1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	LEANE SANTOS NUNES
8	
9	
10	
11	
12	
13	MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COM EMULSIFICAÇÃO
14	ASSISTIDA POR ULTRASSOM (USAEME) ASSOCIADA A
15	SISTEMA EM LINHA PARA DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM
16	AMOSTRAS DE ÁGUAS E CHÁS
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	Orientador: Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos
24	
25	
26	
27	
28	
29 30	
31	
32	Jequié-BA, 2015
33	

34	
35	
36	
37	
38	
39	LEANE SANTOS NUNES
40	
41	
42	
43	
44	
45	MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COM EMULSIFICAÇÃO
46	ASSISTIDA POR ULTRASSOM (USAEME) ASSOCIADA A
47	SISTEMA EM LINHA PARA DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM
48	AMOSTRAS DE ÁGUAS E CHÁS
49	
50	
51	
52	
53	Dissertação apresentada ao programa
54	de pós-graduação em Química da
55	Universidade Estadual do Sudoeste da
56	Bahia, como requisito parcial para
57	obtenção do grau de Mestre em
58	Química.
59	
60	
61	
62	
63	
64	Orientador: Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos
65	
66	
67	
68	Jequié-BA, 2015
69	
70	
71	
72	

73	
74	
75	
76	
77	
78	
70	
75	
80	
81	
82	
83	
84	
85	Nunes, Leane Santos.
86	N926 Microextração líquido-líquido com emulsificação assistida por ultrassom
87	(USAEME) associada a sistema em linha para determinação de cádmio em amostras de águas e chás/Leane Santos Nunes Jequié, UESB, 2015.
88	40 f: il.; 30cm. (Anexos)
89	
90	
91	Dissertação de Mestrado (Pós-graduação em Química )-Universidade Estadual
92	do Sudoeste da Bania, 2015. Orientador: Proiº. Drº. Valifedo Azevedo Lemos.
93	fase líquida Pré-concentração e determinação de cádmio 3. FAAS –
94	Determinação de cádmio em amostras de águas e chás I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia II. Título.
95	
96	CDD – 543
97	
98	

99	Sumário	
100	LISTA DE FIGURAS	5
101	LISTA DE TABELAS	5
102	ABREVIATURAS E SIGLAS	6
103	RESUMO	7
104	1. INTRODUÇÃO	9
105	2. EXPERIMENTAL	12
106	2.1 Instrumentação	12
107	2.2 Reagentes	12
108	2.3 Construção das Minicoluna de Sílica	13
109	2.4 Procedimento de pré-concentração por USAEME	14
110	2.5 Descrição do sistema em linha	14
111	2.6 Condições iniciais do sistema em linha	15
112 113	2.7 Preparo das amostras 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	15 17
114	3.1 Otimização de variáveis	17
115	3.1.1 Estudo do material sorvente utilizado na minicoluna	17
116	3.1.2 Estudo do pH	17
117	3.1.3 Estudo da concentração do reagente	18
118	3.1.4 Estudo do tipo do solvente extrator	19
119	3.1.5 Estudo do volume do solvente extrator	20
120	3.1.6 Estudo do tempo de sonicação	
121	3.1.7 Estudo do tipo de eluente	
122	3.1.8 Estudo da concentração do eluente	
123	3.1.9 Estudo da vazao da amostra	23 25
124	3.1.10 Estudo das dimensões da minicoluna	25
125	3.2 Estudo da seletividade de alguns íons	26
126	3.3 Características analíticas	27
127	3.4 Exatidão e aplicação do método	
128	4. CONCLUSÃO	30
129	5. PERSPECTIVAS	30
130	6. REFERENCIAS ERRO! INDICADOR NÃO E	DEFINIDO.

	LISTA DE FIGURAS
Figura 1. Espuma p micropipe	Tipos de coluna para preparação e pré-concentração em linha. (T) Tubo de lástica ou rede; (R) Recheio; (E) Tubo de teflon; (P) Seção de uma ponteira ta e (S) Tubo de silicone
Figura 2.	Representação esquemática do sistema em linha para determinação de các
AAS. (a) l	Bomba peristáltica; (b) Válvula de seis vias com duas posições; (c) Depósito
descarte e	e (d) Espectrômetro de absorção atômica
Figura 3.	Estudo do material sorvente utilizado na minicoluna
⊢ıgura 4. Lioura L	∠studo do pH na pre-concentração de Cd (II)
Figura 5. Figura 6	∠studo da concentração do reagente na pre-concentração de Cd (II)
Figura 6. Estudo do solvente extrator na USAEME para pre-concentração Cd (II)	
concentra	cão de Cd(II)
Figura 11	Estudo da vazão da amostra para determinação de Cd (II) usando coluna o
Figura 12.	Estudo da dimensão da minicoluna para determinação de Cd (II)
	LISTA DE TABELAS
Tabala 1	Parâmatros da EAAS utilizada na datarminação da cádmia
Tabela 2	caramenos do raas unizado na determinação de caumio Condições do sistema em linha para pré-concentração e determinação de d

450		·
156	por FAAS.	15
157	Tabela 3. Valores de vazão e correspondentes períodos de pré-concentração utilizado para	
158	observar o efeito da vazão da amostra	24
159	Tabela 5. Estudo de alguns interferentes em USAEME por F AAS	27
160	Tabela 6. Estudo dos principais parâmetros analíticos do método proposto	28
161	Tabela 7. Resultados da determinação de cádmio em amostras de água e chá utilizando-se	0
162	método proposto	29

ABREVIATURAS E SIGLAS

DLLME	Microextração dispersiva líquido-líquido		
USAEME	Microextração com emulsificação assistido por ultrassom		
AAS	Espectrometria de absorção atômica		
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama		
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente		
	acoplado		
ICP MS	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado		
SPE	Extração em fase sólida		
CPE	Extração no ponto nuvem		
LLE	Extração líquido-líquido		
FE	Fator de enriquecimento		
LD	Limite de detecção		
LQ	Limite de quantificação		
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária		
LPME	Microextração em fase líquida (do inglês: liquid phase		
	microextraction)		
SPME	Microextração em fase sólida (do inglês: solid phase		
	microextraction)		
SFODME	Microextração com gota orgânica solidificada		
SDME	Microextração com gota suspensa		
HF-LPME	Microextração líquido-líquido com fibra oca		
PVC	Cloreto de polivinila		
PAN	1-(2-piridilazo)-2-naftol		

# MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COM EMULSIFICAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM (USAEME) ASSOCIADA A SISTEMAS EM LINHA PARA DETERMINAÇÃO DE CADMIO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS E CHÁS

