

Artigo

Aplicação da Extração em Ponto Nuvem para Determinação de Cádmio e Níquel em Água através de Complexos Ditiocarbamatos

Santiago, M. M.; Assunção, J. C. C.; Santos, E. M. A.; Aguiar, C. R.; Salgado, B. C. B.*

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (1), 73-85. Data de publicação na Web: 5 de março de 2018

<http://rvq.sbq.org.br>

Application of Cloud Point Extraction for Determination of Cadmium and Nickel in Water through Dithiocarbamate Complexes

Abstract: This paper reports an environmentally friendly analytical technique by extraction and pre-concentration of metal ions in cloud point for increased sensitivity and replacement of toxic solvents. The cloud point extraction (CPE) proved to be an easy, cheap, efficient and safe method for pre-concentrate trace metals. Cadmium and nickel were extracted simultaneously using complexes of dithiocarbamate in acidic medium, and quantitatively extracted with surfactant Triton X-114 and determined by atomic absorption spectrophotometry (AAS). Under optimal conditions, the limits of quantification (LQ) were $4,92 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd and $17,4 \mu\text{g L}^{-1}$ for Ni. The proposed method was applied to the quantification of cadmium and nickel in water sample, with satisfactory results.

Keywords: Cloud point extraction; Trace metals; Dithiocarbamate complexes.

Resumo

O presente artigo relata o desenvolvimento de um método analítico para quantificação dos íons metálicos Cd e Ni utilizando pré-concentração em ponto nuvem. A extração em ponto nuvem (EPN) provou ser um método eficiente, barato e seguro para pré-concentração de metais traço em matrizes aquosas. Cádmio e níquel foram extraídos simultaneamente usando complexos de ditiocarbamato, em meio ácido, e quantitativamente extraído com o auxílio do surfactante Triton X-114 e determinado por espectrofotometria de absorção atômica de chama (EAA). Em condições ideais, os limites de quantificação (LQ) foram $4,92 \mu\text{g L}^{-1}$ e $17,4 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e Ni, respectivamente. O método foi aplicado para a quantificação de cádmio e níquel na amostra de água, com resultados satisfatórios quanto aos níveis de recuperação.

Palavras-chave: Extração ponto nuvem; Metais Traços; Complexos de ditiocarbamato.

* Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Campus Maracanaú, CEP 61939-140, Maracanaú-CE, Brasil.

✉ brunocesar@ifce.edu.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20180008](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180008)

Aplicação da Extração em Ponto Nuvem para Determinação de Cádmi e Níquel em Água através de Complexos Ditiocarbamatos

Mayara M. Santiago, João Carlos C. Assunção, Emília Maria A. Santos, Cynara R. Aguiar, Bruno César B. Salgado*

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Campus Maracanaú, CEP 61939-140, Maracanaú-CE, Brasil.

* brunocesar@ifce.edu.br

Recebido em 5 de setembro de 2017. Aceito para publicação em 26 de fevereiro de 2018

1. Introdução

2. Metodologia

2.1. Reagentes

2.2. Instrumentação

2.3. Extração em Ponto Nuvem

2.4. Figuras Analíticas de mérito

3. Resultados e Discussão

3.1. Efeito do pH

3.2. Efeito da Concentração de PDCA

3.3. Efeito da Concentração do Triton X-114

3.4. Figuras Analíticas de Mérito

3.5. Avaliação de Desempenho do Método

4. Conclusões

1. Introdução

Os reservatórios naturais têm sido depositários de uma grande variedade de subprodutos, provenientes da atividade antrópica. A poluição das águas naturais por metais pesados é uma grande preocupação, devido aos seus efeitos potencialmente tóxicos sobre a vida dos seres vivos.¹ Segundo Venezuela,² os metais podem ser

classificados em três categorias de acordo com sua toxicidade: Al, Co, Cu, Mn, Mo, Se, V, Zn e Sn são micronutrientes de baixa toxicidade, porém quando elevadas suas concentrações passam a ser prejudiciais; As, Be, Cr e Ni são metais que representam certa probabilidade de risco ao câncer; Pb, Cd, Hg e Ta são metais que não se enquadram nos grupos anteriores, apresentando um caráter tóxico significativo. Devido à natureza complexa das matrizes ambientais e dos níveis de concentração geralmente

encontrados destes metais ($\mu\text{g L}^{-1}$), torna-se imprescindível o desenvolvimento de metodologias analíticas que possibilitem sua determinação, constituindo um dos maiores desafios para a química analítica.

