



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

SÉRGIO ANUNCIÇÃO ROCHA

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS DE SEPARAÇÃO
E PRÉ-CONCENTRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE
METAIS EM ÁGUAS NATURAIS**

Salvador
2005

SÉRGIO ANUNCIÇÃO ROCHA

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS DE SEPARAÇÃO
E PRÉ-CONCENTRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE
METAIS EM ÁGUAS NATURAIS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira

Salvador
2005

Dedico este trabalho à minha família
e a todos aqueles que contribuíram
para a minha formação.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, por ter me dado a oportunidade de atingir mais um objetivo.

Ao Prof. Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira pela compreensão, confiança, incentivo e orientações na elaboração deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Química Analítica que tanto contribuíram para a minha formação.

Aos amigos do Grupo de Pesquisa em Química Analítica, em especial a Marcus Bezerra e Adriana Ferreira.

Ao Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos que participou ativamente deste trabalho.

Aos colegas e amigos da Faculdade de Tecnologia e Ciências, em especial aos Professores Clarivaldo Sousa, Marcus Luciano e Ihanmarck Damasceno.

Aos funcionários do Instituto de Química Da UFBA, principalmente a Cristóvão, Paulo, Alice e Ana Hilda por terem facilitado a minha vida.

À minha família, pela compreensão e apoio em todos os momentos.

Aos amigos, especialmente à família “Rabelo Cunha”.

Aos companheiros estudantes do Instituto de Química, pela convivência “sadia”.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
ABREVIATURAS E SIGLAS	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
I Objetivo.....	1
II Justificativa.....	1
CAPÍTULO 01 – GENERALIDADES	2
1.1 Reagentes Azo.....	2
1.2 O reagente 4-(2-tiazolilazo)-orcinol (TAO).....	4
1.3 Análise de traços.....	4
1.3.1. A importância da análise de traços nos dias atuais.....	7
1.3.2. Principais dificuldades encontradas nas análises de traços.....	8
1.3.3. Recursos empregados para análises de traços.....	10
1.4. Técnicas de pré-concentração para análises de traços.....	11
1.4.1. Evaporação e destilação.....	11
1.4.2. Volatilização / geração de hidretos.....	12
1.4.3. Extração por solvente.....	14
1.4.4. Precipitação.....	16
1.4.5. Eletrodeposição.....	19
1.4.6. Extração em fase sólida.	21
1.4.6.1 Troca iônica.....	23
1.4.6.2. Adsorção.....	24
1.5 Importância da determinação de espécies metálicas em águas.....	28
1.5.1 Procedimentos para determinação de titânio em água de mar.....	28
1.5.2 Procedimentos para determinação de cádmio em água de consumo humano.....	31

1.6 Otimização de métodos analíticos usando estratégia multivariada.....	33
1.7 Planejamentos fatoriais de dois níveis.....	33
1.8 Metodologia de superfícies de respostas.....	35
1.9 Planejamento Doehlert na otimização de variáveis experimentais.....	37
1.10.1 Desenho Doehlert para três variáveis.....	38
1.11 Critério de Lagrange.....	39
1.12 Parâmetros de eficiência do sistema de pré-concentração de cádmio em linha.....	40
EXPERIMENTAL	44
CAPÍTULO 02 - DETERMINAÇÃO DE TITÂNIO EM ÁGUA DE MAR	45
2.1 Introdução.....	45
2.2 Reagentes.....	45
2.3 Instrumentação.....	46
2.4 Procedimento experimental.....	47
2.5 Estudo do efeito do pH na complexação e sorção do complexo em carvão ativado.....	48
2.5.1 Procedimento.....	48
2.5.2 Resultados e discussão.....	49
2.6 Recuperação do titânio em presença de espécies estabilizadoras.....	50
2.6.1 Procedimento.....	50
2.6.2 Resultados e discussão.....	50
2.7 Estudo da dessorção usando solução de HNO_3 3 mol L^{-1}	51
2.7.1 Procedimento.....	51
2.7.2 Resultados e discussão.....	52
2.8 Estudo da dessorção usando soluções de HNO_3 e HCl	52
2.8.1 Procedimento.....	52
2.8.2 Resultados e discussão.....	52
2.9 Estudo do efeito do tempo na sorção do complexo Ti-TAO no carvão ativado.....	54
2.9.1 Procedimento.....	54

2.9.2 Resultados e discussão.....	54
2.10 Estudo da quantidade de cloridrato de hidroxilamina	55
2.10.1 Procedimento.....	55
2.10.2 Resultados e discussão.....	56
2.11 Estudo da quantidade do reagente TAO.....	57
2.11.1 Procedimento.....	57
2.11.2 Resultados e discussão.....	57
2.12 Estudo da quantidade de carvão ativado.....	58
2.12.1 Procedimento.....	58
2.12.2 Resultados e discussão.....	59
2.13 Estudo da reprodutibilidade do sistema.....	60
2.13.1 Procedimento.....	60
2.13.2 Resultados e discussão.....	60
2.14 Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).....	61
2.15 Efeito de outras espécies sobre o método proposto.....	62
2.15.1 Procedimento.....	62
2.15.2 Resultados e discussão.....	62
2.16 Aplicação.....	63
2.16.1 Procedimento.....	64
2.16.2 Resultados das análises.....	64
CAPÍTULO 03 - DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO.....	66
3.1 Introdução.....	66
3.2 Reagentes.....	66
3.3 Instrumentação.....	67
3.4 Preparo da minicoluna de XAD-2 impregnada com TAO.....	68
3.5 Sistema de pré-concentração em linha.....	68
3.6 Estudo preliminar- Escolha do tampão para a pré-concentração de Cd(II) no sistema XAD-	

2/TAO em linha.....	70
3.7 Procedimento de otimização.....	71
3.8 Resultados e discussão.....	72
3.8.1 Planejamento experimental.....	72
3.8.2 Planejamento Doehlert 5x5x3 (CT x pH x CE).....	76
3.8.3 Parâmetros de eficiência do sistema de pré-concentração de cádmio em linha.....	81
3.8.4 Faixa dinâmica.....	84
3.8.5 Precisão.....	85
3.8.6 Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método.....	86
3.8.7 Efeito de outras espécies sobre o método proposto.....	86
3.8.8 Aplicação.....	87
ANEXO 01	88
1.Síntese da resina XAD-2 funcionalizada com TAO.....	88
1.1 Reagentes.....	88
1.2 Procedimento.....	89
1.3 Caracterização.....	89
CONSIDERAÇÕES FINAIS	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do 4-(2-tiazolilazo)-orcinol (TAO)	04
Figura 2. Frasco de micro-extração líquido-líquido.....	15
Figura 3. Síntese de uma resina a base de estireno-divinilbenzeno.....	27
Figura 4. Projeção plana de face quadrada de uma desenho Doehlert (cubo octaedro) para otimização de três variáveis.....	38
Figura 5. Fluxograma geral do procedimento.....	47
Figura 6. Efeito do pH na complexação e sorção do complexo em carvão ativado.....	49
Figura 7. Estudo do efeito do tempo na sorção do complexo Ti-TAO no carvão ativado.....	55
Figura 8. Estudo da quantidade de cloridrato de hidroxilamina.....	56
Figura 9. Estudo da quantidade do reagente TAO.....	58
Figura 10. Estudo da quantidade de carvão ativado.....	59
Figura 11. Diagrama esquemático do sistema de pré-concentração em fluxo utilizado para pré- concentração e determinação de cádmio.....	69
Figura 12. Gráfico de Pareto dos efeitos para as variáveis estudadas no sistema de pré- concentração do cádmio.....	74
Figura 13. Curvas de níveis, obtidas a partir dos resultados da tabela para otimização de CT e CE, pH e CE, pH e CT, tendo como resposta analítica a absorvância.....	79
Figura 14. Superfícies de resposta, obtidas a partir dos resultados da tabela para otimização de CT e CE, pH e CE, pH e CT, tendo como resposta analítica a absorvância.....	80
Figura 15. Curva analítica com pré-concentração para cádmio.....	82
Figura 16. Curva analítica sem pré-concentração para cádmio.....	82
Figura 17. Extensão linear da curva analítica.....	84
Figura 18. Resina XAD-2 funcionalizada com TAO.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação de métodos e técnicas analíticas por concentração do analito na amostra.....	06
Tabela 2. Algumas aplicações da Química Analítica em determinadas áreas do conhecimento humano.....	08
Tabela 3. Valores codificados das coordenadas plana de face quadrada do desenho Doehlert para três variáveis com centro em (0;0;0).....	39
Tabela 4. Parâmetros operacionais do ICP OES para determinação de Ti(IV).....	46
Tabela 5. Soluções tampão empregadas para verificar o efeito do pH na complexação e sorção do complexo em carvão ativado.....	48
Tabela 6. Estudo da recuperação do titânio.....	51
Tabela 7. Estudo da dessorção do complexo do carvão ativado.....	52
Tabela 8. Estudo do efeito do ácido na dessorção do complexo do carvão ativado.....	53
Tabela 9. Estudo da reprodutibilidade do sistema Ti-TAO.....	61
Tabela 10. Efeito de outras espécies sobre o método proposto.....	63
Tabela 11. Resultados das análises das amostras de água do mar.....	65
Tabela 12. Parâmetros operacionais do FAAS para determinação de Cd(II).....	67
Tabela 13. Estudo da eficiência de diferentes tampões no sistema em linha para pré-concentração de Cd.	70
Tabela 14. Níveis das variáveis no planejamento fatorial 2^4	71
Tabela 15. Matriz e resultados do planejamento fatorial de dois níveis para determinação de Cd(II) no sistema de pré-concentração em linha.....	73
Tabela 16. Matriz de Doehlert 5x5x3.....	77
Tabela 17. Resultados das análises das amostras de água mineral.....	87

ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
ABS	Absorvância
ANOVA	Análise de variância
APDC	Ditiocarbamato de amônia e pirrolidina
CE	Concentração do eluente
CT	Concentração do tampão
EC	Eficiência de concentração
EDTA	Ácido etileno-diamino-tetracético
EFS	Extração em fase sólida
ES	Eficiência de sensibilidade
FA	Frequência de amostragem
FAAS	Espectrometria por Absorção Atômica em Chama
FE	Fator de enriquecimento
FIA	Análise por Injeção em Fluxo
GFAAS	Espectrometria por Absorção Atômica em Forno de Grafite
IC	Índice de consumo
ICP OES	Plasma Indutivamente Acoplado à Espectrometria de Emissão Óptica
IUPAC	União de Química Pura e Aplicada
LD	Limite de detecção
LL	Limite de linearidade
LQ	Limite de quantificação
MSR	Metodologia de superfícies de respostas
P	Fator de transferência de fase
PAN	1-(2-piridil-azo)-2-naftol
RSD	Desvio padrão relativo
TAC	2-(2-tiazoliazó)-p-cresol
TAM	2-(2-tiazoliazó)-5-dimetilaminofenol
TAN	1-(2-tiazoliazó)-2-naftol
TAO	4-(2-tiazoliazó)-orcinol
TAR	4-(2-tiazoliazó)-resorcinol
VA	Vazão de amostragem
VE	Vazão de eluição
XRF	Fluorescência de Raios X

nM	Nanomolar
pM	Picomolar
Tris	Hidroximetil aminometano

RESUMO

No presente trabalho, é proposto o emprego do reagente 4-(2-tiazolilazo)-orcinol (TAO) como complexante no desenvolvimento de sistemas de separação e pré-concentração para determinação de metais em águas naturais. Inicialmente foi desenvolvido um método para separação, pré-concentração e determinação de traços de titânio(IV) em amostras de água de mar usando Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). As amostras foram coletadas nos municípios de Lauro de Freitas e Salvador, localizados no estado da Bahia. Nesta região existe uma indústria de produção de dióxido de titânio, que libera efluentes para o mar. O método é baseado na reação de complexação de íons titânio(IV) com o reagente 4-(2-tiazolilazo)-orcinol (TAO), seguida por sorção em carvão ativo. Foram estudados os seguintes parâmetros: efeito do pH na complexação e sorção, quantidade de TAO, quantidade de cloridrato de hidroxilamina, tempo de agitação, massa de carvão ativo, dessorção do Ti(IV) do carvão ativo, volume de amostra, efeito de outros íons, sensibilidade analítica e precisão. Os resultados demonstraram que titânio(IV) pode ser sorvido quantitativamente (95-105%) dentro da faixa de pH que varia de 3,8 a 7,0. O tempo necessário para sorção foi de 5 minutos usando 100 mg de carvão ativo. A dessorção mostrou-se eficiente quando o carvão ativo foi aquecido, cerca de 10 minutos a 40°C, com uma solução de ácido nítrico 3 mol L⁻¹. O procedimento apresentou boa precisão, RSD de 4,6 e 2,5 % para concentrações de titânio de 1,00 e 2,50 µg L⁻¹, respectivamente. O limite de detecção foi de 0,01 µg L⁻¹ para um volume de amostra de 400 mL. O método apresentou boa tolerância para outros íons normalmente presentes em amostras de água de mar. O procedimento foi

aplicado para determinação deste elemento em amostras de águas coletadas nas praias de Arembepé (Lauro de Freitas), Stella Mares e Ondina (Salvador), Bahia. O teor de titânio(IV) nas amostras analisadas variou de 0,04 a 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$. Em outro trabalho foi proposto um procedimento em linha para separação, pré-concentração e determinação de quantidades traços de cádmio(II) por espectrometria de absorção atômica com chama por injeção em fluxo. O método foi baseado na pré-concentração em linha de ions cádmio(II) em uma coluna empacotada com a resina Amberlite XAD-2 impregnada com o reagente 4-(2-tiazolilazo)-orcinol e conectada a uma válvula manual de injeção em fluxo. Durante a etapa de injeção quatro variáveis foram examinadas: pH, concentração do tampão, concentração do eluente e vazão de amostra. As interações entre os fatores analíticos e seus níveis ótimos foram investigados usando planejamento fatorial de dois níveis e matriz Doehlert. O método proposto apresenta faixa linear de calibração de 0,02 a 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cádmio(II), com limite de detecção de 0,02 $\mu\text{g L}^{-1}$, e precisão, calculada como desvio padrão relativo (RSD) de 6,2 e 3,0% para concentração de cádmio de 2,0 e 4,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. O fator de enriquecimento obtido foi de 252 para tempo de pré-concentração de 3 minutos. A recuperação encontrada para determinação de cádmio(II) em presença de vários cátions demonstrou que este apresenta boa tolerância. O procedimento proposto foi aplicado para determinação de cádmio amostras de água mineral. O teor de cádmio(II) encontrado nas amostras analisadas variou de 0,11 a 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$.

ABSTRACT

In the present paper, the use of the 4-(2-thiazolylazo)-orcinol (TAO) reagent with complexing agent in the development of system for separation, preconcentration and determination of amounts of metals in natural water has been proposed.

Initially, a procedure for separation, preconcentration and determination of trace amounts of titanium in seawater samples by using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). It is based on the complexation of titanium(IV) ions by 4-(2-thiazolylazo)-orcinol (TAO) reagent and its sorption onto activated carbon. Parameters such as pH effect on the complexation and sorption, TAO amount, hydroxylamine chloridrate amount, shaking time, mass of activated carbon, desorption of titanium from activated carbon, sample volume, effect of other ions and analytical features were studied. Results demonstrated that the titanium(IV) ions, within the pH range from 3.8 to 7.0, as TAO complex, has been quantitatively sorbed (95-105%) onto activated carbon. The shaking time required for sorption was 5 min by using 100 mg of activated carbon. A successful desorption of titanium for its determination by ICP-OES was achieved by heating the loaded activated carbon with 3 mol L⁻¹ nitric acid solution. The precision of the procedure, calculated as the relative standard deviations were in the range of 4.6 -2.5 % for titanium concentrations from 1.0 to 2.5 µg L⁻¹, respectively. The limit of detection was 0.01 µg L⁻¹, for a sample volume of 400 mL, considering the achieved enrichment factor of 80. The method was tolerant to other ions usually present in seawater samples. The procedure was applied to determine this element in seawater samples collected in beaches of the cities of Arembepe and Salvador, Bahia-Brazil. In the samples analyzed titanium(IV) varied within the range: 0.04-0.15 µg L⁻¹.

In other work was proposed a procedure on-line for separation, preconcentration and determination of trace amounts of cadmium by flow injection flame atomic absorption spectrometry. The method is based on-line preconcentration of cadmium (II) ions on a column packed with amberlite XAD-2 loaded with 4-(2-thiazolylazo)-orcinol (TAO) reagent and placed in the injection valve of a simple flow manifold. During injection stage four variables were examined: pH, buffer concentration, eluent concentration and sample flow rate were considered as factors in the optimization process. Interactions between analytical factors and their optimal levels were investigated using two level factorial and Doehlert matrix designs. The proposed method has a linear calibration range from 0.02 to at least 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ of cadmium, with a detection limit of 0.02 $\mu\text{g L}^{-1}$, and precision, calculated as relative standard deviation (RSD) of 6.2 and 3.0% for cadmium concentration of 2.0 and 4.0 $\mu\text{g L}^{-1}$. The enrichment factor obtained was 252 for preconcentration time of 3 minutes. The recovery achieved for cadmium (II) determination in presence of several cations demonstrated that this has enough tolerance. The proposed procedure was applied for cadmium determination in mineral waters samples. In the samples analyzed cadmium(II) varied within the range: 0.11-0.15 $\mu\text{g L}^{-1}$.

I. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver procedimentos analíticos para separar e pré-concentrar cádmio(II) e titânio(IV) em matrizes aquosas, utilizando o reagente 4-(2-tiazolilazo)-orcinol (TAO) como agente complexante.

II. Justificativa

Nem sempre é possível a determinação direta de elementos devido à baixa sensibilidade apresentada, em alguns casos, pelas técnicas instrumentais. Assim, faz-se necessário o emprego de procedimentos de separação e/ou pré-concentração para quantificação do analito.

O presente trabalho propõe a aplicação do reagente 4-(2-tiazolilazo)-orcinol (TAO) em técnicas de pré-concentração de metais. A escolha do reagente TAO foi baseada no fato de ser um derivado do tiazol, classe de reagentes bastante utilizada em procedimentos de separação e pré-concentração, que tem sido pouco explorado. Serão testados diferentes processos para separar e pré-concentrar o analito utilizando técnicas espectrométricas para determinação.

CAPÍTULO 01 - GENERALIDADES

1.1 Reagentes Azo

Reagentes orgânicos [1] têm diversas aplicações em Química Analítica, tais como: indicadores metalocrômicos; indicadores ácido-básicos; reagentes cromogênicos na espectrofotometria de absorção molecular, na determinação direta de cátions e de ânions; em técnicas de extração para separar e pré-concentrar metais, etc.

Schwarzenbach, em 1948, foi o primeiro a propor o uso de corantes azóicos como indicadores metalocrômicos [2] sendo o principal o negro de eriocromo T. Outros compostos contendo o grupamento azóico com diferentes substituintes na posição orto foram preparados, sendo o 1-(2-piridilazo)2-naftol (PAN) um dos mais conhecidos [3]. Neste caso temos uma estrutura em que há, em posição *orto* em relação ao grupamento azóico, uma hidroxila e um nitrogênio heterocíclico. O PAN foi proposto por Liu [3], em 1951, que estudou suas reações com diversos íons metálicos. Porém, foi em 1955 que o PAN foi recomendado como reagente espectrofotométrico por Cheng e Bray [4].

Substituindo o núcleo piridina no PAN pelo núcleo tiazol, é possível obter reagentes com propriedades quelantes similares ao do PAN [5]. Como extrator, o grupo tiazolilazo é menos básico do que o grupo piridil e sugere que os complexos metal-ligante apresentam menor estabilidade do que o correspondentes análogos piridil [6]. Os corantes tiazóis e seus complexos apresentam menor solubilidade em água que seus piridil análogos, sendo mais facilmente extraídos em solventes orgânicos. Estas diferenças sugerem que os corantes tiazolilazo sejam mais seletivos que os derivados da piridina [7].

Os reagentes azóicos derivados do tiazol, fazem parte de uma das classes de reagentes que têm sido utilizados em Química Analítica. Os reagentes tiazolilazo são obtidos através da reação de diazotação do 2-aminotiazol, e seus derivados são obtidos a partir do acoplamento de um grupo, como exemplo, p-cresol, β -naftol, resorcinol, orcinol e m-dimetilaminofenol, ao composto resultante da diazotação, formando os compostos conhecidos por 2-(2-tiazoliazo)-p-cresol (TAC), 1-(2-tiazoliazo)-2-naftol (TAN), 4-(2-tiazoliazo)-resorcinol (TAR), 4-(2-tiazoliazo)-orcinol (TAO) e 2-(2-tiazoliazo)-5-dimetilaminofenol (TAM), respectivamente [5]. Estes corantes foram testados como indicadores em titulação complexométrica de vários íons metálicos, tais como cobalto, níquel, cobre, zinco e chumbo, com solução de ácido etileno-diamino-tetracético (EDTA) 0,1 M [5]. Os reagentes tiazolilazo têm sido bastante empregados como reagentes complexantes [8-15]. Ferreira et al empregaram o TAC para determinação de chumbo(II) em ligas a base de cobre [8] e na determinação de níquel (II) em sais alcalinos [9]. O TAC também foi empregado na determinação de cobalto [10] e urânio [11] em amostras de água.

Melo et al empregaram o TAM para determinação de cádmio em amostras certificadas de farinha de arroz e lagosta [12]. Em outro trabalho, Ferreira et al determinaram cobre em amostras de alimento usando como reagente o TAM [13].

O TAN foi empregado por Ferreira et al na determinação de ferro em matrizes geológicas [14] e por Teixeira et al na determinação de cobalto em preparações farmacêuticas [15].

1.2 O reagente 4-(2-tiazolilazo)-orcinol (TAO)

O TAO foi primeiramente sintetizado por Jensen em 1960 [5]. Neste trabalho, foi investigada a aplicabilidade do TAO como indicador metálico e foi observado que o reagente é capaz de formar complexos com diversos metais, tais como o cobre, cobalto, níquel, chumbo e cádmio. [5,16]. A Figura 1 apresenta a estrutura básica deste corante [16].

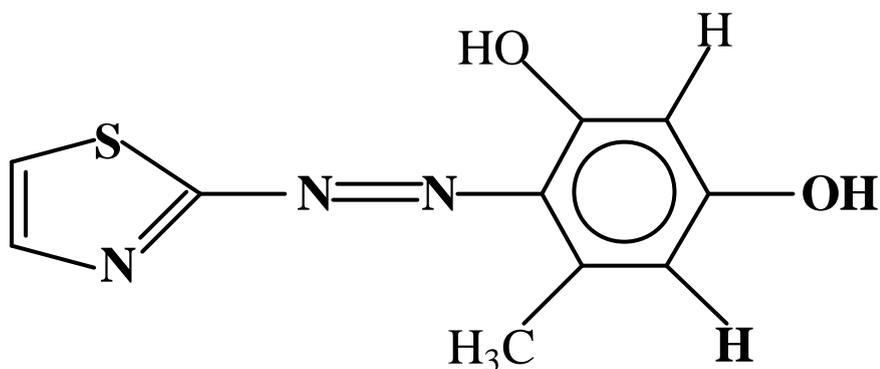


Figura 1. Estrutura do 4-(2-tiazolilazo)-orcinol (TAO)

1.3 Análise de traços

O termo análise de traços tem sido amplamente empregado em Química Analítica para descrever determinados procedimentos analíticos nos quais a quantidade da substância a ser medida (analito) encontra-se em concentrações muito baixas [17-19].

Muito embora a quantidade de elementos conhecidos pelo homem seja relativamente pequena, em torno de 100 elementos, é importante lembrar que eles combinam-se dando origem a milhões de novas espécies, as quais, por sua vez,

podem estar presentes em determinadas matrizes em nível de traços [18]. Desta forma, é essencial conhecer as quantidades precisas destas espécies em cada matriz, mesmo quando elas se apresentam em concentrações muito baixas.

Há cerca de 30 anos o termo “análise traço” foi empregado para determinação de componentes em nível de concentração abaixo de 1000 parte por milhões de partes (ppm). Atualmente, a IUPAC recomenda que este termo seja empregado para determinação na qual a concentração do analito não ultrapasse $100 \mu\text{g g}^{-1}$ [17]. Graças aos crescentes avanços da Química Analítica, este nível de concentração é analiticamente acessível nos dias atuais, uma vez que um dos maiores interesses para a humanidade tem se referido ao desenvolvimento de métodos e técnicas analíticas para análise de elementos em *micro quantidades*.

A determinação de espécies em nível de traços abre caminho para a aquisição de informações detalhadas sobre a distribuição das referidas espécies e suas concentrações em diferentes amostras. A determinação de diferentes formas de elementos específicos representa também um grande desafio [20-26].

Atualmente, a Química Analítica dispõe de um grande conjunto de técnicas e procedimentos analíticos dedicados à determinação de traços em diferentes amostras. A Tabela 1 apresenta a classificação de métodos e técnicas analíticas baseadas na concentração do analito presente na amostra.

Tabela 1. Classificação de métodos e técnicas analíticas baseada na concentração do analito na amostra [17]

Faixa geral de concentração do Analito	Concentração do analito	Termo comum para procedimento analítico
Componente sub-micro-traço	< 1 ppt* ($<10^{-8}\%$)	Análises de traços
Componente ultra-micro-traço	< 1 ppb* ($<10^{-6}\%$)	
Componente micro-traço	< 1 ppm* ($<10^{-4}\%$)	
Componente traço	< 100 ppm* ($<10^{-2}\%$)	
Componente secundário	<1 %	Semi – microanálises
Componente primário	1-100%	Macroanálises

* ppm: partes por milhão; ppb: partes por bilhão; ppt: partes por trilhão

Embora a IUPAC dê uma clara definição para o termo “análise de traços”, muitos analistas aplicam o termo para determinações de elementos presentes na ordem de uma parte por milhões de partes ($1 \text{ ppm} = \mu\text{g g}^{-1}$ ou $\mu\text{g mL}^{-1}$). Outros analistas geralmente empregam o termo para determinações de espécies cuja concentração seja baixa o suficiente para causar dificuldades na obtenção dos resultados reais. Tal característica pode ser devida apenas à baixa concentração do analito na matriz, porém outros fatores também podem ser importantes. Fatores tais como perdas do analito, contaminação da amostra, ou interferência podem influenciar na quantificação de elementos a baixas concentrações.