# RESUMO

Neste trabalho, foi desenvolvido um método empregando microextração com 180 emulsificação assistida por ultrassom sem o uso de ligantes em um sistema em 181 linha para pré-concentração e determinação de cádmio. O metal extraído foi 182 determinado por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Os 183 parâmetros que influenciam a extração do cádmio foram otimizados utilizando-184 se o método univariado. Sob condições otimizadas, o método apresentou limite 185 de detecção de 0,10 µg L<sup>-1</sup>, limite de quantificação de 0.33 µg L<sup>-1</sup>. fator de 186 enriquecimento de 56 e índice de consumo de 0,18mL min<sup>-1</sup>. A exatidão do 187 método foi avaliada através da análise do material certificado de referência 188 folhas de tomateiro NIST 1573a. O procedimento foi aplicado à determinação 189 de Cd (II) em amostras de águas (água mineral, torneira, mar e rio) e chás 190 191 (cítrico, verde e ervas). O método mostrou-se simples, eficiente e de baixo impacto ambiental, pois requer um baixo consumo de solvente orgânico. 192

193 194

177

178 179

195

Palavras-chave: cádmio, pré-concentração, microextração em fase líquida, FAAS.
Laboratório de Química Analítica (LQA), Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia,
Campus de Jequié, Jequié-BA, Brazil 45206-510
E-mail: vlemos@uesb.edu.br; Tel: +55 73 35289630

202	
203	ULTRASOUND ASSISTED EMULSIFICATION LIQUID-LIQUID
204	MICROEXTRATION (USAEME) IN AN ON LINE
205	PRECONCENTRATION SYSTEM FOR DETERMINATION OF
206	CADMIUM IN WATER AND TEA SAMPLES
207	
208	ABSTRACT
209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222	In this work, we developed a method using ultrasound assisted emulsification liquid-liquid microextration without the use of ligand in an online system for pre- concentration and determination of cadmium. The extracted metal was determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The parameters that affect the extraction of cadmium were optimized using the univariate method. Under optimized conditions, the method presented a limit of detection of 0.10 $\mu$ g L <sup>-1</sup> , limit of quantification of 0.33 $\mu$ g L <sup>-1</sup> , enrichment factor of 56 and consumptive index of 0,18mL min <sup>-1</sup> . The accuracy of the method was evaluated by analyzing the certified reference material NIST 1573 tomato leaves. The procedure was applied to determination of Cd (II) in water (drink water, potable, river and seawater) and tea (citrus, green and herbs) samples. The method is simple, eficiente, eco-friendly, because it requires a low consumption of organic solvent.
223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233	Keywords: cadmium, preconcentration, liquid phase microextraction, FAAS.

235

236 237

# 1. Introdução

Cádmio é um elemento que produz efeitos tóxicos nos organismos vivos, 238 mesmo a concentrações relativamente baixas [1, 2]. Este metal é encontrado 239 na natureza associado a sulfitos de minérios de zinco, cobre e chumbo, sendo 240 utilizado principalmente na produção de pigmento em corante e na fabricação 241 de pilhas e baterias recarregáveis, em virtude de sua resistência mecânica [3, 242 4]. Apesar das inúmeras aplicações industriais, a níveis elevados, o cádmio 243 244 pode provocar problemas ambientais, pois é um elemento organocumulativo. As principais fontes de contaminação estão na água, no solo, nos alimentos e 245 nas indústrias de fundição. A exposição dos seres humanos ao cádmio 246 geralmente ocorre de duas formas: por via oral, através da ingestão de água e 247 alimentos contaminados, ou por inalação através do cigarro, uma vez que o 248 tabaco acumula altas concentrações de cádmio, sendo uma grande fonte de 249 exposição em fumantes . 250

A contaminação de cádmio em água potável pode ocorrer devido à 251 presenca do metal como impureza no zinco de tubulações galvanizadas, soldas 252 e acessórios metálicos [5]. Segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância 253 Sanitária), o teor máximo de cádmio permitido em água potável é 5,0 µg L<sup>-1</sup> [6]. 254 Cádmio também pode estar presente em diversos chás de ervas, as quais 255 foram cultivadas em solos com fertilizantes, irrigados com água de rios 256 poluídos pela ação industrial e através da emissão de resíduos industriais. A 257 contaminação também pode ocorrer durante a etapa de processamento dos 258 chás [5]. Os chás são muito consumidos no mundo, devido à sua importância 259 nutricional, e podem ser vias responsáveis por fornecer ao organismo tanto 260 elementos essenciais à nutrição quanto elementos tóxicos. A ANVISA 261 estabelece o limite máximo de 0,4 mg Kg<sup>-1</sup> de cádmio em chás [6]. Assim, o 262 263 monitoramento dos níveis de cádmio nestas matrizes é extremamente importante, devido à alta toxicidade do elemento. 264

265 Diferentes técnicas analíticas têm sido utilizadas para identificar e 266 quantificar cádmio, tais como a espectrofotometria, espectrometria de absorção

(AAS) [7], espectrometria de emissão óptica com 267 atômica plasma 268 indutivamente acoplado (ICP OES) [8, 9] e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP MS) [10]. A espectrometria de absorção 269 atômica é uma das técnicas mais utilizadas para determinação de elementos 270 271 inorgânicos em diversas matrizes, pois apresenta algumas vantagens como, rapidez no tempo de análise, baixo custo, facilidade de operação, alta 272 frequência analítica e boa seletividade, guando comparada com as outras 273 técnicas mencionadas [11]. No entanto, esta técnica não apresenta uma 274 275 sensibilidade adequada para a determinação direta de elementos-traço [11]. Devido a isto, é necessário uma etapa inicial para separação e pré-276 277 concentração do analito [12, 13].

