



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS - CFM
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Desenvolvimento de nova metodologia para extração de cádmio(II)
utilizando sistema de extração com membrana líquida renovável e
detecção por espectrometria de absorção atômica em chama**

ACADÊMICO: Jeferson Schneider Carletto

ORIENTADOR: Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha

Florianópolis, fevereiro 2009

"Toda a nossa ciência,
comparada com a realidade, é
primitiva e infantil e, no entanto, é a
coisa mais preciosa que temos."

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas aquelas pessoas que de algum modo me ajudaram em minha vida acadêmica, e minhas desculpas aqueles que por ventura minha memória não puder lembrar.

- ✓ À minha família por todo o amor e compreensão que recebi durante toda a minha vida.
- ✓ Ao professor Eduardo Carasek da Rocha pela amizade, paciência e orientação na realização deste trabalho.
- ✓ À doutoranda Gizelle Cristina Bedendo por todo o apoio durante toda a realização deste trabalho.
- ✓ À IC Raquel Medeiros Luciano pela dedicação e ajuda no desenvolvimento do trabalho.
- ✓ Aos demais colegas e amigos do laboratório 209, Dilma, Kalya, Marcel, Joyce, Renata, Edmar e Tânia.
- ✓ Aos meus amigos (Alexandre, Tiago, João, Ícaro, Juliana, Levi e Diego) e principalmente à minha namorada Vanessa, por estar sempre ao meu lado apoiando e colaborando com amor e paciência.
- ✓ Aos professores do Departamento de Química que colaboraram para minha formação acadêmica.
- ✓ À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.
- ✓ Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina pelo suporte na realização deste trabalho.
- ✓ A Deus, que está sempre presente em minha vida.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS	ii
ÍNDICE DE TABELAS	vij
LISTA DE ABREVIATURAS.....	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT	x
INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	11
2.1 Objetivo geral.....	11
2.2. Objetivos específicos	11
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	12
3.1. Instrumentação	12
3.2. Reagentes e soluções	12
3.3. Procedimento geral.....	13
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	14
4.1. Efeito da adição de eletrólito forte.....	14
4.2. Escolha do solvente extrator.....	15
4.3. Estudo do pH da fase doadora e da concentração de DDTP	18
4.4. Estudo do pH da fase receptora e da concentração de EDTA	22
4.5. Estudo do volume de solvente, tempo e temperatura de extração	26
4.5. Condições experimentais ótimas obtidas para o sistema HFRLM utilizando membrana de PDMS e polipropileno	33
4.6. Obtenção dos parâmetros analíticos de mérito	34
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	42
6. REFERÊNCIAS.....	43

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama ilustrativo de um espectrômetro de absorção atômica de feixe simples.....	2
Figura 2. Representação esquemática do sistema de extração por SLM em 2 e 3 fases utilizando configuração em haste.	4
Figura 3. Esquema ilustrativo do sistema de extração por SLM em 3 fases com configuração em “U”.....	5
Figura 4. (a) Foto do sistema de extração em 3 fases com configuração em “U” sendo utilizado e (b) Foto dos componentes do sistema utilizado.	6
Figura 5. Diagrama esquemático de um sistema BLM. (A, amostra; m, membrana; B, fase receptora).....	6
Figura 6. Estudo do tipo e concentração de eletrólito forte na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) $100 \mu\text{g L}^{-1}$, pH da amostra de 3,5, concentração de DDTP de 0,01% (m/v), pH da fase receptora de 10, concentração de EDTA de $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, solvente extrator tolueno, volume de solvente extrator de $300 \mu\text{L}$ e tempo de extração de 30 minutos.	15
Figura 7. Escolha do tipo de solvente na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) $100 \mu\text{g L}^{-1}$, pH da amostra de 3,5, concentração de DDTP de 0,01% (m/v), solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH da fase receptora de 10, concentração de EDTA de $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, volume de solvente extrator de $300 \mu\text{L}$ e tempo de extração de 30 minutos.....	17

Figura 8. Escolha do tipo de solvente na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de polipropileno e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) 100 µg L ⁻¹ , pH da amostra de 3,5, concentração de DDTP de 0,01% (m/v), solução saturada de (NH ₄) ₂ SO ₄ , pH da fase receptora de 10, concentração de EDTA de 5x10 ⁻² mol L ⁻¹ , volume de solvente extrator de 300 µL e tempo de extração de 30 minutos.	17
Figura 9. Estruturas do sal de amônio de DDTP e sua estrutura quelante.....	18
Figura 10. Estudo do efeito do pH da amostra e da concentração de DDTP na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) 100 µg L ⁻¹ , solução saturada de (NH ₄) ₂ SO ₄ , pH da fase receptora de 10, concentração de EDTA de 5x10 ⁻² mol L ⁻¹ , solvente extrator acetato de butila e hexano na proporção de 60/40% (v/v) respectivamente, volume de solvente extrator de 300 µL, tempo de extração de 30 minutos.....	21
Figura 11. Estudo do efeito do pH da amostra e da concentração de DDTP na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de polipropileno e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) 100 µg L ⁻¹ , solução saturada de (NH ₄) ₂ SO ₄ , pH da fase receptora de 10, concentração de EDTA de 5x10 ⁻² mol L ⁻¹ , solvente extrator tolueno, volume de solvente extrator de 300 µL, tempo de extração de 30 minutos.	21
Figura 12. Estudo do efeito do pH da fase receptora e da concentração de EDTA na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) 100 µg L ⁻¹ , solução saturada de (NH ₄) ₂ SO ₄ , pH da amostra de 3,25, concentração de DDTP de 0,05% (m/v), solvente extrator acetato de butila e hexano na proporção de 60/40% (v/v) respectivamente, volume de solvente extrator de 300 µL, tempo de extração de 30 minutos.....	24

Figura 13. Estudo do efeito do pH da fase receptora e da concentração de EDTA na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de polipropileno e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) $100 \mu\text{g L}^{-1}$, solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH da amostra de 3,5, concentração de DDTP de 0,06% (m/v), solvente extrator tolueno, volume de solvente extrator de $300 \mu\text{L}$, tempo de extração de 30 minutos.24

Figura 14. Estudo do efeito da temperatura e tempo de extração e do volume de solvente extrator na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) $100 \mu\text{g L}^{-1}$, pH da amostra de 3,25, concentração de DDTP de 0,05% (v/v), solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH da fase receptora de 8,75, concentração de EDTA de $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, solvente extrator acetato de butila e hexano na proporção de 60/40% (v/v) respectivamente. (a) temperatura de extração de 40°C ; (b) volume de solvente de $100 \mu\text{L}$; (c) tempo de extração de 60 min.29

Figura 15. Estudo do efeito da temperatura e tempo de extração e do volume de solvente extrator na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de polipropileno e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) $100 \mu\text{g L}^{-1}$, pH da amostra de 3,5, concentração de DDTP de 0,06% (v/v), solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH da fase receptora de 9,0, concentração de EDTA de $6,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, solvente extrator tolueno. (a) temperatura de extração de 36°C ; (b) volume de solvente de $200 \mu\text{L}$; (c) tempo de extração de 60 min. 30

Figura 16. Superfícies de resposta obtidas dividindo-se o sinal analítico pelo tempo de extração(h) para o estudo do efeito da temperatura e tempo de extração e do volume de solvente extrator na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) $100 \mu\text{g L}^{-1}$, pH da amostra de 3,25, concentração de DDTP de 0,05% (v/v), solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH da fase receptora de 8,75, concentração de EDTA de $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, solvente extrator acetato de butila e hexano na proporção de 60/40% (v/v) respectivamente. (a) volume de solvente de $100 \mu\text{L}$ e (b) temperatura de extração de 40°C32

Figura 17. Superfícies de resposta obtidas dividindo-se o sinal analítico pelo tempo de extração(h) para o estudo do efeito da temperatura e tempo de extração e do volume de solvente extrator na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de polipropileno e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, pH da amostra de 3,5, concentração de DDTP de 0,06% (v/v), solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH da fase receptora de 9,0, concentração de EDTA de $6,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, solvente extrator tolueno. (a) volume de solvente de 200 μL ; (b) temperatura de extração de 36°C32

Figura 18. Curva de calibração para determinação de Cd(II) com sistema HFRLM utilizando membranas de PDMS e polipropileno nas condições ótimas. (a) Curva em massa de Cd(II) utilizando membrana de PDMS; (b) Curva em massa de Cd(II) utilizando membrana de polipropileno.34

Figura 19. Curva de calibração com injeção discreta de massas crescentes de Cd(II) e detecção por FAAS.35

Figura 20. Curva de calibração com injeção discreta de massas crescentes de Cd(II) e detecção por FAAS. (a) faixa linear de 0 a 0,8 μg , (b) faixa linear de 0,8 a 2,0 μg35

Figura 21. Curva de calibração para determinação de Cd(II) com sistema HFRLM nas condições ótimas de extração. (a) Curva em massa de Cd(II) utilizando membrana de PDMS; (b) Curva em massa de Cd(II) utilizando membrana de polipropileno.36

Figura 22. Curva de calibração para determinação de Cd(II) com sistema HFRLM nas condições ótimas de extração. (a) Curva em concentração de Cd(II) utilizando membrana de PDMS; (b) Curva em concentração de Cd(II) utilizando membrana de polipropileno.38

ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela 1. Experimentos realizados para construção do diagrama ternário referente à otimização do tipo e quantidade de eletrólito forte adicionado na amostra para extração de Cd(II) utilizando sistema de extração HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS.....14
- Tabela 2. Experimentos realizados para construção do diagrama ternário referente à otimização do tipo de solvente extrator para extração de Cd(II) utilizando sistema de extração HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS. 16
- Tabela 3. Experimentos realizados para construção do diagrama ternário referente à otimização do tipo de solvente extrator para extração de Cd(II) utilizando sistema de extração HFRLM com membrana de polipropileno e detecção por FAAS.....16
- Tabela 4. Experimentos realizados para construção da superfície de resposta referente à otimização do pH da amostra e da concentração do complexante para extração de Cd(II) utilizando sistema de extração HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS.....19
- Tabela 5. Experimentos realizados para construção da superfície de resposta referente à otimização do pH da amostra e da concentração do complexante para extração de Cd(II) utilizando sistema de extração HFRLM com membrana de polipropileno e detecção por FAAS.....20
- Tabela 6. Experimentos realizados para construção da superfície de resposta referente à otimização do pH da fase receptora e da concentração de EDTA para extração de Cd(II) utilizando sistema de extração HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS.....23
- Tabela 7. Experimentos realizados para construção da superfície de resposta referente à otimização do pH da fase receptora e da concentração de EDTA para extração de Cd(II) utilizando sistema de extração HFRLM com membrana de polipropileno e detecção por FAAS.....23

Tabela 8. Experimentos realizados para construção das superfícies de resposta referente à otimização da temperatura e tempo de extração e do volume de solvente extrator para extração de Cd(II) utilizando sistema de extração HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS.	27
Tabela 9. Experimentos realizados para construção da superfície de resposta referente à otimização do pH da fase receptora e da concentração de EDTA para extração de Cd(II) utilizando sistema de extração HFRLM com membrana de polipropileno e detecção por FAAS.	28
Tabela 10. Resumo das variáveis, níveis estudados e condições ótimas encontradas no processo de otimização da metodologia proposta para determinação de Cd(II) por HFRLM e detecção por FAAS.	33
Tabela 11. Figuras analíticas de mérito para determinação de Cd(II) usando extração com HFRLM com membranas de PDMS e polipropileno sobre as respectivas condições otimizadas, com detecção por FAAS.	39
Tabela 12. Testes de recuperação na extração de Cd(II) por sistema de HFRLM com membranas de PDMS e polipropileno com detecção por FAAS nas condições otimizadas.	40
Tabela 13. Comparação entre resultados obtidos neste trabalho e outros trabalhos publicados na literatura para determinação de Cd(II).	41

LISTA DE ABREVIATURAS

BLM:	“Bulk liquid membrane”;
CPE:	Extração no ponto nuvem;
DDTP:	O, O-dietil ditiofosfato de amônio;
DLLME:	Micro extração líquido-líquido dispersivo;
EDTA:	Ácido etilenodiaminotetraacético;
ELM:	Membrana líquida de emulsão;
FAAS:	Espectrometria de absorção atômica com chama;
FI-CPE:	Extração no ponto nuvem com injeção em fluxo;
GFAAS:	Espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite;
HFRLM:	Extração com membrana líquida renovável;
ICP-AES:	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado;
ICP-MS:	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado;
LLE:	Extração líquido-líquido;
LLME:	Micro extração líquido-líquido;
LOD:	Limite de detecção;
LOQ:	Limite de quantificação;
LPME:	Micro extração em fase líquida;
PIM:	Membrana com polímero incluso;
PVDF:	Difluoreto de polivinilideno;
RSD:	Desvio padrão relativo;
RSM:	Metodologia de superfície de resposta;
SDME:	Micro extração com gota única;
SLM:	Extração suportada por membrana;
SPE:	Extração em fase sólida;
TCA:	Triacetato de celulose.