Segundo alguns autores, estes fatores tornam impossível determinar um limite numérico para o termo *análise de traço*. Geralmente, a quantidade de amostra

disponível para análise é grande, mas em aplicações como análise clínica ou forense, a quantidade de amostra disponível pode ser muito pequena. Este fator limitará a massa de analito disponível para a detecção, muito embora a concentração inicial possa ser bastante significativa. Desta forma todas as análises que exigem precauções especiais podem ser consideradas como análise de traço [18].

1.3.1. A importância da análise de traços nos dias atuais

Os resultados obtidos pela Química Analítica apresentam sua importância a quase todo aspecto da vida diária. Tais resultados são determinantes no sucesso de muitos setores empresariais, incluindo-se desde as empresas privadas até as atividades inerentes aos órgãos públicos. Muitos destes últimos têm o objetivo de assegurar a saúde e a segurança pública aos cidadãos.

As aplicações das análises químicas englobam uma larga faixa de concentrações de analitos, indo desde a determinação dos componentes principais de uma amostra até contaminantes presentes em nível de partes por bilhão ou menos. Neste ínterim é necessário salientar que as crescentes demandas por novos e melhores produtos e bens de consumo incorrem em um crescente número de procedimentos analíticos para determinação de elementos em concentrações cada vez mais baixas. A Tabela 2 apresenta alguns exemplos das aplicações da Química Analítica.

Tabela 2. Algumas aplicações da Química Analítica em determinadas áreas do conhecimento humano

Setor do conhecimento humano	Aplicação
Agricultura	Pesticidas, análise de nutrientes
Saúde	Análises clínicas
Processamento de Alimentos	Análise de composição
Ciência Forense	Investigações criminais
Indústria Química	Análise de pureza de reagentes
Meio Ambiente	Análise de contaminantes do solo
Defesa do Consumidor	Análise do teor do componente do produto

As análises de traços representam um papel fundamental em muitas áreas de interesse industrial e comercial. Por exemplo, o desenvolvimento e produção de novos materiais para emprego em nanotecnologia, de dispositivos de microeletrônicos, bem como pesticidas seguros tornou-se mais confiável após o desenvolvimento das técnicas analíticas que permitiam a determinação de elementos presentes em níveis traços. Semelhantemente, a análise de traços tem sido muito empregada por autoridades governamentais com o objetivo de fixar limites de tolerância de determinados elementos, com propósitos de proteção do meio ambiente.

1.3.2. Principais dificuldades encontradas nas análises de traços

De um modo geral, são inúmeras as dificuldades em conduzir uma análise de traços que ofereça resultados fidedignos. As análises de traços são atividades extremamente exigentes no que diz respeito ao conhecimento do sistema, requerendo portanto habilidade e experiência do analista.

Os principais problemas encontrados em uma análise de traços podem ser resumidos como segue:

- (a) A concentração do analito a ser determinado é muito mais baixa que os demais componentes da matriz;
- (b) Contaminação proveniente de reagentes, aparatos ou ambiente laboratorial;
- (c) Perdas do analito por adsorção, degradação, ou durante operações analíticas;
- (d) Interferência dos componentes da matriz com o sistema de determinação usado, podendo conduzir a falsos valores;
- (e) Dificuldade em conferir confiabilidade ao método devido à relativamente baixa disponibilidade de materiais de referência.

Deve ser enfatizado que os fatores acima relacionados são problemas comuns à maioria dos laboratórios. Diversos autores têm publicado artigos nos quais informam os resultados de seus estudos para as análises de traços. Frequentemente os valores encontrados para determinada análise apresentavam-se dentro de uma larga escala, mesmo sendo os autores peritos em tais análises, o que lhes permitia tratar as amostras de um modo muito mais criterioso que a maioria dos laboratórios que empregam análises rotineiras.

Como exemplo, têm-se os resultados de diversas análises feitas para a determinação de cádmio e chumbo em alimentos selecionados realizados em diversos laboratórios [27]. Os resultados obtidos em 30 laboratórios estenderam-se numa faixa de concentração que variaram de quase duas ordens de magnitude. Estes resultados, mostrando a faixa de concordância entre os laboratórios, serviram de base para mostrar a necessidade de estabelecimentos de métodos mais criteriosos para tais análises. Esta baixa concordância deveu-se em parte ao fato de que os níveis de concentração dos elementos estudados estavam próximos dos

limites de detecção dos métodos rotineiros usados por muitos dos laboratórios. Não obstante, esta é uma situação comum em muitas amostras reais. Desta forma, pode-se observar claramente que a reprodutibilidade é um dos maiores problemas nas determinações de traços.

1.3.3. Recursos empregados para análises de traços

Os requisitos necessários para o desenvolvimento de uma análise de traços incluem um laboratório apropriadamente qualificado, pessoal qualificado, bem como um instrumental confiável e reagentes de alto grau de pureza.

Além destes aspectos, outras considerações são significativamente importantes nas análises de traços. Dentre as inúmeras considerações a serem feitas, destacam-se os problemas relacionados às fontes de contaminação.

Em experimento voltado para determinação de traços as fontes de contaminação podem ser inúmeras, a começar pelo próprio reagente empregado. Entretanto, outros fatores são igualmente potenciais fontes de contaminação.

Muitas das contaminações verificadas em determinações de traços podem ser provenientes do próprio material de construção do equipamento e/ou vidrarias empregadas. Além destas fontes, outras mais sutis devem ser consideradas durante as análises, como a qualidade do ar [17].

Dentre os recursos empregados em análise de traços encontram-se disponíveis muitas técnicas de pré-concentração. Os métodos aplicáveis a líquidos, normalmente soluções de amostra, incluem evaporação, precipitação, extração por solvente, volatilização, extração em fase sólida (troca iônica e adsorção),

cromatografia de íon, eletrodeposição, adsorção, peneiras moleculares, eletroforese e diálise.

1.4. Técnicas de pré-concentração para análise de traços

1.4.1. Evaporação e destilação

Procedimentos de pré-concentração utilizando evaporação e destilação são geralmente muito lentos, além de necessitarem de muita atenção por parte do analista. Contudo, estas técnicas ainda são empregadas, uma vez que requerem equipamentos relativamente baratos e freqüentemente evitam a necessidade de transferência de solução de um recipiente para outro. Vale destacar que a referida técnica é bastante propensa a contaminações, uma vez que é melhor efetuada em recipientes abertos.

A maioria dos procedimentos envolvendo esta técnica tem sido desenvolvida por evaporação da matriz empregando um rígido controle de temperatura a fim de evitar que a amostra inicie o processo de ebulição e, conseqüentemente, aumente a possibilidade de perda do analito [28-30].

Nos procedimentos envolvendo elementos não-voláteis, a evaporação pode ser realizada com baixos volumes de amostra, podendo o material ser levado à secura e o resíduo então dissolvido em um solvente adequadamente selecionado, tais como H_2O ou HNO_3 [31,32].

Nos procedimentos em que a amostra deve ser evaporada até a secura, é recomendável adicionar uma pequena quantidade de um composto não volátil para atuar como agente complexante ou coletor para os elementos traços [18]. Poli-

álcoois, como o manitol, $\text{HOCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_4\text{CH}_2\text{OH}$, foram utilizados como complexante para elementos voláteis tais como Sn, Cd, Ti, Ge e Sb [33,34]. O uso de álcoois contendo dois ou mais grupos hidroxila na posição *cis* permitem a formação de complexos estáveis [33,34].

1.4.2. Volatilização / geração de hidretos

A volatilização é uma das mais antigas técnicas de separação em Química Analítica. Porém, a eficiência da separação dependerá da diferença de volatilidade entre a espécie a ser volatilizada e o resíduo. Este fator se torna mais importante nos casos em que a matriz é a espécie a ser volatilizada uma vez que poderão ocorrer perdas do elemento traço devido à volatilização parcial do analito, a adsorção da espécie de interesse nas paredes do recipiente e ao arraste mecânico de pequenas partículas líquidas ou sólidas contendo o analito. Durante a volatilização, a matriz ou o elemento traço são normalmente convertidos em uma espécie química mais favorável [35].

A volatilização é empregada principalmente para pré-concentrar elementos que formam hidretos voláteis, os quais incluem: As, Se, Ge, Sn, Te, Bi, Sb e Pb. A volatilização é também empregada na determinação de mercúrio [36]. O fato de só poder ser aplicada a um número restrito de elementos é um dos fatores limitantes desta técnica.

A determinação envolvendo a geração de hidretos normalmente requer quatro etapas:

1. Geração do hidreto;
2. Coleta do hidreto gerado, se necessário;

3. Condução do hidreto até um sistema de detecção;
4. Quantificação do analito normalmente por técnica espectrométrica [36].

A eficiência da técnica de geração de hidretos está relacionada com a rapidez que o hidreto é gerado ou coletado, assim como a agilidade com que a espécie evoluída é disponibilizada para o sistema de quantificação [37].

A técnica de geração de hidretos pode ser empregada para pré-concentração e/ou separação do analito, minimizando os efeitos de interferências, seja de natureza física e/ou química, comumente presentes em análises diretas.

Várias alternativas têm sido propostas para a determinação de metais, através da geração de hidretos. Muitos procedimentos têm sido desenvolvidos empregando borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor e determinação por espectrometria de absorção atômica [38,39]. Outros procedimentos têm sido propostos substituindo o NaBH_4 pelo zinco [40].

Dentre as características que fazem da técnica de geração de hidretos, uma das mais eficientes, destacam-se:

- (a) o sistema pode ser diretamente acoplado a um detector (um espectrômetro de chama, por exemplo), evitando assim perdas e contaminação do analito;
- (b) é um excelente método para a análise dos elementos geradores de hidretos voláteis, os quais são, de outra forma, de difícil análise;
- (c) trata-se de uma técnica analítica muito seletiva.

1.4.3. Extração por solvente

Esta técnica fundamenta-se na distribuição do analito entre dois solventes imiscíveis, e é mais empregada na extração de metais de soluções aquosas em solvente não-polar. Nos procedimentos que empregam a extração líquido-líquido, as duas fases distintas do sistema, determinadas pelos solventes, devem ser mantidas em contato íntimo para permitir que ocorra uma transferência quantitativa do material. Vale destacar que em processos de extração, as duas fases têm normalmente densidades diferentes.

O procedimento de extração de metais requer preferencialmente a formação de complexos neutros [41]. Tais complexos podem ser obtidos por formação de complexos de coordenação empregando-se reagentes orgânicos complexantes, como por exemplo, ditiocarbamatos [42-47], 8-hidroxiquinolina [48,49], difeniltiocarbazona (ditizona) [50-53], 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) [54,55], 1-(2-tiazolilazo)-p-cresol (TAC) [9,56], entre outros, ou através de associação iônica [57,58].

Agentes quelantes também têm sido empregados para a pré-concentração simultânea de vários metais e posterior determinação dos mesmos empregando uma técnica multi-elementar. Um exemplo é a pré-concentração de metais pesados e metais de transição por complexação com ditiocarbamatos seguindo-se por nova extração em fase aquosa e determinação multi-elementar empregando ICP-OES [59,60].

A maioria dos procedimentos de extração líquido-líquido empregou uma significativa quantidade de solventes orgânicos o que ocasionalmente acarretava na perda do analito, contaminação do sistema e refletia no custo da operação. Estes

problemas têm sido minimizados através da técnica de extração com micro-quantidades de solventes. Na micro-extração a razão entre fases é superior a 100 [61]. Por exemplo, chumbo e cádmio foram determinados em amostras de águas naturais (mineral, torneira e de lagoa), usando cerca de 500 mL da amostra, após micro extração dos analitos com 2500 μ L de xileno, com o micro-extrator da Fig. 2, usando ditizona como agente complexante [51]. A solução amostra foi transferida para o micro-extrator através do braço lateral. De forma similar, foi introduzida a solução de ditizona. Após o equilíbrio de fases ter sido estabelecido, a camada de fase orgânica foi deslocada para o tubo capilar através da adição de água pelo braço lateral e com auxílio de uma micro pipeta foram retirados aproximadamente 500 μ L do solvente extrator.

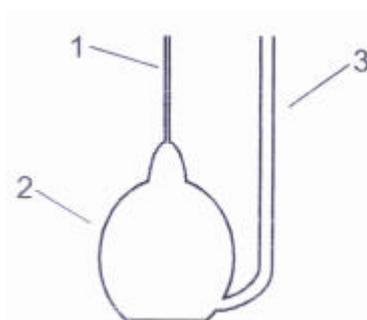


Figura 2. Frasco de micro-extração líquido-líquido. (1) tubo capilar; (2) frasco modificado (capacidade de 1 litro); (3) braço lateral [51].

Uma alternativa ao uso de solventes orgânicos considerados prejudiciais à saúde é a extração em ponto nuvem [52,54]. Ponto nuvem é um fenômeno que ocorre quando soluções aquosas contendo surfactantes com regiões hidrofílica e hidrofóbica sofrem alterações de condições tais como temperatura, pressão e a

presença de aditivos, e esta se torna turva devido à diminuição da solubilidade do surfactante na água. Após o ponto nuvem ter sido atingido duas fases distintas são formadas, sendo que uma delas apresenta elevada concentração de surfactante em pequeno volume chamada de fase rica. A separação das fases tem sido atribuída ao rápido aumento na agregação das micelas do surfactante, como resultado do aumento da temperatura ou da alteração de outro parâmetro. Durante a formação das micelas ocorre a extração de várias substâncias hidrofóbicas do meio da solução aquosa. Um exemplo foi o desenvolvimento de um sistema de análise de injeção em fluxo (FIA) para determinação de Hg(II) por espectrofotometria [52]. O método baseou-se na extração do analito de amostras de rios, diques e de consumo humano, usando ditizona como agente complexante e uma solução do surfactante éter de polioxietileno(10) isooctilfenil (Triton X-100) a 5% (v/v) preparada em HCl 0,1 mol L⁻¹ como solvente extrator. A temperatura ótima para obtenção do ponto nuvem foi de 60 ± 0,2 °C. A extração em ponto nuvem apresenta uma série de vantagens quando comparada com a extração convencional líquido-líquido, tais como baixo custo, fácil descarte do resíduo proveniente da análise e uso de reagentes menos danosos a saúde [54]. Uma desvantagem desta técnica é que, por ser um fenômeno reversível, poderá ocorrer o reaparecimento de uma única fase devido a, por exemplo, diminuição da temperatura.

1.4.4. Precipitação

Os procedimentos de precipitação são largamente empregados para a separação e pré-concentração de traços de metais. Os métodos são baseados na completa precipitação e separação do precipitado da solução-mãe por sedimentação

ou filtração. Durante a etapa de filtração pode ocorrer contaminação do sistema e perda do analito (provocada por adsorção) devido ao uso de papel de filtro [35].

Estes procedimentos podem ser realizados através da precipitação direta [62] ou co-precipitação do analito. Embora alguns trabalhos tenham sido desenvolvidos empregando a precipitação direta da espécie de interesse, esta não é comumente usada em análise de traços devido às pequenas quantidades dos analitos envolvidas. Assim, os procedimentos mais usuais consistem em promover a co-precipitação do elemento de interesse em um coletor ou através da adição de um elemento carreador (elemento capaz de formar coletor com um agente precipitante), o qual é intencionalmente adicionado ao sistema. Na literatura é possível obter informações sobre vários tipos de coletores, porém, os mais empregados são os hidróxidos, $\text{Al}(\text{OH})_3$ [63-65] e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [66-69].

Uma das grandes aplicações do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tem sido em estudos de especiação de cromo. O Cr(III) é quantitativamente coletado por $\text{Fe}(\text{OH})_3$ enquanto que o Cr(VI) não é co-precipitado com o coletor [70-72].

Uma metodologia foi proposta para determinação de traços de metais em amostras de água de torneira, destilada e de lago, usando $\text{Al}(\text{OH})_3$ como coletor, por Fluorescência de Raios-X (XRF) [63]. O carreador, alumínio na forma de nitrato, foi adicionado a amostra (pH 7,3) para formação do precipitado. O produto reacional foi filtrado, passou-se metanol pelo precipitado, a membrana de filtração foi secada a 70°C e analisada por XRF. Dentre os 12 elementos estudados, foram recuperados quantitativamente o Ti(IV), Cr(III), As(V), Pb(II) e Th(IV). Porém, quando o procedimento foi aplicado a água de mar ocorreu interferência provocada por metais alcalinos terrosos e as medidas não puderam ser feitas.

O hidróxido de magnésio tem sido eficientemente empregado na co-precipitação de quantidades traços de Pb, Cd e Cu, além de outros metais, em análise de amostras com alto teor salino, tais como água de mar e concentrado de diálise, devido à quantidade de elemento traço recuperado e eficiente separação dos metais alcalinos [73-77]. A eficiência da co-precipitação de Cd com $Mg(OH)_2$ foi verificada usando duas amostras certificadas de água de mar e os resultados foram concordantes com os valores certificados [73]. A determinação foi feita por GFAAS e o procedimento apresentou limite de detecção de $0,015 \text{ ng mL}^{-1}$.

Além dos coletores inorgânicos citados, o dióxido de manganês também tem sido considerado um eficiente precipitante. Este foi empregado na co-precipitação de Pb(II) presente em amostras de água de rio e determinação do analito por ICP OES. O limite de detecção apresentado pelo método foi de $3,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e o estudo de recuperação ficou entre 90-105% [78].

Reagentes orgânicos que formam complexos metálicos insolúveis, em meio aquoso, também têm sido empregados como agentes precipitantes com ou sem o uso de elementos carreadores. Um procedimento foi desenvolvido para análise de águas subterrâneas e de mar baseado na co-precipitação de Sb(III), As(III), Cd(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Pb(II), Mo(IV), Ni(II), Ag(I), V(V) e Zn(II) usando Ditiocarbamato de amônia e pirrolidina (APDC) e cobalto, como agente coletor, e determinação dos analitos por ICP OES [79]. O método consistiu basicamente na adição do cloreto de cobalto e APDC à solução amostra a fim de provocar a precipitação dos elementos traços, seguida por filtração e dissolução do precipitado. O estudo da eficiência do método mostrou que a recuperação de Sb(III), Cd e Ag variou de 70 a 75%, já os demais analitos a oscilação foi entre 85 a 100%.

O reagente TAC foi empregado na precipitação de íons Cd(II) em um reator enovelado e determinação do analito por FAAS. O procedimento foi desenvolvido para análise de amostras de água de consumo humano e mostrou eficiência de recuperação variando de 98,5 a 100,0% [80].

1.4.5. Eletrodeposição

Os métodos baseados na deposição de íons metálicos sobre um eletrodo de metal por eletrólise são freqüentemente empregados na separação e/ou pré-concentração em análise de traços.

Na determinação de metais por técnicas voltamétricas, inicialmente o metal é concentrado no eletrodo de trabalho, por aplicação de potencial catódico. Após a deposição, os elementos são re-oxidados e a corrente gerada na etapa de re-dissolução é proporcional a concentração do metal na amostra. Durante o processo de eletrólise o potencial do eletrodo de trabalho é mantido constante em relação ao eletrodo de referência, que pode ser de calomelano (Hg/Hg₂Cl₂), e os metais são separados um a um, a depender do valor do potencial estabelecido. A eficiência na deposição do elemento depende, principalmente, do material e forma do eletrodo, da composição do eletrólito e do tipo de célula eletrolítica [35].

O eletrodo de trabalho mais utilizado em análise de traços tem sido o cátodo de mercúrio [81-83]. Em um estudo desenvolvido envolvendo o cátodo de mercúrio em solução de ácido sulfúrico foi observado que Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Tc, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Re, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Bi e Po poderiam ser quantitativamente depositados no eletrodo de mercúrio [82]. Já o Nd, La, Sb, Ru e Mn não foram completamente separados, enquanto que para o As, Se, Te, Os e Pb,

a separação do eletrólito ocorreu de forma quantitativa, porém, não foi depositado significativamente no mercúrio. O Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, B, Al, P, U, metais alcalinos e alcalinos-terrosos permanecem na solução eletrolítica. Em contra-partida, estes elementos que não são depositados sobre a superfície do eletrodo podem ser determinados quantitativamente em solução após a eletrodeposição de uma série de metais considerados interferentes.

A presença de matéria orgânica também provoca séria interferência em análises empregando técnicas voltamétricas. Godlewska-Zylkiewicz et al contornaram tal interferência através da aplicação de radiação ultravioleta na amostra [84].

A aplicabilidade da análise por redissolução pode ser aperfeiçoada por uso de eletrodo modificado com polímero de troca iônica, possibilitando maior seletividade e melhor eficiência de pré-concentração, e é menos sujeito à interferência de compostos ativos na superfície do eletrodo.

Em um estudo de especificação de Pb e Cd em amostras de água contendo matéria orgânica empregando um eletrodo com um fino filme de mercúrio e um eletrodo revestido com uma membrana (nafion – polímero ácido perfluorosulfônico) na qual foi depositado um fino filme de mercúrio [85]. Os resultados revelaram que o eletrodo revestido com a membrana impede efetivamente o transporte de grandes complexos inertes metal-ácido fúlvico para a superfície do eletrodo, permitindo que a determinação seja feita sem interferência, além disso não influencia na condução de pequenos complexos metal-ácido fúlvico para o eletrodo.

1.4.6. Extração em fase sólida (EFS)

Na extração em fase sólida, o soluto é extraído da fase líquida para a fase sólida. A fase sólida consiste tipicamente de pequenas partículas porosas de sílica ligadas a uma fase orgânica ou um polímero orgânico, como por exemplo um poliestireno.

A rápida extração do soluto da amostra depende do equilíbrio entre a solução amostra e o extrator. Este equilíbrio é deslocado mais fortemente para o sólido à medida que a área superficial se torna maior. A área superficial maior que 100 m²/g é geralmente necessária para extração efetiva. As partículas mais utilizadas atualmente têm área superficial entre 200 e 800 m²/g [86].

Para o bom desenvolvimento da EFS dois requisitos são de fundamental importância [86]:

- 1- Um percentual elevado e reprodutível do analito deve ser retido no adsorvente;
- 2- O analito deve ser facilmente e completamente eluído do adsorvente.

Os passos envolvidos no processo de extração em fase sólida são [86,87]:

Condicionamento – O objetivo desta etapa é ativar a fase sólida a fim de promover melhor interação entre a fase sólida e os analitos de forma que forneça um sistema reprodutível. Isto pode ser feito utilizando um solvente apropriado.

Sorção – Promove-se o contato da amostra com a fase sólida resultando na extração do analito presente na amostra.

Lavagem – Quando necessário, a fase sólida deve ser lavada com um solvente apropriado capaz de remover as espécies químicas indesejáveis, sem a dessorção dos analitos.

Eluição - Nesta etapa utiliza-se um solvente ou mistura capaz de extrair os analitos da fase sólida. Durante a seleção do solvente deve-se levar em consideração o volume do solvente e a compatibilidade com o instrumento de medida. Vale ressaltar que o analito pode ser quantificado sem a necessidade da dessorção por espectrometria de fluorescência de raios-X ou ativação de nêutrons.

A extração pode ser feita no modo batelada no qual o sólido extrator é colocado em contato com a amostra e o sistema é mantido sob agitação até que o equilíbrio entre as fases seja atingido. Em seguida, as fases são separadas por filtração, decantação ou centrifugação [86,87]. Um outro modo é a extração em fluxo na qual a amostra passa por um tubo pequeno empacotado com uma fase sólida, pré-condicionada, em seguida passa-se um determinado solvente para eluição das espécies de interesse. A amostra é passada pela coluna por meio de sucção, força gravitacional ou por uma bomba peristáltica.

Nestes procedimentos, a fase sólida é usualmente empacotada em uma micro-coluna [88,89], através da qual a amostra é bombeada. Ao passar pela resina o elemento de interesse é retido e, conseqüentemente, pré-concentrado. Se as condições operacionais forem satisfatoriamente escolhidas, podem ser empregadas colunas para pré-concentrar a maioria dos metais.

Os procedimentos de pré-concentração em fase sólida podem envolver a troca iônica e a adsorção.

1.4.6.1 Troca iônica

As resinas de troca iônica, polímeros orgânicos contendo grupos funcionais, são os trocadores iônicos mais comumente usados. Os copolímeros de estireno-divinilbenzeno contendo grupos sulfônico ($-\text{SO}_3^-\text{H}^+$) tais como as resinas catiônicas Amberlite IR-120 [88,90,91] e Dowex-50 [92-94], ou grupos de amônio quaternário ($-\text{NR}_3^+\text{OH}^-$), como as resinas aniônicas Dowex-1 [95,96] e Amberlite IRA-400 [97-99] têm sido amplamente empregados em análise de traços.

As resinas quelantes de troca iônica são bastante utilizadas quando existe uma elevada razão entre íons de metais alcalinos e o analito. Estas resinas contendo grupos funcionais quelantes, por exemplo ácido iminodiacético, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, os quais apresentam comportamento semelhante ao EDTA, têm sido largamente empregadas para a formação de complexos metálicos [24,100-106]. Um dos primeiros trabalhos envolvendo o uso de resinas quelantes do tipo ácido iminodiacético foi desenvolvido para pré-concentração de Zn, Cd, Ni e Co em água do mar [107].

Alguns autores [103,104] têm feito referências aos fortes efeitos de matriz, principalmente a amostra com alto teor relativo de cálcio como é o caso de água de mar, apresentados na determinação de metais quando são empregadas resinas contendo grupo iminodiacetato. Contudo tais efeitos têm sido contornados através de uma simples lavagem da coluna usando normalmente água desionizada com o objetivo de eliminar o excesso de matriz retido na coluna.

Os procedimentos empregando cromatografia de troca iônica podem ser executados em linha, diminuindo o tempo de análise e o risco de contaminação.