Existem várias metodologias para extração e pré-concentração de 278 cádmio. Entre estas metodologias, encontram-se a extração em fase sólida 279 (SPE) [14], a extração no ponto nuvem (CPE) [15] e a extração líquido-líquido 280 (LLE) convencionais [16]. Contudo, estas técnicas apresentam algumas 281 desvantagens, tais como, utilização de elevadas quantidades de solventes 282 orgânicos, o que acarreta a geração de resíduos, e o envolvimento de várias 283 etapas como agitação e filtração, que podem tornar o processo cansativo [17]. 284 Visando o uso de guantidades mínimas de solventes e amostras, foram 285 desenvolvidas algumas derivações destas técnicas, como a microextração em 286 fase sólida (SPME) e a microextração líquido-líquido (LPME) [18]. A LPME 287 288 originou três categorias distintas de microextração em fase líquida: microextração em gota suspensa (SDME), microextração dispersiva líquido-289 290 liquido (DLLME) e microextração líquido-líquido com fibra oca (HF-LPME) [19]. Recentemente, surgiram novas modalidades baseadas no princípio dessas três 291 292 categorias, como a microextração com gota orgânica solidificada (SFODME) e a microextração com emulsificação assistida por ultrassom (USAEME), entre 293 294 outras [20]. Neste trabalho foi utilizada a microextração com emulsificação assistida por ultrassom associada a sistemas em linha. A USAEME apresenta 295 296 como principal vantagem a redução ou eliminação de solventes, em relação às outras técnicas mencionadas anteriormente. Sistemas em linha apresentam 297 alta frequência analítica, reduzido consumo de reagentes e amostras e 298 produção de baixa quantidade de resíduos [21, 22]. Além disso, o uso destes 299

sistemas viabiliza uma diminuição dos riscos de contaminação, pois são
 geralmente fechados e construídos com materiais inertes [23].

A USAEME utiliza ultrassons, que consistem na formação das ondas de 302 choque, através de um campo acústico sobre o meio material, o que aumenta a 303 304 interação entre as fases, facilitando a emulsificação [24]. A eficiência da extração do analito nesta metodologia depende do processo de cavitação que 305 306 se baseia na irradiação ultrassônica, onde a bolha absorve energia a partir de ciclos alternados de compressão e expansão da onda sonora, estabelecendo 307 308 um equilíbrio entre o vapor interno da bolha e o liquido externo [24]. Desta forma, é importante entender como ocorre a formação, crescimento e colapso 309 310 dessas bolhas. O crescimento depende da intensidade das ondas ultrassônicas. Durante o processo de expansão os gases adsorvidos no líquido 311 ao redor da cavidade evaporam-se resultando na expansão. Na etapa de 312 compressão, estes gases não retornam completamente ao líquido, resultando 313 no aumento efetivo da cavidade [24]. O ponto crítico é alcançado nessa etapa, 314 devido à energia ultrassônica fornecida, que não é suficiente para reter a fase 315 vapor dentro da bolha. Sem esta energia, a cavidade não consegue mais se 316 sustentar, acontecendo uma invasão do líquido no seu interior, impedindo que 317 ocorra o equilíbrio da mesma. Consequentemente, a bolha entra em colapso 318 implode. Ao implodir, grandes quantidades de energia são liberadas, 319 320 proporcionando um ambiente para reações químicas.

Diante disso, neste trabalho foi desenvolvida uma associação entre a técnica de microextração com emulsificação assistida por ultrassom e um sistema em linha com detecção espectrométrica para a dosagem de Cd (II) em amostras de águas e chás.

- 325
- 326

- 327 **2. Experimental**
- 328

# 329 **2.1 Instrumentação**

330 Um Espectrômetro de absorção atômica com chama ar/acetileno Perkin 331 Elmer, (Norwalk, CT, EUA), modelo AAnalyst 200, foi utilizado na detecção de 332 cádmio. Uma lâmpada de catodo oco (Perkin-Elmer, Norwalk, CT, EUA) de 333 cádmio, foi utilizada como fonte de radiação e as condições operacionais foram 334 sugeridas pelo fabricante estão apresentadas na Tabela 1.

335

Parâmetro	Valor
Comprimento de onda (nm)	228,8
Largura da fenda (nm)	0,7
Corrente da lâmpada (mA)	4,0
Altura do queimador (mm)	13,5
Vazão de fluxo do gás acetileno (L min-1)	2,5
Vazão de fluxo do ar (L min <sup>-1</sup> )	10,0
Vazão de aspiração da solução (mL min <sup>-1</sup> )	5,0

336 **Tabela 1**.Parâmetros do FAAS utilizado na determinação de cádmio.

337

O controle de pH do meio de extração foi realizado utilizando-se um medidor de pH Quimis Q400AS (Diadema, Brasil). Bombas de digestão ácida modelo 4781, marca Parr (Moline, Estados Unidos) foram empregadas para a digestão de amostras sólidas.

# 342 **2.2 Reagentes**

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções foram 343 preparadas com água ultrapura, proveniente de um purificador ELGA (Modelo 344 Classic UF MK2 - resistividade de 18,2 mΩ. cm) após prévia destilação e 345 deionização. Nos experimentos foram utilizados os seguintes reagentes: ácido 346 347 nítrico 65% (v/v) (Merck), ácido clorídrico 37% (v/v) (Merck), hidróxido de sódio (F. Maia), hidróxido de amônia (F. Maia), borato de sódio (Vetec), acetato de 348 sódio (Vetec), tricloroetileno (Vetec), tetracloreto de carbono (Vetec), 349 clorofórmio (Vetec), diclometano (Vetec) etanol (F. Maia) e metanol (F. Maia). 350

As soluções de trabalho de cádmio foram preparadas, diluindo-se uma solução estoque de 1000 µg mL<sup>-1</sup> (Fluka, Analytical). O pH das soluções de cádmio foi ajustado com soluções-tampão acetato de sódio/ácido acético (pH 5,0 a 6,0), borato de sódio/ácido clorídrico (pH 7,0 a 8,5), amoniacal/hidróxido
de amônio (pH 9,0). Os solventes clorofórmio (Synth, Diadema, Brazil),
tetracloreto de carbono (Merck), tricloroetileno (Merck), diclorometano (Merck),
metanol (Synth) e etanol (Synth) foram usados no procedimento de
microextração. O material de referência certificado folhas de tomateiro NIST
1573a, foi utilizado para avaliar a exatidão do método.

# 360 **2.3 Construção das minicoluna de sílica**

Para o preparo das minicolunas recheadas, foi adicionada uma quantidade adequada de sílica em um tubo de cloreto de polivinila (PVC) com 1,0 cm de comprimento e 0,5 mm de diâmetro interno. A Figura 1 representa o tipo de minicoluna cilíndrica e na figura 2 a minicoluna cônica que são utilizadas em sistemas de pré-concentração em linha.

366

Figura 1. Minicoluna cilíndrica utilizada no sistema em linha. (T) Tubo de tygon; (F) Espuma
 plástica ou rede; (R) Recheio; (E) Tubo de teflon; (P) Seção de uma ponteira de micropipeta e
 (S) Tubo de silicone.

370



371

372

Figura 2. Minicoluna cônica utilizada no sistema em linha. (T) Tubo de tygon; (F) Espuma
plástica ou rede; (R) Recheio; (E) Tubo de teflon; (P) Seção de uma ponteira de micropipeta e
(S) Tubo de silicone.