O cádmium (Cd) é conhecido por causar sérios danos a diversos órgãos, como os rins, fígado e pulmões. O níquel (Ni) é um componente metálico presente na enzima urease e, como tal, é considerado essencial para as plantas e alguns animais domésticos. Uma maior atenção tem sido dada à toxicidade do Ni em baixas concentrações, devido ao fato de que ele pode causar algumas reações alérgicas e que alguns de seus compostos podem ser carcinogênicos.³

Considerando a necessidade da quantificação de metais em níveis de partes por milhão a partes por bilhão, e em alguns casos concentrações ainda menores, as técnicas analíticas mais indicadas são a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS),⁴ assim como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).⁵ Entretanto, ambas as metodologias apresentam elevado custo de instalação e manutenção, gerando certa limitação do ponto de vista prático.⁶ Contrariamente, a espectrometria de absorção atômica em chama (EAA) se mostra como um método bastante difundido, sendo de fácil operação e de elevada versatilidade,⁷ sendo aplicável em amostras previamente submetidas a processos de pré-concentração.

Diversas técnicas de pré-concentração têm sido desenvolvidas, tais como extração líquido-líquido,⁸ coprecipitação,⁹ microextração,¹⁰ extração em fase sólida¹¹ e extração em ponto nuvem.¹²

Dentre estas técnicas, a metodologia padrão estabelecida para determinação de metais-traço em água envolve extração líquido-líquido, sendo realizada através da complexação prévia do metal com o agente quelante pirrolidina-ditiocarbamato, o qual é posteriormente extraído com metil-isobutilcetona.¹³ Este método de extração e separação consome um longo tempo de

análise e demandam grandes volumes de solventes de alta pureza. Além disso, a disposição final do solvente utilizado implica em uma preocupação do ponto de vista ambiental.¹⁴

Nesse contexto, a extração em ponto nuvem (EPN) é uma opção mais interessante e eficiente do que a redução do uso e exposição de solventes, custos de disposição e tempo de extração.³ EPN é baseada no comportamento de fases de surfactantes zwitteriônicos em solução aquosa, os quais exibem separação de fase após aumento de temperatura ou adição de agente quelante.¹⁵

Os principais fatores que influenciam na execução da EPN incluem a concentração do surfactante, temperatura e pH, sendo este último um fator crítico para formação e estabilidade do complexo metálico. Uma vez que a concentração micelar crítica do surfactante seja alcançada em condição térmica adequada, a fase contendo o analito extraído, denominada fase rica, pode ser separada da fase aquosa, denominada fase pobre, sob centrifugação e resfriamento. Este processo de separação de fases é efetivo na extração de quelatos metálicos da fase aquosa. Técnicas de pré-concentração baseadas em EPN têm sido extensivamente aplicadas na extração de íons metálicos.¹⁶ O emprego da EPN apresenta diversas vantagens, como excelentes fatores de enriquecimento, baixo custo, alta segurança e simplicidade, além de não demandar grandes volumes de solventes orgânicos que são geralmente tóxicos.¹⁷

Tendo em conta estas vantagens, a combinação da extração em ponto de nuvem com a absorção atômica em chama tem sido aplicada para determinar vários íons metálicos em amostras ambientais.¹⁸ Portanto, o presente trabalho consistiu em introduzir uma nova metodologia analítica que reduz o consumo de solvente, tempo de análise, quantidade de reagentes e abre um novo horizonte para a determinação de metais a nível traço encontrados em amostras aquosas. A extração em ponto nuvem foi executada com o uso do surfactante Triton X-114 e do agente

quelante pirrolidina ditiocarbamato de amônio. Ni e Cd foram adotados como metais modelo para desenvolvimento do método, sendo a técnica posteriormente aplicada em uma amostra de água de uma lagoa localizada na cidade de Fortaleza, Ceará (Brasil).

Soluções do complexante pirrolidina ditiocarbamato de amônio (PDCA, Sigma-Aldrich) 4% m/v foram preparadas diariamente. A solução extratora foi preparada a partir do surfactante Triton X-114 (octilfenoxipoliétoxiol, Sigma-Aldrich) a uma concentração de 5% m/v.

2. Metodologia

2.1. Reagentes

Todas as soluções foram preparadas utilizando reagentes de elevado grau de pureza e água ultrapura ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), obtida a partir de um sistema Elga (Purelab Option Q). As vidrarias de laboratório foram embebidas em solução de ácido nítrico 10% (v/v) durante 24 h e lavadas com água de elevada pureza pelo menos três vezes antes de usadas. Soluções estoque comerciais 1000 mg L^{-1} de Cd e Ni (Qhemis) foram utilizadas para preparo das soluções analíticas.

