

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO PARA PRÉ CONCENTRAÇÃO DE Cd SOBRE RESINA DE XAD-4 MODIFICADA COM FENILFLUORONA E DETERMINAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

João Paulo Reis da Silva, Graziela Fregonez Baptista Cruz, Ricardo J. Cassella e Wagner F. Pacheco*

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro São João Batista s/n, centro, Niterói – RJ, Brasil

Recebido em 23/10/2015; aceito em 15/02/2016; publicado na web em 29/04/2016

DEVELOPMENT OF A SYSTEM FOR Cd PRE CONCENTRATION ON XAD-4 RESIN MODIFIED WITH FENILFLUORONA AND DETERMINATION BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY. Cadmium is considered a potentially toxic element, since it doesn't perform any biological function and is highly cumulative. This element is usually found in environmental samples in very low concentrations. For this reason, there is a necessity to develop methods that allow sufficiently low detection limits. From this perspective, a simple, sensitive, selective and low cost methodology was developed for the determination of Cd by F AAS. The system involves the on-line pre concentration of cadmium onto a commercial polystyrene divinyl benzene (PSDV) resin modified with phenylfluorone (PF). The experimental conditions (both chemical and physical) were optimized to achieve highest sensitivity. The modified resin had high chemical and physical resistance, and could be reused for 300 cycles without compromising the system's sensitivity. The obtained enrichment factor was around 8 times and accuracy, calculated as relative standard deviation (RSD), of 5.5% for cadmium concentration of 40 $\mu\text{g L}^{-1}$. The limits of detection and quantification obtained were 0.15 and 0.49 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. This methodology proved to be applicable for samples of river waters, in which matrix interferences were not observed. In these samples recovery tests were conducted in order to evaluate the accuracy of the method, and these results varied between 89 and 118%.

Keywords: cadmium; phenylfluorone; XAD-4; FAAS.

INTRODUÇÃO

O cádmio é um elemento de grande destaque econômico devido a sua vasta aplicação industrial, entre essas aplicações pode-se destacar: sua utilização na fabricação de pilhas e baterias recarregáveis, na substituição de materiais anticorrosivos e como constituinte na fabricação de diversas tintas.^{1,2} No entanto, essa grande aplicação acarreta uma preocupação ambiental, pois o descarte inadequado desses produtos no solo ou em corpos hídricos pode resultar na contaminação destes.

Por ser um elemento não biodegradável, o cádmio tende a ser absorvido e acumulado nos diferentes níveis tróficos, no processo de bioacumulação. A contaminação da cadeia alimentar provoca um aumento da concentração do contaminante a cada nível, o que potencializa seus efeitos tóxicos e cancerígenos.^{3,4}

O conselho nacional do meio ambiente (CONAMA), estabelece em sua Resolução nº 357/2005,⁵ o limite máximo aceitável para Cd em águas doces variando de 1,0 a 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, de acordo com a classificação do corpo hídrico, e em águas salinas como sendo 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Poucas técnicas instrumentais possuem limites de detecção suficientes para determinação de Cd ou outros íons metálicos nos níveis de concentração nos quais essas espécies são tóxicas. Dentre esses métodos pode-se destacar a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite,⁶⁻⁸ espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a voltametria.⁹⁻¹⁴ As demais técnicas instrumentais necessitam de alguma etapa prévia de pré-concentração.

Uma técnica clássica destinada à separação e pré-concentração de metais é a extração líquido-líquido (LLE).¹⁵ A LLE apresenta, no entanto, muitas desvantagens como: gasto excessivo de solventes orgânicos e difícil automação. Neste âmbito, técnicas mais eficientes, menos dispendiosas em tempo e com menor gasto de solvente foram desenvolvidas para extração e pré-concentração de analitos

de matrizes complexas, sendo as de maior destaque a microextração líquido-líquido (LLME), a extração em fase sólida (SPE) e a microextração em fase sólida (SPME).¹⁶

Dentre essas, a extração em fase sólida se destaca pela sua simplicidade, baixo custo e alta capacidade de extração de material. No entanto, para que um máximo em sensibilidade e seletividade seja atingido com a técnica de SPE, é necessária uma correta escolha da fase sólida. Dentro desta perspectiva, diversos materiais têm sido estudados para isolar analitos de suas matrizes como, por exemplo, carvão ativado, sílica gel (SiO_2), celulose, alumina (Al_2O_3), C8, C18, resinas de troca iônica, materiais poliméricos, entre outros.¹⁷

Dentre as características mais importantes da fase sólida a ser utilizada como adsorvente pode-se mencionar a escolha de materiais quimicamente mais resistentes e que sejam facilmente regenerados após as análises. Resinas poliméricas à base de estireno divinilbenzeno tais como as resinas Amberlite XAD têm sido largamente empregadas para determinação de metais por atenderem bem a esses pré-requisitos.¹⁸⁻²¹ Além disso, tais materiais apresentam boa durabilidade, alta pureza e elevada área superficial.

