

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA
A DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALÓIDES
UTILIZANDO PRÉ-CONCENTRAÇÃO NO PONTO NUVEM
E ICP OES**

FERNANDA DOS SANTOS DEPOI

TESE DE DOUTORADO

Porto Alegre, julho de 2012.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FERNANDA DOS SANTOS DEPOI

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA
A DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALÓIDES
UTILIZANDO PRÉ-CONCENTRAÇÃO NO PONTO NUVEM
E ICP OES**

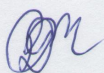
Tese apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Doutor em
Química.

Prof^a. Dr^a. Dirce Pozebon
Orientadora

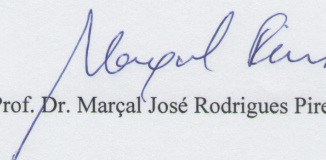
Porto Alegre, julho de 2012.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (Agosto de 2008) e (Julho de 2012), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Prof^a. Dr^a. Dirce Pozebon. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:



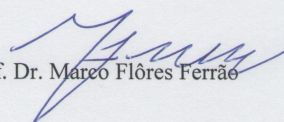
Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moares



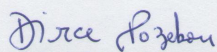
Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires



Prof^a. Dr^a. Marcia Foster Mesko

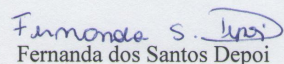


Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão



Prof^a. Dr^a. Dirce Pozebon

Orientadora



Fernanda dos Santos Depoi

Doutoranda

“Os grandes momentos da nossa vida
chegam quando juntamos a coragem de
transformar nossas fraquezas no melhor
de nós mesmos”

Friedrich Nietzsche

Dedico esse trabalho a toda minha família, em especial ao meu marido Fabiano pelo seu companheirismo, incentivo, carinho e respeito.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser um dos meus pilares onde encontro força e coragem para seguir em frente.

À minha família, especialmente aos meus pais Elsa e Adão e ao meu irmão Juliano, pelo carinho, compreensão e palavras de incentivo.

Ao meu marido Fabiano pelo carinho, respeito, amizade e compreensão pelas horas dedicadas ao trabalho. A minha sogra Sueli pelas palavras de incentivo e otimismo.

À Prof^a. Dr^a. Dirce Pozebon pela orientação, incentivo e pela oportunidade de crescimento pessoal e profissional.

À amiga de tantos anos de pesquisa Fabrina R. S. Bentlin pelo seu constante apoio, companheirismo, incentivo nos momentos difíceis e também pelos momentos de descontração e risadas.

Aos “colegas de UFRGS” que passaram a amigos durante esses anos Adriana Mombach, Bruna Valandro, Fabiana Grosser e Suzana Ferrarini.

Às minhas amigas Kelen Silveira e Manuela Leal mesmo distantes sempre estiveram presentes *via web*.

Aos colegas do laboratório D-217, pela colaboração, apoio, amizade e companheirismo.

Aos Professores Dr. Marçal José Rodrigues Pires, Dr^a. Márcia Foster Mesko, Dr. Marco Flôres Ferrão e Dr. Diogo Pompéu de Moraes pela participação da banca examinadora, disponibilidade e sugestões para o aprimoramento do trabalho.

Ao programa de pós-graduação em Química da UFRGS pela oportunidade e à CAPES pela bolsa de estudo concedida.

A todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

ARTIGOS COMPLETOS RELACIONADOS COM A TESE PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. DEPOI, F. S.; BENTLIN, F. R. S.; POZEBON, D.; Methodology for Hg determination in honey using cloud point extraction and cold vapour-inductively plasma optical emission spectrometry. *Analytical Methods*, **2010**, 2, 180-185.

2. DEPOI, F. S.; OLIVEIRA, T. C.; MORAES, D. P.; POZEBON, D.; Preconcentration and determination of As, Cd, Pb and Bi using different sample introduction systems, cloud point extraction and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Analytical Methods*, **2012**, 4, 89-95.

3. DEPOI, F. S.; BENTLIN, F. R. S.; FERRÃO, M. F.; POZEBON, D.; Multivariate optimization for cloud point extraction and determination of lanthanides. *Analytical Methods*, **2012**, DOI: 10:1039/c2ay25375e

TRABALHO REALIZADO NO PERÍODO

1. SCHEFFLER, G. L.; MOMBACH, A.; BENTLIN, F. R. S.; DEPOI, F. S.; POZEBON, D.; Determination of elements constituents of button cells. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry*, **2012**, 5, 251–257.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Abreviaturas	xv
Resumo	xvii
Abstract.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 MÉTODO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO NO PONTO NUVEM	4
2.1.1 Mecanismo de extração de íons inorgânicos.....	9
2.1.2 Formação dos complexos	10
2.1.3 Técnicas de Medição	11
2.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	13
2.3 APLICAÇÕES DA CPE	14
2.4 SISTEMAS DE INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS NO PLASMA.....	22
2.5 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA.....	23
3 OBJETIVOS	28
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	29
4.1 INSTRUMENTAÇÃO	29
4.2 MATERIAIS E REAGENTES.....	31
4.3 AMOSTRAS	34
4.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	35
4.4.1 Mel de abelha	35
4.4.2 Fertilizante químico.....	35
4.4.3 Água de rio, água de coco, água mineral, água do mar, água de torneira, urina e vinho branco	36
4.4.4 Materiais de referência certificados	36
4.4.5 Sementes.....	37
4.5 PRÉ-CONCENTRAÇÃO.....	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
5.1 PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO.....	40
5.2 PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ARSÊNIO.....	49
5.3 PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO	52

5.4 PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE BISMUTO	55
5.5 DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO, CÁDMIO, CHUMBO E BISMUTO	58
5.6 PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE SELÊNIO	62
5.7 PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE ANTIMÔNIO.....	71
5.8 PLANEJAMENTO DOEHLERT, PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE LANTANÍDEOS	78
6 CONCLUSÕES	86
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
ANEXO 1	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da formação da micela normal (a) formas dos agregados (micelas) dos surfactantes (b). Adaptada da referência 2.....	6
Figura 2. Fórmula estrutural do surfactante octilfenoxipolietoxietanol (Triton X-114).	7
Figura 3. Fórmulas estruturais dos agentes complexantes (a) DDTP e (b) 2-TTA.....	11
Figura 4. Publicações de artigos, entre 1982 e 2012, relacionados com o uso de CPE e determinação de elementos mediante técnicas espectroscópicas.	13
Figura 5. Esquema do procedimento de extração no ponto nuvem, para Zr e Hf em amostras de água. Adaptado da referência 47.....	17
Figura 6. Número de publicações, entre 1982 e 2012, relacionadas com a pré-concentração dos elementos mediante CPE; Ln: lantanídeos.	18
Figura 7. Ilustração da matriz Doehlert composta por 13 pontos (experimentos) e dois pontos extras (correspondentes a duas replicatas do ponto central, na posição 1). As variáveis (parâmetros) são X_1 , X_2 e X_3 . Adaptada da referência 112.....	24
Figura 8. Arranjo do sistema usado para a geração química de vapor (CVG); auxiliar de redução: HCl ($1,8 \text{ mL min}^{-1}$); agente redutor: NaBH_4 ($1,3 \text{ mL min}^{-1}$); vazão da amostra: $1,3 \text{ mL min}^{-1}$; gás de arraste: argônio ($0,6 \text{ L min}^{-1}$). As concentrações de HCl e NaBH_4 variaram segundo o elemento, conforme discutido no texto.	29
Figura 9. Influência da concentração dos reagentes na pré-concentração de Hg(II) mediante CPE e determinação por CVG-ICP OES, $n = 3$. Uma solução contendo $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg(II) foi usada. Condições: DDTP 0,50% (m/v), Triton X-114 0,30% (m/v) e 100 μL de metanol em (a); Triton X-114 0,30% (m/v), HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ou HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + KCl 0,007% (m/v) e 100 μL de metanol em (b); DDTP 0,05% (m/v), HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ou HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + KCl 0,007% (m/v) e 100 μL de metanol em (c) e DDTP 0,05% (m/v), Triton X-114 0,30% (m/v), HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ou HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + KCl 0,007% (m/v) em (d).	42
Figura 10. Influência da concentração dos reagentes usados no sistema CVG. Uma solução contendo $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg(II) foi usada $n = 3$. Meio de pré-concentração: HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ou HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + KCl 0,007% (m/v), Triton X-114 0,30% (m/v) e DDTP 0,05% (m/v).....	43
Figura 11. Influência da concentração de L-cisteína adicionada à solução da amostra (1,0 g de mel em 25 mL de solução) de mel de abelha decomposto (a solução da amostra foi diluída 2 vezes). A amostra de mel foi enriquecida com Hg^{2+} , de modo que a concentração do elemento	

na solução final da amostra fosse $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Meio de pré-concentração: HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, Triton X-114 0,30% (m/v) e DDTP 0,05% (m/v).	47
Figura 12. Influência da massa de amostra (mel de abelha) na recuperação do Hg. A: decomposição ácida e determinação direta. B: decomposição ácida e CPE; C: sonicação e determinação direta; D: sonicação e CPE. A amostra de mel foi adicionada de Hg^{2+} de modo a obter-se $10 \mu\text{g L}^{-1}$ do elemento na solução da amostra ou mistura da mesma.	48
Figura 13. Influência da concentração dos reagentes na pré-concentração de As mediante CPE e determinação por CVG-ICP OES, $n = 3$. Soluções contendo $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) ou As(V) foram usadas. Condições: DDTP 0,20% (m/v), Triton X-114 0,05% (m/v), $100 \mu\text{L}$ de metanol, KI/aa 1,0% (m/v) para redução do As(V) em (a); DDTP 0,20% (m/v), Triton X-114 0,05% (m/v), HCl $0,96 \text{ mol L}^{-1}$ e $100 \mu\text{L}$ de metanol em (b); HCl $0,96 \text{ mol L}^{-1}$, Triton X-114 0,05% (m/v), $100 \mu\text{L}$ de metanol e KI/aa 0,5% (m/v) em (c) e HCl $0,96 \text{ mol L}^{-1}$, DDTP 0,25% (m/v), Triton X-114 0,05% (m/v) e KI/aa 0,5% (m/v) em (d).	51
Figura 14. Influência da concentração de HCl (a) e da concentração de NaBH_4 (b) na geração química de vapor de As. Uma solução contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ As(V) foi usada, $n = 3$. Condições: DDTP 0,25% (m/v); Triton X-114 0,05% (m/v); HCl $0,96 \text{ mol L}^{-1}$; $100 \mu\text{L}$ de metanol; KI/aa 0,5% (m/v).	52
Figura 15. Influência da concentração dos reagentes na pré-concentração de Cd e Pb mediante CPE e determinação por ICP OES, $n = 3$. Uma solução contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb foi usada. Condições: DDTP 0,30% (m/v), Triton X-114 0,15% (m/v) e $50 \mu\text{L}$ de metanol em (a) e (b); HNO_3 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$, DDTP 0,20% (m/v) e $50 \mu\text{L}$ de metanol em (c) e HNO_3 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$, Triton X-114 0,15% (m/v) e $50 \mu\text{L}$ de metanol em (d).	54
Figura 16. Influência da concentração dos reagentes na pré-concentração do Bi mediante CPE e determinação por ICP OES, $n = 3$. Uma solução contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Bi foi usada. Condições: DDTP 0,30% (m/v), Triton X-114 0,15% (m/v) e $50 \mu\text{L}$ de metanol (a); Triton X-114 0,15% (m/v), HNO_3 $0,40 \text{ mol L}^{-1}$ e $50 \mu\text{L}$ de metanol (b); DDTP 0,15% (m/v), HNO_3 $0,40 \text{ mol L}^{-1}$ e $50 \mu\text{L}$ de metanol (c) e DDTP 0,15% (m/v), Triton X-114 0,15% (m/v) e HNO_3 $0,40 \text{ mol L}^{-1}$ (d).	56
Figura 17. Influência da concentração do HCl (a) e do NaBH_4 (b) na geração química de vapor de Bi. Uma solução contendo $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Bi foi usada, $n = 3$. Condições: HNO_3 $0,40 \text{ mol L}^{-1}$; DDTP 0,15% (m/v) e Triton X-114 0,15% (m/v).	57
Figura 18. Influência da concentração dos reagentes na pré-concentração do Se mediante CPE e determinação por CVG-ICP OES, $n = 3$. Uma solução contendo $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de Se(IV) foi	

usada. Condições: DDTP 0,15% (m/v), Triton X-114 0,10% (m/v) e 0,1 mL de metanol em (a); HCl 0,1 mol L ⁻¹ , Triton X-114 0,10% (m/v) e 100 µL de metanol em (b).....	63
Figura 19. Efeito da concentração de HCl na redução do Se(VI) a Se(IV) [25 µg L ⁻¹ Se(VI)].	65
Figura 20. Influência da concentração do ácido ascórbico e do DDTP na pré-concentração do Se(IV) em castanha do Pará; solução teste: 15 µg L ⁻¹ Se(IV) em presença de 50 µg L ⁻¹ de Fe(III). Condições: HCl 0,1 mol L ⁻¹ , DDTP 0,05% (m/v), Triton X-114 0,20% (m/v) e 100 µL de metanol em (a) e HCl 0,1 mol L ⁻¹ , Triton X-114 0,20% (m/v) e 100 µL de metanol em (b).	68
Figura 21. Influência da concentração dos reagentes na pré-concentração de Sb(III), mediante CPE e determinação por CVG-ICP OES, n = 3. Uma solução contendo 10,0 µg L ⁻¹ de Sb(III) foi usada. Condições: DDTP 0,50% (m/v), Triton X-114 0,10% (m/v) e 100 µL de metanol em (a); Triton X-114 0,10% (m/v), HCl 0,8 mol L ⁻¹ e 100 µL de metanol em (b);	72
Figura 22. Influência da concentração do NaBH ₄ (a) e HCl (b) na geração química de vapor de Sb(III). Uma solução contendo 10,0 µg L ⁻¹ de Sb(III) foi usada, n = 3. Condições: HCl 0,80 mol L ⁻¹ ; DDTP 0,20% (m/v); Triton X-114 0,10% m/v e 100 µL de metanol.	73
Figura 23. Superfícies de resposta obtidas a partir da matriz Doehlert para os elementos da série dos lantanídeos submetidos à CPE.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Resumo das propriedades das soluções aquosas de alguns surfactantes não iônicos e anfóteros empregados para a CPE. Adaptada da referência 31.....	8
Tabela II. Trabalhos envolvendo a separação da matriz e/ou pré-concentração do analito mediante extração no ponto nuvem (CPE) e posterior determinação por ICP OES.	19
Tabela III. Coordenadas dos pontos do planejamento Doehlert para três variáveis.....	25
Tabela IV. Parâmetros instrumentais e condições para as determinações dos elementos por ICP OES.	31
Tabela V. Soluções estoque e de calibração usadas para a determinação dos elementos por ICP OES.	33
Tabela VI. Parâmetros avaliados para a pré-concentração de As, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb e Se usando CPE e ICP OES.....	39
Tabela VII. Parâmetros de mérito do método desenvolvido para a pré-concentração do Hg mediante CPE e determinação do elemento por CVG-ICP OES.	44
Tabela VIII. Concentrações das espécies de Hg encontradas nas amostras submetidas à sonicação (em presença de L-cisteína) ou decomposição ácida. A CPE foi usada para a pré-concentração do analito antes da determinação por CVG-ICP OES. Os resultados são a média e o intervalo de confiança da média ($n = 3$ e $\alpha = 0,05$).	46
Tabela IX. Determinação de Hg em amostras de mel de abelha; as concentrações de Hg encontradas são a média e o intervalo de confiança da média ($n = 3$ e $\alpha = 0,05$). A CPE e CVG-ICP OES foram empregadas para a pré-concentração e quantificação de Hg, respectivamente.	49
Tabela X. Parâmetros de mérito do método desenvolvido através da utilização de CPE e ICP OES. Para introduzir a amostra no plasma foi usada CVG para As, CVG ou nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol para Bi e nebulização pneumática para Cd e Pb. .	58
Tabela XI. Análise dos materiais de referência certificados mediante CPE e ICP OES. Os resultados são a média e o desvio padrão de três determinações. Para introduzir a fase rica em surfactante no ICP a CVG foi usada para As, a nebulização pneumática para Cd e Pb e a nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol ou CVG para Bi.	60
Tabela XII. Análise de amostras não certificadas mediante CPE e ICP OES. Os resultados são a média e o desvio padrão de três determinações. Para introduzir a fase rica em surfactante no	