2.2. Instrumentação

Um espectrômetro de absorção atômica Thermo (S Series) com compartimento para atomização por chama, equipado com lâmpada de deutério para correção de fundo, foi utilizado em todos os experimentos. A intensidade dos sinais de cada solução foi obtida através do modo área transiente, havendo a introdução de $100 \mu\text{L}$ da amostra por meio de uma ponteira de micropipeta conectada ao capilar do sistema de nebulização. As condições analíticas otimizadas para cada metal estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições analíticas do EAA para determinação de Cd e Ni

Operação de trabalho	Elemento	
	Cd	Ni
Fluxo do gás ($\text{ar/C}_2\text{H}_2$) (L min^{-1})	1,6	0,8
Altura do queimador (mm)	11,0	5,5
Corrente da Lâmpada (mA)	3,0	20,0
Comprimento de onda (nm)	288,8	232,0
Sinal	Área Transiente	
Volume injetado (μL)	100,0	

2.3. Extração em Ponto Nuvem

O desenvolvimento do método foi iniciado a partir do pré-tratamento da amostra envolvendo a secura em vapor d'água de água de 200 mL de amostra e soluções padrões de Cd e Ni. $1,0 \text{ mL}$ de HNO_3

concentrado foi adicionado ao resíduo, seguido da introdução de 30 mL de água ultrapura. Posteriormente, o pH foi ajustado com $\text{NaOH } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, variando-se de pH 1,0 a 7,0, e o volume final aferido para $50,0 \text{ mL}$.

A extração em ponto nuvem se deu a partir da formação dos complexos metálicos

pela adição de solução de pirrolidina ditiocarbamato de amônio, variando-se a concentração de $2,4 \times 10^{-3}$ a $1,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação constante por um minuto. A formação das micelas contendo o complexo metálico foi executada com a adição de solução do surfactante Triton X-114 em agitação por um minuto, variando-se a concentração de 0,05% a 0,35% (m/v). As amostras permaneceram em banho de água a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos, sendo observada turvação do meio (ponto nuvem).

A separação das fases aquosa e surfactante (rica) foi acelerada por centrifugação a 3.500 rpm por 10 minutos. As amostras foram submetidas a banho de gelo por 10 minutos para aumento da viscosidade da fase rica, facilitando o processo de separação. A fase aquosa sobrenadante foi removida com uso de pipeta e $200 \text{ } \mu\text{L}$ de solução metanólica $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 foi adicionada à fase rica para redução da

viscosidade. Finalmente, as concentrações de Cd e Ni foram mensuradas por espectrometria de absorção atômica de chama (EAA). Um esquema do procedimento de extração é apresentação na Figura 1. Experimentos de otimização do método foram executados variando-se o pH e as concentrações de complexante e surfactante, nesta ordem.

No teste de aplicação da metodologia otimizada, a amostra de água analisada foi coletada da lagoa da Parangaba, localizada na cidade de Fortaleza, Ceará, Brasil. Foram coletados 2,0 L de água, em garrafas de polipropileno, condicionadas em caixas térmicas a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ durante transporte ao laboratório. A amostra coletada foi filtrada em membrana acetato de celulose de $0,45 \text{ } \mu\text{m}$ de porosidade. Ao menos uma solução em branco foi analisada para cada amostra a fim de avaliar a contaminação de metal pelos reagentes empregados.

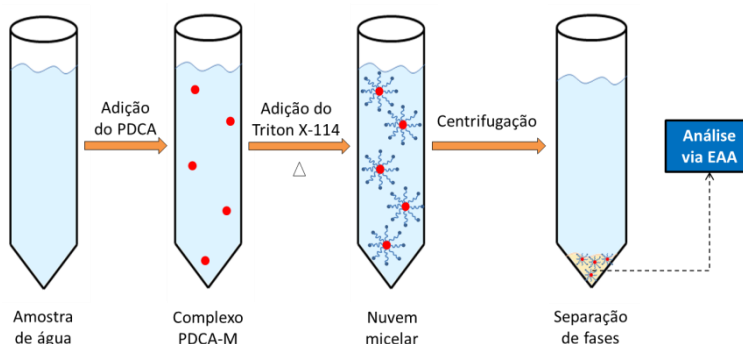


Figura 1. Esquema de EPN

2.4. Figuras analíticas de mérito

Para fins de caracterização do sistema de pré-concentração, alguns parâmetros são tipicamente avaliados, como o fator de enriquecimento (FE) e o índice de consumo (IC).¹⁹ O fator de enriquecimento foi calculado a partir da razão entre as inclinações das curvas de calibração com pré-concentração e aspiração direta. Já o índice de consumo é definido como o volume de amostra (mL) consumido para alcançar uma unidade do fator de enriquecimento,

conforme equação abaixo:

$$IC = \frac{V_A}{FE} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde V_A é o volume de amostra (mL).

A precisão do método foi avaliada em função do desvio padrão relativo (DPR) de sete determinações independentes, realizadas em soluções multicomponentes contendo Cd e Ni a uma concentração de $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram determinados através das equações abaixo:

$$LD = \frac{3s_d}{a} \quad \text{Eq. 2}$$

$$LQ = \frac{10s_d}{a} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde s_d é o desvio-padrão da amostra em branco ($n = 11$) e a é o coeficiente angular da curva de calibração.

