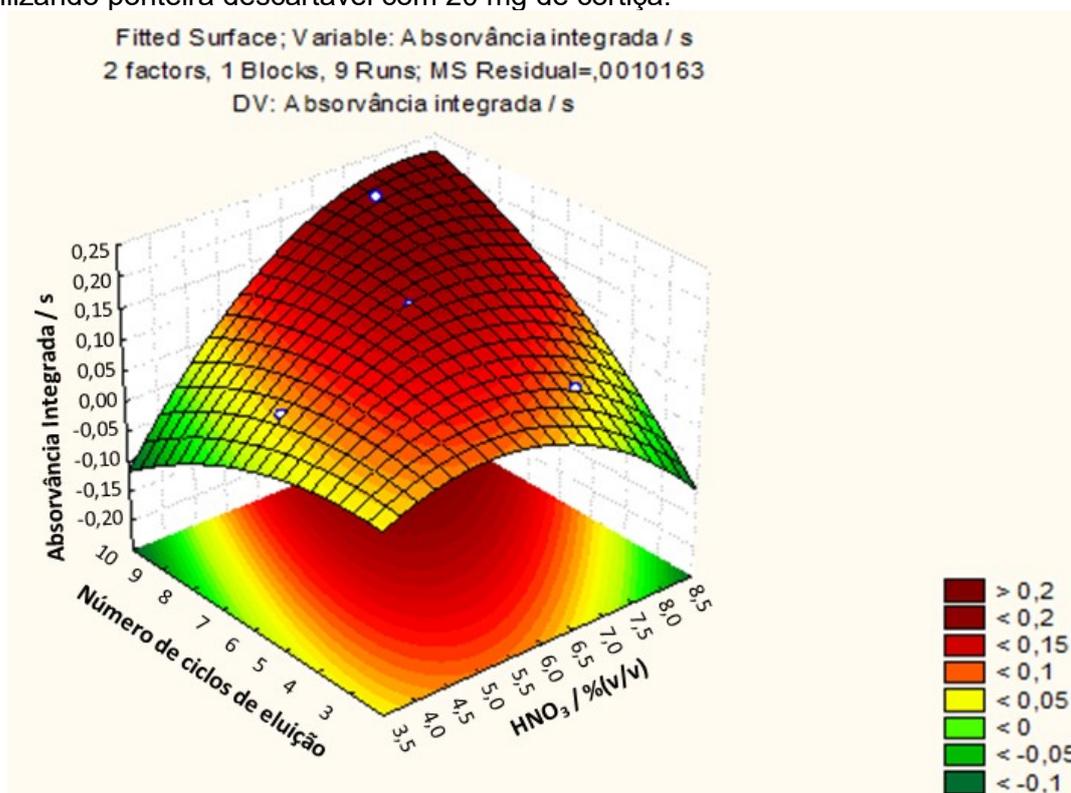
Segundo a superfície gerada, é possível observar que melhores resultados foram obtidos quando massas de cortiça como fase extratora na faixa de 18 mg a 20 mg foram utilizadas, sendo admitida como ótima a massa de 20 mg de sorvente. Acima dessa quantidade verificou-se uma diminuição do

sinal, podendo ser atribuída à redução da eficiência de homogeneização da fase extratora, reduzindo a superfície de contato entre os sítios ativos da cortiça e o analito.

A eluição apresentou melhores resultados utilizando seis a nove ciclos, onde ainda é possível se obter uma frequência analítica adequada a laboratórios de rotina, fator importante para a utilização do método.

Para a determinação da faixa de ciclos de eluição, foi considerada a possibilidade da concentração de ácido nítrico no eluato utilizado ser um fator significativo em relação à quantidade de cádmio extraído, e por esta razão, achou-se necessário um segundo estudo da influência do número de ciclos. A partir dos resultados obtidos através dos experimentos, realizados por uma matriz Doehlert, foi gerada uma superfície de resposta, exibida na Figura 6.

