

Jeferson Schneider Carletto

**DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO, CHUMBO E COBALTO EM
MATRIZES AQUOSAS USANDO MICRO EXTRAÇÃO
LÍQUIDO-LÍQUIDO-SÓLIDO COM DETECÇÃO POR SS-GF
AAS**

Tese submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a Obtenção do Grau
de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Eduardo
Carasek da Rocha

Florianópolis

2013

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da
Universidade Federal de Santa Catarina

A ficha catalográfica é confeccionada pela Biblioteca
Central.

Tamanho: 7cm x 12 cm

Fonte: Times New Roman 9,5

Maiores informações em:

<http://www.bu.ufsc.br/design/Catalogacao.html>

Jeferson Schneider Carletto

**DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO, CHUMBO E COBALTO EM
MATRIZES AQUOSAS USANDO MICRO EXTRAÇÃO
LÍQUIDO-LÍQUIDO-SÓLIDO COM DETECÇÃO POR SS-GF
AAS**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “doutor”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de pós-graduação em química

Local, x de xxxxx de xxxx.

Prof. Almir Spinelli, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Eduardo Carasek da Rocha, Dr.

Prof. XXXXXXX, Dr.

Prof. WWWWWW Dr.

Prof. YYYYYYYY, Dr.

Prof. RRRRRRRR, Dr.

Prof.^a ZZZZZZZZZZ, Dr.^a

Este trabalho é dedicado aos meus queridos familiares.

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;

Aos colegas e amigos do laboratório 209, que de uma forma ou de outra tive convívio nos oito anos neste laboratório;

Aos meus amigos do curso e principalmente à minha esposa Vanessa, por estar sempre ao meu lado apoiando e colaborando com amor e paciência;

Aos amigos de uma vida, pessoal de Caçador e os agregados que conheci durante a graduação.

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 à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro;

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina pelo suporte na realização deste trabalho.

Existe uma coisa que uma longa existência me ensinou: toda a nossa ciência, comparada à realidade, é primitiva e inocente; e, portanto, é o que temos de mais valioso.

(Albert Einstein)

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidas diversas metodologias de microextração utilizando membranas de polipropileno para determinação de chumbo, cádmio e cobalto. Ligantes como O,O-dietil ditiofosfato de amônio (DDTP), 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN), pirrolidinaditiocarbamato de amônio (APDC) e difeniltiocarbazona (Ditizona) foram usados para extração desses metais a partir de matrizes aquosas. Variáveis como concentração do ligante, pH da amostra, volume e tipo de solvente extrator, tempo de extração e quantidade de membranas foram também avaliadas quando necessário. Com as condições otimizadas os parâmetros analíticos de mérito foram determinados e obteve-se um limite de quantificação (LOQ) de $0,024 \mu\text{g L}^{-1}$, com desvio padrão relativo (RSD) de 6% e fator de pré-concentração (EF) variando de 22 a 66 vezes usando DDTP como ligante. A segunda parte do trabalho consistiu em utilizar o APDC como ligante para extração simultânea de chumbo, cádmio e cobalto. Os parâmetros analíticos de mérito, determinados após a otimização das variáveis que afetam a extração, foram determinados. Os limites de quantificação respectivamente para chumbo, cádmio e cobalto foram de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$, e $0,24 \mu\text{g L}^{-1}$, com fatores de pré-concentração de 31, 40 e 48 vezes, respectivamente. A terceira parte do trabalho consistiu no uso dos ligante PAN também para extração simultânea de cádmio, chumbo e cobalto. Os limites de quantificação foram, respectivamente, de $2,6 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$, com fatores de pré-concentração de 8, 9 e 11 vezes. A quarta parte deste trabalho consistiu na utilização

da ditizona como ligante para extração simultânea de chumbo, cádmio e cobalto. Os limites de quantificação foram, respectivamente, de $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, com fatores de pré-concentração de 20, 16 e 15 vezes. A quinta parte do trabalho consistiu no desenvolvimento de um método utilizando a mistura dos quatro ligantes para extração de chumbo, cádmio e cobalto em uma extensa faixa de pH. Apenas o cobalto forneceu bons resultados, com uma sensibilidade razoavelmente homogênea na faixa de pH estudada, de 1 a 10.

Palavras-chave: HF-LLSME, membrana, SS-GF AAS, PAN, Ditizona, APDC, DDTP.

ABSTRACT

Some micro extraction methodologies using polypropylene membranes for the determination of lead, cadmium and cobalt were developed. Chelating agents such as O,O-diethyl dithiophosphate (DDTP), 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN), ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC) and diphenylthiocarbazone (Dithizone) were used for extraction of these metals from aqueous matrix. Factors such as chelating agent concentration, sample pH, composition and volume of the extractor solvent, and membrane quantity were also studied when necessary. With the optimal conditions the analytical figures of merit were determined and the limit of quantification (LOQ) of $0.024 \mu\text{g L}^{-1}$ was obtained, with a relative standard deviation (RSD) of 6% and enrichment factor (EF) between 22 and 66 folds using DDTP. The second part of this study consisted in the use of APDC as chelating agent for simultaneous extraction of lead, cadmium and cobalt. The analytical figures of merit were determined after the factors optimization. The limits of quantification were $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.05 \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.24 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively, for the lead, cadmium and cobalt, with enrichment factors of 31, 40 and 48 folds. The third part of this study consisted on the use of PAN for simultaneous extraction of lead, cadmium and cobalt. The limits of quantification were of $2.6 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.15 \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.9 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively, for the lead, cadmium and cobalt, with enrichment factors of 8, 9 and 11 folds. The fourth part of this study consisted in the use of dithizone as chelating agent for simultaneous extraction of lead, cadmium and cobalt. The limits of quantification

were of $0.7 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.10 \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively, for the lead, cadmium and cobalt, with enrichment factors of 20, 16 and 15 folds. The fifth part of this study consisted in a method development using a mixture of the four chelating agents on the extraction of lead, cadmium and cobalt in a wide pH range. Only the cobalt resulted in good results, with a sensibility reasonably homogeneous over the pH range studied, from 1 to 10.

Keywords: HF-LLSME, membrane, SS-GF AAS, PAN, Dithizone, APDC, DDTP.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Ilustração da técnica de SDME e suas principais versões. 4
- Figura 2. Ilustração da técnica de DLLME. 5
- Figura 3. Representação esquemática do sistema de extração por HFLPME em 2 e 3 fases utilizando configuração em haste. Fonte: Carletto *et al.*²⁹ 6
- Figura 4. Representação esquemática das etapas para o procedimento de extração de metais usando HF-LLSME com membranas porosas de polipropileno, seguido por SS-GF AAS. (1) As membranas são cortadas em segmentos de 6 mm de comprimento; (2) duas hastes de aço inoxidável são inseridas através do septo de silicone presente na tampa do frasco, sendo as membranas fixadas nas hastes em seguida; (3) o frasco de vidro contendo a amostra e os reagentes é fechado com a tampa; (4) A mistura é agitada por 20 minutos para transferência do analito complexado da amostra para a membrana; (5) os segmentos de membrana são transferidos para uma plataforma de amostragem sólida e analisadas diretamente por SS-GF AAS..... 30
- Figura 5. Representação esquemática das etapas para o procedimento de extração de metais usando HF-LLSME com membranas porosas de polipropileno, seguido por SS-GF AAS. (1) As membranas são cortadas em segmentos de 6 mm de comprimento; (2) três hastes de aço inoxidável são inseridas através do septo de silicone presente na tampa do frasco, sendo as membranas fixadas nas hastes em seguida; (3) o frasco de vidro contendo a amostra e os reagentes é fechado com a tampa; (4) A mistura é agitada por um tempo variável, de acordo com a metodologia utilizada, para transferência do analito complexado da

amostra para a membrana; (5) os segmentos de membrana são transferidos para uma plataforma de amostragem sólida e analisadas diretamente por SS-GF AAS 31

Figura 6. Representação esquemática das etapas para o procedimento de extração de metais usando HF-LLSME com membranas porosas de polipropileno, seguido por SS-GF AAS. (1) As membranas são cortadas em segmentos de 6 mm de comprimento; (2) uma haste de aço inoxidável é inserida através do septo de silicone presente na tampa do frasco, sendo as membranas fixadas na haste em seguida; (3) o frasco de vidro contendo a amostra e os reagentes é fechado com a tampa; (4) A mistura é agitada por um tempo variável, de acordo com a metodologia utilizada, para transferência do analito complexado da amostra para a membrana; (5) os segmentos de membrana são transferidos para uma plataforma de amostragem sólida e analisadas diretamente por SS-GF AAS..... 32

Figura 7. Representação esquemática das etapas para o procedimento de extração de metais usando HF-LLSME com membranas porosas de polipropileno, seguido por SS-GF AAS. (1) As membranas são cortadas em segmentos de 6 mm de comprimento; (2) uma haste de aço inoxidável contendo três pontas é inserida através do septo de silicone presente na tampa do frasco, sendo as membranas fixadas em cada uma das pontas em seguida; (3) o frasco de vidro contendo a amostra e os reagentes é fechado com a tampa; (4) A mistura é agitada através do giro da haste principal em torno de seu próprio eixo, por um tempo variável, de acordo com a metodologia utilizada, para transferência do analito complexado da amostra para a membrana; (5) os segmentos de membrana são transferidos para uma plataforma de amostragem sólida e analisadas diretamente por SS-GF AAS..... 33

Figura 8. Otimização da composição do solvente extrator usando superfície de mistura triangular para extração de Pb(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: 0,1% (v/v) HNO₃, 0,01% (m/v) DDTP, 10 min de tempo de extração, extração líquido-sólido (extração pela membrana) apenas durante o último minuto da extração líquido-líquido, 2 µg L⁻¹ de Pb(II), volume de solvente de 200 µL e 2 segmentos de membrana (12 mm de comprimento)..... 37

Figura 9. Absorvância integrada (A_{int}) para Pb em função do tempo total de extração (extração líquido-líquido) e tempo de extração pela membrana (fração do tempo total no qual a membrana encontra-se imersa na emulsão, como porcentagem do tempo total de extração) usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: 0,1% (v/v) HNO₃, 0,01% (m/v) DDTP, volume de tolueno de 100 µL, concentração de Pb(II) de 2 µg L⁻¹, comprimento da membrana de 12 mm. $R^2 = 0,8944$ 40

Figura 10. Absorvância integrada média (A_{int}) para chumbo por segmento de membrana como em função do comprimento total de membrana (quantidade de segmentos) e o volume do solvente extrator usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: 0,1% (v/v), 0,01% (m/v) DDTP, tolueno como solvente extrator, 2 µg L⁻¹ Pb(II), tempo de extração de 20 min. $R^2 = 0,8572$ 42

Figura 11. Absorvância integrada total (A_{int}) para chumbo em função do número de segmentos analisados e o volume de solvente extrator usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: 0,1% (v/v) HNO₃, 0,01% (m/v) DDTP, tolueno como solvente extrator, 2 µg L⁻¹ Pb(II), tempo de extração de 20 min. $R^2 = 0,9321$ 43

Figura 12. Absorvância integrada (A_{int}) para chumbo em função do volume de solvente extrator e do tempo de extração usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: 0,1% (v/v) HNO_3 , 0,01% (m/v) DDTP, tolueno como solvente extrator, $2 \mu g L^{-1}$ Pb(II), e quatro segmentos de membrana (comprimento total de 24 mm). $R^2 = 0,8834$ 44

Figura 13. Absorvância integrada (A_{int}) para chumbo em função da concentração do ligante APDC e do pH da amostra usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: $1 \mu g L^{-1}$ Pb(II), tolueno como solvente extrator, volume de solvente extrator de $100 \mu L$, tempo de extração de 10 min, um segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8351$ 50

Figura 14. Absorvância integrada (A_{int}) para cádmio em função da concentração do ligante APDC e do pH da amostra usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: $1 \mu g L^{-1}$ Cd(II), tolueno como solvente extrator, volume de solvente extrator de $100 \mu L$, tempo de extração de 10 min, um segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8012$ 51

Figura 15. Absorvância integrada (A_{int}) para cobalto em função da concentração do ligante APDC e do pH da amostra usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: $1 \mu g L^{-1}$ Co(II), tolueno como solvente extrator, volume de solvente extrator de $100 \mu L$, tempo de extração de 10 min, um segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8202$ 52

Figura 16. Absorvância integrada (A_{int}) para chumbo em função do volume de solvente extrator e tempo de extração, usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: $1 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II), tolueno como solvente extrator, concentração de APDC 0,007% (m/v) e pH da amostra 3,0, um segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,9481$	53
Figura 17. Absorvância integrada (A_{int}) para cádmio em função do volume de solvente extrator e tempo de extração, usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II), tolueno como solvente extrator, concentração de APDC 0,007% (m/v) e pH da amostra 3,0, um segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,9237$	54
Figura 18. Absorvância integrada (A_{int}) para cobalto em função do volume de solvente extrator e tempo de extração, usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: $1 \mu\text{g L}^{-1}$ Co(II), tolueno como solvente extrator, concentração de APDC 0,007% (m/v) e pH da amostra 3,0, um segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,9533$	55
Figura 19. Curva teórica de $\log \beta'$ em função do pH para a formação do complexo $\text{Pb}(\text{PAN})_2$	62
Figura 20. Curva teórica de $\log \beta'$ em função do pH para a formação do complexo $\text{Cd}(\text{PAN})_2$	63
Figura 21. Curva teórica de $\log \beta'$ em função do pH para a formação do complexo $\text{Co}(\text{PAN})_2$	63

Figura 22. Otimização do pH da amostra e da concentração do PAN no solvente extrator usando metodologia de superfície de resposta para extração de Pb(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: solvente extrator tolueno; volume de solvente extrator de 100 μL ; 10 min de extração; 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8814$ 65

Figura 23. Otimização do pH da amostra e da concentração do PAN no solvente extrator usando metodologia de superfície de resposta para extração de Cd(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: solvente extrator tolueno; volume de solvente extrator de 100 μL ; 10 min de extração; 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8245$ 65

Figura 24. Otimização do pH da amostra e da concentração do PAN no solvente extrator usando metodologia de superfície de resposta para extração de Co(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: solvente extrator tolueno; volume de solvente extrator de 100 μL ; 10 min de extração; 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Co(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8998$ 66

Figura 25. Otimização do volume e composição do solvente extrator usando metodologia de superfície de resposta para extração de Pb(II), utilizando o ligante PAN, por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: pH 9,0; concentração do PAN no solvente orgânico de 1,0 % (m/v); 30 min de extração; 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8815$ 67

Figura 26. Otimização do volume e composição do solvente extrator usando metodologia de superfície de resposta para extração de Cd(II), utilizando o ligante PAN, por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: pH 9,0; concentração do PAN no solvente orgânico de 1,0 % (m/v); 30 min de extração; $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8652$ 68

Figura 27. Otimização do volume e composição do solvente extrator usando metodologia de superfície de resposta para extração de Co(II), utilizando o ligante PAN, por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: pH 9,0; concentração do PAN no solvente orgânico de 1,0 % (m/v); 30 min de extração; $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Co(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8365$ 68

Figura 28. Otimização do pH da amostra e tempo de extração usando metodologia de superfície de resposta para extração de Pb(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: concentração do PAN no solvente orgânico de 1,5 % (m/v); 200 μL de solvente extrator; composição do solvente extrator 50% de clorofórmio e 50% de tolueno (v/v); $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,9324$ 70

Figura 29. Otimização do pH da amostra e tempo de extração usando metodologia de superfície de resposta para extração de Cd(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: concentração do PAN no solvente orgânico de 1,0 % (m/v); 200 μL de solvente extrator; composição do solvente extrator 50% de clorofórmio e 50% de tolueno (v/v); $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8670$ 70

- Figura 30. Otimização do pH da amostra e tempo de extração usando metodologia de superfície de resposta para extração de Co(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: concentração do PAN no solvente orgânico de 1,0 % (m/v); 200 μL de solvente extrator; composição do solvente extrator 50% de clorofórmio e 50% de tolueno (v/v); 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Co(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,9537$ 71
- Figura 31. Curva de $\text{Log } \beta'$ em função do pH para a formação do complexo $\text{Pb}(\text{HDZ})_2$ 77
- Figura 32. Curva de $\text{Log } \beta'$ em função do pH para a formação do complexo $\text{Co}(\text{HDZ})_2$ 77
- Figura 33. Curva de $\text{Log } \beta'$ em função do pH para a formação do complexo $\text{Cd}(\text{HDZ})_2$ 78
- Figura 34. Otimização do pH da amostra e da concentração da ditizona no solvente extrator usando metodologia de superfície de resposta para extração de Pb(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: solvente extrator tolueno; volume de solvente extrator de 200 μL ; 10 min de extração; 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8256$ 79
- Figura 35. Otimização do pH da amostra e da concentração da ditizona no solvente extrator usando metodologia de superfície de resposta para extração de Cd(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: solvente extrator tolueno; volume de solvente extrator de 200 μL ; 10 min de extração; 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8386$ 80

Figura 36. Otimização do pH da amostra e da concentração da ditizona no solvente extrator usando metodologia de superfície de resposta para extração de Co(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: solvente extrator tolueno; volume de solvente extrator de 200 μL ; 10 min de extração; 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Co(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8735$ 81

Figura 37. Otimização do tempo de extração e do pH da amostra usando metodologia de superfície de resposta para extração de Pb(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: solvente extrator tolueno; volume de solvente extrator de 100 μL ; concentração da ditizona no solvente extrator de 1,4% (m/v); 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8410$ 82

Figura 38. Otimização do tempo de extração e do pH da amostra usando metodologia de superfície de resposta para extração de Cd(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: solvente extrator tolueno; volume de solvente extrator de 100 μL ; concentração da ditizona no solvente extrator de 1,4% (m/v); 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8288$ 83

Figura 39. Otimização do tempo de extração e do pH da amostra usando metodologia de superfície de resposta para extração de Co(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: solvente extrator tolueno; volume de solvente extrator de 100 μL ; concentração da ditizona no solvente extrator de 1,4% (m/v); 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Co(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,9500$ 83

Figura 40. Quantidade do ligante ditizona adsorvida em um segmento de membrana em função do número de imersões na solução padrão do ligante em clorofórmio.	89
Figura 41. Comparação entre as sensibilidades na extração de Co(II) em diferentes pH quando utilizando ligantes puros ou mistura de ligantes através da técnica de HF-LLSME e detecção por SS-GF AAS.	90
Figura 42. Imagem do ponto de coleta da amostra de água de rio no rio Caçador, denominado no texto como Ponto 02, com as seguintes coordenadas: (26°46'32,12"S // 51°00'14,35"O).	107
Figura 43. Imagem do ponto de coleta da amostra de água de rio no Rio do Peixe, denominado no texto como Ponto 01, com as seguintes coordenadas: (26°41'57,64"S // 51°03'35,94"O).	108
Figura 44. Imagem do ponto de coleta da amostra de água de rio no Rio do Peixe, denominado no texto como Ponto 03, com as seguintes coordenadas: (26°47'00,76"S // 51°00'45,75"O).	108
Figura 45. Imagem do ponto de coleta da amostra de água de rio no Rio do Peixe, denominado no texto como Ponto 04, com as seguintes coordenadas: (26°53'28,35"S // 51°04'35,94"O).	109
Figura 46. Panorama geral da região de coleta das amostras de águas naturais.	109
Figura 47. Fórmulas estruturais dos ligantes utilizados. DDTP (A), PAN (B), ditizona (C), APDC (D).	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Programas de temperatura do SS-GF AAS utilizados neste trabalho.....	26
Tabela 2. Figuras analíticas de mérito para determinação de Pb(II) usando SS-GF AAS após HF-LLSME com um segmento de membrana porosa de polipropileno.	46
Tabela 3. Comparação entre os resultados obtidos neste estudo com alguns publicados na literatura usando técnicas de separação para GF AAS.....	47
Tabela 4. Resultados para as análises de refrigerantes e testes de recuperação para extração de Pb(II) por HF-LLSM com membrana de polipropileno usando DDPT como ligante e determinação por SS-GF AAS.....	49
Tabela 5. Parâmetros analíticos de mérito para determinação de Pb(II), Cd(II) e Co(II) usando APDC como ligante para HF-LLSME seguida por detecção em SS-GF AAS.	56
Tabela 6. Resultados obtidos para análise de Pb(II) e Co(II) em material de referencia certificado de fígado bovino usando extração por HF-LLSM com membrana de polipropileno com APDC como ligante e determinação por SS-GF AAS.	57
Tabela 7. Resultados para as análises de amostras de efluente têxtil e amostras de águas naturais para extração de Pb(II) por HF-LLSM com membrana de polipropileno usando APDC como ligante e determinação por SS-GF AAS.....	58