RESUMO

Um método de extração utilizando sistema de membrana líquida renovável (HFRLM) para determinação de Cádmio(II) em amostras aquosas usando um espectrômetro de absorção atômica em chama (FAAS) foi desenvolvido. O,O-dietil ditiofosfato de amônio (DDTP) foi usado para complexar o cádmio(II) em pH ácido na forma de um complexo neutro (ML_2). Um solvente extrai o complexo e o carrega através da membrana de poli(dimetilsiloxano) (PDMS), ou da membrana de polipropileno, até a fase receptora, a qual se encontra no interior da membrana, onde em um pH mais elevado o complexo Cd-DDTP é rompido e o cádmio(II) é liberado. EDTA foi usado para complexar o cádmio(II) ajudando a prender o analito na fase receptora. Otimização multivariada usando metodologia de superfície de resposta foi usada para otimização das variáveis estudadas: pH da amostra (fase doadora) 3,25, concentração de DDTP de 0,05% (m/v), pH da fase receptora de 8,75, concentração de EDTA de $1,5 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹, temperatura de extração de 40°C, tempo de extração de 40 minutos, uma mistura de solventes composta de Acetato de Butila e Hexano (60/40% v/v) com volume final de 100 µL e adição de sulfato de amônio até a saturação para membrana de PDMS. Para membrana de polipropileno as condições ótimas foram: pH da amostra (fase doadora) 3,5, concentração de DDTP de 0,06% (m/v), pH da fase receptora de 9,0, concentração de EDTA de $6,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, temperatura de extração de 36°C, tempo de extração de 36 minutos, solvente extrator tolueno com volume final de 300 µL e adição de sulfato de amônio até a saturação. O volume de amostra utilizado foi de 20 mL. O volume de fase receptora utilizado foi de 165 µL. Os parâmetros analíticos de mérito foram obtidos sendo que o fator de enriquecimento foi de 115, limite de detecção (LOD) de $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$, desvio padrão relativo (RSD) de 5,5% e faixa linear de trabalho de 4,5 – 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ para membrana de PDMS e para membrana de polipropileno o fator de enriquecimento foi de 107, limite de detecção (LOD) de $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$, desvio padrão relativo (RSD) de 4% e faixa linear de trabalho de 5,1 - 30 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Palavras-chave: extração com membrana líquida renovável (HFRLM), Cádmio, Espectrometria de absorção atômica em chama, membrana

ABSTRACT

A hollow fiber renewal liquid membrane (HFRLM) extraction method for determination of cadmium(II) in water samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) was developed. Ammonium O,O-diethyl dithiophosphate (DDTP) was used to complex cadmium(II) in an acid pH into a neutral hydrophobic complex (ML_2). A solvent extract this complex and carry it over the Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) or polypropylene membrane to the stripping phase into the membrane, where at higher pH the complex Cd-DDTP is broken out and cadmium(II) is released into the stripping phase. EDTA was used to complex cadmium(II) helping to trap the analyte into the stripping phase. Multivariate optimization using surface response methodology was used to optimize the studied variables: sample (donor phase) pH 3.25, DDTP concentration 0.05% (m/v), stripping (acceptor phase) pH 8.75, EDTA concentration $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, extraction temperature 40°C , extraction time 40 minutes, a solvent mixture of N-Butyl Acetate and Hexane (60/40% v/v) with volume of 100 μL and addition of ammonium sulphate to saturate the sample for PDMS membrane. For polypropylene membrane the optimized conditions were: sample (donor phase) pH 3.5, DDTP concentration 0.06% (m/v), stripping (acceptor phase) pH 9.0, EDTA concentration $6.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, extraction temperature 36°C , extraction time 36 minutes, toluene as solvent extractor with volume of 300 μL and addition of ammonium sulphate to saturate the sample. The sample volume and stripping volume used were 20 mL and 165 μL , respectively. The analyte enrichment factor was 115, limit of detection (LOD) $1.3 \mu\text{g L}^{-1}$, relative standard deviation (RSD) 5.5 % and linear working range $4.5 - 30 \mu\text{g L}^{-1}$ for PDMS membrane. For polypropylene membrane the analyte enrichment factor was 107, limit of detection (LOD) $1.5 \mu\text{g L}^{-1}$, relative standard deviation (RSD) 4 % and linear working range $5.1 - 30 \mu\text{g L}^{-1}$.

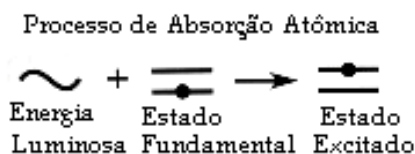
Keywords: Hollow fiber renewal liquid membrane (HFRLM), Cadmium, Flame atomic absorption spectrometry, DDTP, PDMS

INTRODUÇÃO

Cádmio é conhecido como um elemento extremamente tóxico e que acumula no corpo humano principalmente nos rins e fígado. Ingestão prolongada de cádmio leva a severas disfunções dos rins, sendo também considerado como carcinogênico. Este elemento ocorre naturalmente em rochas e solos, geralmente associados com zinco e seus compostos. Fontes antropogênicas incluem emissões de plantas industriais como fundições de zinco, incineradores e usinas de energia. Estas práticas resultam em acumulação de cádmio em solos, permitindo a entrada deste na cadeia alimentar com grande potencial de causar problemas de saúde [1].

Uma variedade de técnicas sensíveis e seletivas como a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) [2], espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) [3], espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) [4-10], espectrofotometria [11] potenciometria [12] e espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) [13-14] tem sido usadas para determinação de cádmio em níveis traço em diferentes amostras. Destes métodos, FAAS continua sendo um dos mais convenientes devido à sua seletividade, baixo custo operacional e disponibilidade.

O processo de absorção atômica pode ser representado pelo esquema abaixo:



Átomos no estado fundamental em fase vapor são capazes de absorver energia luminosa de um comprimento de onda específico, alcançando um estado excitado. Aumentando-se o número de átomos presentes no caminho ótico pode-se aumentar a quantidade de radiação absorvida. Medindo-se a variação da quantidade de luz transmitida, pode-se realizar uma determinação quantitativa do analito presente. Na técnica de absorção atômica, fontes especiais de luz conjugadas com sistemas eficientes de seleção de comprimentos de onda permitem a determinação específica de elementos.

Um diagrama esquemático de um espectrômetro de feixe simples está mostrado na **Figura 1**:

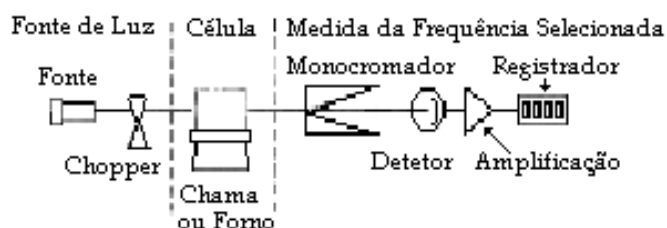


Figura 1. Diagrama ilustrativo de um espectrômetro de absorção atômica de feixe simples.

A fonte de luz (lâmpada de cátodo oco ou lâmpada de descarga sem eletrodos) emite o espectro específico do elemento da qual é feita, que é focalizado através da célula e do monocromador. A fonte de luz deve ser modulada (eletronicamente ou mecanicamente) para diferenciar a luz proveniente da própria fonte daquela proveniente da emissão da chama. O monocromador separa a luz em seus diferentes comprimentos de onda, isolando um comprimento de onda específico para alcançar o detector que, na maioria das vezes, é uma fotomultiplicadora. Esse comprimento de onda produz no detector uma corrente elétrica que é proporcional à intensidade de luz.

A transmitância não estabelece uma relação linear com a concentração, mas sim uma relação exponencial inversa, isto é:

$$T = 10^{-kC} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde k é uma constante de proporcionalidade, que pode ser alterada pelas condições experimentais, e C é a concentração.

Utiliza-se o logaritmo do inverso da transmitância, denominado de absorvância (A), que é então diretamente proporcional à concentração. Esta última equação é chamada de lei de Lambert-Beer.

$$A = \log \frac{1}{T} \Rightarrow A = kC \quad (\text{Eq. 2})$$

Entretanto, devido à baixa concentração de cádmio em amostras ambientais, uma etapa de pré-concentração é requerida, tendo como objetivo isolar e concentrar

os analitos de interesse, deixando-os em um meio compatível com o instrumento utilizado para a medição analítica.

Existem várias técnicas de pré-concentração para metais descritas na literatura, baseadas em diferentes fundamentos. Tais técnicas são tipicamente muito simples e baratas e promovem uma eficiente separação da matriz e altos fatores de enriquecimento (pré-concentração). Métodos baseados em extração líquido-líquido (LLE) são laboriosos e demorados, utilizam grandes quantidades de solventes orgânicos de alta pureza, potencialmente tóxicos e caros. Outro procedimento de pré-concentração da amostra bastante conhecida é a extração em fase sólida (SPE), tendo como característica um baixo consumo de reagentes, sendo entretanto requerido uma etapa de evaporação do eluente após a extração para que altos fatores de enriquecimento sejam alcançados.

Para tornar a LLE mais interessante frente à SPE, vem sendo desenvolvido métodos miniaturizados, dando origem à micro-extração líquido-líquido (LLME) ou micro-extração em fase líquida (LPME). Estas técnicas utilizam volume muito reduzido de solventes orgânicos, resolvendo desta forma uma das principais desvantagens da LLE tradicional. Dentre as diversas técnicas desenvolvidas, a primeira e conceitualmente mais simples das técnicas é a micro-extração com gota única (SDME). Nessa técnica os analitos são particionados entre a amostra e uma minúscula gota de um solvente orgânico suspenso na ponta da agulha de uma micro-seringa. A baixa estabilidade da gota, que pode se desprender facilmente durante a extração, é sua principal desvantagem [15].

Outra técnica baseada em LLME é a micro-extração líquido-líquido dispersiva (DLLME). Essa também faz uso de um volume de solvente para a extração dos analitos. Nela uma mistura de solvente de alta densidade e um outro solvente polar, miscível em água, é adicionada na amostra aquosa para formar o ponto nuvem, que garante uma superfície de contato infinitamente grande entre a fase doadora e a receptora. Após a centrifugação é obtido o extrato contendo os compostos de interesse [16].

Outra variação da LLME, a extração suportada por membrana (SLM), tem recebido grande atenção nas últimas décadas como técnica de extração. Dentre suas vantagens podemos citar o baixo custo operacional e de aquisição, facilidade de operação, baixo consumo de energia e solventes, alta seletividade, "cleanup" da amostra, combinação dos processos de extração e liberação em um único estágio,

permite transporte contra o gradiente de concentração e o uso de pequenas quantidades de amostra [17-22].

A SLM pode ser utilizada de duas maneiras, em 2 ou 3 fases. Em um sistema de 2 fases a força motriz do sistema de extração é a partição do analito entre as diferentes fases. Já para o sistema de 3 fases, após a partição do analito entre a amostra e a fase orgânica, ocorre uma nova partição entre a fase orgânica e a fase receptora, com intuito de prender o analito na fase receptora e deslocar o equilíbrio no sentido de interesse.

A **Figura 2** representa esquematicamente o sistema de extração por SLM em 2 e 3 fases em formato de haste.

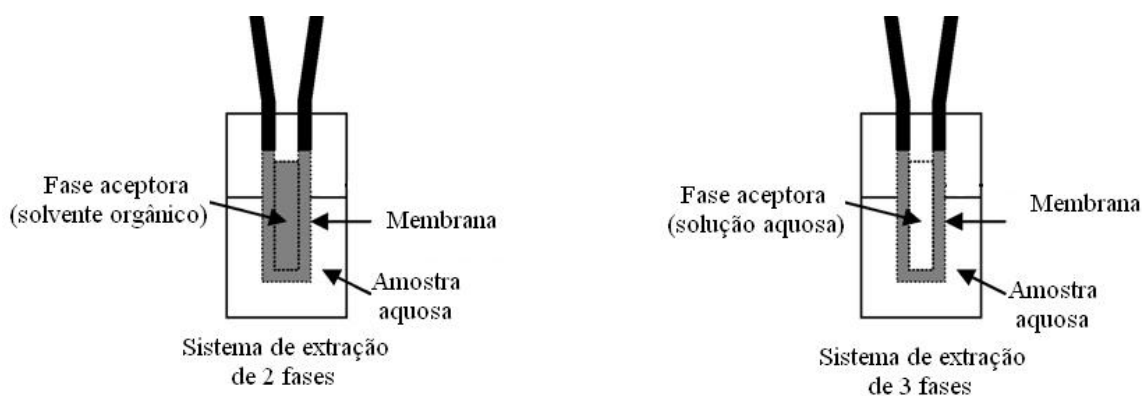


Figura 2. Representação esquemática do sistema de extração por SLM em 2 e 3 fases utilizando configuração em haste.

Além do número de fases, existe ainda a configuração geométrica do sistema extrator. As duas configurações mais comuns são a configuração em haste, como mostrado na **Figura 2**, e a configuração em “U”, mostrado na **Figura 3**.

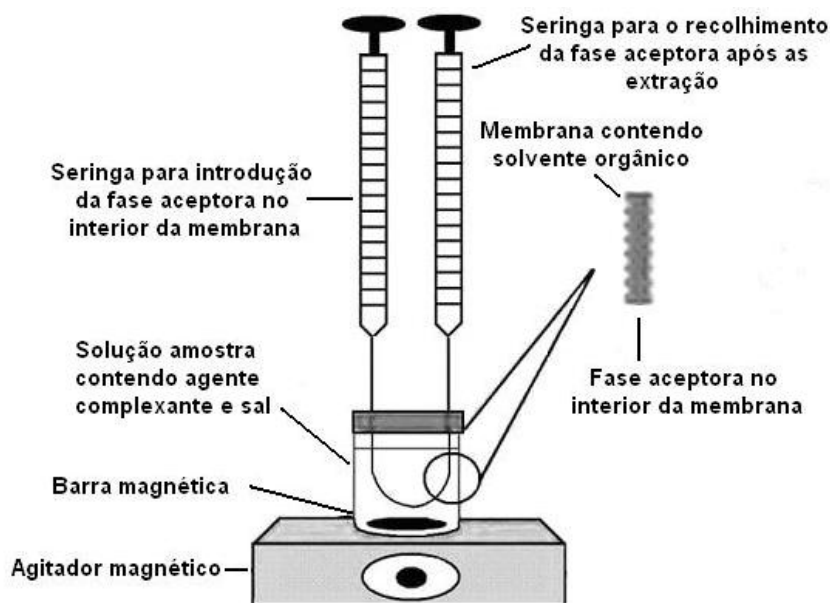


Figura 3. Esquema ilustrativo do sistema de extração por SLM em 3 fases com configuração em "U".

A configuração em "U" apresenta algumas vantagens em relação à configuração em haste, sendo as principais a melhor reprodutibilidade e a maior área de contato entre a amostra e a membrana.

O processo de transferência de massa do íon metálico a partir da fase doadora para a fase receptora através da membrana líquida envolve diversos estágios, que incluem: uma reação de complexação entre o íon metálico e o extrator na interface membrana/fase doadora, difusão do complexo formado através da membrana líquida, quebra do complexo na interface membrana/fase receptora com a liberação do metal na fase receptora. Esse mecanismo é o responsável por permitir transferência do metal até mesmo em baixas concentrações e contra gradientes de concentração, sendo também chamado de transporte facilitado [17-22].

A **Figura 4** demonstra as partes que compõem o sistema de extração e uma extração em andamento.

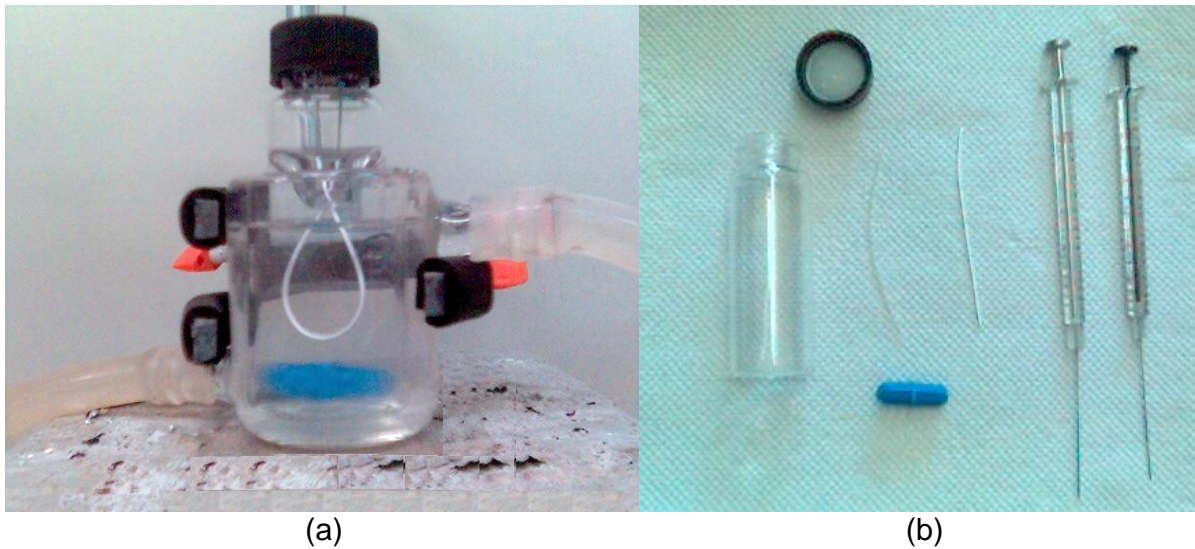


Figura 4. (a) Foto do sistema de extração em 3 fases com configuração em “U” sendo utilizado e (b) Foto dos componentes do sistema utilizado.