ICP a CVG foi usada para As, a nebulização pneumática para Cd e Pb e a nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol para Bi.....	61
Tabela XIII. Parâmetros de mérito do método desenvolvido para a determinação de Se. A nebulização pneumática (nebulizador GemCone [®] acoplado à câmara ciclônica) ou CVG foram usadas para a introdução da amostra no plasma.	64
Tabela XIV. Concentração de Se determinada na fração não lipídica da castanha do Pará por CVG-ICP OES.....	67
Tabela XV. Análise das amostras mediante CPE e determinação do Se por ICP OES. Os resultados são a média e o desvio-padrão de três determinações. Para introduzir a fase rica em surfactante no plasma foi utilizada nebulização pneumática (nebulizador GemCone e câmara de nebulização pneumática). A concentração de Se nas sementes é expressa na fração não lipídica.	70
Tabela XVI. Análise das amostras não certificadas mediante CPE e determinação do Sb(III) por ICP OES. Os resultados são a média e o desvio-padrão de três determinações. Para introduzir a fase rica em surfactante no plasma foi utilizada a CVG.....	74
Tabela XVII. Parâmetros de mérito do método desenvolvido para a determinação de Bi e Sb através da utilização de CPE e ICP OES. Para introduzir a fase rica em surfactante no plasma foi usada CVG (geração química de vapor), nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol (NEB-DES) e nebulização pneumática (NEB).....	76
Tabela XVIII. Condições estabelecidas para a pré-concentração de As, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb e Se mediante CPE e ICP OES.....	77
Tabela XIX. Planejamento experimental, níveis e valores para as três variáveis avaliadas.	79
Tabela XX. Condições estabelecidas e parâmetros de mérito do método desenvolvido para a pré-concentração de lantanídeos mediante CPE e posterior determinação por ICP OES; o LD é expresso em $\mu\text{g L}^{-1}$	83
Tabela XXI. Recuperação dos lantanídeos em água mineral, água de rio e água certificada (SPS-SW1).	85

LISTA DE ABREVIATURAS

2-TTA - do inglês, *1-(2-thenoyl)-3,3,3-trifluoracetone*

8-HQ - do inglês, *8-hydroxyquinoline*

5-Br-PADAP - do inglês, *2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)-phenol*

APDC - do inglês, *pyrrolidinedithiocarbamate*

CMC - do inglês, *Critical Micellar Concentration*

CPE - do inglês, *Cloud Point Extraction*

CRM - do inglês, *Certified Reference Material*

CV AAS - do inglês, *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*

CVG-ICP OES - do inglês, *Chemical Vapor Generation - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

DAN - do inglês, *2,3-diaminonaphthalene*

DDTC - do inglês, *diethyldithiocarbamate*

DDTP - do inglês, *diethyldithiophosphate*

EDTA - do inglês, *ethylenediaminetetraacetic acid*

ETV-ICP OES - do inglês, *Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

FE - fator de enriquecimento

F AAS - do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

FI - do inglês, *Flow Injection*

GF AAS - do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

ICP-MS - do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ICP OES - do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

IUPAC - do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LD - Limite de detecção

LLE - do inglês, *Liquid Liquid Extraction*

Ln - Lantanídeos

MIC - do inglês, *Microwave-induced combustion*

m/v - massa por volume

NAA - do inglês, *Neutron Activation Analysis*

NEB/DES - nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol

PAN - do inglês, *1-(2-pyridylazo)-2-naphthol*

PAR - do inglês, *4-(2-pyridylazo)-resorcinol*

PONPE - do inglês, *polyoxyethylene-nonylphenyl ether*

PTFE - do inglês, *polytetrafluorethylene*

RSD - do inglês, *Relative Standard Deviation*

SPE - do inglês, *Solid Phase Extraction*

TAN - do inglês, *1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol*

TFM - do inglês, *tetrafluormethoxy*

Triton X-114 - do inglês, *octylphenoxypolyethoxyethanol*

TS-FF-AAS - do inglês, *Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

v/v - volume por volume

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos métodos para pré-concentração de As, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb, Se e lantanídeos mediante extração no ponto nuvem. Os elementos foram determinados por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) utilizando, para a introdução da amostra no plasma, diferentes sistemas (geração química de vapor - CVG para a determinação de As, Hg, Bi, Sb e Se; nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol para a determinação de Bi e lantanídeos e nebulização pneumática convencional para a determinação de Cd, Pb e Se).

Como agente complexante do As, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb e Se foi utilizado o *O,O*-dietilditiofosfato de amônio (DDTP), em meio HNO₃ para a complexação de Bi, Cd e Pb e em meio HCl para a complexação de As, Hg, Sb e Se, sendo o octilfenoxipolietoxietanol (Triton X-114) usado como surfactante para todos os analitos. Diversos parâmetros foram avaliados no desenvolvimento do método de pré-concentração destes elementos, entre eles, as concentrações dos reagentes (HNO₃, HCl, DDTP e Triton X-114).

Os fatores de enriquecimento obtidos mediante a pré-concentração baseada na extração no ponto nuvem, foram 10, 18, 6, 12, 8, 11 e 8 para As, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb e Se, respectivamente. Os limites de detecção (LDs) variaram de 0,04 µg L⁻¹ (para o As) até 0,9 µg L⁻¹ (para o Se). Os métodos desenvolvidos foram aplicados para a análise de mel de abelha, água de rio, água do mar, água de torneira, água de coco, urina, vinho branco, fertilizante químico, sementes (castanha do Pará, noz, amêndoa doce e avelã) e materiais de referência certificados (CRMs) de sedimento marinho (PACS-2), água enriquecida com diversos elementos (NIST 1643e), fígado de peixe (DOLT-3), folha de arbusto (GBW 07602), folha de tabaco (CTA-OTL-1) e tecido de ostra (NIST 1566b). Apesar das amostras analisadas possuírem matrizes complexas, os resultados obtidos estavam de acordo com os valores certificados ou as recuperações dos elementos em grande parte das amostras foram quantitativas, entre 90 e 110%.

Os efeitos do surfactante e do solvente orgânico no plasma puderam ser reduzidos devido ao uso de sistema de CVG para Hg, As, Sb e Bi. No caso do Bi, foi utilizada também nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol para a introdução da fase rica em surfactante no plasma, mas a mesma não pôde ser empregada para Cd e Pb, por causa da imprecisão dos resultados. Além disso, não foi possível eliminar a interferência

da fase rica em surfactante e quantificar o Se mediante CVG. Dessa forma, para a determinação do elemento foi utilizada nebulização pneumática convencional para a introdução da fase rica em surfactante no plasma.

A matriz Doehlert foi utilizada para a otimização dos fatores envolvidos na pré-concentração de catorze elementos da série dos lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) mediante CPE, usando-se o 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifluoracetona (2-TTA) como complexante e o Triton X-114 como surfactante. Com o uso do sistema com dessolvatação do aerossol para a introdução da fase rica no plasma e o procedimento de pré-concentração, foram obtidos baixos LDs (entre 0,002 e 0,100 $\mu\text{g L}^{-1}$) e bom fator de enriquecimento (entre 9 e 14). O método foi aplicado à determinação dos lantanídeos em água de rio, água mineral e água certificada (SPS-SW1). Foram obtidas recuperações quantitativas de todos os lantanídeos investigados, entre 88 e 108%. No entanto, para outras matrizes investigadas (cinza de carvão, folha de planta e sedimento marinho) foram observadas interferências na etapa de pré-concentração do analito, impossibilitando a determinação dos lantanídeos nessas amostras.

ABSTRACT

Methods were developed for preconcentration of As, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb, Se and lanthanides using cloud point extraction (CPE). These elements were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES), using different systems for sample introduction into the plasma (chemical vapor generation - CVG for As, Hg, Bi, Sb and Se determination; nebulization/aerosol desolvation for Bi and lanthanides determination and pneumatic nebulization for Cd, Pb and Se determination).

The complexant used was *O,O*-diethyldithiophosphate ammonium (DDTP) in HNO₃ medium for Bi, Cd, and Pb, and in HCl medium for As, Hg, Sb and Se, while octylphenoxypolyethoxyethanol (Triton X-114) was used as surfactant for all elements. Several parameters were evaluated in the development of the methods, including the influence of concentrations of HNO₃, HCl, DDTP and Triton X-114.

The enrichment factors obtained by using preconcentration based on the CPE were 10, 18, 6, 12, 8, 11 and 8 for As, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb and Se, respectively. The limits of detection (LODs) ranged from 0.04 µg L⁻¹ (for As) to 0.9 µg L⁻¹ (for Se). The developed methods were applied to the analysis of honey, river water, sea water, tap water, coconut water, urine, white wine, chemical fertilizer, seeds (Brazil nut, walnut, almond and hazelnut) and the following certified reference materials: marine sediment (PACS-2), trace elements in water (NIST 1643e), dogfish liver (DOLT-3), bush branches and leaves (GBW 07602), oriental tobacco leaves (CTA-OTL-1) and oyster tissue (NIST 1566b). Although these samples have complex matrices, the results obtained were in accordance with certified value or the recoveries of the elements in most of samples were quantitative, between 90 and 110%.

The effects of surfactant and organic solvent in the plasma could be reduced due to the use of CVG for introduction of the sample in the plasma for Hg, As, Sb and Bi. In the case of Bi, nebulization/aerosol desolvation was also used for introduction of the surfactant-rich phase into the plasma, but it was not possible for Cd and Pb due to poor precision. Moreover, it was not possible to eliminate the interference of the surfactant-rich phase and quantify Se using CVG. Thus, for Se determination pneumatic nebulization was used for introducing the sample into the plasma.

A Doehlert matrix design was used for optimization of the factors involved in the preconcentration of fourteen elements of the lanthanides series (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) by using CPE, and 1-(2-thenoyl)-3,3,3-trifluoroacetone (2-TTA) as complexant and Triton X-114 as surfactant. By using nebulization/aerosol desolvation for introducing the surfactant rich phase into the plasma, low LODs were obtained (between 0.002 and 0.100 $\mu\text{g L}^{-1}$) and good enrichment factor (between 9 and 14). The method was applied for determination of the investigated lanthanides in river water, mineral water and certified water (SPS-SW1). Quantitative recoveries of all investigated lanthanides were obtained, from 88 to 108%. However, interferences were observed for other samples investigated (coal ash, plant leaves, and marine sediment) in the preconcentration step, hindering lanthanides determination in these samples.

1 INTRODUÇÃO

A determinação de baixas concentrações de elementos químicos em matrizes complexas é, geralmente, uma difícil tarefa. Para algumas matrizes é necessário um elevado fator de diluição a fim de minimizar as interferências, o que ocasiona aumento do limite de detecção (LD) da técnica utilizada¹. Uma alternativa comumente empregada para contornar esse problema é a separação da matriz e ou pré-concentração do analito². Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), a pré-concentração é definida como uma operação (ou processo) mediante a qual a razão entre a concentração do microcomponente (elemento de interesse) e a matriz aumenta³. A escolha do método de pré-concentração mais apropriado depende de diversos fatores como, por exemplo, a compatibilidade da fase final com a técnica de medição, seletividade, rapidez, simplicidade do processo, dentre outros².

A troca iônica, a extração líquido-líquido (LLE), a extração em fase sólida (SPE), a sorção e a extração baseada em sistemas micelares (extração no ponto nuvem) tem sido bastante empregadas⁴⁻⁶. A extração baseada no ponto nuvem (CPE) tem sido utilizada para a pré-concentração de espécies de diferentes naturezas^{1,7-9}. Esse método baseia-se na propriedade de soluções aquosas micelares de surfactantes tornarem-se turvas quando são alteradas algumas condições, como temperatura, adição de sais ou de outro surfactante². Desta forma, a solução micelar aquosa separa-se em duas fases isotrópicas: uma fase rica em surfactante e de pequeno volume e uma fase pobre em surfactante (aquosa). Qualquer componente que se liga ao agregado micelar em solução pode ser extraído da solução original, sendo assim concentrado no volume da fase rica em surfactante⁹.

Quando estão envolvidas espécies com características metálicas, as quais são hidrofílicas, agentes complexantes são usados para produzir espécies hidrofóbicas^{2,9}. Reagentes como 8-hidroxiquinolina (8-HQ)¹⁰, *O,O*-dietilditiofosfato de amônio (DDTP)¹¹⁻¹³, 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifluoracetona (2-TTA)¹⁴ e pirolidina ditiocarbamato de amônio (APDC)¹⁵ são utilizados como complexantes. Dentre eles o DDTP se destaca, devido à sua estabilidade em meio ácido, o que é muito importante, uma vez que na maioria dos casos as amostras são decompostas com misturas ácidas^{8,13}. Entre os surfactantes, o mais empregado é o octilfenoxipolietoxietanol (Triton X-114, surfactante

não iônico)^{1,15,16}, principalmente por causa da baixa temperatura de ponto nuvem (entre 23 e 25 °C) e o baixo custo.

Dentre as vantagens da CPE pode-se citar que é um procedimento experimental relativamente fácil, de baixo custo, com bons fatores de pré-concentração e ecologicamente correto. Dessa forma, a CPE está de acordo com os princípios da *Green Chemistry*, que visa o uso de métodos analíticos que envolvam substâncias não tóxicas e gerem baixas quantidades de resíduos.

Diversos parâmetros experimentais devem ser avaliados quando a CPE é empregada, incluindo o pH, as concentrações do agente complexante e surfactante, dentre outros. Nesse sentido, a otimização multivariada é uma ferramenta apropriada para reduzir o número de experimentos realizados¹⁷.

A presença de elevada concentração de eletrólitos e acidez podem prejudicar o processo de pré-concentração mediante CPE, dependendo do complexante empregado. Assim, dependendo da matriz analisada e da técnica de detecção, deve-se ter um cuidado especial na preparação da amostra. A espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS)¹⁸, a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) e a espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) são técnicas comumente empregadas para a detecção dos elementos investigados após a pré-concentração mediante CPE¹⁹.

Limites de detecção (LDs) baixos podem ser obtidos através da pré-concentração do analito usando-se CPE e posterior quantificação por ICP OES, especialmente se a vista de observação axial do plasma for usada para focar a radiação emitida. No entanto, devido à viscosidade e o teor de matéria orgânica da fase rica em surfactante (o que afeta o plasma), apropriados sistemas de introdução de amostra no plasma são necessários. Nesse sentido, sistemas de injeção em fluxo (FI) foram utilizados para a introdução de pequenos volumes da fase rica em surfactante no plasma⁴, ou a fase rica em surfactante foi retida em uma coluna feita com algodão e a mistura eluída com ácido nítrico e propanol diluído para a introdução no plasma²⁰. Outro exemplo inclui o emprego de nebulizadores para elevadas concentrações de sólidos dissolvidos e soluções viscosas (nebulizador V-Groove, por exemplo)¹⁹.