Tabela 8. Resultados para as análises de amostras de efluente têxtil e amostras de águas naturais para extração de Cd(II) por HF-LLSM com membrana de polipropileno usando APDC como ligante e determinação por SS-GF AAS.	59
Tabela 9. Resultados para as análises de amostras de efluente têxtil e amostras de águas naturais para extração de Co(II) por HF-LLSM com membrana de polipropileno usando APDC como ligante e determinação por SS-GF AAS.	59
Tabela 10. Valores de constantes de formação de hidroxicomplexos de Pb(II), Co(II) e Cd(II).	61
Tabela 11. Valores de constantes de formação dos complexos entre os íons Pb(II), Co(II) e Cd(II) com os ligantes PAN e Ditizona, e as constantes de acidez dos ligantes.	62
Tabela 12. Parâmetros analíticos de mérito para determinação de Pb(II), Cd(II) e Co(II) usando PAN como ligante para HF-LLSME seguida por detecção em SS-GF AAS.	72
Tabela 13. Resultados para as análises de amostras de efluente têxtil e amostras de águas naturais para extração de Pb(II) por HF-LLSM com membrana de polipropileno usando PAN como ligante e determinação por SS-GF AAS.	74
Tabela 14. Resultados para as análises de amostras de efluente têxtil e amostras de águas naturais para extração de Cd(II) por HF-LLSM com membrana de polipropileno usando PAN como ligante e determinação por SS-GF AAS.	74
Tabela 15. Resultados para as análises de amostras de efluente têxtil e amostras de águas naturais para extração de Co(II) por HF-LLSM com	

membrana de polipropileno usando PAN como ligante e determinação por SS-GF AAS.....	75
Tabela 16. Parâmetros analíticos de mérito para determinação de Pb(II), Cd(II) e Co(II) usando a ditizona como ligante para HF-LLSME seguida por detecção em SS-GF AAS.	85
Tabela 17. Resultados para as análises de amostras de águas naturais para extração de Pb(II) por HF-LLSM com membrana de polipropileno usando a Ditizona como ligante e determinação por SS-GF AAS.	86
Tabela 18. Resultados para as análises de amostras de águas naturais para extração de Cd(II) por HF-LLSM com membrana de polipropileno usando a Ditizona como ligante e determinação por SS-GF AAS.	86
Tabela 19. Resultados para as análises de amostras de águas naturais para extração de Co(II) por HF-LLSM com membrana de polipropileno usando a Ditizona como ligante e determinação por SS-GF AAS.	87
Tabela 20. Valores máximos permitidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, para os metais estudados, tanto em corpos de água doce quanto em lançamento de efluentes.	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APDC - pirrolidinaditiocarbamato de amônio;

DDTP - O,O-dietil ditiófosfato de amônio;

DLLME - Microextração líquido-líquido dispersiva;

F AAS - Espectrometria de absorção atômica em chama;

GF AAS - Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite;

HF-LLSME - Microextração líquido-líquido-sólido com membrana oca;

HFLPME- Microextração em fase líquida com membrana oca;

HFRLM - extração com membrana líquida renovável;

LLME - Microextração líquido-líquido;

LPME - Microextração em fase líquida;

PAN - 1-(2-Piridilazo)-2-Naftol;

SDME- Microextração com gota única;

SLM - Membrana líquida suportada;

SS-GF AAS - Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com amostragem sólida;

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xx
SUMÁRIO	xxi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. METAIS	1
1.2. DETERMINAÇÃO DE METAIS E TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO.....	3
1.3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	8
1.3.1. Considerações gerais.....	8
1.3.2. Efeito da temperatura sobre a constante de distribuição K_d ..	10
1.3.3. Equilíbrio de partição e efeito do pH	11
1.3.4. Equilíbrio de complexação.....	14
1.3.4.1. <i>Constante de estabilidade</i>	14
1.3.4.2. <i>Efeito do pH sobre o equilíbrio metal-complexo</i>	16
2. OBJETIVOS	23
2.1. OBJETIVO GERAL	23

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3. PARTE EXPERIMENTAL	25
3.1. EQUIPAMENTOS.....	25
3.2. MATERIAIS E REAGENTES	27
3.2.1. Reagentes e solventes.....	27
3.2.2. Materiais.....	27
3.2.3. Amostras	28
3.3. MICROEXTRAÇÃO COM MEMBRANA (HF-LLSME)	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1. USO DO LIGANTE DDTP PARA EXTRAÇÃO E PRÉ- CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO UTILIZANDO MEMBRANA POROSA DE POLIPROPILENO E DETECÇÃO EM SS-GF AAS	35
4.1.1. Otimização da composição do solvente extrator	35
4.1.2. Otimização multivariada dos tempos de extração	38
4.1.3. Otimização multivariada do volume de solvente extrator, quantidade de segmentos de membrana e tempo de extração	40
4.1.4. Figuras analíticas de mérito e exatidão	45
4.1.5. Aplicação do método proposto.....	48
4.2. USO DO LIGANTE APDC PARA EXTRAÇÃO E PRÉ- CONCENTRAÇÃO SIMULTÂNEA DE CHUMBO, CÁDMIO E COBALTO UTILIZANDO MEMBRANA POROSA DE POLIPROPILENO E DETECÇÃO EM SS-GF AAS	49
4.2.1. Otimização do pH da amostra e concentração do ligante.....	50

4.2.2. Otimização do volume de solvente extrator e tempo de extração.....	53
4.2.3. Figuras analíticas de mérito e exatidão	56
4.2.4. Aplicação do método proposto.....	57
4.3. USO DO LIGANTE PAN PARA EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO SIMULTÂNEA DE CHUMBO, CÁDMIO E COBALTO UTILIZANDO MEMBRANA POROSA DE POLIPROPILENO E DETEÇÃO EM SS-GF AAS.....	60
4.3.1. Otimização do pH e concentração do ligante	64
4.3.2. Otimização da composição e volume do solvente extrator ..	67
4.3.3. Otimização do pH da amostra e tempo de extração	69
4.3.4. Figuras analíticas de mérito	72
4.3.5. Aplicação do método proposto.....	73
4.4. USO DO LIGANTE DITIZONA PARA EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO SIMULTÂNEA DE CHUMBO, CÁDMIO E COBALTO UTILIZANDO MEMBRANA POROSA DE POLIPROPILENO E DETEÇÃO EM SS-GF AAS.....	76
4.4.1. Otimização do pH da amostra e da concentração do ligante	79
4.4.2. Otimização do pH da amostra e do tempo de extração	82
4.4.3. Figuras analíticas de mérito	84
4.4.4. Aplicação do método proposto.....	85
4.5. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA	88
4.6. MISTURA DE LIGANTES.....	90

5. CONCLUSÕES.....	92
6. PERSPECTIVAS.....	96
REFERÊNCIAS.....	97
APÊNDICE	107

1. INTRODUÇÃO

1.1. METAIS

O crescente aumento do descarte de metais pesados no meio ambiente representa um importante problema ambiental com riscos muitas vezes desconhecidos. Define-se metal pesado como os elementos que têm peso específico maior que 5 g cm^{-3} ou que possuem número atômico maior que 20. Esta expressão engloba metais, semi-metais e mesmo não metais, ou metalóides como selênio e arsênio.^{1,2} Dentre estes elementos são conhecidos como os principais metais tóxicos o chumbo, o cádmio, e o mercúrio. O mecanismo de toxicidade mais relevante é a inativação de enzimas. Todo metal de transição divalente reage prontamente com o grupo amino e com o grupo das sulfidrilas das proteínas. Alguns deles podem competir com elementos essenciais e substituí-los no metabolismo enzimático, como o zinco por exemplo. Alguns metais podem também danificar células, por agirem como anti-metabólicos ou por formarem precipitados ou quelatos com agentes metabólicos essenciais³ e podem também precipitar fosfatos ou catalisar sua decomposição.⁴ Em relação à toxicidade, podemos separar os metais em três grupos distintos: no primeiro grupo estão os considerados pouco tóxicos, que na maioria são tidos como micronutrientes, mas em concentrações elevadas são tóxicos. Entre eles estão o alumínio, cobalto, cobre, manganês, molibdênio, selênio, vanádio, zinco e estanho. O segundo grupo é formado por metais que apresentam probabilidade de riscos de câncer, que são o arsênio, berílio, cromo e

níquel. No terceiro grupo estão os metais que apresentam um caráter tóxico significativo e não se enquadram nos grupos anteriores. Entre eles estão chumbo, cádmio, mercúrio e tálio.⁵

Apesar da crença existente de que os efluentes industriais são os principais responsáveis pela degradação dos recursos hídricos, os efluentes gerados pelos esgotos domésticos ainda são as principais fontes de contaminação⁶, ainda que o crescimento industrial e agrícola dos países em desenvolvimento possa alterar essa tendência. Ao contrário dos compostos orgânicos tóxicos, os metais não são degradáveis, de maneira que podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade.⁷ Muitos organismos aquáticos podem bioconcentrar metais pesados. As bioacumulações e biomagnificações transformam concentrações antes tidas por aceitadas em concentrações altamente tóxicas para o homem e para a biota. A persistência desses processos permite que seus efeitos sejam sentidos em longo prazo, mesmo depois de cessadas as emissões. Por exemplo, ostras e mexilhões podem conter níveis de mercúrio e cádmio 100 mil vezes maiores que os das águas nas quais vivem.⁸

Segundo Alloway *et al.*, a agricultura é uma das maiores fontes não pontuais de poluição por metais pesados, sendo as fontes principais as impurezas em fertilizantes (Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn); os pesticidas (Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn); os preservativos de madeiras (As, Cu, Cr) e os dejetos de produção de aves e porcos (Cu, Az, Zn).⁹ Tendo em vista que no estado de Santa Catarina é bastante comum a existência de pequenas propriedades agrícolas, baseadas na agricultura familiar, disseminadas por todas as regiões, o monitoramento adequado dos rios que cortam o estado pode ajudar a

coibir o uso indiscriminado de agrotóxicos como sais de zinco, arsenatos de cobre e de chumbo e compostos metalo-orgânicos.

1.2. DETERMINAÇÃO DE METAIS E TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO

Diversas técnicas analíticas como a espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS), a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) são disponíveis para determinação de metais com boa sensibilidade para uma vasta gama de aplicações.¹⁰⁻¹⁴ Destas técnicas a GF AAS é uma opção atraente para determinar traços de chumbo, cobalto e cádmio em amostras complexas, sendo uma das técnicas mais robustas para esse propósito. Entretanto, devido ao baixo nível de concentração desses metais em muitas amostras, suas determinações diretas podem ser difíceis com todas as técnicas anteriores, inclusive com o GF AAS, devido a possíveis interferências causadas por constituintes majoritários como compostos orgânicos e sais inorgânicos. Conseqüentemente, uma etapa de separação e pré-concentração geralmente é necessária antes da determinação desses elementos por GF AAS.

O interesse em miniaturização na área de química analítica tem levado a introdução de técnicas alternativas para substituir os tradicionais procedimentos de extração líquido-líquido e extração em fase sólida. Dentre dessas alternativas, a microextração líquido-

líquido (LPME ou LLME), introduzida pioneiramente por Liu e Dasgupta¹⁵ e por Jeannot e Cantwell¹⁶ está se tornando amplamente aceita e aplicada para o preparo de amostras, devido a sua simplicidade, com extração e pré-concentração relativamente rápida e minimização ao uso de solventes.¹⁷

Dentre as diversas técnicas desenvolvidas, a primeira e conceitualmente mais simples é a microextração 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 microsseringa, conforme ilustrado na **Figura 1**:

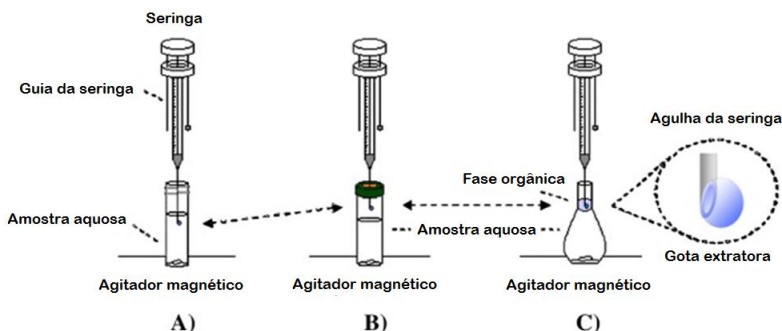


Figura 1. Ilustração da técnica de SDME e suas principais versões.

Fonte: Bendicho *et al.*¹⁸

A baixa estabilidade da gota, que pode se desprender facilmente durante a extração, é sua principal desvantagem.¹⁹

Outra técnica baseada em LLME é a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME). Essa também faz uso de um volume de solvente para a extração dos analitos. Nela uma mistura de solventes, um de alta densidade e outro polar e miscível em água, é adicionada

à amostra aquosa para formar o ponto nuvem, que garante uma grande superfície de contato entre a fase doadora e a receptora. Após a centrifugação é obtido o extrato contendo os compostos de interesse.²⁰ A **Figura 2** ilustra o procedimento para DLLME.

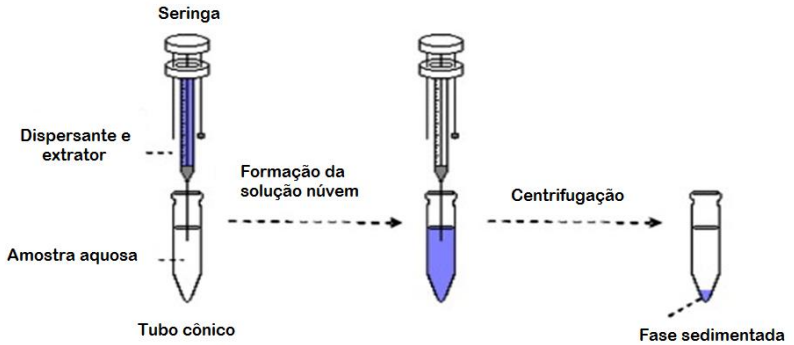


Figura 2. Ilustração da técnica de DLLME.

Fonte: Bendicho *et al.*¹⁸

O uso de membranas ocas (HF-LPME) para estabilizar a fase extratora foi introduzido por Pedersen-Bjergaard e Rasmussen.²¹ HF-LPME pode ser conduzida em um sistema de duas ou três fases²², sendo que no sistema de duas fases, no caso da determinação de metais, um complexo neutro é formado e extraído para o solvente orgânico, que está suportado na membrana. No caso do sistema de três fases, o processo de transferência de massa do íon metálico a partir da fase doadora para a fase receptora através da membrana líquida (SLM), 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.²³⁻²⁸ A **Figura 3** ilustra as diferenças entre um sistema em duas ou três fases.

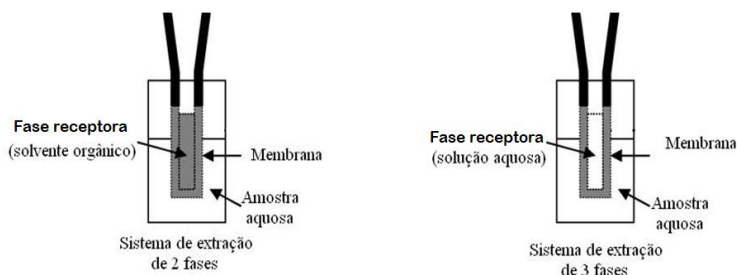


Figura 3. Representação esquemática do sistema de extração por HFLPME em 2 e 3 fases utilizando configuração em haste. Fonte: Carletto *et al.*²⁹

Uma modificação da SLM, introduzida por Zhongqi Ren *et al.*²³⁻²⁴ 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 fase aquosa/fase orgânica, 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 à agitação leva à formação de microgotas 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 microgotas 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 à 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.²⁹ No caso do sistema de três fases, são característicos altos fatores de enriquecimento, o que torna a metodologia bastante interessante para o uso com o F AAS. Entretanto, geralmente o tempo de análise requerido tende a ser significativamente superior quando comparado ao sistema de duas fases, devido ao fato da difusão dos analitos através da membrana ser a etapa mais lenta do processo.

Com a utilização de um espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite, equipado com amostrador de sólidos, foi possível o desenvolvimento de uma técnica alternativa para extração de metais a partir de matrizes aquosas, baseado na microextração líquido-líquido, ocorrendo simultaneamente com uma extração em fase sólida. Neste caso, o analito de interesse sofre reação química com um ligante apropriado para formar complexos hidrofóbicos, passíveis de serem extraídos por um solvente orgânico. Este solvente

é então absorvido pela membrana oca porosa de polipropileno, previamente fixada em uma haste de aço inoxidável, carregando consigo os complexos metálicos extraídos. Inserindo a membrana diretamente na plataforma de amostragem após a extração, é possível eliminar a etapa de eluição, tornando o método mais rápido, barato e facilitando a possibilidade de automação.

Há várias formas de proceder à extração usando esse conceito, seja utilizando ligantes hidrofílicos ou hidrofóbicos, seja suportando previamente o ligante hidrofóbico diretamente na membrana, eliminando a etapa de extração líquido-líquido. Essas possibilidades serão sistematicamente descritas no decorrer deste trabalho.

1.3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.3.1. Considerações gerais

É sabido que a microextração com solventes é baseada na distribuição das moléculas do analito entre a amostra (geralmente fase aquosa) e a fase extratora (geralmente um solvente orgânico). Kokosa *et al.*³⁰ tratam do formalismo matemático que envolve a microextração líquido-líquido. A constante de distribuição é dada pela razão entre a concentração do analito na fase orgânica (C_o) e a concentração do analito na fase aquosa (C_w), no equilíbrio, em uma dada temperatura, e é definida como:

$$K = \frac{C_o}{C_w} \qquad \text{Eq. 1}$$

Para soluções diluídas é válido afirmar que K é constante, e para as discussões que se seguem assumiremos que K seja constante.

Combinando a definição de constante de distribuição de equilíbrio com a condição de balanço de massa dada pela concentração inicial do analito na fase aquosa C_w^0 , com os respectivos volumes da fase aquosa e orgânica (V_w e V_o) (**Equação 2**) podemos obter uma expressão para a concentração no equilíbrio na fase orgânica como uma função da concentração inicial do analito na amostra (fase aquosa) como mostra a **Equação 3**.

$$C_w^0 \cdot V_w = C_w V_w + C_o V_o \quad \text{Eq. 2}$$

$$C_o = \frac{K C_w^0}{1 + \frac{K V_o}{V_w}} \quad \text{Eq. 3}$$

Mesmo que essas equações possam ser aplicadas para diversos tipos de processos de extração, é importante frisar a diferença entre a microextração líquido-líquido (LLME) e a extração líquido-líquido convencional (LLE). Como na LLME a razão de fases $\frac{V_o}{V_w}$ é tipicamente muito pequena (10^{-3} ou menos), a função $\frac{K V_o}{V_w}$ é geralmente pequena, e o denominador da **Equação 3** pode ser próximo à unidade em circunstâncias onde os valores das constantes de distribuição dos solutos forem pequenos (10^{-2} ou menor). Isso é equivalente a dizer que o número de mols de analito na fase orgânica é pequeno quando comparado ao número de mols na fase aquosa, e uma quantidade negligenciável do analito é removido da amostra.

Desta forma,⁴ qualquer equilíbrio envolvendo o analito na fase aquosa não é perturbado pela adição do solvente.

No outro extremo temos o caso onde a extração tende a ser exaustiva, casos onde o valor de K é tão grande que o denominador da **Equação 3** é muito maior que a unidade, logo C_0 é independente de K e é simplesmente $C_w^0 V_w / V_0$.

Entretanto, na maioria das situações temos uma condição intermediária entre estes dois extremos, onde uma quantidade significativa do analito, no entanto muito menor que 100%, é removida da amostra. Isto não significa que a LLME não possa ser aplicada analiticamente. É possível obter curvas de calibração lineares nesses casos controlando rigorosamente os fatores que afetam o equilíbrio. O controle dos fatores cinéticos, como tempo e agitação, também possibilita a obtenção de curvas de calibração lineares em sistemas fora do equilíbrio.

1.3.2. Efeito da temperatura sobre a constante de distribuição K

Os coeficientes de partição água/solvente orgânico para a maioria dos compostos é fracamente dependente da temperatura. Usando considerações simplificadas da termodinâmica mostramos que o efeito da temperatura na constante de distribuição K é dado por:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + C \quad \text{Eq. 4}$$

Onde ΔH representa a entalpia de transferência do soluto da fase aquosa para a fase orgânica. O efeito prático da temperatura sobre K é pequena na faixa de temperatura normalmente utilizada em LLME porque ΔH é relativamente baixo para a partição líquido-líquido.³¹ Por outro lado o efeito da temperatura sobre a partição água/ar (amostra/*headspace*) é substancial, pois o valor de ΔH , neste caso muito próximo a entalpia de vaporização do analito, é relativamente grande. Quando se trabalha com complexos metálicos não há muita preocupação quanto a perdas do analito por particionamento no *headspace*, pois normalmente os complexos não são voláteis, exceto para alguns organometálicos como metilmercúrio, por exemplo.

1.3.3. Equilíbrio de partição e efeito do pH

Até o momento tratou-se da partição entre as fases orgânica e aquosa de moléculas não reativas. Vamos considerar agora substâncias que contenham, por exemplo, grupos funcionais com caráter ácido-base, e estudar o efeito do pH no processo de extração destes compostos.