No entanto, para que sejam utilizados para determinação de metais, pela característica hidrofílica dos mesmos, é necessário que uma modificação química seja realizada na superfície da fase sólida, uma vez que as resinas XAD possuem características hidrofóbicas.²² Na literatura são encontrados diferentes ligantes utilizados para modificar a superfície da fase sólida, mas até o presente momento não foi observado nenhum trabalho utilizando a fenilfluorona para modificação da resina XAD-4 objetivando determinação de Cd^{2+} .

A fenilfluorona se comporta como ácido fraco poliprótico (H_3L). Os grupos carboxílicos podem ser (quando desprotonados) utilizados para fazer ligações com cátions metálicos, enquanto o restante da molécula fica sorvida sobre a superfície sólida da fase estacionária (hidrofóbica). Desta maneira, a capacidade de retenção de íons metálicos depende fundamentalmente do pH da solução em que se

*e-mail: wagner@vm.uff.br

encontram as espécies de interesse.²³

Nesse trabalho é apresentado o desenvolvimento de uma metodologia em fluxo, para determinação de cádmio em amostras ambientais por espectrofotometria de absorção atômica em chama após a pré-concentração em resina Amberlite XAD-4 modificada com fenilfluorona. É apresentado o estudo dos parâmetros que influenciam na performance do método, como pH da solução, tempo de deposição, vazão da solução amostra e testes de interferentes.

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentação

Para quantificação do Cd foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama (chama ar/acetileno), modelo VARIAN AA240FS (Mulgrave, victoria, Australia). O Cd foi monitorado em 288,8 nm, com uma fenda de 0,5 nm, a correção do fundo foi feita com um corretor de lâmpada de deutério e a aquisição do sinal foi feita por altura de pico. Foi utilizada uma lâmpada de catodo oco adquirida pela Varian (Austrália).

Para o teste de exatidão foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica Varian, modelo AA240Z (Mulgrave, Austrália) com forno de grafite GTA 120 e corretor de fundo baseado no efeito Zeeman, equipado com mostrador automático Varian PSD 120 e lâmpadas de catodo oco para cádmio.

O sistema de análise por injeção em fluxo foi formado por duas bombas peristálticas minipuls 3, GILSON (França), tubos Tygon e válvula selenóide de 3 vias.

Além desses equipamentos foram utilizados um potenciômetro Digimed (São Paulo, Brasil), modelo DM-22 e uma balança analítica da marca SHIMADZU, modelo AUY220.

A água ultrapura (18,2 M Ω cm de resistividade) foi obtida em um sistema de ultra purificação da Millipore, modelo Direct Q - 3 (Milford, MA, EUA).

Reagentes e soluções

A solução estoque 1000 mg L⁻¹ Cd (II) foi fornecida pela SPEX (Metuchen, NJ, EUA). Soluções padrão com diferentes concentrações foram preparadas por diluição adequada da solução estoque imediatamente antes da utilização.

A solução tampão Britton Robinson foi preparada através da mistura estequiométrica (1:1:1) de soluções dos ácidos acético, bórico e fosfórico, de forma a solução estoque ficar com concentração 0,100 mol L⁻¹ para cada um desses ácidos, e pH próximo a 2,0. Valores de pH diferentes eram obtidos pela adição de NaOH 3,0 mol L⁻¹.

O tampão borato 0,1 mol L⁻¹ foi preparado a partir do ácido bórico (Vetec, Brasil), utilizando hidróxido de sódio (Vetec) para ajustar o pH 10. O ácido clorídrico utilizado como eluente e o cloreto de sódio utilizado no estudo de força iônica também foram adquiridos pela VETEC.

A fenilfluorona foi adquirida da Acros Organics (Sanit Louis, EUA). A solução de fenilfluorona com concentração de 1,00 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ foi preparada em solução de HCl (0,012 mol L⁻¹) / álcool etílico.

A resina polimérica, Amberlite XAD-4, usada como fase sólida foi adquirida da Sigma-Aldrich (St. Louis, USA).

Procedimentos

Modificação da XAD-4

Para o preparo da XAD-4 modificada, pesou-se 200 mg de XAD-4, previamente lavada, e colocou-se em contato com 15 mL de uma solução 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de fenilfluorona. Em seguida foi

colocada em um agitador por 30 minutos e posteriormente deixada em repouso por 10 minutos. Filtrou-se e levou-se para estufa por 30 minutos a 50 °C.

Preparo da coluna

As colunas foram preparadas utilizando-se tubos tygon no tamanho de 2,50 cm de comprimento e 0,1099 mm de diâmetro. Preencheu-se a coluna (cerca de 40 mg) com XAD-4 modificada com 9-fenil-2,3,7-fluorona (fenilfluorona) e fechou-se as extremidades com espuma de poliuretano.

Padrões

As soluções das curvas analíticas foram preparadas em balões volumétricos de 50,0 mL por diluições sucessivas de solução estoque de Cd (1000 mg L⁻¹) seguido de 500 μ L de solução tampão (borato 0,01 mol L⁻¹ pH 10) e avolumado com água ultrapura até o volume de 50,0 mL.