O desenvolvimento de métodos de pré-concentração torna-se necessário para que menores LDs sejam obtidos, possibilitando a determinação de baixas concentrações de metais e metalóides em diferentes matrizes. Face ao exposto, a CPE é adequada, mas

cuidados especiais devem ser tomados quanto à introdução da fase rica em surfactante, no caso da utilização de ICP OES ou ICP-MS para a determinação dos elementos de interesse.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MÉTODO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO NO PONTO NUVEM

Devido à incessante preocupação com a preservação do meio ambiente, o interesse no monitoramento de elementos tóxicos aumentou. No entanto, esses elementos estão presentes em baixas concentrações, não sendo muitas vezes detectados, dependendo da técnica empregada. Ou ainda, a amostra é composta por uma matriz complexa que pode interferir na determinação dos elementos de interesse. Sendo assim, a separação da matriz e a pré-concentração do analito tornam-se necessárias. Nas últimas décadas diversos métodos de extração e pré-concentração de espécies foram desenvolvidos, dentre eles pode-se citar: a extração em fase sólida (SPE), a coprecipitação, a extração líquido - líquido convencional (LLE) e a extração líquido-líquido não convencional, por membranas ou ponto nuvem²¹. No entanto, em grande parte dos procedimentos baseados na LLE são usadas elevadas quantidades de solventes².

Um método de pré-concentração alternativo é a extração através da separação de fases mediante sistemas micelares. Nesse caso, são empregados surfactantes, que são substâncias tensoativas formadas por moléculas anfifílicas. Uma molécula anfifílica possui em sua estrutura duas regiões bem definidas; uma de caráter hidrofílico e outra de caráter hidrofóbico. A região polar dessas moléculas é usualmente denominada como cabeça (hidrofílica) e a região apolar é conhecida como cauda (hidrofóbica)²². Os surfactantes são classificados segundo sua polaridade em: não iônicos (não apresentam cargas), iônicos (com cargas positivas ou negativas na molécula) e zwitteriônicos ou anfóteros (com cargas positivas e negativas na molécula). Essa característica oposta (cauda hidrofóbica e cabeça hidrofílica) em uma mesma molécula leva a um fenômeno de associação espontâneo, a partir de uma determinada concentração do tensoativo, que é conhecida como concentração micelar crítica (CMC)²³⁻²⁵. Acima dessa concentração são formados agregados denominados micelas.

A CMC não é uma concentração única, mas sim uma estreita faixa de concentração, acima da qual algumas propriedades da solução são alteradas. A CMC depende de alguns fatores, incluindo a estrutura do surfactante (tamanho da cadeia hidrocarbônica) e condições experimentais (temperatura, contra íon, etc.)². A presença de eletrólitos na fase

aquosa pode interferir na formação das micelas, dependendo das características do eletrólito. Segundo Hinze e Pramauro²⁶, eletrólitos como nitratos, iodetos e tiocianatos têm efeito *salting-in*, aumentando a temperatura do ponto nuvem, enquanto que eletrólitos tais como cloretos, sulfatos e carbonatos tem efeito *salting-out*, reduzindo a temperatura de ponto nuvem, facilitando assim o processo de separação de fases. A redução da temperatura de ponto nuvem é atribuída à desidratação das cadeias do surfactante promovida pelos eletrólitos. De acordo com Hiller *et al.*²⁷, o fenômeno *salting-out* está diretamente relacionado com a dessorção de íons da região hidrofílica das micelas, aumentando a interação entre as micelas e, conseqüentemente, levando à precipitação das moléculas do surfactante.

A Figura 1 (a) ilustra a composição de uma solução de um surfactante em concentração abaixo da CMC (somente monômeros) e após atingir a CMC (micela normal em equilíbrio com os monômeros em solução). Na Figura 1 (b) são mostrados os diversos tipos de agregados que podem ser formados, sendo que a forma da micela dependerá da condição da solução e também do surfactante empregado². Em uma micela normal, os monômeros individuais estão orientados com a região hidrofílica em contato com a fase aquosa e a região hidrofóbica contida no interior do agregado, formando um núcleo central não polar. Em meio não aquoso é formada a micela reversa em que, a parte polar forma um núcleo hidrofílico enquanto que a parte hidrofóbica se estende pelo solvente não polar².

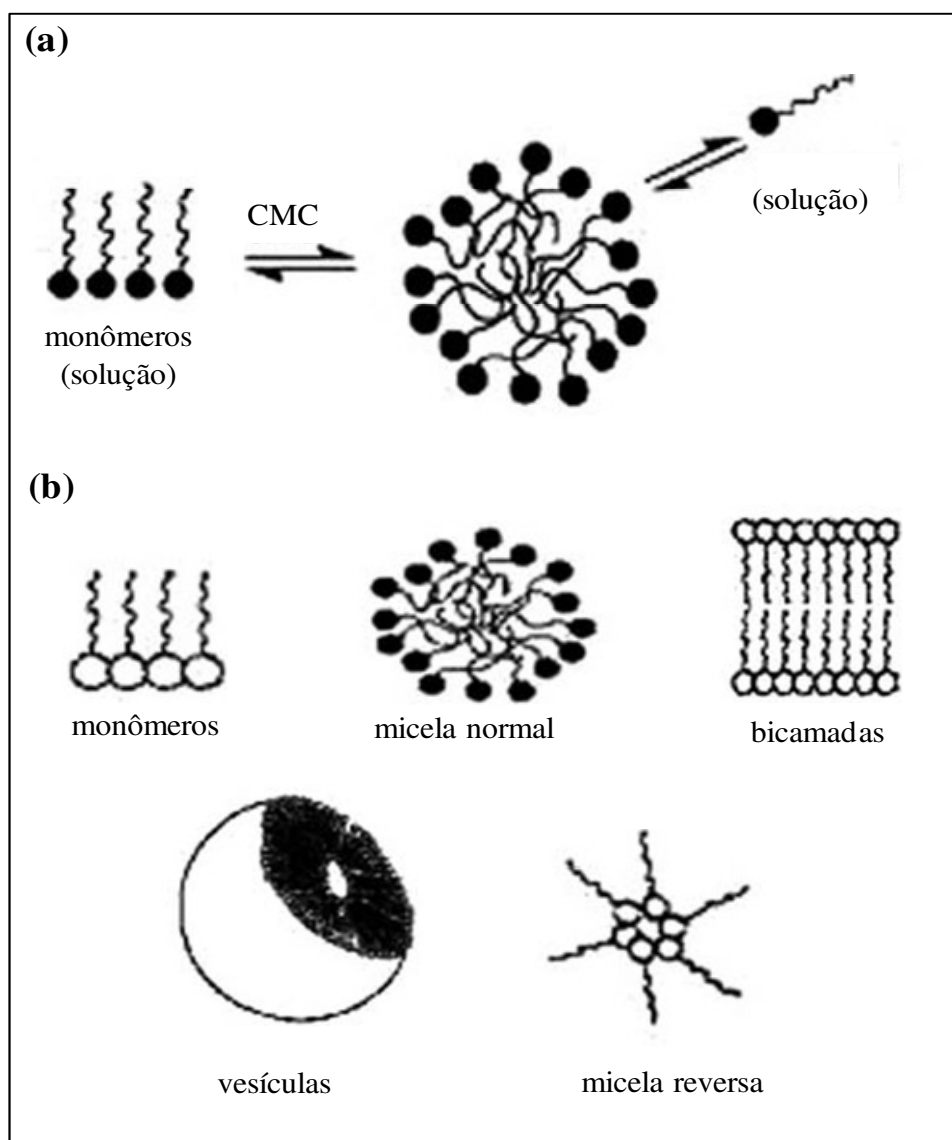


Figura 1. Representação esquemática da formação da micela normal (a) formas dos agregados (micelas) dos surfactantes (b). Adaptada da referência 2.

Conforme já citado, a extração através da separação de fases fundamenta-se na propriedade de que soluções aquosas micelares de surfactantes tornam-se turvas quando são alteradas algumas condições, tais como temperatura, adição de sais ou de outro surfactante²⁸. A solução micelar aquosa separa-se em duas fases isotrópicas: uma fase rica em surfactante e de pequeno volume e uma fase pobre em surfactante (aquosa). Desse modo, qualquer componente que se liga ao agregado micelar em solução pode ser extraído da solução inicial e ser assim concentrado pela transferência do analito para a fase rica em surfactante de pequeno volume. O baixo consumo de reagentes e o pequeno volume da

fase rica em surfactante obtido (geralmente entre 0,1 e 0,4 mL) tornam a CPE um método simples, barato e seguro, em comparação a outros métodos de extração líquido-líquido^{20, 22}.

Embora o fenômeno de separação de fases possa ocorrer com surfactantes anfóteros e em alguns casos com surfactantes iônicos, ele é mais observado com surfactantes do tipo não iônicos²¹. Para ocorrer a formação de micelas, a cadeia do surfactante deve ser suficientemente grande para que sua solubilidade em água seja reduzida e o grupo polar presente na molécula não deve ser muito ativo. Caso contrário, ocorrem interações eletrostáticas, resultantes de repulsões entre as partes hidrofílicas das moléculas. Assim, a formação de micelas se dá mais comumente a partir de surfactantes não iônicos. Maclay²⁹ foi o primeiro pesquisador a reportar esse fenômeno para surfactantes não iônicos. Nesse estudo, foram avaliados os efeitos que os detergentes, eletrólitos e líquidos orgânicos poderiam causar na temperatura de ponto nuvem do polioxietileno(9,5)-4-terc-octilfenol (Triton X-100).

Os surfactantes não iônicos do tipo éteres octilfenóxi polioxietilenados, também conhecidos como Tritons, são os mais empregados devido à baixa temperatura de ponto nuvem e à disponibilidade comercial dos mesmos. Para o Triton X-114, por exemplo, a separação de fases ocorre entre 23 - 25 °C²⁶. Na Figura 2 é mostrada a fórmula estrutural do Triton X-114, surfactante empregado nesse trabalho.

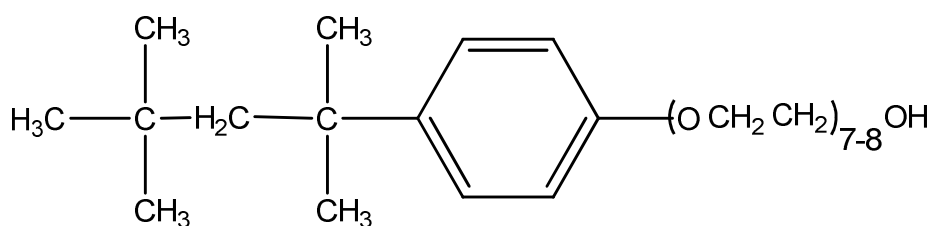


Figura 2. Fórmula estrutural do surfactante octilfenoxipolietoxietanol (Triton X-114).

A temperatura do ponto nuvem pode ser alterada, monitorada ou controlada pela adição de sais, bases, ácidos, polímeros e até mesmo outros surfactantes. Essas substâncias podem afetar também a eficiência de extração e o fator de pré-concentração do analito mediante a CPE². A separação de fases é geralmente observada por inspeção visual.

Entretanto, vários métodos físicos como refratometria, viscosimetria e espalhamento de luz podem ser utilizados para detectar de modo mais preciso a separação de fases³⁰.

Na Tabela I são citadas propriedades de soluções aquosas de alguns dos surfactantes não iônicos e anfóteros empregados na CPE³¹.

Tabela I. Resumo das propriedades das soluções aquosas de alguns surfactantes não iônicos e anfóteros empregados para a CPE. Adaptada da referência 31.

Surfactante (abreviatura)	CMC, mmol L ⁻¹	Temperatura de ponto nuvem ^a , °C
Triton X-100 (TX-100)	0,17 - 0,30	64 - 65
Triton X-114 (TX-114)	0,20 - 0,35	23 - 25
PONPE 7,5	0,085	5 - 20
PONPE 10	0,07 - 0,085	62 - 65
Genapol X-80 (TridecilE ₈)	0,02 - 0,06	2 - 7
CH ₃ (CH ₂) ₁₁ (OCH ₂ CH ₂) ₅ OH (C ₁₂ E ₅)	0,049 - 0,065	23 - 32
CH ₃ (CH ₂) ₁₃ (OCH ₂ CH ₂) ₆ OH (C ₁₄ E ₆)	0,010	35 - 42
C ₁₆ H ₃₁ (OCH ₂ CH ₂) ₁₀ OH (C ₁₆ E ₁₀ ; Brij-56)	0,0006	64 - 69

a: temperatura de ponto nuvem depende da concentração do surfactante.

O mecanismo pelo qual a separação de fases ocorre ainda não foi completamente esclarecido e gera discussões. Dentre os mecanismos de separação propostos tem-se: **a)** o aumento do número de agregação micelar (aumento do tamanho das micelas) com o aumento da temperatura; **b)** o processo de desidratação que ocorre na camada externa de micelas de surfactantes não iônicos quando a temperatura é aumentada e **c)** a mudança na interação micelar, sendo ela repulsiva em baixas temperaturas e atrativa em temperaturas mais altas²⁶.

Em uma revisão publicada em 2011, Mukherjee *et al.*³⁰ afirmam que o mecanismo de separação de fases ainda é controverso, porém estudos teórico-práticos recentes envolvendo surfactantes não iônicos indicaram que a separação ocorre devido à formação de redes micelares, ou que interações fortemente dependentes da orientação (ligação de hidrogênio) entre as moléculas de água e as moléculas do surfactante podem ser responsáveis por esse fenômeno ainda pouco elucidado.

A CPE é considerada um método de escolha frente a outros métodos de pré-concentração do analito e/ou separação da matriz³². Através da CPE é possível pré-concentrar espécies com diferentes características e naturezas, como íons inorgânicos³³, proteínas³⁴, pesticidas³⁵ e outros compostos orgânicos com diferentes polaridades³⁶. Embora seja um procedimento relativamente demorado, é de baixo custo, com baixo consumo de reagentes, gera quantidades mínimas de resíduos e são obtidos bons fatores de enriquecimento (FE)³⁷.

Para a pré-concentração de espécies com características metálicas, utilizando a CPE, é normalmente necessária a adição de agentes complexantes, para que assim ocorra a formação de substâncias hidrofóbicas capazes de interagir com as moléculas do surfactante agregadas². Nesse sentido, diversos agentes complexantes são empregados, dentre eles pode-se citar a 8-HQ¹⁰, o DDTP¹⁶, a 2-TTA²⁰, o APDC³⁸ e o dietilditiocarbamato de amônio (DDTC)³⁹.

Vale salientar que o procedimento de pré-concentração (CPE) consiste de três etapas básicas: (i) solubilização do analito nos agregados micelares, (ii) formação do ponto nuvem e (iii) separação de fases⁴⁰.

2.1.1 Mecanismo de extração de íons inorgânicos

A eficiência da pré-concentração depende da interação entre as espécies inorgânicas complexadas e as estruturas micelares. Dessa forma, uma avaliação do coeficiente de distribuição ou partição dos ligantes e complexos torna-se necessária. Alguns fatores devem ser considerados: (i) a constante de formação do complexo, (ii) a cinética da reação de complexação e (iii) a transferência das espécies inorgânicas ou complexos das mesmas para o meio micelar. O coeficiente de partição depende do elemento investigado, da interação do complexo com as micelas e a força iônica do meio. Embora a adição de sais

favoreça a separação de fases, não há aumento significativo da eficiência de extração⁴¹. Modelos baseados na partição de uma espécie entre duas fases (fase aquosa e fase micelar) podem ser utilizados para descrever quantitativamente a CPE e esclarecer seus mecanismos de extração⁴².

O coeficiente de partição pode ser descrito pelo coeficiente de distribuição normal, D:

$$D = \frac{(C_M)_r}{(C_M)_a}$$

Onde, $(C_M)_r$ é a concentração final do elemento na fase rica em surfactante e $(C_M)_a$ é a concentração do elemento na fase pobre em surfactante (aquosa), após o processo de separação das fases.