1.4.6.2. Adsorção

Empregando adsorventes apropriados - como por exemplo o carvão ativado [108-121], sílica gel (SiO_2) [122-135], celulose [136-139], alumina (Al_2O_3) e TiO_2 [140-143], resinas poliméricas [144-150], entre outros, - é possível isolar determinados analitos a partir de suas matrizes e, conseqüentemente, efetuar uma pré-concentração.

A elevada área superficial e a forte capacidade de adsorção têm feito com que o carvão ativado seja largamente utilizado em EFS. A adsorção da espécie de interesse sobre o carvão ativo tem sido feita por um simples ajuste do pH da amostra ou empregando um agente complexante.

Um dos primeiros trabalhos empregando o carvão ativado como adsorvente para espécie metálica foi desenvolvido para sorção do mercúrio [98], muito embora o carvão já tivesse sido utilizado em estudos envolvendo espécies orgânicas, mostrando-se particularmente satisfatório para isolar muitas substâncias orgânicas em água [108].

Uma investigação na literatura sobre análise de água mostrou que na maioria dos procedimentos envolvendo o carvão ativo, a sorção só foi realizada após a complexação do analito empregando reagentes como 8-hidroxiquinolina [112], APDC [113], ditizona [115] e 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) [119], seguido por dessorção com ácido ou outro eluente e posterior determinação por AAS ou ICP OES.

Uma das vantagens quando se utiliza carvão ativado é o fato deste não reter metais alcalinos e alcalinos terrosos [120], o que pode ser observado em outros trabalhos, os quais não fazem nenhuma referência à interferência provocada por

estas espécies, o que permitiu a aplicação deste adsorvente a matrizes complexas, tais como águas de rio e de mar [116,118,119].

A sílica-modificada, assim como o carvão ativado, tem sido um dos adsorventes mais utilizados em EFS devido, principalmente, à disponibilidade e ao grande desenvolvimento tecnológico na produção deste material. Embora possa ser utilizada diretamente para a sorção do analito, em grande parte dos trabalhos a sílica foi combinada com reagentes, como o grupo funcional octadecil, C₁₈, provocando uma diminuição na polaridade do adsorvente devido à redução de grupos silanol. De acordo com Chambaz e Haerdi a sílica pura atua como trocador catiônico e é inadequada para a pré-concentração de metais em amostras contendo elevados níveis de metais alcalinos, por exemplo íons cálcio na concentração $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ medido por AAS [127].

Em outros casos os analitos foram complexados por reagentes imobilizados diretamente na sílica, ou seja, sem o uso de C₁₈. Uma das vantagens destes materiais é que não há a necessidade de adicionar reagente à amostra antes desta passar pela coluna. Uma coluna empacotada com 8-hidroxiquinolina imobilizada em sílica gel foi utilizada na pré-concentração de Cu, Cd e Ni de água do mar e determinação por ICP OES [131]. Segundo os autores, o uso deste adsorvente apresenta a desvantagem de sofrer rápida hidrólise da estrutura da sílica a pH acima de 8, o que limita a aplicação desta técnica a qualquer tipo de solução amostra sem a necessidade de tratamento prévio. Contudo, o fato da sílica apresentar excelente resistência para entumescimento com mudanças de solventes e ácidos constitui-se uma das vantagens deste adsorvente. Neste trabalho a média de recuperação dos analitos foi de aproximadamente 100% e os limites de detecção do Cu, Ni e Cd foram de 0,07; 0,054 e 0,016 ng mL⁻¹, respectivamente.

O emprego de celulose em sistemas de pré-concentração tem se mostrado uma alternativa promissora na determinação de traços de metais pesados [136-138]. Uma das vantagens do uso deste suporte é que a cinética de sorção e dessorção pode se tornar rápida dependendo do grau de hidrofília e da porosidade do material empregado [136-138]. Adsorção pode ser facilmente efetuada fazendo-se o adsorvente entrar em contato direto com a solução da amostra, ou por filtração por uma coluna. A fácil obtenção e o fato de ser um suporte biodegradável têm incentivado o uso deste adsorvente em sistemas de pré-concentração para análise de traços. Uma das desvantagens apresentadas por estes adsorventes é que por serem de fácil degradação, apresentam sérias limitações no que diz respeito à seleção e concentração do eluente durante a etapa de regeneração, o que reflete diretamente no número de análises usando o mesmo adsorvente [139].

A busca por adsorventes quimicamente mais resistentes, que possam ser aplicados a diferentes amostras em uma ampla faixa de pH, e que sejam facilmente regenerados após uma análise, tem feito com que o emprego de resinas poliméricas tenha se tornado freqüente em análise de traços. Dentre elas, as resinas à base de estireno e divinilbenzeno (Figura 3), tais como as resinas Amberlite XAD, têm sido bastante utilizadas, por apresentarem boa durabilidade e alta pureza, além de possuir elevada área superficial [147]. Em um trabalho desenvolvido por Porta et al, concluiu-se que a resina Amberlite XAD-2 (polímero estireno divinilbenzeno) apresenta boa estabilidade em soluções ácida e básica, e a coluna de pré-concentração pode ser empregada para um grande número de amostras sem comprometimento do desempenho da resina [144]. Concluíram também que o uso da resina resulta em menor valor de branco quando comparado com um trabalho que foi desenvolvido utilizando a sílica [132].

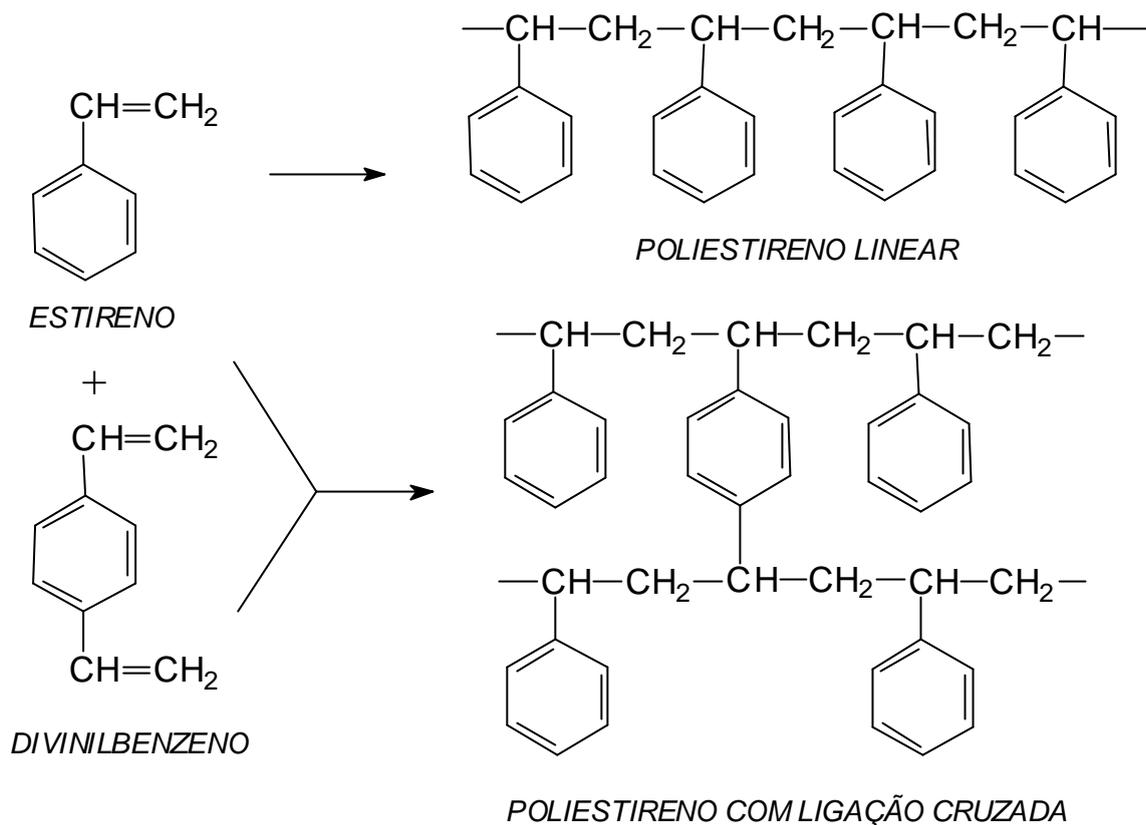


Figura 3. Síntese de uma resina à base de estireno-divinilbenzeno [149].

Ferreira et al desenvolveram um procedimento usando a resina Amberlite XAD-2 impregnada com ácido 1-(1-hidroxi-4-metil-2-fenilazo)-2-naftol-4-sulfônico, calmagita, que foi empregada na etapa de pré-concentração de cobre de amostras de águas de rio, lago e de mar, a pH 4,75, e determinação por FAAS [145]. O procedimento apresentou recuperação variando entre 92 e 107%, e precisão de 2,42%, sendo assim, mais eficiente que o proposto para determinação de cobre em matrizes aquosas [144].

O emprego da resina Amberlite XAD-2 quimicamente modificada tem sido uma alternativa no desenvolvimento de novos métodos visando sistemas mais seletivos. As resinas Amberlite XAD-2 modificadas com 1-nitroso-2-naftol-3,6-disulfonato de sódio e com o ácido 1,8-dihidroxi-naftaleno-3,6-disulfônico (ácido

cromotrópico) foram sintetizadas para pré-concentração e determinação de Co e Cd, respectivamente [147,148]. Segundo os autores o emprego destes adsorventes reduz problemas de lixiviação do reagente na coluna como ocorre quando o reagente é impregnado na resina.

1.5 Importância da determinação de espécies metálicas em águas

A determinação de espécies metálicas em matrizes aquosas é de fundamental importância, pois fornece informações a respeito da qualidade da água e de possíveis fontes de poluição devido à atividades humana. A identificação e a quantificação destas em sistemas aquáticos naturais é uma tarefa difícil em virtude das múltiplas interações entre diferentes ligantes naturais presentes na matriz e os íons metálicos. Assim, para entender fenômenos como toxicidade e biodisponibilidade, é necessário fazer uma especiação. Contudo, em alguns casos a determinação é ainda mais complexa devido à baixa concentração do analito, como ocorre, por exemplo, com espécies de titânio [150,151] e de cádmio [20,24].

1.5.1 Procedimentos para determinação de titânio em água de mar

Não é fácil determinar titânio dissolvido em água de mar uma vez que este elemento ocorre à baixa concentração. De acordo com a pesquisa desenvolvida por Skrabal et al o teor de titânio dissolvido em águas de rio, estuário e costeira varia de 0,1 a mais de 100 nM (0,0048 a 4,786 $\mu\text{g L}^{-1}$) [150]. O titânio presente em águas naturais é facilmente hidrolisado, permanecendo no estado coloidal, geralmente adsorvido em material particulado [151].

Capitán-Vallvey et al desenvolveram um método para determinação de titânio baseado na reação do analito com ácido cromotrópico e oxalato, sendo que o complexo ternário foi sorvido em uma resina de troca aniônica (Dowex 1-X8) e posteriormente feita a medida de absorvância do complexo na resina a 400 e 800 nm [151]. O método foi aplicado para determinação de Ti(IV) em água de mar de três províncias da costa do Mediterrâneo e os valores encontrados variaram de 1,9 a 2,9 $\mu\text{g L}^{-1}$. Foi realizado o estudo de recuperação e os percentuais médio ficaram na faixa de 100,9 a 103,7%. O L.D. do método foi de 0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ usando 500 mL de amostra e de 0,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ empregando 1000 mL da amostra. Por isso, toda a análise foi desenvolvida empregando volume de 1000 mL da amostra. Efeito de outros íons foi estudado para concentração do analito de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ empregando volume de 500 mL de amostra e foi observado que Fe(III) na concentração de 0,02 mg L^{-1} , Mo(VI) e W(VI) na concentração de 0,1 mg L^{-1} , interferem na determinação de titânio provocando um erro superior a 5%.

Orians et al determinaram titânio em água de mar empregando ICP MS após pré-concentrar o analito em uma resina quelante de troca iônica. O procedimento permitiu a determinação ao nível de concentração de picomolar, contudo, o limite de detecção apresentou variação, 5-10 pM (0,2-0,4 ng L^{-1}), devido ao efeito de matriz provocado pelo ácido nítrico usado como eluente [152]. Yang et al também relatam o efeito de matriz provocado pelo HNO_3 utilizado como eluente para determinação de titânio por ICPMS. Segundo os autores isto ocorre devido à formação de NO_2^+ e pela contaminação proveniente da presença de Ti no eluente. A formação de espécie SO^+ também contribuiu para efeito de matriz. O limite de detecção obtido pelo método foi de 0,02 e 0,01 ng mL^{-1} para ^{47}Ti e ^{48}Ti [153].

Um método proposto por Li et al envolveu a determinação de titânio em água de mar e água fresca usando voltametria de redissolução catódica [154]. O limite de detecção foi de 0,03 nM para tempo de adsorção de 10 minutos. A sensibilidade foi maior para água fresca do que para água do mar devido à interferência provocada pela complexação do Ti por íons fluoreto. A interferência causada por compostos orgânicos, a qual diminui a sensibilidade devido à adsorção sobre o eletrodo de mercúrio, foi removida por fotólise ultravioleta da amostra antes da análise. O método foi testado para determinação de Ti em amostras de água de mar e os resultados obtidos encontraram-se na faixa de 0,08 a 0,56 nM.

O método desenvolvido por Li et al [154] foi aperfeiçoado por Yokoi et al através da adição de cloreto a amostra [155]. O efeito catalítico do cloreto na redução do titânio(IV) causou um aumento na corrente de pico de mais de uma ordem de magnitude. O limite de detecção foi menor do que 7 pM para um tempo de adsorção de 60 segundos. O procedimento foi aplicado para determinação de titânio em água do estuário do Rio Mersey . A concentração encontrada variou entre 0,2 e 0,3 nM (a salinidade de 32-33%) e 1,5 nM (a salinidade de 1-4%), revelando, de acordo com os autores, um comportamento conservativo à salinidade acima de 20% e remoção do titânio para salinidade menor. Os pesquisadores também desenvolveram um estudo para verificar o efeito de estocagem da água de mar em diferentes condições: a água de mar contendo cerca de 0,2 nM de titânio foi estocada por um mês em frasco de 250 mL de polietileno de alta densidade a pH natural em refrigerador (4 °C) e congelador (-20 °C), e acidificada para pH 2 a temperaturas de 4 °C e -20 °C. De acordo com os autores, nenhuma diferença significativa foi detectada na concentração do titânio após a estocagem. A

concentração determinada variou apenas 0,01 nM, R.S.D. 4,5%, para uma média de concentração de titânio de 0,23 nM.

1.5.2 Procedimentos para determinação de cádmio em água de consumo humano

O cádmio é um metal tóxico acumulativo cuja presença no meio ambiente tem gerado preocupação. A toxicidade do cádmio pode ser manifestada por uma variedade de sintomas e efeitos incluindo disfunção renal, hipertensão, lesões hepáticas, danos ao pulmão e efeitos teratogênicos [156].

De acordo com o Ministério da Saúde, Portaria Nº 518 de março de 2004, o limite máximo permissível de Cd em água potável é de $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ [157]. O teor máximo de Cd tolerável diariamente é de 1,0-1,2 μg por Kg de massa corpórea [158].

Cerutti et al determinaram cádmio em amostras de água de consumo humano por ICP OES [159]. O procedimento foi baseado na retenção do complexo Cd-8-hidroxiquinolina em uma coluna contendo carvão ativado e posterior eluição com HNO_3 a 20%. O método apresentou fator de pré-concentração de 80 e limite de detecção de 18 ng L^{-1} para volume de 50 mL de amostra. As concentrações de cádmio encontradas foram na faixa 1,90 a $2,85 \mu\text{g L}^{-1}$. Em um outro trabalho, Cerutti et al analisaram amostras de água de consumo a fim de determinar a quantidade de cádmio presente [160]. O teor de cádmio encontrado para amostras de água mineral variou de 0,95 a $1,10 \mu\text{g L}^{-1}$. O limite de detecção determinado foi de 40 ng L^{-1} e o fator de pré-concentração de 23 para volume de amostra de 10 mL. O princípio do método baseia-se na co-precipitação de íons Cd(II) em um reator enovelado usando

TAC como reagente complexante, eluição empregando HNO_3 15% v/v e determinação empregando FAAS. Shemirani et al desenvolveram um procedimento para determinação de cádmio em águas residuais, de torneira e mineral por FAAS [161]. O analito foi pré-concentrado em uma microcoluna contendo alumina modificada e o fator de pré-concentração obtido foi de 100 empregando volume de 1000 mL da amostra. O desvio padrão relativo obtido para o procedimento foi de 1,6% para nível de concentração de 20 ng mL^{-1} de cádmio e o limite de detecção foi de $24,3 \text{ ng L}^{-1}$.

Taher et al propuseram um procedimento para separação e pré-concentração de quantidades traço de cádmio baseado na retenção do analito em uma coluna contendo a resina Amberlite XAD-4 impregnada com 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol (5-Br-PADAP) [162]. A determinação foi feita por polarografia de pulso diferencial de redissolução anódica e foi obtido limite de detecção de $0,035 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ e o fator de pré-concentração foi de 100 para um volume de amostra de 1000 mL. O desvio padrão relativo foi de 0,36% para determinações de $1 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ de cádmio.

Di Nezio et al determinaram o teor de cádmio em amostras de água por espectrofotometria [163]. O procedimento baseou-se na pré-concentração do analito em um reator de fase sólida empregando como reagente a ditizona. O limite de detecção estimado foi de $5,4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, o desvio padrão relativo calculado para amostras contendo $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de cádmio foi 3,7%, a frequência de amostragem $11,4 \text{ h}^{-1}$ e o fator de enriquecimento de 6,5.

1.6 Otimização de métodos analíticos usando estratégia multivariada

É natural se deparar com situações nas quais surgem problemas em que é preciso estudar vários fatores simultaneamente a fim de se obter melhores soluções. Por exemplo, quando tem-se um problema analítico, procura-se desenvolver um procedimento de forma que sejam ajustadas as variáveis no estabelecimento das melhores condições para a análise. Como desenvolver um procedimento que permita investigar os efeitos de vários fatores simultaneamente, de forma que este forneça melhor resposta analítica, com menor custo e esforço? Graças aos avanços na quimiometria, procedimentos envolvendo otimização baseada em planejamentos experimentais vêm sendo desenvolvidos permitindo obter do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos.

1.7 Planejamentos fatoriais de dois níveis

O primeiro passo a ser dado, no planejamento experimental, é relacionar quais os fatores (variáveis controladas) e as respostas de interesse para o sistema em questão. Depois é preciso especificar os níveis (valores dos fatores) em que cada fator será estudado.

Os níveis dos fatores são representados pelos sinais menos (-), para o nível inferior e mais (+) para o nível superior. Um nível zero (0) pode ser também incluído como centro no qual todas as variáveis estão em seu valor médio. Dessa forma, centros experimentais incluídos em planejamentos fatoriais proporcionam as seguintes vantagens: (a) identificações de relações não lineares no intervalo

estudado e (b) estimativa do erro experimental sem a necessidade de replicata de todo planejamento [164].

Para investigar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação, implicando na execução de experimentos em pelo menos dois níveis desse fator. Se as combinações de k fatores são investigadas a dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de 2^k experimentos. Portanto, o planejamento no qual as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é o mais simples, sendo geralmente empregados em estudos prévios com objetivo de conhecer se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta, sem se preocupar com uma descrição rigorosa dessa influência.

Contudo, o número de experimentos necessários para a execução de um planejamento fatorial completo aumenta rapidamente com k . Assim, para sete fatores teriam-se $2^7 = 128$ ensaios. Por isso, quando se deseja apenas fazer uma seleção prévia de muitos fatores, é recomendado aplicar um planejamento fatorial incompleto (fracionário). Estes tipos de planejamentos apresentam as seguintes características: (a) apesar do número de efeito de interações de ordem alta aumentar drasticamente com o número de fatores, esses efeitos têm valores pequenos e são destituídos de qualquer importância prática e (b) quando o número de fatores aumenta, crescem as chances de que uma ou mais variáveis não afetem significativamente a resposta, seja por meio dos efeitos principais, seja por meio de efeitos de interações [165].

1.8 Metodologia de superfícies de respostas (MSR)

É uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais. A MSR consiste em um conjunto de técnicas matemático-estatísticas empregadas para análise e modelagem de problemas onde uma resposta particular é função de diversas variáveis e o principal objetivo é otimizar esta resposta [166]. As superfícies de resposta representam uma boa maneira de demonstrar graficamente a relação entre diferentes variáveis experimentais e as respostas, oferecendo valiosas informações a respeito do comportamento das variáveis na região estudada.

A MSR é constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Essas etapas são repetidas tantas vezes quantas foram necessárias, a fim de atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada [165].

O primeiro passo para aplicação da MSR é a obtenção de uma estimativa apropriada da relação funcional entre a resposta e os fatores estudados. A função polinomial deve representar uma boa descrição da relação entre as variáveis e a resposta dentro de um domínio experimental delimitado [167].

Basicamente os modelos polinomiais mais utilizados são de três tipos. Estes são discutidos e exemplificados abaixo com duas variáveis genéricas, A e B.

O modelo polinomial mais simples contém, no máximo, termos de primeiro grau e descreve relações lineares entre as variáveis experimentais e as respostas:

$$Y = a + bA + cB + \text{resíduo}$$

O próximo nível de modelos polinomiais contém termos adicionais que descrevem a interação entre diferentes variáveis experimentais. Desta forma, o modelo de segunda ordem contém os seguintes termos:

$$Y = a + bA + cB + fAB + \text{resíduo}$$

Nas duas funções descritas acima Y é a resposta experimental, A e B representam as variáveis a serem otimizadas, a é um termo independente, b e c representam coeficientes dos termos lineares e f é o coeficiente do termo de interação. O resíduo representa a diferença entre o resultado calculado (previsto) e o obtido experimentalmente.

Os dois modelos acima são muito usados para investigação do sistema experimental, como estudos preliminares, testes de robustez, entre outros. Para um modelo polinomial ser capaz de determinar um ótimo (máximo ou mínimo), termos quadráticos devem fazer parte do mesmo. Uma função quadrática é uma solução mais adequada pois é um modelo simples que pode descrever uma grande variedade de superfícies [166]. A função polinomial abaixo descreve um modelo quadrático, para as três variáveis A , B e C :

$$Y = a + bA + cB + dC + eAB + fBC + gAC + hA^2 + iB^2 + jC^2 + \text{resíduo}$$

onde Y é a resposta experimental, A , B e C são as variáveis a serem otimizadas, a é um termo independente, b , c e d representam coeficientes dos termos lineares, e , f e g são os coeficientes dos termos de interação e h , i e j são os coeficientes dos

termos quadráticos. O resíduo representa a diferença entre o resultado calculado (previsto) e o obtido experimentalmente.

1.9 Planejamento Doehlert na otimização de variáveis experimentais

O planejamento por matriz Doehlert tem sido usado em processos de otimização por oferecer uma distribuição uniforme dos pontos experimentais sobre uma hiperesfera, um hexágono no caso de duas variáveis [168]. Este planejamento permite o estudo das variáveis em quantidades de níveis diferentes. Esta propriedade permite a livre escolha dos fatores para um grande ou pequeno número de níveis. Tal característica particular é relevante quando alguns fatores são sujeitos a certas restrições como custo ou limitações instrumentais, de forma que seu estudo com pequeno número de níveis seja necessário [169].

Em suma, o planejamento Doehlert mostra-se adequado e vantajoso por vários motivos: (a) ele é facilmente aplicado as variáveis experimentais e o número de experimentos (N) pode ser calculado por $N = k^2 + k + 1$ onde k é o número de variáveis; (b) permite a construção de planejamento seqüenciais em direção à região onde a resposta máxima é esperada, e (c) a quantidade de níveis relacionados a cada fator pode ser selecionada de forma a obter maiores informações sobre os fatores mais significantes ou problemáticos.

1.9.1 Desenho Doehlert para três variáveis

O desenho tridimensional Doehlert para três variáveis é um cubo octaedro com oito vértices simétricos gerando oito triângulos equiláteros [170]. Este desenho permite gerar três projeções planas: uma de face triangular, uma de face quadrada e outra cuja face é um vértice. As projeções planas do desenho geram uma matriz, onde os valores experimentais se apresentam codificados pelas coordenadas de cada projeção. A Figura 4 ilustra os pontos experimentais para o planejamento Doehlert de três variáveis empregando uma projeção plana sobre uma face quadrada. A Tabela 3 mostra os valores codificados de cada coordenada para a projeção mostrada na Figura 4.

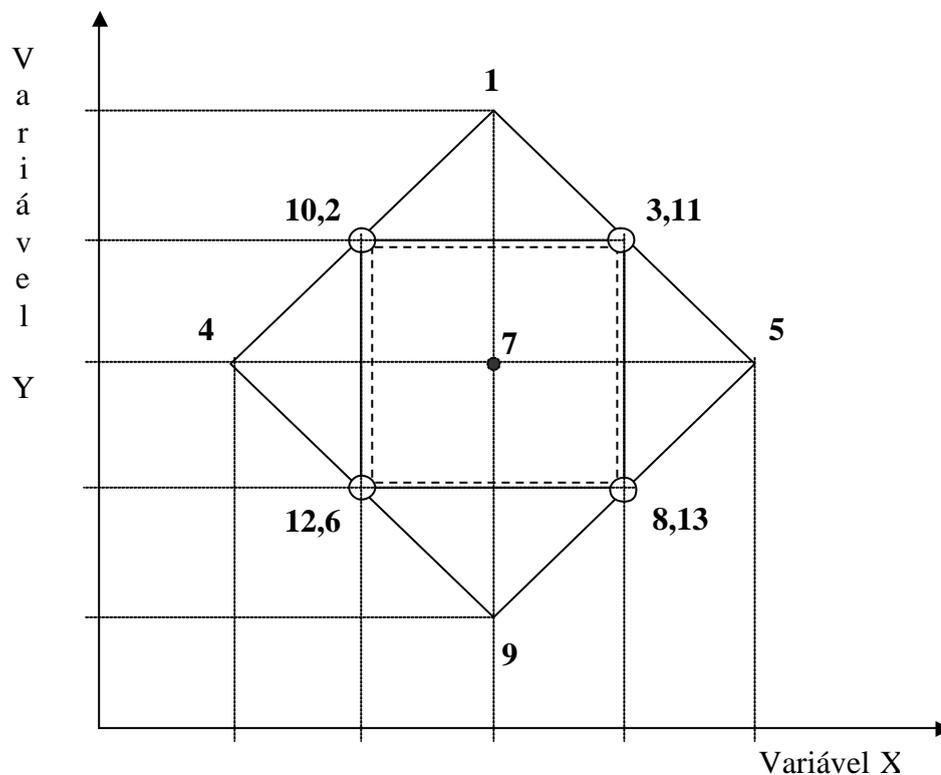


Figura 4. Projeção plana de face quadrada de um desenho Doehlert (cubo octaedro) para otimização de três variáveis.