**Figura 6.** Superfície de resposta gerada a partir de uma matriz de Doehlert relacionando a concentração de  $\text{HNO}_3$  e o número de ciclos na etapa de eluição com a absorvância produzida por uma extração de Cd de uma solução padrão  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  utilizando ponteira descartável com 20 mg de cortiça.



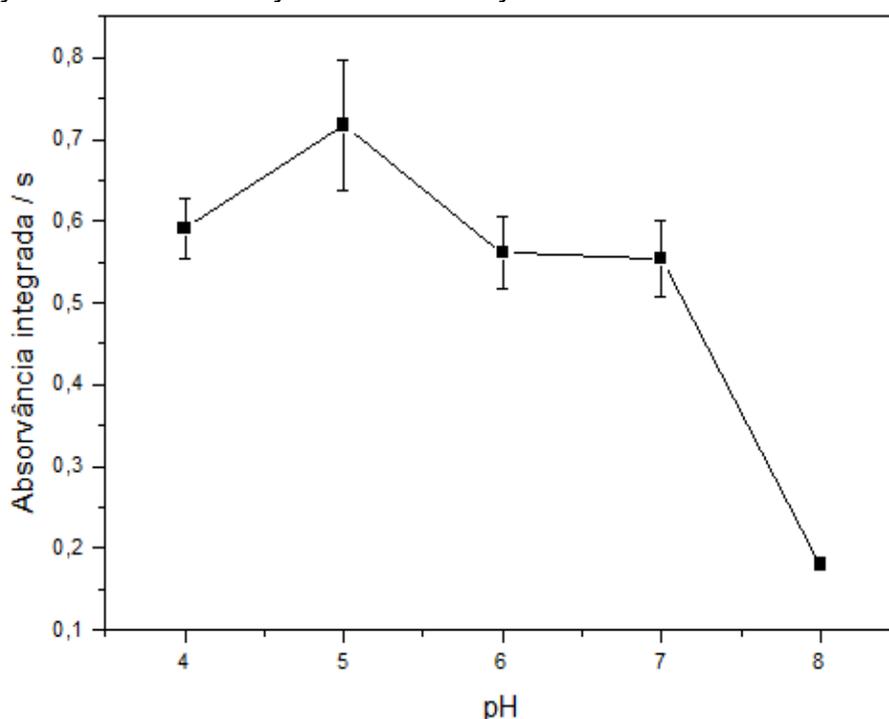
Através da superfície gerada, um máximo, ponto de sela, é obtido em altas concentrações de ácido (8%), porém essa concentração pode afetar a

vida útil do tubo. Por isso foi determinada a concentração de 6% de ácido nítrico para o eluato, por manter resultados satisfatórios.

Buscando manter a frequência analítica, foram fixados oito ciclos de extração, que segundo a superfície gerada mantém resultados satisfatórios.

A otimização do pH da amostra foi realizada de forma univariada, visto que o número de ciclos de extração do analito não se mostrou significativo. Os resultados desta otimização estão exibidos na Figura 7.

**Figura 7.** Otimização do pH da amostra produzida por uma extração de Cd de uma solução padrão  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  utilizando ponteira descartável com 20 mg de cortiça, 3 ciclos de extração e 8 ciclos de eluição em uma solução 6% de  $\text{HNO}_3$ .