Amostras

Todas as amostras foram armazenadas em geladeira (temperatura: 4 °C) para evitar alteração de propriedades físico-químicas. No momento da medida, uma alíquota da amostra (40 mL) era transferida para um balão volumétrico de 50,0 mL seguida de 500 μ L de tampão, que era então avolumado com água ultra pura até o volume de 50,0 mL.

Sistema de pré-concentração em linha

O sistema em fluxo usado para pré concentrar cádmio funciona com duas bombas peristálticas, uma para impulsionar a solução amostra para coluna e outra para impulsionar a solução eluente através da coluna e em direção ao espectrômetro de absorção atômica (FAAS). Embora o mesmo sistema pudesse ser montado com apenas uma bomba, utilizar uma segunda bomba facilita a realização do estudo da vazão do eluente e da amostra.

Na etapa de concentração, a válvula é ajustada de forma que a solução amostra seja bombeada em direção a coluna (Figura 1), sendo em seguida direcionada ao rejeito. Uma vez alcançado o tempo de pré concentração, a válvula é invertida, a segunda bomba é ligada e a solução eluente é carregada através da coluna em direção ao FAAS.

É importante ressaltar que nas etapas de pré-concentração e eluição as respectivas soluções que passam pela coluna seguem o fluxo em sentidos opostos para evitar a compactação da fase sólida (o que poderia diminuir o tempo de vida da coluna).

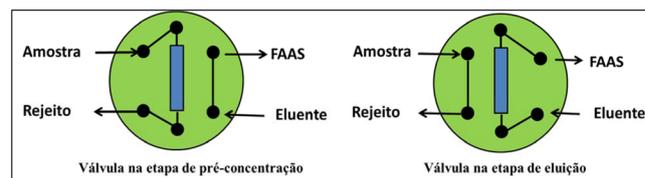


Figura 1. Diagrama esquemático para pré-concentração em linha. A, Amostra; D, Descarte; E, Eluição; F AAS, Espectrômetro de absorção atômica com chama

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de obter um máximo de sensibilidade para essa técnica, foi efetuado um estudo univariado das variáveis (tanto físicas, quanto químicas) que poderiam afetar o sistema, sendo as variáveis físicas a vazão da solução amostra e o tamanho da coluna, enquanto que as variáveis químicas foram o pH da solução amostra, a concentração do eluente, a concentração do tampão da solução amostra, o tempo de pré-concentração da solução amostra e a força iônica. Por fim,

foi realizado um estudo de interferências. Nas condições otimizadas foram estabelecidos os parâmetros analíticos de mérito.

Estudo da influência do pH

O estudo do pH é um parâmetro extremamente importante, pois o controle desta variável está diretamente associado às características químicas da fase sólida preparada. Inicialmente, o sistema foi montado com uma coluna de 2,5 cm (contendo XAD-4 previamente modificada com PF), o pH da solução amostra (40 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd) foi ajustado pela utilização de tampão BR 0,01 mol L⁻¹, pré concentrada por 120 s a uma vazão de 4,2 mL min⁻¹, com a eluição sendo efetuada com solução de HCl 1,0 mol L⁻¹, a uma vazão de 9,0 mL min⁻¹.

Segundo o mecanismo proposto, a molécula de fenilfluorona tem a capacidade de ficar adsorvida na superfície da XAD-4 (ambas são hidrofóbicas), no entanto, a molécula de fenilfluorona possui grupos carboxílicos, e são estes que, quando ionizados, tem a capacidade de reter o Cd²⁺ na etapa de carga. O HCl adicionado na etapa de eluição irá protonar esses grupos carboxílicos, permitindo a retirada do Cd²⁺ e transporte para o espectrofotômetro. O estudo do pH corrobora essa hipótese (Figura 2), pois à medida que se diminui o pH da solução amostra, a absorvância diminui. Todos os demais estudos foram feitos em pH 10 e, apenas por conveniência, o tampão BR foi substituído pelo tampão borato.

Comportamento e conclusão similares foram observados em outros trabalhos.^{22,24}

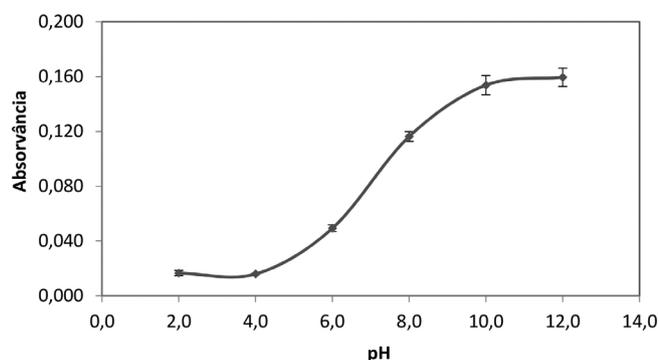


Figura 2. Efeito do pH sobre o sinal de Cd. Condições: [Cd] 40 $\mu\text{g L}^{-1}$, coluna de XAD-4 previamente modificada com PF, pH da solução amostra ajustado pela utilização de tampão BR 0,01 mol L⁻¹, tempo de pré concentração de 120 s a uma vazão de 4,2 mL min⁻¹, eluição com solução de HCl 1,0 mol L⁻¹, a uma vazão de 9,0 mL min⁻¹