376

#### 378 **2.4 Procedimento de extração por USAEME**

O procedimento de pré-concentração por USAEME foi executado
adicionando-se 10,0 mL de solução contendo cádmio a pH 8,0 em um tubo de
ensaio. Em seguida, 20 µL do tricloroetileno foram acrescentados rapidamente.
O tubo foi colocado no centro do banho ultrassônico durante 60 segundos. A
turvação do meio ocorreu imediatamente. Após a sonicação, a mistura foi
submetida à determinação de cádmio no sistema em linha.

385

# 2.5 Descrição e operação do sistema em linha

O sistema em linha descrito a seguir foi empregado para a retenção do 386 cádmio na minicoluna, eluição do analito e posterior detecção por FAAS. Os 387 componentes do sistema em linha são apresentados na Figura 2. O sistema é 388 constituído por uma bomba peristáltica de guatro canais, uma válvula manual 389 de seis vias e duas posições (pré-concentração e eluição, conforme a Figura 390 2), uma minicoluna recheada com sílica e tubos de teflon e silicone. Nas vias 1 391 e 4 da válvula está conectada a minicoluna preenchida com uma quantidade 392 adequada de sílica. Na via 2 encontra-se um tubo capilar ligado à amostra. Na 393 via 3 o depósito de descarte. Na via 5, encontra-se um tubo capilar submerso 394 no eluente, solução de HCI. O sistema de detecção está conectado por um 395 tubo capilar ligado à via 6. Inicialmente, a válvula foi acionada na posição de 396 pré-concentração. A bomba peristáltica é ligada e uma quantidade de 10,0 mL 397 da amostra é succionada e percola pela minicoluna. Na segunda etapa a 398 válvula é acionada para posição de eluição. O eluente atravessa a minicoluna. 399 liberando os íons Cd<sup>2+</sup> retidos na minicoluna e transportando-os para o 400 nebulizador do espectrômetro de absorção atômica com chama. 401



404 Figura 1. Representação esquemática do sistema em linha para determinação de cádmio por F
 405 AAS. (a) Bomba peristáltica; (b) Válvula de seis vias com duas posições; (c) Depósito para
 406 descarte e (d) Espectrômetro de absorção atômica.

# 407 **2.6 Condições iniciais do sistema em linha**

408 A otimização do sistema em linha foi realizada de acordo com as condições

- descritas na Tabela 2.
- 410 **Tabela 2.** Condições do sistema em linha para pré-concentração e determinação de cádmio (II)
- 411 por FAAS.

Material sorvente	Sílica
Vazão da amostra	7,2 mL min <sup>-1</sup>
Volume de amostra	10,0 mL
Vazão do eluente	5,0 mL min⁻¹
Concentração do eluente (HCI)	0,100 mol L <sup>-1</sup>
Tempo de ultrassom	60 s
Solvente	Tricloroetileno
Quantidade de solvente	20 µL
Dimensões da coluna	1,0 cm x 0,5 cm
рН	8,0

412

# 413 **2.7 Preparo das amostras**

As amostras de água foram coletadas nas cidades de Jequié e Salvador,
Bahia Brasil. Foram utilizadas amostras de água de torneira, mineral, rio e mar.
As amostras foram filtradas e transferidas diretamente para um balão de 50,0

mL contendo 10,0 mL de solução-tampão borato de sódio pH 8,0. Em seguida,
o procedimento proposto foi aplicado.

As amostras sólidas (material de referência e chás) foram preparadas 419 por digestão ácida. Aproximadamente 0,1g de amostra foram pesados e 420 transferidos para o copo de teflon de uma bomba metálica para digestão ácida. 421 Então, foram adicionados 2,0 mL de solução de ácido nítrico concentrado e 2,0 422 mL de água desionizada. O sistema foi mantido por 4,0 h a uma temperatura 423 de 110°C em estufa. Após resfriamento à temperatura ambiente, o pH do 424 digerido foi ajustado para 8,0 com solução de hidróxido de sódio e solução-425 tampão borato pH 8,0. Finalmente, a amostra foi transferida para um balão 426 volumétrico de 50,0 mL e o volume completado com água ultrapura. 427

# 3. Resultados e discussão

431 **3.1 Otimização de variáveis** 

Uma solução de cádmio a 10,0 µg L<sup>-1</sup> foi utilizada nos estudos de
otimização. Alguns parâmetros que influenciam a eficiência da extração de
cádmio por USAEME foram estudados de forma univariada, tais como, pH, tipo
de solvente extrator, tipo de eluente, concentração de eluente, vazão da
amostra, tempo de sonicação, dimensões da coluna, tipo de material filtrante e
concentração do reagente.

- 438
- 439 **3.1.1 Estudo do material utilizado na minicoluna**

A influência do tipo de sorvente utilizado como recheio na minicoluna do sistema em linha foi estudado. Fibras de poliéster, algodão e sílica gel foram utilizados como recheio. Os resultados apresentados na Figura 3 mostram que a sílica gel viabilizou o maior sinal analítico. O uso deste material permitiu uma fácil retenção e eluição do analito, além de não provocar pressão de retorno no sistema, uma vez que o empacotamento foi mais efetivo. Então, este material, foi empregado em todos os experimentos posteriores.



- 447
- 448 Figura 2. Estudo do material sorvente utilizado na minicoluna.
- 449

# 450 **3.1.2 Estudo do pH**

451 O pH da fase aquosa pode afetar significativamente o processo de 452 extração dos íons metálicos, pois viabiliza a formação de espécies que são 453 extraídas nas microgotas do solvente. O pH das soluções de Cd (II) foi variado

na faixa de 5,0 a 9,0. O maior sinal analítico de Cd (II) ocorreu a pH 8,0, como 454 ilustra a Figura 4. Nestas condições, há formação da espécie Cd(OH)<sub>2</sub>, que é 455 extraída pelo solvente [25]. Em meio ácido, praticamente não é observada a 456 extração do analito, pois não há formação do hidróxido correspondente e, 457 consequentemente, o analito não está sob a forma de uma espécie que poderia 458 ser extraída. A valores de pH acima de 8,0, o sinal também decresce, devido 459 ao excesso de íons hidróxido, o que favorece a formação de espécies 460 hidroxiladas carregadas, como [Cd(OH)<sub>o</sub>]<sup>2-</sup>, solúveis em solução aguosa [25]. 461 462 Desta forma, o pH 8,0 foi empregado em todos os experimentos posteriores, pois viabilizou a maior quantidade extraída do elemento em estudo. 463



464

465

466

467

# 468 **3.1.3 Influência do reagente quelante**

Figura 3. Estudo do pH na pré-concentração de Cd (II).