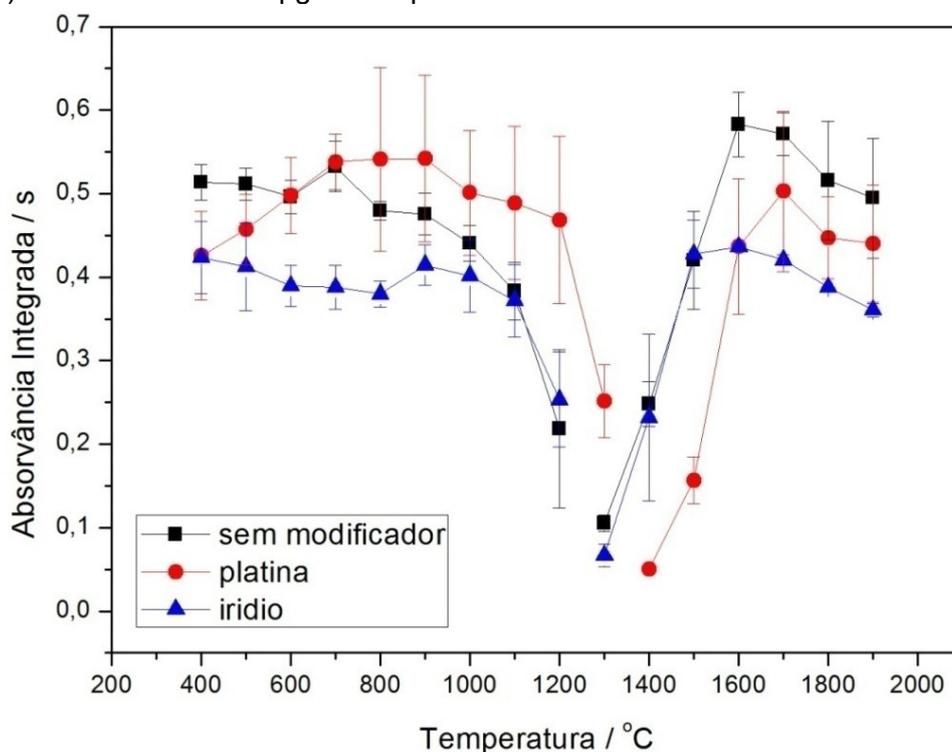


De acordo com a otimização, pH próximos a 5 conferiram melhores resultados. Uma vez que o ponto isoelétrico da cortiça ocorre em pH próximo a 4, a partir deste pH a cortiça se torna negativamente carregada, tornando a interação do íon cádmio eletrostaticamente favorável [28]. A partir do pH 7 há um decréscimo da eficiência de extração do cádmio. Essa diminuição do sinal, provavelmente se deve a formação do complexo  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Uma vez que o hidróxido formado é neutro, a interação com os sítios doadores de elétrons da cortiça diminui.

## 5.2 Otimização do programa de temperatura

O programa de temperatura foi otimizado utilizando extrações de soluções padrão de cádmio a  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  sendo que as temperaturas de pirólise e atomização foram avaliadas em três condições: sem modificador, com irídio ou platina como modificadores permanentes. O preparo da amostra foi realizado utilizando soluções e ponteiros de DPX, cujos resultados estão dispostos na Figura 8.

**Figura 8.** Curvas de pirólise e atomização utilizando 20  $\mu\text{L}$  de uma extração utilizando DPX para uma solução aquosa de Cd a  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ . Para tubo (■) sem modificador, Tpir: 700 °C e Tat: 1600 °C. (●) recoberto com 400  $\mu\text{g}$  de platina, Tpir: 900 °C e Tat: 1700 °C. (▲) recoberto com 400  $\mu\text{g}$  irídio Tpir: 900 °C e Tat: 1600 °C.



Observando os resultados obtidos com as curvas de pirólise e atomização, percebe-se uma maior estabilidade térmica, produzindo sinais transientes simétricos, quando platina foi empregada como modificador permanente. As melhores temperaturas para este modificador foram de 900 °C na etapa de pirólise e 1700 °C na etapa de atomização. Os resultados obtidos foram próximos com os publicados por Schneider *et al.* [6] para a determinação de cádmio em amostras de óleo de peixe. Neste trabalho os autores relataram que o cádmio manteve sua estabilidade térmica até (1100 °C) e obtiveram

maior sensibilidade quando as temperaturas de 800 °C e 1600 °C foram utilizadas nas etapas de pirólise e atomização, respectivamente. Para o estudo em tubo sem modificador permanente, é possível observar que não há perdas significativas de sensibilidade até 800 °C na etapa de pirólise, sendo que a melhor condição foi atingida utilizando 700 °C de pirólise e 1600 °C de atomização, concordando com os resultados obtidos por Schneider *et. al.* [29] para amostras digeridas de macroalgas.