2.1.2 Formação dos complexos

Dentre os vários agentes complexantes empregados, o DDTP merece especial atenção por formar complexos com várias espécies, tais como As(III), Bi(III), Cd(II), Cu(II), Hg(II), Pb(II), Pt(IV), Sb(III), Se(IV) e Sn(IV). Além de não formar complexos com metais alcalinos e alcalino-terrosos (potenciais interferentes), é estável em meio ácido, não sendo assim necessária a adição de soluções-tampão que podem ser fontes de contaminação, dependendo do elemento investigado^{43,44}.

Por outro lado, o 2-TTA é estável em uma faixa de pH mais restrita (normalmente pH entre 4 e 8) e tem sido empregado para a pré-concentração de Cr¹⁴, Cd, Pb e Mn²⁰. Nas Figuras 3 (a) e (b) são mostradas as fórmulas estruturais dos agentes complexantes DDTP e 2-TTA, respectivamente, os quais foram empregados neste trabalho.

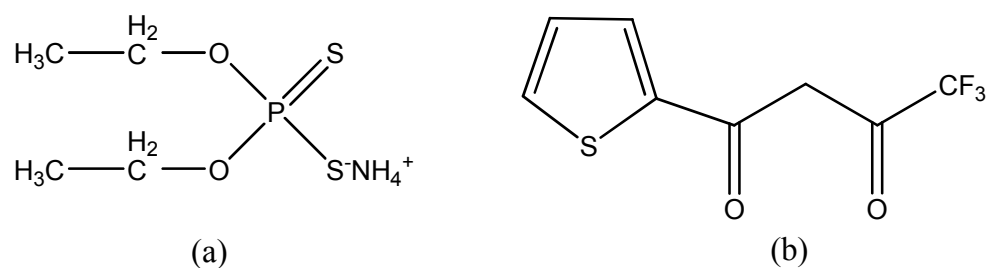


Figura 3. Fórmulas estruturais dos agentes complexantes (a) DDTP e (b) 2-TTA.

A interação entre o agente complexante e o íon inorgânico pode ser explicada pelo conceito de acidez e basicidade sugerido por Pearson⁴⁵; são classificados como ácidos *duros* aqueles que preferem ligar-se a bases apolares, enquanto os ácidos que se ligam à bases polares são ditos *moles*. As bases apolares são conhecidas como *duros* e as polares como *moles*. Dessa forma, ligantes com características de bases *duros* preferem ligar-se a ácidos *duros* e vice-versa. Segundo Pearson, são classificados como ligantes *duros* os que possuem em sua estrutura grupos funcionais contendo oxigênio, *intermediários* os que possuem átomos de nitrogênio, enquanto que aqueles que possuem átomos de enxofre ou fósforo são ditos *moles*.

Assim, agentes complexantes como o DDTP (base *mole*), que contém somente átomos de enxofre doadores, são considerados mais seletivos para ácidos *moles* ou *intermediários*, ou seja, reagem preferencialmente com Ag, Au, Cd, Hg, Tl, etc (ácidos *moles*) ou Co, Cu, Ni, Pb, Zn, dentre outros (ácidos *intermediários*). Enquanto isso, agentes complexantes como o 2-TTA, que contém em sua estrutura átomos de oxigênio, reagem preferencialmente com ácidos *duros* e *intermediários* tais como Al, Na, Cr, Fe, V, e lantanídeos⁴⁶.

2.1.3 Técnicas de Medição

Segundo Bezerra *et al.*⁴¹, devem ser escolhidas as melhores condições operacionais (a temperatura e o tempo de pré-concentração), bem como a concentração dos reagentes usados para CPE, a fim de garantir separação quantitativa do analito e eficiente pré-concentração do mesmo, para sua posterior determinação. Além disso, as características da

técnica de medição também devem ser levadas em consideração no desenvolvimento do método.

Após a obtenção da fase rica em surfactante, diversas técnicas podem ser utilizadas para a quantificação do analito, incluindo a ICP OES^{19,47-49}, a espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)⁵⁰⁻⁵², a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS)⁵³⁻⁵⁵, a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS)⁵⁶⁻⁵⁸ e a espectrometria de absorção atômica com geração química de vapor⁵⁹. As técnicas de espectrometria de absorção atômica são bastante empregadas para a determinação de elementos em solução submetida à CPE. Principalmente a F AAS, pela maior simplicidade de uso e mais baixo custo de operação em relação à técnica de ICP OES. E em muitos casos, mesmo utilizando métodos de pré-concentração, é necessário o emprego de técnicas onde sejam obtidos baixos LDs, como a GF AAS. Porém, o tempo de análise é maior em comparação às técnicas de plasma, uma vez que a F AAS e a GF AAS são técnicas monoelementares.

Pode-se afirmar que quando se faz necessária a determinação de um número maior de elementos, as técnicas de escolha são ICP OES⁶⁰ e ICP-MS⁶¹, porque são multielementares e conferem boa precisão, exatidão e rapidez de análise. Em alguns equipamentos de ICP OES é ainda possível variar a vista de observação (radial ou axial) do plasma, para reduzir interferências e/ou melhorar o limite de detecção⁶⁰.

A introdução de solventes orgânicos ou surfactantes no plasma é uma etapa crítica, pois essas substâncias afetam a estabilidade do plasma, podendo levar a extinção do mesmo⁴¹. Embora a ICP-MS possibilite a obtenção de baixos LDs (na ordem de $\eta\text{g L}^{-1}$), pode ocorrer deposição de material sobre os cones na interface e lente iônica, influenciando o processo de extração dos íons para o espectrômetro de massa⁶¹.

A Figura 4 apresenta o número de publicações envolvendo o uso de técnicas espectroscópicas (F AAS, GF AAS, ICP OES e ICP-MS) para a quantificação de elementos após CPE, entre os anos de 1982 e 2012. Os dados apresentados nessa figura foram obtidos através de pesquisa realizada na base de dados *Web of Science* em março de 2012. Vale ressaltar que a técnica mais utilizada ainda é a F AAS, provavelmente pela maior facilidade de uso e mais baixo custo de operação. No entanto, o uso da ICP OES vem crescendo, principalmente por ser uma técnica com característica multielementar e sofrer interferências menos severas que a ICP-MS em relação ao uso de solventes orgânicos.

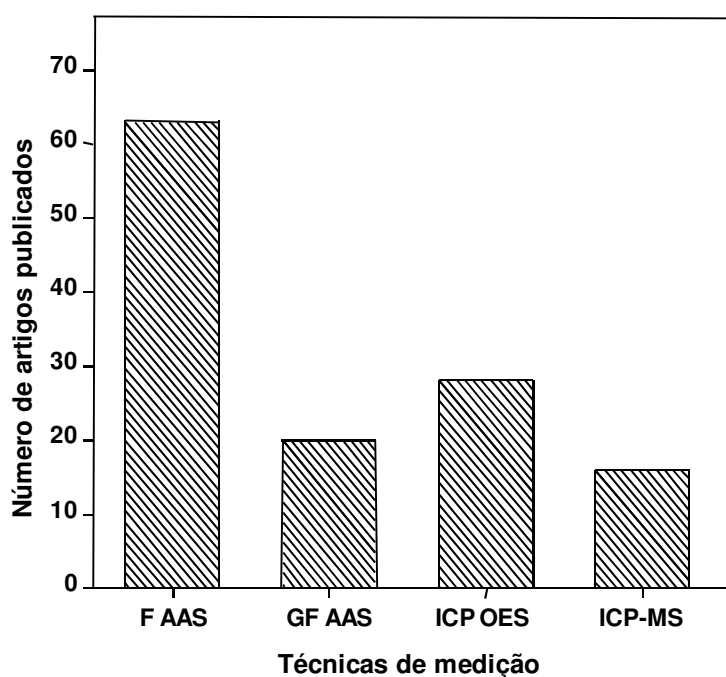


Figura 4. Publicações de artigos, entre 1982 e 2012, relacionados com o uso de CPE e determinação de elementos mediante técnicas espectroscópicas.

2.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Dentre os diversos tipos de amostras analisadas, um grande número delas encontra-se na forma sólida. Para quantificar elementos na amostra sólida, esta é comumente transformada em uma solução, por meio de decomposição por via seca, via úmida (decomposição com ácido) ou combustão⁶².

A decomposição assistida por micro-ondas em sistema fechado tem sido amplamente empregada para a decomposição de amostras com matriz complexa para posterior quantificação de elementos por técnicas espectrométricas. Aranda *et al.*⁶³ utilizaram esse método para decompor amostras de urina e cabelo, para as quais a solução obtida foi submetida à CPE para a pré-concentração de Cd e Hg. O 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol (5-Br-PADAP) e o éter polioxietileno nonilfenil (PONPE 7,5) foram utilizados como agente complexante e surfactante, respectivamente. Os autores concluíram que a utilização de solução-tampão (a complexação ocorreu somente em pH 8,5) não interferiu na obtenção de resultados quantitativos e que o método de

decomposição empregado é versátil e adequado para a determinação de Cd e Hg em amostras ambientais e biológicas.

Maranhão e colaboradores²⁴ empregaram a decomposição assistida por micro-ondas para amostras biológicas e posterior pré-concentração de Cd e Pb mediante DDTP e Triton X-114. Nesse caso, não foi necessário ajustar o pH, uma vez que o ligante utilizado é suficientemente estável em pH ácido. Coelho *et al.*¹ utilizaram a decomposição assistida por micro-ondas para amostras de tabaco, seguida de aquecimento até a secura da solução e posterior solubilização com água. Para a pré-concentração de Cd nessas amostras, foram usados o DDTP e o Triton X-114, sendo obtido baixo LD ($0,9 \mu\text{g L}^{-1}$) de Cd mediante a FAAS. Recuperações quantitativas foram obtidas (102 a 106%).

Li e Hu⁶⁴ aplicaram ultrassom durante 10 minutos para extrair espécies de Hg em frutos do mar e material certificado de músculo de cação (DORM-2) em presença de HCl $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. Após a extração, as espécies Hg(II) e MeHg^+ foram pré-concentradas mediante dois complexantes, verde de metila e APDC, respectivamente. Além dos baixos LDs obtidos ($56,3 \text{ ng L}^{-1}$ para Hg^{2+} e $94,6 \text{ ng L}^{-1}$ para MeHg^+), os autores concluíram que o método desenvolvido foi eficaz para a determinação de espécies de Hg por ICP OES.

A acidez do meio pode afetar a estabilidade do complexante empregado na CPE. Nesse sentido, a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) é uma boa alternativa, pois é possível utilizar soluções diluídas de ácidos para absorver as espécies voláteis do analito^{65,66}. Porém, não há citação na literatura quanto ao uso da MIC para o preparo de amostras e posterior pré-concentração de elementos mediante CPE.

O preparo da amostra interfere de maneira significativa na posterior aplicação da CPE. Dessa maneira, devem ser levados em consideração diversos fatores que poderão afetar a eficiência da pré-concentração, principalmente a estabilidade do agente complexante em meio ácido.

2.3 APLICAÇÕES DA CPE

O primeiro trabalho com respeito à aplicação da CPE foi publicado por Watanabe e Tanaka em 1978⁶⁷. Nesse trabalho foi utilizado 1-(2-pirolidilazo-2-naftol) (PAN) como agente complexante, enquanto que o surfactante foi o PONPE 7,5, para concentrar íons metálicos em água potável. Os autores constataram que os complexos metálicos foram

efetivamente pré-concentrados em um pequeno volume da fase rica em surfactante. A CPE foi aplicada pela primeira vez para biomoléculas hidrofóbicas por Bordier em 1981, em que foram separadas proteínas hidrofóbicas de uma membrana celular, mediante uso de um surfactante da série dos Tritons (Triton X-114)⁶⁸.

O trabalho publicado por Chen e Teo⁶⁹ descreve a determinação de Cd, Pb, Cu e Zn por F AAS em diversas amostras de água submetidas à CPE, utilizando 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (TAN) como agente complexante e Triton X-114 como surfactante. No desenvolvimento do método foram avaliados o pH, as concentrações do agente complexante e do surfactante, o tempo e a temperatura de equilíbrio e ainda a influência da viscosidade da solução no processo de aspiração da fase rica em surfactante e posterior nebulização. Os autores consideraram o método rápido, simples e eficiente para a determinação dos elementos investigados, cujos níveis de recuperação foram entre 98 e 104%.

Borges *et al.*¹⁶ utilizaram DDTP como agente complexante e Triton X-114 como surfactante para a pré-concentração de Cd, Pb e Pd em amostras de sangue bovino e posterior determinação dos elementos por GF AAS. Os fatores de enriquecimento foram 71, 34 e 100, respectivamente, enquanto que os LDs foram 0,02; 0,08; 0,014 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd, Pb e Pd, respectivamente. Dittert e colaboradores⁷⁰ usaram o mesmo complexante e surfactante acima citados, para a pré-concentração de Hg em amostras biológicas. O analito foi determinado por espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV AAS), sendo obtido baixo LD (0,4 ng g^{-1}) e bom FE (10).

A técnica de ICP-MS foi empregada por Silva *et al.*⁸ para a determinação de Ag, As, Au, Cd, Cu, Pb e Se em água do mar, após pré-concentração dos elementos com DDTP/Triton X-114. Os fatores de enriquecimento variaram de 16 a 37 e os LDs de 0,02 a 0,006 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para introduzir a solução da amostra no plasma foi utilizado nebulizador ultrassônico. A ICP-MS foi também empregada por Pepper *et al.*⁷¹ para determinar La, Nd, Eu e Tm em amostras de água após a pré-concentração dos elementos, usando APDC e Triton X-114. Os autores concluíram que o APDC é um complexante adequado para pré-concentrar os íons Ln(III) investigados. No entanto, os autores citam que os efeitos do pH e da força iônica deveriam ser investigados em trabalhos posteriores.

A NAA (análise por ativação neutrônica) foi investigada por Pérez-Gramatges e Chatt⁷² para a determinação de 12 lantanídeos (Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Pr, Sm, Tb, Tm e Yb) em solução aquosa, após CPE, usando PAN e o PONPE 7,5. Com base nos

resultados obtidos, os autores concluíram que pode ser feita uma separação seletiva dos lantanídeos, de acordo com o comportamento individual dos elementos frente ao pH e concentração do PAN. Foi obtido elevado FE (70) enquanto que os LDs variaram entre 0,27 e 3,07 $\eta\text{g g}^{-1}$.

Tang *et al.*¹⁵ empregaram a GF AAS para a determinação de As em amostra de água, após a pré-concentração do elemento mediante APDC e Triton X-114. O LD obtido foi 0,04 $\mu\text{g L}^{-1}$ e as recuperações variaram entre 97 e 108%. Salienta-se que quando esse agente complexante é utilizado deve ser feito um controle rigoroso do pH, pois a complexação ocorre somente em pH neutro. O 2-TTA foi empregado por Bermejo-Barrera e colaboradores⁷³, como complexante de Cr(III) em amostras de água, com posterior determinação do elemento por GF AAS. Após avaliação e conhecimento das melhores condições de pré-concentração, tais como pH, tempo de aquecimento e concentração do agente complexante, foi feita a determinação de As. O LD obtido foi 0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ e a recuperação do As foi quantitativa (99%).

Shariati e Yamini⁴⁷ desenvolveram um método para a determinação de Zr e Hf em amostras de água por ICP OES, fazendo a pré-concentração dos elementos mediante CPE. Como complexante foi empregada a 1,2,5,8-tetrahidróxiantraquinona (quinalizarina) e o Triton X-114 foi empregado como surfactante. A fase rica em surfactante foi diluída com propanol em HNO_3 1% (v/v). A eficiência de extração foi 97% para ambos os elementos, demonstrando que o método foi eficiente, além de ser rápido e gerar quantidades mínimas de resíduos. O esquema do procedimento acima descrito está ilustrado na Figura 5.