Define-se D como sendo a razão de distribuição, a qual é a soma das concentrações de todas as espécies na fase orgânica (concentração formal, F_o) dividido pela soma das concentrações de todas as espécies na fase aquosa (F_w)

$$D = \frac{F_o}{F_w} \qquad \text{Eq. 5}$$

Vamos tomar como exemplo a extração de um ligante " L^{2-} " a partir de uma amostra aquosa usando octanol como solvente extrator. Sua forma protonada (H_2L) é neutra e suas espécies terão uma constante de partição octanol-água (K_{ow}) razoavelmente grande, enquanto que a forma desprotonada (HL^-) é iônica e deverá ter uma constante K_{ow} desprezível. Desta forma a única espécie presente na fase orgânica é H_2L e a razão de distribuição vai claramente depender da especiação do ligante na fase aquosa, como mostra a seguinte relação:

$$D = \frac{[H_2L]_o}{[H_2L]_w + [HL^-]_w + [L^{2-}]_w} \quad \text{Eq. 6}$$

As constantes de dissociação do ligante são dadas por:

$$K_{a1} = \frac{[H^+]_w [HL^-]_w}{[H_2L]_w} \quad \text{Eq. 7}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+]_w [L^{2-}]_w}{[HL^-]_w} \quad \text{Eq. 8}$$

A constante de partição do ligante do ligante neutro entre as fases aquosa e fase orgânica é dada por:

$$K_{ow} = \frac{[H_2L]_o}{[H_2L]_w} \quad \text{Eq. 9}$$

Resolvendo as **Equações 7 e 8** para $[HL^-]_w$ e substituindo na **Equação 6** temos:

$$D = \frac{[H_2L]_o}{[H_2L]_w + \frac{K_{a1}[H_2L]_w}{[H^+]_w} + \frac{K_{a1}K_{a2}[H_2L]_w}{[H^+]_w^2}} \quad \text{Eq. 10}$$

A qual pode ser rearranjada para:

$$D = \frac{[H_2L]_o}{[H_2L]_w} \left(\frac{[H^+]_w^2}{1 + K_{a1}[H^+]_w + K_{a1}K_{a2}} \right) \quad \text{Eq. 11}$$

Substituindo para K_{ow} , da **Equação 9** temos:

$$D = K_{ow} \left(\frac{[H^+]_w^2}{1 + K_{a1}[H^+]_w + K_{a1}K_{a2}} \right) \quad \text{Eq. 12}$$

O termo entre parênteses pode ser reconhecido como α_{H_2L} , a fração do ligante presente em sua forma protonada (neutra) em relação à sua concentração total, de tal forma que podemos simplificar para:

$$\alpha_{H_2L} = \frac{[H_2L]_w}{[H_2L]_w} \quad \text{Eq. 13}$$

$$D = K_{ow}\alpha_{H_2L} \quad \text{Eq. 14}$$

Esta fração, é claro, depende do pH e se aproxima da unidade quando a $[H^+]$ se torna muito maior que Ka ($\text{pH} \ll \text{pKa}$), e se aproxima de zero quando $[H^+]$ se torna muito menor que Ka ($\text{pH} \gg \text{pKa}$), então a razão de distribuição do ligante pode variar de zero em valores de pH altos até K_{ow} em valores de pH baixos.

Esta fundamentação, quando aplicada a um sistema de extração de 3 fases (aquosa/orgânica/aquosa) pode levar a extrações exaustivas.^{32,33}

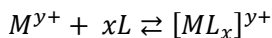
Na proposta deste trabalho há dois ligantes que tem o comportamento exemplificado acima, PAN e ditizona, que são sólidos solúveis em solventes orgânicos, e há outros dois ligantes, APDC e DDTP que são sais de amônio solúveis em água. Originalmente os ligantes ditizona e PAN são solúveis apenas em solventes orgânicos, entretanto os mesmos podem sofrer desprotonação e/ou protonação/desprotonação, de acordo com o pH do meio, tornando-se íons solúveis em água. De fato existe um equilíbrio que interfere diretamente na concentração efetiva dos ligantes em solução. Os efeitos desses equilíbrios, tanto para os ligantes quanto para os metais, serão descritos em maiores detalhes no item 1.3.3.

1.3.4. Equilíbrio de complexação

1.3.4.1. Constante de estabilidade

O estudo quantitativo da estabilidade de complexos e quelatos pode ser feito através do uso da “constante de estabilidade” ou da “constante de formação” desses compostos. A estabilidade dos complexos é determinada pela energia de ligação metal-ligante (M-L).

A ligação que ocorre é caracterizada quantitativamente pelas constantes que descrevem o equilíbrio dos complexos. Para um exemplo geral:



onde, M^{y+} representa o cátion metálico, L o grupamento neutro doador e $[ML_x]^{y+}$ é o íon complexo formado. A constante de estabilidade absoluta é obtida aplicando-se ao equilíbrio químico, representado pela equação descrita, a lei da ação das massas:

$$K = \frac{[ML_x]^{y+}}{[M^{y+}][L]^x}$$

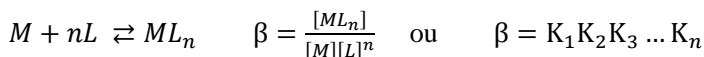
Esta constante define a relação entre a concentração do íon complexo do metal e as concentrações dos íons metálicos e dos ligantes livres na solução. Conseqüentemente, quanto maior o valor de K, maior a estabilidade do complexo do metal.

Quando se trata da formação de complexos envolvendo sucessivas etapas de reação, como no exemplo seguinte:





As constantes K_1 , K_2 , K_3 , K_n , são conhecidas como “constantes de formação parciais” e o produto delas é a “constante de formação absoluta ou total”. Combinando-se por multiplicação, todas as equações acima, obtém-se:

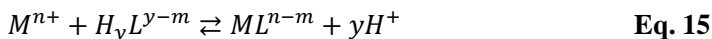


Onde β é constante de estabilidade global ou constante de formação global do complexo.

1.3.4.2. Efeito do pH sobre o equilíbrio metal-complexo

Muitos agentes complexantes e quelantes são bases de Lewis (isto é, capazes de doar par de elétrons) e também bases de Brønsted (isto é, capazes de receber prótons) e, conseqüentemente, serão afetados pelas mudanças no pH.

Assim a formação de um complexo pode ser descrita pela **Equação 15**:



Cuja expressão de equilíbrio é:

$$K_{ML} = \frac{[ML^{n-m}][H^+]^y}{[M^{n+}][H_yL^{y-m}]} \quad \text{Eq. 16}$$

Outra maneira de interpretação pode ser feita da seguinte forma:



$$K_{H_yL} = \frac{[H_yL^{y-m}]}{[H^+]^y[L^{m-}]} \quad \text{Eq. 18}$$

e



$$K_{ML} = \frac{[ML^{n-m}]}{[M^{n+}][L^{m-}]} \quad \text{Eq. 20}$$

Dividindo-se a **Equação 20** pela **Equação 18** temos:

$$\frac{K_{ML}}{K_{H_yL}} = \frac{[ML^{n-m}][H^+]^y[L^{m-}]}{[M^{n+}][L^{m-}][H_yL^{y-m}]} = \frac{[ML^{n-m}][H^+]^y}{[M^{n+}][H_yL^{y-m}]} \quad \text{Eq. 21}$$

Comparando esta expressão com a **Equação 18** temos que:

$$K = \frac{K_{ML}}{K_{H_yL}} \quad \text{Eq. 22}$$

Onde K_{HyL} é a constante de protonação do ligante, ou seja, o inverso da constante de ionização do ligante (K_a). Entretanto alguns ligantes apresentam mais de uma possibilidade de protonação/desprotonação, ou seja, mais de um valor de K_a , logo:

$$\frac{[HL]}{[H^+][L]} = K_1 \quad \text{onde} \quad [HL] = [L][H^+]K_1 \quad \text{Eq. 23}$$

$$\frac{[H_2L]}{[H^+][HL]} = K_2 \quad \text{onde} \quad [H_2L] = [HL][H^+]K_2 \quad \text{Eq. 24}$$

$$\frac{[H_nL]}{[H^+][H_{n-1}L]} = K_n \quad \text{onde} \quad [H_nL] = [H_{n-1}L][H^+]K_n \quad \text{Eq. 25}$$

Esta capacidade que o ligante tem de abstrair o íon hidrogênio da solução (basicidade) é o que torna a complexação dos metais uma função do pH, além é claro da própria reação dos metais com os íons hidroxila presentes em solução, que será discutida posteriormente.

Assim a constante de estabilidade condicional, ou constante de estabilidade efetiva, de um complexo em um determinado pH pode ser definida pela **Equação 26**:

$$K_{ef} = K' = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad \text{Eq. 26}$$

Onde $[L]'$ indica a concentração total do agente quelante não ligado ao metal, em determinado pH. Dessa maneira tem-se para a concentração total de $[L]'$:

$$[L]' = [L] + [HL] + [H_2L] + [H_nL] \quad \text{Eq. 27}$$

Substituindo-se os valores de [HL], [H₂L] etc. pelos valores dados pelas constantes parciais de formação dos complexos entre ligante e o íon hidrogênio (**Equações 23 a 25**), têm-se:

$$[L]' = [L] + [L][H^+]K_1 + [L][H^+]^2K_1K_2 + [L][H^+]^nK_1K_2K_n \quad \text{Eq. 28}$$

Outra maneira de se obter o termo [L]' é:

$$\alpha_L = \frac{[L]'}{[L]} \quad \text{Eq. 29}$$

Onde α_L é o quociente entre a concentração de todas as espécies do ligante não ligadas ao metal, em determinado pH, e sua concentração total.

$$[L]' = \alpha_L [L] \quad \text{Eq. 30}$$

Substituindo-se a **Equação 30** na **Equação 28** tem-se:

$$\alpha_L [L] = [L] + [L][H^+]K_1 + [L][H^+]^2K_1K_2 + [L][H^+]^nK_1K_2K_n \quad \text{Eq. 31}$$

$$\alpha_L = 1 + [H^+]K_1 + [H^+]^2K_1K_2 + [H^+]^nK_1K_2K_n \quad \text{Eq. 32}$$

De maneira similar pode-se mostrar a **Equação 32** substituindo as constantes de formação das protonações do ligante pela sua constante de dissociação (K_a), como mostrado na **Equação 33**:

$$\alpha_L = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a_1}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_1}K_{a_2}} + \frac{[H^+]^n}{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_n}} \quad \text{Eq. 33}$$

Como citado anteriormente o pH também interfere na concentração do metal disponível, devido a possibilidade da formação de hidroxocomplexos. Portanto, a concentração $[M]$ deve ser corrigida de acordo com o pH, de maneira similar ao que foi feito para o ligante. Desta maneira:

$$K_{ef} = K' = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad \text{Eq. 34}$$

Neste caso:

$$\alpha_M = \frac{[M] + [M(OH)] + [M(OH)_2] + [M(OH)_3] + \dots}{[M]} \quad \text{Eq. 35}$$

Logo:

$$\alpha_M = 1 + K_1 \frac{K_w}{[H^+]} + K_1 K_2 \left(\frac{K_w}{[H^+]} \right)^2 + K_1 K_2 K_3 \left(\frac{K_w}{[H^+]} \right)^3 \quad \text{Eq. 36}$$

Rearranjando a **Equação 34** conforme a **Equação 30** temos:

$$\beta_1' = K' = \frac{[ML]}{[M]\alpha_M[L]\alpha_L} \quad \text{Eq. 37}$$

$$\beta_1' = \frac{[ML]}{[M][L]} \frac{1}{\alpha_M \alpha_L} \quad \text{Eq. 38}$$

$$\beta_1' = K \frac{1}{\alpha_M \alpha_L} \quad \text{Eq. 39}$$

De maneira similar, para o caso de um complexo do tipo ML_2 , temos:

$$\beta_2' = K_1 K_2' = \frac{[ML_2]}{[M]\alpha_M[L]^2\alpha_L^2} \quad \text{Eq. 40}$$

$$\beta_2' = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2\alpha_M\alpha_L^2} \quad \text{Eq. 41}$$

$$\beta_2' = \beta_2 \frac{1}{\alpha_M\alpha_L^2} \quad \text{Eq. 42}$$

Com os valores das constantes de formação de complexo metal-ligante, metal-hidróxido e os pKa dos ligantes, aplicando o logaritmo na **Equação 42**, é possível produzir gráficos de $\log \beta'$ em função do pH do meio, usando a seguinte equação:

$$\log \beta_2' = \log \beta_2 - \log \alpha_M - 2 \log \alpha_L \quad \text{Eq. 43}$$

Essas reações "parasitas" são a razão pela qual o pH da amostra é uma das variáveis que mais afeta a eficiência de extração. Nos itens 4.3 e 4.4 esta equação será utilizada para construção dos gráficos de $\log \beta' \times \text{pH}$ para os metais chumbo, cádmio e cobalto utilizando os ligantes PAN e ditizona, ilustrando o efeito do pH sobre a constante condicional de formação desses metais com os respectivos ligantes.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolvimento de novas metodologias analíticas para determinação de chumbo, cobalto e cádmio em matrizes ambientais, alimentícias e biológicas usando a técnica de microextração líquido-líquido-sólido com detecção por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com análise direta de sólidos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Desenvolver metodologia de extração e pré-concentração de metais, a partir de matrizes aquosas, que combine a extração líquido-líquido com a extração em fase sólida, utilizando membranas como fase extratora, com detecção por SS-GF AAS.

2. Otimizar o procedimento da extração em fase sólida, como o tamanho da membrana e a forma de fixação.

3. Utilizar os ligantes DDTP, APDC, H₂DZ e PAN, de forma individual, para a formação dos complexos metálicos hidrofóbicos e subsequente extração.

4. Otimizar as variáveis que afetam a eficiência da extração, como por exemplo o pH, o tempo de extração, a composição e o

volume do solvente extrator, a agitação e por fim a concentração do ligante para a extração de chumbo, cobalto e cádmio.

5. Combinar em um único método os ligantes e, caso possível, calibrar o método em diferentes faixas de pH, comparando com os métodos usando apenas um ligante, para ver se há melhoria na robustez frente à mudanças de pH, na quantidade de analito extraída ou melhoria cinética.

6. Determinar os parâmetros analíticos de mérito para cada metodologia desenvolvida.

7. Determinar chumbo, cobalto e cádmio em diversas amostras usando as metodologias desenvolvidas e, se possível, comparando-as.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. EQUIPAMENTOS

- Balança analítica Shimatzu libror AEG220;
- M2P microbalance (Sartorius, Göttingen, Germany);
- Espectrômetro de absorção atômica (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha) com corretor de fundo de lâmpada de deutério, equipado com um atomizador de tubo de grafite transversalmente aquecido. O sinal foi exclusivamente obtido como Absorvância integrada (área de pico).
- Lâmpadas de catodo-oco (HCL) (Hitachi HLA-4S, Tóquio, Japão) de chumbo, cádmio e cobalto foram usadas com os comprimentos de onda: 283,3 nm, 240,7 nm e 228,8 nm respectivamente;
- Um amostrador manual para amostras sólidas (SS) (Analytik Jena) constituído de um par de pinças e um trilho guia foi utilizado para introdução das plataformas de amostragem sólida (Analytik Jena, Part No. 407-152.023) no tubo de grafite (Analytik Jena, Part No. 407-A81.303);
- Digestor de micro-ondas Top Wave (Analytik Jena). Programa de temperatura para digestão das amostras de acordo com o sugerido pelo fabricante;
- 400 μg de rutênio foram depositados na plataforma de amostragem sólida como modificador permanente, usando programa de temperatura previamente descrito na literatura na determinação de chumbo e cádmio.³⁴ Para o cobalto não foram

utilizados modificadores químicos. Os programas de temperatura utilizados para os diferentes metais são mostrados na **Tabela 1**.

Tabela 1. Programas de temperatura do SS-GF AAS utilizados neste trabalho.

Chumbo				
Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Permanência (s)	Vazão de argônio (L min ⁻¹)
Secagem	100	10	0	1,0
Pirólise	800	50	30	2,0
Autozero	800	0	1	0
Atomização	1800	Máxima	6	0
Limpeza	2300	300	3	2,0
Modificador	Rutênio ou ausente			
Cádmio				
Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Permanência (s)	Vazão de argônio (L min ⁻¹)
Secagem	100	10	0	1,0
Pirólise	650	50	50	2,0
Autozero	650	0	1	0
Atomização	1500	Máxima	6	0
Limpeza	2300	300	3	2,0
Modificador	Rutênio			
Cobalto				
Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Permanência (s)	Vazão de argônio (L min ⁻¹)
Secagem	100	10	0	1,0
Pirólise	800	50	30	2,0
Autozero	800	0	1	0
Atomização	2450	Máxima	8	0
Limpeza	2600	300	3	2,0
Modificador	Ausente			

3.2. MATERIAIS E REAGENTES

Todos os reagentes e solventes utilizados foram de grau P. A.

3.2.1. Reagentes e solventes

- Vetec: Acetato de sódio, fosfato de sódio dibásico, ácido Bórico, ácido clorídrico e ácido nítrico, hidróxido de sódio (lentilhas);
- Fluka: 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN),
- Pirrolidinaditiocarbamato de amônio (APDC),
- Millipore: Água ultrapura de sistema de purificação Milli-Q[®];
- Merck: Extran[®], C18;
- Aldrich: O,O-dietilditiofosfato de amônio (DDTP); soluções estoque 10000 mg L⁻¹ de Pb(II); 1000 mg L⁻¹ de Co(II) e 1000 mg L⁻¹ de Cd(II);
- Tedia: Clorofórmio, Tolueno;
- Carlo Erba: difeniltiocarbazona (ditizona);
- Soluções tampão preparadas pela mistura de acetato de sódio, fosfato de sódio dibásico e ácido bórico seguidas por adição de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico para ajuste do pH do tampão.

3.2.2. Materiais

- Frasco de vidro de 40 mL
- Hastes de aço inoxidável

- Cortador de membrana na forma de disco
- Pinça de aço inoxidável
- Micropipetadores de 5-50 e 10-100 e 100-1000uL
- Membrana oca porosa de polipropileno A Q 3/2 accurel, com 600 µm de diâmetro interno, 200 µm de espessura e 0,2 µm de tamanho de poros (Membrana GmbH, Wuppertal, Alemanha), usada após limpeza em uma solução de ácido nítrico 5% (v/v) por 48h.

3.2.3. Amostras

- Amostras de refrigerantes comerciais de cola dietéticos e não dietéticos, refrigerantes do tipo soda dietéticos e não dietéticos e do tipo guaraná, foram analisadas após eliminação do gás auxiliado por ultrassom;
- Amostras de águas naturais provenientes dos rios Caçador e Rio do peixe foram analisadas após filtração. A coleta destas amostras foi feita em garrafas tipo PET e as mesmas foram mantidas refrigeradas até seu uso. Quatro amostras foram coletadas, sendo três do Rio do peixe, uma próximo à nascente(26°41'57,64"S // 51°03'35,94"O), outra na saída da cidade de Caçador(26°47'00,76"S // 51°00'45,75"O) e a terceira na entrada da cidade vizinha, Rio das Antas-SC (26°53'28,35"S // 51°04'35,94"O). A quarta amostra foi coletada no início da cidade de Caçador-SC, ainda no rio Caçador próximo à junção com o Rio do Peixe (26°46'32,12"S // 51°00'14,35"O);

- Material de referência certificado de tecido de ostra (1566), após digestão ácida em micro-ondas;
- Material de referência certificado de fígado bovino (1577b), após digestão ácida em micro-ondas;
- Material de referência certificado de sangue Seronorm (404107), após resuspensão em água;
- Amostras de efluente têxtil de uma empresa da região de Blumenau-SC.

3.3. MICROEXTRAÇÃO COM MEMBRANA (HF-LLSME)

Apesar do princípio químico das técnicas de extração utilizadas neste trabalho ser semelhante, há ainda fatores físicos que influenciam diretamente na quantidade de analito extraído e na precisão do método. Desta forma, propor variadas maneiras de se atingir o mesmo objetivo fez parte do trabalho e colaborou com o entendimento do sistema como um todo. Diversas foram às maneiras na qual a extração de metais utilizando membranas foram empregadas. Fatores como a posição das hastes que suportam as membranas, ou até mesmo a necessidade das mesmas, foram estudados. A quantidade de membranas utilizadas, assim como a ordem na qual as mesmas são fixadas em uma determinada haste, também foram estudadas.

O esquema do primeiro trabalho desenvolvido utilizando a proposta de HF-LLSME está ilustrado na **Figura 4**. Uma membrana porosa, oca e tubular de polipropileno foi cortada em pequenos pedaços de 6 mm de comprimento; uma haste de aço inoxidável com

o mesmo diâmetro interno da membrana foi fixada em um septo de silicone de uma tampa com rosca de um frasco de vidro de 40 mL. Os segmentos de membrana foram então fixados na haste de aço inoxidável de forma que apenas a superfície externa da mesma ficasse exposta. A tampa foi usada para selar o frasco de vidro contendo a amostra, o(s) agente(s) quelante(s), o solvente extrator e demais reagentes reguladores de pH. O sistema todo foi mantido sob temperatura e agitação constantes durante o procedimento de extração. Após a extração as membranas foram removidas da amostra e em seguida da haste de aço inoxidável, sendo então introduzidas no forno de grafite através de uma plataforma de amostragem sólida, isoladamente ou em conjunto com as demais.

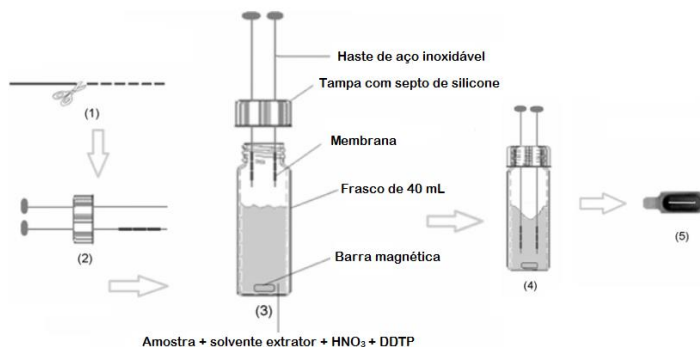


Figura 4. Representação esquemática das etapas para o procedimento de extração de metais usando HF-LLSME com membranas porosas de polipropileno, seguido por SS-GF AAS. (1) As membranas são cortadas em segmentos de 6 mm de comprimento; (2) duas hastes de aço inoxidável são inseridas através do septo de silicone presente na tampa do frasco, sendo as membranas fixadas nas hastes em seguida; (3) o frasco de vidro contendo a amostra e os reagentes é fechado com a tampa; (4) A mistura é agitada por 20 minutos para transferência do analito complexado da amostra para a membrana; (5) os segmentos de membrana são transferidos para uma plataforma de amostragem sólida e analisadas diretamente por SS-GF AAS.