Porém, quando utilizado tubo de grafite sem modificador permanente, foram obtidos picos deformados que não retornavam a linha base, o que poderia ocasionar perda de precisão. Por esta razão, foi selecionado platina como modificador permanente e o programa de temperatura otimizado está descrito na Tabela 6.

**Tabela 6.** Programa de temperatura para a determinação de cádmio utilizando tubo de grafite recoberto com Pt.

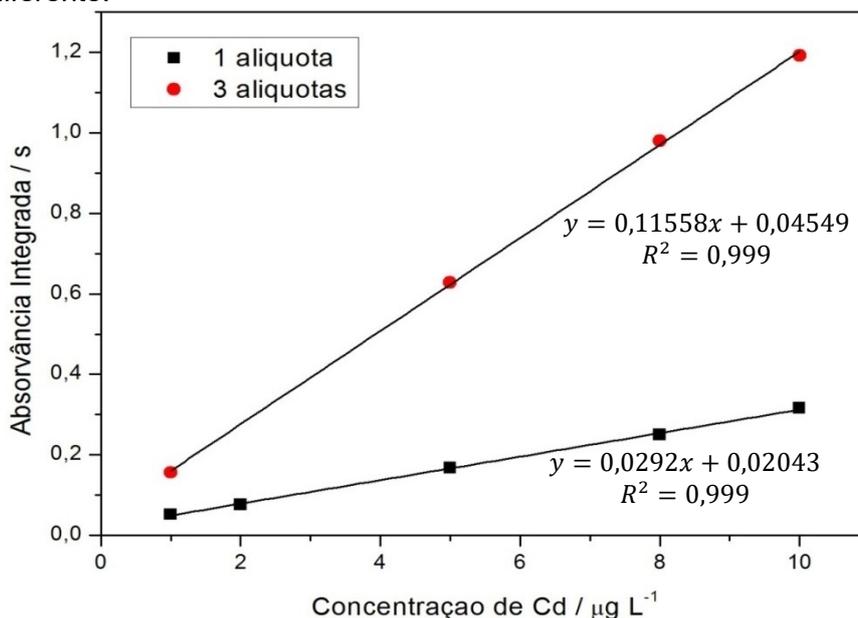
Etapa	T / °C	Rampa / °C s <sup>-1</sup>	Tempo / s	Fluxo de gás
Secagem	90	50	15	Máx
Secagem	150	50	20	Máx
Pirólise	900	100	15	Máx
Atomização	1700	3000	5	Zero
Limpeza	2100	1000	4	Máx

### 5.3 Estudo do fator de pré-concentração.

Uma das vantagens do uso de ponteiros descartáveis no preparo de amostra é a possibilidade de pré-concentração do analito. Uma vez que o mesmo fica retido na fase extratora, é possível repetir várias vezes o processo de extração em diferentes alíquotas da amostra a fim de se obter um eluato com maior concentração do composto de interesse.

Para este estudo, foram realizadas duas curvas de calibração: uma onde três ciclos de extração foram realizados utilizando a mesma alíquota de padrão aquoso, e outra onde cada ciclo de extração foi realizado em uma alíquota diferente. As curvas de calibração foram construídas conforme a Figura 9. A curva obtida quando os ciclos de extração são realizados em alíquotas distintas apresenta um coeficiente angular cerca de quatro vezes maior do que quando a curva é construída fazendo três extrações de uma mesma alíquota.

**Figura 9.** Curva de calibração externa por padrão aquoso com três ciclos na etapa de extração, sendo (■) realizadas em uma mesma alíquota e (●) cada ciclo em uma alíquota diferente.