Para avaliar o desempenho do método proposto, os ensaios de recuperação de Cd e Ni foram executados em três níveis de fortificação sobre soluções de ambos os metais em diferentes concentrações: 25, 50 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os ensaios foram reportados como uma média de três determinações. Para o cálculo da recuperação, utilizou-se a seguinte expressão:

$$R(\%) = \left[\frac{C_f}{(C_i+m)} \right] \times 100 \quad \text{Eq. 4}$$

Onde R é a recuperação (%), C_f e C_i são as concentrações fortificada e inicial, respectivamente, em $\mu\text{g L}^{-1}$, e m a quantidade

fortificada de metal em $\mu\text{g L}^{-1}$.

3. Resultados e Discussão

As variáveis operacionais do método proposto (pH, concentração de complexante e concentração de surfactante) foram otimizadas pela aplicação da extração em ponto nuvem em solução multicomponente de Cd e Ni a uma concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.1. Efeito do pH

Levando-se em consideração que o pH é um parâmetro que assume papel de elevada relevância nas reações de formação de complexos, ele foi a primeira variável otimizada no processo de extração. Para este propósito, o efeito do pH na EPN foi investigado na faixa de 1 a 7, mantendo-se constante a adição de 1,0 mL de solução de pirrolidina ditiocarbamato de amônio (PDCA) e 1,0 mL de solução de Triton X-114 5% m/v, correspondendo a concentrações $4,2 \times 10^{-3}$ mol/L e 0,10% (m/v). Como pode ser visto na Figura 2, o máximo de extração ocorreu em pH 4,0 para ambos os metais, sendo este o valor adotado para os testes subsequentes.

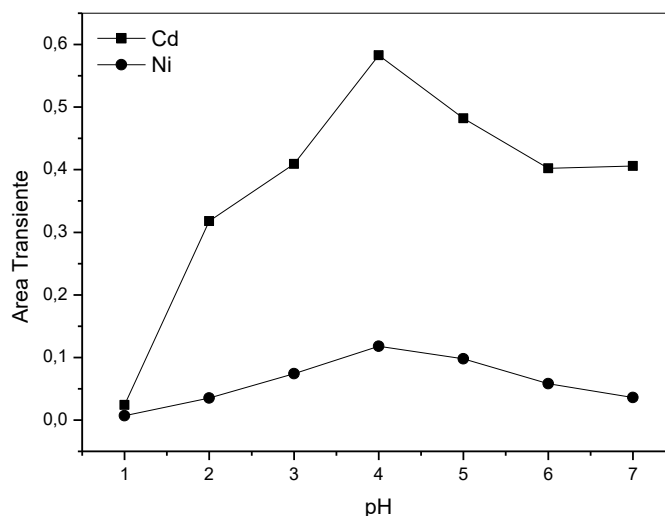


Figura 2. Efeito do pH na extração em ponto nuvem para Cd e Ni

3.2. Efeito da concentração de PDCA

A influência da concentração de agente complexante foi avaliada em função da variação da dosagem de PDCA de 0,5 a 3,5 mL, correspondendo a concentrações de $2,4 \times 10^{-3}$ a $1,7 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹, respectivamente. Para tanto, os ensaios foram realizados em pH 4,0 na presença de 1,0 mL de solução de Triton X-114 5% m/v. Os resultados são apresentados na Figura 3. No ponto zero de

concentração do ligante não foi observado sinal analítico passível de quantificação, indicando a necessidade da presença do PCDA para formação do complexo hidrofóbico a ser extraído pelo surfactante. Os resultados demonstraram que uma dosagem de 1,5 mL da solução complexante ($7,1 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) proporcionou o máximo de intensidade do sinal, tanto para o cádmio quanto para o níquel. Assim, a adição de 1,5 mL da solução de PDCA foi adotada nos ensaios posteriores.

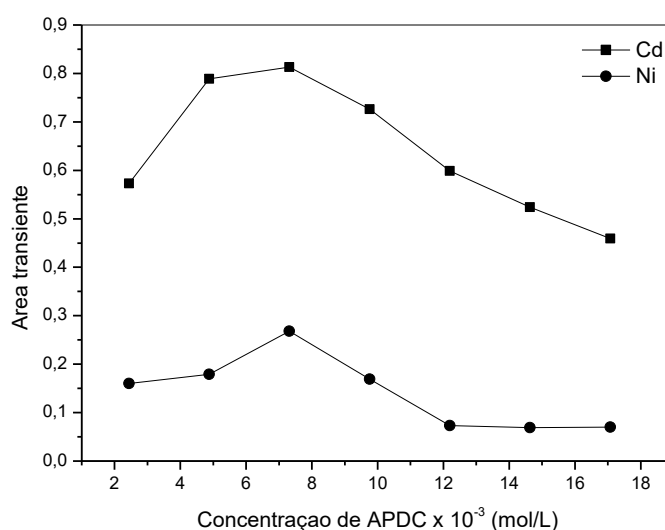


Figura 3. Efeito do agente complexante PDCA na extração em ponto nuvem para Cd e Ni