Estudo da concentração do eluente

Dados da literatura mostram que tanto o ácido nítrico como o ácido clorídrico têm sido muito utilizados como eluentes em trabalhos semelhantes, sempre apresentando a mesma eficiência.²⁴⁻²⁷ Desta maneira, optou-se por trabalhar com ácido clorídrico como o eluente. A partir dessa observação, foi feito um estudo sobre a influência da concentração deste ácido sobre o sistema. O resultado desse estudo está exposto na Figura 3.

Por essa figura pode-se observar um aumento do sinal de absorvância em função da concentração de HCl até o valor de 0,10 mol L⁻¹ e, a partir daí, o sinal de absorvância se mantém constante. Esse comportamento está de acordo com o esperado segundo o mecanismo proposto para a sorção do Cd sobre a fenilfluorona, pois em meio básico os grupamentos carboxílicos da fenilfluorona se encontram desprotonados, tornando-se disponíveis para fazer a ligação com o Cd²⁺. No momento em que se diminui o pH (pelo aumento da concentração do ácido utilizado como eluente) ocorre protonação desses

grupos carboxílicos, com conseqüente liberação do Cd. Aumentar a concentração de ácido a partir de um determinado valor não iria mais influenciar no sinal de Cd.

Para garantir maior robustez, optou-se em trabalhar com o ácido eluente na concentração de 0,50 mol L⁻¹.

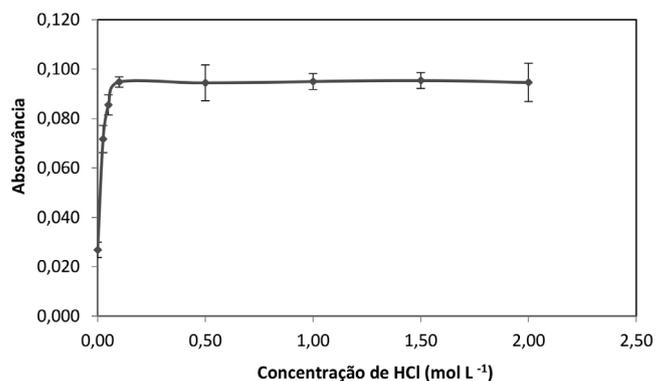


Figura 3. Estudo da concentração do eluente. Condições: [Cd] 40 $\mu\text{g L}^{-1}$, coluna de XAD-4 previamente modificada com PF, pH 10 ajustado com tampão borato 0,01 mol L⁻¹, tempo de pré concentração de 120 s a uma vazão de 4,2 mL min⁻¹, eluição com vazão de 9,0 mL min⁻¹

Estudo da vazão da solução amostra

Esse estudo foi empregado variando-se a vazão de 1,3 a 6,0 mL min⁻¹. Através da Figura 5 (linha contínua) pode-se observar que a vazão da amostra também influi positivamente na absorvância, até um determinado limite. Podemos considerar que este fato está relacionado com a quantidade de analito que chega à coluna, o qual aumenta proporcionalmente com a vazão até que um equilíbrio químico seja atingido (Cd na solução / Cd retido na PF).²⁸

Entretanto, ao pensar no efeito cinético, é natural supor que esse equilíbrio seja desfavorecido a partir de uma determinada velocidade, pois ao passo que o analito passa cada vez mais rápido pela coluna, menos tempo a espécie de interesse tem para entrar em equilíbrio com a fase sólida. Em outras palavras, a velocidade de migração do analito deve ser alta o suficiente para transportar a maior quantidade de matéria (íons Cd²⁺) para a coluna, porém, não tão alta a ponto do analito não ter tempo suficiente para ser retidos na coluna. Esse argumento pode ser comprovado ainda pela Figura 4 (linha tracejada). Esse

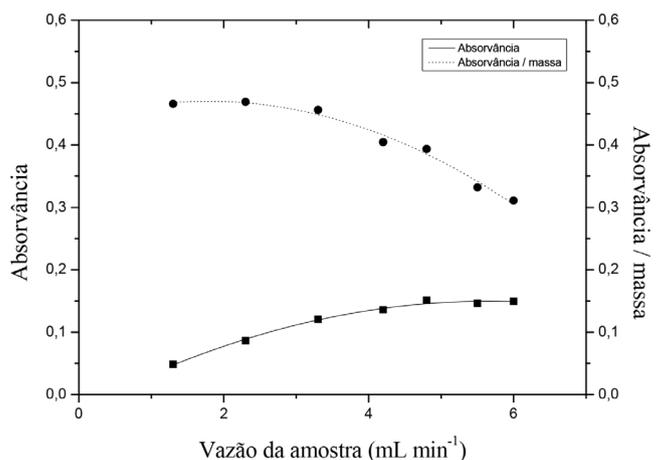


Figura 4. Estudo da vazão da solução amostra. Condições: [Cd] 40 $\mu\text{g L}^{-1}$, coluna de XAD-4 previamente modificada com PF, pH 10 ajustado com tampão borato 0,01 mol L⁻¹, tempo de pré concentração de 120 s, vazão de 4,8 mL min⁻¹ eluição com HCl 0,50 mol L⁻¹ a vazão de 9,0 mL min⁻¹