Além da SLM, são conhecidos outros 3 tipos diferentes de membranas líquidas: “bulk liquid membranes” (BLM), membranas líquidas de emulsão (ELMs) e membranas com polímeros inclusos (PIMs)

O sistema BLM é constituído de uma fase doadora e uma fase receptora separadas por uma membrana imiscível. É mais restrito à estudos teóricos devido à sua baixa taxa de transferência de massa[14,23-24]. Uma representação deste sistema é apresentada pela **Figura 4**.

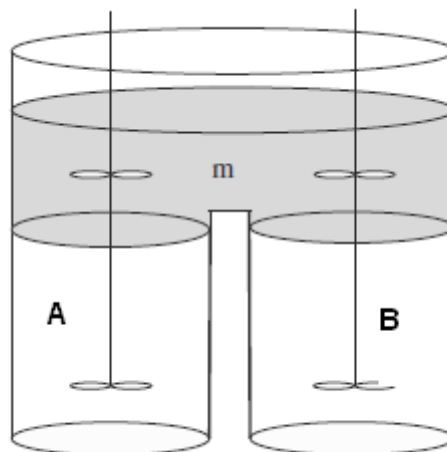


Figura 5. Diagrama esquemático de um sistema BLM. (A, amostra; m, membrana; B, fase receptora).

O sistema ELM é composto de suas soluções aquosas, a fase doadora (amostra) e a fase receptora, que são intermediadas por um líquido orgânico, a solução da membrana, a qual é praticamente insolúvel em ambas as soluções aquosas. O analito é então transferido da amostra para fase receptora pela diferença

das condições termodinâmicas nas duas interfaces. O maior problema da técnica de ELM é a quebra da membrana líquida pela formação de emulsão [25-27].

No sistema PIM têm-se a membrana modificada, acrescida de polímeros, com a finalidade de facilitar o transporte da espécie de interesse. Sua estabilidade relativa frente aos demais tipos de membranas tem sido a principal causa do recente interesse no transporte para separação seletiva de íons metálicos a partir de soluções aquosas, mediados por carreadores. As PIMs são formadas pela evaporação do solvente orgânico de uma solução contendo triacetato de celulose (TCA), um carreador trocador de íons e um plastificante, formando um filme fino, que dará origem à membrana. A membrana é usada para separar as fases aquosas doadoras e receptoras, sem a necessidade da utilização de solventes orgânicos para manter a separação de fases [28-29].

Uma modificação da SLM, introduzida por Zhongqi Ren et al [17-18] é a extração com membrana líquida renovável (HFRLM), que tem como objetivo melhorar a estabilidade do sistema SLM. Neste sistema o solvente extrator é adicionado na amostra, resultando em uma solução com alta razão de volume aquoso/orgânico, que é agitada no lado externo da membrana. Devido à afinidade da fase orgânica com a membrana hidrofóbica, uma camada fina do solvente é mantida na interface entre a fase doadora e a membrana. A força de cisalhamento devido a agitação leva à formação de micro-gotas nesta camada de solvente que se desprendem e são dispersas na amostra acarretando um enorme aumento na área de contato entre o solvente extrator e a amostra. Simultaneamente estas micro-gotas são reintroduzidas na camada de solvente, levando à renovação da membrana líquida, que pode acelerar a taxa de transferência de massa, reduzindo significativamente a resistência à transferência de massa na camada hidrodinâmica da interface fase doadora/membrana. A espessura da camada de solvente orgânico entre a fase doadora e a membrana é correspondente à resistência a transferência de massa, sendo grandemente reduzida com o aumento da agitação. O volume adicional de solvente orgânico na fase doadora é necessário apenas para renovação contínua da membrana líquida, renovando as perdas causadas por solubilidade e emulsificação, evitando a degradação da membrana.

Por outro lado, a resistência da extração de retorno na fase interna da membrana pode ser significativamente reduzida por reação química.

Neste estudo o composto dietil-ditio-fosfato (DDTP) foi adicionado na amostra para complexar o Cd(II) presente na mesma, formando um complexo hidrofóbico

neutro, que é então extraído através de um solvente orgânico. Este solvente carrega o complexo formado através da membrana de PDMS ou polipropileno até a fase receptora, onde o complexo Cd-DDTP é quebrado e o cádmio liberado. Algumas vantagens do DDTP é a alta resistência à hidrólise, podendo ser usado em meios fortemente ácidos. O tempo de meia-vida do DDTP à temperatura ambiente em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ é de 250 h, e esta estabilidade está atribuída ao caráter hidrofóbico dos grupos alquila. Os íons Ag(I), As(III), Au(III), Bi(III), Cu(II), Hg(II), In(III), Mo(IV), Pb(II), Pd(II), Sb(III), Se(IV) e Te(IV) são complexados com DDTP e extraídos em CCl_4 com rendimentos acima de 85%. Já os íons As(V), Cd(II), Fe(III), Ni(II), Os(IV), Re(VIII), Sb(V), Sn(IV), Te(VI), Tl(I e II) são parcialmente complexados, enquanto que os alcalinos e alcalinos terrosos, Fe(II), Zn(II), Mn(II), V(III), Ru(III) não são complexados [30].

O extrato é então recolhido e analisado por FAAS. Todas as variáveis do processo foram otimizadas multivariadamente através de metodologia de superfície de resposta.

Existem duas maneiras para se otimizar um sistema: de forma univariada e multivariada. A primeira é a otimização clássica, onde varia-se uma variável por vez, fixando-se todas as demais. A segunda consiste no estudo simultâneo de um conjunto de variáveis, fornecendo a possibilidade de se verificar a interação entre as variáveis, além de necessitar um menor número de experimentos para a otimização.

Neste trabalho o método multivariado foi utilizado para obtenção dos valores ótimos de todas as variáveis.

A escolha de um planejamento experimental depende do objetivo do experimento e do número de variáveis a serem investigadas. Alguns tipos de planejamentos são listados abaixo de acordo com o objetivo do experimento.

O planejamento fatorial é usado quando se tem duas ou mais variáveis sobre investigação e o objetivo principal é concluir se uma ou mais variáveis que a-priori imagina-se serem importantes para a resposta experimental exercem efeito significativo na resposta experimental. Se a mudança nos níveis dessas variáveis levarem a alterações significativas na resposta, elas são ditas significativas.

Geralmente emprega-se planejamento fatorial de 2 ou 3 níveis. O planejamento fatorial de 3 níveis é escrito como um planejamento fatorial 3^k . Isto significa que as variáveis k são consideradas cada uma em 3 níveis, geralmente sendo chamados de nível mínimo, médio e máximo. A razão pela qual planejamentos fatoriais em 3 níveis são propostos é para modelar a possível curvatura na função da

resposta. Um terceiro nível para uma variável contínua facilita a investigação de uma relação quadrática entre a resposta e cada uma das variáveis. Uma desvantagem do planejamento experimental em 3 níveis é que requer um maior número de experimentos, principalmente quando um grande número de variáveis está sendo estudado simultaneamente. Por exemplo um planejamento fatorial de 2 níveis (2^k) com pontos centrais exige muito menos experimentos e ainda é muito bom para estabelecer a presença ou ausência da curvatura. No entanto utilizando o planejamento fatorial em 2 níveis tem-se apenas uma estimativa da significância de cada variável, apontando em que direção se encontra o valor ótimo, sendo necessário a utilização de uma segunda ferramenta para obtenção da região de ótimo, ferramenta esta em 3 níveis, como por exemplo Box-Benkhen ou matriz-Doehlert, enquanto que o planejamento fatorial em 3 níveis permite a obtenção de uma superfície que indica a localização da região de ótimo diretamente [31-32].

A metodologia de superfície de resposta (RSM) é uma ferramenta avançada, comumente aplicada em planejamentos fatoriais de 3 níveis, sendo vantajosa sobre os métodos convencionais por utilizar menor número de experimentos. É adequada para estudos com múltiplas variáveis e permite estudar a interação existente entre cada variável independente na resposta desejada, com intuito de encontrar as condições mais adequadas de um processo. Neste método, efeitos lineares ou quadráticos das variáveis geram uma superfície de contorno e uma equação matemática que se ajusta aos resultados experimentais. Isto facilita a determinação do valor ótimo e permite uma estimativa da resposta em qualquer condição do sistema estudado [27,32].

Quando se trata de variáveis que são proporções de uma mistura e desejamos saber qual é a melhor proporção de cada variável para um ótimo de resposta, sendo este ótimo um valor mínimo ou máximo, podemos usar superfícies triangulares ou diagramas ternários através de um planejamento de misturas.

Em experimentos que envolvem misturas, a resposta medida é assumida depender apenas das proporções relativas dos componentes da mistura, e não da quantidade total da mistura, entretanto a quantidade total da mistura deve ser também estudada como uma variável adicional. A principal distinção entre experimentos de mistura e de variáveis independentes está na forma do planejamento, onde em estudos de misturas a soma dos componentes, em suas frações, sempre deverá ser igual a 1. Desta forma a alteração para que uma variável

possa ser modificada, pelo menos uma das outras duas devem sofrer alteração também.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver uma metodologia para extração e pré-concentração de Cádmio(II) utilizando micro-extração líquido-líquido suportada por membrana seguido por detecção com espectrômetro de absorção atômica em chama.

2.2. Objetivos específicos

- Otimizar o método através de metodologia de superfície de resposta;
- Obter os parâmetros analíticos de mérito tais como: Limites de detecção e quantificação, precisão, faixa linear de trabalho, coeficiente de correlação da curva de calibração e fator de enriquecimento;
- Aplicar a metodologia desenvolvida em amostras de águas naturais.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentação

Um espectrômetro de absorção atômica Varian modelo SpectrAA 50 (Austrália) equipado com corretor de fundo de lâmpada de deutério e lâmpada de cátodo-odo de cádmio (Hitachi HLA-4s) foi usado para as análises. Este instrumento foi operado nas condições sugeridas pelo fabricante. Os sinais analíticos foram obtidos como área de pico. Um medidor de pH Mettler Toledo foi usado para ajustar o pH das soluções. Um agitador magnético da Microquímica, modelo MQAMA 301 foi usado para agitação das soluções e um banho termostaticado da Microquímica modelo MQBTC 99-20 foi usado para o controle da temperatura. Membrana tubular oca de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) com espessura de 178 μm , adquirido da New Age Industries (Southampton, PA, USA). Membrana de polipropileno (Accurel PP-2E) com 160 μm de espessura, 75% de porosidade e com poros de 0,2 μm . Ambas as membranas foram usadas como barreira física entre a fase doadora e a fase receptora. Os dados da otimização foram tratados no software estatístico Statistica 6.0 (StatSoft inc, OK, USA)

3.2. Reagentes e soluções

Água ultrapura de um sistema de purificação Milli-Q® (Bedford, MA, USA) foi usada para preparação de todas as soluções. Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico e usados sem purificação prévia, exceto para o complexante DDTP. A vidraria de laboratório foi mantida uma solução 2% (v/v) de Extran® (Merck, Darmstadt, Germany) por 24 h e então em uma solução de ácido clorídrico 10% (v/v) também por 24 h. Antes do uso a vidraria foi lavada com água deionizada e então seca em um ambiente livre de poeira.

Soluções padrão de Cd(II) foram preparadas diariamente pela diluição de uma solução estoque de 2000 mg L⁻¹ de Cd(II) (grau absorção atômica, Carlo Erba, Milano, Itália)

Sulfato de amônio (Nuclear, São Paulo, Brazil) e cloreto de sódio (Nuclear) foram usados para estudar o efeito salting-out. Tolueno (Tedia, Fairfield, OH, USA), hexano (Tedia) e acetato de butila (Vetec, São Paulo, Brazil) foram usados como solventes extratores.

O,O-dietil ditioniofosfato de amônio (DDTP) foi adquirido da Aldrich (Milwaukee, WI, USA). Uma solução estoque foi preparada em água deionizada resultando em concentração final de $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ e usado após purificação em uma coluna de sílica gel C18 (Merck).

As soluções de trabalho foram preparadas pela adição da quantidade apropriada de eletrólito forte, solvente orgânico e complexante DDTP ($0,8 \text{ mol L}^{-1}$) para 20 mL de soluções padrão contendo $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II). O ajuste do pH foi feito com soluções de HCl e NaOH.

Uma solução de EDTA (Vetec) foi usada como fase receptora.

Amostras ambientais de água do rio Araranguá (Araranguá, SC, Brasil), rio Carreiro (Serafina Corrêa, RS, Brasil) e água do mar (Praia do Moçambique, Florianópolis, SC, Brasil) foram coletadas em frascos de polipropileno e então foram acidificadas ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em HNO_3) e guardadas em geladeira (4°C) até seu uso.

3.3. Procedimento geral

O procedimento geral para extração de Cd(II) como Cd-DDTP consiste nas seguintes etapas:

Em um frasco de 40 mL é adicionado 20 mL de amostra mais o eletrólito forte. Este frasco é colocado no banho termostaticado para controle da temperatura. Adiciona-se no interior de uma das micro-seringas a fase receptora, no volume de $165 \mu\text{L}$, e então se conecta uma extremidade da membrana, medindo 8 cm, em cada micro-seringa. Para a membrana de PDMS existe um procedimento adicional, a mesma é mergulhada no solvente extrator por 3 minutos antes do início da extração para que o solvente seja solubilizado na mesma. Para membrana de polipropileno este procedimento não é necessário, pois a impregnação do solvente em seus poros é rápida. Ao frasco contendo a amostra é adicionado o complexante e o solvente extrator, deixando a solução termostaticar por 5 minutos. As membranas são então preenchidas com a fase receptora e então mergulhadas na amostra. Ao final da extração recolhe-se novamente a fase receptora na micro-seringa e, então, injeta-se o extrato no FAAS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em ordem para obter alta eficiência de extração de Cd(II) usando a técnica de HFRLM com membranas de PDMS e polipropileno, diversos fatores foram estudados.

4.1. Efeito da adição de eletrólito forte

O complexante DDTP, ligado com o metal cádmio, forma um complexo neutro do tipo ML_2 . Espera-se que a adição de eletrólito forte na fase doadora melhore a extração por efeito salting-out, diminuindo ao mesmo tempo a solubilidade do solvente extrator na amostra.

Para tanto, misturou-se soluções de sulfato de amônio saturado, cloreto de sódio saturado e água, em diversas proporções, de modo a formar uma superfície triangular (diagrama ternário), para verificar a influência no sinal analítico. A **Tabela 1** contém os experimentos realizados e os resultados obtidos.