A presenca de um agente quelante pode viabilizar a formação de 469 espécies apolares do analito, que apresentam afinidade ao solvente, 470 favorecendo a extração. O reagente 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) foi escolhido 471 como complexante. A formação de complexos entre o Cd(II) e o PAN é 472 bastante favorecida a pH 8,0 [26]. A influência da concentração do reagente 473 PAN na extração de cádmio foi estudada, utilizando-se soluções do 474 complexante de concentrações na faixa de 0,00 a 0,05 % (m/v). Os resultados 475 apresentados na Figura 5 permitem observar que a intensidade do sinal 476 analítico diminuiu com o aumento da concentração de PAN. Este decréscimo 477 ocorre devido à maior afinidade do solvente tricloroetileno pela espécie 478

hidroxilada do que pelos complexos formados entre Cd(II) e PAN, na condição
de pH do experimento. Desta forma, as espécies hidroxiladas são extraídas
mais facilmente, resultando em um maior sinal analítico. Assim, o procedimento
proposto foi executado sem agente quelante.



483

484

485

# 486 **3.1.4 Estudo do tipo do solvente extrator**

A escolha do solvente de extração foi baseada em dois parâmetros 487 importantes, a seletividade e o coeficiente de distribuição ou partição [27]. A 488 seletividade, em USAEME, pode ser definida como a capacidade do solvente 489 extrator em separar o componente desejado na extração, em comparação com 490 os outros componentes. Em geral, o solvente extrator deve apresentar maior 491 densidade e baixa solubilidade em água [1]. Neste trabalho foram testados 492 como solventes de extração, o diclorometano (CH2Cl2), clorofórmio (CHCl3), 493 tetracloreto de carbono (CCI<sub>4</sub>) e o tricloroetileno (C<sub>2</sub>HCI<sub>3</sub>). Os resultados 494 apresentados na Figura 6 mostraram que as quantidades de Cd (II) extraídas 495 com o  $C_2HCI_3$  é superior àquela obtida para o  $CH_2CI_2$ ,  $CHCI_3$  e  $CCI_4$ . Portanto, 496 C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> foi selecionado como solvente de extração para todos os experimentos 497 posteriores. 498

Figura 4. Estudo da concentração do reagente na pré-concentração de Cd (II).





Figura 5. Estudo do solvente extrator na USAEME para pré-concentração Cd (II).

# 502

# 3.1.5 Estudo do volume do solvente extrator

503 O estudo do volume do solvente é um fator importante na eficiência da 504 extração. A quantidade do solvente extrator foi avaliada variando-se o volume 505 de tricloroetileno ( $C_2HCI_3$ ) entre 10 e 60 µL. Os resultados apresentados na 506 Figura 7 demonstram que a máxima extração é obtida quando um volume de 507 20 µL é usado. Quando uma quantidade de solvente menor que 20 µL é 508 utilizada, ocorre um decréscimo na quantidade de cádmio extraída, pois o 509 tricloroetileno é saturado com o analito.



510

511 **Figura 6.** Estudo do volume do solvente extrator empregado na USAEME para pré-512 concentração de Cd(II).

514 Por outro lado, quando quantidades de tricloroetileno maiores que 20  $\mu$ L 515 são empregadas, também há um decréscimo na extração. A diminuição pode 516 ser devido à maior dissolução do tricloroetileno na fase aquosa, o que promove 517 um efeito de lixiviação, onde gotículas do solvente arrastam o analito retido na 518 minicoluna. Nos experimentos posteriores foi empregado, então, um volume de 519 20  $\mu$ L de C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>.

520

# 521 **3.1.6 Estudo do tempo de sonicação**

Em procedimentos de USAEME, o tempo de extração é definido como o 522 intervalo entre a introdução e a retirada do solvente de extração (C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>) do 523 banho de ultrassom. Nesta etapa, são produzidas pequenas gotas do solvente 524 orgânico na fase aquosa, ocorrendo a formação de uma emulsão, 525 proporcionando um aumento entre a área de contato com os analitos na fase 526 aquosa e, consequentemente, aumentando a eficiência de extração [20]. Para 527 este estudo, foram utilizados períodos variando entre 30 e 150 segundos. Os 528 resultados apresentados na Figura 8 demonstram que a eficiência de extração 529 é máxima guando 60 segundos de sonicação são utilizados. Períodos de 530 sonicação abaixo de 60 segundos resultaram em um decréscimo na extração 531 de cádmio, pois a dispersão do solvente extrator não ocorre adequadamente. 532 533





535 **Figura 7.** Estudo do tempo de sonicação na USAEME para pré-concentração de cádmio.

537 Por outro lado, quando foi utilizado o tempo de sonicação acima de 60 538 segundos, também houve um decréscimo da extração. Provavelmente ocorreu 539 uma dissolução das espécies Cd(II) com o solvente na fase aquosa, impedindo 540 que o analito fosse extraído com eficácia. Para os demais estudos, utilizou-se o 541 tempo de 60 segundos.

- 542
- 543

# 3.1.7 Estudo do tipo de eluente

O tipo de eluente é um fator importante no sinal analítico do analito. Em 544 sistemas que utilizam extração em fase sólida, o eluente é utilizado para 545 dessorção do analito e, também, para transportá-lo para a detecção. Soluções 546 a 0,10 mol L<sup>-1</sup> dos ácidos clorídrico e nítrico, bem como misturas destas 547 soluções com etanol e metanol, foram testadas como eluente. Os resultados 548 apresentados na Figura 9 permitem observar que a solução de ácido clorídrico 549 promoveu o maior sinal analítico. As soluções ácidas de etanol e metanol não 550 proporcionaram resultados satisfatórios, pois estes eluentes provocaram 551 pressão excessiva no sistema, acarretando vazamentos. Desta forma, a 552 solução de ácido clorídrico foi utilizada nos experimentos posteriores. 553



- 554
- 555

556 **Figura 8.** Estudo do tipo de eluente para determinação de Cd (II) usando coluna com sílica.

#### **3.1.8 Estudo da concentração do eluente**

A Figura 10 apresenta os resultados do experimento no qual foram utilizadas soluções de ácido clorídrico de diferentes concentrações como eluentes no sistema em linha. Observa-se que concentrações do ácido inferiores a 0,075 mol L<sup>-1</sup> não são suficientes para que ocorra a dessorção completa de cádmio da minicoluna. Com base nestes resultados, solução de ácido clorídrico a 0,100 mol L<sup>-1</sup> foi utilizada nos estudos subsequentes.