Agentes quelantes de ditiocarbamatos são altamente versáteis aos principais grupos metálicos estudados. Podem estabilizar íons metálicos com grande variedade de estados de oxidação e geometrias de coordenação,²⁰ complexando diversos metais di e tri-valentes, por exemplo: Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II, III) ou Cr(III). Estas características o tornam um agente quelante ideal para pré-concentração de metais pesados de amostras ambientais, incluindo

água do mar. Além disto, a reação de formação do complexo é suficientemente rápida, tornando o método de determinação viável.²¹

Em concordância com Yuanpei e colaboradores,²² PDCA atua como um ligante bidentado através do envolvimento dos pares de elétrons dos átomos de enxofre, que se coordenam ao mesmo metal. Um esquema ilustrativo da reação de formação do complexo é apresentado na Figura 4.

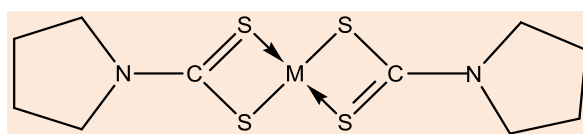


Figura 4. Estrutura do complexo entre PDCA e o metal (M = Cd ou Ni)

De acordo com Roshdi *et al.*,²³ o processo de extração em ponto nuvem deve ser hábil para maximizar a eficiência de extração através da redução da razão de volume de fases ($V_{\text{fase rica-surfactante}} / V_{\text{fase aquosa}}$), e então aumentar o fator de pré-concentração. Estudos efetuados por Sun e Wu²⁴ revelaram que o surfactante Triton X-114 apresenta baixa temperatura de ponto nuvem (22–25 °C), além da sua elevada densidade na fase rica que facilita a separação das fases por centrifugação.²⁵ Tais características corroboram para a escolha desse surfactante nos métodos de extração em ponto nuvem.

3.3. Efeito da concentração do Triton X-114

O efeito da concentração de surfactante na extração de Cd e Ni foi avaliado a partir de dosagens de solução de Triton X-114 5%

(m/v) variando de 0,5 a 3,5 mL, correspondendo a concentrações de 0,05% a 0,35% (m/v), respectivamente. Conforme observado na Figura 5, a adição de 1,5 mL da solução surfactante acarretou no máximo de intensidade de sinal para ambos os íons metálicos, sendo esta dosagem equivalente a uma concentração de 0,15% (m/v). Estudos realizados por Li *et al.*²⁶ utilizando o agente quelante dietilditiocarbamato (DDTC) e o surfactante Triton X-114 na extração de Se e Sb, demonstraram que uma maior concentração do surfactante proporcionou uma diminuição na intensidade do sinal para os mesmos metais. Este fato se deve, provavelmente, ao aumento da fase rica quando maiores concentrações de Triton X-114 são adotadas, resultando em uma diluição dos analitos extraídos. Desta forma, o volume de 1,5 mL da solução de Triton X-114 5% m/v foi adotado como ideal para desenvolvimento do método.

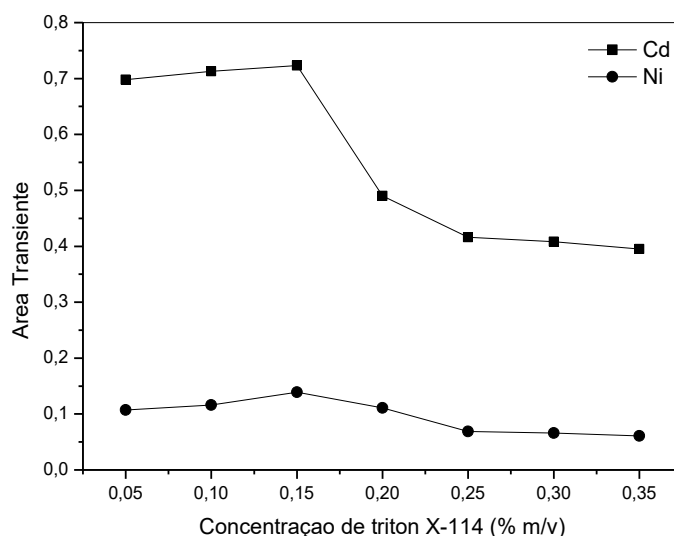


Figura 5. Efeito do surfactante Triton X-114 na extração em ponto nuvem para Cd e Ni

3.4. Figuras Analíticas de Mérito

A partir das condições otimizadas para o método proposto, foram confeccionadas curvas de calibração na faixa de concentração de 1,0 a 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo obtidas boas

linearidades com fatores de correlação (R^2) superiores a 0,99 para Cd e Ni.