Variações desta metodologia foram utilizadas na realização dos diversos trabalhos presentes nesta tese, cujas ilustrações podem ser vistas nas **Figuras 5-7**.

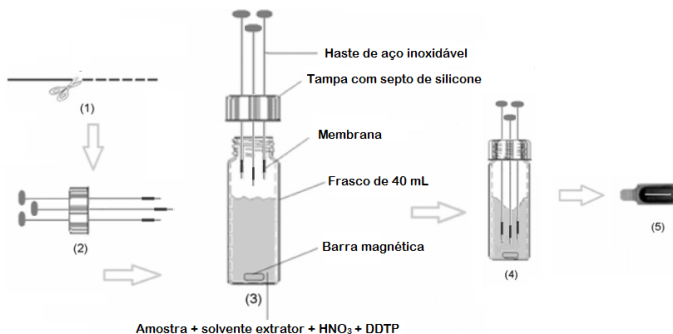


Figura 5. Representação esquemática das etapas para o procedimento de extração de metais usando HF-LLSME com membranas porosas de polipropileno, seguido por SS-GF AAS. (1) As membranas são cortadas em segmentos de 6 mm de comprimento; (2) três hastas de aço inoxidável são inseridas através do septo de silicone presente na tampa do frasco, sendo as membranas fixadas nas hastas em seguida; (3) o frasco de vidro contendo a amostra e os reagentes é fechado com a tampa; (4) A mistura é agitada por um tempo variável, de acordo com a metodologia utilizada, para transferência do analito complexado da amostra para a membrana; (5) os segmentos de membrana são transferidos para uma plataforma de amostragem sólida e analisadas diretamente por SS-GF AAS

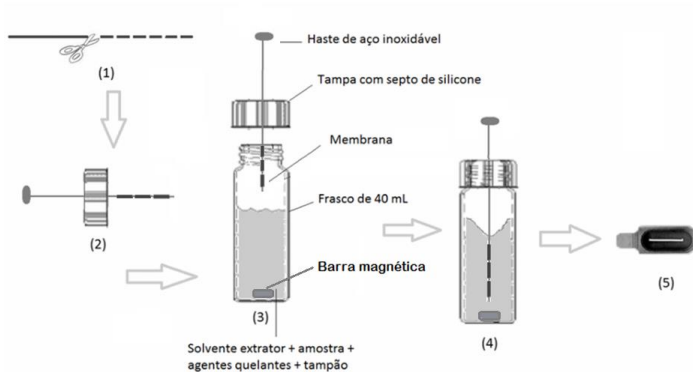


Figura 6. Representação esquemática das etapas para o procedimento de extração de metais usando HF-LLSME com membranas porosas de polipropileno, seguido por SS-GF AAS. (1) As membranas são cortadas em segmentos de 6 mm de comprimento; (2) uma haste de aço inoxidável é inserida através do septo de silicone presente na tampa do frasco, sendo as membranas fixadas na haste em seguida; (3) o frasco de vidro contendo a amostra e os reagentes é fechado com a tampa; (4) A mistura é agitada por um tempo variável, de acordo com a metodologia utilizada, para transferência do analito complexado da amostra para a membrana; (5) os segmentos de membrana são transferidos para uma plataforma de amostragem e analisados diretamente por SS-GF AAS.

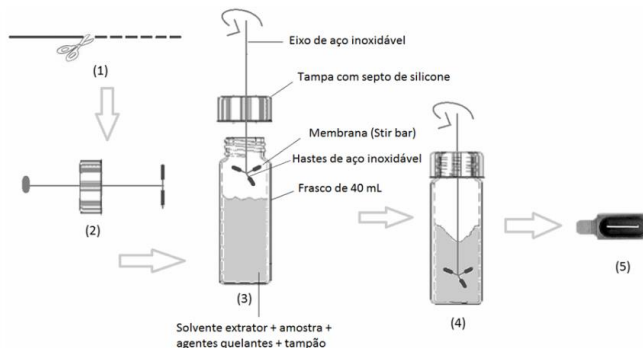


Figura 7. Representação esquemática das etapas para o procedimento de extração de metais usando HF-LLSME com membranas porosas de polipropileno, seguido por SS-GF AAS. (1) As membranas são cortadas em segmentos de 6 mm de comprimento; (2) uma haste de aço inoxidável contendo três pontas é inserida através do septo de silicone presente na tampa do frasco, sendo as membranas fixadas em cada uma das pontas em seguida; (3) o frasco de vidro contendo a amostra e os reagentes é fechado com a tampa; (4) A mistura é agitada através do giro da haste principal em torno de seu próprio eixo, por um tempo variável, de acordo com a metodologia utilizada, para transferência do analito complexado da amostra para a membrana; (5) os segmentos de membrana são transferidos para uma plataforma de amostragem sólida e analisados diretamente por SS-GF AAS.

Nos casos em que foram utilizados mais de um segmento de membrana por haste, e que estes segmentos foram utilizados para determinação de diferentes metais, a correlação entre a posição de determinado segmento de membrana com o metal a ser analisado foi sempre mantida. A variação proposta pela **Figura 7**, uma forma de "stir bar" acabou não sendo utilizada, pois com a agitação as membranas acabavam por cair devido à "força centrífuga", já que com a presença do solvente as mesmas não ficam tão firmemente aderidas às pontas. Houve ainda um caso em que não foram

utilizadas hastes para fixação das membranas, ou seja, as mesmas foram simplesmente colocadas no frasco sem qualquer suporte.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. USO DO LIGANTE DDTP PARA EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO UTILIZANDO MEMBRANA POROSA DE POLIPROPILENO E DETECÇÃO EM SS-GF AAS

As condições ótimas de extração para determinação de Pb(II) usando o sistema proposto foram determinadas utilizando-se de métodos multivariados de otimização. A composição e o volume do solvente extrator, o procedimento de extração, tempo de extração e a quantidade de membrana usada para extração e determinação final foram otimizados. Os valores de pH da amostra e concentração de DDTP foram selecionados de acordo com a literatura.³⁵ As figuras analíticas de mérito foram obtidas usando as condições otimizadas e o método foi aplicado para determinação de Pb(II) em seis amostras de refrigerantes.

4.1.1. Otimização da composição do solvente extrator

Como a microextração líquido-líquido é um processo de equilíbrio, é recomendado o uso de solventes com a maior capacidade possível de extração do complexo Pb-DDTP, ou seja, o uso de um solvente ou mistura de solventes que resultem em alto coeficiente de partição do complexo formado entre o solvente (ou a mistura de solventes) e a amostra. Outra característica necessária é a baixa solubilidade deste solvente na amostra (meio aquoso), para que então a membrana porosa de polipropileno possa extrair uma maior

quantidade de solvente da amostra, sendo este solvente preenchido com o analito.

Os solventes estudados foram hexano, clorofórmio e tolueno. Uma superfície de mistura triangular foi usada, onde cada solvente foi estudado de forma independente e em misturas com 33,3% (v/v) e 66,7% (v/v), na forma de pares, sendo também estudada uma mistura ternária com 33,3% (v/v) de cada solvente. O resultado deste estudo, que pode ser visto na **Figura 8**, indica um aumento significativo do sinal analítico quando clorofórmio é utilizado, em todas as proporções estudadas. É também facilmente percebido que o hexano não extrai o complexo de Pb-DDTP quando usado de forma independente. O tolueno, por sua vez, mostrou uma boa capacidade de extração, apesar de menor que a apresentada pelo clorofórmio. Entretanto, mesmo assim foi preferível utilizar tolueno como solvente extrator devido à problemas de repetitividade ao usar clorofórmio, provavelmente devido à alta volatilidade do mesmo. Outro aspecto diz respeito à solubilidade do solvente em água, sendo que o clorofórmio necessita volumes de pelo menos 150 μL para a extração ocorrer, enquanto que apenas 25 μL de tolueno foi necessário quando utilizados 2 segmentos de membrana (12 mm).

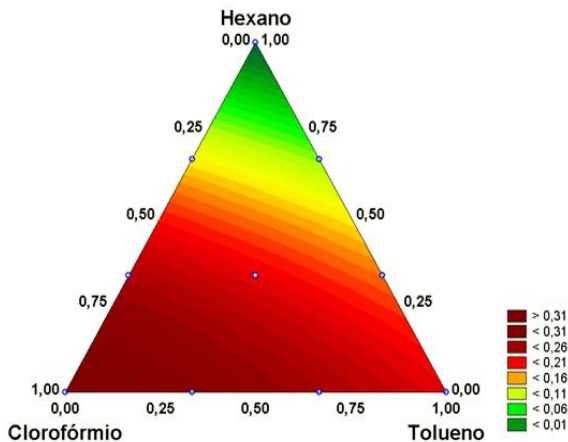


Figura 8. Otimização da composição do solvente extrator usando superfície de mistura triangular para extração de Pb(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: 0,1% (v/v) HNO₃, 0,01% (m/v) DDTP, 10 min de tempo de extração, extração líquido-sólido (extração pela membrana) apenas durante o último minuto da extração líquido-líquido, 2 µg L⁻¹ de Pb(II), volume de solvente de 200 µL e 2 segmentos de membrana (12 mm de comprimento).

Dois aspectos podem ser qualitativamente considerados para saber se o solvente foi ou não adsorvido nos poros da membrana durante/após a extração. O primeiro é que, quando a membrana adsorve o solvente, seu aspecto visual muda de uma membrana branca para uma membrana incolor (tolueno) ou para um aspecto incolor/turvo (clorofórmio). Para o hexano o aspecto visual não mudou. O segundo aspecto a ser considerado é o odor da membrana após o procedimento de extração, onde a membrana exala o odor característico do solvente utilizado.

Levando em consideração as observações acima mencionadas, tolueno foi escolhido como solvente extrator neste estudo.

4.1.2. Otimização multivariada dos tempos de extração

Um dos fatores limitantes para a eficiência de extração do complexo Pb-DDTP é sua partição entre as fases aquosa e o solvente extrator. A quantidade extraída é função da constante de partição do complexo entre a água e o solvente. Como geralmente se trabalha numa região antes de alcançar o equilíbrio, e que essa constante de partição não é alta o suficiente para levar às extrações exaustivas, essa eficiência de extração dependerá também do tempo de extração e do volume de solvente extrator.

A membrana, ao ser introduzida no sistema, vai absorver em seus poros parte do solvente de forma muito rápida, na ordem de poucos segundos, e isso afetará diretamente a quantidade de solvente dispersa na amostra disponível para a extração líquido-líquido. Esta pode ser introduzida desde o início da extração, em algum momento durante a extração, ou mesmo após um tempo pré-fixado onde consideramos o término da extração. O momento mais oportuno para introdução da membrana no sistema foi estudado junto com o tempo total de extração, pelo uso da metodologia de superfície de resposta (RSM). Esta levou em conta o tempo total de extração contra qual porcentagem deste tempo a membrana encontrou-se imersa na amostra.

De acordo com a superfície de resposta obtida neste estudo, mostrada na **Figura 9**, não há diferença significativa na eficiência de extração do complexo Pb-DDPT em relação ao tempo em que a membrana fica imersa após à adição do solvente extrator. Isto significa que o solvente adsorvido nos poros da membrana está em equilíbrio com a emulsão formada, levando à renovação contínua da

superfície da membrana como reportado anteriormente na literatura.^{32,36} Isto também indica que a membrana de polipropileno é um material inerte e não interfere no processo de extração, sendo comprovado por estudos posteriores onde sem a adição do solvente extrator nenhum sinal foi obtido.

Independente do momento em que a membrana é imersa em solução, o tempo total de extração é bastante significativo, sendo um fator crítico no processo da microextração líquido-líquido do complexo Pb-DDTP. A **Figura 9** mostra um sinal analítico máximo após 20 min de extração, sem aumento significativo para tempos de extração superiores. Para simplificar a metodologia os próximos experimentos foram realizados com a membrana imersa na amostra durante todo o procedimento de extração, sendo o tempo total fixado em 20 min.

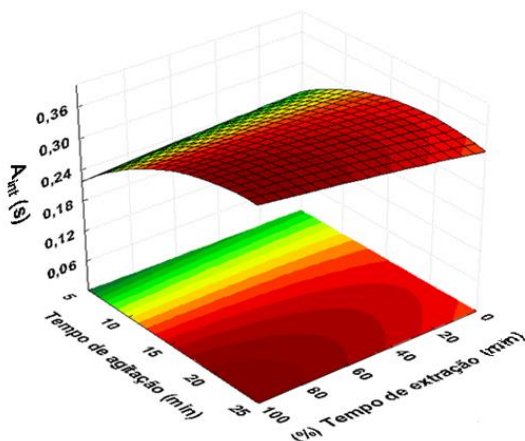


Figura 9. Absorvância integrada (A_{int}) para Pb em função do tempo total de extração (extração líquido-líquido) e tempo de extração pela membrana (fração do tempo total no qual a membrana encontra-se imersa na emulsão, como porcentagem do tempo total de extração) usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: 0,1% (v/v) HNO_3 , 0,01% (m/v) DDTP, volume de tolueno de 100 μL , concentração de Pb(II) de 2 $\mu g L^{-1}$, comprimento da membrana de 12 mm. $R^2 = 0,8944$

4.1.3. Otimização multivariada do volume de solvente extrator, quantidade de segmentos de membrana e tempo de extração

Tendo em mente que HF-LLSME é um processo de equilíbrio e que um excesso de solvente extrator é usado durante a extração, é razoável considerar que o volume desse solvente extrator (que carrega consigo o complexo Pb-DDTP) por milímetro de membrana é constante. Logo as variáveis comprimento da membrana (quantidade de segmentos da membrana) e o volume do solvente extrator foram otimizados utilizando metodologia de superfície de resposta. O sinal analítico foi considerado como sendo a média das

absorvâncias obtidas em cada segmento de membrana. A **Figura 10** mostra o resultado deste estudo, que indica que não há perda de sinal analítico por segmento de membrana quando usado um comprimento maior de membrana (mais segmentos). Entretanto, quando usado um grande número de segmentos (6 segmentos de 6 mm cada), combinado com um baixo volume de solvente extrator (25 μL) foi observado que os sinais analíticos entre os segmentos sofreram variação significativa. Os 4 segmentos inferiores (2 em cada haste) mostraram entre eles uma boa concordância dos valores de absorvância, enquanto que os dois segmentos superiores mostraram absorvância muito próximas à zero. Neste caso particular a absorvância média foi calculada excluindo-se os segmentos superiores, resultado utilizado para a construção da **Figura 10**. Esta figura também mostra que, quando não é utilizado solvente, o complexo Pb-DDTP não é extraído, confirmando que a membrana funciona como material inerte. Um máximo de sinal analítico foi obtido quando o volume de solvente extrator utilizado foi de 65 μL , onde volumes maiores resultaram no declínio do sinal, provavelmente devido ao efeito de diluição do complexo Pb-DDTP na fase orgânica.

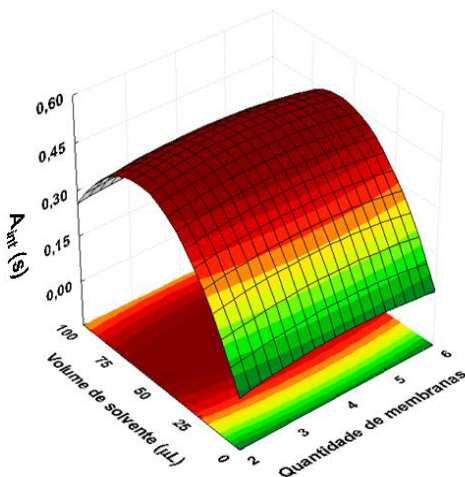


Figura 10. Absorvância integrada média (A_{int}) para chumbo por segmento de membrana como em função do comprimento total de membrana (quantidade de segmentos) e o volume do solvente extrator usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: 0,1% (v/v), 0,01% (m/v) DDTP, tolueno como solvente extrator, $2 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II), tempo de extração de 20 min. $R^2 = 0,8572$

Uma melhora na sensibilidade do método proposto pode ser obtida utilizando-se a absorvância total dos três segmentos de membrana ao invés da média. O resultado deste estudo está mostrado na **Figura 11**, na qual fica claro que quanto maior a quantidade de segmentos de membrana utilizada, maior o sinal analítico, devido ao maior volume de solvente extrator contendo o complexo Pb-DDTP extraído. Existe uma região de eficiência máxima de extração (resposta máxima), além da qual com um aumento no número de segmentos de membrana o sinal não é melhorado, considerando um volume de solvente extrator na faixa de 30-60 μL . Isto ocorre porque todo o solvente extrator já foi extraído para a membrana, e o subsequente aumento da quantidade de segmentos de membrana

acarreta apenas na deterioração da reprodutibilidade do sinal entre os segmentos utilizados, devido à competição entre cada segmento pelo solvente extrator. A **Figura 11** também mostra uma clara relação entre o volume do solvente extrator e o número de segmentos de membrana utilizados. Enquanto para dois segmentos a resposta máxima é obtida com cerca de 30 μL de solvente, o volume ótimo de solvente extrator para seis segmentos é cerca de 80 μL .

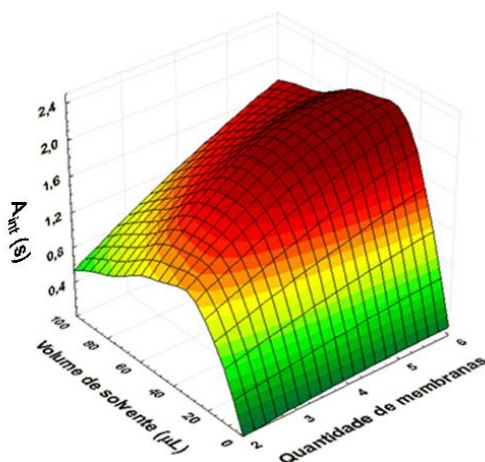


Figura 11. Absorvância integrada total (A_{int}) para chumbo em função do número de segmentos analisados e o volume de solvente extrator usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: 0,1% (v/v) HNO_3 , 0,01% (m/v) DDTP, tolueno como solvente extrator, 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II), tempo de extração de 20 min. $R^2 = 0,9321$

O efeito do volume de solvente extrator na cinética de extração foi estudado utilizando RSM, como mostrado na **Figura 12**. De acordo com este estudo, o efeito do tempo de extração é mais pronunciado quando utilizados baixos volumes de solvente extrator. Para volumes maiores a extração do complexo Pb-DDTP é facilitada

devido à maior área superficial de contato entre o solvente e a fase aquosa, sendo então que para pequenos volumes de solvente extrator um tempo maior de extração é requerido para atingir o equilíbrio.

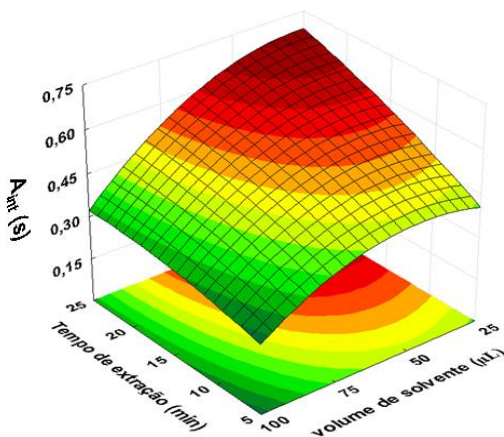


Figura 12. Absorvância integrada (A_{int}) para chumbo em função do volume de solvente extrator e do tempo de extração usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: 0,1% (v/v) HNO_3 , 0,01% (m/v) DDTP, tolueno como solvente extrator, $2 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) , e quatro segmentos de membrana (comprimento total de 24 mm). $R^2 = 0,8834$

Concluindo, a condição ótima de extração para o método proposto consistiu em tempo de extração de 20 min, 60 μL de tolueno, e 18 mm de membrana (3 segmentos), os quais podem ser colocados individualmente ou todos juntos na plataforma de grafite usada para introduzir amostras sólidas no forno de grafite.

A maior sensibilidade é obtida no último caso, enquanto que utilizando um segmento de cada vez permite a obtenção de medidas em replicada quando a maior sensibilidade não for requerida.

4.1.4. Figuras analíticas de mérito e exatidão

As figuras analíticas de mérito para o procedimento de HF-LLSME, obtidas nas condições otimizadas são mostradas na **Tabela 2**, baseada na análise de apenas um segmento de membrana. O limite de detecção (LOD), calculado como sendo $3\sigma/B$, onde σ é o desvio padrão relativo do coeficiente linear da curva de calibração e B é a inclinação da mesma, quando submetida ao processo de extração por HF-LLSME, foi determinado como sendo 7 ng L^{-1} de Pb(II), e o limite de quantificação (LOQ), definido como sendo $10\sigma/B$ foi de 24 ng L^{-1} de Pb(II). A curva de calibração foi obtida usando 20 mL de solução de trabalho contendo entre 0 e $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb(II). A equação da curva foi: $A_{\text{int}} = 0,2302 C_{\text{Pb}} + 0,0542$, onde A_{int} é a absorvância integrada e C_{Pb} é a concentração de chumbo em $\mu\text{g L}^{-1}$. O fator de enriquecimento foi calculado como a razão entre as inclinações das curvas de calibração com e sem pré-concentração; o fator de enriquecimento aumentou linearmente com a quantidade de segmentos de membranas introduzidos no forno de grafite, de 22 para um segmento até 66 para três segmentos. Não obstante, LOD e LOQ não melhoraram na mesma extensão devido ao incremento concomitante do valor do coeficiente linear, juntamente com seu desvio padrão, da curva de calibração quando mais de um segmento de membrana foi usado.