565



566 567

568 **Figura 9.** Estudo da concentração do eluente para pré-concentração de Cd (II) usando coluna 569 com sílica.

570

571

#### 572 **3.1.9 Estudo da vazão da amostra**

A vazão da amostra é uma variável importante que influencia no sinal analítico, pois afeta diretamente a quantidade de analito retido na minicoluna. A Tabela 3 apresenta os valores de vazão empregados neste estudo e os correspondentes períodos de passagem da amostra pela minicoluna, para um volume fixo de 10,0 mL.

Vazão da amostra	Tempo
(mL min <sup>-1</sup> )	(minutos)
0,8	12,5
1,3	7,69
3,4	2,94
7,2	1,38
10,0	1,00
12,4	0,81
14,0	0,71
16,2	0,62

580 para observar o efeito da vazão da amostra.

582 De acordo com os resultados apresentados na Figura 11, a extração 583 máxima ocorre no intervalo entre 7,2 e 10,0 mL min<sup>-1</sup>.



584 585

586 **Figura 10.** Estudo da vazão da amostra para determinação de Cd (II) usando coluna com 587 sílica. 588 O sinal decresce para valores maiores do que 7,2 mL min<sup>-1</sup>, porque os 589 íons Cd<sup>2+</sup> passam pela minicoluna a uma alta velocidade, fazendo com que o 590 tempo de contato não seja suficiente para ocorrer uma retenção completa. 591 Além disso, altos valores de vazão provocaram excessiva pressão no sistema, 592 ocasionando vazamentos.

A menores valores de fluxo, também é possível observar um decréscimo no sinal analítico, pois as espécies podem passar por um processo de lixiviação, devido ao maior tempo de permanência do analito na minicoluna. Outrossim, longos períodos de passagem da amostra pela minicoluna prejudicariam a frequência analítica do método. A vazão de 7,2 mL min<sup>-1</sup> foi, portanto, escolhida para o sistema.

599

# 600 **3.1.10 Estudo das dimensões da minicoluna**

601 Neste estudo, foram empregadas diferentes minicolunas, cujas 602 dimensões estão apresentados na Tabela 4.

603

**Tabela 4.** Estudo da influência do diâmetro da minicoluna utilizada como fase sólida na préconcentração de Cd (II).

Comprimento (cm)	Diâmetro interno (cm)	Forma
0,50	0,50	Cilíndrica
1,00	0,50	Cilíndrica
3,20	0,50	Cilíndrica
2,00	0,30	Cilíndrica
2,00	0,20 e 0,50	Cônica

606

A Figura 12 demonstra que, considerando-se apenas as colunas 607 cilíndricas de mesmo diâmetro (0,50 cm), o maior sinal analítico foi obtido para 608 a minicoluna de comprimento intermediário (1,00 cm × 0,50 cm). A minicoluna 609 de menor comprimento (0,50 cm  $\times$  0,50 cm) originou baixos sinais analíticos, 610 pois o tempo de contato entre a solução e a fase sólida não foi suficiente para 611 extrair o analito. A utilização da minicoluna mais longa (3,20cm × 0,50 cm) 612 também resultou em sinal analítico baixo, pois a inevitável utilização de uma 613 grande quantidade do recheio provoca uma pressão adicional no sistema e, 614 615 conseguentemente, a ocorrência de vazamentos [11]. Ademais, a diminuição do diâmetro interno da minicoluna (2,00 cm × 0,30 cm) também provoca um
aumento de pressão no sistema. A pressão excessiva originada no sistema
acarreta um aumento no tempo de passagem da amostra pela minicoluna,
diminuindo o sinal analítico.

Também foi realizado um estudo com micolunas cônicas, verificando-se 620 a influência da posição da minicoluna em relação a fluxo da amostra. Estas 621 minicolunas não apresentaram entre si diferenças significativas no sinal 622 analítico. Ainda, as minicolunas cônicas apresentaram sinal 623 analítico equivalente àquele correspondente à minicoluna que viabilizou os melhores 624 resultados. Desta forma, minicolunas de dimensões 1,00 cm (comprimento) × 625 0,50 (diâmetro interno) foram utilizadas nos experimentos posteriores. É válido 626 ressaltar que as minicolunas cônicas também poderiam ser utilizadas, mas a 627 minicoluna cilíndrica foi escolhida, devido à facilidade de preparo. 628





629



632

#### 633 **3.2 Estudo da seletividade de alguns íons**

Diversas soluções de cádmio com concentração fixada em 10  $\mu$ g L<sup>-1</sup> foram preparada, variando-se a quantidade de outras espécies, com o objetivo de avaliar a seletividade do sistema. O efeito de cada espécie foi considerado como interferência quando o sinal em presença do íon correspondente resultou em uma variação significativa de ±10% no sinal analítico. . Observando a Tabela 5, as espécies Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> e Zn <sup>2+</sup> são aquelas que interferem em menores concentrações no sistema, provavelmente porque estes cátions formam hidróxidos que também são extraídos pelo solvente, reduzindo
a extração de cádmio. As outras espécies testadas não interferem em
quantidades apreciáveis. O método oferece uma elevada tolerância à presença
dos íons interferentes estudados.

645

646	<b>Tabela 5</b> . Estudo de alguns interferentes em USAEME por F AAS.
-----	---

Fonésia	Concentração		
Especie	máxima (µg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)	
Al <sup>3+</sup>	500	95	
Ba <sup>2+</sup>	3000	102	
Cl⁻	3000	105	
Co <sup>2+</sup>	100	99	
Cr <sup>2+</sup>	1000	97	
Cu <sup>2+</sup>	100	99	
Fe <sup>3+</sup>	1500	90	
K+	5000	93	
Mn <sup>2+</sup>	1500	91	
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1000	97	
Ni <sup>2+</sup>	500	90	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5000	95	
Pb <sup>2+</sup>	1000	92	
Zn <sup>2+</sup>	100	106	

647

# 648 **3.3 Características analíticas**

Após o processo de otimização das variáveis que afetam o sistema 649 proposto, as características analíticas do sistema foram calculadas. Uma curva 650 analítica foi construída através da submissão de soluções de quantidades 651 variadas de cádmio ao processo de pré-concentração. A equação da curva 652 analítica correspondente foi utilizada para o cálculo de alguns parâmetros 653 analíticos. Outra curva analítica foi construída através da medida direta de 654 cádmio no espectrômetro de absorção atômica com chama, sem a execução 655 do processo de pré-concentração. 656

Um dos parâmetros analíticos calculados foi o fator de enriquecimento (EF), que mede o aumento no sinal analítico promovido pelo processo de préconcentração. Uma das formas de calcular FE é comparando-se os sinais analíticos obtidos com a pré-concentração e a medida direta no equipamento de detecção [28]. Assim, FE foi calculado pelo quociente entre os coeficientes angulares das curvas analíticas obtidas pela pré-concentração e com a medida direta, respectivamente.