Tabela 03. Valores codificados das coordenadas plana de face quadrada do desenho Doehlert para três variáveis com centro em (0;0;0).

Experimentos	Coordenadas
1	(0,1,0)
2	(-0.5,0.5,-0.707)
3	(0.5,0.5,0.707)
4	(-1,0,0)
5	(1,0,0)
6	(-0.5,-0.5,-0.707)
7	(0,0,0)
8	(0.5,-0.5,0.707)
9	(0,-1,0)
10	(-0.5,0.5,0.707)
11	(0.5,0.5,-0.707)
12	(-0.5,-0.5,0.707)
13	(0.5,-0.5,-0.707)
7	(0,0,0)
7	(0,0,0)

1.10 Critério de Lagrange [170]

O critério de Lagrange é aplicado para caracterizar a função resposta e calcular a segunda derivada (δ^2) desta função para determinar o ponto crítico (A,B,C), sendo que as equações quadráticas mostram apenas um ponto crítico, onde quatro situações são possíveis:

- (a) Não existe qualquer informação: $\Delta_2 = 0$
- (b) Um máximo relativo: $\Delta_1 < 0$; $\Delta_2 > 0$; $\Delta_3 < 0$
- (c) Um mínimo relativo: $\Delta_1 > 0$; $\Delta_2 > 0$; $\Delta_3 > 0$
- (d) Uma sela: se não ocorrer uma das situações acima

onde Δ_3 é chamado determinante de Hessian H(A,B,C) da função:

$$\Delta_3 = H(A,B,C) = \begin{vmatrix} \delta^2_{A,A} & \delta^2_{A,B} & \delta^2_{A,C} \\ \delta^2_{B,A} & \delta^2_{B,B} & \delta^2_{B,C} \\ \delta^2_{C,A} & \delta^2_{C,B} & \delta^2_{C,C} \end{vmatrix}$$

Δ_2 é calculado da determinante:

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} \delta^2_{A,A} & \delta^2_{A,B} \\ \delta^2_{B,A} & \delta^2_{B,B} \end{vmatrix}$$

e Δ_1 é a segunda derivada da função com relação à variável A:

$$\Delta_1 = \delta^2_{A,A}$$

Para funções polinomiais quadráticas, antes da aplicação do critério de Lagrange, um estudo preliminar pode ser realizado se considerarmos apenas o sinal dos coeficientes dos termos quadráticos para uma simples variável: **h**, **i** e **j**. Se todos os coeficientes são negativos, a função poderá mostrar um máximo; se todos os sinais são positivos a função poderá mostrar um mínimo; e quando alguns são positivos e os restos são negativos, o ponto crítico poderá ser um ponto sela. Apesar disto, será sempre necessário verificar estas conclusões aplicando o critério de Lagrange.

1.11 Parâmetros de eficiência de sistemas de pré-concentração em linha [171,172]

Terminado o processo de otimização do sistema de pré-concentração, é necessário descrever sua eficiência através dos parâmetros descritos abaixo.

1. Fator de enriquecimento (FE). O fator de enriquecimento é o critério mais utilizado para avaliação dos sistemas de pré-concentração. Teoricamente o termo é a razão entre a concentração do analito no concentrado, C_c , e a concentração do analito na amostra original C_a :

$$FE = C_c / C_a \quad (\text{Equação 01})$$

Na prática, a estimativa de FE não é tão simples e direta como é mostrado em sistemas em linha, devido à concentração verdadeira do analito no concentrado, C_c , não ser de fácil estimativa. No entanto, uma aproximação de FE é aceita pela sua definição como a razão dos coeficientes angulares das curvas de calibração com e sem a pré-concentração:

$$FE = b_p / b_s \quad (\text{Equação 02})$$

Curva com pré-concentração: $Y_p = b_p X + a_p$

Curva sem pré-concentração: $Y_s = b_s X + a_s$

A avaliação é então baseada no aumento da resposta do detector e não no aumento da concentração. No entanto, os valores de FE deduzidos concordarão com o valor verdadeiro se as condições analíticas características, que incluem a resposta do detector, permanecerem inalteradas para as duas curvas de calibração.

2. Eficiência de concentração (EC). Uma das principais razões para a implementação dos sistemas de pré-concentração em fluxo é sua alta eficiência comparada aos sistemas de batelada. Embora FE seja indispensável para a avaliação do sistema de pré-concentração, quando utilizado sozinho ele não fornece informações adequadas sobre sua eficiência. Um alto fator de enriquecimento não está necessariamente associado com alta eficiência, pois ele pode ter sido obtido

após um período de pré-concentração de horas ou dias, consumindo litros de amostra. EC é definido como o produto do fator de enriquecimento FE pela frequência f do número de amostras analisadas por minuto, expresso em min^{-1} . Deste modo, se a frequência de amostragem for expresso, em amostras analisadas por hora, tem-se:

$$EC = FE \times (f / 60) \quad (\text{Equação 03})$$

O seu valor mostra o fator de enriquecimento de um analito encontrado pelo sistema em um minuto. Isto possibilita o uso de valores de CE para comparação da eficiência dos procedimentos de pré-concentração baseados em diferentes princípios de separação.

3. Índice de consumo (IC). Reflete outro aspecto da eficiência de um sistema de pré-concentração, ou seja, a eficiência de utilização da amostra. Este conceito é definido como o volume da amostra, em mililitros, consumido para encontrar um FE unitário, e pode ser expresso pela equação:

$$IC = V_a / FE \quad (\text{Equação 04})$$

Onde V_a é o volume da amostra consumida para encontrar um valor de FE. A eficiência, neste sentido, pode ser muito importante quando a quantidade da amostra é limitada.

4. Fator de transferência de Fase (P). Em métodos de pré-concentração em fluxo o analito na amostra pode não ser completamente transferido para o concentrado

devido a um tempo de equilíbrio insuficiente. Nesta primeira categoria, a perda do analito nem sempre prejudica a eficiência do sistema. Ela não implica em uma séria perda da precisão, desde que a sua perda seja muito reprodutível para as amostras e padrões. Contudo, sob certas condições, quando perdas do analito acontecem devido à ocorrência de fenômenos indesejáveis no meio de concentração, como efeitos da matriz e interferências das espécies competidoras, os resultados são prontamente afetados. A transferência do analito a partir da fase da amostra para a fase concentrada, pode ser quantificada pelo fator de transferência de fase P, definido como a razão entre a massa do analito na solução concentrada, m_c , e aquela na amostra original, m_a :

$$P = m_c / m_a \quad \text{(Equação 05)}$$

É bom lembrar que o valor de P depende de outros fatores como, por exemplo, a vazão de amostragem. Por isto ele só deve ser determinado após todas as outras variáveis terem sido otimizadas para o sistema de pré-concentração em desenvolvimento.

EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 02 - DETERMINAÇÃO DE TITÂNIO EM ÁGUA DE MAR

2.1 Introdução

Nesta etapa do trabalho, foi desenvolvido um método para separação, pré-concentração e determinação de traços de Ti(IV) em amostras de água de mar usando espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). As amostras foram coletadas nos municípios de Camaçari e Salvador, localizados no estado da Bahia. Nesta região existe uma indústria de produção de dióxido de titânio, que libera efluentes para o mar. O método é baseado na reação de complexação de íons Ti(IV) pelo reagente 4-(2-tiazolilazo)-orcinol (TAO), seguida por sorção em carvão ativado e eluição com HNO_3 3 mol L^{-1} .

2.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e água desionizada foi utilizada para preparação das soluções. Foram utilizados os seguintes reagentes:

- Solução de titânio 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ a partir de ampola Titrisol MERCK.
- Solução de titânio 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ a partir da diluição da solução de 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ MERCK com água desionizada.
- Solução de HNO_3 3 mol L^{-1} , obtida pela diluição de 190 mL de HNO_3 concentrado P.A. (MERCK) para volume final de 1000 mL com água desionizada.
- Carvão ativado, Darco KB-B, 100 mesh, ALDRICH. O Carvão foi colocado em contato solução de HCl 50% v/v durante 24 h para promover a ativação.

-TAO 0,02% m/v - 0,020g de TAO (SIGMA-ALDRICH) dissolvido com álcool etílico P.A. (MERCK).para um volume final de 100 mL.

-Solução tampão acetato de sódio – ácido acético (pH 5,75) foi obtida a partir da mistura de 82,03 g de acetato de sódio (MERCK) dissolvido em água desionizada e o pH ajustado para 5,75 com ácido acético p.a. (MERCK) e diluído para 1 L.

-Solução de hidroxilamina 1,0% m/v foi preparada pela dissolução de 1,0 g de cloridrato de hidroxilamina (MERCK) com água desionizada e diluído para 100 mL.

2.3 Instrumentação

-Espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) – Czerny-Turner, seqüencial, marca ARL, modelo 3410, com mini-tocha, nebulizador pneumático concêntrico, grade de difração de 2400 linhas por milímetro, largura da fenda 20 μm , faixa espectral 190-800 μm , bomba peristáltica Rainin (modelo-Rabbit). Os parâmetros instrumentais estão descritos na Tabela 4.

-pHmetro digital DIGIMED DM 20.

-Agitador de frascos mecânico ÉTICA 100 rotações / minuto.

Tabela 4. Parâmetros operacionais do ICP OES para determinação de Ti(IV)

Parâmetro	Valor
Linha analítica	334,941 nm
Potência incidente	650 W
Potência refletida	< 5 W
Nebulizador	Vidro, Meinhard
Vazão de fluxo do argônio	7,5 L min ⁻¹
Vazão de fluxo de gás auxiliar	0,8 L min ⁻¹
Vazão de fluxo de gás de arraste	0,8 L min ⁻¹
Vazão de fluxo de aspiração da solução da amostra	2,5 mL min ⁻¹

2.4 Procedimento experimental

A Figura 5 representa o fluxograma do procedimento desenvolvido neste trabalho

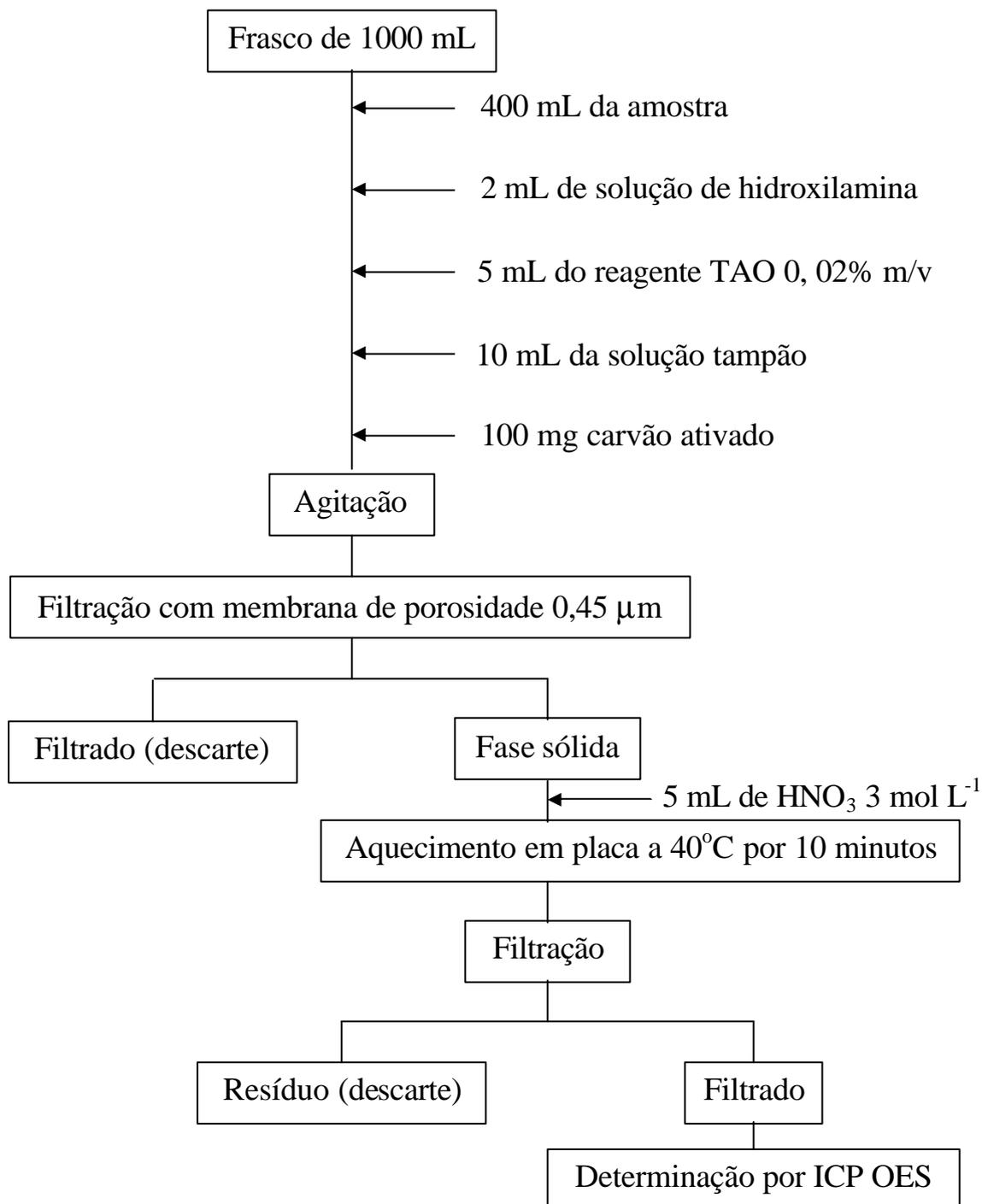


Figura 5. Fluxograma do procedimento

2.5 Estudo do efeito do pH na complexação e sorção do complexo em carvão ativado

2.5.1 Procedimento

Em erlenmeyer foram adicionados 400 mL de água desionizada, 10 µg de titânio, 2 mL de hidroxilamina 1%, 5 mL de solução do reagente TAO 0,02% m/v, 10 mL de solução tampão 1 mol L⁻¹ (Tabela 5). Em seguida, foram adicionados 100 mg de carvão ativado e agitou-se o sistema por cerca de 20 minutos. Filtrou-se a solução usando filtro de membrana 0,45 µm e transferiu-se a fase sólida para o erlenmeyer.

Dessorção: Foram adicionados 2 mL de HNO₃ concentrado ao erlenmeyer contendo a fase sólida, aqueceu-se até completa evaporação do HNO₃. Adicionaram-se 10 mL de HNO₃ 5,0%, agitou-se a solução durante 5 minutos e em seguida filtrou a solução usando papel de filtro quantitativo.

Tabela 5. Soluções tampão empregadas para verificar o efeito do pH na complexação e sorção do complexo em carvão ativado

Solução tampão	pH da solução amostra com o tampão
Glicina (pH 2,0)	2,29
Acetato (pH 3,75)	3,82
Acetato (pH 4,75)	4,71
Acetato (pH 5,75)	5,48
Amoniacal (pH 7,0)	6,80
Amoniacal (pH 9,0)	8,85

2.5.2 Resultados e discussão

De acordo com a Figura 6 é possível observar que a recuperação foi quantitativa (entre 95 e 105% de recuperação) se o pH for mantido entre 3,82 e 6,80. Assim, para o desenvolvimento do trabalho recomenda-se a solução tampão acetato pH 5,75.

Em pH 8,85 é possível observar que a recuperação não ocorre de forma quantitativa o que pode ser atribuído a possível hidrólise do titânio. Enquanto que em pH 2,29 podem estar ocorrendo os seguintes casos: (a) competição entre o analito e íons H^+ pelos sítios ativos do carvão ativado; (b) protonação do reagente.

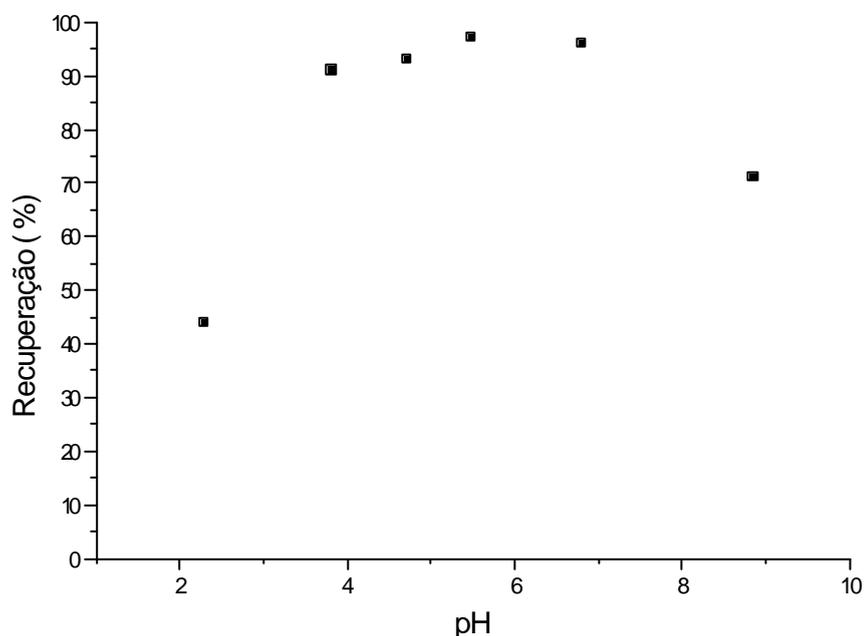


Figura 6. Efeito do pH na complexação e sorção do complexo em carvão ativado.

2.6 Recuperação do titânio em presença de espécies estabilizadoras

Em ensaio preliminar foi observado que o titânio(IV) reage diretamente com o TAO. Contudo, a recuperação só foi significativa quando em presença da hidroxilamina. Baseado nesta observação, foi desenvolvido um estudo para verificar se o mesmo ocorria empregando o ácido ascórbico.

2.6.1 Procedimento

Em erlenmeyer foram adicionados 400 mL de água desionizada, 10 µg de titânio, 2 mL de solução* a 1% m/v, 5 mL de solução do reagente TAO 0,02% m/v, 10 mL de solução tampão. Em seguida, foram adicionados 100 mg de carvão ativado e agitou-se o sistema por cerca de 20 minutos. Filtrou-se a solução usando filtro de membrana 0,45 µm e transferiu-se a fase sólida para o erlenmeyer.

Dessorção: Foram adicionados 2 mL de HNO₃ concentrado ao erlenmeyer contendo a fase sólida, aqueceu-se até completa evaporação do HNO₃. Adicionaram-se 10 mL de HNO₃ 5,0%, agitou-se a solução durante 5 minutos e em seguida filtrou a solução usando papel de filtro quantitativo.

* Foram testadas as soluções de cloridrato de hidroxilamina e ácido ascórbico.

2.6.2 Resultados e discussão

De acordo com a Tabela 6 é possível observar que a recuperação é quantitativa apenas quando a solução de cloridrato de hidroxilamina foi empregada. O resultado obtido utilizando o ácido ascórbico foi muito próximo daquele observado

na ausência das soluções estudadas. De acordo com estudo desenvolvido por Ferreira et al, no qual foi feita a determinação de titânio empregando o reagente TAC em presença de hidroxilamina, a titulação potenciométrica revelou que o titânio(IV) não é reduzido por cloridrato de hidroxilamina [173]. Os autores concluíram que o sal participa da formação do complexo, gerando um complexo ternário Ti(IV):TAC:(NH₂OH)_x. Assim, pode-se inferir que o processo não envolve a redução do Ti(IV) e sim uma possível estabilização do complexo Ti(IV)-TAO através da formação de um complexo ternário.

Tabela 6. Estudo da recuperação do titânio

Soluções	Recuperação, %
Hidroxilamina	99,4 ± 1,7
Acido ascórbico	90,6 ± 2,9
#	89,0 ± 2,1

sem hidroxilamina e ácido ascórbico

Intervalo de confiança de 95% (n=3)

2.7 Estudo da dessorção usando solução de HNO₃ 3 mol L⁻¹

2.7.1 Procedimento

Em erlenmeyer foram adicionados 400 mL de água desionizada, 10 µg de titânio, 2 mL de hidroxilamina 1% m/v, 5 mL de solução do reagente TAO 0,02% m/v, 10 mL de solução tampão. Em seguida, foram adicionados 100 mg de carvão ativado e agitou-se o sistema por cerca de 20 minutos. Filtrou-se a solução usando filtro de membrana 0,45 µm e transferiu-se a fase sólida para o erlenmeyer.

Dessorção: Foram adicionados 5 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} ao erlenmeyer contendo a fase sólida e submeteu-se aos procedimentos descritos na Tabela 7. Em seguida, filtrou-se a solução usando papel de filtro quantitativo.

2.7.2 Resultados e discussão

Na Tabela 7 são mostrados os resultados de recuperação, na qual é possível observar que o procedimento 2 é mais eficiente na dessorção do analito. Este foi empregado nos demais estudos.

Tabela 7. Estudo da dessorção do complexo do carvão ativado

Procedimento	Recuperação, %
1. Agitar a mistura por 10 minutos	88
2. Aquecer a mistura a 40 °C por 10 minutos	96
3. Sonicar (potência de 40 W) a mistura durante 10 minutos à temperatura aproximada de 30 °C	86

Intervalo de confiança de 95% (n=3)

2.8 Estudo da dessorção usando soluções de HNO_3 e HCl

2.8.1 Procedimento

Em erlenmeyer foram adicionados 400 mL de água desionizada, 10 μg de titânio, 2 mL de hidroxilamina 1% m/v, 5 mL de solução do reagente TAO 0,02% m/v, 10 mL de solução tampão. Em seguida, foram adicionados 100 mg de carvão

ativado e agitou-se o sistema por cerca de 20 minutos. Filtrou-se a solução usando filtro de membrana 0,45 μm e transferiu-se a fase sólida para o erlenmeyer.

Dessorção: o objetivo desta etapa foi testar a dessorção do analito usando soluções 3 mol L⁻¹ de HNO₃ e HCl. Foram adicionados 5 mL do eluente ao erlenmeyer contendo a fase sólida e aqueceu-se a mistura a 40 °C por 10 minutos. Em seguida, filtrou-se a solução usando papel de filtro quantitativo.

2.8.2 Resultados e discussão

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8 conclui-se que utilizando a solução de HNO₃ obtém-se recuperação quantitativa. Isto pode ser atribuído ao potencial da solução de HNO₃ de oxidar o carvão ativado resultando em dessorção mais eficiente.

Tabela 8. Estudo do efeito do ácido na dessorção do complexo do carvão ativado

Eluente (3 mol L ⁻¹)	Recuperação*, %
HNO ₃	100,4 \pm 2,1
HCl	90,6 \pm 2,1

* Intervalo de confiança de 95% (n=3)

2.9 Estudo do efeito do tempo na sorção do complexo Ti-TAO no carvão ativado

2.9.1 Procedimento

Em erlenmeyer foram adicionados 400 mL de água desionizada, 10 µg de titânio, 2 mL de hidroxilamina 1% m/v, 5 mL de solução do reagente TAO 0,02% m/v, 10 mL de solução tampão. Em seguida, foram adicionados 100 mg de carvão ativado e submeteu-se aos testes de agitação nos seguintes intervalos de tempo: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 e 20 minutos. Filtrou-se a solução usando filtro de membrana 0,45 µm e transferiu-se a fase sólida para o erlenmeyer.

Dessorção: Foram adicionados 5 mL de HNO₃ 3 mol L⁻¹ ao erlenmeyer contendo a fase sólida e aqueceu-se a mistura a 40 °C por 10 minutos. Em seguida, filtrou-se a solução usando papel de filtro quantitativo.

2.9.2 Resultados e discussão

Na Figura 7 observou-se que para tempo de agitação igual ou superior a 5 minutos obteve-se recuperação superior a 95%, valor este considerado significativo. Os demais testes foram desenvolvidos empregando tempo de agitação de 5 minutos.

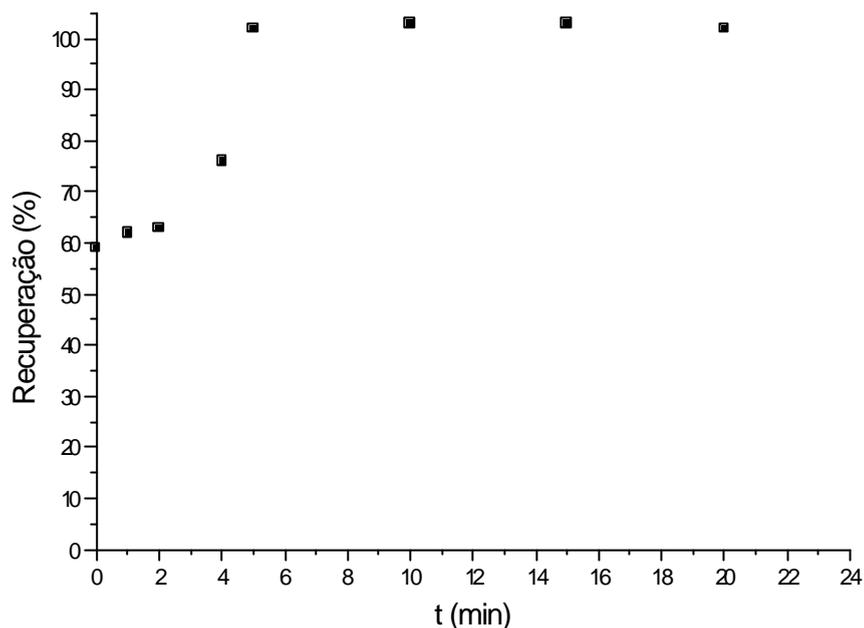


Figura 7. Estudo do efeito do tempo de agitação na sorção do complexo Ti-TAO no carvão ativado

2.10 Estudo da quantidade de cloridrato de hidroxilamina

2.10.1 Procedimento

Em erlenmeyers foram adicionados 400 mL de água desionizada; em seguida, foram adicionadas diferentes quantidades de hidroxilamina (variando de 1,0 a 20,0 mg), 10 µg de titânio, 5 mL de solução do reagente TAO 0,02% m/v, 10 mL de solução tampão. Após, foram adicionados 100 mg de carvão ativado e agitou-se o sistema por 5 minutos. Filtrou-se a solução usando filtro de membrana 0,45 µm e transferiu-se a fase sólida para o erlenmeyer.