gráfico mostra no eixo y a razão absorvância / massa transferida, para cada vazão (eixo x). A queda de linearidade a partir do 4º ponto mostra que a absorvância não está mais aumentando proporcionalmente a massa de Cd^{2+} transportada. Optou-se em trabalhar com a vazão de $4,8 \text{ mL min}^{-1}$, pois apresenta a maior sensibilidade.

Estudo do tempo de pré-concentração

Um dos fatores mais importantes a ser explorado é o tempo em que a solução amostra é bombeada em direção a coluna, ou seja, o tempo de pré-concentração. Esse estudo foi realizado variando-se o tempo de 30 a 420 segundos. Através da Figura 5 (linha contínua) pode-se verificar que o sinal analítico aumenta como consequência do aumento do tempo de pré-concentração até o valor de 300 s e, a partir daí, não há mais ganho de sinal. Assim como ocorreu no estudo da vazão da amostra, o aumento da absorvância não se dá de maneira proporcional ao aumento da massa transferida (linha pontilhada), o que é explicado novamente por motivos cinéticos.

Pensando na relação sensibilidade / tempo de medição, as demais etapas de otimização do método foram feitas com o tempo de 120 s.

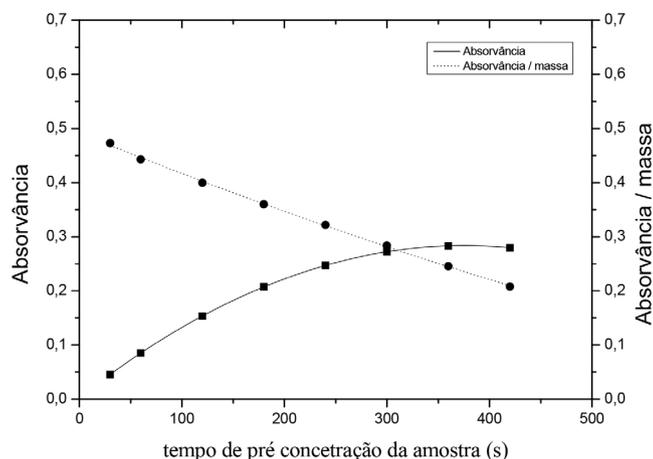


Figura 5. Estudo do tempo de pré-concentração: $[\text{Cd}] 40 \mu\text{g L}^{-1}$, coluna de XAD-4 previamente modificada com PF, pH 10 ajustado com tampão borato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, vazão da amostra de $4,8 \text{ mL min}^{-1}$, eluição com $\text{HCl } 0,50 \text{ mol L}^{-1}$ a vazão de $9,0 \text{ mL min}^{-1}$

Estudo do efeito força iônica e interferentes

Considerando que o mecanismo proposto de pré-concentração de Cd é fundamentado na capacidade que a fenilfluorona, adsorvida sobre a coluna, possui em se complexar ao íon Cd^{2+} através de seu grupo carboxílico desprotonado, os testes de interferência realizados nesse trabalho tinham como objetivo avaliar se a força iônica da solução contendo amostra (medida pela presença de NaCl no intervalo de $0,1$ a $1,6 \text{ mol L}^{-1}$) ou se a presença de outros íons metálicos (em concentrações próximas as do Cd^{2+} na solução) eram suficientes para diminuir a capacidade que a coluna tinha em pré concentrar Cd^{2+} , dessa forma, interferindo no método.

Através da Figura 6 pode-se verificar que a força iônica da solução amostra interfere na sensibilidade do método. Esse efeito é típico de equilíbrios entre espécies iônicas, no qual a presença de outros íons pode diminuir as forças eletrostáticas de interação, alterando as constantes de equilíbrio, o que torna o método sensível a grandes variações na salinidade da solução amostra. Esse tipo de problema já foi observado em outros trabalhos com fenilfluorona.^{29,30}

Para avaliar a interferência por outros íons metálicos, foram escolhidos outros íons comumente encontrado em amostras de rios