Tabela 2. Figuras analíticas de mérito para determinação de Pb(II) usando SS-GF AAS após HF-LLSME com um segmento de membrana porosa de polipropileno.

Parâmetro	Chumbo
LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,007
LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,024
Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,024-1,00
RSD (0,25 $\mu\text{g L}^{-1}$, n=6)	6 %
Coefficiente de correlação (R)	0,99998
Fator de enriquecimento (EF)	22(1 membrana)/ 66 (3 membranas)
Sensibilidade ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	$0,2302 \pm 0,0009$

A **Tabela 3** mostra uma comparação com dados publicados, o que demonstra que o LOD obtido neste estudo é, na maioria das vezes, significativamente melhor que o obtido por outros trabalhos usando GF AAS. A técnica de HF-LLSME é também competitiva em termos de sensibilidade quando comparada com outras técnicas de preparo de amostra largamente empregadas, como a extração em fase sólida e extração no ponto nuvem.

Tabela 3. Comparação entre os resultados obtidos neste estudo com alguns publicados na literatura usando técnicas de separação para GF AAS.

Matriz	Separação	LOD (ng L ⁻¹)	Referência
Água	CPE*	80	37
Água	SPE**	9,5	38
Tecido cetáceo de golfinho	GF AAS	500	39
Urina	CPE	40	35
Refrigerantes	HF-LLSME	7	Este estudo

*CPE = Extração em ponto nuvem

**SPE = Extração em fase sólida

As curvas de calibração com e sem pré-concentração foram feitas em função da massa de analito. A equação de pré-concentração para um segmento de membrana é $A_{\text{int}} = 11,512 m_{\text{Pb}} + 0,0542$, onde A_{int} é a absorvância integrada e m_{Pb} é a massa de chumbo em μg . A equação para a curva sem pré-concentração é $A_{\text{int}} = 213,426 m_{\text{Pb}} + 0,0430$. Usando a razão das curvas com e sem pré-concentração em função da massa de analito é possível determinar a fração de analito extraída. Usando apenas um segmento de membrana foi possível extrair 5,4% da massa total de analito presente na amostra; para três segmentos esse patamar aumenta para 16,2%. Usando a **Figura 11** como referência, onde um máximo de absorvância integrada de aproximadamente 2,3 s foi obtida para uma solução com concentração de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb(II) em condições onde houve falta de solvente extrator (excesso de segmentos de membrana) e toda a eficiência foi puramente dependente da extração líquido-líquido, podemos estimar que essa eficiência esteja na casa de aproximadamente 26,5% da massa de Pb(II) extraída.

4.1.5. Aplicação do método proposto

O sistema de HF-LLSME otimizado foi usado para determinar a concentração de Pb(II) em diversos refrigerantes através do método de adição de padrão, visando eliminar possíveis interferências da matriz. Quando a matriz exerce influência sobre a extração a sensibilidade da curva de calibração com adição de padrão varia em relação à sensibilidade da curva de calibração com padrão aquoso, para mais ou para menos. Através da razão entre as sensibilidades das curvas da amostra com adição de padrão e da curva utilizando padrões aquosos, é calculada a sensibilidade relativa, em porcentagem, que indica o quanto a matriz influencia na extração. Quando os valores ficam entre 80 e 120% é possível utilizar a curva de calibração externa (com padrão aquoso) para analisar as amostras estudadas. Os resultados são mostrados na **Tabela 4**. Sensibilidades relativas entre 85 e 100% foram obtidas para amostras de refrigerantes, sendo que as duas amostras de cola com grande quantidade de açúcar forneceram valores ligeiramente mais baixos, indicando algum grau de interferência da matriz destas bebidas no processo de sorção. Não obstante, calibração usando soluções padrão aquosas submetidas ao processo de HF-LLSME resultaram em precisão satisfatória para todas as amostras.

Tabela 4. Resultados para as análises de refrigerantes e Testes de recuperação para extração de Pb(II) por HF-LLSM com membrana de polipropileno usando DDPT como ligante e determinação por SS-GF AAS.

Amostra	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)*	Sensibilidade ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	Sensibilidade Relativa (%)
Refrigerante de cola diet	$0,31 \pm 0,02$	$0,229 \pm 0,009$	99
Refrigerante de cola	$0,64 \pm 0,02$	$0,198 \pm 0,006$	86
Refrigerante de cola com limão	$0,71 \pm 0,03$	$0,195 \pm 0,010$	85
Soda	$0,40 \pm 0,04$	$0,229 \pm 0,021$	100
Soda diet	$0,21 \pm 0,03$	$0,226 \pm 0,032$	94
Guaraná	$0,27 \pm 0,04$	$0,216 \pm 0,028$	99

* Valor \pm desvio padrão, n=3

4.2. USO DO LIGANTE APDC PARA EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO SIMULTÂNEA DE CHUMBO, CÁDMIO E COBALTO UTILIZANDO MEMBRANA POROSA DE POLIPROPILENO E DETECÇÃO EM SS-GF AAS

Assim como o DDTP, o APDC é um ligante solúvel em água que forma quelatos metálicos na faixa ácida de pH.

A otimização das variáveis que afetam o processo de extração de cádmio, chumbo e cobalto usando APDC como ligante foram sistematicamente estudadas através da utilização de metodologia de superfície de resposta (RSM), sendo esta avaliação iniciada pela combinação das variáveis pH da amostra e concentração do ligante. Neste trabalho o sistema de extração utilizado foi correspondente ao ilustrado na **Figura 5**.

4.2.1. Otimização do pH da amostra e concentração do ligante

Esta combinação foi feita pensando na possível interação entre as variáveis, devido à disponibilidade do ligante para complexação ser função do pH da amostra.

Os resultados desse primeiro estudo estão mostrados nas **Figuras 13, 14 e 15**, referentes respectivamente às extrações de chumbo, cádmio e cobalto.

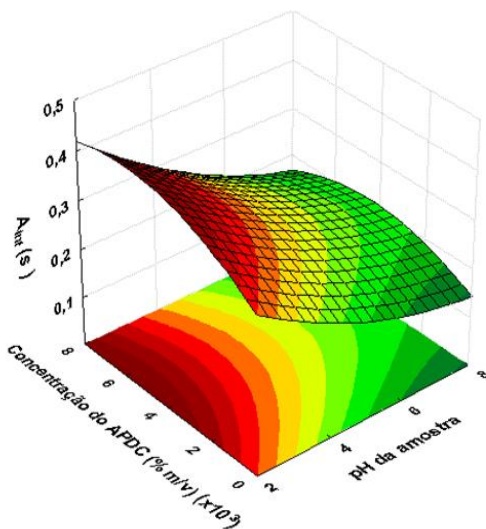


Figura 13. Absorvância integrada (A_{int}) para chumbo em função da concentração do ligante APDC e do pH da amostra usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: $1 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II), tolueno como solvente extrator, volume de solvente extrator de $100 \mu\text{L}$, tempo de extração de 10 min, um segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8351$

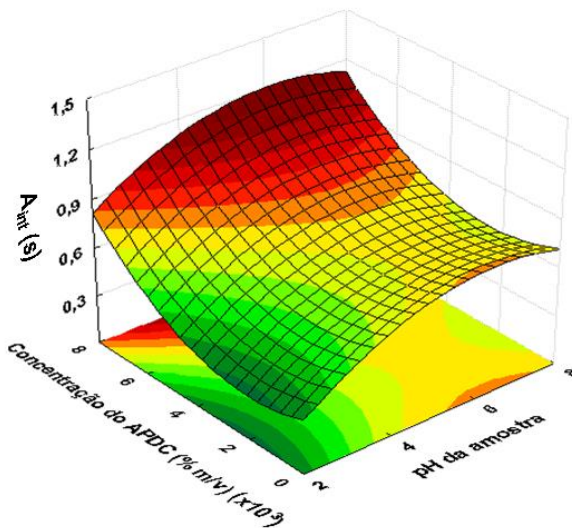


Figura 14. Absorvância integrada (A_{int}) para cádmio em função da concentração do ligante APDC e do pH da amostra usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: $1 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II), tolueno como solvente extrator, volume de solvente extrator de $100 \mu\text{L}$, tempo de extração de 10 min, um segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8012$

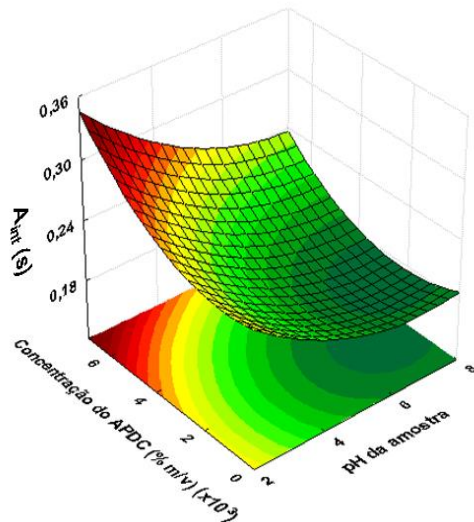


Figura 15. Absorvância integrada (A_{int}) para cobalto em função da concentração do ligante APDC e do pH da amostra usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: $1 \mu\text{g L}^{-1}$ Co(II), tolueno como solvente extrator, volume de solvente extrator de $100 \mu\text{L}$, tempo de extração de 10 min, um segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8202$

Apesar de menores valores de pH favorecerem a extração de chumbo e cobalto, a extração de cádmio fica bastante prejudicada em pH abaixo de 3. Em relação à concentração de ligante ficou evidente que maiores concentrações do mesmo favorece a extração, considerando a faixa de concentração estudada. Mesmo para o cádmio o sinal sofre um decréscimo acentuado em pH acima de 8, devido provavelmente à hidrólise do ligante.

A condição de compromisso considerada como ótima neste caso foi de pH 3 e concentração de ligante de 0,007% m/v.

4.2.2. Otimização do volume de solvente extrator e tempo de extração

Da mesma maneira que com o DDTP, foi utilizado tolueno como solvente extrator. Desta forma foi estudado, em sequencia, o volume de solvente extrator em combinação com o tempo de extração. Os resultados desse segundo estudo estão mostrados nas **Figuras 16, 17 e 18**, referentes, respectivamente, às extrações de chumbo, cádmio e cobalto.

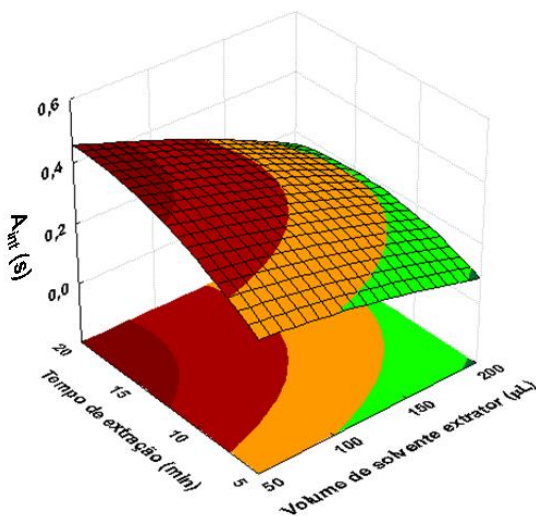


Figura 16. Absorvância integrada (A_{int}) para chumbo em função do volume de solvente extrator e tempo de extração, usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: $1 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II), tolueno como solvente extrator, concentração de APDC 0,007% (m/v) e pH da amostra 3,0, um segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,9481$

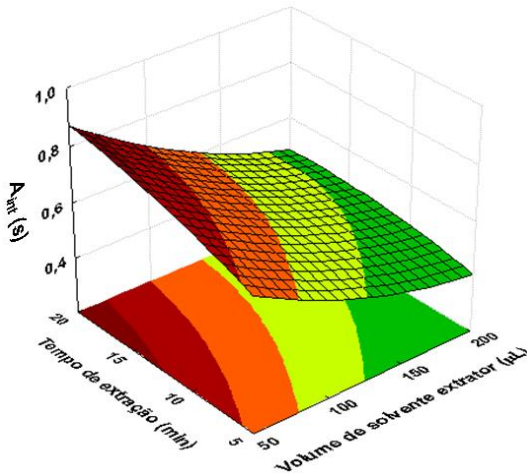


Figura 17. Absorvância integrada (A_{int}) para cádmio em função do volume de solvente extrator e tempo de extração, usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II), tolueno como solvente extrator, concentração de APDC 0,007% (m/v) e pH da amostra 3,0, um segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,9237$

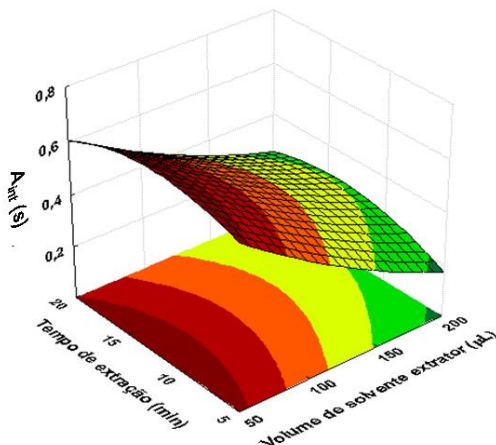


Figura 18. Absorvância integrada (A_{int}) para cobalto em função do volume de solvente extrator e tempo de extração, usando HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: $1 \mu\text{g L}^{-1}$ Co(II), tolueno como solvente extrator, concentração de APDC 0,007% (m/v) e pH da amostra 3,0, um segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,9533$

É interessante notar que quanto maior o volume de solvente utilizado mais rápido o sistema tende ao equilíbrio. Em outras palavras, menor o efeito do tempo sobre o sinal analítico. Entretanto, aumentar o volume de solvente extrator acarreta na diluição dos complexos extraídos na fase orgânica, e conseqüentemente menor quantidade de analito extraído pela membrana. Exceto para o cobalto que teve uma cinética de extração bem rápida quando comparado aos demais, o tempo de extração ótimo ficou cerca de 15 min, para um volume de solvente extrator por volta de 50 μL .

A próxima etapa deste trabalho foi a obtenção dos parâmetros analíticos de mérito utilizando as condições previamente otimizadas.

4.2.3. Figuras analíticas de mérito e exatidão

As figuras analíticas de mérito para o procedimento de HF-LLSME, obtidas nas condições otimizadas utilizando padrões aquosos, são mostradas na **Tabela 5**. A forma de cálculo dos parâmetros são as mesmas que as utilizadas no item 4.1.4. As equações das respectivas curvas de calibração para chumbo, cádmio e cobalto foram: $A_{\text{int}} = 0,392 C_{\text{Pb}} + 0,082$, onde A_{int} é a absorvância integrada e C_{Pb} é a concentração de chumbo em $\mu\text{g L}^{-1}$; $A_{\text{int}} = 3,627 C_{\text{Cd}} + 0,068$, onde C_{Cd} é a concentração de cádmio em $\mu\text{g L}^{-1}$; $A_{\text{int}} = 0,5252 C_{\text{Co}} + 0,0136$, onde C_{Co} é a concentração de cobalto em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 5. Parâmetros analíticos de mérito para determinação de Pb(II), Cd(II) e Co(II) usando APDC como ligante para HF-LLSME seguida por detecção em SS-GF AAS.

Parâmetro	Chumbo	Cádmio	Cobalto
LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,15	0,02	0,07
LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,50	0,05	0,24
Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,5-2,0	0,05-0,20	0,24-0,80
RSD* (%) n=6	13	16	8
Coefficiente de correlação (R)	0,9982	0,9983	0,9965
Fator de enriquecimento (EF)	31	40	48

* Concentrações utilizadas : Pb(II) = $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$, Cd(II) = $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ e Co(II) = $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$

Curvas de calibração diretas para chumbo, cádmio e cobalto foram construídas para o cálculo do fator de enriquecimento. As

equações são respectivamente $A_{\text{int}} = 0,01259 C_{\text{Pb}} + 0,00512$, $A_{\text{int}} = 0,09177 C_{\text{Cd}} + 0,0004$, e $A_{\text{int}} = 0,0109 C_{\text{Co}} + 0,02858$.

4.2.4. Aplicação do método proposto

Material de referência certificado de fígado bovino, SRM 1577b, foi utilizado para checar a exatidão do método. A determinação foi feita através de curva com adição de padrão, sendo a amostra diluída em um fator de cinco. As respectivas equações obtidas para chumbo e cobalto foram: $A_{\text{int}} = 0,7161 C_{\text{Pb}} + 0,1517$; $A_{\text{int}} = 0,0109 C_{\text{Co}} + 0,02858$. Não foi possível determinar cádmio simultaneamente devido à alta concentração do mesmo na amostra, ficando em concentrações acima da faixa linear de trabalho. O resultado obtido está mostrado na **Tabela 06**.

Tabela 6. Resultados obtidos para análise de Pb(II) e Co(II) em material de referencia certificado de fígado bovino usando extração por HF-LLSM com membrana de polipropileno com APDC como ligante e determinação por SS-GF AAS.

Amostra	Valor encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)*		Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Pb	Co	Pb	Co
1577b	$0,142 \pm 0,015$	$0,20 \pm 0,036$	$0,129 \pm 0,004$	0,25**

*Média \pm intervalo de confiança (t 95%, n=3)

** Valores informados, não certificados.

Os valores determinados pela metodologia desenvolvida são estatisticamente concordantes com os especificados para este material de referência certificado, mostrando que o método possui boa exatidão.

Amostras de água de rio e efluente têxtil também foram analisadas, todas utilizando método de adição do padrão. Para as análises, 5 mL de amostra foram diluídos para 25 mL de solução, na tentativa de eliminar possíveis efeitos de matriz. Os resultados são mostrados nas **Tabelas 7-9**.

Tabela 7. Resultados para as análises de amostras de efluente têxtil e amostras de águas naturais para extração de Pb(II) por HF-LLSM com membrana de polipropileno usando APDC como ligante e determinação por SS-GF AAS.

Amostra	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensibilidade ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensibilidade Relativa (%)
Resíduo têxtil 1	< LOQ	0,0682	4,2	17
Resíduo têxtil 2	< LOQ	0,1950	4,6	50
Água rio 1	< LOQ	0,1911	3,0	49
Água rio 2	< LOQ	0,3066	4,0	78
Água rio 3	< LOQ	0,3771	3,5	96
Água rio 4	< LOQ	0,1782	2,7	45

Tabela 8. Resultados para as análises de amostras de efluente têxtil e amostras de águas naturais para extração de Cd(II) por HF-LLSM com membrana de polipropileno usando APDC como ligante e determinação por SS-GF AAS.

Amostra	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)*	Sensibilidade ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensibilidade Relativa (%)
Resíduo têxtil 1	< LOQ	2,7559	0,46	76
Resíduo têxtil 2	< LOQ	2,9378	1,05	81
Água rio 1	< LOQ	0,8002	0,55	22
Água rio 2	$0,32 \pm 0,05$ (< LOQ)	1,7552	0,32	48
Água rio 3	$0,54 \pm 0,05$	1,6878	0,37	46
Água rio 4	< LOQ	1,8269	0,25	50

* Média \pm desvio padrão, n=3

Tabela 9. Resultados para as análises de amostras de efluente têxtil e amostras de águas naturais para extração de Co(II) por HF-LLSM com membrana de polipropileno usando APDC como ligante e determinação por SS-GF AAS.

Amostra	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)*	Sensibilidade ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensibilidade Relativa (%)
Resíduo têxtil 1	$1,53 \pm 0,05$	0,1193	0,7	23
Resíduo têxtil 2	$1,60 \pm 0,04$	0,1042	0,11	20
Água rio 1	< LOQ	0,3068	1,68	58
Água rio 2	< LOQ	0,3555	0,91	68
Água rio 3	< LOQ	0,3435	0,90	65
Água rio 4	< LOQ	0,3527	1,00	67

* Média \pm desvio padrão, n=3

As sensibilidades relativas presentes nas **Tabelas 7, 8 e 9** mostram claramente que a matriz exerce grande influência na eficiência de extração dos três metais analisados. Como consequência

todas as análises, mesmo de amostras teoricamente semelhantes, como as águas do mesmo rio em distâncias razoavelmente curtas, devem ser calibradas individualmente através da técnica de adição do analito, para correção dos efeitos de matriz. Muitas amostras apresentam sensibilidade bastante diferentes entre elas, porém com limites de quantificações muito próximos, o que indica que a precisão das medidas também é dependente da amostra analisada. Os valores encontrados estão dentro dos valores permitidos pela resolução do CONAMA, tanto para lançamento de efluentes quanto para águas doces classe I. Uma tabela com os valores máximos permitidos de chumbo e cádmio encontra-se no apêndice deste trabalho.