Dessorção: Foram adicionados 5 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} ao erlenmeyer contendo a fase sólida e aqueceu-se a mistura a 40 °C por 10 minutos. Em seguida, filtrou-se a solução usando papel de filtro quantitativo.

2.10.2 Resultados e discussão

Na Figura 8 observou-se que 1,0 mg de hidroxilamina foi suficiente para promover uma recuperação significativa do analito. Contudo, a fim de garantir este patamar de eficiência quando o analito estiver em presença de outras espécies, sugere-se o emprego de 20,0 mg de hidroxilamina.

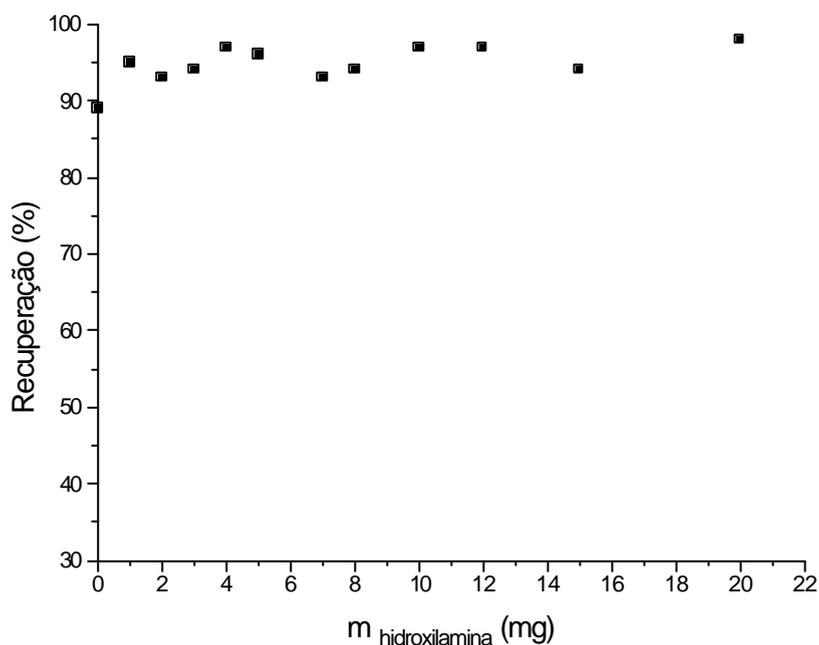


Figura 8. Estudo da quantidade de cloridrato de hidroxilamina

2.11 Estudo da quantidade do reagente TAO

2.11.1 Procedimento

Em erlenmeyers foram adicionados 400 mL de água desionizada, 10 µg de titânio, 2 mL de hidroxilamina a 1,0% m/v. Em seguida, foram adicionadas diferentes quantidades do reagente TAO (variando de 0 a 5000 µg), 10 mL de solução tampão. Após, foram adicionados 100 mg de carvão ativado e agitou-se o sistema por 5 minutos. Filtrou-se a solução usando filtro de membrana 0,45 µm e transferiu-se a fase sólida para o erlenmeyer.

Dessorção: Foram adicionados 5 mL de HNO₃ 3 mol L⁻¹ ao erlenmeyer contendo a fase sólida e aqueceu-se a mistura a 40 °C por 10 minutos. Em seguida, filtrou-se a solução usando papel de filtro quantitativo.

2.11.2 Resultados e discussão

A partir da análise da Figura 9 observou-se que a recuperação só ocorreu de forma significativa quando foi empregada uma quantidade de TAO igual ou superior a 800 µg. Porém, a fim de garantir completa complexação do analito quando este estiver em presença de outras espécies, sugere-se o emprego de quantidade 5 vezes superior a mínima observada, o que corresponde a 4,00 mg de TAO.

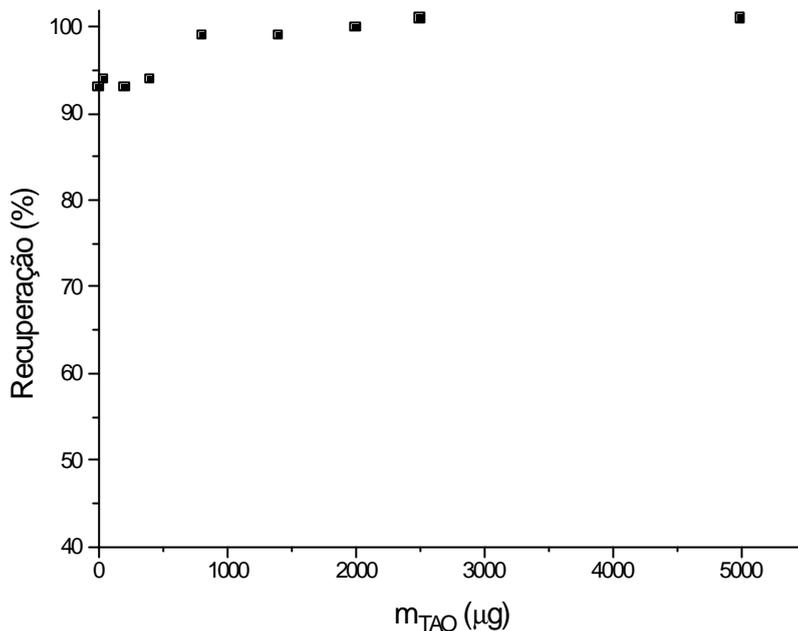


Figura 9. Estudo da quantidade do reagente TAO

2.12 Estudo da quantidade de carvão ativado

2.12.1 Procedimento

Em erlenmeyers foram adicionados 400 mL de água desionizada, 10 μg de titânio, 2 mL de hidroxilamina a 1,0% m/v, 5 mL de reagente TAO 0,02% m/v, 10 mL de solução tampão. Em seguida, foram adicionadas quantidades de carvão ativado (variando de 20 a 100 mg) e agitou-se o sistema por 5 minutos. Filtrou-se a solução usando filtro de membrana 0,45 μm e transferiu-se a fase sólida para o erlenmeyer.

Dessorção: Foram adicionados 5 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} ao erlenmeyer contendo a fase sólida e aqueceu-se a mistura a 40 $^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos. Em seguida, filtrou-se a solução usando papel de filtro quantitativo.

2.12.2 Resultados e discussão

A partir da análise da Figura 10 conclui-se que para se obter recuperação significativa foi necessário empregar uma quantidade mínima de 40 mg de carvão ativado. Entretanto, recomenda-se utilizar 100 mg da fase sólida a fim de garantir completa sorção do complexo em presença de outras espécies.

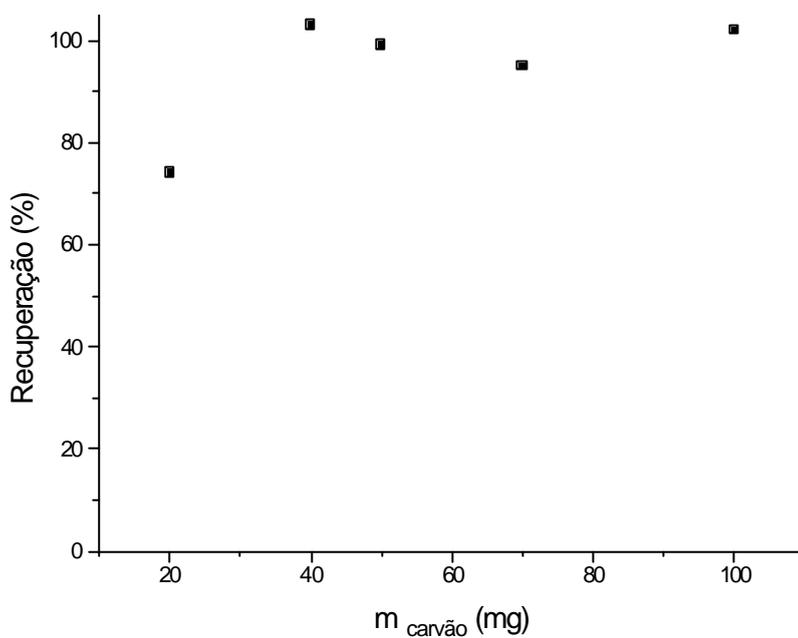


Figura 10. Estudo da quantidade de carvão ativado empregando volume de amostra de 400 mL

2.13 Estudo da reprodutibilidade do sistema

2.13.1 Procedimento

Em diferentes recipientes de polipropileno (capacidade 1 L) foram adicionados 400 mL de água desionizada, 0,4 e 1,0 μg de titânio, 2 mL de hidroxilamina a 1,0% m/v, 5 mL de reagente TAO 0,02% m/v, 10 mL de solução tampão. Em seguida, foram adicionados 100 mg de carvão ativado e agitou-se o sistema por 5 minutos. Filtrou-se a solução usando filtro de membrana 0,45 μm e transferiu-se a fase sólida para o erlenmeyer.

Dessorção: Foram adicionados 5 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} ao erlenmeyer contendo a fase sólida e aqueceu-se a mistura a 40 $^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos. Em seguida, filtrou-se a solução usando papel de filtro quantitativo.

Obs.: Para este estudo foram feitos oito experimentos para cada quantidade de titânio mencionada no procedimento.

2.13.2 Resultados e discussão

A partir dos resultados mostrados na Tabela 9 conclui-se que o sistema apresenta boa precisão, desvios padrão relativo de 4,7 e 2,5% para concentrações de titânio de 1,00 e 2,50 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os erros relativos percentuais foram calculados e mostraram-se igual ou menor a 5%.

Tabela 9. Estudo da reprodutibilidade do sistema Ti-TAO

Concentração de titânio ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Titânio encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Desvio padrão relativo percentual	Recuperação, %
1,00	$1,05 \pm 0,05$	4,7	105
2,50	$2,40 \pm 0,06$	2,5	96

2.14 Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)

A sensibilidade do método foi determinada por meio dos limites de detecção e de quantificação. O LD é a quantidade mínima que pode ser detectada por um método. De acordo com a IUPAC, o LD deve ser determinado dividindo o valor correspondente a três vezes o desvio padrão do sinal analítico do branco (σ_{branco}) obtido de 20 a 30 medidas, pela inclinação da curva analítica [174]. O LQ é a menor quantidade que pode ser medida com um determinado grau de confiança. Para calcular o LQ divide-se o valor correspondente a dez vezes o desvio padrão do branco pela inclinação da curva analítica [175]. No procedimento proposto, para determinar o LD e o LQ, foi inicialmente encontrada a massa de titânio presente nos 5 mL de solução obtidos após a pré-concentração, em seguida o valor da massa foi dividido pelo volume inicial de amostra (400 mL). Dos resultados obtidos foi calculado o desvio padrão e o valor obtido foi multiplicado por 3 e 10 para obtenção do LD e LQ respectivamente. Os limites de detecção e quantificação foram respectivamente $0,01$ e $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ para um volume de amostra de 400 mL.

2.15 Efeito de outras espécies sobre o método proposto

2.15.1 Procedimento

Foram medidas as quantidades de soluções dos íons relacionados na Tabela 10, variando, separadamente, a massa de cada espécie e adicionou-se a diferentes erlenmeyers de 500 mL. Em seguida, foram adicionados 400 mL de água desionizada, 1,0 µg de titânio, 2 mL de hidroxilamina a 1,0% m/v, 5 mL de reagente TAO 0,02% m/v, 10 mL de solução tampão. Após, foram adicionados 100 mg de carvão ativado e agitou-se o sistema por 5 minutos. Filtrou-se a solução usando filtro de membrana 0,45 µm e transferiu-se a fase sólida para o erlenmeyer.

Dessorção: Foram adicionados 5 mL de HNO₃ 3 mol L⁻¹ ao erlenmeyer contendo a fase sólida e aqueceu-se a mistura a 40 °C por 10 minutos. Em seguida, filtrou-se a solução usando papel de filtro quantitativo.

2.15.2 Resultados e discussão

De acordo com os resultados obtidos verificou-se que o procedimento proposto não foi afetado, de forma significativa, na presença das espécies testadas, nas quantidades especificadas. Considerar como alteração significativa um variação maior que 10% na recuperação de uma solução de 1 µg de Ti(IV).

Tabela 10. Efeito de outras espécies sobre o método proposto

Íon	Quantidade estudada (μg)	Recuperação (%)
Fe^{+2}	10	100
Pb^{+2}	10	100
Co^{+2}	10	95
Ni^{+2}	10	90
Cu^{+2}	10	93
Zn^{+2}	10	95
Mn^{+2}	10	93
Cd^{+2}	10	92
Mo^{+6}	100	90
Ca^{+2}	10000	90
Mg^{+2}	10000	97
Na^{+}	6×10^5 (0,6 g)	94
K^{+}	4×10^5 (0,4 g)	105
NO_3^{-}	4×10^4 (0,04 g)	99
Cl^{-}	6×10^5 (0,6 g)	101

2.16 Aplicação

As amostras de água de mar foram coletadas nas praias de Arembepe (Camaçari), Ipitanga (Lauro de Freitas), Stella Mares e Ondina (Salvador), Bahia. Vale ressaltar que no município de Camaçari, especificamente em Arembepe, existe uma indústria de produção de dióxido de titânio, que libera efluentes para o mar. As amostras foram armazenadas em recipientes plásticos e conservadas em banho de gelo durante o transporte.

As amostras foram filtradas em membranas de acetato de celulose 0,45 μm usando bomba de vácuo (compressor – aspirador DIA-PUMP).

2.16.1 Procedimento

Mediu-se uma alíquota de 400 mL da amostra e adicionou-se a diferentes frascos de polipropileno. Em seguida, foram adicionados 2 mL de hidroxilamina a 1,0% m/v, 5 mL de reagente TAO 0,02% m/v, 10 mL de solução tampão, 100 mg de carvão ativado e agitou-se o sistema por 5 minutos. Filtrou-se a solução usando filtro de membrana 0,45 μm e transferiu-se a fase sólida para um erlenmeyer.

Dessorção: Foram adicionados 5 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} ao erlenmeyer contendo a fase sólida e aqueceu-se a mistura a 40 $^\circ\text{C}$ por 10 minutos. Em seguida, filtrou-se a solução usando papel de filtro quantitativo.

O teste de recuperação foi feito adicionando-se 0,10 μg de titânio(IV) a diferentes frascos de polipropileno contendo uma alíquota de 400 mL da amostra.

2.16.2 Resultados das análises

Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 11, onde é possível observar que os percentuais de recuperações obtidos foram considerados satisfatórios (95 a 105%), o que comprova a eficiência do método usado. O teor de titânio nas amostras analisadas variou de 0,04 a 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$, encontrando-se na mesma faixa de concentração citada na literatura, que varia de 0,004 a 4,786 $\mu\text{g L}^{-1}$ [150].

Tabela 11. Resultados das análises das amostras de água de mar

Amostra	Titânio adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Titânio encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Praia de Arembepe	0 0,25	$0,07 \pm 0,02$ $0,32 \pm 0,02$	100
Praia de Stella Mares	0 0,25	$0,07 \pm 0,02$ $0,31 \pm 0,02$	96
Praia de Ipitanga	0 0,25	< LD $0,24 \pm 0,03$	96
Praia do Rio Vermelho	0 0,25	$0,15 \pm 0,02$ $0,39 \pm 0,02$	96
Praia de Ondina	0 0,25	$0,04 \pm 0,02$ $0,30 \pm 0,02$	104

Intervalo de Confiança de 95% (n=3).

CAPÍTULO 03 - DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO

3.1 Introdução

Nesta etapa do trabalho, propõe-se um método para separação, pré-concentração e determinação de traços de Cd em amostras de água mineral usando espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).

O procedimento é fundamentado na sorção do Cd(II) em uma coluna de pré-concentração preenchida com a resina XAD-2 impregnada com o reagente TAO. Após a retenção, o analito foi eluído com HCl 0,50 mol L⁻¹. Um planejamento experimental foi desenvolvido para definir as condições ótimas para determinação do cádmio.

3.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e a água desionizada foi utilizada para preparação das soluções. Foram utilizados os seguintes reagentes:

- Solução de cádmio 1000 µg mL⁻¹, a partir de ampola Titrisol (MERCK).
- Solução de cádmio 10 µg mL⁻¹, a partir da diluição da solução de 1000 µg mL⁻¹ MERCK com água desionizada.
- Solução de HCl 0,50 mol L⁻¹, obtida pela diluição de 41,3 mL de HCl concentrado P.A. (MERCK) para volume final de 1000 mL com água desionizada.
- TAO 0,02% m/v - 0,020g de TAO (SIGMA-ALDRICH) dissolvido com álcool etílico P.A. (MERCK) para um volume final de 100 mL.

-Solução tampão amoniacal $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 8.6), obtida a partir da dissolução de 13,37 g de cloreto de amônio (MERCK) em água desionizada. O pH da mistura foi ajustado para 8,6 com hidróxido de amônio P.A. (MERCK) e diluído para 1 L.

3.3 Instrumentação

- Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS), modelo VARIAN SpectraA 220 (Mulgrave, Victoria, Australia). Os parâmetros instrumentais utilizados estão descritos na Tabela 12.
- Medidor de pH digital DIGIMED DM 20
- Bombas peristálticas ALITEA C-6 XV (Stockholm, sweden)
- Tubos TYGON
- Válvula manual modelo RHEODYNE 5041 (Cotati, Califórnia, USA).

Tabela 12. Parâmetros operacionais do FAAS para determinação de Cd(II)

Parâmetro	Valor
Linha analítica	228,8 nm
Largura da Fenda	0,5 nm
Corrente da lâmpada	4,0 mA
Altura do queimador	13,5 mm
Vazão de fluxo do acetileno	$2,0 \text{ L min}^{-1}$
Vazão de fluxo do ar	$13,5 \text{ L min}^{-1}$
Vazão de fluxo de aspiração da solução da amostra	5 a 6 mL min^{-1}

3.4 Preparo da minicoluna de XAD-2 impregnada com TAO

Um tubo plástico com diâmetro de 4,0 mm e 4,5 cm de comprimento, empregado em aplicação intravenosa de soro, preenchido com 0,1 g da resina Amberlite XAD-2 foi usado como minicoluna. Em seguida, passou-se uma solução de TAO 0,02% (m/v) através da coluna a uma vazão de 5,0 mL min⁻¹ durante 10 minutos. Esta foi lavada com solução de hidróxido de sódio 10% (m/v), a fim de remover o excesso do TAO. Após, lavou-se a coluna com uma solução de ácido nítrico 10% (v/v) para remover espécies potencialmente contaminantes, e finalmente foi passada água desionizada na coluna para remover o excesso de ácido.

3.5 Sistema de pré-concentração em linha

Na etapa de pré-concentração foi usado um sistema, conforme Figura 11, envolvendo duas bombas peristálticas, dois tubos de tygon, uma válvula conectada a minicoluna descrita no item acima.

O procedimento foi desenvolvido baseado no tempo. Com a válvula na posição de amostragem, a amostra ajustada em pH 8,6 (S), contendo entre 0,016 e 5,0 µg L⁻¹ de cádmio, foi bombeada por 3 minutos a uma vazão de 11,0 mL min⁻¹ através da minicoluna que reteve o cádmio por sorção química. A solução restante foi para o descarte (W). Comutando a válvula para a posição de eluição, passava-se através da coluna no sentido inverso ao de amostragem, uma solução de HCl 0,50 mol L⁻¹ (E), a uma vazão de 5,0 mL min⁻¹ para extrair o cádmio. O analito extraído foi introduzido diretamente no nebulizador do espectrômetro de absorção atômica em chama.

Os sinais transientes foram processados como altura máxima de pico pelo software do instrumento. O procedimento foi realizado em triplicatas para cada amostra, e a média dos valores de altura de pico, foram registrados. Não foi necessário recondicionar a minicoluna com tampão ao final de cada ciclo pois as amostras foram tamponadas antes da etapa de pré-concentração.

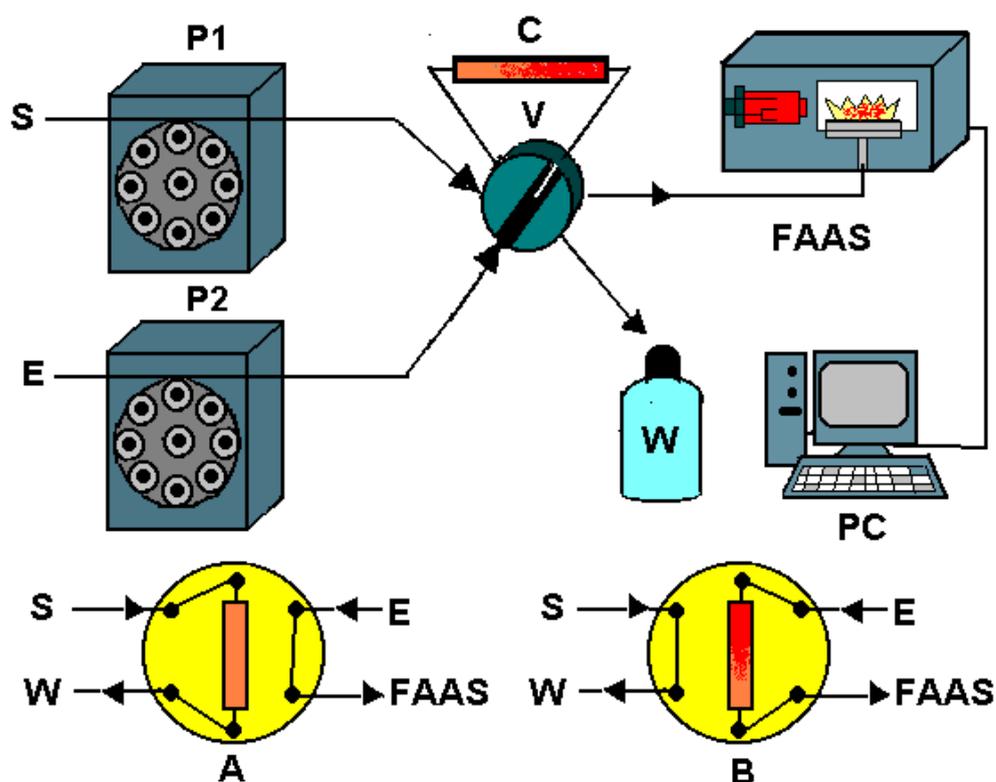


Figura 11. Diagrama esquemático do sistema de pré-concentração em fluxo utilizado para pré-concentração e determinação de cádmio. S, amostra; E, eluente, P1 e P2 , bombas peristálticas; C, minicoluna; V, válvula; FAAS, espectrômetro de absorção atômica em chama e W, descarte. A: válvula na etapa de pré-concentração. B: válvula na posição de eluição.

3.6 Estudo preliminar - Escolha da solução-tampão para a pré-concentração de Cd(II) no sistema XAD-2/TAO em linha

A seleção da solução tampão foi feita com base em ensaios envolvendo as seguintes soluções-tampão: acetato de sódio/ácido acético, hidroximetil aminometano (Tris)/ácido clorídrico e cloreto de amônio/hidróxido de amônio. Para este estudo, cada solução tampão foi adicionada a uma solução de Cd $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de forma a obter uma solução com concentração final de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. As condições empregadas foram: vazão de amostragem $6,7 \text{ mL min}^{-1}$, vazão de eluição $5,0 \text{ mL min}^{-1}$, eluente HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, tempo de pré-concentração 1 min. Os resultados estão dispostos na Tabela 13.

Tabela 13. Estudo da eficiência de diferentes soluções-tampão no sistema em linha para pré-concentração de Cd(II).

Tampão	pH	Absorvância
Acetato	3,75	0,0024
Acetato	5,75	0,0039
Tris	7,00	0,0366
Tris	8,00	0,0685
Amoniacal	9,00	0,0695
Amoniacal	10,00	0,0406

De acordo com a Tabela 13 o maior sinal analítico obtido foi o empregando a solução-tampão amoniacal, sendo que esta foi empregada nos demais experimentos.

3.7 Procedimento de otimização

O procedimento de otimização foi realizado empregando um planejamento fatorial 2^4 e com ponto central, em duplicata, totalizando 20 experimentos e, em seguida, foi empregada a matriz de Doehlert. Durante este processo o sistema de pré-concentração em linha foi operado no modo de amostragem baseado no volume, usando-se 10,0 mL de uma solução de cádmio $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Foram estudadas as seguintes variáveis: vazão de amostragem (VA), concentração do eluente (CE), pH e concentração da solução tampão (CT). Os valores dos níveis máximo, central e mínimo de cada variável são apresentados na Tabela 14 e foram escolhidos baseando-se em ensaios experimentais preliminares.

Tabela 14. Níveis das variáveis no planejamento fatorial 2^4

Símbolo	Variável	Nível baixo (-)	Nível central (0)	Nível alto (+)
VA	Vazão de amostragem (mL min^{-1})	3,7	7,4	11,0
CE	Concentração do eluente (mol L^{-1})	0,1	0,3	0,5
CT	Concentração do tampão (mol L^{-1})	0,25	0,63	1,0
pH	pH	8,0	9,0	10

A avaliação do sistema foi feita usando como resposta analítica o parâmetro Absorvância (ABS) e Eficiência de sensibilidade (ES). A ES é um parâmetro que leva em consideração a resposta analítica em função do tempo e é determinada pela seguinte equação:

$$ES = ABS/\text{tempo}, \quad (\text{Equação 06})$$

Como o tempo pode ser expresso como pela razão entre o volume da solução e a vazão de amostragem, temos:

$$ES = (ABS \times \text{vazão})/\text{volume} \quad (\text{Equação 07})$$

Os dados experimentais foram processados no programa STATISTICA tendo-se um nível de confiança fixo a 95%.