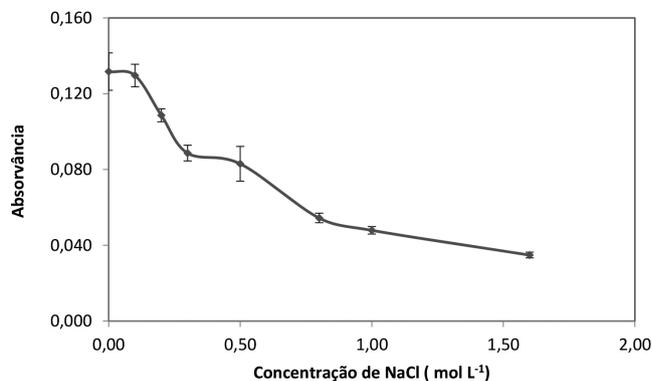


Figura 6. Estudo da força iônica: $[\text{Cd}] 40 \mu\text{g L}^{-1}$, coluna de XAD-4 previamente modificada com PF, pH 10 ajustado com tampão borato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, tempo de pré-concentração de 120 s, vazão da amostra de $4,8 \text{ mL min}^{-1}$, eluição com $\text{HCl } 0,50 \text{ mol L}^{-1}$ a vazão de $9,0 \text{ mL min}^{-1}$

impactados, como Zn, Cu, Pb, Fe e Al.³¹⁻³⁴ O estudo da interferência foi feito mantendo-se constante a concentração de cádmio e variando a concentração desses íons metálicos (4 a 400 mg L^{-1}). Observou-se que, nas condições estudadas, a presença desses íons causava variação do sinal inferior a 5%, o que foi considerado como não significativa.

Características analíticas da metodologia otimizada

Com base na metodologia proposta, e utilizando tempo de pré-concentração de 120 s, foram construídas 3 curvas analíticas (cada curva formada por 5 diferentes concentrações, cada concentração em triplicata) na faixa de 5 a $80 \mu\text{g L}^{-1}$. A equação da reta obtida para a média dessas curvas foi $y = 0,002976x (\mu\text{g L}^{-1}) + 0,019923$, com $r^2 = 0,9928$. O limite de detecção do método foi calculado segundo o critério $3x \text{ "Sb" / "a"}$ (sendo "Sb" o desvio padrão de 10 medidas do branco e "a" o coeficiente angular da curva analítica) e apresentou o resultado de $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto o limite de quantificação de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (calculado segundo o critério $10x \text{ "Sb" / "a"}$).³⁵

A precisão do método foi calculada através do desvio padrão relativo de 12 medições consecutivas do padrão de Cd^{2+} na concentração de $40 \mu\text{g L}^{-1}$, apresentando o valor de 5,5%.

Fator de enriquecimento (FE)

O fator de enriquecimento (FE) é uma das formas mais empregadas para analisar a eficiência dos sistemas de pré-concentração em linha e pode ser obtido através da razão dos coeficientes angulares com e sem a pré-concentração. Para fazer essa comparação, em um mesmo dia, foi construída uma curva analítica pelo método desenvolvido (com cinco pontos, cada um medido em triplicata) e uma curva analítica pelo método de aspiração direta (cinco pontos, cada ponto em triplicata). Os resultados obtidos por essas curvas estão apresentados na Tabela 1.³⁰

Tabela 1. Comparação entre os parâmetros obtidos pelo método desenvolvido (pré-concentração) e pelo método de aspiração direta

Parâmetros	Pré-concentração	Aspiração direta
intervalo ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5 a 80	100 - 1000
L.D. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,15	1,0
L.Q. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,5	3,3
coeficiente angular	0,0026	0,0003
coeficiente linear	0,0104	0,0052
r^2	0,9971	0,999

Tabela 2. Comparação com os parâmetros obtidos em outros trabalhos publicados

L.D. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa de trabalho (mg L^{-1})	Suporte sólido	Fator de Pré concentração	Complexante	Referência
0,15	0,005 – 0,080	XAD-4	20	fenilfluorona	Este trabalho
0,07	0,05 – 1,0	XAD-2000	200	APDC	36
0,12	0,04 – 1,1	XAD-2010	Não declarada	8-hydroxyquinoline	37
0,1	Não declarada	XAD-4	120	APDC	38
10	0,05 – 0,25	XAD-7	50	Alaranjado de Xilenol	39
0,14	0,001 – 0,004	XAD-4	40	8-hydroxy-2-quinolina carboxi aldeído	40
0,3	0,002 – 0,020	XAD-4	Não declarada	aminotiofenol	41

Isso resulta em um fator de enriquecimento de 8,67. Ou seja, com a metodologia utilizada para este sistema de pré-concentração a sensibilidade aumenta aproximadamente 9 vezes.

Comparação com outros métodos na literatura utilizando resina de XAD modificada para pré-concentração de Cd

Outra forma de medir a eficiência de um método envolvendo pré concentração em fluxo é o fator de pré concentração. Nesse trabalho, a solução amostra foi bombeada por 2 min a uma vazão de 4,8 mL min⁻¹ e eluída a uma vazão de 9 mL min⁻¹. O tempo necessário para completa eluição da solução amostra era de 15 s, o que proporcionava um fator de pré concentração de 4 vezes. Vale ressaltar que esses estudos foram feitos com solução padrão de Cd²⁺ de 40 $\mu\text{g L}^{-1}$, e com soluções de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi possível obter fator de pré concentração de 20 vezes.