4.3. USO DO LIGANTE PAN PARA EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO SIMULTÂNEA DE CHUMBO, CÁDMIO E COBALTO UTILIZANDO MEMBRANA POROSA DE POLIPROPILENO E DETEÇÃO EM SS-GF AAS

O terceiro ligante estudado foi o PAN. Sua principal diferença em relação aos dois anteriores é que este não é solúvel em água. Entretanto, o mesmo possui um hidrogênio ionizável e um grupo que pode ser protonado e, dependendo do pH do meio, pode ter sua solubilidade em água aumentada. Espera-se que neste caso a constante de formação dos complexos metálicos com o PAN seja fortemente dependente do pH da solução, uma vez que apenas a espécie desprotonada (PAN^-) será a responsável pela complexação dos metais. Para demonstrar isso, podemos usar as **Equações 31 e 34** e, substituindo de acordo com o metal e o ligante estudado, temos:

$$\alpha_M = 1 + K_1 \left(\frac{K_w}{[H^+]} \right) + K_1 K_2 \left(\frac{K_w}{[H^+]} \right)^2 + K_1 K_2 K_3 \left(\frac{K_w}{[H^+]} \right)^3$$

Para o cádmio o último membro da equação deve ser retirado pois não há um K_3 .

$$\alpha_L = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a1}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}$$

Percebe-se que a constante de formação condicional é função do pH tanto pela sua influência sobre a concentração de ligante disponível quanto pela possível formação de hidroxocomplexos dos metais em pH elevados.

A **Tabela 10** contém os valores das constantes de formação de hidroxocomplexos para os metais chumbo, cobalto e cádmio.⁴⁰ A **Tabela 11** contém os valores das constantes de formação metal-ligante para as combinações entre os metais chumbo, cobalto e cádmio com os ligantes PAN e ditizona assim como as constantes de acidez dos ligantes.⁴¹⁻⁴⁴

Tabela 10. Valores de constantes de formação de hidroxocomplexos de Pb(II), Co(II) e Cd(II).

Metal	M(OH) ⁺ (log K ₁)	M(OH) ₂ (log β ₂)	M(OH) ₃ ⁻ (log β ₃)
Pb	6,3	10,9	13,9
Co	4,3	8,4	9,7
Cd	3,9	7,7	x

Tabela 11. Valores de constantes de formação dos complexos entre os íons Pb(II), Co(II) e Cd(II) com os ligantes PAN e Ditzona, e as constantes de acidez dos ligantes.

Ligante	Log β_2 Pb	Log β_2 Co	Log β_2 Cd	pKa ₁	pKa ₂
PAN	7,22	11,61	17,4	2,9	11,6
Ditzona	14,16	13,97	15,1	4,7	> 15

Utilizando os valores das constantes das **Tabelas 10 e 11** nas expressões acima é possível fazer um gráfico de $\log \beta'$ versus pH para o complexo Pb(PAN)_2 , empregando a **Equação 41**, como mostrado na **Figura 19**.

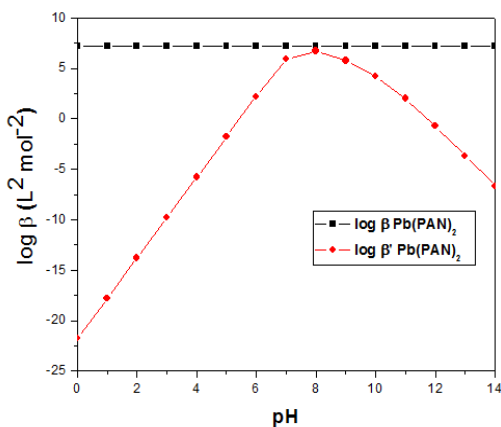


Figura 19. Curva teórica de $\log \beta'$ em função do pH para a formação do complexo Pb(PAN)_2 .

Aplicando o mesmo tratamento fez-se o mesmo gráfico para os metais cádmio e cobalto, dados pelas **Figuras 20 e 21** respectivamente.

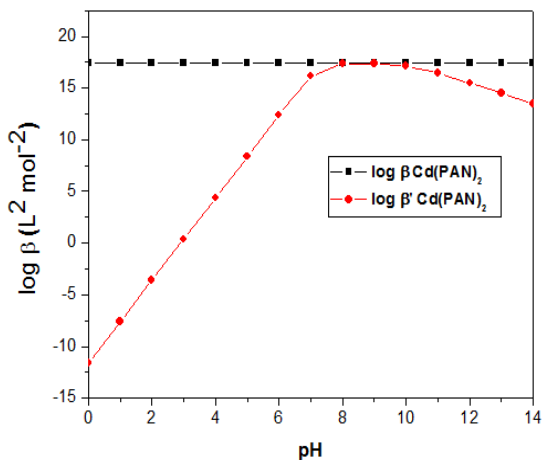


Figura 20. Curva teórica de $\log \beta'$ em função do pH para a formação do complexo Cd(PAN)_2 .

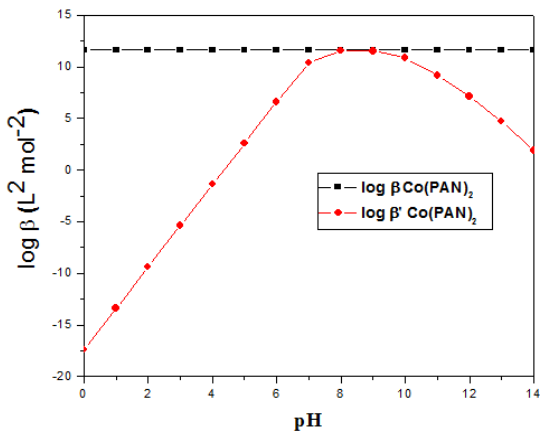


Figura 21. Curva teórica de $\log \beta'$ em função do pH para a formação do complexo Co(PAN)_2 .

Fica evidenciado através das **Figuras 19-21** que o pH da amostra é um fator muito importante a ser estudado. Seu valor ótimo

depende das relações entre os coeficientes de reação parasita tanto do metal quanto do ligante, onde em valores muito baixos de pH o ligante encontra-se menos disponível para reagir com o metal, e em valores elevados de pH o metal encontra-se menos disponível para reagir com o ligante.

As condições ótimas de extração para determinação de Pb(II), Cd(II) e Co(II) usando o sistema proposto foram determinadas utilizando-se de métodos multivariados de otimização. Foram avaliados a concentração do ligante, pH da solução, tempo de extração, volume de solvente extrator e a composição do solvente extrator. As figuras analíticas de mérito foram obtidas usando as condições otimizadas e o método foi aplicado para determinação de Pb(II), Cd(II) e Co(II) em amostras de água de rio, efluente têxtil e material de referencia certificado de tecido de ostra. Neste trabalho o sistema de extração utilizado foi correspondente ao ilustrado na **Figura 5**.

4.3.1. Otimização do pH e concentração do ligante

Como mostrado nas **Figuras 19, 20 e 21**, as constantes de formação dos complexos de Pb(II), Cd(II) e Co(II) com PAN dependem do pH do meio, logo uma varredura de escala ampla foi feita, variando-se o pH desde 4 até 11. Estudou-se também se a concentração do ligante na fase orgânica teria algum efeito sobre o resultado das extrações. As **Figuras 22, 23 e 24** mostram os resultados obtidos para os íons Pb(II), Cd(II) e Co(II), respectivamente:

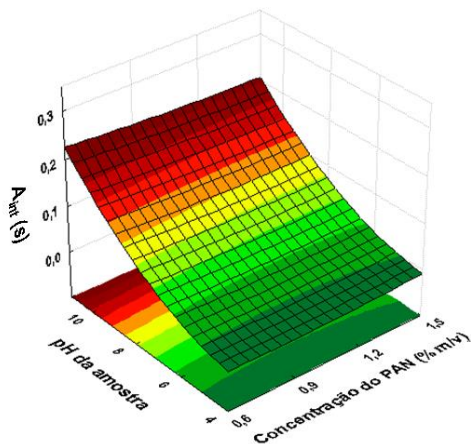


Figura 22. Otimização do pH da amostra e da concentração do PAN no solvente extrator usando metodologia de superfície de resposta para extração de Pb(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: solvente extrator tolueno; volume de solvente extrator de 100 μL ; 10 min de extração; 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8814$

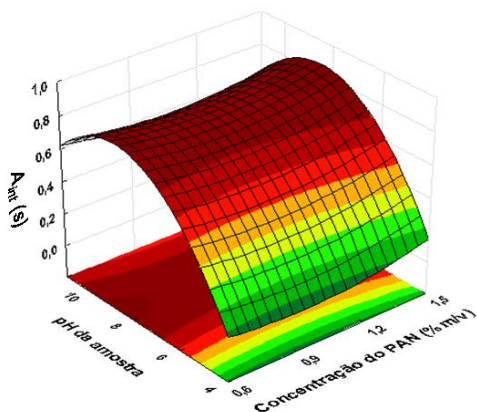


Figura 23. Otimização do pH da amostra e da concentração do PAN no solvente extrator usando metodologia de superfície de resposta para extração de Cd(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: solvente extrator tolueno; volume de solvente extrator de 100 μL ; 10 min de extração; 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8245$

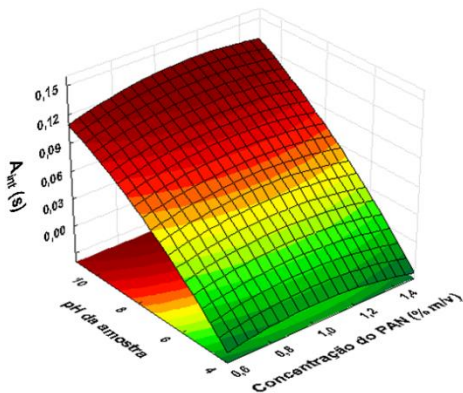


Figura 24. Otimização do pH da amostra e da concentração do PAN no solvente extrator usando metodologia de superfície de resposta para extração de Co(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: solvente extrator tolueno; volume de solvente extrator de 100 μL ; 10 min de extração; 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Co(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8998$

Pode-se verificar que a concentração do ligante na fase orgânica não exerce efeito significativo, dentro da faixa estudada, logo optou-se por utilizar uma condição intermediária, de 1% (m/v) de PAN no solvente orgânico. O valor ótimo de pH será definido em outro estudo utilizando uma faixa mais estreita de pH, entre 8 e 10. Os resultados obtidos para o efeito do pH da amostra foram condizentes as **Figuras 19, 20 e 21**.

4.3.2. Otimização da composição e volume do solvente extrator

O volume e composição do solvente extrator (tolueno/clorofórmio) foram estudados de forma multivariada usando RSM. As **Figuras 25**, **26** e **27** representam respectivamente os resultados obtidos para os complexos dos metais Pb(II), Cd(II) e Co(II) com o ligante PAN.

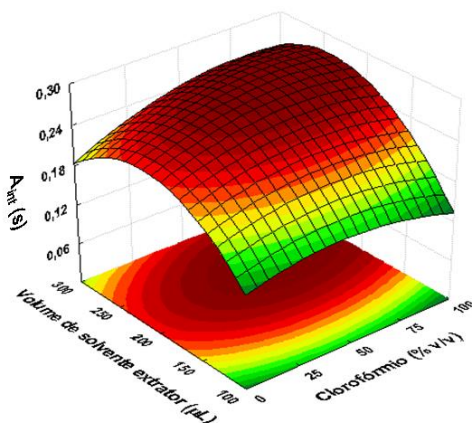


Figura 25. Otimização do volume e composição do solvente extrator usando metodologia de superfície de resposta para extração de Pb(II), utilizando o ligante PAN, por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: pH 9,0; concentração do PAN no solvente orgânico de 1,0 % (m/v); 30 min de extração; $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8815$

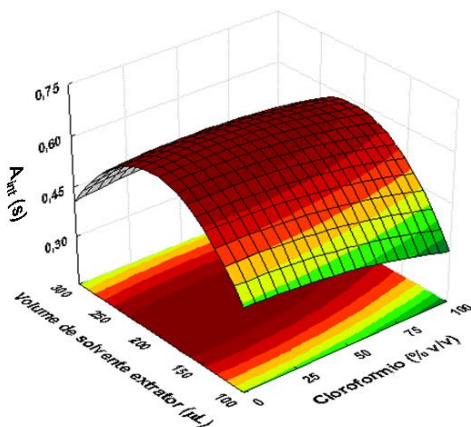


Figura 26. Otimização do volume e composição do solvente extrator usando metodologia de superfície de resposta para extração de Cd(II), utilizando o ligante PAN, por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: pH 9,0; concentração do PAN no solvente orgânico de 1,0 % (m/v); 30 min de extração; $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8652$

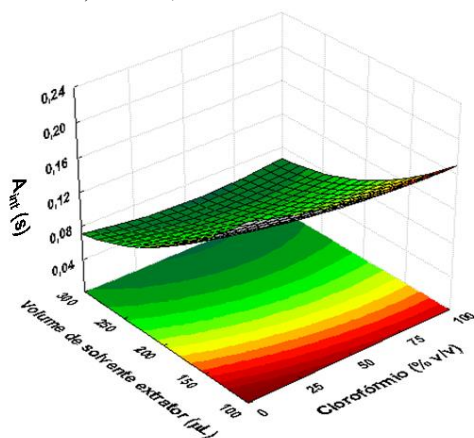


Figura 27. Otimização do volume e composição do solvente extrator usando metodologia de superfície de resposta para extração de Co(II), utilizando o ligante PAN, por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: pH 9,0; concentração do PAN no solvente orgânico de 1,0 % (m/v); 30 min de extração; $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Co(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8365$

Pode-se verificar que a extração dos complexos Pb-PAN e Cd-PAN são mais tolerantes à quantidade de solvente presente no meio, enquanto que o Co-PAN sofre uma influência bastante negativa do aumento do volume de solvente extrator, dentro da faixa estudada. Para todos os casos a composição do solvente entre várias misturas de tolueno e clorofórmio não geraram mudanças significativas no sinal analítico. Entretanto, o solvente clorofórmio necessita volumes maiores para que seja garantida a estabilidade operacional, ou seja, para que a membrana consiga extraí-lo da amostra, devido provavelmente à sua maior solubilidade em água, quando comparado ao tolueno. Como condição de compromisso entre os metais foram escolhidas como condições ótimas o volume de solvente extrator de 200 μL com 50% de clorofórmio

4.3.3. Otimização do pH da amostra e tempo de extração

Como o pH da amostra tem influência direta na solubilidade do ligante em água, logo na área de contato entre o ligante e o metal, é interessante verificar se o pH da amostra exerce algum efeito cinético na extração.

Uma faixa mais estreita de pH foi estudada neste caso, limitando-se a pH entre 8 e 10, que apresentou melhor resultado de acordo com estudo do item 4.3.1. Os resultados para extração dos complexos dos metais Pb(II), Cd(II) e Co(II) com o ligante PAN são mostrados respectivamente nas **Figuras 28, 29 e 30**.

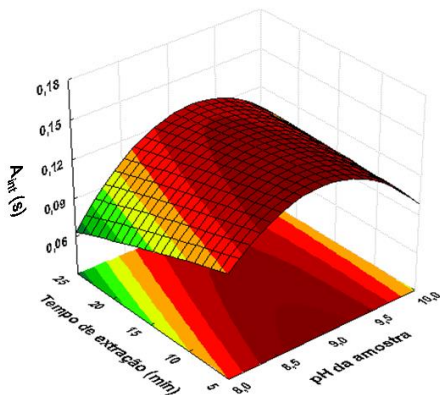


Figura 28. Otimização do pH da amostra e tempo de extração usando metodologia de superfície de resposta para extração de Pb(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: concentração do PAN no solvente orgânico de 1,5 % (m/v); 200 μ L de solvente extrator; composição do solvente extrator 50% de clorofórmio e 50% de tolueno (v/v); 1,5 μ g L⁻¹ de Pb(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,9324$

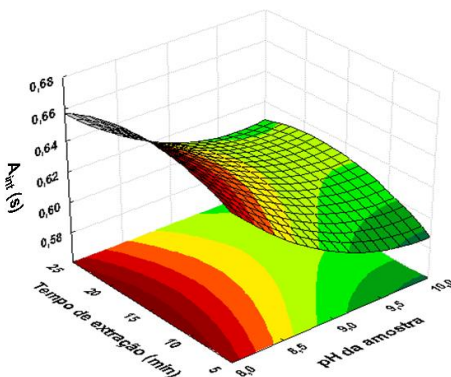


Figura 29. Otimização do pH da amostra e tempo de extração usando metodologia de superfície de resposta para extração de Cd(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: concentração do PAN no solvente orgânico de 1,0 % (m/v); 200 μ L de solvente extrator; composição do solvente extrator 50% de clorofórmio e 50% de tolueno (v/v); 1 μ g L⁻¹ de Cd(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8670$

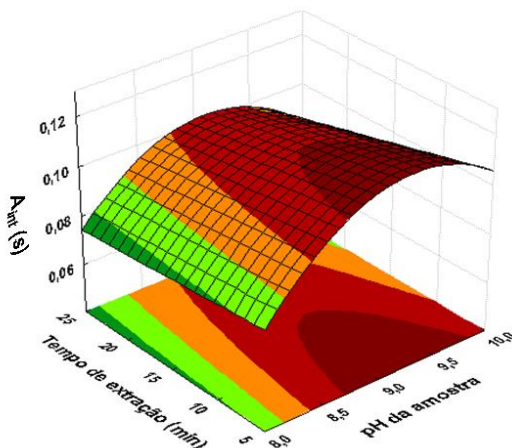


Figura 30. Otimização do pH da amostra e tempo de extração usando metodologia de superfície de resposta para extração de Co(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: concentração do PAN no solvente orgânico de 1,0 % (m/v); 200 μL de solvente extrator; composição do solvente extrator 50% de clorofórmio e 50% de tolueno (v/v); 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Co(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,9537$

Em todos os casos a extração já atinge o equilíbrio em 5 min de extração, o que é um resultado muito bom, pois propicia uma excelente frequência analítica. Tanto Pb(II) quanto Co(II) fornecem os resultados ótimos em pH mais elevados, ao redor de 9, enquanto que o cádmio sofre uma ligeira queda, $\pm 10\%$, quando aumentamos o pH acima para valores acima de 8, dentro da faixa estudada. Como a sensibilidade para cádmio é muito maior que para chumbo e cobalto, optou-se como condição compromisso por um tempo de extração de 5 min e pH 9.

4.3.4. Figuras analíticas de mérito

As figuras analíticas de mérito para o procedimento de HF-LLSME, utilizando o ligante PAN, obtidas nas condições otimizadas, utilizando padrões aquosos, são mostradas na **Tabela 12**. A forma de cálculo dos parâmetros são as mesmas que as utilizadas no item 4.1.4. As equações das respectivas curvas de calibração para chumbo, cádmio e cobalto foram: $A_{\text{int}} = 0,0990 C_{\text{Pb}} + 0,0225$, onde A_{int} é a absorvância integrada e C_{Pb} é a concentração de chumbo em $\mu\text{g L}^{-1}$; $A_{\text{int}} = 0,8303 C_{\text{Cd}} + 0,0027$, onde C_{Cd} é a concentração de cádmio em $\mu\text{g L}^{-1}$; $A_{\text{int}} = 0,1173 C_{\text{Co}} + 0,0017$, onde C_{Co} é a concentração de cobalto em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 12. Parâmetros analíticos de mérito para determinação de Pb(II), Cd(II) e Co(II) usando PAN como ligante para HF-LLSME seguida por detecção em SS-GF AAS.

Parâmetro	Chumbo	Cádmio	Cobalto
LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,8	0,05	0,3
LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,6	0,15	0,9
Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,6-8,0	0,15-1,00	0,9-8,00
RSD* (%) n=6	16	13	9
Coefficiente de correlação (R)	0,9943	0,9970	0,9988
Fator de enriquecimento (EF)	8	9	11

* Concentrações utilizadas: Pb(II) = $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$, Cd(II) = $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ e Co(II) = $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$

4.3.5. Aplicação do método proposto

Cádmio em material de referencia certificado de tecido de ostra 1566 previamente digerido foi analisado para checar a exatidão do método. A determinação foi feita através de curva com adição de padrão, sendo a amostra diluída em um fator de cinco. Para determinação de chumbo seria necessário diluir ainda mais a amostra, enquanto que para o cobalto a concentração ficou abaixo do limite de quantificação. A curva de calibração com adição de padrão é dada por: $A_{\text{int}} = 0,4137 C_{\text{Cd}} + 0,3709$. A concentração de cádmio obtida foi de $3,1 \pm 0,4 \mu\text{g g}^{-1}$, considerando limite de confiança de 95%, enquanto que o valor certificado para esta amostra é de $3,5 \pm 0,4 \mu\text{g g}^{-1}$.

Os valores determinados pela metodologia desenvolvida foram de acordo aos especificados para este material de referência certificado, mostrando que o método possui boa exatidão.

Amostras de água de rio e efluente têxtil também foram analisadas, todas utilizando método de adição do padrão. Para as análises, 5 mL de amostra foram diluídos para 25 mL de solução, assim como foi feito quando utilizado o ligante APDC. Os resultados são mostrados nas **Tabelas 13-15**.

Tabela 13. Resultados para as análises de amostras de efluente têxtil e amostras de águas naturais para extração de Pb(II) por HF-LLSM com membrana de polipropileno usando PAN como ligante e determinação por SS-GF AAS.

Amostra	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensibilidade ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensibilidade Relativa (%)
Resíduo têxtil 1	< LOQ	0,0385	12,0	39
Resíduo têxtil 2	< LOQ	0,0190	12,0	19
Água rio 1	< LOQ	0,1703	3,8	172
Água rio 2	< LOQ	0,2613	0,5	264
Água rio 3	< LOQ	0,1813	1,1	183
Água rio 4	< LOQ	0,2059	3,9	208

Tabela 14. Resultados para as análises de amostras de efluente têxtil e amostras de águas naturais para extração de Cd(II) por HF-LLSM com membrana de polipropileno usando PAN como ligante e determinação por SS-GF AAS.