Tabela 1. Experimentos realizados para construção do diagrama ternário referente à otimização do tipo e quantidade de eletrólito forte adicionado na amostra para extração de Cd(II) utilizando sistema de extração HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS.

NaCl	$(NH_4)_2SO_4$	H ₂ O	Abs
25	0,0	0,0	0,2244
0,0	25	0,0	0,8989
0,0	0,0	25	0,0000
8,3	16,6	0,0	0,0230
8,3	0,0	16,6	0,0000
0,0	8,3	16,6	0,0000
16,6	8,3	0,0	0,0000
16,6	0,0	8,3	0,0000
0,0	16,6	8,3	0,0640
8,3	8,3	8,3	0,0233
8,3	8,3	8,3	0,0359
8,3	8,3	8,3	0,0048
8,3	8,3	8,3	0,0064

Com os resultados obtidos para os experimentos da Tabela 1, construiu-se diagrama ternário usando modelo quadrático para melhor avaliação dos resultados, sendo este representado pela **Figura 6**.

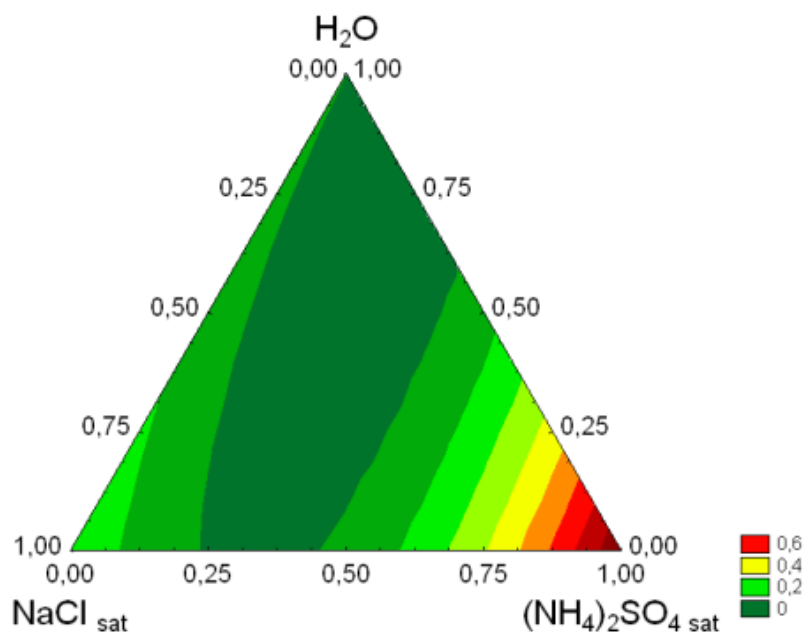


Figura 6. Estudo do tipo e concentração de eletrólito forte na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) $100 \mu\text{g L}^{-1}$, pH da amostra de 3,5, concentração de DDTP de 0,01% (m/v), pH da fase receptora de 10, concentração de EDTA de $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, solvente extrator tolueno, volume de solvente extrator de $300 \mu\text{L}$ e tempo de extração de 30 minutos.

A condição ótima encontrada foi a utilização de solução de sulfato de amônio saturado, sendo esta condição adotada para todos os estudos posteriores, tanto para membrana de PDMS quanto para membrana de polipropileno. O uso de sulfato de amônio resulta em maior força iônica em relação ao cloreto de sódio.

4.2. Escolha do solvente extrator

Tolueno, hexano e acetato de butila foram testados, tanto puros quanto suas misturas. Solventes clorados não podem ser utilizados devido à incompatibilidade com a membrana de PDMS. A obtenção das condições experimentais ótimas foi feita através da construção de uma superfície triangular.

A **Tabela 2** contém os experimentos realizados e os resultados obtidos para otimização do solvente extrator utilizando membrana de PDMS, enquanto a Tabela 3 representa a mesma otimização para a membrana de polipropileno.

Tabela 2. Experimentos realizados para construção do diagrama ternário referente à otimização do tipo de solvente extrator para extração de Cd(II) utilizando sistema de extração HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS.

Tolueno	Hexano	Acetato de Butila	Abs
1	0	0	0,4801
0	1	0	0,0862
0	0	1	0,7093
1/3	2/3	0	0,3667
1/3	0	2/3	0,6617
0	1/3	2/3	0,7452
2/3	1/3	0	0,5071
2/3	0	1/3	0,5040
0	2/3	1/3	0,7601
1/3	1/3	1/3	0,7465
1/3	1/3	1/3	0,8181

Tabela 3. Experimentos realizados para construção do diagrama ternário referente à otimização do tipo de solvente extrator para extração de Cd(II) utilizando sistema de extração HFRLM com membrana de polipropileno e detecção por FAAS.

Tolueno	Hexano	Acetato de Butila	Abs
1	0	0	0,6447
0	1	0	0,1219
0	0	1	0,0134
1/3	2/3	0	0,3894
1/3	0	2/3	0,3669
0	1/3	2/3	0,1432
2/3	1/3	0	0,4860
2/3	0	1/3	0,5119
0	2/3	1/3	0,1602
1/3	1/3	1/3	0,4893
1/3	1/3	1/3	0,4870

A partir das **Tabelas 2 e 3** foram construídos os diagramas ternários para melhor avaliação dos resultados, sendo estes representados pelas **Figuras 7 e 8** respectivamente.

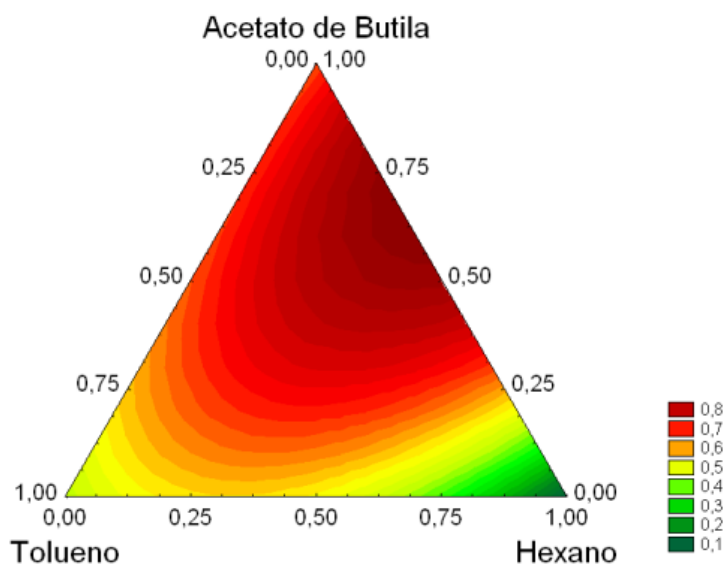


Figura 7. Escolha do tipo de solvente na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) $100 \mu\text{g L}^{-1}$, pH da amostra de 3,5, concentração de DDTP de 0,01% (m/v), solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH da fase receptora de 10, concentração de EDTA de $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, volume de solvente extractor de $300 \mu\text{L}$ e tempo de extração de 30 minutos.

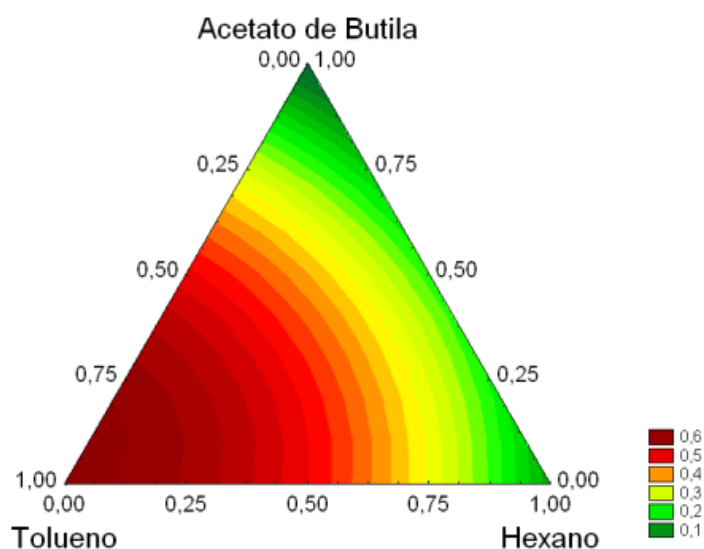


Figura 8. Escolha do tipo de solvente na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de polipropileno e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) $100 \mu\text{g L}^{-1}$, pH da amostra de 3,5, concentração de DDTP de 0,01% (m/v), solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH da fase receptora de 10, concentração de EDTA de $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, volume de solvente extractor de $300 \mu\text{L}$ e tempo de extração de 30 minutos.

De acordo com a **Figura 7**, a condição experimental ótima foi obtida utilizando uma mistura de acetato de butila e hexano nas razões 60/40% (v/v) e esta foi a condição utilizada nos demais estudos utilizando membrana de PDMS.

Para membrana de polipropileno (**Figura 8**) observou-se um resultado diferente, sendo a condição experimental ótima o uso de tolueno puro como solvente extrator. Esta condição foi utilizada nos demais estudos utilizando membrana de polipropileno.

Apesar do tolueno também proporcionar uma excelente capacidade de extração para a membrana de PDMS, a mesma fica prejudicada devido a um grande aumento da espessura da membrana, aumentando o caminho pelo qual o analito deverá difundir e, com isso, diminuindo a velocidade de extração. Este efeito não é observado para os demais solventes utilizados e também para a membrana de polipropileno.

4.3. Estudo do pH da fase doadora e da concentração de DDTP

A **Figura 9** ilustra a estrutura da molécula de DDTP. Pode-se observar que a complexação do cádmio(II) pelo DDTP é dado pela coordenação através dos átomos de enxofre. A complexação ocorre em pH ácido.

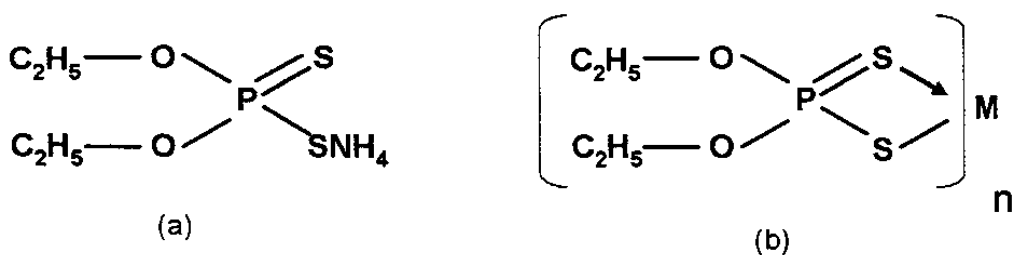
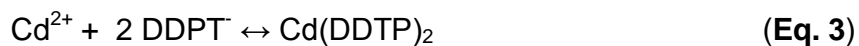


Figura 9. Estruturas do sal de amônio de DDTP e sua estrutura quelante.

A função do DDTP é de complexar o cádmio, formando um complexo neutro. Este complexo neutro será então extraído pelo solvente orgânico e difundirá através da membrana até atingir a fase receptora.

A **Equação 3** corresponde à reação entre o cádmio e o ligante DDTP.



Para encontrar a melhor condição experimental, um planejamento experimental em 3 níveis foi realizado tendo como variáveis o pH da amostra e a concentração de DDTP.

As **Tabelas 4 e 5** contêm as condições experimentais utilizadas, bem como os dados obtidos.

Tabela 4. Experimentos realizados para construção da superfície de resposta referente à otimização do pH da amostra e da concentração do complexante para extração de Cd(II) utilizando sistema de extração HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS.

DDTP(%) (v/v)	pH amostra	Abs
0,01	2,50	0,3869
0,055	2,50	0,5931
0,1	2,50	0,4273
0,01	3,25	0,4734
0,055	3,25	0,6254
0,1	3,25	0,3214
0,01	4,00	0,4680
0,055	4,00	0,5815
0,1	4,00	0,2800

Tabela 5. Experimentos realizados para construção da superfície de resposta referente à otimização do pH da amostra e da concentração do complexante para extração de Cd(II) utilizando sistema de extração HFRLM com membrana de polipropileno e detecção por FAAS.

DDTP (%)	pH amostra	Abs
0,01	2,50	0,5446
0,055	2,50	0,9185
0,1	2,50	0,1958
0,01	3,25	0,8349
0,055	3,25	1,5191
0,1	3,25	1,0919
0,01	4,00	0,5646
0,055	4,00	1,3853
0,1	4,00	0,8565

A partir das **Tabelas 4 e 5**, foram geradas superfícies de resposta usando modelo quadrático. As **Figuras 10 e 11** representam o resultado obtido para o estudo de pH da amostra e concentração de DDTP (%) (m/v) para as membranas de PDMS e polipropileno respectivamente.

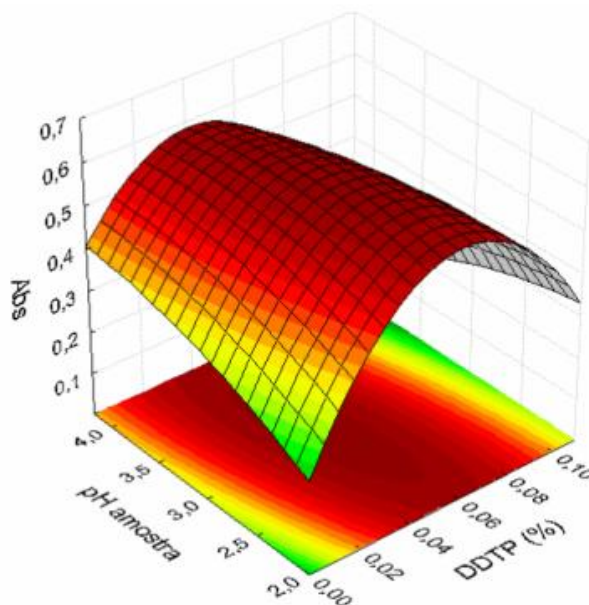


Figura 10. Estudo do efeito do pH da amostra e da concentração de DDTP na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) $100 \mu\text{g L}^{-1}$, solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH da fase receptora de 10, concentração de EDTA de $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, solvente extrator acetato de butila e hexano na proporção de 60/40% (v/v) respectivamente, volume de solvente extrator de $300 \mu\text{L}$, tempo de extração de 30 minutos.

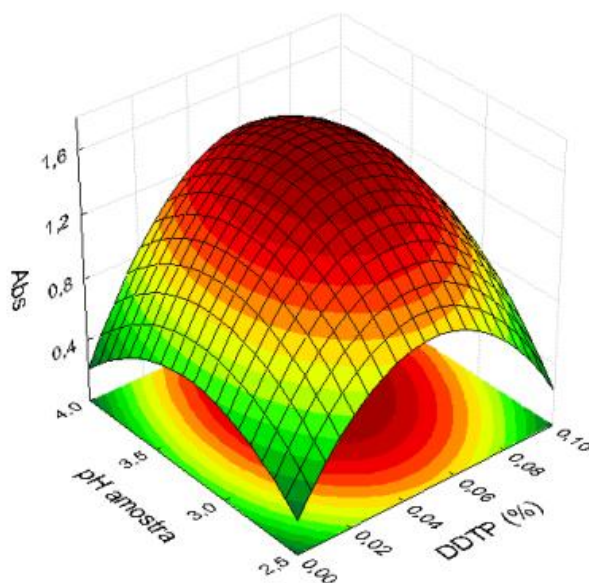


Figura 11. Estudo do efeito do pH da amostra e da concentração de DDTP na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de polipropileno e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) $100 \mu\text{g L}^{-1}$, solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH da fase receptora de 10, concentração de EDTA de $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, solvente extrator tolueno, volume de solvente extrator de $300 \mu\text{L}$, tempo de extração de 30 minutos.