Segundo as curvas construídas, é possível se obter facilmente um fator de pré-concentração quatro vezes maior com o mesmo método, apenas utilizando diferentes alíquotas da amostra. Embora seja possível alcançar limites de quantificação menores utilizando este artifício, a quantificação de amostras foi exata apenas para amostras mais simples. Quando a matriz apresenta uma maior quantidade de compostos dissolvidos, que podem vir a competir pelos sítios ativos da cortiça, há necessidade da diluição da amostra. Para a amostra certificada ERM-CA-713, diluindo-se três vezes, foi possível pré-concentrar obtendo-se a concentração de  $5,01 \pm 0,24$ .

Uma vez que não estavam disponíveis amostras certificadas de água do mar, foi feito o estudo de adição e recuperação utilizando valores próximos ao limite de detecção, no meio e também próximo ao final da faixa de trabalho. Para uma amostra de água do mar diluída cinco vezes, o valor de recuperação em torno de 90%. Não foi possível alcançar valores de recuperação aceitáveis utilizando um menor fator de diluição para esse tipo de amostra.

#### 5.4 Parâmetros de mérito

Com as otimizações dos parâmetros de extração e do programa de temperatura, foi realizada a calibração por meio de uma curva externa

utilizando três ciclos de extrações em uma mesma alíquota de padrão aquoso de Cd. A partir desta curva foram obtidos os parâmetros de mérito, a equação da reta, coeficiente de correlação e os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) calculados através da razão entre a multiplicação do desvio padrão de dez leituras do branco por 3 e por 10 e a inclinação da curva de calibração, respectivamente. Os valores obtidos para os parâmetros de mérito estão dispostos na Tabela 7.

**Tabela 7.** Parâmetros de mérito para a determinação de Cd utilizando DPX para padrão aquoso por HR-CS GF AAS.

Parâmetros de mérito	Cd
Equação da reta	$y = 0,11558x + 0,04549$
Faixa de trabalho	$1 \mu\text{g L}^{-1} - 10 \mu\text{g L}^{-1}$
Coeficiente de correlação	0,999
LOD / $\mu\text{g L}^{-1}$	0,1
LOQ / $\mu\text{g L}^{-1}$	0,3

### 5.5 Verificação da exatidão e determinação de Cd em amostras aquosas.

Para a verificação da exatidão, utilizaram-se duas amostras certificadas, NIST 1643 e – “trace elements in water” – e ERM-CA-713 – “trace elements in waste water”. Além das amostras certificadas, o método foi aplicado em amostras provenientes do manguezal do Itacorubi, do córregos dos bairros Trindade e Córrego Grande, além de amostras de água do mar provenientes da praia dos Ingleses e de Balneário Camboriú. Os valores das concentrações de cádmio encontrados para estas amostras são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Verificação da exatidão do método para a determinação de Cd por DPX.

Amostra	Valor encontrado / $\mu\text{g L}^{-1}$	Valor certificado / $\mu\text{g L}^{-1}$
NIST 1643e	$6,86 \pm 0,34$	$6,408 \pm 0,071$
ERM-CA-713	$5,01 \pm 0,24$	$5,09 \pm 0,20$
Córrego da Trindade	$3,37 \pm 0,17$	-
Córrego do Córrego Grande*	<LOQ*	-
Manguezal do Itacorubi*	<LOQ*	-
Praia dos Ingleses	<LOQ**	-
Praia Central	<LOQ**	-

\*LOQ:  $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$  \*\*LOQ:  $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$

Segundo a legislação CONAMA nº 357/2005 [7], para águas doces de Classe 1 (permitido para recreação de contato primário, esportes aquáticos e

pesca) os valores permitidos são de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo assim, o córrego na proximidade da Universidade Federal de Santa Catarina, no bairro trindade, mostra-se impróprio para estas atividades. Já o córrego do bairro Córrego Grande e o Manguezal do Itacorubi apresentaram valores dentro do permitido.