Tendo em vista a considerável redução de volume proposta, fatores de enriquecimento da ordem de 72 e 63 foram obtidos para Cd e Ni, respectivamente. Estes valores se aproximaram do FE teórico, uma vez que a

razão entre os volumes de amostra e de fase rica-surfactante foi da ordem de 80 vezes (200 para 2,5 mL). Tais resultados indicam uma eficiente migração dos analitos metálicos da fase aquosa para a fase orgânica contendo o agente complexante.

Os valores do DPR obtidos foram 0,94% e 1,90% para Cd e Ni, respectivamente, o que indica uma elevada precisão do método proposto.

Os limites de detecção obtidos foram 1,47 e 5,21 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e Ni, respectivamente, enquanto que os valores de LQ foram 4,92 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Cd e 17,38 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Ni. Particularmente ao LQ, os valores obtidos no presente trabalho se mostram abaixo das concentrações máximas permitidas pela legislação ambiental,²⁷ as quais correspondem a 10,0 e 25,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e Ni, respectivamente, indicando que o método proposto atende às necessidades de monitoramento ambiental dos metais em estudo. As características analíticas do método proposto sobre condições otimizadas estão resumidas na Tabela 2.

3.5. Avaliação de Desempenho do Método

As recuperações obtidas são apresentadas na Tabela 3. Os dados mostram recuperações entre 91,6% e 112,3% para o Cd, enquanto que para o Ni foram de 102,5% a 108,5%. Os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos geralmente estão entre 70 e 120%.²⁸ Os elevados valores de recuperação obtidos para ambos os metais estudados demonstram a eficiência do método proposto. Finalmente, uma comparação do método proposto com outros estudos reportados na literatura para determinação de Cd e Ni, além de outros metais, após extração em ponto nuvem é apresentada na Tabela 4.

O método proposto neste trabalho foi aplicado na determinação de Cd e Ni em uma amostra coletada na lagoa de Parangaba, localizada na zona oeste da cidade de Fortaleza (Ceará, Brasil). Esta lagoa faz parte da bacia do rio Maranguapinho, que de acordo com o levantamento batimétrico realizado pela prefeitura municipal é a maior lagoa da cidade, tanto em profundidade quanto em volume de água.²⁹ As concentrações encontradas para os metais na amostra em estudo foram de 7,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Cd e inferior ao limite de detecção para o Ni, inferindo-se que a amostra atende às especificações da legislação ambiental vigente.

Tabela 2. Performance analítica da extração em ponto nuvem utilizando o ligante PDCA e o surfactante Triton X-114 para determinação de cádmio e níquel.*

Figura de mérito	Cd	Ni
Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1–100	1–100
Equação de regressão ^a	$At = 12,666 \cdot C + 0,0033$	$At = 0,20577 \cdot C - 0,002$
Coeficiente de correlação (R^2)	0,999	0,998
Volume de amostra (mL)	200	200
Fator de Enriquecimento	72	63
Índice de Consumo (mL)	2,78	3,17
Precisão (DPR, %) ^b	0,94	1,90
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^c	1,47	5,21
Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^c	4,92	17,38

*condições otimizadas: pH 4,0; [PDCA] = $7,1 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹; [Triton X-114] = 0,15% (m/v).

^a At – área transiente; C – concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)

^b análise de 7 amostras em replicata de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito.

^c análise de 11 amostras em replicata do branco.

Tabela 3. Recuperações de Cd e Ni em soluções aquosas dopadas em diferentes níveis de fortificação

Cd				Ni			
C_i ($\mu\text{g L}^{-1}$)	m ($\mu\text{g L}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R (%)	C_i ($\mu\text{g L}^{-1}$)	m ($\mu\text{g L}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R (%)
25,3	25,0	56,5	112,3	27,0	25,0	56,5	108,7
50,1	50,0	100,7	100,6	52,1	50,0	104,6	102,4
88,0	100,0	172,3	91,6	102,1	100,0	208,7	103,3

Tabela 4. Comparação com outros trabalhos previamente reportados

Ligante	Surfactante	M^{2+}	FE	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DPR (%)	Referência
Ditizona	Triton X-114	Cd	52	0,31	2,40	3
		Ni	39	1,2	2,30	
Ditizona	Triton X-114	Cd	58	0,27	2,12	30
		Ni	43	1,02	2,24	
PDCA	Triton X-114	Cd	39	0,48	2,22	31
		Ni	34	0,92	2,18	
DDTC ^a	Triton X-114	Cu	17	0,70	2,90	32
Ditizona	Triton X-114	Cd	49	0,08	4,96	33
		Pb	52	0,82	5,21	
		Cu	49	0,21	4,71	
PAN ^b	Triton X-114	Cd	42	0,37	2,00	34
		Ni	40	2,6	2,50	
		Zn	43	2,3	2,50	
PDCA	Triton X-114	Fe	20	19	2,41	35
		Co	20	5,0	1,71	
		Ni	20	11	4,76	
PDCA	Triton X-114	Cd	72	1,47	0,94	Este estudo
		Ni	63	5,21	1,90	