O índice de consumo (IC) representa a eficiência da utilização de amostra. O IC pode ser definido como o volume de amostra, em mililitros, consumido para conseguir-se uma unidade do fator de enriquecimento [28]. O IC foi calculado através da equação IC = V(mL)/FE, onde V é o volume da amostra, em mililitros.

O limite de detecção (LD) de um método é a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada [29]. O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração do analito que pode ser medida. Neste trabalho, o LD foi calculado através da equação LD = 3s/S, onde s é a estimativa do desvio-padrão das medidas do branco e S é o coeficiente angular da curva analítica. Analogamente, o LQ foi calculado por meio da equação LQ = = 10s/S.

- 676
- 677

A Tabela 6 apresenta as características analíticas do método.

678 **Tabela 6.** Estudo dos principais parâmetros analíticos do método proposto.

Parâmetro	Valor	
Linearidade (µg L <sup>-1</sup> )	0,57 a 10,0	
Fator de enriquecimento	56	
Limite de detecção (µg L <sup>-1</sup> )	0,17	
Limite de quantificação (µg L <sup>-1</sup> )	0,57	
Índice de consumo (mL)	0,17	

679

680 **3.4 Exatidão e aplicação do método** 

A exatidão do método representa o grau de concordância entre os resultados encontrados e um valor aceito como referência [29]. O teor de cádmio em um material de referência certificado (folhas de tomateiro NIST 1573a) foi analisado, com o objetivo de avaliar a exatidão do método proposto.

O resultado obtido na amostra de referência foi 1,39  $\pm$  0,17 µg g<sup>-1</sup> e está em 685 concordância com o valor certificado  $(1,52 \pm 0,04 \mu g q^{-1})$ . Após a validação do 686 método proposto, foi utilizado o método da adição padrão em amostras de 687 água e chás (cítrico, verde e ervas) para obtenção dos valores de recuperação. 688 O teste t de Student [30] foi aplicado para comparação dos resultados obtidos 689 com o valor considerado verdadeiro. Os valores das recuperações encontradas 690 confirmam a confiabilidade do método nas amostras analisadas. A Tabela 7 691 mostra os resultados obtidos para determinação de cádmio em amostras de 692 693 águas e chás após aplicação do sistema de USAEME com detecção por F AAS. É possível observar que os valores obtidos para analise de água mineral, 694 torneira, mar e rio e as amostras de chá, não apresentaram índice de 695 contaminação por cádmio. 696

697

**Tabela 7.** Resultados da determinação de cádmio em amostras de água e chá utilizando-se o
 método proposto

Amostra	Quantidade de cádmio (µg L⁻¹)		Recuperação (%)
	Adicionada	Encontrada	
Água mineral	0	<lq< td=""><td></td></lq<>	
	1,0	$1,0 \pm 0,1$	100
	2,5	$2,3 \pm 0,2$	92
Água torneira	0	<lq< td=""><td></td></lq<>	
	1,0	$1,0 \pm 0,2$	100
	2,5	$2,8 \pm 0,2$	112
Água do mar	0	<lq< td=""><td rowspan="2">100</td></lq<>	100
	1,0	$1,0 \pm 0,1$	
Áque de rie	0	<lq< td=""><td rowspan="2">96</td></lq<>	96
Agua de rio	2,5	$2,4 \pm 0,2$	
Chá verde (ervas)*	0	<lq< td=""><td rowspan="2">105</td></lq<>	105
	2,0	2,1 ± 0,2	
Chá cítrico*	0	<lq< td=""><td rowspan="2">95</td></lq<>	95
	2,0	1,9 ± 0,2	
Chá verde (abacaxi e hortelã)*	0	<lq< td=""><td rowspan="2">120</td></lq<>	120
	2,0	2,40 ± 0,25	

700

701

Através da comparação das características analíticas do presente método com os de algumas outras técnicas de pré-concentração (tabela 6) observa-se que o método proposto apresentou limite de detecção satisfatório, elevado fator de enriquecimento, baixo RSD, o que indica elevada precisão, e um baixo consumo de volume de amostra.

708

# 709 4. Conclusão

O método desenvolvido apresentou-se simples, eficiente e de fácil execução para a determinação de cádmio em amostras de água e chá. A fase sólida mostrou uma boa estabilidade e durabilidade, comprovado pelas diversas medidas realizadas com apenas uma coluna.

O procedimento proposto apresentou parâmetros analíticos (limites de detecção, quantificação, fator de enriquecimento e exatidão) adequados para aplicação do método na determinação de cádmio nas amostras de águas e chás.

718

# 5. Perspectivas

Automatização do sistema utilizando válvulas solenóides, com intuito de
diminuir a contaminação, além dos erros relacionados à manipulação da
amostra.

- 723
- 724 6 Referências
- 725

# [1] SAHIN, C. A.; DURUKAN, I. Ligandless-solidified floating organic drop microextraction method for the preconcentration of trace amount of cadmium in water samples. Talanta, v. 85, n. 1, p. 657-661, 2011, ISSN 0039-9140

[2] ANTHEMIDIS, A. N.; ZACHARIADIS, G. A.; FARASTELIS, C. G.; STRATIS,
 J. A. On-line liquid-liquid extraction system using a new phase separator

for flame atomic absorption spectrometric determination of ultra-trace

- cadmium in natural waters. **Talanta**, v. 62, n. 3, p. 437-443, 2004, ISSN
  0039-9140
- [3] LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa. São Paulo: Edgard Blücher,
  1999
- 737 [4] Cádmio e seus compostos. Ficha de Informações Toxicológicas FIT,
   738 Janeiro de 2012 CETESB
- [5] OLIVEIRA, H. R. Determinação de Cd(II) e Pb(II) em amostras de chá por
  EPN utilizando o reagente Br-TDB como agente complexante e
  investigação das espécies complexas envolvidas durante a préconcentração de Pb(II). Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual
  do Sudoeste da Bahia, 2011
- [6] Disponível em: <u>http://www.anvisa.gov.br</u>. (Acessado em 28/12/2015)
- [7] FERREIRA, S. L. C.; DE ANDRADE, J. B.; KORN, M. D. A.; PEREIRA, M.
  D.; LEMOS, V. A.; DOS SANTOS, W. N. L.; RODRIGUES, F. D.;
  SOUZA, A. S.; FERREIRA, H. S.; DA SILVA, E. G. P. Review of
  procedures involving separation and preconcentration for the
  determination of cadmium using spectrometric techniques. J Hazard
  Mater, v. 145, n. 3, p. 358-367, 2007, ISSN 0304-3894
- [8] SANTOS, D. C. M. B.; CARVALHO, L. S. B.; LIMA, D. C.; LEAO, D. J.;
  TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A. Determination of micronutrient
  minerals in coconut milk by ICP OES after ultrasound-assisted extraction
  procedure. J Food Compos Anal, v. 34, n. 1, p. 75-80, 2014, ISSN
  0889-1575
- [9] SILVA, E. D.; CORREIA, L. O.; DOS SANTOS, L. O.; VIEIRA, E. V. D.;
  LEMOS, V. A. Dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous determination of cadmium, cobalt, lead and nickel in water samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Microchim Acta, v. 178, n. 3-4, p. 269-275, 2012, ISSN 0026-3672