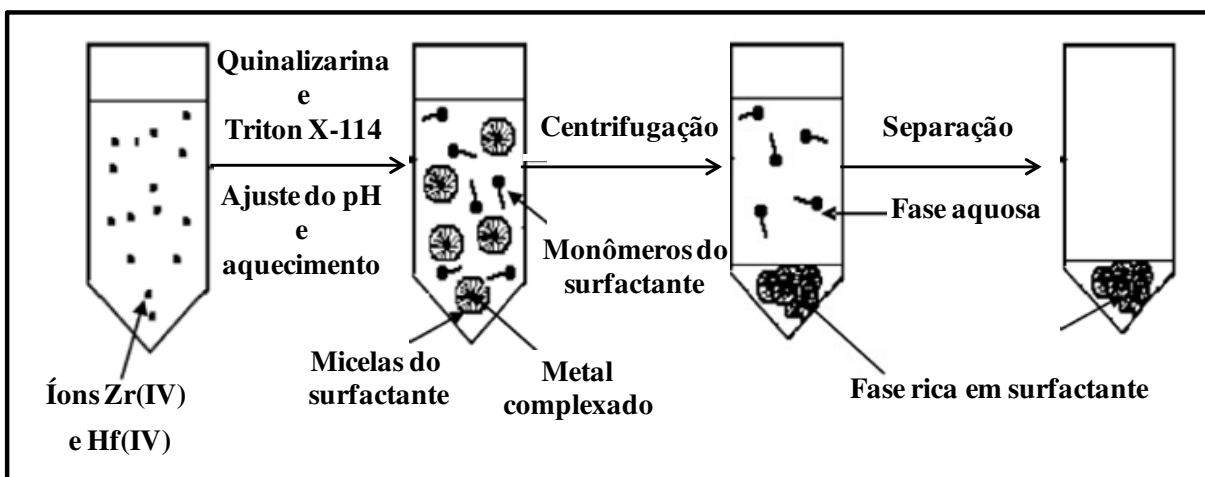


Figura 5. Esquema do procedimento de extração no ponto nuvem, para Zr e Hf em amostras de água. Adaptado da referência 47.

A CPE é um dos métodos não-cromatográficos que podem ser empregados para análise de especiação de diversos elementos incluindo Cr, Fe, Hg, Sb e Se⁷⁴. Nesse sentido, Filik e Giray⁷⁵ utilizaram a CPE para análise de especiação de Fe(II) e Fe(III) em diversos tipos de cerveja da Turquia. Para complexar com a espécie Fe(II), foi empregado o 5-Br-PADAP na presença de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). Para a determinação do elemento foi empregada a F AAS. O FE obtido foi 20 (calculado através da razão entre os volumes inicial e final da solução) e os LDs obtidos foram 0,8 e 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Fe(II) e Fe(III), respectivamente.

As espécies Se(IV), Se(VI) e Se orgânico (principalmente selenometionina) foram quantificadas de maneira satisfatória em amostras de vitaminas após serem submetidas à CPE, sendo usado como ligante o 2,3-diaminonaftaleno (DAN), por Guler *et al.*⁷⁶. Ulusoy e Gurkan⁷⁷ utilizaram a CPE para pré-concentrar espécies de As em amostras de água. Como agente complexante do As(V) foi empregada a pironina B e o Triton X-114 foi empregado para a formação das micelas. A F AAS foi empregada para a detecção do elemento. Os teores de As total e As(V) foram quantificados, sendo a quantidade de As(III) obtida pela diferença entre o As total e o As(V).

A Figura 6 mostra o número de publicações referentes aos elementos (As, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Ln, Mn, Ni, Pb, Sb, Se e Zn) submetidos à pré-concentração mediante CPE, entre os anos de 1982 e 2012. Os dados apresentados nessa figura foram obtidos

através pesquisa realizada na base de dados *Web of Science* em março de 2012. Como pode ser observado nessa figura, a pré-concentração de Cd, Cu, Pb e Ni foi avaliada em um número significativo de trabalhos. No entanto, elementos como As, Bi, Hg, Sb e Se foram ainda pouco investigados.

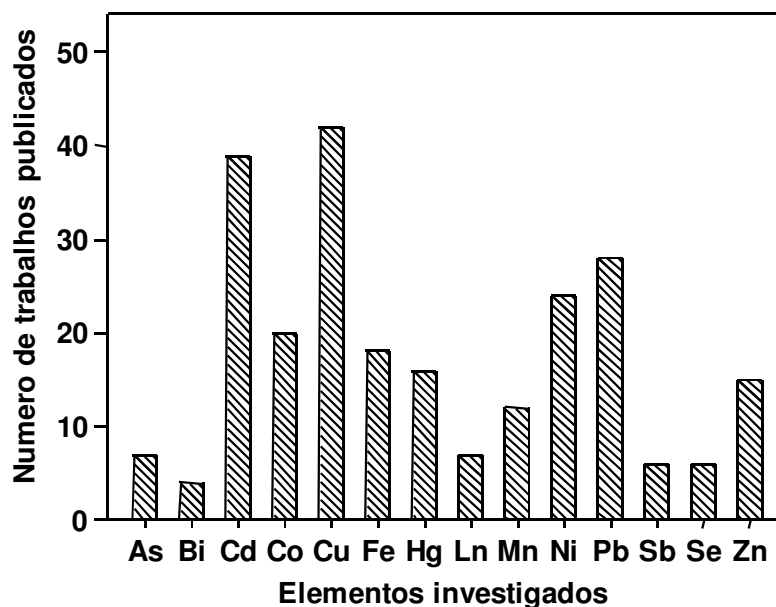


Figura 6. Número de publicações, entre 1982 e 2012, relacionadas com a pré-concentração dos elementos mediante CPE; Ln: lantanídeos.

Na Tabela II são citados alguns trabalhos desenvolvidos desde 2002, focando a pré-concentração do analito mediante CPE e posterior determinação do mesmo por ICP OES, sendo usados diversos sistemas de introdução da amostra no plasma (vaporização eletrotérmica, geração química de vapor, sistemas de injeção em fluxo, entre outros).

Nessa tabela pode-se observar que diferentes elementos são determinados, mas em grande parte dos trabalhos a matriz é a água. Diversos agentes complexantes são empregados, de acordo com as características dos elementos avaliados. Em relação aos surfactantes, o Triton X-114 se destaca devido às propriedades anteriormente citadas.

Tabela II. Trabalhos envolvendo a separação da matriz e/ou pré-concentração do analito mediante extração no ponto nuvem (CPE) e posterior determinação por ICP OES.

Elemento	Amostras	Complexante	Surfactante	Observações	Ref.
Bi	soro sanguíneo	8-hidroxiquinolina	Triton X-114	FE: 81; LD: 0,12 $\mu\text{g L}^{-1}$	(4)
Lantanídeos Sc e Y	amostras biológicas	8-hidroxiquinolina	Triton X-114	controle do pH (pH =10); FE: 5,7 - 9,2; LD: 41- 500 ng L^{-1}	(10)
U, Th, Zr e Hf	água do mar e potável	dibenzoilmetano	Triton X-114	FE: 37 - 43,6; LD: 0,15; 0,10; 1,00; 0,20 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Hf, Th, U e Zr, respectivamente	(19)
Zr e Hf	água mineral	quinalizarina	Triton X-114	FE: 39 e 38; LD: 0,26 e 0,31 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zr e Hf, respectivamente	(47)
Cd e Pb	dente humano	1-fenil-3metil-4benzoil-5-pirazolona (PMBP)	Triton X-114	FE: 13,8; LD: 0,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	(48)
Cr (III) e (VI)	efluente industrial e água residual	trifluoropentanodiona, brometo de cetilpiridíneo	Triton X-114	FE: 50 e 15; LD: 0,02 e 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cr (III) e Cr (VI), respectivamente	(49)

Continuação da Tabela II

Elemento	Amostras	Complexante	Surfactante	Observações	Ref.
Hg (II) e MeHg ⁺ (como Hg)	frutos do mar	verde de metila e APDC	Triton X-114	FE: 18,7 e 10,3; LD: 56,3 e 94,6 ng L ⁻¹ para Hg (II) e MeHg ⁺ (como Hg), respectivamente	(65)
Be	água potável e do mar	1,8- dihidroxiantrona	Triton X-114	pH controlado (pH = 9,5); LD: 0,001 µg L ⁻¹	(78)
Au e Pd	rochas	1,8-diamino-4,5-dihidroxi antraquinona	Triton X-114	FE: 6,8 e 20,2; LD: 0,5 e 0,3 µg L ⁻¹ para Au e Pd, respectivamente	(79)
Hg	água potável	5-Br-PADAP	PONPE 5,0	uso de solução tampão; FE: 200; LD: 4 ng L ⁻¹	(80)
V	soluções parenterais	5-Br-PADAP	PONPE 5,0	FE: 250; LD: 16 ng L ⁻¹	(81)
Cd, Co, Cr,Cu, Mn, Ni, Pb e Zn	cinza de ossos e dolomitas	PAN ou 5-Br-PADAP	Triton X-114	FE: 13; LD: entre 2,0 e 69 µg L ⁻¹	(82)
Cd	águas naturais	DDTP ou TAN	Triton X-114	LD: 0,1 µg L ⁻¹ para o DDTP; 0,09 µg L ⁻¹ para o TAN	(83)
Cd, Pb,Cu e Ni	águas salinas	DDTC	Triton X-114	FE: 20; 20; 19 e 20; LD: 0,03; 2,1; 0,62; 0,27 µg L ⁻¹ para Cd, Pb, Cu e Ni, respectivamente	(84)
Cu, Zn, Cd e Ni	água potável	PAR	Triton X-114	FE: 9,4-10,1; LD: 1,2; 1,1; 1,0; 6,3 µg L ⁻¹ para Cu, Zn, Cd e Ni, respectivamente	(85)

Continuação da Tabela II

Elemento	Amostras	Complexante	Surfactante	Observações	Ref.
Sb(III) e Sb(V)	água e urina	APDC	Triton X-114	FE: 872; LD: 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Sb(III)	(86)
Ce(IV)	água do mar, mineral e de torneira	ácido n-p-toloilbenzohidroxamina (n-TBHA)	Triton X-114	FE: 13,8; LD: 0,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	(87)
Cd, Co, Cr e Mn	águas salinas	ditizona	Triton X-114	FE: 21, 21, 19 e 9; LD: 0,093; 0,20; 1,2 e 0,73 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd, Co, Cr e Mn, respectivamente	(88)
U	água certificada e natural	5-Br-PADAP	Triton X-114	FE: 50; LD: 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$	(89)
La e Gd	água natural	8-hidroxiquinolina e chelex-100	Triton X-114	pH controlado (pH = 5,5)	(90)
Pt e Pd	catalisador	1,8-diamino-4,5-bis(hidroxiamina) antraquinona	Triton X-114	FE: 35 e 29; LD: 0,3 e 0,45 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pt e Pd, respectivamente	(91)
Gd	Urina	5-Br-PADAP	PONPE 7,5	FE: 20; LD: 40 ng L^{-1} ; é necessário o ajuste do pH	(92)

2.4 SISTEMAS DE INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS NO PLASMA

A introdução de solventes orgânicos no plasma é ainda um desafio, pois esses reagentes levam à alteração das condições de nebulização e excitação^{59, 93}. Segundo Bezerra *et al.*⁴¹, a presença de surfactante no plasma também pode interferir na excitação do analito. Dessa forma, sistemas adequados de introdução de amostra no plasma devem ser empregados, visando à minimização dessas interferências.

De modo geral, a amostra é introduzida no plasma na forma líquida, com auxílio de um sistema composto por uma câmara de nebulização e um nebulizador. Dentre os sistemas comumente empregados têm-se os nebulizadores pneumáticos (concêntrico, Babington, V-Groove, fluxo cruzado, dentre outros) conectados a uma câmara de nebulização (tipo ciclônica ou Scott)⁵⁹. Nebulizadores para soluções com alto teor de sólidos dissolvidos são mais adequados para a introdução da fase rica em surfactante no plasma, quando a ICP OES é usada para a determinação dos elementos investigados^{10, 82, 88}. Beiraghi e Babae⁷⁸ utilizaram o nebulizador V-Groove para introduzir a fase rica em surfactante no plasma, para a determinação de Be em amostras de água.

Além dos nebulizadores acima citados, nebulizadores com sistemas de dessolvatação do aerossol são também utilizados⁹⁴⁻⁹⁶. O sistema de dessolvatação consiste em uma etapa inicial de aquecimento do aerossol úmido, seguida de uma etapa de resfriamento, reduzindo a quantidade de solvente que chega ao plasma.

Usando-se o nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol podem ser introduzidos pequenos volumes de amostra no ICP⁹⁷. Esse tipo de nebulizador tem sido empregado em conjunto com ICP-MS para a determinação de As, Cd, Co, Cr, Pb, U, V, Zn⁹⁸ e lantanídeos⁹⁹ em amostras biológicas e ambientais, baixas concentrações de Pu em urina¹⁰⁰ e lantanídeos em vinho⁹⁵. Vale ressaltar que foram feitos poucos trabalhos relacionados com o emprego de nebulizadores com sistemas com dessolvatação do aerossol para a introdução da fase rica em surfactante no plasma^{8,101}, envolvendo as técnicas de ICP-MS e ICP OES.

A vaporização eletrotérmica (ETV) também é utilizada para a introdução da fase rica em surfactante no plasma. Um ETV foi acoplado ao espectrômetro de ICP OES por Li *et al.*¹⁴ para a determinação de espécies de Cr em amostras de água submetidas à CPE. Os autores concluíram que o complexo metálico pode ser rapidamente vaporizado em temperatura mais baixa (1300 °C), a formação de carbetos refratários pode ser efetivamente

prevenida e a vida útil do tubo de grafite ser prolongada. O complexante utilizado na pré-concentração é, em muitos casos, utilizado também como modificador químico⁸⁶. São obtidos baixos LDs mediante uso de ETV em conjunto com ICP OES ou ICP-MS, para a determinação de elementos na fase rica em surfactante¹⁰². A vantagem da ETV é a possibilidade de eliminar o surfactante antes da introdução do analito no ICP, além da menor diluição da amostra.

No caso da utilização da geração química de vapor (CVG)¹⁰³, os compostos voláteis gerados são transportados até o plasma com o auxílio de um gás carreador. Isso minimiza os efeitos do solvente orgânico no plasma. Além disso, a energia do plasma necessária para o processo de dessolvatação e vaporização de um elemento presente em uma amostra líquida poderá estar disponível para a dissociação da molécula gasosa, melhorando a sensibilidade e o LD¹⁰⁴. A separação prévia da matriz, a alta eficiência de transporte da amostra (podendo chegar a 100%), a possibilidade de estudo de especiação, além da elevada seletividade estão entre as principais vantagens da CVG associada com a ICP OES¹⁰⁵. Wuilloud *et al.*⁸⁰ utilizaram a CVG em conjunto com ICP OES para a determinação de Hg em amostras de água. Foi atingido baixo LD (4 ng L^{-1}), sendo que o FE foi 100 e 200 quando a fase rica em surfactante foi introduzida no plasma mediante nebulização pneumática e geração química de vapor, respectivamente.

2.5 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

Diversos parâmetros experimentais devem ser avaliados no desenvolvimento de um método baseado na CPE. Essa avaliação é feita usualmente de modo univariado¹⁰⁶, em que o comportamento de cada parâmetro é avaliado individualmente, não sendo levadas em consideração as possíveis interações entre os mesmos. Mas também é possível utilizar técnicas de planejamento multivariado, em que os parâmetros envolvidos são avaliados e otimizados simultaneamente¹⁰⁷⁻¹⁰⁹.