Utilizando membrana de PDMS tem-se um incremento do sinal analítico com a variação da concentração do DDTP de 0,01% até aproximadamente 0,05%. Isto

mostra que abaixo de 0,05% o solvente extrator não está saturado com o complexante, o que diminui o fluxo do cádmio através da membrana. Da mesma forma concentrações maiores que o necessário prejudica a extração pelo aumento da viscosidade da membrana líquida, causando decréscimo no fluxo de cádmio pela membrana [33]. A **Figura 10** também mostra uma leve relação entre a concentração de DDTP ótima e o pH da amostra, no sentido de que quanto mais baixo o pH maior a concentração necessária de complexante, podendo ser causado pelo aumento da protonação do DDTP. Desta forma, utilizou-se como condição ótima a concentração de DDTP de 0,05% (m/v) e pH da amostra de 3,25.

Para membrana de polipropileno (**Figura 11**) obtêm-se resultados semelhantes. Há um incremento do sinal analítico com o aumento da concentração de DDTP, atingindo um máximo em cerca de 0,06% (m/v). Concentrações muito elevadas levam a um decréscimo no sinal analítico, atribuído ao mesmo motivo da queda obtida quando utilizado a membrana de PDMS. O pH ótimo escolhido foi de 3,5 sendo este utilizado nos demais estudos.

4.4. Estudo do pH da fase receptora e da concentração de EDTA

Uma vez que os processos de extração e re-extração são partes integrantes do sistema, trabalhando simultaneamente para o transporte contínuo de cádmio, é importante investigar a influência da composição da fase receptora para obter um sistema de extração eficiente. A técnica de HFRLM é uma técnica de equilíbrio, logo para que seja alcançada uma boa eficiência de extração é importante que este equilíbrio esteja bastante deslocado no sentido de interesse. Para tal buscou-se complexar com o ligante EDTA dentro da fase receptora.

Para encontrar a melhor condição experimental um planejamento fatorial completo de 3 níveis foi realizado tendo como variáveis o pH da fase receptora e a concentração de EDTA. As **Tabelas 6** e **7** contêm os experimentos realizados e seus resultados utilizando membranas de PDMS e polipropileno, respectivamente.

Tabela 6. Experimentos realizados para construção da superfície de resposta referente à otimização do pH da fase receptora e da concentração de EDTA para extração de Cd(II) utilizando sistema de extração HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS.

Log EDTA	pH fase receptora	Abs
-3	6,0	0,5325
-3	8,5	0,7300
-3	11,0	0,6214
-2	6,0	0,6340
-2	8,5	0,7232
-2	11,0	0,6937
-1	6,0	0,6547
-1	8,5	0,6915
-1	11,0	0,6221

Tabela 7. Experimentos realizados para construção da superfície de resposta referente à otimização do pH da fase receptora e da concentração de EDTA para extração de Cd(II) utilizando sistema de extração HFRLM com membrana de polipropileno e detecção por FAAS.

Log EDTA	pH fase receptora	abs
-3	6,0	0,3472
-2	6,0	0,1473
-1	6,0	0,0722
-3	8,5	0,5032
-2	8,5	0,6588
-1	8,5	0,6071
-3	11,0	0,4844
-2	11,0	0,7201
-1	11,0	0,3318

A partir das **Tabelas 6 e 7** foram geradas as respectivas superfícies de resposta usando modelo quadrático.

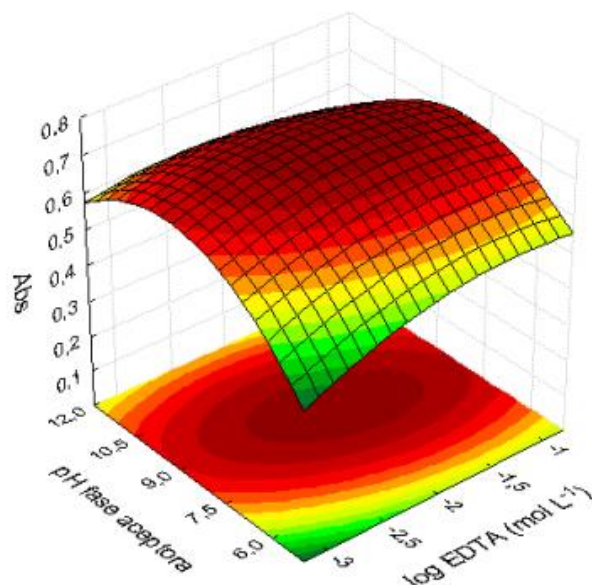


Figura 12. Estudo do efeito do pH da fase receptora e da concentração de EDTA na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) $100 \mu\text{g L}^{-1}$, solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH da amostra de 3,25, concentração de DDTP de 0,05% (m/v), solvente extrator acetato de butila e hexano na proporção de 60/40% (v/v) respectivamente, volume de solvente extrator de $300 \mu\text{L}$, tempo de extração de 30 minutos.

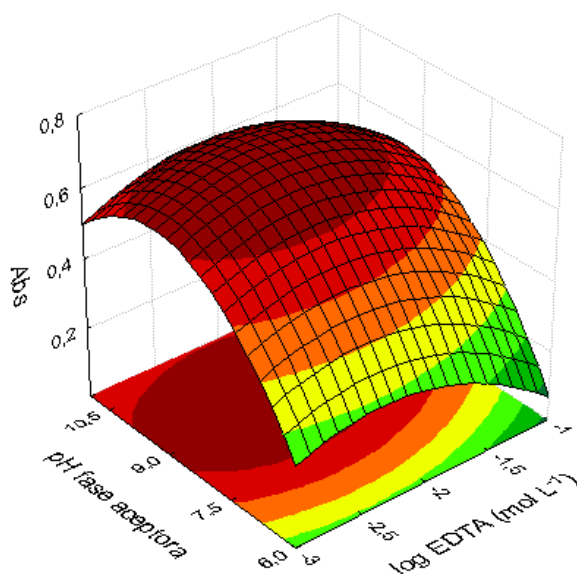


Figura 13. Estudo do efeito do pH da fase receptora e da concentração de EDTA na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de polipropileno e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) $100 \mu\text{g L}^{-1}$, solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH da amostra de 3,5, concentração de DDTP de 0,06% (m/v), solvente extrator tolueno, volume de solvente extrator de $300 \mu\text{L}$, tempo de extração de 30 minutos.

Quando o complexo Cd-DDTP atinge a interface membrana/fase receptora o complexo é rompido devido ao pH elevado da fase receptora, liberando o metal para ser complexado pelo EDTA, sendo este ligante capaz de complexar o Cd(II) em pH mais elevado. O processo está descrito nas **Equações 4, 5 e 6**.

(Eq. 4)

(Eq. 4)

(Eq. 6)

Procurava-se estudar a relação entre o pH e a concentração total de EDTA, visto que a concentração de Y^{4-} , espécie responsável pela complexação do cádmio, é função destas duas variáveis. Esperava-se que em baixas concentrações de EDTA o pH exerceria grande influência, no sentido de melhorar o sinal analítico com o aumento do pH, devido ao aumento da concentração efetiva de Y^{4-} , espécie do EDTA responsável pela complexação do Cd(II). Com o aumento do pH a concentração de EDTA passaria a perder sua significância, no intervalo estudado, devido ao excesso da espécie Y^{4-} mesmo em baixas concentrações de EDTA. Este padrão pode ser visto, ainda que de forma pouco pronunciada, na Figura 11, onde em pH 6,0, com o aumento da concentração do EDTA tem-se um leve aumento do sinal analítico. No entanto a influência é tão pequena que não se pode definir se o efeito é real ou é fruto da modelagem matemática empregada, sendo esta última mais provável.

Em ambos os estudos fica evidente a influência do pH da fase receptora. Verifica-se que em pH na faixa de 8 a 10 obtêm-se um máximo no sinal analítico, uma conseqüência da desestabilização do complexo Cd-DDTP. Verifica-se que a utilização de pH muito elevado não é desejável. Além da limitação da membrana de PDMS de suportar pH até 11, altas concentrações de OH^- podem precipitar o cádmio na forma de hidróxido. Este precipitado pode ficar em parte aderido à superfície da membrana, resultando em perda de analito, diminuindo o sinal analítico. Para ambas as membranas existe uma larga faixa de concentração de EDTA que pode ser utilizada sem que haja alteração significativa do sinal analítico, provavelmente devido ao fato de mesmo as concentrações estudadas no nível mínimo apresentarem grande excesso em relação à concentração do metal extraído. As condições ótimas

utilizadas para os demais estudos foram log EDTA igual a -1,82 ($1,5 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹) e pH da fase receptora 8,75 para membrana de PDMS e log EDTA igual a -2,2 ($6,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) e pH 9,0 para membrana de polipropileno.

4.5. Estudo do volume de solvente, tempo e temperatura de extração

Quando se trata de técnicas de extração baseados na difusividade do analito, espera-se que a temperatura de extração exerça um efeito significativo. Além da influência na difusão, a temperatura também influencia na viscosidade da amostra, que também está diretamente relacionada à difusividade do analito.

A equação de Einstein-Stokes (7) é uma fórmula para o cálculo da difusividade browniana, onde a difusividade do analito varia diretamente com a temperatura absoluta e inversamente com a viscosidade e o raio molecular.

$$D = \frac{kT}{6\pi r\mu} \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde:

D = Coeficiente de difusão (m² s⁻¹)

k = Constante de Boltzmann (J K⁻¹)

T = Temperatura (K);

r = Raio da molécula (m)

π = 3.14 (pi);

μ = Viscosidade do meio (N s m⁻¹ ou Pa)

Além dos efeitos citados anteriormente, a temperatura também influi na solubilidade do solvente extrator na amostra, uma das causas de degradação (degeneração) da membrana líquida na SLM. Na técnica de HFRLM espera-se que esta degradação não ocorra devido ao excesso de solvente presente na amostra, que causa a renovação contínua da membrana líquida. Para esta otimização realizou-se um planejamento fatorial em 3 níveis das 3 variáveis simultaneamente. As **Tabelas 8 e 9** mostram os experimentos e os resultados obtidos para as membranas de PDMS e polipropileno, respectivamente.

Tabela 8. Experimentos realizados para construção das superfícies de resposta referente à otimização da temperatura e tempo de extração e do volume de solvente extrator para extração de Cd(II) utilizando sistema de extração HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS.

Temperatura de extração (°C)	Tempo de extração (min)	Volume de solvente (μL)	Abs	Abs / tempo (h ⁻¹)
10	0	100	0,0000	0,0000
10	0	300	0,0000	0,0000
10	0	500	0,0000	0,0000
10	30	100	0,6173	1,2346
10	30	300	0,5780	1,1560
10	30	500	0,4295	0,859
10	60	100	0,9130	0,9130
10	60	300	0,7505	0,7505
10	60	500	0,6960	0,6960
40	0	100	0,0000	0,0000
40	0	300	0,0000	0,0000
40	0	500	0,0000	0,0000
40	30	100	0,8702	1,7404
40	30	300	0,6549	1,3098
40	30	500	0,5207	1,0414
40	60	100	1,2555	1,2555
40	60	300	1,1735	1,1735
40	60	500	0,6824	0,6824
40	30	300	0,8244	1,6488
70	0	100	0,0000	0,0000
70	0	300	0,0000	0,0000
70	0	500	0,0000	0,0000
70	30	100	0,6144	1,2288
70	30	300	0,8790	1,7580
70	30	500	0,7319	1,4638
70	60	100	0,9335	0,9335
70	60	300	0,9540	0,9540
70	60	500	0,9560	0,9560

Tabela 9. Experimentos realizados para construção da superfície de resposta referente à otimização do pH da fase receptora e da concentração de EDTA para extração de Cd(II) utilizando sistema de extração HFRLM com membrana de polipropileno e detecção por FAAS.

Temperatura de extração (°C)	Tempo de extração (min)	Volume de solvente (µL)	Abs	Abs / tempo (h ⁻¹)
10	0	100	0,0000	0,0000
10	0	300	0,0000	0,0000
10	0	500	0,0000	0,0000
10	30	100	1,2122	2,4244
10	30	300	1,2005	2,4010
10	30	500	0,9636	1,9272
10	60	100	1,2935	1,2935
10	60	300	0,7314	0,7314
10	60	500	0,4621	0,4621
40	0	100	0,0000	0,0000
40	0	300	0,0000	0,0000
40	0	500	0,0000	0,0000
40	30	100	1,1595	2,3190
40	30	300	1,5092	3,0184
40	30	500	1,2085	2,4170
40	60	100	1,4512	1,4512
40	60	300	1,4517	1,4517
40	60	500	1,5492	1,5492
70	0	100	0,0000	0,0000
70	0	300	0,0000	0,0000
70	0	500	0,0000	0,0000
70	30	100	1,0384	2,0768
70	30	300	1,0602	2,1204
70	30	500	1,0016	2,0032
70	60	100	0,8708	0,8708
70	60	300	1,0655	1,0655
70	60	500	1,4959	1,4959

A partir das **Tabelas 8 e 9**, usando modelo quadrático, foram geradas 3 superfícies de resposta, nas condições ótimas, para cada membrana. Estas superfícies estão mostradas nas **Figuras 14 e 15**

