

## **Funcionalização da resina Amberlite XAD-4 com 2-(2'-benzotiazolilazo)-2-p-cresol na pré-concentração de cádmio e cobalto em águas do mar<sup>1</sup>**

Ana Luiza Santos Fonseca<sup>2</sup>, Jeferson Alves Barreto<sup>3</sup>, Luana Bastos Santos<sup>4</sup>, Valfredo Azevedo Lemos<sup>5</sup>, Marcos de Almeida Bezerra<sup>6</sup>

Resumo - Neste estudo, é apresentado um método de pré-concentração linha para determinar cádmio e cobalto em amostras de água do mar usando espectrometria de absorção atômica com chama. O polímero poliestireno divinilbenzeno, comercialmente conhecido como resina Amberlite XAD-4 e funcionalizado com o reagente quelante 2-(2'-benzotiazolilazo)p-cresol (BTAC), foi empregado como sorvente. O procedimento consiste na retenção dos íons Cd(II) e Co(II) em uma minicoluna preenchida com o sorvente funcionalizado, seguida de dessorção com solução ácida e transporte até o nebulizador de um espectrômetro de absorção atômica com chama. As variáveis que afetam esse sistema, como pH, vazão da amostra, tipo e concentração do eluente, foram estudadas. Com condições otimizadas e um período de pré-concentração de 60s, o método alcançou limites de detecção de 0,06  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cd(II) e 5,59  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Co(II), além de fatores de enriquecimento de 11 e 8, respectivamente. A aplicação do método incluiu amostras de água do mar de Salvador-BA.

**Palavras- chave:** cádmio, cobalto, pré-concentração em linha, água do mar.

---

1. Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia

2. Bolsista de Iniciação Científica, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Laboratório de Química Analítica, Campus de Jequié, 45206-190, Jequié Bahia.

3. Coorientador, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Laboratório de Química Analítica, Campus de Jequié, 45206-190, Jequié Bahia.

4. Coorientadora, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Laboratório de Química Analítica, Campus de Jequié, 45206-190, Jequié Bahia.

5. Coorientador, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Laboratório de Química Analítica, Campus de Jequié, 45206-190, Jequié Bahia. E-mail: [vlemos@uesb.edu.br](mailto:vlemos@uesb.edu.br)

6. Orientador, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Laboratório de Química Analítica, Campus de Jequié, 45206-190, Jequié Bahia. E-mail: [mbezerra47@yahoo.com.br](mailto:mbezerra47@yahoo.com.br)

## **Functionalization of Amberlite XAD-4 resin with 2-(2'-benzothiazolylazo)-2-p-cresol in the pre-concentration of cadmium and cobalt in seawater**

**Abstract** – In this study, an online pre-concentration method is presented for determining cadmium and cobalt in seawater samples using flame atomic absorption spectrometry. The polystyrene divinylbenzene polymer, commercially known as Amberlite XAD-4 resin and functionalized with the chelating reagent 2-(2'-benzothiazolylazo)-p-cresol (BTAC), was used as the sorbent. The procedure involves retaining the Cd(II) and Co(II) ions on a mini-column filled with the functionalized sorbent, followed by elution with an acid solution and transport to the nebulizer of a flame atomic absorption spectrometer. Variables affecting this system, such as pH, sample flow rate, type and concentration of the eluent, were studied. With optimized conditions and a pre-concentration period of 60 seconds, the method achieved detection limits of  $0.06 \mu\text{g L}^{-1}$  for Cd(II) and  $5.59 \mu\text{g L}^{-1}$  for Co(II), as well as enrichment factors of 11 and 8, respectively. The method was applied to seawater samples from Salvador, Bahia.

**Keywords:** cadmium, cobalt, on-line preconcentration, seawater.

**Introdução** - A determinação de cádmio e cobalto em diversas matrizes mesmo a quantidades traços é de fundamental importância, devido aos seus aspectos toxicológicos. O cobalto é um elemento considerado micronutriente presente na vitamina B12 e tem a sua principal utilização na produção de aços na indústria metalúrgica. (ALVES; ROSA, 2003). O cádmio é um dos metais mais tóxicos, apesar de apresentar alguma essencialidade a quantidades ínfimas, pois quase não apresenta função biológica (LEE, 1999). Ambos os metais têm o alimento como principal via de exposição ao homem e quando acima dos níveis permitidos podem provocar doença como hemorragias dos pulmões, edemas, problemas respiratórios, etc. para o cobalto (CETESB, 2012) e efisema, tranqueobronquite, pneumonite química, etc. para o cádmio (TERÇARIOL, 2008). Geralmente, os teores de cádmio e cobalto em diversas matrizes encontram-se a baixos níveis, o que impossibilita a quantificação direta destes elementos. Além disso, matrizes complexas e a presença de outros componentes a concentrações elevadas afetam o desempenho da instrumentação analítica como espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Então, surge a necessidade de uma etapa prévia com a finalidade de concentrar o analito para aumentar o limite de detecção e reduzir o efeito de matriz (SANTANA, 2010). As resinas da série Amberlite

XAD têm sido bastante empregadas como sorventes em procedimentos de separação e pré-concentração de espécies químicas. A funcionalização destas resinas com reagentes orgânicos adequados pode viabilizar um aumento na sua capacidade sorvente. Uma seletividade adicional em relação a determinados íons metálicos também pode ser adquirida (SANTOS, 2013). No presente trabalho, é proposto um sistema de pré-concentração em linha utilizando extração em fase sólida com a resina Amberlite XAD-4 funcionalizada com BTAC para a determinação de cádmio e cobalto em águas do mar da cidade de Salvador-Ba com detecção por FAAS.