A Tabela 2 apresenta um comparativo entre os limites de detecção obtidos nesse trabalho com outros encontrados na literatura envolvendo modificação de resinas de XAD para quantificação de Cd em amostras de água. Pode-se observar nessa tabela que os limites de detecção encontrados nesse trabalho estão tão bons ou melhores que outros publicados na literatura, mesmo obtendo menores fatores de pré concentração nesse trabalho.

O ciclo de utilização da coluna também é um bom indicativo da performance de um método de pré concentração em fluxo. Nesse trabalho o ciclo de reutilização foi de 300 vezes. Os trabalhos apresentados na Tabela 2 possuem ciclos de reutilização entre 50 e 500 vezes.

Aplicação da metodologia em amostras de águas de rio e lagoa

O sistema desenvolvido para determinação de cádmio foi aplicado em três amostras de águas de rio e uma de lagoa.

As amostras de águas de rio foram coletadas nos rios Marambaia, Aldeia (também conhecido como Cabuçu) e Vargem. Todos se localizam na região metropolitana do estado do Rio de Janeiro, município de Itaboraí. A amostra de lagoa foi coletada na lagoa Rodrigo de Freitas, em frente ao clube de remo do Vasco da Gama, zona sul do Rio de Janeiro.

Em todas as amostras estudadas, a concentração de Cd²⁺ ficou abaixo do limite de detecção. A exatidão do método foi comprovada fazendo uma determinação pela técnica de GF-AAS. Novamente, em todas as amostras a concentração de Cd²⁺ ficou abaixo do limite de detecção.

Para fazer um estudo sobre eventual interferência de matriz foram utilizados os coeficientes angulares das curvas analíticas e das curvas de adição para avaliar se o método possui interferência de matriz. Para melhorar a estatística da comparação dos resultados, foram produzidas uma curva analítica e uma curva de adição para cada amostra por dia, em três dias consecutivos. Os parâmetros obtidos desse estudo estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros obtidos das curvas analíticas e de adição de analito para cada amostra

	coeficiente angular	coeficiente linear
curva analítica	0,0018237	0,0000870
Aldeia	0,0018135	0,0083000
Vargem	0,0018467	0,0041000
Marambaia	0,0019603	0,0047800
Lagoa Rodrigo de Freitas	0,0007300	0,0066600

De acordo com a Tabela 3 fica evidente a interferência de matriz na amostra oriunda da Lagoa Rodrigo de Freitas. Uma análise de variância (ANOVA) dos coeficientes angulares das outras amostras e da curva analítica mostrou que o método é livre de interferência de matriz para essas amostras. Provavelmente a interferência de matriz encontrada na amostra oriunda da lagoa Rodrigo de Freitas foi devido a sua maior salinidade.

Testes de recuperação

Para avaliar a exatidão do método, foram realizados testes de adição e recuperação de Cd nas amostras (uma vez que em todas as amostras a concentração de Cd²⁺ estava abaixo do limite de detecção). Esses testes foram efetuados fortificando-se as diferentes amostras com concentrações padrão de cádmio entre 10 e 40 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Percentuais de recuperação de cádmio para os rios analisados

[Cd] adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Percentual recuperado		
	Rio Vargem	Rio Aldeia	Rio Marambaia
10,0	89,1 ± 9,0	91,3 ± 7,2	113,6 ± 9,7
20,0	118,3 ± 4,1	107,1 ± 6,4	116,4 ± 8,5
40,0	115,2 ± 3,2	117,5 ± 5,1	108,1 ± 5,2

*Obs: N = 3.

Portanto, a metodologia se mostrou aplicável para as amostras visto que foram obtidas recuperações entre 89 e 118%.

CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi desenvolvida uma nova metodologia analítica que se mostrou eficiente para a determinação de Cd a níveis traço em amostras de água doce. O método se mostrou livre de interferências (avaliado por uma comparação entre diferentes curvas de adição de

analito e curvas analíticas) e foi aplicado a amostras ambientais nas quais o recurso de modificação da resina XAD-4 com fenilfluorona se mostrou indispensável para se atingir os limites de quantificação exigidos pela legislação brasileira nos corpos hídricos estudados.

A avaliação da exatidão do método foi feita pelo teste de adição e recuperação, e todos os valores ficaram no intervalo entre 89 e 118%.

A abordagem de análise por injeção em fluxo agrega as vantagens de simplicidade metodológica, baixo uso de reagentes, baixa geração de resíduo e alta frequência analítica. A metodologia desenvolvida não necessitou do uso de solventes orgânicos e a coluna empregada se mostrou utilizável sem perda de eficiência por 300 ciclos.

AGRADECIMENTOS

À FAPERJ e ao CNPQ pelo financiamento.