3.8 Resultados e discussão

3.8.1 Planejamento experimental

Após o ensaio preliminar e consulta criteriosa da literatura foi desenvolvido um planejamento fatorial 2^4 composição central. A intenção era investigar de forma preliminar a influência das variáveis no processo. A Tabela 14 apresenta as variáveis e os níveis empregados no planejamento. A Tabela 15 mostra a matriz de planejamento experimental e os resultados obtidos em duplicata em cada corrida expresso como absorvância e eficiência de sensibilidade.

Tabela 15. Matriz e resultados do planejamento fatorial de dois níveis para determinação de Cd(II) no sistema de pré-concentração em linha

Nº	VA	CE	pH	CT	Absorvância	Eficiência de sensibilidade
01	+	+	+	+	0,0241	0,0290
02	+	+	+	-	0,0867	0,1040
03	+	+	-	+	0,0744	0,0893
04	+	+	-	-	0,1196	0,1435
05	+	-	+	+	0,0193	0,0231
06	+	-	+	-	0,0651	0,0781
07	+	-	-	+	0,0633	0,0760
08	+	-	-	-	0,1083	0,1300
09	-	+	+	+	0,0323	0,0119
10	-	+	+	-	0,1061	0,0393
11	-	+	-	+	0,1012	0,0374
12	-	+	-	-	0,1663	0,0615
13	-	-	+	+	0,0221	0,0082
14	-	-	+	-	0,0869	0,0322
15	-	-	-	+	0,0943	0,0349
16	-	-	-	-	0,1385	0,0512
C	0	0	0	0	0,1085	0,0852
C	0	0	0	0	0,1129	0,0886
C	0	0	0	0	0,1088	0,0854
C	0	0	0	0	0,1155	0,0906

Para comparação as respostas são dadas em termos de Absorvância e Eficiência de sensibilidade. Nota-se que as respostas mais altas em termos de absorvância (volume de amostragem fixo) foram obtidas nos ensaios 12 e 16. O que estes ensaios têm em comum é que VA, concentração do tampão e pH estão nos seus níveis inferiores. No entanto, as respostas mais altas em termos de eficiência de sensibilidade (tempo de amostragem fixo) foram obtidas nos ensaios 4 e 8. Comparando-se os níveis das variáveis nestes ensaios com os ensaios que apresentaram maior absorvância, verifica-se que a única diferença entre eles está no nível da variável VA. Sendo assim, a Eficiência de sensibilidade como resposta analítica indica que vazões de amostragens altas são preferíveis neste sistema de pré-concentração em linha com amostragem baseada no tempo.

Baseando-se na Eficiência de sensibilidade como resposta analítica, considerando a análise descrita acima, a significância dos efeitos relacionados as variáveis estudadas foi avaliada através da Análise de Variância (ANOVA) e os efeitos foram verificados utilizando-se os valores P [176]. Os resultados estão apresentados como Gráfico de Pareto, mostrado na Figura 12.

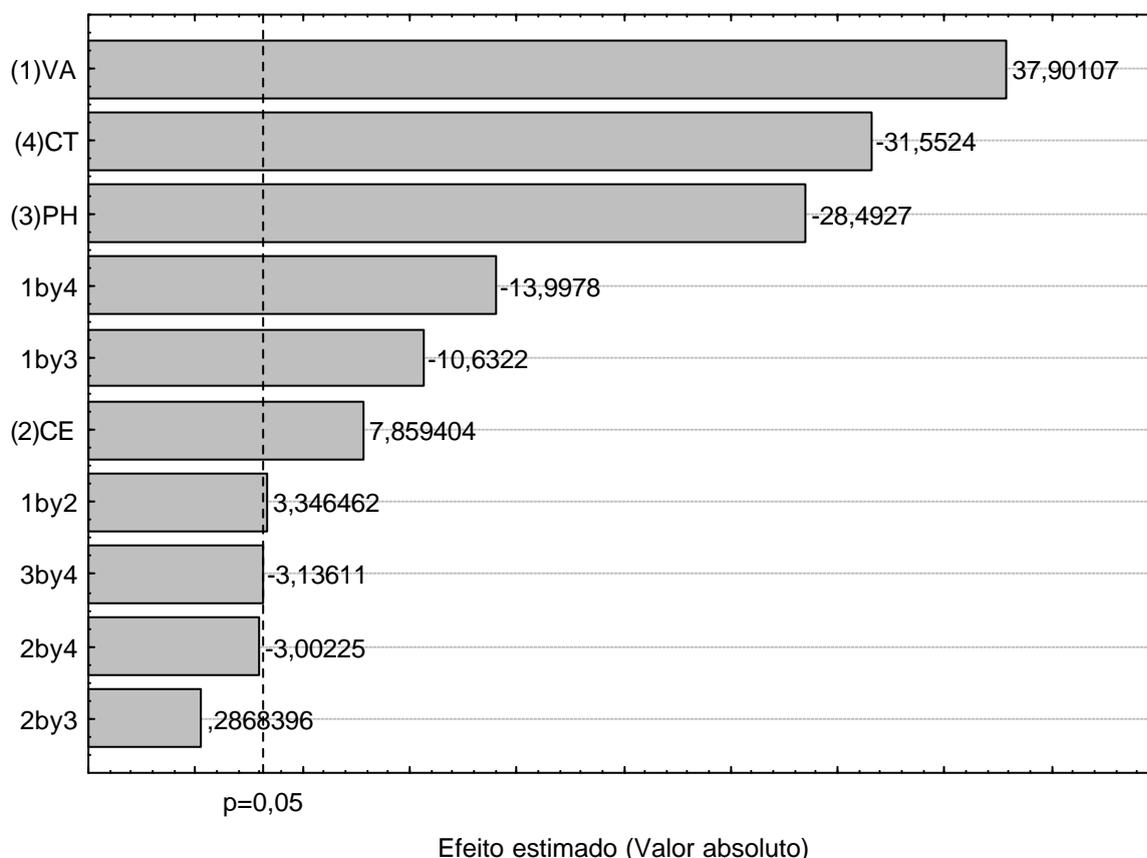


Figura 12. Gráfico de Pareto dos efeitos para as variáveis estudadas no sistema de pré-concentração do cádmio. A resposta utilizada foi a Eficiência de sensibilidade. Nível de confiança a 95%.

Na Figura 12 pode-se observar que as variáveis vazão de amostragem (VA), concentração do tampão (CT), concentração do eluente (CE) e pH possuem efeito

significativo no intervalo de estudo. As interações: VA-CT, VA-pH, VA-CE, pH-CT, CE-CT, são também significativas.

Todas as variáveis mostraram-se ser significativas. Contudo, a variável VA mostrou ser a mais significativa. De fato ela controla a massa de analito que passa pela coluna por unidade de tempo e seu tempo de residência dentro da mesma para que possa ocorrer a reação de complexação e conseqüentemente a pré-concentração.

A variável CT é a segunda de efeito mais significativo. Ela tem a função de manter o pH ótimo constante e sua concentração nos dois níveis estudados por este planejamento fatorial mostrou-se adequada. No entanto, deve-se levar em consideração as características do sistema de pré-concentração, onde a coluna não é recondicionada com tampão após a etapa de eluição com HCl.

O efeito do pH é significativo. Na faixa de pH estudada foi garantida a formação do complexo Cd(II)-TAO, entretanto, no nível mais baixo a reação foi mais favorecida.

A variável CE também apresenta efeito significativo. Ela é responsável pela eficiência de extração do cádmio da fase sólida.

As interações entre as variáveis podem ser facilmente compreendidas considerando os fenômenos químicos envolvidos no sistema de pré-concentração em linha. As interações envolvendo a vazão de amostragem (VA-CT, VA-pH e VA-CE) foram as mais significativas. Contudo, como a variável VA controla a massa do analito era esperado que apresentasse significativa influência nos resultados. Baseado nesta observação foi decidido manter fixa a vazão de amostragem, em $11,0 \text{ mL min}^{-1}$, uma vez que o parâmetro eficiência de sensibilidade mostra que melhor resultado é obtido para vazões maiores. Embora as interações envolvendo

CT (CE-CT e pH-CT) tenham apresentados menores significâncias que aquelas envolvendo a vazão de amostragem elas são de grande importância. De fato, o efeito do tampão foi o que apresentou o segundo maior efeito. Assim, decidiu-se considerar que CE, CT e pH seriam as variáveis mais importantes para o desenvolvimento da matriz.

Baseado nestas observações, partiu-se para a execução do planejamento Doehlert 5x5x3, a fim de encontrar os valores ótimos para o desenvolvimento do procedimento.

3.8.2 Planejamento Doehlert 5x5x3 (CT x pH x CE)

Neste planejamento a variável vazão de amostragem foi fixada em 11,0 mL min⁻¹ (esta vazão apresentou melhor eficiência de sensibilidade) e o tempo de pré-concentração empregado foi de 1 minuto. Os quinze experimentos necessários para a realização do planejamento Doehlert são descritos na Tabela 16. A concentração do eluente variou de 0,3 a 0,5 mol L⁻¹, a concentração da solução-tampão variou de 0,25 a 1,0 mol L⁻¹ e o pH de 8,0 a 10,0.

Tabela 16. Matriz de Doehlert 5x5x3

Experimento	CT	pH	CE	Absorvância
1 (0,1,0)	0,63	10	0,4	0,0533
2 (-0.5,0.5,-0.707)	0,44	9,5	0,5	0,0871
3 (0.5,0.5,0.707)	0,82	9,5	0,5	0,0571
4 (-1,0,0)	0,25	9,0	0,4	0,1107
5 (1,0,0)	1,0	9,0	0,4	0,0502
6 (-0.5,-0.5,-0.707)	0,44	8,5	0,5	0,0927
7 (0,0,0)	0,63	9,0	0,4	0,0772
8 (0.5,-0.5,0.707)	0,82	8,5	0,5	0,0769
9 (0,-1,0)	0,63	8,0	0,4	0,0654
10 (-0.5,0.5,0.707)	0,44	9,5	0,3	0,0643
11 (0.5,0.5,-0.707)	0,82	9,5	0,3	0,0348
12 (-0.5,-0.5,0.707)	0,44	8,5	0,3	0,0868
13 (0.5,-0.5,-0.707)	0,82	8,5	0,3	0,0616
7 (0,0,0)	0,63	9,0	0,4	0,0768
7 (0,0,0)	0,63	9,0	0,4	0,0768

Os dados obtidos na realização dos quinze experimentos que compõem esta matriz de Doehlert geraram as curvas de níveis e as superfícies de respostas que estão apresentadas nas Figuras 13 e 14. Estas superfícies podem ser descritas pela equação 6 a qual ilustra a relação entre a concentração do tampão (CT), pH, concentração do eluente (CE) e resposta analítica (absorvância).

Equação 06:

$$\text{Abs} = -1,168 + 0,094 (\text{CT}) + 0,294 (\text{pH}) - 0,234 (\text{CE}) + 0,023 (\text{CT})^2 - 0,017 (\text{pH})^2 - 0,320 (\text{CE})^2 - 0,024 (\text{pH}) (\text{CT}) + 0,060 (\text{pH}) (\text{CE}) + 0,059 (\text{CT}) (\text{CE}).$$

A aplicação do critério de Lagrange nesta equação demonstra que a superfície de resposta possui um ponto sela.

$$\Delta_3 = H(A,B,C) = 0,0010$$

$$\Delta_2 = -0,0016$$

$$\Delta_1 = 0,046$$

De acordo com o planejamento os valores críticos encontrados foram: $CT = 1,61 \text{ mol L}^{-1}$, $CE = 0,55 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{pH } 8,21$. Contudo, analisando os gráficos observa-se que os valores críticos não correspondem a um ponto de máximo ou de mínimo e sim a um ponto de sela, que não corresponde a região de melhor sinal analítico, o que é confirmado pela aplicação do critério de Lagrange, $\Delta_3 = H(A,B,C) = 0,0010$; $\Delta_2 = -0,0016$; $\Delta_1 = 0,046$. Por isso, com base na análise gráfica foi sugerida a concentração do tampão $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ a fim de obter melhor resposta analítica. Também foi verificado que pH entre 8,6 e 9,0 apresenta maior resposta analítica, sendo sugerido o $\text{pH } 8,6$. Com relação ao eluente foi considerado o maior valor de concentração empregado no desenvolvimento do planejamento, $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

Sendo assim, as condições recomendadas foram: $CT = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$, $CE = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{pH } 8,6$.

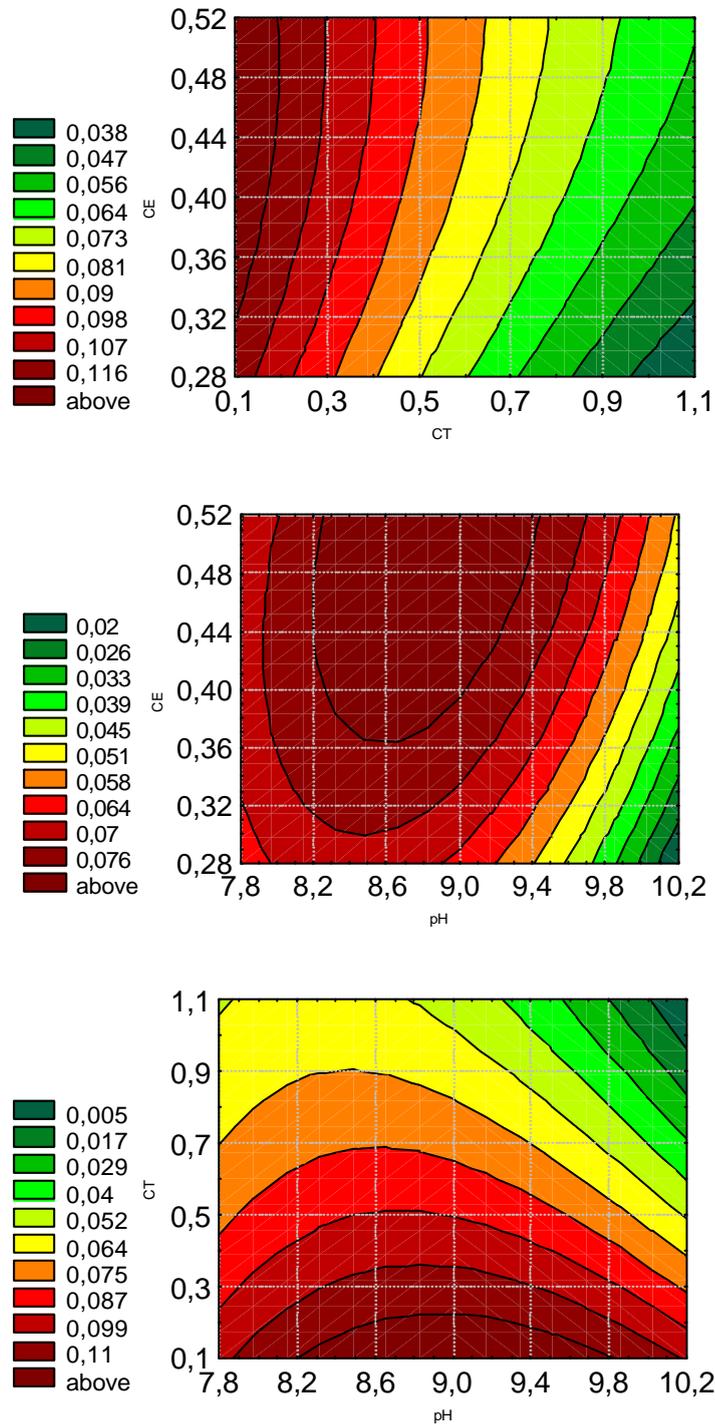


Figura 13. Curvas de níveis, obtidas a partir dos resultados da tabela para otimização de CT e CE, pH e CE, pH e CT, tendo como resposta analítica a absorvância.

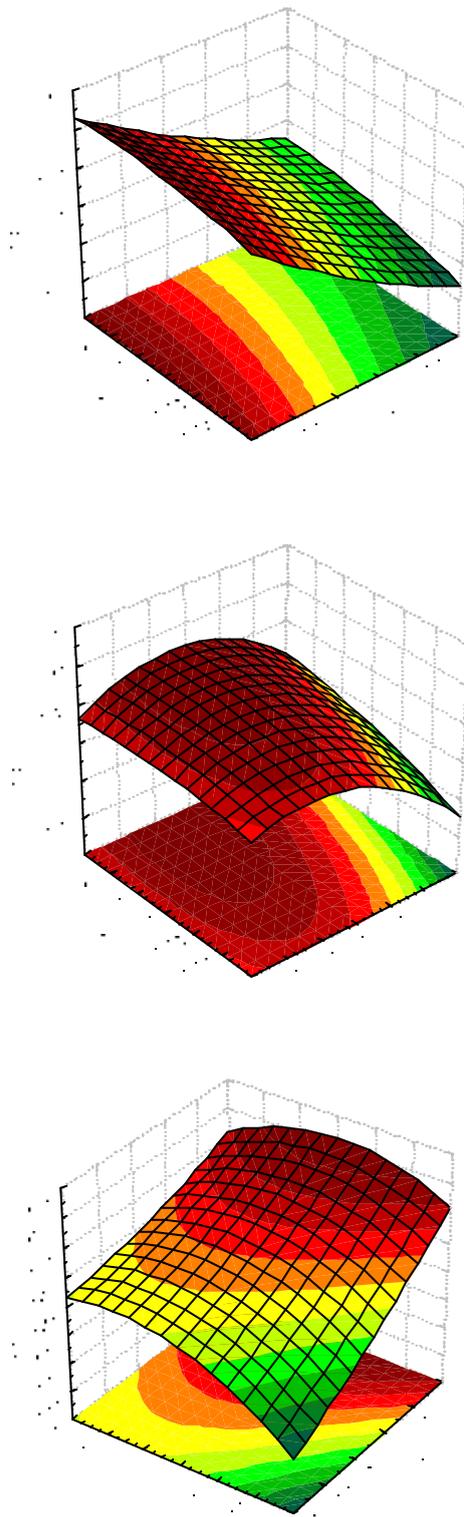


Figura 14. Superfícies de resposta, obtidas a partir dos resultados da tabela para otimização de CT e CE, pH e CE, pH e CT, tendo como resposta analítica a absorvância.

3.8.3 Parâmetros de eficiência do sistema de pré-concentração de cádmio em linha

Terminado o processo de otimização do sistema de pré-concentração, foi necessário descrever sua eficiência através dos parâmetros descritos abaixo.

1. Fator de pré-concentração (FE).

A equação da curva analítica obtida usando o sistema em linha, para soluções padrões de cádmio de 0,05 a 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ com 3 minutos de amostragem foi $Y = 0,05699 X + 0,00782$ (Figura 15). A curva analítica para determinação convencional de cádmio por aspiração direta do padrão na chama sem o sistema de pré-concentração foi $Y = 0,000226 X + 0,01207$ (Figura 16). O fator de pré-concentração foi calculado através da equação 02 (pg 38) como sendo aproximadamente 252.

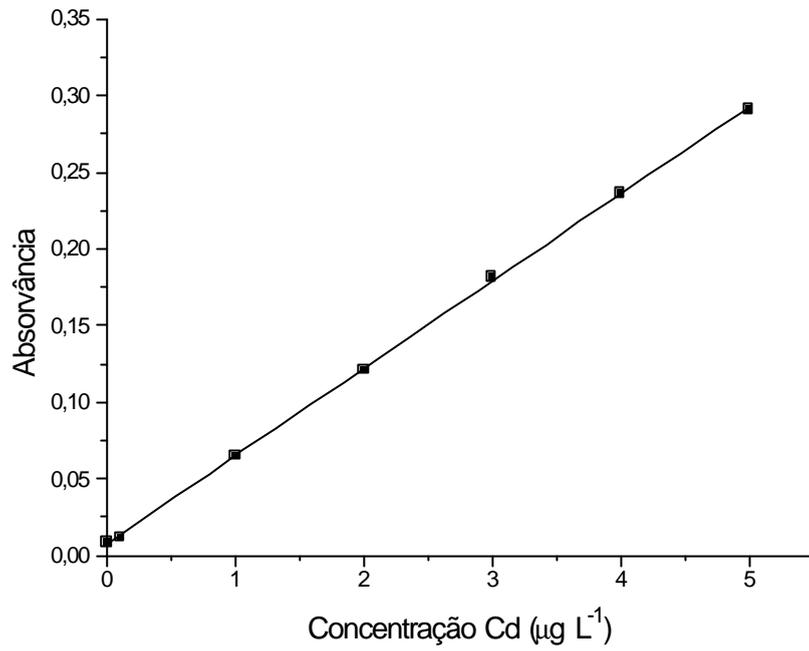


Figura 15. Curva analítica com pré-concentração para cádmio

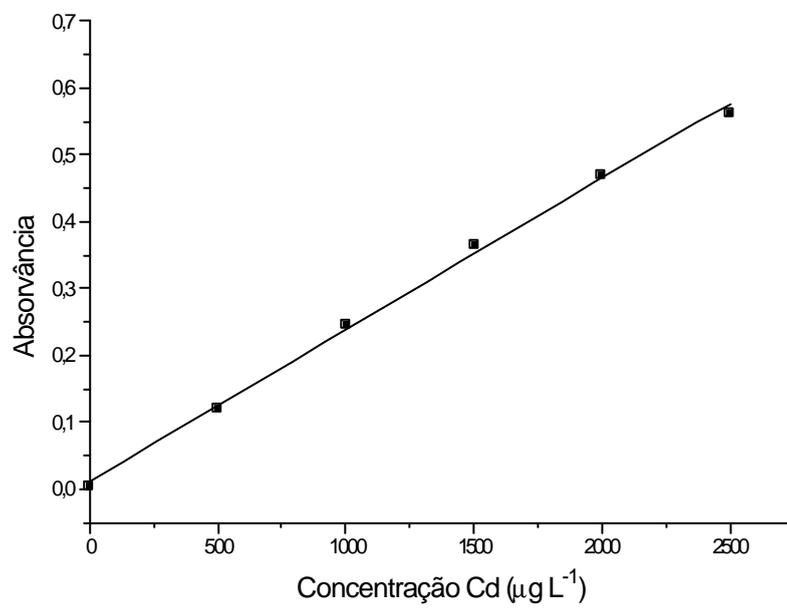


Figura 16. Curva analítica sem pré-concentração para cádmio

2. Freqüência de amostragem (FA). O tempo gasto para uma análise ser realizada no sistema em linha é de 3,25 minutos (3 minutos para pré-concentração e 15 segundos para eluição e leitura no instrumento). Teoricamente a frequência de amostragem é de 18 amostras por hora.

3. Eficiência de concentração (EC).

Este parâmetro pode ser facilmente calculado pela equação 03 (pg 39), tendo-se em mãos os valores de FE e FA já calculados nos itens (a) e (b). O valor de EC, calculado desta forma foi de $75,6 \text{ min}^{-1}$.

4. Índice de consumo (IC).

O índice de consumo foi calculado usando a equação 04 (pg 39), tendo-se por base o volume de amostra que passa pela coluna para um tempo de pré-concentração de 3 minutos, ou seja 33,00 mL. Baseado na fórmula o valor de IC calculado 0,13 mL.

5. Fator de transferência de fase (P).

Para determinação deste parâmetro, 10 mL de uma solução $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cádmio foi passada pela coluna na vazão de amostragem estabelecida na otimização. Após, o analito retido na coluna foi eluído com 1,0 mL de HCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, medido por aspiração direta no FAAS. O fator de transferência de fase foi então calculado pela razão entre as massas do analito na fase concentrada e na amostra original, conforme a equação 05. O valor de P encontrado para o sistema foi de 0,52.

3.8.4 Faixa dinâmica

A extensão de aplicabilidade de um método analítico (faixa dinâmica) é a região da curva analítica entre a concentração mais baixa, na qual uma medida quantitativa pode ser feita (Limite de quantificação) até a concentração na qual a curva analítica desvia-se da linearidade (Limite de linearidade, LL) [174]. A Figura 17 ilustra o estudo realizado para determinação da extensão linear da curva analítica. Desta forma a extensão de aplicabilidade do método desenvolvido é para concentrações de 0,05 a 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} apresentando o coeficiente de correlação igual a 0,9999.

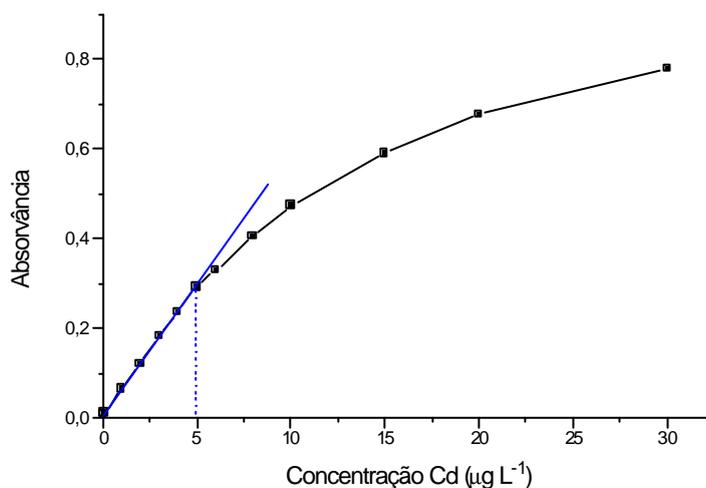


Figura 17. Extensão linear da curva analítica

3.8.5 Precisão

A precisão mede o grau de incerteza de um resultado analítico devido à dispersão das respostas instrumentais e o uso dos valores estimados da equação de calibração. A precisão pode ser expressa pelo desvio padrão relativo (ou coeficiente de variação) o qual é calculado pela divisão do desvio padrão de várias medidas em uma dada concentração S_c pelo valor médio da concentração determinada, C (geralmente expresso em percentagem).

$$\text{RSD}\% = (S_c / C) \times 100$$

A precisão pode ser expressa como repetibilidade (precisão foi determinada através de dados coletados intra-análise) ou como reprodutibilidade (precisão determinada através de dados coletados inter-análise) [177]. A repetibilidade indica concordância dos resultados individuais obtidos pelo mesmo método sob as mesmas condições (operador, equipamentos, laboratório, etc) em curto período de tempo. Analogamente a reprodutibilidade indica a concordância de resultados individuais obtidos sob diferentes condições [178].