**Material e Métodos** - Para o procedimento proposto utilizou-se vários balões volumétricos, micropipetas, provetas, béqueres, tubos de silicones, tubos capilares de teflon, medido de pH, balança analítica, água deionizada, bomba peristáltica multicanais, Amberlite XAD-4 funcionalizada com BTAC, soluções tampões de acetato, borato e amoniacal e seus respectivos sais para o preparo, soluções-padrão de cádmio e cobalto, ácido clorídrico, hidróxido de sódio, ponteiras, um espectrofotômetro de absorção atômica com chama (FAAS) ar/acetileno Perkin Elmer, (Norwalk, CT, EUA), modelo AAnalyst 200 equipado com lâmpada de deutério como corretor de fundo e lâmpadas de cátodo oco de cádmio e cobalto foram utilizadas para as medidas de absorvância. O método utilizado foi aplicado na pré-concentração em linha de cádmio e cobalto utilizando bomba peristáltica para propulsionar as soluções pelas minicolunas e posteriormente quantificar no FAAS.

**Resultados e Discussão** – O sistema em linha foi otimizado estudando fatores como pH e vazão da amostra que influenciam bruscamente na extração de Cd(II) e Co(II) pela Amberlite XAD-4 funcionalizada com BTAC, os resultados estão descritos na Tabela 1. Após a otimização das variáveis que influenciam o comportamento do sistema de pré-concentração, promoveu-se a obtenção das características analíticas do método, e em seguida o método foi aplicado. Os resultados em termos de adição e recuperação do analito nas amostras de água do mar estão descritos na Tabela 2.

**Tabela 1:** Condições otimizadas do sistema em linha para a extração de cádmio e cobalto pela resina Amberlite XAD-4 funcionalizada com BTAC.

Elemento	Cd	Co
pH	7,5	8,0
Vazão da amostra (mL min <sup>-1</sup> )	5,08	6,25
Concentração do eluente (mol L <sup>-1</sup> )	0,1	1,0
Tempo de pré-concentração (s)	60	
Eluente	HCl	

Amostra	Quantidade de Cd(II) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Rec. (%)	Quantidade de Co(II) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Rec. (%)
	Adicionada	Encontrada		Adicionada	Encontrada	
Rio Vermelho	0,0	$3,0 \pm 0,8$	94	0,0	$55,1 \pm 16,9$	102
	10,0	$12,4 \pm 1,8$		100,0	$157,2 \pm 50,0$	
Porto da Barra	0,0	$2,3 \pm 0,9$	96	0,0	$48,0 \pm 19,8$	102
	10,0	$11,9 \pm 2,6$		100,0	$150,0 \pm 36,0$	
Pituaçu	0,0	$2,3 \pm 0,9$	110	0,0	$48,8 \pm 29,4$	101
	10,0	$13,3 \pm 3,0$		100,0	$150,1 \pm 38,2$	
Ondina	0,0	<LQ	95	0,0	$39,7 \pm 16,9$	103
	10,0	$11,4 \pm 4,4$		100,0	$142,9 \pm 17,6$	
Pituba	0,0	<LQ	98	0,0	$36,6 \pm 19,8$	100
	10,0	$11,6 \pm 5,1$		100	$136,8 \pm 68,3$	

**Tabela 1:** Resultados obtidos na aplicação do método proposto em amostras de água do mar.

**Conclusão** - O sistema proposto apresentou resultados satisfatórios. Sistemas em linha quando comparados com sistemas em bateladas oferece vantagens no tempo de análise, baixo consumo de amostras e fatores de enriquecimento desejáveis. A resina Amberlite XAD-4 funcionalizada com 2-(2'-benzotiazolilazo)-p-cresol apresentou elevada sensibilidade na extração de cádmio e cobalto. O método apresentou excelente exatidão na aplicação da amostra através do teste de adição e recuperação.

### Referências Bibliográficas

- ALVES, A. N. L.; ROSA, H. V. D. **Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos.** Revista brasileira de ciências farmacêuticas. Vol. 39, n. 2, abr./jun., 2003.
- CETESB. **cobalto e seus compostos.** Ficha de informações toxicológicas – fit, janeiro de 2012.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa** – tradução da 5ª edição inglesa. São Paulo, Edgard Bluncher, 1999.

SANTANA, D. de A. **Aplicação de espumas de poliuretano graftizadas e funcionalizadas com ácido cromotrópico na pré concentração de cádmio, cobalto, chumbo e níquel.** Dissertação (Mestrado), 2010.

SANTOS, L. O. dos. **Um novo método para pré-concentração e determinação de mercúrio em amostras de saliva humana, peixes e mariscos por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor.** Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, (2013).

TERÇARIOL, S. G. **Avaliação do comportamento de agressividade em ratos expostos ao cádmio e submetidos ao estresse por imobilização.** Dissertação (Mestrado). UNESP, 2008.

**Agradecimentos** - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB).