Já para águas salgadas de Classe 1, os valores máximos permitidos são de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ . Os valores encontrados para as amostras de água do mar tanto da praia dos Ingleses como a praia Central de Balneário Camboriú apresentaram valores abaixo do limite de quantificação. Para amostras de água do mar, o limite de quantificação é 5 vezes maior que para as demais amostras, uma vez que a mesma precisa ser diluída 5 vezes para evitar interferências. Contudo, o limite de quantificação obtido que se encontra abaixo dos valores estabelecidos pela CONAMA para práticas de contato primário e pesca, podendo-se afirmar a qualidade das amostras água salgada.

## 5.6 Perspectivas

Uma vez que foi observado interferências quando o método é aplicado em amostras de água do mar, se faz necessária uma continuação dos estudos a fim de se obter formas mais eficientes de se reduzir as interferências, e desta forma alcançar menores limites de quantificação para este tipo de amostra. Uma das formas de aumentar a sensibilidade do método seria através do uso de complexantes para cádmio, o que aumentaria a afinidade com a fase apolar da cortiça (suberina) e também aumentaria a área de adsorção.

Além deste estudo, será feita a comparação dos resultados obtidos para a água do mar e outras amostras de água por um método alternativo de preparo de amostra, como por exemplo, por digestão assistida em microondas. E também será concluído o estudo da robustez do método, já inicializado e apresentando bons resultados de precisão intermediária <sup>[30]</sup> (variação menor que 10%).

## 6 CONCLUSÃO

O método desenvolvido para a determinação de cádmio em amostras de água por espectrometria de absorção atômica de alta resolução em forno de grafite utilizando ponteiras descartáveis para o preparo de amostra. Obtendo ótimos resultados e robustez, podendo ser realizado de forma rápida em laboratórios de rotina, principalmente pelo baixo volume de solventes utilizados e alta frequência analítica.

O método desenvolvido pode ser aplicado para o controle de qualidade de águas salgadas e doces estabelecido pela legislação brasileira CONAMA 357/2005. A utilização de DPX permite a pré-concentração do analito, oferecendo baixos valores de LOD e LOQ, conferindo uma maior sensibilidade ao método. Para amostras com alto teor de sais e orgânicos dissolvidos, é necessária a diluição das mesmas para evitar interferências.

Além das amostras certificadas, uma amostra coletada no córrego da Trindade em Florianópolis apresentou cádmio em concentração acima do limite permitido segundo a legislação. Embora não seja utilizada para consumo humano, espécies da fauna local podem ser afetadas pela intoxicação por cádmio, além de ser um potencial vetor de contaminação para outros corpos d'água.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for cadmium, Atlanta, setembro de 2012. Disponível em: . Acesso em: 23 de Julho de 2014.

[2] BAIRD, C.; CANN, M. Environmental Chemistry. 5ªed. New York: W. H. Freeman and Company. 851 p.

[3] FOWLER, B.A.; NORDBERG, G.F.; NORDBERG, M. Friberg, L.; Handbook on the Toxicology of Metals; Academic Press, 2011.

[4] MARTINELLI, Armando Cozer et al. Avaliação da lixiviação do cádmio e níquel provenientes da degradação de baterias níquel-cádmio em uma coluna de solo. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 465-472, 2014.

[5] HUANG, Zhi-Yong et al. Bioaccumulation of metals and induction of metallo-thioneins in selected tissues of common carp (*Cyprinus carpio* L.) co-exposed to cadmium, mercury and lead. **Applied organometallic chemistry**, v. 21, n. 2, p. 101-107, 2007.

[6] SCHNEIDER, Mauana et al. Investigation of chemical modifiers for the determination of cadmium and chromium in fish oil and lipid matrices using HR-CS GF AAS and a simple 'dilute-and-shoot' approach. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 175-181, 2017.

[7] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução Nº 357 de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 15 de novembro de 2017.