Desta forma, para o sistema de pré-concentração em linha, a repetibilidade foi calculada através do desvio padrão dos resultados de três determinações de soluções 2 e 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cádmio(II). Os valores encontrados para 2 e 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram de 2,2 e 1,5% respectivamente. A reprodutibilidade foi avaliada para estas mesmas condições através das curvas analíticas preparadas em diferentes dias para análises das amostras de água. Os valores encontrados para 2 e 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram de 6,2 e 3,0% respectivamente.

3.8.6 Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)

A sensibilidade do método foi determinada por meio dos limites de detecção e de quantificação. O LD é a quantidade mínima que pode ser detectada por um método. De acordo com a IUPAC, o LD deve ser determinado dividindo o valor correspondente a três vezes o desvio padrão do sinal analítico do branco (σ_{branco}) obtido de 20 a 30 medidas, pela inclinação da curva analítica [174]. O LQ é a menor quantidade que medida com um determinado grau de confiança. Para calcular o LQ divide-se o valor correspondente a dez vezes o desvio padrão do branco pela inclinação da curva analítica [175]. Os limites de detecção e quantificação foram respectivamente 0,02 e 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ para tempo de pré-concentração de 3 minutos.

3.8.7 Efeito de outras espécies sobre o método proposto

A tolerância do método a outras espécies foi averiguada pela determinação em uma solução multielementar, QCS-19 (Quality Control Standards), a qual contém arsênio, antimônio, berílio, cádmio, cálcio, cromo, cobalto, ferro, molibdênio, níquel, tálio, titânio, zinco, chumbo, magnésio, manganês, cobre e selênio, todos a uma concentração de 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$. A solução multielementar foi diluída a 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ e corrida pelo sistema de pré-concentração. O resultado encontrado foi $1,93 \pm 0,09$ $\mu\text{g L}^{-1}$ e $n = 3$, o que corresponde a uma recuperação de 96,5%. Como pode ser verificado o procedimento não é afetado pela presença dos interferentes testados na concentrações estudadas.

3.8.8 Aplicação

O sistema foi aplicado para determinação de Cd(II) em amostras de água mineral de seis marcas disponíveis no comércio da cidade de Salvador-BA.

Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 17, onde é possível observar que os percentuais de recuperações obtidos foram considerados satisfatórios (90 a 110%), o que comprova a eficiência do método usado. O teor de cádmio nas amostras analisadas encontra-se abaixo do limite estabelecido pelo Ministério da Saúde, através da Portaria Nº 518 de 25 de março de 2004, que é de $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ [157].

Tabela 17. Resultados das análises das amostras de água mineral

Amostra	Cádmio adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cádmio encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
	0	$0,15 \pm 0,02$	
1	0,10	$0,26 \pm 0,02$	110
	0	$0,12 \pm 0,02$	
2	0,10	$0,22 \pm 0,02$	100
	0	$0,12 \pm 0,02$	
3	0,10	$0,21 \pm 0,01$	90
	0	< LD	
4	0,10	$0,11 \pm 0,02$	110
	0	< LD	
5	0,10	$0,09 \pm 0,01$	90
	0	< LD	
6	0,10	$0,10 \pm 0,01$	100

Intervalo de Confiança de 95% (n=3).

ANEXO 01

1. SÍNTESE DA RESINA XAD-2 FUNCIONALIZADA COM TAO

1.1 Reagentes

- Resina XAD-2
- HNO₃ concentrado P.A. (MERCK)
- HCl concentrado P.A. (MERCK)
- H₂SO₄ concentrado P.A. (MERCK)
- TAO (SIGMA-ALDRICH)
- Álcool etílico P.A. (MERCK).
- Solução de hidróxido de sódio 2 mol L⁻¹ preparada pela dissolução de 16,0 g de NaOH (MERCK) com água desionizada e diluído para 200 mL.
- Solução de hidróxido de sódio 10% m/v preparada pela dissolução de 30,0 g de NaOH (MERCK) com água desionizada e diluído para 300 mL
- Cloreto estanhoso, SnCl₂, P.A. (MERCK)
- Solução de HCl 1,0 mol L⁻¹, obtida pela diluição de 8,3 mL de HCl concentrado P.A. (MERCK) para volume final de 100 mL com água desionizada.
- Solução de HCl 2,0 mol L⁻¹, obtida pela diluição de 16,5 mL de HCl concentrado P.A. (MERCK) para volume final de 100 mL com água desionizada.
- Solução de nitrito de sódio 1 mol L⁻¹ preparada pela dissolução de 6,90 g de NaNO₂ (MERCK) com água desionizada e diluído para 100 mL

1.2 Procedimento [179]

Pesou-se aproximadamente 0,500 g de XAD-2 e transferiu-se para um béquer. Em seguida, adicionou-se uma mistura de 10 mL de HNO₃ concentrado e 25 mL de H₂SO₄ concentrado e agitou o sistema a 60 °C por uma hora em banho de água. Depois colocou a mistura reacional em banho de gelo e água a fim de resfriar. Filtrou-se a resina nitrada, lavou repetidamente com água até eliminar o ácido. Em seguida, tratou com uma mistura de 40 g de SnCl₂, 45 mL de HCl concentrado e 50 mL de etanol, e manteve a mistura sob refluxo por 12 horas a 90 °C. Filtrou-se o precipitado e lavou com água e NaOH 2 mol L⁻¹. Lavou-se a resina, agora contendo o grupamento amino, com HCl 2 mol L⁻¹ e finalmente com água destilada para remover o excesso do ácido. Após, colocou a resina em banho de gelo, misturou a resina com 75 mL de HCl 1 mol L⁻¹ e através de um funil de separação adicionou 75 mL de NaNO₂ 1 mol L⁻¹ gota a gota. Após a diazotação, filtrou e lavou a resina com água gelada. Em seguida, adicionou uma mistura contendo 0,500 g de TAO + 250 mL de NaOH 10 % m/v mantendo a temperatura entre 0 a 3 °C por 24 horas. Filtrou-se a resina, de coloração castanha, lavou com água e secou a temperatura ambiente.

1.3 Caracterização

A caracterização da resina funcionalizada com TAO (Figura 18) foi feita através da análise do espectro infravermelho e análise elementar de C, H e N. A resina sintetizada (C₁₈H₁₅N₅O₂S, MM = 365) apresenta a seguinte composição química elementar teórica (%): C = 59,18; H = 4,11; N = 19,18; S = 8,77 e O = 8,77.

Os valores experimentais obtidos para a análise elementar foram: C = 64,62; H = 5,55; N = 21,01, mostrando que há uma boa concordância com os valores percentuais de composição teórica.

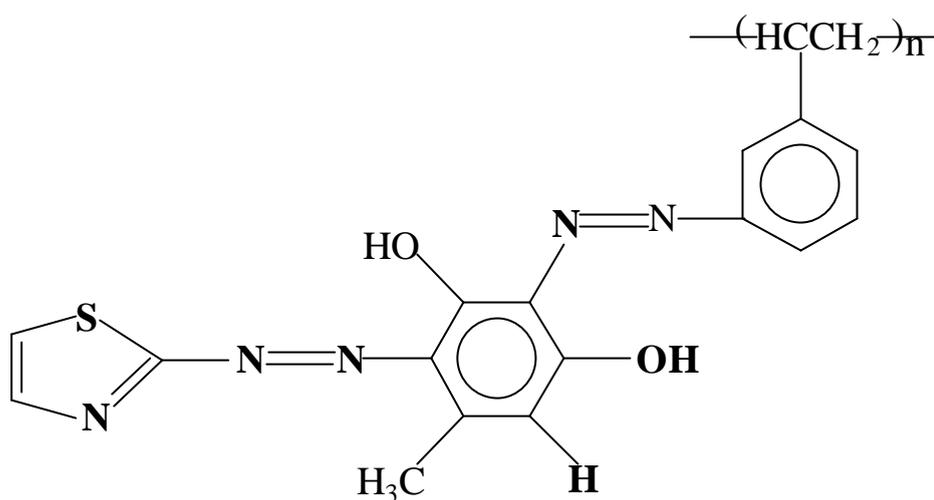


Figura 18. Resina XAD-2 funcionalizada com TAO

Segundo Lemos et al o uso de resina funcionalizada minimiza o risco de lixiviação permitindo que uma coluna empacotada com esta nova fase sólida seja utilizada em número maior de análises quando comparada com a resina impregnada [136,137].

CONSIDERAÇÕES FINAIS

É possível afirmar que o reagente 4-(2-tiazolilazo)-orcinol (TAO) apresenta-se como um eficaz reagente complexante para pré-concentração e separação de Ti e Cd em matrizes aquosas, podendo estender a aplicação para outras espécies.

Os procedimentos de separação e pré-concentração propostos mostraram-se eficientes, permitindo as determinações de titânio e cádmio em baixas concentrações, de forma simples e rápida. Os limites de detecção obtidos foram de 0,010 e 0,016 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o titânio e cádmio respectivamente.

A extração em fase sólida utilizando o carvão ativado como adsorvente mostrou-se quantitativa e eficiente para separação e pré-concentração do complexo Ti(IV)-TAO. O mesmo resultado foi observado quando empregada resina XAD-2 para sorção do complexo Cd(II)-TAO.

O procedimento proposto para determinação de cádmio empregando sistema em fluxo contínuo apresentou algumas vantagens, tais como minimizou o manuseio da amostra diminuindo o risco de contaminação e reduziu o consumo de reagente.

Na determinação de cádmio a aplicação de análise fatorial e do planejamento de Doehlert reduziu significativamente o número de experimentos. Com a otimização multivariada foi possível avaliar as variáveis que influenciavam significativamente no sistema, bem como as suas interações e obter as condições ótimas do sistema.

Como consideração final pode-se afirmar que o reagente TAO apresenta-se como uma excelente alternativa para o desenvolvimento de sistemas de separação e pré-concentração e novos estudos, inclusive empregando a resina funcionalizada, encontram-se em andamento.

Referências Bibliográficas

- [1] – UENO, K.; IMAMURA, T.; CHANG, K.L. **Handbook of Organic Analytical Reagents**. Boca Raton: CRC Press, Inc., 2nd ed., 1992.
- [2] – BIEDERMANN, W.; SCHWARZENBACH, G., **Chimia**, v. 2, p. 56, 1948. In: ROTH, B. W. **Algumas aplicações analíticas do ácido 7-(2-tiazolilazo)8-hidroxiquinolina-5-sulfônico**, Dissertação de mestrado defendida no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1978.
- [3] – Liu, J. Ch. I., PhD Thesis, Univ. of Illinois, 1951. In ROTH, B. W., “**Algumas aplicações analíticas do ácido 7-(2-tiazolilazo)8-hidroxiquinolina-5-sulfônico**”, Dissertação de mestrado defendida no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1978.
- [4] – CHENG, K.L.; BRAY, R.H. 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as a possible analytical reagent. **Anal. Chem.**, v. 27, p. 782, 1955.
- [5] JENSEN, B.S., 1-(2'-thiazolilazo)-2-oxyaryl compounds as complexometric metal indicators. **Acta Chem. Scand.**, v. 14, p. 927, 1960.
- [6] VISSER, A. E.; GRIFFIN, S. T.; HARTMAN, D. H., ROGERS, R. D. Naphthol- and resorcinol-based azo dyes as metal ion complexants in aqueous biphasic systems. **J. Chromatogr. B**, v. 107, p. 743, 2000.
- [7] MARCZENKO, Z. **Spectrophotometric determination of elements**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1976.
- [8] FERREIRA, S.L.C.; ANDRADE, M.G.M.; LOBO, I.P.; COSTA, A.C.S. 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol (TAC) as a reagent for the spectrophotometric determination of lead(II), **Anal. Lett.**, v. 24, n. 9, p. 1675, 1991.
- [9] FERREIRA, S.L.C.; QUEIROZ, A.S.; KORN, M.D.A.; COSTA, A.C.S. Determination of nickel in alkaline salts by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy using 1-(2-thiazolylazo)-p-cresol for preconcentration and separation. **Anal. Lett.**, v. 30, n. 12, p. 2251, 1997.
- [10] CASSELA, R.J.; SALIM, V.A.; JESUÍNO, L.S.; SANTELLI, R.E.; FERREIRA, S.L.C.; CARVALHO, M.S. Flow injection determination of cobalt after its sorption onto polyurethane foam loaded with 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol (TAC). **Talanta**, v. 54, p. 61, 2001.

- [11] TEIXEIRA, L.S.G.; COSTA, A.C.S.; FERREIRA, S.L.C.; FREITAS, M.D.; DE CARVALHO, M.S. Spectrophotometric determination of uranium using 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol (TAC) in the presence of surfactants. **J. of Braz. Chem. Soc.**, v. 10, n. 6, p. 519, 1999.
- [12] MELO, M.H.A.; FERREIRA, S.L.C.; SANTELLI, R.E. Determination of cadmium by FAAS after on-line enrichment using a mini column packed with Amberlite XAD-2 loaded with TAM. *Microchem. J.*, v. 65, p. 59, 2000.
- [13] FERREIRA, S.L.C.; BEZERRA, M.A.; DOS SANTOS, W.N.L.; NETO, B.B. Application of Doehlert designs for optimisation of an on-line preconcentration system for copper determination by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 61, p. 295, 2003.
- [14] FERREIRA, S.L.C.; NANO, R.M.W. Use of 1-(2-thiazolylazo)2-naphthol in rapid-determination of iron in geological matrices. **Talanta**, v. 41, n. 11, p. 1937, 1994.
- [15] TEIXEIRA, L.S.G.; COSTA, A.C.S.; ASSIS, J.C.R.; FERREIRA, S.L.C.; KORN, M. Solid phase spectrophotometric for the determination of cobalt in pharmaceutical preparations. **Mikrochim. Acta**, v. 137, n. 1-2, p. 29, 2001.
- [16] HOVIND, H. R. Thiazolylazo Dyes and Their Applications in Analytical Chemistry. **Analyst**, v. 100, p. 769, 1975.
- [17] NAMIESNIK, J. Trace Analysis - Challenges and Problems. **Crit. Rev. Anal. Chem.**, v. 32, n. 4, p. 271, 2002.
- [18] PRICHARD, E.; MACKAY, G. M.; POINTS J., **Traces Analysis: A structured approach to obtaining reliable results**. UK: The Royal Society of Chemistry, 1996.
- [19] ORTNER, H. M. Ultratrace analysis - facts and fiction. **Fresen. J. Anal. Chem.**, v. 343, p. 695, 1992.
- [20] SILVA, P.R.M.; EL KHAKNI, M.A.; CHAKER, M.; DUFRESNE, A. E COURCHESNE, F. Simultaneous determination of Cd, Pb and Cu metal trace concentrations in water certified samples and soil extracts by means of Hg-electroplated - Ir microelectrode array based sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 76, p. 250, 2001.
- [21] FLORENCE, T. M. Electrochemical approaches to trace element speciation in waters: a review. **Analyst**, v. 111, p. 489, 1986.
- [22] SHAFER, M. M.; OVERDIER, J. T.; PHILLIPS, H.; WEBB, D.; SULLIVAN, J. R. E ARMSTRONG, D. E. Trace metal levels and partitioning in Wisconsin rivers. **Water Air Soil Pollut.**, v. 110, p. 273, 1999.

- [23] GROSCHNER, M.; APPRIOU, P. Three - column system for preconcentration and speciation determination of trace metals in natural waters. **Anal. Chim. Acta**, v. 297, p. 369, 1994.
- [24] MARTINOTTI, W.; QUEIRAZZA, G.; REALINI, F. E CICERI, G. In-flow speciation of copper, zinc, lead and cadmium in fresh waters by differential-pulse anodic stripping voltammetry, **Anal. Chim. Acta**, v. 261, p. 323, 1992.
- [25] [ABOLLINO, O.; ACETO, M.; SARZANINI, C. E MENTASTI, E. The retention of metal species by different solid sorbents Mechanisms for heavy metal speciation by sequential three column uptake. **Anal. Chim. Acta**, v 411, p. 223, 2000.
- [26] LEPPARD, G. G. **Trace element speciation in surface waters and its ecological implications**. New York: Plenum, 1983.
- [27] SHERLOCK, J.C.; EVANS, W. H.; HISLOP, J.; KAY, J. J.; LAW, R.; MCWEENY, D. J.; SMART, G. A.; TOPPING, G.; WOOD, R. Analysis – Accuracy and Precision?. **Chem. Br.**, v 21, p. 1019, 1985.
- [28] BOUTRON, C. Concentration of dilute-solutions at ppb level by non-boiling evaporation in quartz and teflon, **Anal. Chim. Acta**, v. 61, n. 1, p. 140, 1972.
- [29] BOUTRON, C.; MARTIN, S. Preconcentration of dilute-solutions at 10^{-12} g/g level by non-boiling evaporation with variable variance calibration curves. **Anal. Chem.**, v 51, n. 1, p. 140, 1979.
- [30] ALBEDRI, M.B.H.; ALJOBORI, S. Multielement determination in river water by neutron-activation analysis. **J. Radioanal. Nucl. Ch. Ar.**, v. 147, n. 2, p. 235, 1991.
- [31] NAKAMURA, E.; WATANABE, M.; NAMIKI, H. Preconcentration for the determination of trace metals in highly purified water. **Bunseki Kagaku**, v. 46, n. 8, p. 669, 1997.
- [32] BEREZKIN, V.G.; MARDANOV, R.G.; MARKOV, A.B.; LAPIN, A.V. Preconcentration of heavy metal impurities from water on chromatographic paper. **Russ. Chem. B**, v. 49, n. (8), p. 1393, 2000.
- [33] TAKEDA, K.; WATANABE, S.; NAKA, H.; JUNICHI, O.; FUJIMOTO, T. Determination of ultra-trace impurities in semiconductor-grade water and chemicals by inductively coupled plasma mass spectrometry following a concentration step by boiling with mannitol. **Anal. Chim. Acta**, v. 377, p. 47, 1998.

- [34] TAKEDA, K.; IKUSHIMA, S.; JUNICHI, O.; WATANABE, S.; FUJIMOTO, T.; NAKAHARA, T. Inductively coupled plasma mass spectrometric determination of ultra-trace impurities in electronic-grade water and chemicals using dulcitol. **Anal. Chim. Acta**, v. 426, p. 105, 2001.
- [35] Morrison, G.H. **Trace Analysis Physical Methods**. New York: John Wiley & Sons, 1965.
- [36] GODDEN, R.G.; THOMERSON, D. R. Generation of Covalent Hydrides in Atomic-Absorption Spectroscopy. **Analyst**, v. 105, p. 1137, 1980.
- [37] DEDINA, J.; TSALEV, D. L. **Hidrite Generation Atomic Absorption Spectrometry**. New York: John Wiley & Sons, Chichester Ltda, 1995.
- [38] SCHIMDT, F. J.; ROYER, J. L. Sub microgram determination of arsenic, selenium, antimony and bismuth by atomic-absorption utilizing sodium-borohydride reduction. **Anal. Lett.**, v. 6, p. 17, 1973.
- [39] ROBBINS, W. B.; CARUSO, J.A. Development of hydride generation methods for atomic spectroscopic analysis. **Anal. Chem.**, v. 51, p. 889A, 1979.
- [40] PEREIRA, S. F. P. **Alternativas na determinação espectrofotométrica do arsênio através da geração de hidretos**. Tese de Doutorado defendida no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1997.
- [41] MORRISON, G. H.; FREISER, H. **Solvent extraction in Analytical Chemistry**. London: John Wiley & Sons, 1957.
- [42] BODE, H. Systematische untersuchungen uber die anwendbarkeit der diathyldithiocarbamate in der analyse .2. die bildung der metal-diathyldithiocarbamate und ihre extrahierbarkeit in abhangigkeit vom ph-wert der losung.1. **Fresen. Z. Anal. Chem.**, v. 143, p. 182-195, 1955.
- [43] ECKERT, G. Ein Beitrag zur Anwendung disubstituierter Dithiocarbaminat-Verbindungen fur analytische Trennungen. **Fresen. Z. Anal. Chem.**, v. 155, p. 22-35, 1957.
- [44] SUGIYAMA, M.; FUJINO, O.; KIHARA, S.; MATSUI, M. Preconcentration by dithiocarbamate extraction for determination of trace elements in natural waters by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 181, p. 159, 1986.
- [45] LEE, J. D.; LO, J. M. Preconcentration of trace elements in 'sea-water matrix for differential-pulse anodic-stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 287, n. 3, p. 259, 1994.

- [46] BATTERHAM, G. J.; MUNKSGAARD, N. C.; PARRY, D. L. Determination of trace metals in sea-water by inductively-coupled plasma mass spectrometry after off-line dithiocarbamate solvent extraction, **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 12, n. 11, p. 1277, 1997.
- [47] 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, p. 437, 2004.
- [48] PAVSKI, V.; CORSINI, A.; LANDSBERGER, S. Multielement preconcentration of trace metals from natural waters by solvent extraction with a n-alkylated oxine derivative. **Talanta**, v. 36, n. 3, p. 367, 1989.
- [49] KIM, Y-S.; SHIN, J-H.; CHOI, Y-S.; LEE, W.; LEE, Y-I. Solvent sublation using 8-hydroxyquinoline as a ligand for determination of trace elements in water samples. **Microchem. J.**, v. 68, p. 99, 2001.
- [50] LUQUE-PEREZ, E.; RIOS, A.; VALCÁRCEL, M. Development of a liquid-liquid (micro) extraction method for on-line monitoring of lead. **Quim. Anal.**, v. 16, n. 2, p. 107, 1997.
- [51] CARASEK, E.; TONJES, J.W.; SCHARF, M. Pré-concentração de chumbo e cádmio em um sistema de micro extração líquido-líquido e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama. **Quim. Nova**, v. 25, n. 5, p. 748, sep-oct 2002.
- [52] GARRIDO, M.; DI NEZIO, M. S.; LISTA, A. G.; PALOMEQUE, M.; FERNÁNDEZ BAND, B. S. Cloud-point extraction/preconcentration on-line flow injection method for mercury determination. **Anal. Chim. Acta**, v. 502, p. 173, 2004.
- [53] AMORIM, F.A.C.; FERREIRA, S.L.C. Determination of cadmium in table salt by sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 65, n. 4, p. 960, 2005.
- [54] CHENG, K.L.; BRAY, R.H. 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as a possible analytical. **Anal. Chem.**, v. 27, n. 5, p. 782, 1955.
- [55] NASCENTES, C. C.; ARRUDA, M. A. Z. Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration. **Talanta**, v. 61, p. 759, 2003.
- [56] FERREIRA, S.L.C.; QUEIROZ, A.S.; ASSIS, J.C.R.; KORN, M.D.G.A.; COSTA, A. C.S. Determination of iron in alkaline salts by ICP-AES using 1-(2-thiazolylazo)-p-

cresol (TAC) for preconcentration and separation. **J. of Braz. Chem. Soc.**, v. 8, n. 6, p. 621, 1997.

[57] KAWAGUCHI, H.; SHIMIZU, T.; SHIRAKASHI, T.; SHIJO, Y. Determination of ultratrace gallium in river water by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration with solvent extraction and back extraction. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 71, n. 3, p. 647, 1998.

[58] KAWAGUCHI, H.; OKAMOTO, T.; MIURA, K.; SHIMIZU, T.; SHIRAKASHI, T. Determination of ultratrace indium in water sample by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration with solvent extraction and back extraction. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 72, n. 11, p. 2445, 1999.

[59] BRADFORD, G.; BAKHTAR, D. Determination of trace-metals in saline irrigation waters with inductively coupled plasma optical-emission spectrometry after preconcentration by chelation solvent-extraction. **Environ. Sci. Tech.**, v. 25, n. 10, p. 1704, 1991.

[60] RAMESH, A.; MOHAN, K.R.; SESHIAH, K.; RAJASEKHAR, J. Preconcentration and determination of trace elements in natural waters by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Indian J. Chem. A**, v. 40, n. 4, p. 430, 2001.

[61] CARASEK, E. A low-cost flame atomic absorption spectrometry method for determination of trace metals in aqueous samples. **Talanta**, v. 51, p. 173, 2000.

[62] VAN ELTEREN, J. T.; HASELAGER, N.G.; DAS, H.A.; DE LIGNY, C.L.; AGTERDENBOS, J. **Determination of arsenate in aqueous samples by precipitation of the arsenic(V)-molybdate complex with tetraphenylphosphonium chloride and neutron activation analysis or hydrite generation atomic absorption spectrometry.** **Anal. Chim. Acta**, v. 252, p. 89, 1991.

[63] ELTAYEB, M. A. H.; VAN GRIEKEN, R. E. Coprecipitation with aluminum hydroxide and x-ray-fluorescence determination of trace-metals in water. **Anal. Chim. Acta**, v. 268, n. 1, p. 177, oct 1992.

[64] HIRAI, E.; CHOJI, T.; TOUDA, A.; HAYASHI, Y. Treatment of laboratory heavy-metal waste-water containing organic-acids by coprecipitation with aluminum hydroxide - experiments with the mixed-solution of oxalic-acid and zinc. **Eisei Kagaku – Jap. J. Tox. Environ. Health**, v. 35, n. 1, p. 55, feb 1989.