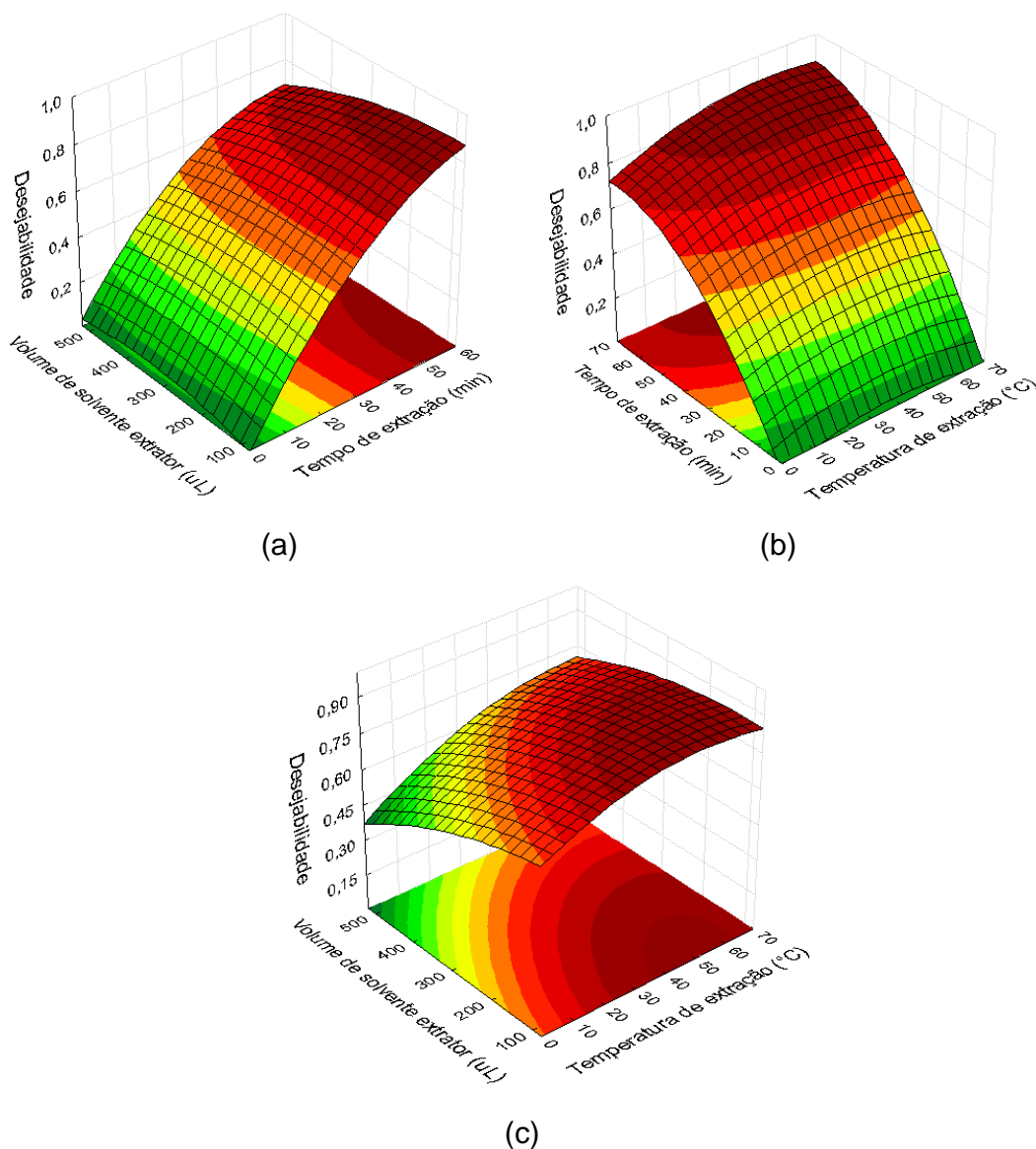


Figura 14. Estudo do efeito da temperatura e tempo de extração e do volume de solvente extrator na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) $100 \mu\text{g L}^{-1}$, pH da amostra de 3,25, concentração de DDTP de 0,05% (v/v), solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH da fase receptora de 8,75, concentração de EDTA de $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, solvente extrator acetato de butila e hexano na proporção de 60/40% (v/v) respectivamente. (a) temperatura de extração de 40°C ; (b) volume de solvente de $100 \mu\text{L}$; (c) tempo de extração de 60 min.

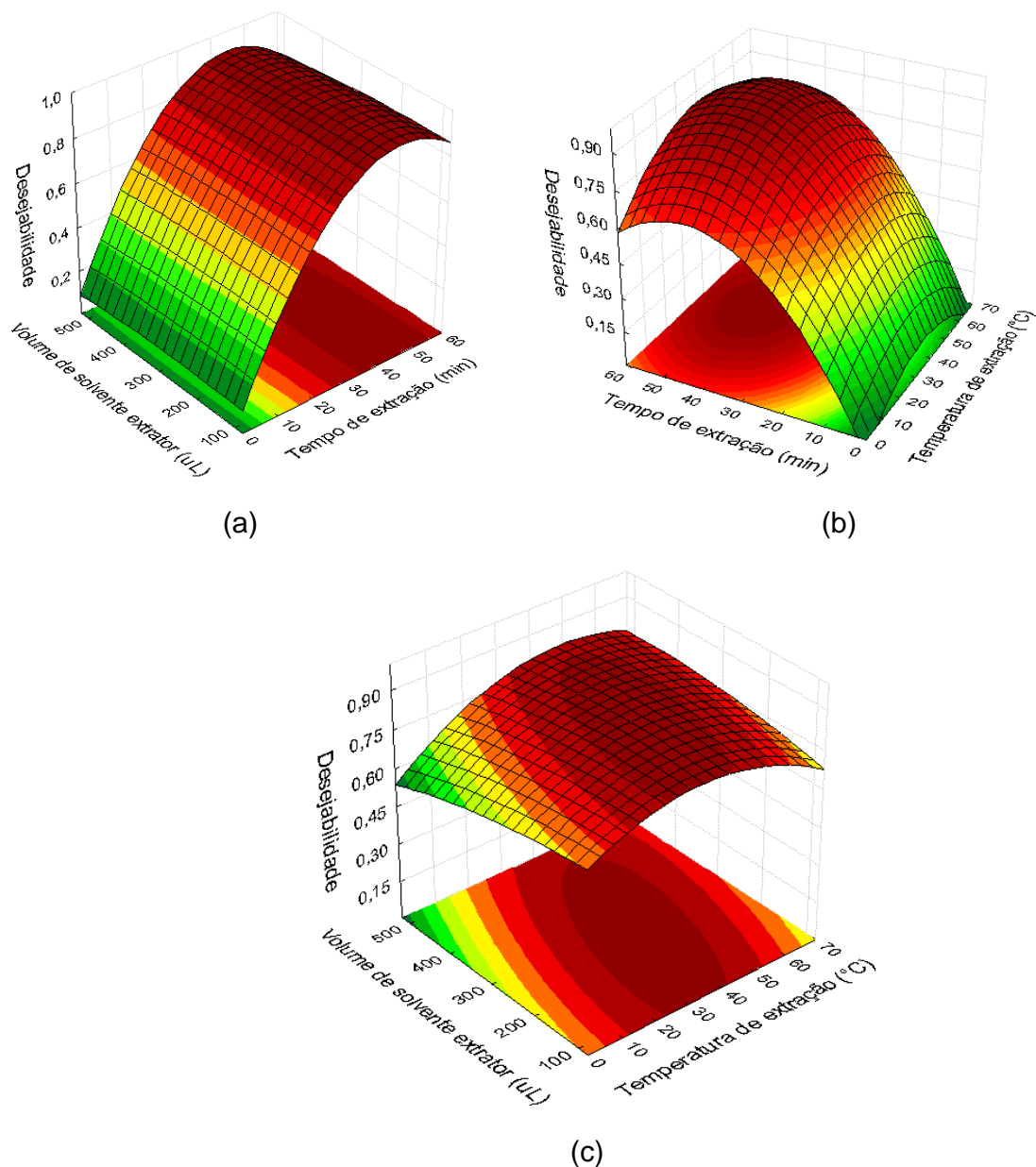


Figura 15. Estudo do efeito da temperatura e tempo de extração e do volume de solvente extrator na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de polipropileno e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) $100 \mu\text{g L}^{-1}$, pH da amostra de 3,5, concentração de DDTP de 0,06% (v/v), solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH da fase receptora de 9,0, concentração de EDTA de $6,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, solvente extrator tolueno. (a) temperatura de extração de 36°C ; (b) volume de solvente de $200 \mu\text{L}$; (c) tempo de extração de 60 min.

Analisando as **Figuras 14a e 15a** é bastante evidente que a membrana de polipropileno possibilita uma taxa de extração maior que a membrana de PDMS, atingindo o equilíbrio mais rapidamente. Diversos fatores podem levar a este favorecimento, como a menor espessura da parede da membrana de polipropileno e

/ ou pelo fato de a membrana de polipropileno ser uma membrana porosa, enquanto a membrana de PDMS é uma membrana líquida.

Analisando as **Figuras 14b e 14c** e também as **Figuras 15b e 15c**, verifica-se que a temperatura de extração não influencia fortemente no tempo de extração. Utilizando temperaturas acima de 30°C já é o suficiente para alcançar um ótimo de extração. O aumento da temperatura exerce 2 efeitos antagônicos: 1) aumenta a velocidade de extração pela diminuição da viscosidade da solução/solvente e pelo aumento do coeficiente de difusão do analito; 2) Como as reações de complexação são exotérmicas o fornecimento excessivo de energia pode deslocar o equilíbrio no sentido contrário ao de interesse. Como na membrana de PDMS a resistência à transferência de massa é maior, a extração não atinge o equilíbrio dentro do tempo máximo estudado. Desta forma o deslocamento do equilíbrio não é percebido, visto que de uma forma geral a quantidade total de analito extraído aumenta com a temperatura. Para a membrana de polipropileno o equilíbrio é atingido dentro da faixa de tempo estudada, logo percebe-se bem os dois efeitos. Em temperaturas mais baixas a resistência à transferência de massa é o efeito dominante e conseqüentemente um aumento na temperatura melhora a extração até que se atinja um compromisso entre a cinética e a termodinâmica, sendo este efeito percebido em temperaturas de 10°C a aproximadamente 40°C. Após o efeito termodinâmico do deslocamento do equilíbrio passa a ser dominante, prejudicando a extração, representado pela queda na extração em temperaturas a partir de 40°C.

De acordo com as **Figuras 14c e 15c**, o volume de solvente ótimo pode variar de acordo com a temperatura, sendo que quanto maior a temperatura, maior o volume de solvente necessário. Isto é provavelmente conseqüência do aumento da solubilidade do solvente na amostra. Desta forma fica claro que o volume de solvente adicional presente na amostra tem enorme importância na manutenção da estabilidade do sistema durante todo o processo de extração, sendo esta uma das principais vantagens da HFRLM.

Extrações suportadas por membrana em geral necessitam de um grande tempo de extração para atingir o equilíbrio, o que prejudica a freqüência analítica. Desta forma procurou-se dividir a absorvância obtida pelo tempo de extração, de maneira a se obter um máximo de eficiência de extração, em termos de velocidade, gerando as superfícies de resposta representas pelas **Figuras 16 e 17** para as membranas de PDMS e polipropileno, respectivamente.

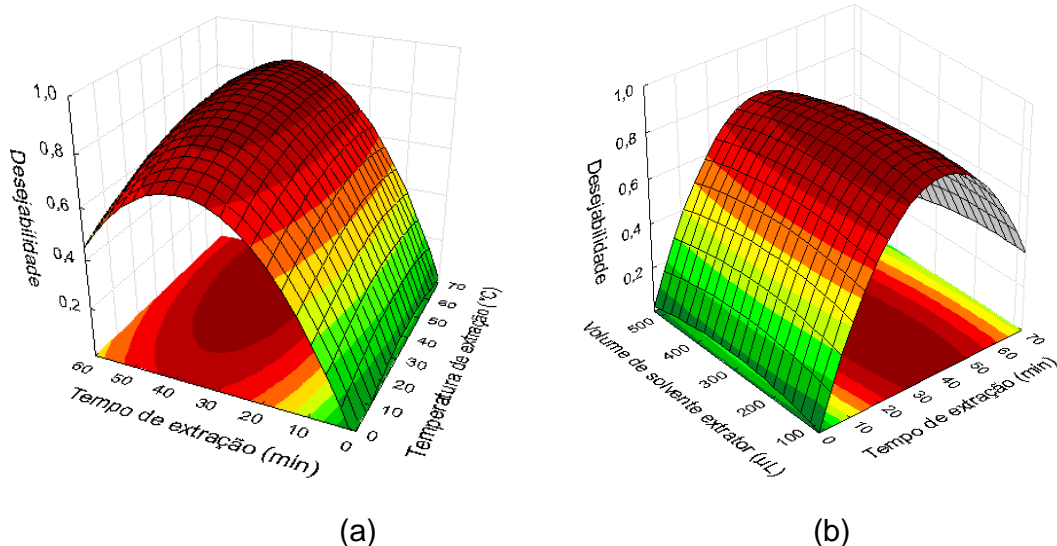


Figura 16. Superfícies de resposta obtidas dividindo-se o sinal analítico pelo tempo de extração(h) para o estudo do efeito da temperatura e tempo de extração e do volume de solvente extrator na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) $100 \mu\text{g L}^{-1}$, pH da amostra de 3,25, concentração de DDTP de 0,05% (v/v), solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH da fase receptora de 8,75, concentração de EDTA de $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, solvente extrator acetato de butila e hexano na proporção de 60/40% (v/v) respectivamente. (a) volume de solvente de 100 μL e (b) temperatura de extração de 40°C .

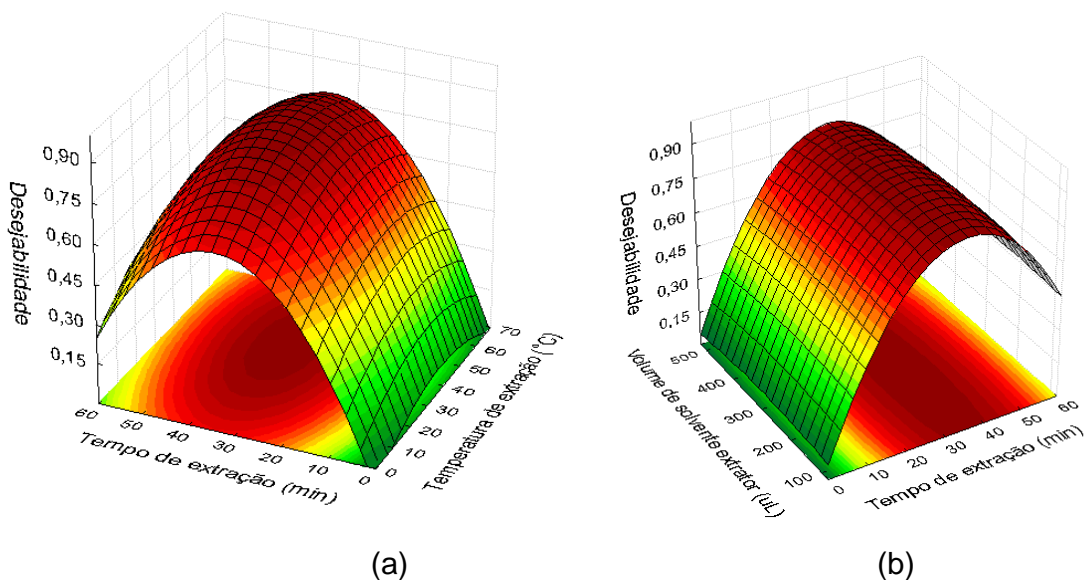


Figura 17. Superfícies de resposta obtidas dividindo-se o sinal analítico pelo tempo de extração(h) para o estudo do efeito da temperatura e tempo de extração e do volume de solvente extrator na extração de Cd(II) por HFRLM com membrana de polipropileno e detecção por FAAS. Condições experimentais: Cd(II) $100 \mu\text{g L}^{-1}$, pH da amostra de 3,5, concentração de DDTP de 0,06% (v/v), solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH da fase receptora de 9,0, concentração de EDTA de $6,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, solvente extrator tolueno. (a) volume de solvente de 200 μL ; (b) temperatura de extração de 36°C

De acordo com as **Figuras 16 e 17**, há uma região de máximo entre 30 e 50 minutos de extração e entre 30 e 40 minutos de extração para, respectivamente, membrana de PDMS e membrana de polipropileno. Após a avaliação das superfícies foram escolhidas as condições ótimas a serem utilizadas para os demais estudos. Para membrana de PDMS foi selecionada temperatura de 40°C, tempo de extração de 40 minutos e volume de solvente extrator de 100 µL. Para membrana de polipropileno foi selecionada temperatura de 36°C, tempo de extração de 36 minutos e volume de solvente extrator de 250 µL.