[8] BRASIL. Portaria Nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Disponível em: <<http://portalarquivos.saude.gov.br/images/pdf/2015/maio/25/Portaria-MS-no-2.914-12-12-2011.pdf>>. Acesso em 15 de novembro de 2017.

[9] BORDIN, Dayanne Cristiane Mozaner et al. Disposable pipette tips extraction: Fundamentals, applications and state of the art. **Journal of separation science**, v. 39, n. 6, p. 1168-1172, 2016.

[10] PINTO, Mônia Aparecida Lemos. Extração em ponteiros descartáveis: fundamentos teóricos e aplicações.

[11] GUAN, Hongxia; STEWART, Katelyn. Determination of Explosives in Water Using Disposable Pipette Extraction and High Performance Liquid Chromatography. **Analytical Letters**, v. 47, n. 8, p. 1434-1447, 2014.

[12] ELLISON, Sparkle T.; BREWER, William E.; MORGAN, Stephen L. Comprehensive analysis of drugs of abuse in urine using disposable pipette extraction. **Journal of analytical toxicology**, v. 33, n. 7, p. 356-365, 2009.

[13] JAISON, P. G. et al. Electrospray ionisation mass spectrometric studies for the determination of palladium after pre-concentration by disposable pipette extraction. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 26, n. 17, p. 1971-1979, 2012.

[14] DIAS, Adriana Neves et al. Cortiça: uma nova abordagem como fase extratora para microextração em fase sólida e microextração em barra adsortiva. 2015.

[15] GIL, Luis Manoel C. C. A Química da Cortiça: ponto da situação. 1993.

[16] BERNARDS, Mark A. Demystifying suberin. **Canadian Journal of Botany**, v. 80, n. 3, p. 227-240, 2002.

[17] LEBO, S. E.; GARGULAK, Jerry D.; MCNALLY, Timothy J. Lignin, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. **John Wiley & Sons, Inc.** doi, v. 10, n. 1002, p. 0471238961, 2001.

[18] OLIVELLA, M. À et al. Role of chemical components of cork on sorption of aqueous polycyclic aromatic hydrocarbons. **International Journal of Environmental Research**, v. 7, n. 1, p. 225-234, 2013.

[19] WELZ, Bernhard. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3. ed. Weinheim: Wiley-vch, 1999. 965 p.

[20] WILLIS, J. B. The birth of the atomic absorption spectrometer and its early applications in clinical chemistry. **Clinical chemistry**, v. 39, n. 1, p. 155-160, 1993.

[21] BORGES, Daniel L. Gallindo et al. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, v. 18, n. 18, p. 58-67, 2005.

[22] WELZ, Bernhard et al. **High-resolution continuum source AAS: The better way to do atomic absorption spectrometry**. John Wiley & Sons, 2006.

[23] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.

[24] VOLYNSKY, Anatoly B. Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 59, n. 12, p. 1799-1821, 2004.

[25] ORTNER, H. M. et al. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry—mechanisms of action (a tutorial review). **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 12, p. 1835-1853, 2002.

[26] FROES, Roberta Eliane Santos; WINDMÖLLER, C. C.; SILVA, JBB da. Emprego da modificação química permanente para a determinação de metais

em matrizes diversas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. **Revista Analytica**, v. 23, p. 32-43, 2006.

[27] SCHLEMMER, Gerhard; WELZ, Bernhard. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 41, n. 11, p. 1157-1165, 1986.

[28] BIANCHIN, Joyce Nunes et al. Caracterização e utilização de novos biossorventes para a determinação de metais em matrizes biológicas e ambientais. 2007.

[29] SCHNEIDER, Mauana et al. A novel extraction-based procedure for the determination of cadmium in marine macro-algae using HR-CS GF AAS. **Analytical Methods**, v. 9, n. 36, p. 5400-5406, 2017.

[30] RIBANI, Marcelo et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química nova**, 2004.