Amostra	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)*	Sensibilidade ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensibilidade Relativa (%)
Resíduo têxtil 1	$1,29 \pm 0,07$	0,3330	0,7	40
Resíduo têxtil 2	< LOQ	0,33857	0,6	41
Água rio 1	< LOQ	2,6118	0,4	314
Água rio 2	< LOQ	2,7381	0,5	330
Água rio 3	< LOQ	2,5651	0,5	309
Água rio 4	< LOQ	2,2009	0,2	265

* Média \pm desvio padrão, n=3

Tabela 15. Resultados para as análises de amostras de efluente têxtil e amostras de águas naturais para extração de Co(II) por HF-LLSM com membrana de polipropileno usando PAN como ligante e determinação por SS-GF AAS.

Amostra	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensibilidade ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensibilidade Relativa (%)
Resíduo têxtil 1	< LOQ	0,0203	9,4	17
Resíduo têxtil 2	< LOQ	0,0284	14,0	24
Água rio 1	< LOQ	0,3405	2,2	290
Água rio 2	< LOQ	0,3216	3,0	274
Água rio 3	< LOQ	0,5144	3,2	438
Água rio 4	< LOQ	0,4019	1,3	342

Também neste caso há uma grande influência da matriz no processo de extração. Verificou-se dois efeitos de matriz fortemente antagônicos, de supressão de sinal para as amostras de efluente têxtil, e de aumento de sinal para as amostras de águas de rio. Quanto ao resíduo têxtil deve haver compostos que estão competindo pelo metal, impossibilitando sua complexação pelo PAN. Já para amostras de água de rio pode estar havendo algum efeito que diminua a solubilidade do complexo em água, algo que melhore o coeficiente de partição do complexo e que não necessariamente afete o equilíbrio da reação de complexação. Adicionalmente componentes presentes na amostra, como os ácidos húmicos, podem estar se ligando aos metais e sendo extraídos concomitantemente ao complexo metal-PAN, acarretando nos altos valores de recuperação quando comparado à extração com padrões aquosos.

4.4. USO DO LIGANTE DITIZONA PARA EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO SIMULTÂNEA DE CHUMBO, CÁDMIO E COBALTO UTILIZANDO MEMBRANA POROSA DE POLIPROPILENO E DETECÇÃO EM SS-GF AAS

O quarto ligante a ser estudado foi a ditizona. Assim como o PAN, a ditizona não é solúvel em água. Entretanto, o mesmo possui um hidrogênio ionizável e, dependendo do pH do meio, pode ter sua solubilidade em água aumentada. Espera-se que neste caso a constante de formação dos complexos metálicos com a ditizona seja fortemente dependente do pH da solução, uma vez que apenas a espécie desprotonada (HDZ⁻) será a responsável pela complexação dos metais. Para demonstrar isso, podemos usar as **Equações 31 e 34** e, substituindo de acordo com o metal e o ligante estudado, temos:

$$\alpha M = 1 + K_1 \left(\frac{K_w}{[H^+]} \right) + K_1 K_2 \left(\frac{K_w}{[H^+]} \right)^2 + K_1 K_2 K_3 \left(\frac{K_w}{[H^+]} \right)^3$$

$$\alpha L = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a1}}$$

Utilizando os dados contidos nas **Tabelas 10 e 11** foram construídos gráficos de $\log \beta' \times \text{pH}$ para os metais chumbo, cobalto e cádmio utilizando o ligante ditizona. Os dados são representados, respectivamente, pelas **Figuras 31, 32 e 33**.

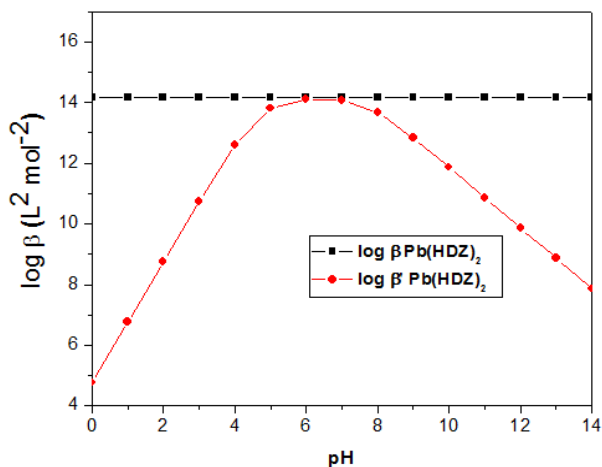


Figura 31. Curva de $\text{Log } \beta'$ em função do pH para a formação do complexo $\text{Pb}(\text{HDZ})_2$.

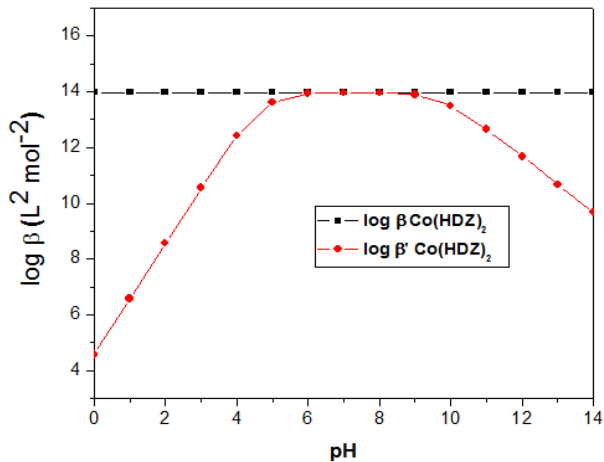


Figura 32. Curva de $\text{Log } \beta'$ em função do pH para a formação do complexo $\text{Co}(\text{HDZ})_2$.

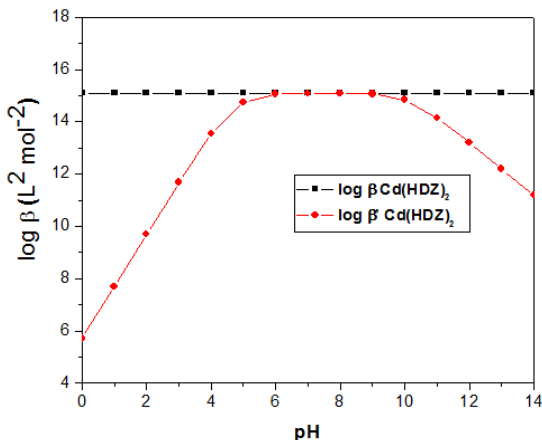


Figura 33. Curva de Log β' em função do pH para a formação do complexo $\text{Cd}(\text{HDZ})_2$.

As condições ótimas de extração para determinação de $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$ usando o sistema proposto foram determinadas utilizando-se de métodos multivariados de otimização. Foram avaliados a concentração do ligante, pH da solução, tempo de extração, e composição do solvente extrator. As figuras analíticas de mérito foram obtidas usando as condições otimizadas e o método foi aplicado para determinação de $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$ em amostras de efluente têxtil, águas naturais de rio e material de referência certificado de sangue. O método de extração utilizado neste trabalho é o ilustrado pela **Figura 6**.

4.4.1. Otimização do pH da amostra e da concentração do ligante

Como mostrado nas **Figuras 31, 32 e 33**, as constantes de formação dos complexos de Pb(II), Cd(II) e Co(II) com ditizona dependem do pH do meio, logo uma varredura de escala ampla foi feita, variando-se o pH desde 4 até 11. Estudou-se também se a concentração do ligante na fase orgânica teria algum efeito sobre o resultado das extrações. As **Figuras 34, 35 e 36** mostram os resultados obtidos para os íons Pb(II), Cd(II) e Co(II), respectivamente:

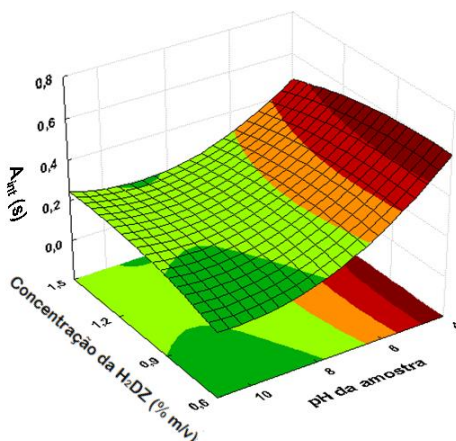


Figura 34. Otimização do pH da amostra e da concentração da ditizona no solvente extrator usando metodologia de superfície de resposta para extração de Pb(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: solvente extrator tolueno; volume de solvente extrator de 200 μL ; 10 min de extração; $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8256$

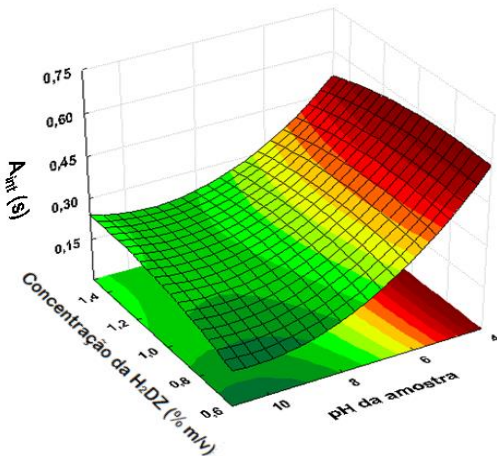


Figura 35. Otimização do pH da amostra e da concentração da ditizona no solvente extrator usando metodologia de superfície de resposta para extração de Cd(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: solvente extrator tolueno; volume de solvente extrator de 200 μL ; 10 min de extração; $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8386$

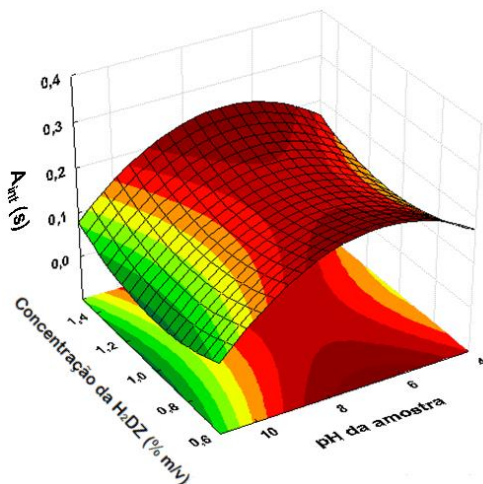


Figura 36. Otimização do pH da amostra e da concentração da ditizona no solvente extrator usando metodologia de superfície de resposta para extração de Co(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: solvente extrator tolueno; volume de solvente extrator de 200 μL ; 10 min de extração; $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Co(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8735$

Os resultados obtidos evidenciam que não há efeito significativo, sobre o sinal analítico, da concentração de ditizona na fase orgânica, dentro da faixa estudada. Fica também indicado que, exceto para o cobalto, a diminuição do pH da amostra para valores próximos ao menor valor estudado leva a um aumento do sinal analítico. Como este estudo não foi conclusivo acerca do pH, e sabendo que a faixa ótima de pH fica ao redor de 4, uma nova otimização do pH da amostra foi feita, limitando a faixa estudada entre 3 e 5. A maior concentração de ditizona estudada ficou definida como concentração ótima.

4.4.2. Otimização do pH da amostra e do tempo de extração

Este estudo pode ser subdividido em duas partes. Uma usando tolueno como solvente extrator, e outra usando clorofórmio como solvente extrator. Como os resultados foram muito semelhantes, optou-se pelo tolueno, o que possibilita o uso de volumes menores de solvente, devido à menor perda por solubilidade. As **Figuras 37, 38 e 39** mostram os resultados obtidos no estudo do pH da amostra x tempo de extração para a extração dos íons Pb(II), Cd(II) e Co(II), respectivamente, usando a ditizona como ligante.

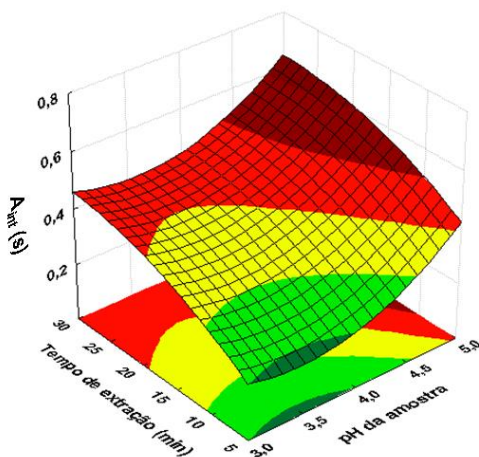


Figura 37. Otimização do tempo de extração e do pH da amostra usando metodologia de superfície de resposta para extração de Pb(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: solvente extrator tolueno; volume de solvente extrator de 100 μL ; concentração da ditizona no solvente extrator de 1,4% (m/v); 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8410$

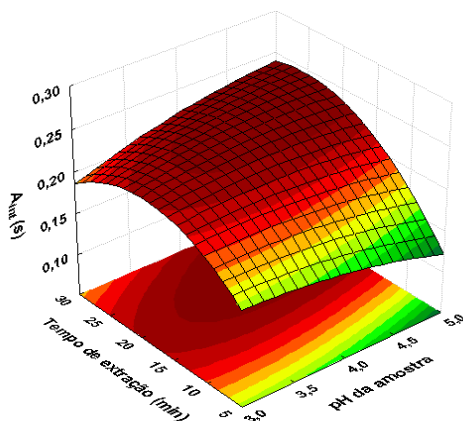


Figura 38. Otimização do tempo de extração e do pH da amostra usando metodologia de superfície de resposta para extração de Cd(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: solvente extrator tolueno; volume de solvente extrator de 100 μL ; concentração da ditizona no solvente extrator de 1,4% (m/v); 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,8288$

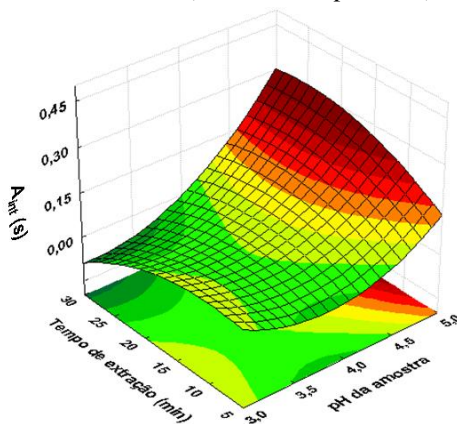


Figura 39. Otimização do tempo de extração e do pH da amostra usando metodologia de superfície de resposta para extração de Co(II) por HF-LLSME e determinação por SS-GF AAS. Condições experimentais: solvente extrator tolueno; volume de solvente extrator de 100 μL ; concentração da ditizona no solvente extrator de 1,4% (m/v); 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Co(II); 1 segmento de membrana (6 mm de comprimento). $R^2 = 0,9500$

Em relação ao tempo de extração constatou-se que é necessário um tempo não inferior a 15 min para se aproximar do equilíbrio. Quanto ao pH ficou evidente que a formação do complexo de chumbo e cádmio ocorre desde o pH 3 até 5, com ligeiro aumento de sinal para o último. Para o cobalto há a necessidade de trabalhar em pH maiores, com forte incremento de sinal do pH 3 em direção ao 5. Estes resultados estão de acordo com os resultados teoricamente obtidos nas **Figuras 31-33**, exceto pela supressão do sinal para o cobalto em pH inferior a 5.

4.4.3. Figuras analíticas de mérito

As figuras analíticas de mérito para o procedimento de HF-LLSME, utilizando o ligante ditizona, obtidas nas condições otimizadas, são mostradas na **Tabela 16**. A forma de cálculo dos parâmetros são as mesmas que as utilizadas no item 4.1.4. As equações das respectivas curvas de calibração para chumbo, cádmio e cobalto foram: $A_{\text{int}} = 0,252 C_{\text{Pb}} + 0,101$, onde A_{int} é a absorvância integrada e C_{Pb} é a concentração de chumbo em $\mu\text{g L}^{-1}$; $A_{\text{int}} = 1,427 C_{\text{Cd}} + 0,109$ onde C_{Cd} é a concentração de cádmio em $\mu\text{g L}^{-1}$; $A_{\text{int}} = 0,162 C_{\text{Co}} + 0,061$, onde C_{Co} é a concentração de cobalto em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 16. Parâmetros analíticos de mérito para determinação de Pb(II), Cd(II) e Co(II) usando a ditizona como ligante para HF-LLSME seguida por detecção em SS-GF AAS.

Parâmetro	Chumbo	Cádmio	Cobalto
LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,2	0,03	0,2
LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,7	0,10	0,5
Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,7-4,0	0,10-0,40	0,5-3,0
RSD* (%) n=6	14	17	7
Coefficiente de correlação (R)	0,9927	0,9886	0,9978
Fator de enriquecimento (EF)	20	16	15

* Concentrações utilizadas: Pb(II) = $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$, Cd(II) = $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ e Co(II) = $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$

4.4.4. Aplicação do método proposto

Chumbo em material de referência certificado de sangue Seronorm 404107 foi analisado para checar a exatidão do método. A determinação foi feita através de curva com adição de padrão, sendo a amostra diluída em um fator de 25 vezes. Cádmio e Cobalto apresentaram resultados abaixo dos respectivos limites de quantificação. A curva de calibração com adição de padrão é dada por: $A_{\text{int}} = 0,0556 \text{ cPb} + 0,0711$. O limite de quantificação para a curva de adição de padrão da amostra de sangue já considerando o fator de diluição foi de $22 \mu\text{g L}^{-1}$. A concentração de chumbo obtida foi de $32 \pm 4 \mu\text{g L}^{-1}$, considerando limite de confiança de 95% enquanto que o valor certificado para esta amostra é de $34 \mu\text{g L}^{-1}$, com limites entre 31 e $39 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo os valores determinados pela

metodologia desenvolvida de acordo aos especificados para este material de referência certificado, mostrando que o método possui boa exatidão.

Adicionalmente foram analisadas amostras de água de águas naturais retiradas ao longo do Rio do Peixe utilizando método de adição do padrão. Para as análises, 5 mL de amostra foram diluídos para 25 mL de solução. Os resultados são mostrados nas **Tabelas 17-19**. As amostras de efluente têxtil não puderam ser analisadas devido à baixa reprodutibilidade dos resultados para essa amostra quando utilizado o ligante Ditizona.

Tabela 17. Resultados para as análises de amostras de águas naturais para extração de Pb(II) por HF-LLSM com membrana de polipropileno usando a Ditizona como ligante e determinação por SS-GF AAS.

Amostra	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensibilidade ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensibilidade Relativa (%)
Água rio 1	< LOQ	0,2880	3,5	114
Água rio 2	< LOQ	0,3462	1,1	137
Água rio 3	< LOQ	0,1225	12,0	49
Água rio 4	< LOQ	0,1475	8,7	58

Tabela 18. Resultados para as análises de amostras de águas naturais para extração de Cd(II) por HF-LLSM com membrana de polipropileno usando a Ditizona como ligante e determinação por SS-GF AAS.

Amostra	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensibilidade ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensibilidade Relativa (%)
Água rio 1	< LOQ	2,488	0,5	174
Água rio 2	< LOQ	1,886	0,8	132
Água rio 3	< LOQ	1,963	0,5	137
Água rio 4	< LOQ	2,258	0,2	158

Tabela 19. Resultados para as análises de amostras de águas naturais para extração de Co(II) por HF-LLSM com membrana de polipropileno usando a Ditizona como ligante e determinação por SS-GF AAS.

Amostra	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensibilidade ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensibilidade Relativa (%)
Água rio 1	< LOQ	0,158	5,0	98
Água rio 2	< LOQ	0,169	4,0	104
Água rio 3	< LOQ	0,190	3,0	117
Água rio 4	< LOQ	0,304	7,0	187

Novamente as concentrações dos metais nas amostras utilizadas ficaram abaixo do limite de quantificação da técnica. Para a ditizona o efeito de matriz, apesar de considerável, é muito menor quando comparado à extração dos mesmos metais, nas mesmas amostras, utilizando o PAN como ligante. O efeito de matriz menos positivo associado ao uso de um pH mais baixo, neste caso 5, pode estar corroborando à explicação de co-extração dos metais através de ligantes naturalmente presentes nessas amostras, como os ácidos húmicos. Ainda assim algum efeito referente à partição do complexo pode estar presente o que justificaria a ligeira alta na sensibilidade das curvas de adição de padrão nas amostras comparadas à curva de calibração com padrão aquoso.

4.5. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

Na tentativa de eliminar a necessidade do solvente extrator, as membranas foram impregnadas previamente com os ligantes PAN e/ou ditizona sendo então imersas na solução amostra por tempos variáveis para que ocorresse a extração. A forma de impregnação destes ligantes na membrana deu-se por imersão direta da membrana nas respectivas soluções concentradas destes ligantes (mesmas concentrações que as máximas utilizadas nos trabalhos anteriores) por um determinado tempo. Através de uma balança mediu-se então a massa de ligante impregnado em cada pedaço de membrana. Testes foram feitos variando o tempo de imersão da membrana na solução dos ligantes e constatou-se que não há diferença na massa adsorvida pela membrana com tempo de contato entre alguns segundos e várias horas. Portanto, a absorção do ligante pela membrana a partir da solução padrão do ligante é rápida. Além disso, o processo de imersão foi repetido várias vezes utilizando o mesmo segmento de membrana, sempre esperando o solvente evaporar da membrana entre cada imersão. Neste caso houve incremento de massa após cada processo de imersão, de forma linear, conforme mostrado na **Figura 40**, mesmo após mais de 20 imersões consecutivas, formando múltiplas camadas do respectivo ligante na superfície da membrana.