^a DDTC: diethylammonium-N,N'-diethyldithiocarbamate

^b PAN: 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol

4. Conclusões

As determinações de cádmio e níquel foram satisfatoriamente realizadas através da técnica de extração em ponto nuvem

combinada com espectrometria de absorção atômica em chama utilizando o agente complexante PDCA juntamente com o surfactante não-iônico Triton X-114. O método proposto se mostrou atraente do ponto de vista de sua simplicidade e

sensibilidade, além do fato do uso de reagentes ambientalmente menos agressivos que os solventes tipicamente empregados nos métodos de extração convencionais. A técnica ainda desperta o interesse devido aos baixos custos inerentes aos reagentes e ao instrumento (EAA), o qual está disponível em diversos laboratórios. Os resultados obtidos na validação do método permitem a sua aplicação na rotina laboratorial.

Referências Bibliográficas

- ¹ Shoaee, H.; Roshdi, M.; Khanlarzadeh, N.; Beiraghi, A. Simultaneous preconcentration of copper and mercury in water samples by cloud point extraction and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2012**, *98*, 70. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ² Venezuela, C. T.; *Dissertação de Mestrado*, Escola de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, 2001. [[Link](#)]
- ³ Manzoori, J. L.; Karim-Nezhad, G. Development of a cloud point extraction and preconcentration method for Cd and Ni prior to flame atomic absorption spectrometric determination. *Analytica Chimica Acta* **2004**, *521*, 173. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Trujillo, I. S.; Alonso, E. V.; Torres, A. G.; Pavón, J. M. C. Development of a Solid Phase Extraction Method for the Multielement Determination of Trace Metals in Natural Waters Including Sea-Water by FI-ICP-MS. *Microchemical Journal* **2012**, *101*, 87. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Cheng, G.; He, M.; Peng, H.; Hu, B. Dithizone Modified Magnetic Nanoparticles for Fast and Selective Solid Phase Extraction of Trace Elements in Environmental and Biological Samples Prior to Their Determination by ICPOES. *Talanta* **2012**, *88*, 507. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁶ Jamshidi, M.; Ghaedi, M.; Mortazavi, K.; Biareh, M, N.; Soylak, M. Determination of Some Metal Ions by Flame- AAS after Their Preconcentration Using Sodium Dodecyl Sulfate Coated Alumina Modified with 2-hydroxy-(3-((1-H-indol 3-yle)phenyl) methyl) 1-H-indol (2-HIYPMI). *Food and Chemical Toxicology* **2011**, *49*, 1229. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁷ Gonzales, A. P. S, Firmino, M. A, Nomura, C.S, Rocha, F. R. P.; Oliveira, P. V.; Gaubeur, I. Peat as a natural solid-phase for copper preconcentration and determination in a multicommuted flow system coupled to flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **2009**, *636*, 198. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁸ Samadi, S.; Sereshti, H.; Assadi, Y. Ultra-preconcentration and determination of thirteen organophosphorus pesticides in water samples using solid-phase extraction followed by dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography with flame photometric detection. *Journal of Chromatography A* **2012**, *1219*, 61. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁹ Duran, C.; Ozdes, D.; Sahin, D.; Bulut, V. N. Gundogdu, A.; Soylak, M. Preconcentration of Cd(II) and Cu(II) Ions by Coprecipitation without Any Carrier Element in Some Food and Water Samples. *Microchemical Journal* **2011**, *98*, 317. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Chamsaz, M.; Atarodi, A.; Eftekhari, M.; Asadpour, S.; Adibi, M. Vortex-Assisted Ionic Liquid Microextraction Coupled to Flame Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Trace Levels of Cadmium in Real Samples. *Journal of Advanced Research* **2013**, *4*, 35. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹¹ Mohammadi, S. Z.; Hamidian, H.; Karimzadeh, L.; Moeinadini, Z. Tween 80 Coated Alumina: An Alternative Support for Solid Phase Extraction of Copper, Nickel, Cobalt and Cadmium Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination. *Arabian Journal of Chemistry* **2012**, *9*, S1290. [[CrossRef](#)]
- ¹² López-García, I.; Muñoz-Sandoval, M.J.; Harnández-Córdoba, M. Cloud point microextraction involving graphene oxide for