- [10] YIN, J.; JIANG, Z. C.; CHANG, G.; HU, B. Simultaneous on-line
  preconcentration and determination of trace metals in environmental
  samples by flow injection combined with inductively coupled plasma
  mass spectrometry using a manometer-sized alumina packed microcolumn. Anal Chim Acta, v. 540, n. 2, p. 333-339, 2005, ISSN 00032670
- [11] LEMOS, V. A. Sistema em linha para pré-concentração e determinação de
  cádmio e chumbo por espectrometria de absorção atômica com chama
  utilizando minicoluna de espuma de poliuretano impregnada com 2-(2'benzotiazolilazo)-p-cresol. Tese (Doutorado), Universidade Federal da
  Bahia, 2001
- [12] JAFARVAND, S.; SHEMIRANI, F. Supramolecular-based dispersive liquidliquid microextraction: A novel sample preparation technique for
  determination of inorganic species. Microchim Acta, v. 173, n. 3-4, p.
  353-359, 2011, ISSN 0026-3672
- [13] BALIZA, P. X.; TEIXEIRA, L. S. G.; LEMOS, V. A. A procedure for
  determination of cobalt in water samples after dispersive liquid-liquid
  microextraction. Microchem J, v. 93, n. 2, p. 220-224, 2009, ISSN 0026265X
- [14] CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements. Spectrochim Acta B,
   v. 58, n. 7, p. 1177-1233, 2003, ISSN 0584-8547
- [15] BEZERRA, M. D.; ARRUDA, M. A. Z.; FERREIRA, S. L. C. Cloud point
  extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal
  determination using spectroanalytical techniques: A review. Appl
  Spectrosc Rev, v. 40, n. 4, p. 269-299, 2005, ISSN 0570-4928
- [16] CABALEIRO, N.; DE LA CALLE, I.; BENDICHO, C.; LAVILLA, I. Current
  trends in liquid-liquid and solid-liquid extraction for cosmetic analysis: a
  review. Anal Methods-Uk, v. 5, n. 2, p. 323-340, 2013, ISSN 1759-9660

- [17] 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, n. 1, p. 1-15, 2009, ISSN 0584-8547
- [18] KOKOSA, J. M. Advances in solvent-microextraction techniques. Trac Trend Anal Chem, v. 43, n. p. 2-13, 2013, ISSN 0165-9936
- [19] REZAEE, M.; YAMINI, Y.; FARAJI, M. Evolution of dispersive liquid-liquid
   microextraction method. J Chromatogr A, v. 1217, n. 16, p. 2342-2357,
   2010, ISSN 0021-9673
- [20] REGUEIRO, J.; LLOMPART, M.; PSILLAKIS, E.; GARCIAMONTEAGUDO, J. C.; GARCIA-JARES, C. Ultrasound-assisted
  emulsification-microextraction of phenolic preservatives in water.
  Talanta, v. 79, n. 5, p. 1387-1397, 2009, ISSN 0039-9140
- [21] SILVA, E. L. Desenvolvimento de metodologias analíticas para
   determinação de metais traço em água e em álcool combustível por FI FAAS, com SPE usando sílica modificada com óxido de nióbio ou 3(1 imidazolil)propil. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa
   Catarina, 2004
- [22] LEMOS, V. A.; MACIEL, M. V. An on-line preconcentration system for the
  determination of selenium in seawater samples. Anal Methods-Uk, v. 5,
  n. 17, p. 4501-4505, 2013, ISSN 1759-9660
- [23] LEMOS, V. A.; SANTELLI, R. E.; DE CARVALHO, M. S.; FERREIRA, S. L.
  C. Application of polyurethane foam loaded with BTAC in an on-line
  preconcentration system: cadmium determination by FAAS.
  Spectrochim Acta B, v. 55, n. 9, p. 1497-1502, 2000, ISSN 0584-8547
- [24] MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI, M. The ultrasound
   effect on chemistry reactions. Quim Nova, v. 23, n. 2, p. 251-256, 2000,
   ISSN 0100-4042

- [25] RAI, D.; FELMY, A. R.; SZELMECZKA, R. W. Hydrolysis constants and
  ion-interaction parameters for Cd(II) in zero to high-concentrations of
  NaOH-KOH, and the solubility product of crystalline Cd(OH)2. Journal of
  Solution Chemistry, v. 20, n. 4, p. 375-390, 1991, ISSN 0095-9782
- [26] KHAN, S.; SOYLAK, M.; KAZI, T. G. Room Temperature Ionic Liquid-821 Based Dispersive Liquid Phase **Microextraction** for 822 the Separation/Preconcentration of Trace Cd2+ as 1-(2-pyridylazo)-2-823 naphthol (PAN) Complex from Environmental and Biological Samples 824 and Determined by FAAS. Biological Trace Element Research, v. 156, 825 n. 1-3, p. 49-55, 2013, ISSN 0163-4984 826
- 827 [27] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; STANLEY, R. C.
  828 Fundamentos de Química Analítica. São Paulo: Editora Thomson, 2007
- [28] FANG, Z. L.; DONG, L. P.; XU, S. K. Critical-Evaluation of the Efficiency
  and Synergistic Effects of Flow-Injection Techniques for Sensitivity
  Enhancement in Flame Atomic-Absorption Spectrometry. J Anal Atom
  Spectrom, v. 7, n. 2, p. 293-299, 1992, ISSN 0267-9477
- [29] RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.;
  MELO, L. F. C. Validation for chromatographic and electrophoretic
  methods. Quim Nova, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004, ISSN 0100-4042
- [30] BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S.
  Química Analítica Quantitativa Elementar. São Paulo: Editora Edgar
  Blucher, 1979
- 839