Segundo Gázquez *et al.*¹¹⁰, quando a otimização é feita de modo multivariado o número de experimentos é reduzido e tem-se maior rapidez e eficiência na obtenção dos resultados. Os planejamentos experimentais podem ser de primeira, segunda e terceira ordem e são representados por modelos lineares, quadráticos e cubo-octaédricos, respectivamente¹¹¹. Uma técnica de otimização baseada em planejamento fatorial e que

abrange um conjunto de procedimentos estatísticos é a metodologia de superfície de resposta (SRM)¹⁷. Na SRM, otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, ou seja, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores¹⁰⁹. Um modelo que utiliza essa técnica é a matriz Doehlert, que possui uma distribuição uniforme de todos os seus pontos no espaço experimental, formando uma figura rômbrica quando são avaliadas três variáveis¹¹², conforme é mostrado na Figura 7.

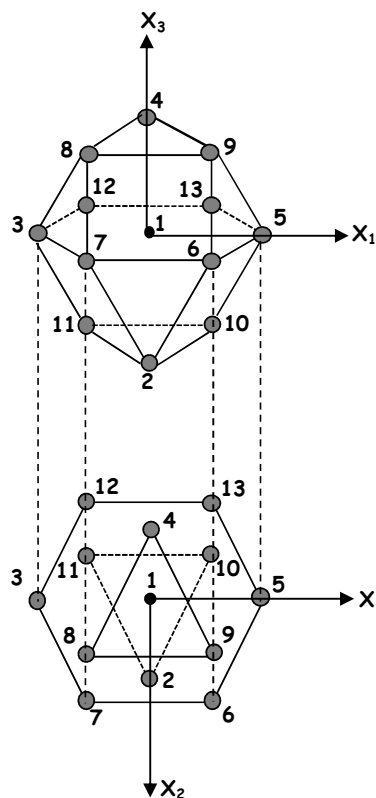


Figura 7. Ilustração da matriz Doehlert composta por 13 pontos (experimentos) e dois pontos extras (correspondentes a duas replicatas do ponto central, na posição 1). As variáveis (parâmetros) são X_1 , X_2 e X_3 . Adaptada da referência 112.

Na matriz Doehlert, o número de experimentos (N) é definido pela equação $N = k^2 + k + 1$, onde k é o número de fatores (variáveis) envolvidos no estudo. Uma importante propriedade desse tipo de planejamento diz respeito ao número de níveis que é atribuído a cada variável. Na Tabela III são mostradas as coordenadas teóricas dos pontos do planejamento Doehlert para três variáveis.

Tabela III. Coordenadas dos pontos do planejamento Doehlert para três variáveis.

Nº. de experimentos	Variáveis		
	X ₁	X ₂	X ₃
1	1	0	0
2	0,5	0,866	0
3	0,5	0,289	0,817
4	-1	0	0
5	-0,5	-0,866	0
6	-0,5	-0,289	-0,817
7	0,5	-0,866	0
8	0,5	-0,289	-0,817
9	-0,5	0,866	0
10	0	0,577	-0,817
11	-0,5	0,289	0,817
12	0	-0,577	0,817
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Considerando um planejamento de segunda ordem, os modelos estatísticos envolvendo dois e três fatores da matriz Doehlert foram descritos por Ferreira *et al.*¹⁷. A equação abaixo representa um planejamento de segunda ordem envolvendo três fatores:

$$\mathbf{R} = \mathbf{a} + \mathbf{bA} + \mathbf{cB} + \mathbf{dC} + \mathbf{eA}^2 + \mathbf{fB}^2 + \mathbf{gC}^2 + \mathbf{hAB} + \mathbf{iAC} + \mathbf{jBC} + \boldsymbol{\varepsilon}$$

Onde,

R é a resposta experimental;

A, B, C são as variáveis a serem otimizadas;

a é o termo independente que corresponde à média dos resultados;

b, c, d são os coeficientes dos termos lineares;

e, f, g são os coeficientes dos termos quadráticos;

h, i, j são os coeficientes dos termos de interação;

ε é o erro experimental.

O critério de Lagrange (cálculo matemático) é que determina se existem pontos de estacionaridade de uma função, indicando se são pontos de mínimo, máximo ou ponto de sela. O ponto de sela corresponde ao ponto onde há o mínimo de uma variável e o máximo de outra. Este cálculo fundamenta-se no determinante Hessiano da função, sendo a matriz Hessiana uma matriz simétrica das segundas derivadas. Ferreira *et al.*¹⁷ explicam detalhadamente como o determinante Hessiano é aplicado para funções quadráticas de duas e três variáveis.

O uso de ferramentas estatísticas, seja no planejamento de experimentos ou no tratamento dos dados obtidos, vem sendo amplamente difundido. O planejamento Doehlert foi empregado para otimização das variáveis envolvidas na CPE, para a determinação de Ni em amostras de águas salinas¹¹³, otimização das variáveis experimentais para SPE^{114,115}, desenvolvimento de procedimento *on-line* para a pré-concentração e determinação de Zn por ICP OES¹¹⁶, entre outras aplicações¹⁷.

Dos Santos *et al.*¹¹⁷ aplicaram a matriz Doehlert para a otimização de três variáveis (vazão da amostra, concentração da solução-tampão e pH) para a pré-concentração *on-line* de Zn mediante SPE, utilizando uma mini-coluna preenchida com espuma de poliuretano e PAR. Os autores concluíram que o método proposto foi eficiente sob as condições experimentais escolhidas, considerando os resultados do planejamento Doehlert.

Andrade *et al.*¹¹⁸ utilizaram o planejamento Doehlert como ferramenta para a otimização de três variáveis envolvidas na CPE: pH, volume do agente complexante e do surfactante. Nesse trabalho foram determinados Cd e Pb em amostras de cigarro, utilizando a espectrometria de absorção atômica com forno tubular na chama (TS-FF-AAS). Um pequeno número de experimentos foi realizado e, além de diminuir o tempo necessário para o desenvolvimento do método, a quantidade de resíduos gerados foi menor. O planejamento Doehlert foi também empregado com êxito por Ferreira *et al.*¹¹⁹ para a otimização das variáveis envolvidas na pré-concentração de Cu e V em amostras de água do mar.

3 OBJETIVOS

O principal objetivo desse trabalho foi investigar o potencial da pré-concentração baseada na CPE para melhorar os limites de detecção de As, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb, Se e lantanídeos na determinação por ICP OES, possibilitando assim a determinação de baixas concentrações desses elementos em diversas matrizes por essa técnica.

Para tanto, diferentes tipos de matrizes foram analisados buscando-se verificar a aplicabilidade dos métodos desenvolvidos. Distintos procedimentos de preparação das amostras e sistemas de introdução de amostra no plasma foram também avaliados, isso para verificar a influência do meio na pré-concentração mediante a CPE, para melhorar a sensibilidade e para reduzir os efeitos da fase rica em surfactante no ICP. Foi também empregado o planejamento multivariado (Doehlert) para a otimização das variáveis envolvidas na pré-concentração simultânea de catorze lantanídeos, para tornar a CPE mais versátil.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

A determinação dos elementos investigados foi realizada através de um espectrômetro de ICP OES modelo Optima™ 2000 DV, da PerkinElmer. Argônio com pureza de 99,998% (White Martins/Praxair) foi utilizado para a geração do plasma, como gás carregador na CVG, gás de nebulização e auxiliar. Como gás de purga do sistema óptico do equipamento de ICP OES foi utilizado nitrogênio com pureza de 99,996% (White Martins/Praxair). Os parâmetros instrumentais usados estão listados na Tabela IV. Oxigênio com pureza de 99,9991% (White Martins/Praxair) foi utilizado para a pressurização dos frascos de decomposição por MIC.

Um sistema para CVG, desenvolvido no laboratório e conectado ao espectrômetro de ICP OES foi usado, sendo o mesmo mostrado na Figura 8. O separador gás-líquido é feito de vidro de borossilicato e consiste basicamente em um tubo em forma de U, com uma câmara na extremidade inicial, onde ocorre a separação entre as fases gasosa e líquida. Capilares de *Tygon*® com diâmetros internos diferentes foram utilizados para transportar as soluções do agente redutor (laranja-laranja), auxiliar de redução (vermelho-vermelho) e da solução da amostra (laranja-laranja). A bomba peristáltica do próprio equipamento de ICP OES foi utilizada para a propulsão das soluções.

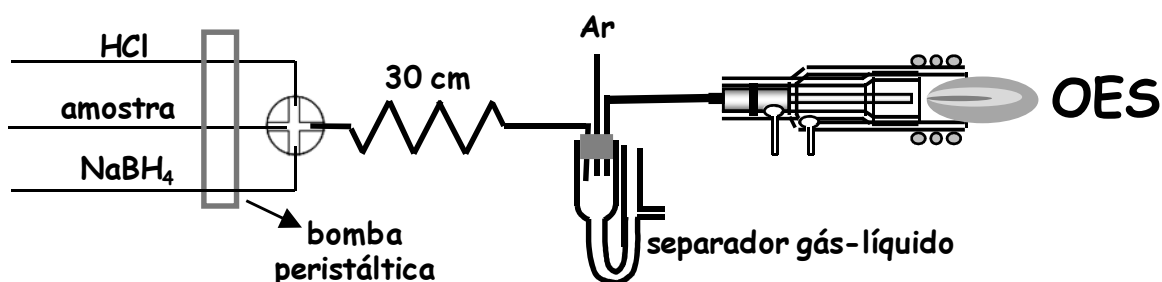


Figura 8. Arranjo do sistema usado para a geração química de vapor (CVG); auxiliar de redução: HCl ($1,8 \text{ mL min}^{-1}$); agente redutor: NaBH₄ ($1,3 \text{ mL min}^{-1}$); vazão da amostra: $1,3 \text{ mL min}^{-1}$; gás de arraste: argônio ($0,6 \text{ L min}^{-1}$). As concentrações de HCl e NaBH₄ variaram segundo o elemento, conforme discutido no texto.

Os nebulizadores GemCone[®] e pneumático com dessolvatação do aerossol (APEX-Q, ESI) foram utilizados para a introdução das soluções no plasma. O nebulizador GemCone[®], adequado para introduzir no plasma soluções contendo alto teor de sólidos dissolvidos e particulados, foi adaptado a uma câmara de nebulização ciclônica. No nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol, o aerossol produzido é introduzido em uma câmara de vidro aquecida a 100 ou 140 °C e então transportado a uma unidade de resfriamento onde a temperatura pode ser ajustada para -3 ou 2 °C. Posteriormente, o aerossol dessolvatado é introduzido no plasma.

Um sistema pressurizado e com aquecimento por radiação micro-ondas (Multiwave 3000[®] da Anton Paar) foi utilizado para a decomposição das amostras por MIC. O sistema é equipado com oito frascos de quartzo, com volume interno de 80 mL. As condições máximas de temperatura, pressão e potência de operação são 280 °C, 80 bar e 1400 W, respectivamente. Foi utilizado um dispositivo de quartzo inserido dentro do frasco de decomposição, que serve como suporte para as amostras.^{65,66}

Um equipamento de ultrassom da Unique, equipado com uma sonda ultrassônica constituída de titânio com (4 mm de diâmetro e 150 mm de comprimento), um bloco de aquecimento metálico da marca Tecnal (modelo TE-007D acompanhado de frascos de politetrafluoroetileno (PTFE), com capacidade máxima para 50 mL e com tampa rosca) e controlador eletrônico de temperatura foram usados para a homogeneização e/ou extração dos analitos nas amostras. Um forno de micro-ondas da Anton Paar (modelo Multiwave 3000), equipado com rotor e 6 frascos constituídos de tetrafluormetoxi (TFM), com capacidade para 25 mL, foi também utilizado para decompor as amostras por ocasião do desenvolvimento das metodologias. Um banho termostatizado com controle de temperatura (da marca De Leo) foi usado como fonte de aquecimento e auxiliar na formação do ponto nuvem. Para a centrifugação das misturas e separação das fases foi utilizada uma centrífuga Fanen (modelo Baby[®] 206). Uma estufa (marca De Leo) foi usada para a secagem das amostras. Um banho ultrassom da Thorton Inpec Eletrônica Ltda (100 W e 40 kHz) foi utilizado para a homogeneização das misturas. Quando necessário, foi utilizado um almofariz de ágata para a cominuição das amostras de fertilizante e sementes.

Tabela IV. Parâmetros instrumentais e condições para as determinações dos elementos por ICP OES.

Parâmetro	CVG	NEB	NEB/DES (APEX-Q)
Potência de radiofrequência, W	1500	1500	1400-1500
Vazão do gás principal, L min ⁻¹	15	15	15
Vazão do gás auxiliar, L min ⁻¹	0,2	0,2	0,2
Vazão do gás de nebulização, L min ⁻¹	0,6*	0,6	0,6
Elemento-linha espectral, nm	As-193,696 Bi- 223,061 Hg-253,652 Sb- 206,836 Se- 203,985	Cd- 228,802 Pb- 220,353 Se- 203,985	Bi- 223,061; Sb- 206,836; La-398,852; Ce- 413,380; Pr- 414,311; Nd- 406,109; Sm-360,949; Eu- 381,967; Gd- 335,047; Tb-350,917; Dy- 353,170; Ho-345,600; Er- 349,910; Tm- 384,802; Yb- 328,937 e Lu- 261,542

*usado como gás carregador no sistema CVG; APEX-Q: nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol

Para o planejamento Doehlert foi usado um programa desenvolvido no Laboratório de Quimiometria Teórica e Aplicada da UNICAMP/Brasil¹²⁰, enquanto que o MATLAB 7.0 foi usado para obter as superfícies de resposta.

4.2 MATERIAIS E REAGENTES

Foi utilizada água desionizada com resistividade de 18,2 MΩ cm, purificada em um sistema Milli-QTM (da Millipore). Foram utilizados ácido nítrico (HNO₃) 65% (m/m) p.a., ácido clorídrico (HCl) 37% (m/m) p.a., peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30% (m/m) p.a., etanol (CH₃CH₂OH) p.a., metanol (CH₃OH) p.a., ácido acético glacial (CH₃COOH) p.a. e acetato de amônio (CH₃COONH₄) p.a., todos procedentes da Merck. Clorofórmio (CHCl₃)

da Vetec foi utilizado em conjunto com o metanol para a extração da fração lipídica presente na castanha do Pará, noz, amêndoa doce e avelã.

Como redutor de As, Bi, Hg, Sb e Se, no sistema CVG, foi utilizado hidreto de sódio e boro (NaBH_4) (Vetec), que foi preparado em solução de NaOH (Merck) 0,05% (m/v). Para auxiliar na pré-concentração do Hg foi utilizada L-cisteína anidra ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$. HCl) (Vetec). Para a pré-concentração dos elementos foram utilizados o *O,O*-dietil ditiofosfato de amônio (DDTP), procedente da Aldrich e o 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifluoracetona (2-TTA), procedente da Sigma-Aldrich. Para a formação das micelas foi utilizado o octilfenoxipoliétoxietanol (Triton X-114), procedente da Sigma. Nos estudos envolvendo a pré-concentração do Hg em meio contendo HNO_3 foi empregado cloreto de potássio (KCl) procedente da Across Organics.

Foram preparadas soluções estoque de L-cisteína (2,8% m/v) e DDTP (1,0% e 5,0% m/v), pela dissolução dos respectivos reagentes em água. A solução do 2-TTA foi preparada pela dissolução de quantidades apropriadas do reagente em etanol, uma vez que o reagente é insolúvel em água. Soluções estoque de Triton X-114 (5,0% e 10% m/v) foram preparadas um dia antes do seu uso para melhor homogeneização da solução obtida. Para tanto, 2,5 ou 5,0 g do reagente foram pesados em frasco de polipropileno e o volume elevado a 50 mL, com água. Esse procedimento foi realizado em vista da dificuldade de se medir volumes exatos desse reagente, extremamente viscoso. Um agente anti-espumante (Antifoam Y-30 Emulsion da Merck) foi usado para minimizar a formação de espuma no sistema CVG.