- [65] EFANOV, A. L.; EFANOV, L. N.; KARZHAEV, S. A.; OSIPENKO, V. S.; OKHAPKIN, D. N. Iron removal from wastewaters in the presence of complexing agents. **J. Appl. Chem. USSR**, v. 65, n. 10, p. 1959, Part 2 oct 1992.
- [66] BRUNINX, E.; VAN MEYL, E. Analysis of surface waters for iron, zinc and lead by coprecipitation on iron hydroxide and x-ray-fluorescence. **Anal. Chim. Acta**, v. 80, n.11, p. 85, 1975.
- [67] CHAKRAVORTY, R.; VANGRIEKEN, R. Coprecipitation with iron hydroxide and x-ray-fluorescence analysis of trace-metals in water. **Int. J. Environ. An. Ch.**, v. 11, n. 1, p. 67, 1982.
- [68] SAVENKO, A. V. Uranium coprecipitation with iron-hydroxide(III) formed in sea-water during oxidation of iron(II). **Geokhimiya**, v.10, p. 1472, Oct 1995.
- [69] NAKAJIMA, J.; HIRANO, Y.; OGUMA, K. Determination of lead in seawater by flow-injection on-line preconcentration-electrothermal atomic absorption spectrometry after coprecipitation with iron(III) hydroxide. **Anal. Sci.**, v. 19, n. (4), 585, Apr 2003.
- [70] CRANSTON, R. E.; MURRAY, J. W. Determination of chromium species in natural waters. **Anal. Chim. Acta**, v. 99, p. 275, 1978.
- [71] OSAKI, S.; OSAKI, T.; HIRASHIMA, N.; TAKASHIMA, Y. The effect of organic matter and colloidal particles on the determination of chromium(VI) in natural waters. **Talanta**, v. 30, p. 523, 1983.
- [72] MULLINS, T.L. Selective separation and determination of dissolved chromium species in natural waters by atomic absorption spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 165, p. 97, 1984.
- [73] LAN, C.R. Direct determination of cadmium in sea-water by electrothermal atomic-absorption spectrometry with sodium-hydroxide as a chemical modifier. **Analyst**, v. 118, n. 2, p. 189, 1993.
- [74] ELÇI, L.; SARAÇOĞLU, S. Applying magnesium hydroxide coprecipitation method for trace analysis to dialysis concentrate. **Talanta**, v. 46, p. 1305, 1998.
- [75] ANDERSSON, P.; INGRI, J. A rapid preconcentration method for multielement analysis of natural fresh-waters. **Water Res.**, v. 25, n. 5, p. 617, 1991.
- [76] WU, J.F.; BOYLE, E.A. Low blank preconcentration technique for the determination of lead, copper and cadmium in small-volume seawater samples by isotope dilution ICP MS. **Anal. Chem.**, v. 69, n. 13, p. 2464, 1997.

- [77] NICOLAYSEN, P. M.; STEINNES, E.; SJOBAKK, T. E. Pre-concentration of selected trace elements from seawater by co-precipitation on Mg(OH)₂. **J. Phys.** **IV**, v. 107, p. 945, Part 2 may 2003.
- [78] BISPO, M.S.; BOA MORTE, E.L.; KORN, M.G.A.; TEIXEIRA, L.S.G.; KORN, M.; COSTA, A.C.S. Determination of Pb in river water samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after ultrasound-assisted co-precipitation with manganese dioxide. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 60, p. 653, 2005.
- [79] HOPKINS, D. M. An analytical method for hydrogeochemical surveys – inductively coupled plasma-atomic emission-spectrometry after using enrichment coprecipitation with cobalt and ammonium dithiocarbamate. **J. Geochem. Explor.**, v. 41, n. 3, p. 349, 1991.
- [80] CERUTTI, S.; FERREIRA, S.L.C.; GÁSQUEZ, J.A.; OLSINA, R.A.; MARTINEZ, L.D. Optimization of the preconcentration system of cadmium with 1-(2-thiazolylazo)-p-cresol using a knotted reactor and flame atomic absorption spectrometric detection. **J. Hazard. Mater. B**, v. 112, p. 279, 2004.
- [81] MAXWELL, J. A.; GRAHAM, R. P. The mercury cathode and its applications. **Chem. Rev.**, v. 46, n. 3, p. 471, 1950.
- [82] LUNDELL, G. E. F.; HOFFMAN, J. I. **Outlines of Methods of Chemical Analysis**. New York: Wiley, 1938.
- [83] VIDAL, J. C.; SANZ, J. M.; CASTILLO, J. R. Speciation of Cr(VI)/Cr(III) by electrothermal atomization AAS after electrodeposition on a L'vov platform. **Fresen. J. Anal. Chem.**, v. 344, n. 6, 234, 1992.
- [84] GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, B.; ZALESKA, M. Preconcentration of palladium in a flow-through electrochemical cell for determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 462, p. 305, 2002.
- [85] LAM, M. T.; CHAKRABARTI, C. L.; CHENG, J.; PAVSKI, V. Rotating disk electrode voltammetry anodic stripping voltammetry for chemical speciation of lead and cadmium in freshwaters containing dissolved organic matter. **Electroanalysis**, v. 9, n. 13, p. 1018, 1997.
- [86] FRITZ, J.S., **Analytical Solid-Phase Extraction**. USA: John Willey & Sons, Inc., 1999.
- [87] MIZUIKE, A. **Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis**. Berlin Geidelberg: Springer-Verlag, 1993.

- [88] JIMENEZ, M. S.; CASTILLO, J. R. Tandem preconcentration of cobalt by on-line ion Exchange and gas phase chelates generated by merging-zones flow injection analysis with electrothermal atomic absorption spectrometric determination. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 12, n. 12, p. 1397, 1997.
- [89] RAMA, M. J. R.; MEDINA, A. R.; DIAZ, A. M. New contributions to the field of bead-injection spectroscopy-flow-injection analysis: determination of cobalt. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 376, n. 4, 527, 2003.
- [90] SELKE, W. A.; BLISS, H. Application of ion exchange – copper – Amberlite IR-120 in fixed beds. **Chem. Eng. Prog.**, v. 46, n. 10, p. 509, 1950.
- [91] MARANON, E.; SASTRE, H. Preconcentration and removal of trace-metals from water by apple waste. **Biores. Tech.**, v. 40, n. 1, p. 73, 1992.
- [92] BAUMAN, W. C.; SKIDMORE, J. R.; OSMUN, R. H. Dowex-50- A new high capacity cation exchange resin. **Ind. Eng. Chem.**, v. 40, n. 8, p. 1350, 1948.
- [93] BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M.; CARRERO, P.; MARCANO, J.; RIVAS, C.; BRUNETTE, M. R. A fully automated flow-injection atomic-absorption system for the determination of copper traces in waters with on line preconcentration in an ion-exchange column. **J. Aut. Chem.**, v. 17, n. 1, p. 25, 1995.
- [94] RAMA, M. J. R.; MEDINA, A. R.; DIAZ, A. M. New contributions to the field of bead-injection spectroscopy-flow-injection analysis: determination of cobalt. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 376, n. 4, p. 527, 2003.
- [95] JIANG, S. J.; LU, P. L.; HUANG, M. F. Determination of trace arsenic and selenium in water samples by inductively-coupled plasma-mass spectrometry. **J. Chinese Chem. Soc.**, v. 41, n. 2, p. 139, 1994.
- [96] AMIN, S. Solid-phase spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium using 2,3-dicloro-6(3-carboxy-2-hydroxynaphthylazo)quinoxaline. **Spectrochim. Acta Part A**, v. 59, n. 5, 1025, 2003.
- [97] TORRES, O. H.; MORENO, F. J.; ABIZANDA, A. J.; LEON, J. J. A. Use of an azo derivative immobilized on an anionic resin for the determination of aluminum in water and dialysis fluids. **Clin. Chim. Acta**, v. 209, n. 1-2, p. 35, 1992.
- [98] JIMENEZ, M. S.; MARTIN, L.; MIR, J. M.; CASTILLO, J. R. Automatic chromium (III)/(VI) preconcentration and speciation by flow injection-flame AAS. **At. Spectrosc.**, v. 17, n. 5, p. 201, 1996.

- [99] CHEN, J-L.; LIU, C-Y. Chelating resin sorption followed by supercritical fluid extraction and liquid chromatographic determination of aluminium in liquid samples. **Anal. Chim. Acta**, v. 494, p. 125, 2003.
- [100] CAROLI, S.; ALIMONTI, A.; PETRUCCI, F.; HORVÁTH, Zs. On-line preconcentration and determination of trace elements by flow injection-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 248, p. 241, 1991.
- [101] MOTELLIER, S.; PITSCH, H. Simultaneous analysis of some transition metals at ultra-trace level by ion-exchange chromatography with on-line preconcentration. **J. Chromatogr. A**, v. 739, p. 119, 1996.
- [102] ARCE, L.; RIOS, A.; VALCÁRCEL, M. Flow injection –capillary electrophoresis coupling to automate on-line sample treatment for the determination of inorganic ions in waters. **J. Chromatogr. A**, v. 791, p. 279, 1997.
- [103] HASHEMI, P.; NORESSON, B.; OLIN, A. Properties of a high capacity iminodiacetate-agarose adsorbent and its application in a flow system with on-line buffering of acidified samples for accumulation of metal ions in natural waters. **Talanta**, v. 49, p. 825, 1999.
- [104] WARNKEN, K. W.; TANG, D.; GILL, G. A.; SANTSCI, P. H. Performance optimization of a commercially available iminodiacetate resin for the determination of Mn, Ni, Cu, Cd and Pb by on-line preconcentration inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 423, p. 265, 2000.
- [105] ZIH-PERÉNYI, K.; LÁSZTITY, A.; KELKÓ-LÉVAI, A. On-line preconcentration and GFAAS determination of trace metals in waters. **Microchem. J.**, v. 67, p. 181, 2000.
- [106] GROTTI, M.; ABELMOSCHI, M. L.; SOGGIA, F.; FRACHE, R. Determination of ultratrace elements in natural waters by solid-phase extraction and atomic spectrometry methods. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 375, n. 2, p. 242, 2003.
- [107] RILEY, J.P.; TAYLOR, D. Chelating resins for the concentration of trace elements from sea water and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectrophotometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 40, p. 479, 1968.
- [108] VOLMAN, D. H.; ANDREWS, L. J. Configuration and adsorption - a comparison of the adsorption of the cis-isomer and trans-isomer of dichloroethylene on activated carbon. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 70, n. 2, 457, 1948.

- [109] MASON, R. C. Adsorption of mercury by activated carbon. **Phys. Rev.**, v. 74, n. 9, p. 1220, 1948.
- [110] JACKWERT, E.; LOHMAR, J.; WITTLER, G. Application of activated carbon for enrichment of trace-elements and their determination by atomic-absorption spectrometry. **Fresen. Z. Anal. Chem.**, v. 266, n. 1, p. 1, 1973.
- [111] YOSHIDA, H.; KAMEGAWA, K.; ARITA, S. Adsorption of heavy-metal ions on activated carbon .4. adsorption of complex anion of mercury(ii), cadmium or zinc ion on activated carbon. **Nippon Kagaku Kaishi**, v. 8, p. 1231, 1977.
- [112] VANDERBORGHT, B. M.; VAN GRIEKEN, R. E. Enrichment of trace-metals in water by adsorption on activated carbon. **Anal. Chem.**, v. 49, n. 2, p. 311, 1977.
- [113] KIMURA, M.; KAWANAMI, K. Preconcentration of traces of silver and bismuth from cobalt and nickel and their nitrates, with activated carbon. **Talanta**, v. 26, n. 9, p. 901, 1979.
- [114] PETERS, R. W.; KU, Y. Innovative uses for carbon adsorption of heavy-metals from plating wastewaters .2. seeding the metal hydroxide metal sulfide reactor with activated carbon. **Environ. Prog.**, v. 6, n. 2, p. 125, may 1987.
- [115] BEINROHR, E.; ROJCEK, J.; GARAJ, J. Pre-concentration of trace-metals from acidic sample solutions on a thin-layer of activated carbon using dithizone as a chelating agent. **Analyst**, v. 113, p. 1831, 1988.
- [116] SANTELLI, R. E.; GALLEGO, M.; VARCÁRCEL, M. Preconcentration and atomic absorption determination of copper traces in waters by on-line adsorption-elution on an activated carbon minicolumn. **Talanta**, v. 41, n. 5, p. 817, 1994.
- [117] SOYLAK, M.; AKKAYA, Y.; ELCI, L. Trace metal levels of river water samples from Gelingulu Dam, Karasu, Kanak Suyu and Delice River, Yozgat-Turkey. **Fres. Environ. Bull.**, v. 8, n. 7-8, p. 453, 1999.
- [118] SANTOS, H. C.; KORN, M. G. A.; FERREIRA, S. L. C. Enrichment and determination of molybdenum in geological samples and seawater by ICP OES using calmagite and activated carbon. **Anal. Chim. Acta**, v. 426, p. 79, 2001.
- [119] FERREIRA, S. L. C.; QUEIROZ, A. S.; FERNANDES, M. S.; SANTOS, H. C. Application of factorial designs and Doehlert matrix in optimization of experimental variables associated with the preconcentration and determination of vanadium and copper in seawater by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 57, p. 1939, 2002.

- [120] CERUTTI, S.; MOYANO, S.; GASQUEZ J. A., STRIPEIKIS, J.; OLSINA, R. A.; MARTINEZ, L. D. On-line preconcentration of cobalt in drinking water using a minicolumn packed with activated carbon coupled to electrothermal atomic absorption spectrometric determination. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 58, p. 2015, 2003.
- [121] FARIAS, G. M.; CERUTTI, S.; GASQUEZ, J. A., OLSINA, R. A.; MARTINEZ, L. D. ICP-OES determination of cobalt in natural water using a flow injection system after preconcentration on activated carbon. **Atom. Spectrosc.**, v. 24, n. 6, p. 213, 2004.
- [122] STURGEON, R. E.; BERMAN, S. S.; WILLIE, S. N. Concentration of trace metals from sea-water by complexation with 8-hydroxyquinoline and adsorption on C₁₈-bonded silica gel. **Talanta**, v. 29, n. 3, p. 67, 1982.
- [123] TERADA, K. Preconcentration of trace-elements by sorption. **Anal. Sci.**, v. 7, n. 2, p. 187, 1991.
- [124] ATALLAH, R. H.; CHRISTIAN, G. D.; NEVISSI, A. E. Speciation of parts-per-billion of metal-ions using silica and C-18-bonded silica columns and graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. **Anal. Lett.**, v. 24, n. 8, p. 1483, 1991.
- [125] AKATSUKA, K.; MCLAREN, J. W.; BERMAN, S. S. Determination of iron and 10 other trace-elements in the open ocean sea water reference material NASS-3 by inductively coupled plasma mass-spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 7, n. 6, p. 889, 1992.
- [126] DAIH, B-J.; HUANG, H-J. Determination of trace metals in sea water by flow-injection anodic stripping voltammetry preceded by immobilized quinolin-8-ol silica gel preconcentration. **Anal. Chim. Acta**, v. 258, p. 245, 1992.
- [127] CHAMBAZ, D.; HAERDI, W. Determination of divalent trace metals in natural waters by preconcentration on N,N', N'-tetra(2-aminoethyl)ethylenediamine-silica followed by on-line ion chromatography. **J. Chromatogr.**, v. 600, p. 203, 1992.
- [128] LIU, Z-S.; HUANG, S-D. Determination of copper and cadmium in sea water by preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 267, p. 31, 1992.
- [129] COMBER, S. Determination of dissolved copper, nickel and cadmium in natural-waters by high-performance liquid-chromatography. **Analyst**, v. 118, n. 5, p. 505, 1993.

- [130] LIU, Z-S.; HUANG, S-D. Automatic on-line preconcentration system for graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of trace metals in sea water. **Anal. Chim. Acta**, v. 281, p. 185, 1993.
- [131] LAN, C-R.; YANG, M-H. Synthesis, properties and applications of sílica-immobilized 8-quinolinol. Part 2. On-line column preconcentration of copper, nickel and cadmium from sea water and determination by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 287, p. 111, 1994.
- [132] Watanabe, H.; Goto, K.; Taguchi, S.; McLaren, J. W.; Berman, S. S.; Russel, D. S. Preconcentration of trace-elements in seawater by complexation with 8-hydroxyquinoline and adsorption on C-18 bonded silica-gel. **Anal. Chem.**, v. 53, n. 4, p. 738, 1981.
- [133] DRESSLER, V. L.; POZEBON, D.; CURTIUS, A. J. Determination of heavy metals by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line separation and preconcentration. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 53, n. 11, p. 1527, 1998.
- [134] HOSTEN, E.; WELZ, B. Evaluation of na immobilised macrocyclic material for on-line column preconcentration and separation of cadmium, copper and lead for electrothermal atomic absorption spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 392, p. 55, 1999.
- [135] KARADJOVA, I. Determination of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Pb in natural waters, alkali and alkaline earth salts by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration by column solid phase extraction. **Mikrochim. Acta**, v. 130, n. 3, p. 185, 1999.
- [136] BURBA, P.; WILLMER, P. G. Cellulose: A biopolymeric sorbent for heavy-metal traces in waters. **Talanta**, v. 30, n. 5, p. 381, 1983.
- [137] DIETZ, G.; SESHADRI, I.; HAUPT, H. J.; KETTRUP, A. Preparation, characterization and application of na cellulose ion-exchanger with acetoacetamide functional-groups. **Fresen. J. Anal. Chem.**, v. 322, p. 491, 1985.
- [138] PYRZYNSKA, K.; TROJANOWICZ, M. Functionalized cellulose sorbents for preconcentration of trace metals in environmental analysis. **Crit. Rev. Anal. Chem.**, v. 29, p. 313, 1999.
- [139] GURNANI, V.; SINGH, A. K.; VENKATARAMANI, B. Celulose based macromolecular chelator having pyrocatechol as na anchored ligand: synthesis and applicatios as metal extractant prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 61, p. 889, 2003.

- [140] FRESENIUS, W.; QUENTIN, K.E.; SCHNEIDER, W. **Water Analysis**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1988.
- [141] BRAJTER, K.; DABEK-ZLOTORZYNSKA, E. Separation of metal ions a modified aluminium oxide. **Talanta**, v. 37, n. 6, p. 613, 1990.
- [142] LIANG, P.; QIN, Y.; HU, B.; PENG, T.; JIANG, Z. Nanometer-size titanium dioxide microcolumn on-line preconcentration of trace metals and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in water. **Anal. Chim. Acta**, v. 440, p. 207, 2001.
- [143] MORTERRA, C. An infrared spectroscopic study of anatase properties. **J. Chem. Soc. Faraday. Trans.**, v. 84, n. 5, p. 1617, 1988.
- [144] PORTA, V.; SARZANINI, C.; MENTASTI, E.; ABOLLINO, O. On-line preconcentration system for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with quinolin-8-ol and Amberlite XAD-2 resin. **Anal. Chim. Acta**, v. 258, p. 237, 1992.
- [145] FERREIRA, S. L. C.; FERREIRA, J. R.; DANTAS, A. F.; LEMOS, V. A.; ARAÚJO, N. M. L.; COSTA, A. C. S. Copper determination in natural water samples by using FAAS after preconcentration onto amberlite XAD-2 loaded with calmagite. **Talanta**, v. 50, p. 1253, 2000.
- [146] HOSHI, S.; FUJISAWA, H.; NAKAMURA, K.; NAKATA, S.; UTO, M.; AKATSUKA, K. Preparation of amberlite XAD resins coated with dithiosemicarbazone compounds and preconcentration of some metal ions. **Talanta**, v. 41, n. 4, p. 503, 1994.
- [147] LEMOS, V. A.; SANTOS, J. S.; NUNES, L. S.; CARVALHO, M. B.; BALIZA, P. X.; YAMAKI, R. T. Amberlite XAD-2 functionalized with Nitroso R salt: synthesis and application in an online system for preconcentration of cobalt. **Anal. Chim. Acta**, v. 494, p. 87, 2003.
- [148] LEMOS, V. A.; NUNES, L. S.; BALIZA, P. X.; ; SANTOS, J. S.; YAMAKI, R. T.; DE JESUS, A. A. On-line solid phase extraction system for cadmium preconcentration and determination by Flame Absorption Spectroscopy. **Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.**, v. 49, n. 1, p. 24, 2004.
- [149] COLLINS, C. H. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7 ed. São Paulo: UNICAMP, 1997.
- [150] SKRABAL, S.A.; TERRY, C.M. Distributions of dissolved titanium in porewaters of estuarine and coastal marine sediments. **Mar. Chem.**, v. 77, p. 109, 2002.

- [151] CAPITÁN-VALLVEY, L.F.; VALENCIA, M.C.; DE ORBE, I. Determination of titanium in seawater by ion-exchange spectrophotometry. **Microchem. J.**, v. 40, p. 166, 1989.
- [152] ORIAN, K.J.; BOYLE, E.A. Determination of picomolar concentrations of titanium, gallium and indium in sea-water by inductively-coupled plasma-mass spectrometry following an 8-hydroxyquinoline chelating resin preconcentration. **Anal. Chim. Acta**, v. 282, n. 1, p. 63, 1993.
- [153] YANG, K.L.; JIANG, S.J.; HWANG, T.J. Determination of titanium and vanadium in water by inductively coupled plasma mass spectrometry with on-line preconcentration. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, v. 11, n. 2, p. 139, 1996.
- [154] LI, H.; VAN DEN BERG, C.M.G. Determination of titanium in sea water using adsorptive cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 221, p. 269, 1989.
- [155] YOKOI, K.; VAN DEN BERG, C.M.G. Determination of titanium in sea water using catalytic cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 245, p. 167, 1991.
- [156] MARINO, G.; BERGAMINI, M.F.; TEIXEIRA, M. F. S.; CAVALHEIRO, E.T.G. Evaluation of a carbon paste electrode modified with organofunctionalized amorphous sílica in the cadmium determination in a differential pulse anodic stripping voltammetric procedure. **Talanta**, v. 59, p. 1021, 2003.
- [157] Ministério da Saúde, Portaria N° 518 de março de 2004.
- [158] **FAO/WHO Joint Expert Committee Additives**. WHO Tech. Rep. Senal, n. 505, p. 32, 1972.
- [159] CERUTTI, S.; SILVA, M.F.; GÁSQUEZ, J.A.; OLSINA, R.A.; MARTINEZ, L.D. On-line preconcentration/determination of cadmium in drinking water on activated carbon using 8-hydroxyquinoline in a flow injection system coupled to an inductively coupled plasma optical emission spectrometer. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 58, p. 43, 2003.
- [160] CERUTTI, S.; FERREIRA, S.L.C.; GÁSQUEZ, J.A.; OLSINA, R.A.; MARTINEZ, L.D. Optimization of the preconcentration system of cadmium with 1-(2-thiazolylazo)-p-cresol using a knotted reactor and flame atomic absorption spectrometric detection. **J. Hazard. Mater. B**, v. 112, p. 279, 2004.
- [161] SHEMIRANI, F.; AKHAVI, B.T.S. Preconcentration and determination of trace cadmium using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) immobilized on surfactant-coated alumina. **Anal. Lett.**, v. 34, n. 12, p. 2179, 2001.

- [162] TAHER, M.A.; MOSTAFAVI, A.; ROHANI, T. Preconcentration of cadmium onto Amberlite XAD-4 resin loaded with 5-Br-PADAP and determination by anodic stripping differential pulse polarography. **Asian J. of Chem.**, v. 16, n. 2, p. 983, 2004.
- [163] DI NEZIO, M.S.; PALOMEQUE, M. E.; BAND, B. S. F. Automated flow-injection method for cadmium determination with pre-concentration and reagent preparation on-line. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p.145, 2005.
- [164] LUNDSTEDT, T.; SEIFERT, E.; ABRAMO, L.; THELIN, B.; NYSTROM, A.; PERTTENSEN, J.; BERGMAN, R. Experimental Design and Optimization. **Chemometr. Intell. Laboratory System**. v. 42, n. 1-2, p.3-40, 1998.
- [165] NETO, B.B.; SCARMÍNIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2ª ed., Campinas: Unicamp, 1996.
- [166] BOSQUE-SENDRA, J. M.; NECHAR, M.; RODRIGUES, L. C.; MOLINA, M. F. Optimization of analytical methods by using Doehlert's design. **Anal. Proc.**, v. 32, n. 9, p. 375, 1995.
- [167] MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 4th ed., New York: Willey, 1996.
- [168] DOEHLERT, D. H. Uniform Shell designs. **Roy. Stat. Soc. C-App.**, v. 19, p. 231, 1970.
- [169] BRERETON, P. W. R. G. Experimentals designs II. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 15, n. 02, 1996.
- [170] CAMPAÑA, A.M.G.; ROGRÍGUEZ, L.C.; GONZÁLEZ, A.L.; BARRERO, F.A.; CEBA, M. R. Sequential response surface methodology for multioptimization in analytical chemistry with three-variable Doehlert designs. **Anal Chim Acta**, v. 348, p. 237, 1997.
- [171] FANG, Z. **Flow Injection Separation and Preconcentration**. New York: VCH, 1993.
- [172] BEZERRA, M. A. **Aplicação da matriz de Doehlert na otimização de um sistema de pré-concentração em linha para determinação de cobre usando Espectrometria de absorção atômica com chama**. Dissertação de mestrado defendida no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2003.
- [173] FERREIRA, S.L.C.; COSTA, A.C.S.; ANDRADE, H.A.S. 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol (TAC) as a reagent for spectrophotometric determination of titanium(IV). **Mikromichim. Acta**, v. 111, p. 119, 1993.

- [174] SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Principles of Instrumental Analysis**. 5th ed., New York: Saunders College Publishing, 1998.
- [175] KEITH, L.H.; CRUMMETT, W.; DEEGAN, J.; LIBBY, R. A.; TAYLOR, J. K.; WENTLER, G. Principles of Environmental Analysis. **Anal. Chem.**, v. 55, p. 2210, 1983.
- [176] VIEIRA, S.; HOFFMANN, R. **Estatística Experimental**. São Paulo: Atlas S/A, 1989.
- [177] MILLER, J. C.; MILLER, J. N. **Statistics for analytical chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [178] KELNER, R.; MERMET, J. M.; OTTO, M.; WIDMER, H. M. **Analytical Chemistry**. New York: Wiley-VCH, 1998.
- [179] LEMOS, V. A.; SANTOS, J. S.; NUNES, L. S.; CARVALHO, M. B.; BALIZA, P. X.; YAMAKI, R. T. Amberlite XAD-2 functionalized with Nitroso R salt: synthesis and application in an online system for preconcentration of cobalt. **Anal. Chim. Acta**, v. 494, p. 87, 2003.