4.5. Condições experimentais ótimas obtidas para o sistema HFRLM utilizando membrana de PDMS e polipropileno

A **Tabela 10** resume as condições ótimas obtidas para ambos os sistemas após todas as etapas de otimização

Tabela 10. Resumo das variáveis, níveis estudados e condições ótimas encontradas no processo de otimização da metodologia proposta para determinação de Cd(II) por HFRLM e detecção por FAAS.

		PDMS	Polipropileno
Variável	Faixa/tipo estudada(o)	Condição ótima	Condição ótima
Tipo de eletrólito forte e suas misturas	(NH ₄) ₂ SO ₄ + NaCl	(NH ₄) ₂ SO _{4 sat}	(NH ₄) ₂ SO _{4 sat}
Tipo de solvente e suas misturas	Acetato de Butila Hexano Tolueno	Acetato de butila + hexano (60/40 % v/v)	Tolueno
pH amostra	2,5 – 4,0	3,25	3,5
Concentração de DDTP (%) (m/m)	0,01 – 0,1	0,05	0,06
pH fase receptora	6 - 11	8,75	9,0
Concentração EDTA (mol L ⁻¹)	10 ⁻³ – 10 ⁻¹	1,5 x 10 ⁻²	6,3 x 10 ⁻³

Temperatura de extração (°C)	10 - 70	40	36
Tempo de extração (min)	0 - 60	40	36
Volume de solvente extrator (µL)	100 - 500	100	300

4.6. Obtenção dos parâmetros analíticos de mérito

Utilizando as condições de extração otimizadas foram obtidos o fator de enriquecimento, faixa linear de trabalho, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), repetibilidade e exatidão da metodologia desenvolvida, para ambas membranas estudadas, através da construção de curvas de calibração.

A **Figura 18** representa a curva de calibração em massa de Cd(II) obtida para as membranas de PDMS e polipropileno respectivamente.

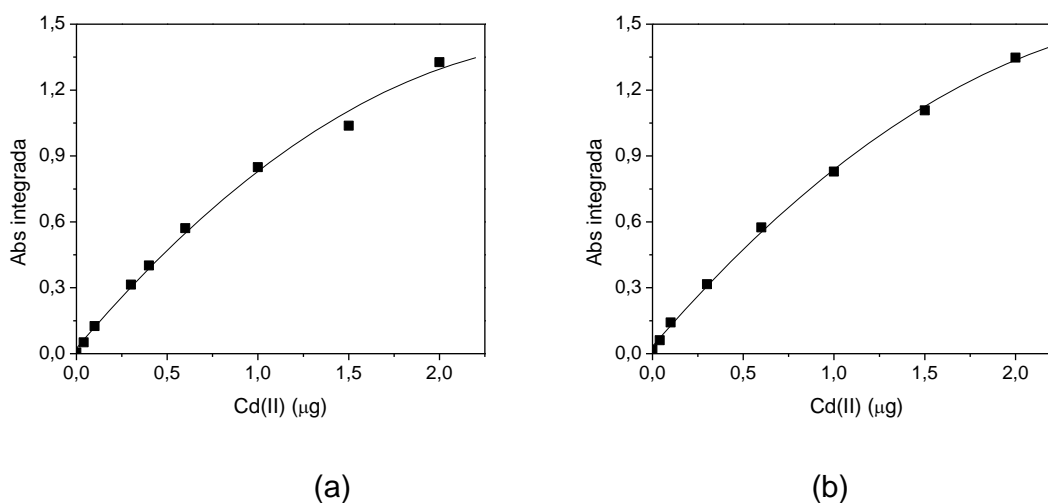


Figura 18. Curva de calibração para determinação de Cd(II) com sistema HFRLM utilizando membranas de PDMS e polipropileno nas condições ótimas. (a) Curva em massa de Cd(II) utilizando membrana de PDMS; (b) Curva em massa de Cd(II) utilizando membrana de polipropileno.

Pode-se verificar perda acentuada de linearidade quando se utiliza massas acima de 0,6 µg de Cd(II). Para verificar se esta perda de linearidade provém do FAAS, uma curva de calibração sem pré-concentração, com injeção discreta de Cd(II), foi construída e os resultados foram comparados.

A **Figura 19** representa a curva de calibração com injeção discreta de Cd(II) e detecção por FAAS.

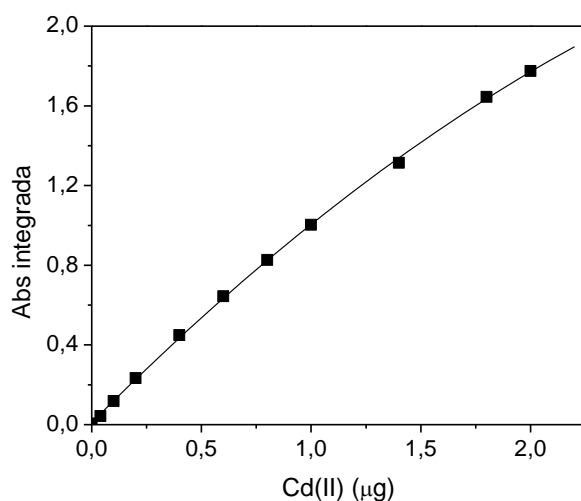


Figura 19. Curva de calibração com injeção discreta de massas crescentes de Cd(II) e detecção por FAAS.

Através da **Figura 19** conclui-se que o FAAS não apresenta resposta linear durante toda a faixa estudada (gráfico de Abs/massa x massa). Em massas acima de 0,8 µg já começa haver perda de linearidade. Para um estudo mais aprofundado vamos dividir esta curva em 2 faixas, uma entre 0 e 0,8 µg e outra entre 0,8 e 2,0 µg de Cd(II) e verificar sua linearidade.

A **Figura 20** representa as curvas de calibração por injeção discreta de Cd(II) e detecção por FAAS.

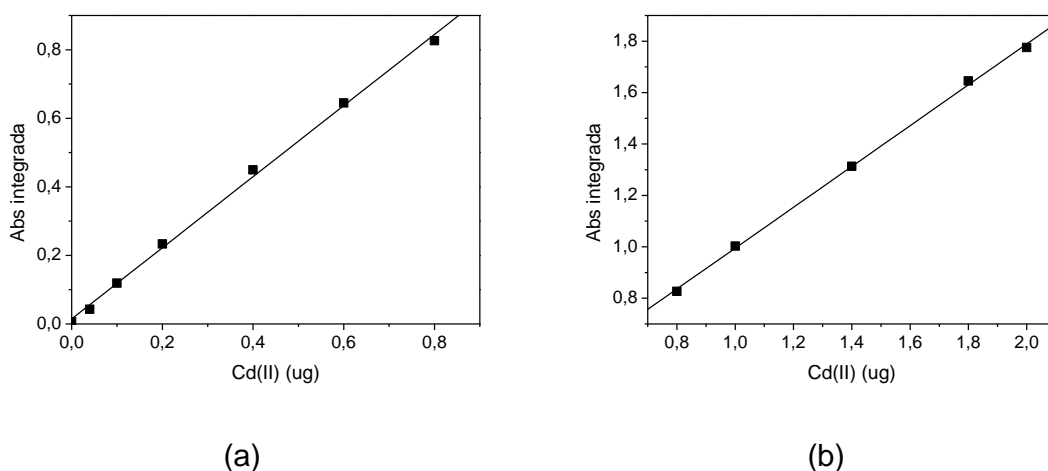


Figura 20. Curva de calibração com injeção discreta de massas crescentes de Cd(II) e detecção por FAAS. (a) faixa linear de 0 a 0,8 µg, (b) faixa linear de 0,8 a 2,0 µg.

Como pode ser visto na **Figura 20**, o FAAS apresenta duas faixas lineares, dentro dos limites estudados, uma variando de 0 a 0,8 μg de Cd(II) e outra variando de 0,8 a 2,0 μg de Cd(II).

As equações que regem as curvas (a) e (b) da **Figura 20** são dadas pelas **Equações 8 e 9** respectivamente:

$$\text{Abs} = 0,01459 + 1,03739 \text{ Cd}^{2+} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$\text{Abs} = 0,20068 + 0,79423 \text{ Cd}^{2+} \quad (\text{Eq. 9})$$

Aplicando este mesmo procedimento para as curvas de calibração com pré-concentração, a linearidade do sistema de extração HFRLM foi testada. Foram construídas curvas entre 0 e 0,6 μg de Cd(II), massa a partir da qual as curvas perdem linearidade mais acentuadamente.

A **Figura 21** representa estas curvas de calibração e indica que o sistema é linear nesta faixa de massa de Cd(II).

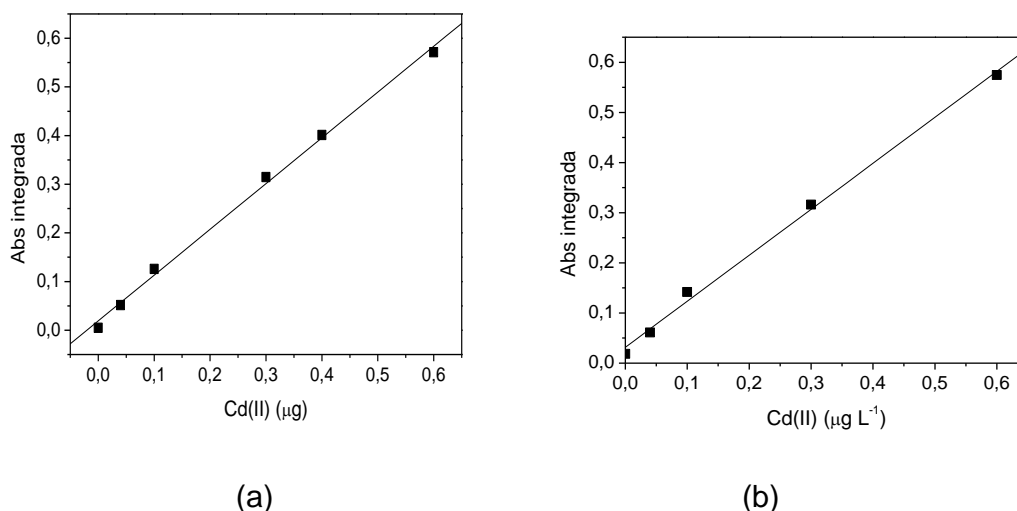


Figura 21. Curva de calibração para determinação de Cd(II) com sistema HFRLM nas condições ótimas de extração. (a) Curva em massa de Cd(II) utilizando membrana de PDMS; (b) Curva em massa de Cd(II) utilizando membrana de polipropileno.

As equações que regem as curvas (a) e (b) da figura 21 são dadas pelas **Equações 10 e 11** respectivamente:

$$\text{Abs} = 0,01908 + 0,94076 \text{ Cd}^{2+} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\text{Abs} = 0,03171 + 0,91695 \text{ Cd}^{2+} \quad (\text{Eq. 11})$$

Constata-se ainda que a perda de linearidade é mais acentuada quando se utiliza o sistema de pré-concentração com membranas quando comparado com a injeção direta de massas correspondentes de Cd(II).

Rodriguez et al. [22], utilizando sistema de membranas (SLM) de 3 fases, com membrana de hidrofóbica de difluoreto de polivinilideno (PVDF), estudou a influência da concentração inicial de Bi(III) da amostra pela porcentagem de recuperação do mesmo na fase receptora após um tempo fixado. Foi concluído que com o aumento da concentração inicial de Bi(III), o fluxo mássico por centímetro quadrado de membrana aumentou, indicando que a mesma não encontra-se saturada, no entanto as porcentagens de recuperação diminuíram da menor concentração em direção a maior concentração inicial de Bi(III).

Conclui-se desta maneira que para haver um aumento da faixa linear deve-se aumentar o tempo de extração, o que não é interessante devido ao efeito negativo na frequência analítica. Outra maneira de se aumentar a faixa linear é aumentar a área de contato entre a membrana e a amostra. Esta última é bastante interessante, no entanto o comprimento de membrana utilizado (8cm) já é o máximo permitido para garantir a estabilidade e a reprodutibilidade deste sistema, pois comprimentos maiores podem levar ao contato da membrana como o agitador magnético. Desta forma apenas a reformulação do design atual do sistema ou o aumento do tempo de extração podem aumentar a faixa linear de trabalho.

Utilizando a **Equação 8** e as **Equações 10 e 11** é possível calcular o fator de enriquecimento do sistema HFRLM proposto. Para isso é feita a divisão entre os coeficientes angulares das curvas com pré-concentração (10 e 11) pela da curva sem pré-concentração (8). Esta razão de sensibilidades já fornece diretamente a porcentagem de Cd(II) extraído, sendo necessário ainda para se obter o fator de enriquecimento a multiplicação desta razão de sensibilidades pela razão de volumes entre amostra e extrato. Os valores calculados estão listados na **Tabela 11**.

Até o momento era mais conveniente expressar os resultados em função da massa de Cd(II), devido à facilidade de comparação das curvas utilizando o sistema de pré-concentração HFRLM e a curva sem pré-concentração com injeção discreta. No entanto de agora em diante passaremos a expressar esses resultados em função da concentração de Cd(II).

Para tal as curvas de calibração representadas pela **Figura 21** foram reconstruídas em função da concentração de Cd(II).

Estas novas curvas são representadas pela **Figura 22**.

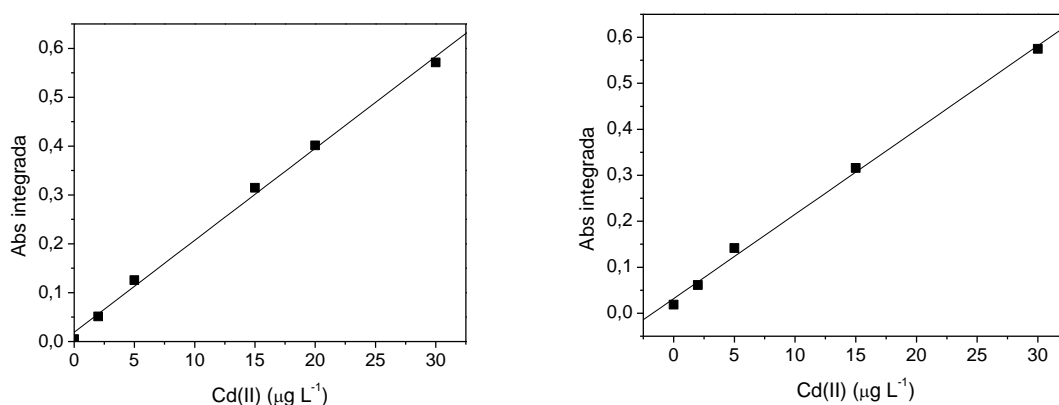


Figura 22. Curva de calibração para determinação de Cd(II) com sistema HFRLM nas condições ótimas de extração. (a) Curva em concentração de Cd(II) utilizando membrana de PDMS; (b) Curva em concentração de Cd(II) utilizando membrana de polipropileno.