Soluções contendo iodeto de potássio (KI da Vetec) e ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ da Nuclear) foram utilizadas para a pré-redução do As(V) a As(III), antes de efetuar o procedimento de pré-concentração do As(III).

Solução de nitrato de amônio (6 mol L^{-1}) foi utilizada como inicializador de combustão. Essa solução foi preparada a partir da dissolução de NH_4NO_3 (Merck) em água.

As soluções de calibração foram preparadas a partir de diluições adequadas de soluções estoque monoelementares (as faixas de concentração das soluções de calibração são mostradas na Tabela V), ou a partir de sais de elevada pureza dos elementos, conforme mostrado na Tabela V.

Tabela V. Soluções estoque e de calibração usadas para a determinação dos elementos por ICP OES.

Padrão/Procedência	Faixa de concentração da curva de calibração, com CPE, $\mu\text{g L}^{-1}$	Faixa de concentração da curva de calibração, sem CPE, $\mu\text{g L}^{-1}$	Sistema de introdução da amostra no plasma
Hg (1000 mg L ⁻¹)/Merck	1,0 - 10	1,0 - 10	CVG-ICP OES
CH ₃ HgCl (1000 mg L ⁻¹ de Hg)/Aldrich	1,0 - 10	1,0 - 10	CVG-ICP OES
As (1000 mg g ⁻¹ de As(V))/Specsol	0,5 - 10	2,0 - 20	CVG-ICP OES
As/Merck (As ₂ O ₃)	0,5 - 10	2,0 - 20	CVG-ICP OES
Bi (1000 mg L ⁻¹)/Merck	1,0 - 20	5,0 - 25	NEB/DES-ICP OES
	0,5 - 10	5,0 - 25	CVG-ICP OES
	5,0 - 25	10 - 50	NEB-ICP OES
Cd (1000 mg g ⁻¹)/Specsol	1,0 - 15	5,0 - 50	NEB-ICP OES
	1,0 - 15	5,0 - 25	NEB/DES-ICP OES
Pb (1000 mg g ⁻¹)/Specsol	5,0 - 25	15 - 50	NEB-ICP OES
	5,0 - 25	10 - 30	NEB/DES-ICP OES
Se/Merck (Na ₂ SeO ₃)	5,0 - 20	20 - 60	NEB-ICP OES
	1,0 - 10	5,0 - 25	CVG-ICP OES
Se/Merck (Na ₂ SeO ₄)	-	1,0 - 20	CVG-ICP OES
Sb (1000 mg L ⁻¹)/Merck	10 - 50	20 - 100	NEB/DES-ICP OES
	1,0 - 5,0	5,0 - 25	CVG-ICP OES
	10 - 50	20 - 100	NEB-ICP OES
Ln (1000 mg L ⁻¹) de cada elemento/ ULTRA Scientific	0,1 - 5,0	2,0 - 12	NEB/DES-ICP OES

NEB/DES: nebulização pneumática e dessolvatação do aerossol; NEB: nebulização pneumática; CVG: geração química de vapor; Ln: lantanídeos.

Todos os frascos e vidraria utilizados para armazenamento das amostras ou preparo das soluções de calibração foram previamente descontaminados mediante contato com solução de HNO₃ 10% (v/v) por 48 horas. Após, os frascos foram lavados e enxaguados com água desionizada. Os frascos de PTFE utilizados para a decomposição das amostras foram descontaminados pela adição de 3 mL de HNO₃ e aquecimento a 160 °C durante 4 horas em bloco metálico.

4.3 AMOSTRAS

Foram analisados quatro tipos de mel de abelha: eucalipto - proveniente de Bagé, flores do campo - proveniente de General Câmara, laranjeira - proveniente de Taquara e quitoco - proveniente de Tramandaí. As outras amostras analisadas foram: água de coco proveniente de Alagoas, vinho branco (*Chardonnay*); água mineral; fertilizante químico (NPK); sementes (castanha do Pará, noz, amêndoa doce e avelã); água de rio (Guaíba e Rio dos Sinos/RS), água do mar (Arroio do Sal/RS), água de torneira (Porto Alegre/RS) e urina (de um voluntário) também foram analisadas. As amostras de sementes foram adquiridas no comércio local.

Para avaliar a exatidão dos métodos desenvolvidos, foram analisados os seguintes materiais de referência certificados: fígado de peixe (DOLT-3) e sedimento marinho (PACS-2), ambos provenientes do NRCC (*National Research Council Canada*); água certificada para lantanídeos (SPS-SW1) proveniente do *Spectrapure Standards*; folhas de arbusto (GBW 07602) proveniente de IGGE (*Institute of Geophysical and Geochemical Exploration*); folhas de tabaco (CTA-OTL-1) proveniente do *Institute of Nuclear Chemistry and Technology*; água enriquecida com diversos elementos (NIST 1643e) e tecido de ostra (NIST 1566b) provenientes do NIST (*National Institute of Standard and Technology*).

4.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.4.1 Mel de abelha

As amostras de mel de abelha foram inicialmente aquecidas em um banho termostaticado a 40 °C durante 2 horas. Alíquotas contendo 0,1000 - 2,0000 g de cada amostra foram pesadas diretamente em frascos de PTFE aos quais foram adicionados 0,5 mL de HNO₃ e a mistura deixada em repouso durante 2 horas. Posteriormente, foram adicionados 0,5 mL de H₂O₂ e a mistura deixada em repouso durante 10 h. Subsequentemente, os frascos foram fechados com tampa rosca e o conteúdo aquecido a 100 °C em um bloco metálico por 3 h. Após resfriamento até a temperatura ambiente, os frascos foram abertos e a solução resultante transferida para frascos de polipropileno graduado e o volume elevado a 25 mL pela adição de HCl 0,5 mol L⁻¹. O procedimento foi realizado em triplicata para cada amostra, com acompanhamento de três réplicas de provas em branco.

Quando foi utilizada sonicação, 0,5000 - 2,0000 g de cada amostra foram pesados em frascos de polipropileno, sendo adicionados aos frascos 5,0 mL de L-cisteína 1,0% (m/v). A mistura obtida foi sonicada pela introdução da sonda na mistura contida no frasco durante 30 s a 70 W de potência. Em seguida, o volume do frasco foi completado a 25 mL pela adição de HCl 0,5 mol L⁻¹ para a determinação de Hg.

4.4.2 Fertilizante químico

Alíquotas contendo aproximadamente 100 mg de amostra (previamente triturada em gral de ágata) foram pesadas e colocadas em frascos de PTFE, aos quais foram adicionados 1,0 mL de HNO₃ e 1,0 mL de H₂O₂ e a mistura deixada em repouso durante 12 h. Subsequentemente, os frascos foram fechados com tampa rosca e o conteúdo aquecido a 100 °C em um bloco metálico durante 4 h. Após resfriamento à temperatura ambiente, a solução resultante foi transferida para frasco de polipropileno graduado e o volume da solução elevado a 25 mL pela adição de água. Esse procedimento foi uma adaptação do método desenvolvido por Macedo *et al.*¹²¹. As soluções assim obtidas foram utilizadas para a determinação de As, Cd, Pb, Bi e Se.

4.4.3 Água de rio, água de coco, água mineral, água do mar, água de torneira, urina e vinho branco

As amostras de água de coco, água mineral, água de torneira, água do mar, vinho branco e urina foram utilizadas sem preparo inicial; elas foram apenas diluídas pela adição de diferentes volumes de HNO_3 ou HCl concentrados, dependendo do elemento a ser determinado. A amostra de água de rio foi filtrada e acidificada mediante a adição de 1 gota de HNO_3 concentrado, ou simplesmente filtrada e imediatamente analisada.

4.4.4 Materiais de referência certificados

Alíquotas contendo 50 - 200 mg de cada amostra (PACS-2 e GBW 07602) foram pesadas em frascos de polipropileno graduado aos quais foram adicionados 5,0 - 15 mL de HCl 2,4 mol L^{-1} . A mistura foi sonicada pela introdução da sonda na mesma durante 30 s a 80 W de potência¹²². Em seguida, o volume foi completado a 14 ou 25 mL pela adição de água. As soluções obtidas foram utilizadas para a determinação de As.

A amostra de água enriquecida (NIST 1643e) foi apenas diluída com HNO_3 0,14 mol L^{-1} ou HCl 0,12 mol L^{-1} , sendo que a diluição variou conforme o elemento de interesse.

Alíquotas contendo aproximadamente 100 mg da amostra DOLT-3 foram pesadas e colocadas em frascos de PTFE, aos quais foram adicionados 1,0 mL de HNO_3 e 1,0 mL de H_2O_2 e a mistura deixada em contato durante 12 h. Subsequentemente, os frascos foram fechados com tampa rosca e o conteúdo aquecido a 100 °C em um bloco metálico durante 4 h. Após resfriamento à temperatura ambiente, os frascos foram abertos a solução resultante transferida para frascos de polipropileno graduados e o volume elevado a 25 mL pela adição HCl 0,5 mol L^{-1} para a determinação de Hg.

O tecido de ostra (NIST 1566b), as folhas de arbusto (GBW 07602) e folhas de tabaco (CTA-OTL-1) foram decompostos mediante MIC. O procedimento consistiu em pesar 300 mg da amostra na forma de comprimidos, que foram colocados na base de um suporte de quartzo, contendo um disco de papel filtro umedecido com 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} . Em seguida, o suporte contendo a amostra foi colocado dentro do frasco de decomposição, este contendo 6,0 mL de solução absorvedora (HNO_3 0,4 mol L^{-1}). Após o

fechamento dos frascos, estes foram pressurizados com O₂ durante 1 minuto. Em seguida, foram colocados no forno de micro-ondas e irradiados a 1400 W por 60 s e 0 W por 20 min. Ao final da combustão, a pressão em cada frasco foi aliviada, as soluções resultantes transferidas para frascos de polipropileno e diluídas a 30 mL com água. Esse método já é bem estabelecido e utilizado para diferentes matrizes^{65, 123}. As soluções obtidas mediante a MIC foram utilizadas para a determinação de As, Bi, Cd e Pb.

4.4.5 Sementes

As amostras de castanha do Pará, amêndoa doce, noz e avelã foram inicialmente trituradas em um liquidificador. Depois, a fração lipídica foi extraída de 2 g da amostra triturada, utilizando-se 10 mL de mistura metanol e clorofórmio na proporção 1:2¹²⁴. Essa mistura foi sonicada em banho ultrassom durante 30 minutos e em seguida filtrada em papel filtro quantitativo. Após a etapa de filtração, o sólido foi lavado por diversas vezes com água e depois secado à temperatura ambiente. O sólido resultante (fração não-lipídica) foi utilizado nos procedimentos de decomposição descritos a seguir.

Procedimento 1: 100 mg de amostra foram pesados e colocados em frascos de PTFE, aos quais foram adicionados 1,0 mL de HNO₃ e 1,0 mL de H₂O₂ e a mistura deixada em contato durante 12 h. Após, os frascos foram fechados com tampa rosca e o conteúdo aquecido em um bloco metálico por 1 h a 100 °C e mais 4 h a 150 °C. Depois do resfriamento à temperatura ambiente, os frascos foram abertos, a solução resultante transferida para frascos de polipropileno graduados e o volume elevado a 25 mL pela adição de água.

Procedimento 2: 100 mg de amostra foram pesados e transferidos para o frasco (de TFM) do forno de micro-ondas. Em seguida, foram adicionados 1 mL de HNO₃ e 1 mL de H₂O₂ e a mistura deixada em repouso durante 1 hora. Subsequentemente, os frascos foram fechados e a mistura aquecida a 220 °C em forno de micro-ondas; por 3 minutos a 300 W, 1 minuto a 0 W, 6 minutos a 500 W e 5 minutos a 650 W, seguido de resfriamento por 20 minutos. A solução obtida foi transferida para frasco de polipropileno graduado, cujo volume foi elevado a 25 mL com água.

As soluções obtidas a partir dos procedimentos 1 e 2 foram utilizadas para a determinação de Se. Os procedimentos utilizados são resumidos no Anexo 1.

4.5 PRÉ-CONCENTRAÇÃO

Alíquotas entre 1 e 7 mL das soluções das amostras decompostas, extraídas ou sem preparo prévio foram transferidas para frascos de polipropileno graduados. Para a determinação de arsênio, KI e $C_6H_8O_6$ foram adicionados à solução, com o intuito de obter somente a espécie As(III) que complexa com o DDTP; o As(V) não complexa com o DDTP. Após a adição desses reagentes, a mistura foi deixada em repouso durante 30 minutos. Para a determinação de Hg, L-cisteína foi adicionada à solução da amostra. Quando o HNO_3 foi testado, foi ainda adicionado 1,0 mL de KCl 0,1% (m/v) à solução de Hg. Em seguida, foram adicionados DDTP e Triton X-114 e o volume da solução completado a 14 mL, com água e/ou solução ácida. As concentrações desses reagentes na mistura final são mostradas na Tabela VI. Finalmente, a mistura foi aquecida em banho termostaticado para acelerar a separação das fases, centrifugada a 3200 rpm por 10 min e então resfriada em banho de gelo por 10 min. A fase pobre em surfactante foi separada pela inversão do frasco e a solução residual foi removida com uma pipeta *Pasteur*. O volume final de fase rica variou entre 50 e 250 μ L. A fase rica foi diluída com metanol, cujo volume adicionado variou de 50 - 100 μ L, conforme o sistema utilizado para introduzir a mesma no plasma. Após a adição de metanol, à fase rica foram adicionados 1,0 mL de HCl 0,10 mol L^{-1} para Hg; 1,0 mL de HCl 0,50 mol L^{-1} para As; 0,5 mL de HNO_3 1,0 mol L^{-1} ou 1,0 mL de HCl 0,5 mol L^{-1} para Bi; 2,0 mL de HNO_3 1,0 mol L^{-1} para Cd e Pb; 1,0 mL de HCl 0,1 mol L^{-1} para Sb e 1,0 mL de HCl 0,1 mol L^{-1} para Se.

Tabela VI. Parâmetros avaliados para a pré-concentração de As, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb e Se usando CPE e ICP OES.

Parâmetro	Hg	As	Cd e Pb	Bi	Sb	Se
Meio de pré-concentração	HCl ou HNO ₃	HCl	HCl ou HNO ₃	HNO ₃	HCl	HCl
Ácido, mol L ⁻¹	0,01 - 1,0	0,01 - 1,2	0,01 - 0,84	0,01 - 0,6	0,01 - 1,0	0,0 - 1,0
DDTP, % (m/v)	0,01 - 0,9	0,1 - 1,0	0,1 - 0,5	0,01 - 0,3	0,05 - 1,0	0,1 - 0,3
Triton X-114, % (m/v)	0,1 - 1,0	0,05	0,1 - 0,35	0,03 - 0,25	0,05 - 0,30	0,05 - 0,30
Temperatura, °C	50	50	50	50	50	50
Tempo de aquecimento, min	25	20	20	20	20	20
Volume de metanol adicionado à fase rica, µL	0,0 - 400	0,0 - 400	50	25 - 150	100	25 - 200
HCl para a CVG, mol L ⁻¹	0,1 - 1,0	2,0 - 8,5	-	0,5 - 4,0	0,1 - 4,0	0,05 - 1,5
NaBH ₄ , % (m/v)	0,05 - 0,3	0,1 - 0,7	-	0,1 - 0,5	0,1 - 0,5	0,2 - 0,6

As condições utilizadas para a CPE dos lantanídeos são mostradas no item 5.8.