- the speciation of very low amounts of chromium in waters. *Talanta*, **2017**, *172*, 8. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹³ Rice, Eugene W. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd ed., APHA (American Public Health Association): Washington, DC, 2012.
- ¹⁴ Shah, F.; Kazi, T. G.; Afridi, H. I.; Naeemullah; Arain, M. B.; Baig, J. A. Cloud point extraction for determination of lead in blood samples of children, using different ligands prior to analysis by flame atomic absorption spectrometry: A multivariate study. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *192*, 1132. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁵ Mohammad, B.; Ure, A. M.; Littlejohn, D. On-line preconcentration of aluminium with immobilized 8-hydroxyquinoline for determination by atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1992**, *7*, 695. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Bezerra, M. A.; 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. *Applied Spectroscopy Reviews* **2005**, *40*, 269. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Hinze, W. L.; Pramauro, E. A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud-point extractions): theory and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **1993**, *24*, 133. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Shokrollahi, A.; Ghaedi, M.; Hossaini, O.; Khanjari, N.; Soylak, M. Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry combination for copper(II) ion in environmental and biological samples. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *160*, 435. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁹ Lemos, V. A., França, R. S.; Moreira, B. O. Cloud point extraction for Co and Ni determination in water sample by flame atomic absorption spectrometry. *Separation and Purification Technology* **2007**, *54*, 349. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Baig, J. A.; Kazi, T. G.; Shah, A. Q.; Arain, M. B.; Afridi, H. I.; Kandhro, G. A.; Khan, S.; Kolachi, N. F. Optimization of cloud point extraction and solid phase extraction methods for speciation of arsenic in natural water using multivariate technique. *Analytica Chimica Acta* **2009**, *651*, 57. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²¹ Pytlakowska, K.; Kozik, V.; Dabioch, M. Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: a review. *Talanta* **2013**, *110*, 202. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²² Yuanpei, L.; Wei, Z.; Zhigang, T.; Yaling, Y.; Jun, S.; Zonghao, L.; Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry analysis of palladium, platinum, and gold ions from industrial polluted soil. *Rare Metals* **2012**, *31*, 2012, 512. [[CrossRef](#)]
- ²³ Roshdi, M.; Shoaee, H.; Khanlarzadeh, N.; Beiraghi, A. Simultaneous preconcentration of copper and mercury in water samples by cloud point extraction and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2012**, *98*, 70. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁴ Sun, M.; Wu, Q. Determination of ultra-trace aluminum in human Albumin by cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *176*, 901. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁵ Citak, D., Tuzen, M. A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry. *Food and Chemical Toxicology* **2010**, *48*, 1399. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁶ Li, Y.; HU, B.; HE, M.; Xiang, G. Simultaneous speciation of inorganic selenium and antimony in water sample by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry following selective cloud point extraction. *Water Research* **2008**, *42*, 1195. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Sítio do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 357, de

17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 29 abril 2015.

²⁸ Sítio da Association Of Official Analytical Chemists – AOAC. Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals, 2002. Disponível em: <http://www.aoac.org/imis15_prod/AOAC_Docs/StandardsDevelopment/SLV_Guidelines_Dietary_Supplements.pdf>. Acesso em: 29 abril 2015.

²⁹ Garcia, F., Lagoa da Parangaba. 2008. Disponível em: <<http://www.fortalezaemfotos.com.br/search?q=lagoa+da+parangaba>>. Acesso em: 29 abril 2015.

³⁰ Naeemullah; Kazi, T. G.; Tuzen, M. Development of novel simultaneous single step and multistep cloud point extraction method for silver, cadmium and nickel in water samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, *35*, 93. [CrossRef]

³¹ Naeemullah, Kazi, T.G.; Afridi, H.I.; Shah, F.; Arain, S.S.; Brahman, K.D.; Ali, J.; Arain, M.S. Simultaneous determination of silver and other heavy metals in aquatic environment receiving wastewater from industrial area, applying an enrichment method. *Arabian Journal of Chemistry* **2016**, *9*, 105. [CrossRef]

³² Yang, S.; Fang, X.; Duan, L.; Yang, S.; Lei, Z.; Wen, X. Comparison of ultrasound-assisted cloud point extraction and ultrasound-assisted dispersive liquid liquid microextraction for copper. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2015**, *148*, 72. [CrossRef] [PubMed]

³³ Bilal, M.; Kazi, T.; Afridi, H.; Arain, M. B.; Baig, J. A.; Khan, M.; Khan, N. Application of conventional and modified cloud point extraction for simultaneous enrichment of cadmium, lead and copper in lake water and fish muscles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, *40*, 137. [CrossRef]

³⁴ Galbeiro, R.; Garcia, S.; Gaubeur, I. A green and efficient procedure for the preconcentration and determination of cadmium, nickel and zinc from freshwater, hemodialysis solutions and tuna fish samples by cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* **2014**, *28*, 160. [CrossRef] [PubMed]

³⁵ Giokas, D. L.; Paleologos, E. K.; Tzouwara-Karayanni, S. M.; Karayannis, M. I. Single-sample cloud point determination of iron, cobalt and nickel by flow injection analysis flame atomic absorption spectrometry - application to real samples and certified reference materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2001**, *16*, 521. [CrossRef]