REFERÊNCIAS

- Cotton F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ª ed., Wiley-Interscience: New York, 1999.
- Albertini, S.; Carmo, L. F.; Prado Filho, L. G.; *Food Sci. Technol.* **2001**, *21*, 134.
- Chahid, A.; Hilali, M.; Benlhachimi, A.; Bouzid, T.; *Food Chem.* **2014**, *160*, 357.
- Davis, A.C.; Wu, P.; Zhang X. F.; Hou X. D.; Jones B. T.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **2006**, *41*, 35.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução Nº. 357, de 17 de Março de 2005, Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, pp. 58-63, Alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011.
- Acar, O.; *Talanta*, **2001**, *55*, 613.
- Ščančar J.; Milačič R.; Falnoga I.; Čemažar M.; Bukovec P.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2000**, *22*, 993.
- Wang, J.; Hansen, E. H.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, *424*, 223.
- Ackley, K. L.; Sutton, K. L.; Caruso, J. A.; *Compr. Anal. Chem.* **2000**, *33*, 249.
- Manousakas, M.; Papaefthymiou, H.; Eleftheriadis, K.; Katsanou, K.; *Sci. Total Environ.* **2014**, *493*, 694.
- Li, L.; Hu, B.; Xia, L.; Jiang, Z.; *Talanta* **2006**, *70*, 468.
- Wu, Y.; Li, N. B.; Luo, H. Q.; *Sens. Actuators, B* **2008**, *133*, 677.
- Pacheco, W. F.; Miguel, E. M.; Ramos, G. V.; Cardoso, C. E.; Farias, P. A. M.; Aucélio, R. Q.; *Anal. Chim. Acta*, **2008**, *625*, 22.
- Miguel, E. M.; da Cunha, A. L. M. C.; Pacheco, W. F.; Farias, P. A. M.; Aucélio, R. Q.; *Electroanalysis* **2010**, *22*, 1505.
- Queiroz, S. C. N.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 68.
- Caldas, S. S.; Gonçalves, F. F.; Primel, E. G.; Prestes, O. D.; Martins, M. L.; Zanella, R.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1604.
- Hennion, M.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *856*, 3.
- Karadaş, C.; Kara, D.; *Food Compos. Anal.* **2013**, *32*, 90.
- Ghaedi, M.; Mortazavi, K.; Montazerzohori, M.; Shokrollahi, A.; Soylak, M.; *Mater. Sci. Eng., C* **2013**, *33*, 2338.
- Özdemir, S.; Okumuş, V.; Kılınç, E.; Bilgetekin, H.; Dündar, A.; Ziyadanogulları, B.; *Talanta* **2012**, *99*, 502.
- Shahida, S.; Ali, A.; Haleem Khan, M.; *J. Iran Chem. Soc.* **2014**, *11*, 1.
- Francisco, B. B. A.; Caldas, L. F. S.; Brum, D. M.; Cassella, R. J.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, *181*, 485.
- de Moraes, F. V.; de Alcântara, I. L.; Roldan, P. dos S.; de Castro, G. R.; Margionete, M. A. L.; Padilha, P. de M.; *Ecl. Quim.* **2003**, *28*, 9.
- Caldas, L. F. S.; Francisco, B. B. A.; Netto, A. D. P.; Cassella, R. J.; *Microchem J.* **2011**, *99*, 118.
- Pyrzynska, K.; Cheregi, M.; *Water Res.* **2000**, *34*, 4215.
- Santos Jr., A. de F.; Korn, M. das G. A.; Jaeger, H. V.; Silva, N. Mª S.; Costa, A. C. S.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 1086.
- Sakuraba, S.; *Talanta* **1984**, *31*, 840.
- dos Reis, B. F.; Miranda, C. E. S.; Baccan, N.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 623.
- Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; *Fundamentos de Química Analítica*, trad. 8ª ed. americana; CENGAGE Learning, 2008.
- Advances in Flow Injection Analysis and Related Techniques*; Kolev, S. D., McKelvie, I. D., eds.; Elsevier: Amsterdã, 2008.
- Resongles, E.; Casiot, C.; Freydier, R.; Gall, M. L.; Elbaz-Poulichet, F.; *J. Geochem. Explor.* **2015**, *158*, 132.
- Yanga, S.; Zhoua, D.; Yuc, H.; Weia, R.; Pan, B.; *Environ Pollut.* **2013**, *177*, 64.
- Yia, Q.; Doua, X. D.; Huang, Q. R.; Zhao, X. Q.; *Procedia Environ Sci.* **2012**, *13*, 43.
- Villanueva, U.; Raposo, J. C.; Madariaga, J. M.; *Microchem. J.* **2013**, *106*, 107.
- Shrivastava, A.; Gupta, V. B.; *Chron. Young Sci.* **2011**, *2*, 21.
- Duran, C.; Senturk, H. B.; Elci, L.; Soylak, M.; Tufekci, M.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 292.
- Gundogdu, A.; Duran, C.; Senturk, H. B.; Elci, L.; Soylak, M.; *Acta Chim. Slov.* **2007**, *54*, 308.
- Ramesh, A.; Mohan, K. R.; Seshaiiah, K.; *Talanta* **2002**, *57*, 243.
- Tewari, P. K.; Singh, A. K.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *367*, 562.
- Karadaş, C.; Kara, D.; *J. Food Compos. Anal.* **2013**, *32*, 90.
- Lemos, V. A.; Novaes, C. G.; Lima, A. da S.; Vieira, D. R.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *155*, 128.