As equações que regem as curvas (a) e (b) da **Figura 22** são dadas pelas **Equações 12 e 13** respectivamente:

$$\text{Abs} = 0,01908 + 0,01882 [\text{Cd}^{2+}] \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\text{Abs} = 0,03171 + 0,01834 [\text{Cd}^{2+}] \quad (\text{Eq. 13})$$

O limite de detecção, que representa a menor concentração de analito que pode ser detectado, foi calculado como sendo 3 vezes o desvio padrão do coeficiente linear da curva de calibração dividido pelo coeficiente angular da mesma curva e o limite de quantificação, que representa a menor concentração de analito que pode ser quantificado, foi calculado como sendo 10 vezes o desvio padrão da curva de calibração dividido pelo coeficiente angular da mesma.

A obtenção do desvio padrão relativo foi feito através de 5 repetições do ponto da curva correspondente a concentração de $15 \mu\text{g L}^{-1}$, dividindo-se o desvio padrão das 5 medidas pela média e multiplicando por 100.

A **Tabela 11** mostra os parâmetros analíticos de mérito obtidos nas condições ótimas para cada as membranas de PDMS e polipropileno.

Tabela 11. Figuras analíticas de mérito para determinação de Cd(II) usando extração com HFRLM com membranas de PDMS e polipropileno sobre as respectivas condições otimizadas, com detecção por FAAS.

	PDMS	Polipropileno
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,3	1,5
Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4,5	5,1
RSD ($15 \mu\text{g L}^{-1}$, n=5) (%)	5,5	4,0
Faixa linear* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4,5 – 30,0	5,1 – 30,0
Coefficiente de correlação (R)	0,99847	0,99831
Fator de enriquecimento (EF)	110	107

*faixa linear de trabalho

Para verificar a exatidão da metodologia proposta foram feitos testes de recuperação, baseado na fortificação das amostras com concentrações conhecidas, em amostras de água de rio Araranguá (Araranguá, Santa Catarina, Brasil), rio Carreiro (Serafina Corrêa, Rio Grande do Sul, Brasil) e água do mar (praia do Moçambique, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil). Estes testes foram feitos através da comparação do resultado obtido na amostra, em triplicata, com o resultado obtido para curva de calibração com padrão aquoso. A **Tabela 12** mostra os resultados obtidos.

Tabela 12. Testes de recuperação na extração de Cd(II) por sistema de HFRLM com membranas de PDMS e polipropileno com detecção por FAAS nas condições otimizadas.

Membrana	Amostra	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado após fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
PDMS	Rio Araranguá	< LOD	15	12,7 \pm 0,8	84,7
	Rio Carreiro	< LOD	15	11,6 \pm 0,1	77,3
	Praia do Moçambique	< LOD	15	15,3 \pm 0,3	102,0
Polipropileno	Rio Araranguá	< LOD	15	14,3 \pm 0,3	95,3
	Rio Carreiro	<LOD	15	14,1 \pm 0,2	94,0
	Praia do Moçambique	<LOD	15	16,9 \pm 0,2	112,6

Amostra de água do mar foi utilizada para testar a tolerância a interferentes. O resultado mostrado na **Tabela 12** sugere uma grande tolerância a interferentes inorgânicos. No entanto para as amostras de água de rio a presença de matéria orgânica, tal como ácidos húmicos, pode ter sido a responsável pela menor recuperação nas mesmas. Estes compostos têm a capacidade de complexar metais e podem estar competindo com o DDTP [34].

Até o momento a membrana de polipropileno tem sido considerada um suporte inerte nos processos de extração com membranas. No entanto o grupo de Popp et al. já sugeriu que a membrana porosa de polipropileno é capaz de contribuir, por ela mesma, na extração de compostos com alto coeficiente de partição octanol-água a partir de amostras aquosas [35]. Talvez esta seja a causa de a membrana de polipropileno apresentar melhores resultados quando utilizando amostras contendo grandes quantidades de matéria orgânica, como nas águas do Rio Araranguá e Carreiro.

A **Tabela 13** apresenta uma comparação com a metodologia desenvolvida neste trabalho e algumas outras presentes na literatura para determinação de Cd(II).

Tabela 13. Comparação entre resultados obtidos neste trabalho e outros trabalhos publicados na literatura para determinação de Cd(II).

Matriz	Sistema de separação e detecção	LOD	Referência
Alimento	Co-precipitação e GFAAS	0,02 ng g ⁻¹	6
Água	LPME e GFAAS	0,0065 µg L ⁻¹	7
Água	LPME e GFAAS	3,5 ng L ⁻¹	8
Urina	CPE e GFAAS	2 ng L ⁻¹	9
Água	Potenciometria	89,9 µg L ⁻¹	12
Água	SPE e FAAS	0,25 µg L ⁻¹	14
Água	FI-CPE e FAAS	0,75 µg L ⁻¹	15
Água	HFRLM e FAAS	1,3 µg L ⁻¹	Este trabalho*
Água	HFRLM e FAAS	1,5 µg L ⁻¹	Este trabalho**

* membrana de PDMS ** membrana de polipropileno

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Um método simples, sensível e seletivo foi desenvolvido para extração e pré-concentração de cádmio(II) em amostras aquosas seguido por detecção em FAAS. Este método foi baseado em uma nova técnica utilizando membranas, chamada de extração com membrana líquida renovável (HFRLM), onde uma alta estabilidade pode ser alcançada pela renovação contínua da membrana líquida pelas micro-gotas de solvente dispersas na amostra. Além da alta estabilidade da membrana líquida, a renovação contínua também provém uma redução na resistência à transferência de massa na camada estática (boundary layer) na interface membrana/amostra. Técnica multivariada foi utilizada na otimização de todas as variáveis do sistema, onde a metodologia de superfície de resposta foi aplicada com excelentes resultados. O método proposto permite a efetiva recuperação de Cd(II) em apenas uma etapa, com extração e re-extração ocorrendo simultaneamente, com eficiência de extração superior a 90% para ambas as membranas utilizadas. Este procedimento pode ser utilizado com sucesso para análise de amostras aquosas no estudo de contaminação de Cd(II).

Como perspectivas procura-se modificar o sistema, utilizando um frasco de volume maior, possibilitando o uso de volumes maiores de amostra além comprimentos maiores de membrana, visando um melhoramento nos limites de detecção e principalmente a diminuição do tempo de extração.

Além disto, será estudado a possibilidade de modificar as características da membrana, como num sistema PIM, e utilizar sistema de detecção com fonte contínua, para determinação simultânea de diferentes metais.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Shabani, A. M. H.; Dadfarnia, S.; Motavaselian, F.; Ahmadi, S. H., Separation and preconcentration of cadmium ions using octadecyl silica membrane disks modified by methyltrioctylammonium chloride, *Journal of Hazardous Materials* **162** (2009), pp. 373–377.
- [2] Lara, R.F.; Wuilloud, R.G.; Salonia J. A.; Olsina R. A.; Martinez L. D., Determination of low cadmium concentrations in wine by on-line preconcentration in a knotted reactor coupled to an inductively coupled plasma optical emission spectrometer with ultrasonic nebulization, *Fresenius J. Anal. Chem.* **372** (2001), pp. 989–993.
- [3] Vanderpool, R. A.; Buckley, W. T., Liquid-liquid extraction of cadmium by sodium diethyldithiocarbamate from biological matrixes for isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* **71** (1999), pp. 652–659.
- [4] Fang, Z. L.; Dong, L. P., Flow injection on-line coprecipitation preconcentration for electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **7** (1992), pp. 439–445.
- [5] Peng, J.; Liu, R.; He, B.; Hu, X.; Jiang, G., Ultrasensitive determination of cadmium in seawater by hollow fiber supported liquid membrane extraction coupled with graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta* **62B** (2007), pp. 499-503.
- [6] Rezaei, B.; Meghdadi, S.; Zarandi, R. F., A fast response cadmium-selective polymeric membrane electrode based on *N,N*-(4-methyl-1,2-phenylene)diquinoline-2-carboxamide as a new neutral carrier, *Journal of Hazardous Materials* **153** (2008), pp. 179–186.
- [7] Oymak, T.; Tokaloglu, S.; Yilmaz, V.; Kartal, S.; Aydin, D., Determination of lead and cadmium in food samples by the coprecipitation method, *Food Chemistry* **113** (2009), pp. 1314–1317.

- [8] Nazari, S., Determination of trace amounts of cadmium by modified graphite furnace atomic absorption spectrometry after liquid phase microextraction, *Microchemical Journal* **90** (2008), pp. 107–112.
- [9] Nazari, S., Liquid phase microextraction and ultratrace determination of cadmium by modified graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials* **165** (2009), pp. 200-205.
- [10] Maranhão, T. A.; Martendal, E.; Borges, D. L. G.; Carasek, E.; Welz, B.; Curtius, A. J., Cloud point extraction for the determination of lead and cadmium in urine by graphite furnace atomic absorption spectrometry with multivariate optimization using Box–Behnken design, *Spectrochimica Acta Part B* **62** (2007), pp. 1019–1027.
- [11] Facchin I.; Pasquini, C., Two-phase liquid-liquid extraction in monosegmented flow analysis. Determination of cadmium with 1-(2'-pyridylazo)naphtol, *Anal. Chim. Acta* **308** (1995), pp. 231–237.
- [12] Stankovic, S.; Čičkarić, D.; Marković, J., Determination of Pb and Cd in water by potentiometric stripping analysis (PSA), *Desalination* **213** (2007), pp. 282–287.
- [13] Garrido I.; Soto, R.M; Carlosensa, A., Flame atomic absorption spectrometry with flow injection on-line adsorption preconcentration using a knotted reactor for cadmium determination in aqueous samples, *Anal. Lett.* **34** (2001), pp. 1763–1779.
- [14] Granado-Castro, M. D.; Galindo-Riaño, M. D.; Garcia-Vargas, M., Separation and preconcentration of cadmium ions in natural water using a liquid membrane system with 2-acetylpyridine benzoylhydrazone as carrier by flame atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* **59** (2004), pp. 577–583.
- [15] Jeannot, M. A.; Cantwell, F. F., Mass Transfer Characteristics of Solvent Extraction into a Single Drop at the Tip of a Syringe Needle, *Anal. Chem.*, **69**, (1997) pp. 235-239.

- [16] Rezaee, M.; Assadi, Y.; Hosseini, M. –R. M.; Aghaee, E.; Ahmadi, F.; Berinjani, S., Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction, *Journal of Chromatography A*, **1116** (2006), pp. 1–9.
- [17] Lv, J.; Yang, Q.; Jiang, J.; Chung, T. Exploration of heavy metal ions transmembrane flux enhancement across a supported liquid membrane by appropriate carrier selection, *Chemical Engineering Science* **62** (2007), pp. 6032-6039.
- [18] Shah, F. U.; Barri, T.; Jönsson, J. A.; Skog, K., Determination of heterocyclic aromatic amines in human urine by using hollow-fibre supported liquid membrane extraction and liquid chromatography-ultraviolet detection system, *Journal of Chromatography* **870B** (2008), pp. 203-208.
- [19] García-López, M.; Rodríguez, I.; Cela, R., Evaluation of liquid-liquid microextraction using polypropylene microporous membranes for the determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in water samples, *Anal. Chim. Acta* **625** (2008), pp. 145-153.
- [20] Hyötyläinen, T.; Riekkola, M., Sorbent and liquid-phase microextraction techniques and membrane-assisted extraction in combination with gas chromatographic analysis: A review, *Anal. Chim. Acta* **614** (2008), pp. 27-37.
- [21] Swain, B.; Jeong, J.; Lee, J.; Lee, G., Extraction of Co(II) by supported liquid comparison study, *Journal of Membrane Science* **288** (2007), pp. 139-148.
- [22] Reyes-Aguilera, J. A.; Gonzalez, M. P.; Navarro, R.; Saucedo, T. I.; Ávila-Rodríguez, M., Supported liquid membranes (SLM) for recovery of bismuth from aqueous solutions, *Journal of Membrane Science* **310** (2008), pp. 13-19.
- [23] Safavi, A.; Shams, E., Selective and efficient transport of Hg(II) through bulk liquid membrane using methyl red as carrier, *Journal of membrane Science* **144** (1998), pp. 37-43.

- [24] León, G.; Guzmán, M. A., Facilitated transport of copper through bulk liquid membranes containing different carriers: compared kinetic study, *Desalination* **223** (2008), pp. 330–336.
- [25] Dimitrov, K.; Saboni, A.; Alexandrova, S., Separation of cobalt and nickel by pertraction in a rotating film contactor using Cyanex 302 as a carrier, *Sep.Sci. Technol.* **40** (2005), pp. 2111–2123.
- [26] Kumbasar, R. A., Selective extraction and concentration of cobalt from acidic leach solution containing cobalt and nickel through emulsion liquid membrane using PC-88A as extractant, *Separation and Purification Technology* **64** (2009), pp. 273–279
- [27] Rajasimman, M.; Sangeetha, R.; Karthik, P., Statistical optimization of process parameters for the extraction of chromium (VI) from pharmaceutical wastewater by emulsion liquid membrane, *Chemical Engineering Journal* (2008), doi:10.1016/j.cej.2008.12.026
- [28] Kozłowski, C. A., Facilitated transport of metal ions through composite and polymer inclusion membranes, *Desalination* **198** (2006), pp. 132–140.
- [29] Ersoz, M., Transport of mercury through liquid membranes containing calixarenes, *Adv. Colloid Interface Sci.* **134-135** (2007), pp 96-104.
- [30] Giacomelli, M. B. O., Determinação de elementos traço em ligas ferrosas e não ferrosas por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica após complexação e sorção sobre carvão ativo. **Tese** (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, (1999), pp. 11-14.
- [31] Toman, B., Bayes optimal designs for two- and three-level factorial experiments, *Journal of the American Statistical Association* **89** (1994), pp. 937-946.

- [32] Stalikas, C.; Fiamegos, Y.; Sakkas, V.; Albanis, T., Developments on chemometric approaches to optimize and evaluate Microextraction, *Journal of Chromatography A*, **1216** (2009) pp. 175–189.
- [33] He, D.; Luo, X.; Yang, C.; Ma, M.; Wan, Y., Study of transport and separation of Zn(II) by a combined supported liquid membrane/strip dispersion process containing D2EHPA in kerosene as the carrier, *Desalination*, **194** (2006), pp. 40-51.
- [34] Coles, C. A.; Yong, R. N., Humic acid preparation, properties and interactions with metals lead and cadmium, *Engineering Geology* **86** (2006), pp. 26-32.
- [35] Montes, R.; Rodríguez, I.; Rubi, E.; Cela, R., Suitability of polypropylene microporous membranes for liquid- and solid-phase extraction of halogenated anisoles from water samples, *Journal of Chromatography A*, **1198-1199** (2008), pp. 21-26.