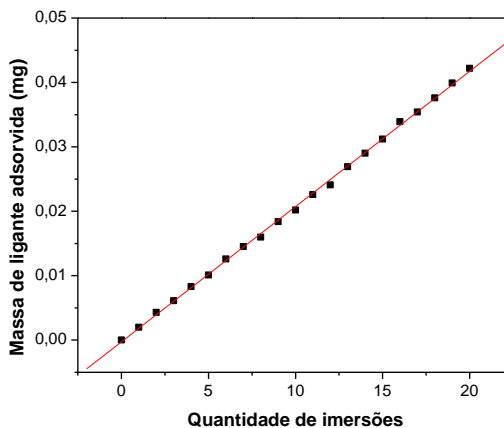


Figura 40. Quantidade do ligante ditizona adsorvida em um segmento de membrana em função do número de imersões na solução padrão do ligante em clorofórmio.

Nos testes de extração para chumbo, cádmio e cobalto utilizando estas membranas os resultados não foram satisfatórios. Mesmo variando o tempo de extração para até duas horas, variando o pH e adicionando solvente puro na intenção de solubilizar o ligante presente na membrana e acelerar a reação de complexação, não houve resultado positivo nem com o PAN e nem com a ditizona. Uma possível explicação é a pequena quantidade de ligante presente na membrana, mesmo após múltiplas imersões, onde a massa total do ligante é na ordem de 100 vezes menor quando comparada à massa adicionada na extração envolvendo o ligante previamente dissolvido em solventes.

4.6. MISTURA DE LIGANTES

Curvas de calibração utilizando uma mistura dos 4 ligantes utilizados neste trabalho foram construídas em diferentes pH (**Figura 41**). As condições utilizadas em todas as curvas foram: tempo de extração de 10 minutos, concentração de DDTP de 0,01% m/v, concentração de APDC de 0,007% m/v, concentração de PAN de 0,031 mol L⁻¹ e concentração de ditizona de 0,030 mol L⁻¹, já considerando a diluição de ambas no volume total de solvente extrator, tolueno, de 100uL.

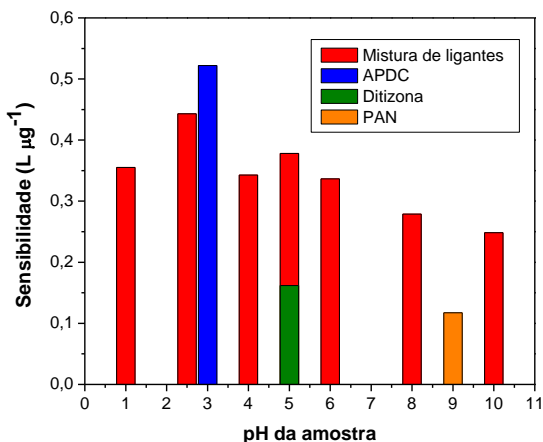


Figura 41. Comparação entre as sensibilidades na extração de Co(II) em diferentes pH quando utilizando ligantes puros ou mistura de ligantes através da técnica de HF-LLSME e detecção por SS-GF AAS.

A **Figura 41** mostra claramente que a utilização da mistura dos ligantes fornece uma sensibilidade bastante robusta para a extração de cobalto em pH na faixa de 1 a 6, com uma leve queda

com o aumento do pH de 6 até 10. Além da boa robustez do método frente ao pH, a mistura de ligantes fornece resultados mais sensíveis que o uso dos ligantes de forma individual, principalmente quando a ditizona ou o PAN são os ligantes utilizados. Para valores de pH até 4 apenas DDTP e APDC são os responsáveis pela complexação do cobalto. Conforme o pH varia para valores acima de 4 a Ditizona tem importância rapidamente aumentada já atingindo seu ápice em pH 5, enquanto que o APDC perde importância. A partir de pH 6 o PAN também começa a extrair o cobalto e sua eficiência máxima está próxima do pH 9. Vale uma observação que a sensibilidade da extração de cobalto utilizando PAN isoladamente não foi a melhor possível para o ligante, devido à condição compromisso utilizada no referido trabalho. Se o método utilizando PAN tivesse sido otimizado apenas para o cobalto provavelmente a sensibilidade obtida seria significativamente maior que a mostrada na **Figura 41**.

O maior problema de se utilizar a mistura de ligantes está no alto valor do branco. Para cádmio e chumbo, por exemplo, os altos valores de branco tornaram impossível a obtenção de curvas de calibração lineares, pois além de elevados os mesmos não são reproduzíveis. Felizmente o valor de branco para o cobalto não foi um problema e desta forma foi possível mostrar que a mistura dos ligantes é uma boa estratégia para aumentar a sensibilidade e ainda retirar a etapa de ajuste de pH da amostra, diminuindo o tempo total requerido para análise e minimizando possíveis fontes de contaminação.

5. CONCLUSÕES

O desenvolvimento de metodologias utilizando o princípio de extração líquido-líquido-sólido utilizando membranas como fase extratora com posterior detecção por SS-GF AAS foi bem sucedido. Embora o trabalho tenha sido limitado ao uso de membranas porosas de polipropileno, qualquer material que resista às condições de extração (presença de solventes) e que possa ser eliminada durante a etapa de pirólise no GF AAS pode ser utilizado.

Dos materiais testados apenas a membrana de polipropileno pôde ser utilizado neste trabalho. Membranas de poliamida não resistiram à presença do solvente extrator e membranas de PDMS não foram eliminadas adequadamente na etapa de pirólise. Quanto ao tamanho da membrana, segmentos de 6 mm de comprimento são adequados ao tamanho da plataforma para amostras sólidas do SS-GF AAS, sendo que até 3 segmentos podem ser inseridos na plataforma simultaneamente, lado a lado. Quanto à fixação da membrana o uso de hastes de aço inoxidável mostrou-se adequado.

Para efetuar a etapa de extração líquido-líquido todos os ligantes testados forneceram resultados satisfatórios. Em geral a composição do solvente extrator não variou em função do ligante escolhido. Através do estudo sistemático das condições de extração para cada ligante utilizado foi possível constatar que os carbamatos (DDTP e APDC), solúveis em água, são melhores ligantes para amostras naturais quando comparados aos ligantes Ditizona e PAN, solúveis em solventes orgânicos. Os carbamatos parecem ser menos suscetíveis a interferências de matriz, provavelmente devido ao pH no qual são capazes de complexar os metais em estudo, numa faixa

bastante ácida, enquanto que para Ditizona e PAN, devido ao pH ótimo de extração desses metais (5 e 9, respectivamente), componentes presentes na matriz podem interferir na extração, principalmente para o segundo ligante. Uma vantagem dos ligantes hidrofóbicos, Ditizona e PAN, é que, em matrizes simples, atingem o equilíbrio muito mais rapidamente que os carbamatos, o que sugere que a etapa limitante de velocidade está na transferência de fase do complexo metal-ligante do meio aquoso para o meio orgânico, pois nesse caso a transferência de massa é acelerada por reação química.

A utilização dos quatro ligantes simultaneamente mostrou-se interessante ao permitir a utilização de um único método, mantendo a sensibilidade em níveis razoavelmente constantes dentro uma extensa faixa de pH. Entretanto a alta sensibilidade proporcionada pelo GF AAS torna-se uma desvantagem ao tentar aumentar a abrangência do método de extração pela adição de mais reagentes. Por mais que os mesmos tenham elevado grau de pureza, a soma de todos os reagentes acaba levando a um elevado valor de branco, principalmente para os metais em nível traço mais abundantes. Além de elevados, os valores de branco oriundos da mistura dos ligantes não são muito reproduzíveis, e somando-se ainda ao fato que a faixa linear de trabalho é bastante estreita, esse elevado valor do branco impossibilita o uso desta metodologia para fins analíticos, nestas condições, quando referindo-se ao Cd(II) e ao Pb(II). Para Co(II) os valores de branco foram significativamente mais baixos e reproduzíveis, permitindo a construção de curvas de calibração em uma ampla faixa de pH. É importante salientar que se a sensibilidade desejada não for à máxima possível, de forma a eliminar este

problema de branco elevado, a metodologia pode ser aplicada para os três metais. Quanto ao efeito de matriz em amostras ambientais provavelmente seguirá o mesmo caminho que quando utilizados ligantes individualmente, com efeitos crescentes conforme aumenta o valor de pH.

Os parâmetros analíticos de mérito foram determinados para todas as metodologias utilizadas. Exceto para o ligante DDTP em que os efeitos de matriz foram pequenos, as concentrações de cada metal analisado em cada amostra foram determinadas por curvas de adição de padrão, inclusive para materiais de referência certificados, compensando assim os efeitos de matriz.

Há algumas dificuldades em fazer extração simultânea de três metais. A primeira é a perda de reprodutibilidade. Quando se faz as leituras de três segmentos de membrana para um mesmo metal há certa variação de resultado entre cada segmento. No entanto entre a média dos resultados obtidos com os três segmentos para múltiplas extrações a reprodutibilidade aumenta muito. A segunda é encontrar amostras que apresentem concentrações dentro da faixa linear do método para os três metais estudados. No caso de materiais de referência certificados normalmente é preciso escolher um metal para analisar, já sabendo que os outros dois ou estarão acima da faixa linear de trabalho ou abaixo do limite de quantificação.

Os valores encontrados destes metais nas amostras de águas naturais do vale do Rio do Peixe, Caçador-SC, indicam que a água não está contaminada pelos metais chumbo, cádmio e cobalto. Foram coletadas amostras próximas à nascente do rio, na entrada e na saída da cidade de Caçador - SC, e na entrada da cidade vizinha banhada

pelo mesmo rio, Rio das Antas - SC. A princípio nem as indústrias e nem a população de Caçador parecem despejar quantidades significativas desses metais na água do rio. Entre as cidades de Caçador e Rio das Antas há uma grande área de agricultura, além do aterro sanitário de Caçador. Aparentemente estas atividades também não contaminam o leito do rio com os metais analisados. As amostras de efluentes têxteis de uma empresa de Blumenau-SC também não forneceram concentrações elevadas destes metais.

6. PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos, têm-se como perspectivas:

- desenvolver novas fases extratoras que possam ser removidas durante a etapa de pirólise e que suportem a presença de solventes orgânicos mantendo sua forma;
- com a membrana tubular oca de polipropileno, trabalhar utilizando um sistema de 3 fases, selando ambos os lados do segmento de membrana adicionando uma terceira fase líquida internamente. Sistemas em três fases tendem a ser exaustivos devido à elevada força motriz do processo sendo, no entanto, uma extração que demanda um tempo elevado para se concretizar. Como a sensibilidade passa a ser muito maior, pode-se utilizar partes do volume total da solução receptora para análise de diferentes metais de forma muito mais reprodutível que diferentes segmentos de membrana devido à homogeneidade da solução receptora.

REFERÊNCIAS

- 1 MACÊDO, J. A B. **Introdução à Química Ambiental**. Juiz de Fora: CRQ, 2002.
2. ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in soils**. Londres: Blackie, , 1993.
3. FÖRSTNER, U. **Contaminated Sediments**. Berlim: Springer-Verlag, 1989
4. MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. Londres: Lewis Publishers, 1993.
5. VENEZUELA, T. C. **Determinação de Contaminantes Metálicos (Metal Tóxico) num solo adubado com composto de lixo em área olerícola no município de Nova Friburgo- R.J.** Rio de Janeiro, 2001. 96p. Dissertação de Mestrado da Escola de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz.
6. LIMA, M. J. **Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Prado, São Paulo**. 2001. 210 p. Dissertação (Mestrado em Química).

Comissão nacional de energia nuclear instituto de pesquisas energéticas e nucleares – IPEN.

7. BAIRD, C. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2002.

8. MORGANO, M. A., GOMES, P. C., MANTOVANI, D. M. B. PERRONE, A. A. M., SANTOS, T, F. Níveis de Mercúrio Total em Peixes de Água Doce de Pisciculturas Paulistas, **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v.25, p. 250-253, 2005.

9. ALLOWAY, B. J. & AYRES, D. C. **Chemical Principles of Environmental Pollution**, New York: Ed. Chapman & Hall, 1997.

10. CHEN, J.; XIAO, S.; WU, X.; FANG, K.; LIU, W. Determination of lead in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction, **Talanta**, v. 67, p. 992, 2005.

11. MARANHÃO, T. A.; MARTENDAL, E.; BORGES, D. L. G.; CARASEK, E.; WELZ, B.; CURTIUS, A. J. Cloud point extraction for determination of lead and cadmium in urine by graphite furnace

atomic absorption spectrometry with multivariate optimization using Box-Behnken design, **Spectrochim. Acta B**, v. 62, p. 1019, 2007.

12. SOUZA, A. S.; BRANDÃO, G. C.; DOS SANTOS, W. N. L.; LEMOS, V. A.; GANZAROLLI, E. M.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, S. L. C. Automatic online pre-concentration system using a knotted reactor for the FAAS determination of lead in drinking water, **J. Hazard. Mater.**, v.141, p. 540, 2007.

13. WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry** New York: Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

14. CARLETTO, J. S.; CARASEK, E.; WELZ, B. Hollow-fiber liquid–liquid–solid micro-extraction of lead in soft drinks and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, **Talanta**, v. 84, p. 989, 2011.

15. LIU, H.; DASGUPTA, P. K. Analytical chemistry in a drop: solvent extraction in a microdrop, **Anal. Chem.**, v. 68, p. 1817, 1996.

16. JEANNOT, M. A.; CANTWELL, F. F. Solvent microextraction into a single drop, **Anal. Chem.**, v. 68, p. 2236, 1996.

17. GBATU, T. P.; SUTTON, K. L.; CARUSO, J. A. Development of new SPME fibers by sol-gel technology for SPME-HPLC determination of organometals, **Anal. Chim. Acta.**, v. 402, p. 67, 1999.

18. PENA-PEREIRA, F.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review, **Spectrochim. Acta B**, v. 64, p.1, 2009.

19. 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.**,v. 69, p. 235, 1997.

20. REZAEI, M.; ASSADI, Y.; HOSSEINI, M. R. M.; AGHAEI, E.; AHMADI, F.; BERINJANI, S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction, **J. Chromatogr. A**, v. 1116, p. 1, 2006.

21. PEDERSEN-BJERGAARD, S.; RASMUSSEN, K.E. Liquid-phase micro extraction with porous hollow fibers, a miniaturized and

highly flexible format for liquid–liquid extraction, **J. Chromatogr. A**, v. 1184, p. 132, 2008.

22. TAO, Y.; LIU, J.F.; WANG, T.; JIANG, G. B. Simultaneous conduction of two- and three-phase hollow-fiber-based liquid-phase microextraction for the determination of aromatic amines in environmental water samples, **J. Chromatogr. A**, v. 1216, n. ??, p. 756, 2009.

23. 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, **Chem. Eng. Sci.**, v. 62, p. 6032, 2007.

24. 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, **J. Chromatogr. B**, v. 870, p. 203, 2008.

25. GARCÍA-LÓPEZ, M.; RODRÍGUEZ, I.; CELA, R. Evaluation of liquid-liquid microextraction using polypropilene microporous membranes for the determination of organophosphorus flame

retardants and plasticizers in water samples, **Anal. Chim. Acta**, v. 625, p. 145, 2008.

26. 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**, v. 614, p. 27, 2008.

27. SWAIN, B.; JEONG, J.; LEE, J.; LEE, G. Extraction of Co(II) by supported liquid comparison study, **J. Membrane Sci.**, v. 288, p. 139, 2007.

28. REYES-AGUILERA, J. A.; GONZALEZ, M. P.; NAVARRO, R.; SAUCEDO, T. I.; ÁVILA-RODRIGUEZ, M. Supported liquid membranes (SLM) for recovery of bismuth from aqueous solutions, **J. Membrane Sci.**, v. 310, p. 13, 2008.

29. CARLETTO, J. S., **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**. Florianópolis, SC, 2009. 59 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina.

30. KOKOSA, J. M.; PRZYJAZNY, A.; JEANNOT, M. A. **Solvent microextraction theory and practice**. New Jersey: Wiley, Hoboken, 2009.

31. SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental Organic Chemistry**. New Jersey: Wiley-Interscience, Hoboken, 2003.

32. CARLETTO, J. S.; LUCIANO, R. M.; BEDENDO, G. C.; CARASEK, E. Simple hollow fiber renewal liquid membrane extraction method for pre-concentration of Cd(II) in environmental samples and detection by Flame Atomic Absorption Spectrometry, **Anal. Chim. Acta.** v. 638, p. 45, 2009.

33. LUCIANO, R. M.; BEDENDO, G. C.; CARLETTO, J. S.; CARASEK, E. Isolation and preconcentration of Cd(II) from environmental samples using polypropylene porous membrane in a hollow fiber renewal liquid membrane extraction procedure and determination by F AAS, **J. Hazard. Mater.**, v. 177, p. 567, 2010.

34. DA SILVA, A. F.; WELZ, B.; CURTIUS, A. J. Noble metals as permanent chemical modifiers for the determination of mercury in

environmental reference materials using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry and calibration against aqueous standards, **Spectrochim. Acta B**, v. 57, p. 2031, 2002.

35. 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. **Spectrochim. Acta B**, v. 62, p. 1019, 2007.

36. LIU, R.; LIANG, P. Determination of trace lead in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration with nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel, **J. Hazard. Mater.**, v. 152, p. 166, 2008.

37. HOSSAIN, K. Z.; HONJO, T. Preconcentration and determination of trace amounts of lead (II) as thenoyltrifluoroacetone complex with dibenzo-18-crown-6 by synergistic extraction and atomic absorption spectrometry, Fresenius. **J. Anal. Chem.**, v. 361, p. 451, 1998.

38. WANG, S.; ZHANG, R. F. Column preconcentration of lead in aqueous solution with macroporous epoxy resin-based polymer monolithic matrix, **Anal. Chim. Acta**, v. 575, p. 166, 2006.
39. KORN, M. G. A.; DOS SANTOS, G. L.; ROSA, S. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; DE OLIVEIRA, P. V. Determination of cadmium and lead in cetacean Dolphinidae tissue from the coast of Bahia state in Brazil by GFAAS, **Microchem. J.**, v. 96, p. 12, 2010.
40. MARTELL, A. E.; SMITH, R. M. **Critical Stability constants, Handbook**, Nova Iorque: Plenum Press, 1989.
41. SAFARI, Z.; GHOLIVAND, M. B.; HOSSEINZADEH, L. Spectrophotometric study of complex formations between 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) and some metal ions in organic solvents and the determination of thermodynamic parameters, **Spectrochim. Acta A**, v. 78, p. 1606, 2011.
42. MEUS, M.; ROKOSZ, A. Stability constants of zinc and cadmium complexes with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN). **Pol. J. Chem.**, v. 54, p. 1841, 1980

43. CZAKIS-SULIKOWSKA, D. M.; CHECINSKA-KOPALKA, I. Formation of lead(II) complexes with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in mixed solvents, **Chemia**, v. 32, p. 51, 1976

44. BUDESINSKY, B. W.; SAGAT, M. Stability constants of some metal dithizonates, **Talanta**, v. 20, p. 228, 1973.

APÊNDICE

As **Figuras 42-46** mostram os locais de coleta das águas do Rio do Peixe nas cidades de Caçador-SC e Rio das Antas-SC, e a **Tabela 20** mostra os valores máximos permitidos dos metais estudados em despejo de efluentes e em corpos de água doce classe I segundo resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente.



Figura 42. Imagem do ponto de coleta da amostra de água de rio no rio Caçador, denominado no texto como Ponto 02, com as seguintes coordenadas: (26°46'32,12"S // 51°00'14,35"O).



Figura 43. Imagem do ponto de coleta da amostra de água de rio no Rio do Peixe, denominado no texto como Ponto 01, com as seguintes coordenadas: (26°41'57,64"S // 51°03'35,94"O).



Figura 44. Imagem do ponto de coleta da amostra de água de rio no Rio do Peixe, denominado no texto como Ponto 03, com as seguintes coordenadas: (26°47'00,76"S // 51°00'45,75"O).



Figura 45. Imagem do ponto de coleta da amostra de água de rio no Rio do Peixe, denominado no texto como Ponto 04, com as seguintes coordenadas: (26°53'28,35"S // 51°04'35,94"O).



Figura 46. Panorama geral da região de coleta das amostras de águas naturais.

A **Figura 47** mostra as estruturas dos ligantes utilizados neste trabalho.

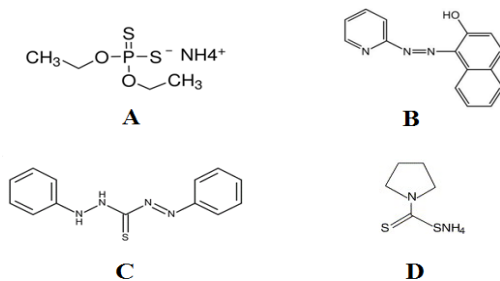


Figura 47. Fórmulas estruturais dos ligantes utilizados. DDTP (A), PAN (B), ditizona (C), APDC (D).

Tabela 20. Valores máximos permitidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, para os metais estudados, tanto em corpos de água doce quanto em lançamento de efluentes.

Águas doces Classe I*	
Parâmetros inorgânicos	Valor máximo
Cádmio total	0,001 mg L ⁻¹
Chumbo total	0,01 mg L ⁻¹
Cobalto total	0,05 mg L ⁻¹
Lançamento de efluentes**	
Parametros inorgânicos	Valor máximo
Cádmio total	0,2 mg L ⁻¹
Chumbo total	0,5 mg L ⁻¹

* Resolução N° 357, de 17 de março de 2005.

** Resolução N° 397, de 03 de abril de 2008.