Para os testes de recuperação do analito, alíquotas de solução do mesmo foram adicionadas à amostra antes do procedimento de decomposição ou extração. Para todos os elementos investigados, as soluções de calibração foram submetidas ao mesmo tratamento dado às amostras na etapa de extração/pré-concentração dos elementos.

Os resíduos gerados no decorrer do trabalho foram acondicionados adequadamente e enviados ao Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos (CGTRQ) do Instituto de Química da UFRGS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO

Para o desenvolvimento do método foi utilizada uma solução contendo $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg. Inicialmente, foi avaliada a influência do meio de extração, utilizando-se HCl ou HNO_3 e KCl. Embora o HNO_3 não seja recomendado para a CVG, esse ácido foi investigado tendo-se em vista a estabilidade do agente complexante (DDTP) e pelo fato da solução obtida da amostra geralmente conter esse ácido⁴³. No entanto, quando foi utilizado somente HNO_3 não foi observada a separação das fases, sendo então, adicionado o KCl como eletrólito para induzir a separação das mesmas.

Foram realizados testes preliminares com respeito à influência da concentração de KCl na CPE, sendo observada a maior intensidade do sinal de emissão do Hg quando a concentração do sal na solução foi em torno de 0,007% (m/v) e o HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Em relação ao HCl, a maior intensidade do sinal foi observada para HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, conforme mostrado na Figura 9 (a). Isso se deve, provavelmente, ao aumento da temperatura do ponto nuvem, que ocorre quando a pré-concentração se dá em meio contendo alta concentração de ácido. Silva *et al.*¹²⁵ estudaram a influência da concentração ácida em relação à temperatura de ponto nuvem; foram avaliadas diferentes concentrações de HCl e demonstrado que a temperatura de ponto nuvem aumenta com o aumento da concentração do ácido. Segundo os autores, isso ocorre provavelmente, por causa do aumento das forças atrativas envolvendo as moléculas de água e os grupos polares do surfactante.

Quanto à concentração do complexante, a maior intensidade do sinal do Hg foi observada para DDTP 0,05% (m/v) em ambos os meios (Figura 9 b). Essa concentração de DDTP é dez vezes menor que a reportada na literatura, para a pré-concentração de Hg mediante CPE e determinação do analito por CV AAS⁷⁰. Na Figura 9 (b) observa-se ainda a redução da intensidade do sinal do Hg com o aumento da concentração de DDTP. Esse comportamento pode ser devido à formação de espécies carregadas que podem interagir com o surfactante, ou as próprias moléculas do DDTP podem interagir com o surfactante e assim competir com as moléculas do complexo formado entre o Hg e o DDTP^{16, 22}.

Em relação à concentração de surfactante, a máxima intensidade do sinal de Hg foi observada para Triton X-114 0,30% (m/v) na presença de HNO_3 e Triton X-114 0,10%

(m/v) na presença de HCl, conforme mostrado na Figura 9 (c). Como condição de compromisso, a concentração de Triton X-114 foi fixada em 0,30% (m/v). Nota-se ainda na Figura 9 (c) que quando a concentração do surfactante aumenta há um decréscimo da intensidade do sinal do Hg e isso se deve também à obtenção de um volume maior da fase rica e conseqüente aumento da diluição, pois são sempre adicionados 0,1 mL de metanol e 1,0 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ à fase rica. O decréscimo do sinal do analito com o aumento da concentração de surfactante foi também observado em outros estudos^{1,70}. É importante mencionar que todo o procedimento de pré-concentração é manual e, dessa forma, os desvios-padrão são variáveis. Entretanto, isso não afeta a exatidão dos resultados, uma vez que a curva de calibração foi submetida ao mesmo procedimento de pré-concentração que as amostras.

Como a fase rica em surfactante obtida após a pré-concentração é muito viscosa e o volume é pequeno (aproximadamente 250 µL), esta foi diluída com metanol para facilitar o transporte até o sistema CVG e reduzir a formação de espuma no separador gás-líquido. Foi observado que a intensidade de emissão do Hg diminui com o aumento da quantidade de metanol (Figura 9 d) devido a prováveis interações entre o solvente orgânico e o agente redutor (NaBH₄), ou ainda devido à introdução de vapores do solvente orgânico no plasma, causando resfriamento do mesmo. Sendo assim, nas determinações posteriores a fase rica em surfactante foi adicionada de 0,1 mL de metanol.

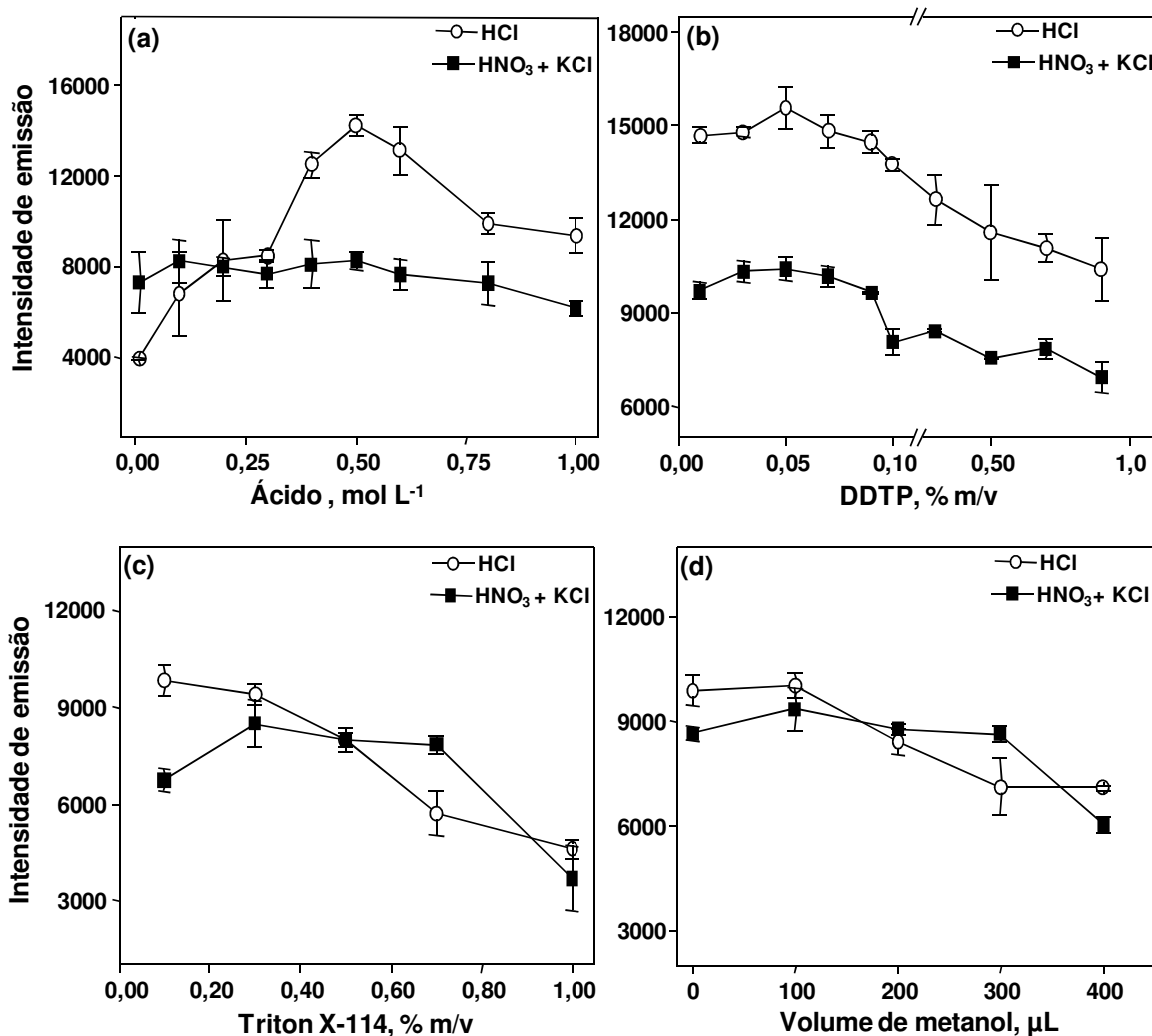


Figura 9. Influência da concentração dos reagentes na pré-concentração de Hg(II) mediante CPE e determinação por CVG-ICP OES, $n = 3$. Uma solução contendo $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg(II) foi usada. Condições: DDTP 0,50% (m/v), Triton X-114 0,30% (m/v) e 100 μL de metanol em (a); Triton X-114 0,30% (m/v), HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ou HNO₃ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + KCl 0,007% (m/v) e 100 μL de metanol em (b); DDTP 0,05% (m/v), HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ou HNO₃ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + KCl 0,007% (m/v) e 100 μL de metanol em (c) e DDTP 0,05% (m/v), Triton X-114 0,30% (m/v), HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ou HNO₃ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + KCl 0,007% (m/v) em (d).

A reação entre o Hg e o NaBH₄ é favorecida quando a mesma ocorre em meio ácido redutor. Assim, foi avaliada a concentração do HCl utilizado no sistema CVG, para favorecer a reação de redução do Hg²⁺. Na Figura 10 (a) pode ser observado que o sinal do Hg diminui com o aumento da concentração do ácido (em ambos os meios de pré-

concentração HCl ou HNO₃). Isto é devido ao excesso de H₂ formado, desestabilizando o sistema e dificultando a separação do vapor de mercúrio (Hg⁰). Tendo-se como base os resultados mostrados na Figura 10 (b), concluiu-se que, pelo fato da fase rica ser diluída com HCl 0,1 mol L⁻¹, a quantidade de HCl presente já é quase suficiente para a reação de redução do Hg²⁺.

De acordo com a Figura 10 (b), o sinal do Hg aumenta com o aumento da concentração de NaBH₄ (até 0,10% m/v) e depois diminui. Foi observado que para concentrações mais altas de NaBH₄ o meio reacional torna-se muito efervescente, o que pode influenciar no transporte do vapor de mercúrio gerado. Sendo assim, a concentração de NaBH₄ foi fixada em 0,10% (m/v) para as determinações de Hg posteriores.

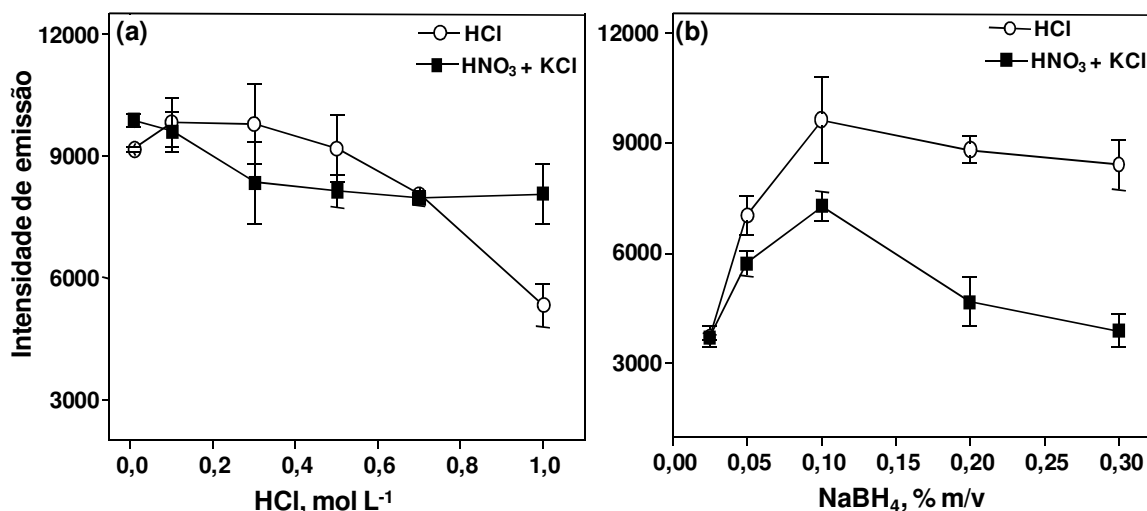


Figura 10. Influência da concentração dos reagentes usados no sistema CVG. Uma solução contendo 3,0 µg L⁻¹ de Hg(II) foi usada n = 3. Meio de pré-concentração: HCl 0,5 mol L⁻¹ ou HNO₃ 0,5 mol L⁻¹ + KCl 0,007% (m/v), Triton X-114 0,30% (m/v) e DDTP 0,05% (m/v).

A vazão do gás carregador e a potência de radiofrequência têm efeito importante na robustez do plasma. Assim sendo, esses parâmetros foram também avaliados, usando-se o sistema CVG para introduzir a fase rica em surfactante no plasma. Melhores resultados foram obtidos para 1500 W de potência de radiofrequência e 0,6 L min⁻¹ para o gás carregador. Foi observado decréscimo da intensidade do sinal do Hg quando a vazão do gás carregador era maior que 0,6 L min⁻¹. Desta forma, a potência de radiofrequência foi

fixada em 1500 W (a máxima permitida no instrumento utilizado) e a vazão do gás carregador em 0,6 L min⁻¹.

Os parâmetros de mérito do método desenvolvido utilizando-se CPE e CVG-ICP OES para a determinação de Hg são mostrados na Tabela VII. O limite de detecção (LD) foi calculado conforme recomendado pela IUPAC: $LD = 3S_{\text{branco}} + b$, onde b é a concentração média de 10 medidas consecutivas do branco e S é o desvio-padrão dessas 10 medidas. Como esperado, os limites de detecção (LDs) do Hg são menores quando é feita a pré-concentração do elemento. O fator de enriquecimento (FE) foi calculado conforme reportado na literatura², dividindo-se as inclinações das curvas de calibração obtidas com e sem pré-concentração do analito. Observa-se que o FE é melhor quando a pré-concentração do Hg é feita em meio HCl, pois este favorece a redução do Hg, ao contrário do HNO₃ que é oxidante. Após definir as condições de pré-concentração, pode-se concluir que melhores resultados (maior FE e menor LD) foram obtidos usando-se HCl. Logo, optou-se por empregar na pré-concentração do Hg nas amostras somente o procedimento que utiliza HCl.

Tabela VII. Parâmetros de mérito do método desenvolvido para a pré-concentração do Hg mediante CPE e determinação do elemento por CVG-ICP OES.

Parâmetro	Meio de Pré-Concentração			
	HCl		HNO ₃ + KCl	
	Sem CPE	Com CPE	Sem CPE	Com CPE
Coeficiente de correlação linear, R	0,9999	0,9999	0,9976	0,9996
Coeficiente angular da curva de calibração*	377	4433	283	2524
Limite de detecção (LD), ηg L ⁻¹	450	44	410	110
Fator de enriquecimento (FE)	-	12	-	9

* a faixa de concentração foi 1,0 a 10 μg L⁻¹

Dois procedimentos para a preparação das amostras de mel foram avaliados: extração com ultrassom (uso de sonda) na presença de L-cisteína e decomposição com

ácido. Muito embora tenha sido observada boa recuperação do Hg^{2+} mediante sonicação da amostra de mel, a decomposição desta amostra com ácido também foi avaliada. Isto foi feito para investigar a possível presença de espécies orgânicas de Hg, especialmente o CH_3Hg^+ , as quais poderiam não ser extraídas através da sonicação. Porém, o Hg não foi detectado no mel, tanto submetido à digestão quanto à sonicação.

Hight e Cheng¹²⁶ observaram que ambos CH_3Hg^+ e Hg^{2+} são extraídos para a solução quando amostras biológicas são aquecidas e sonicadas em presença de L-cisteína. Sendo assim, a amostra certificada de fígado de peixe foi sonicada em presença de L-cisteína e após foi submetida à CPE, de acordo com o método desenvolvido. É importante mencionar que a recuperação do Hg^{2+} foi muito baixa quando a amostra foi sonicada sem a adição de L-cisteína. Na presença de L-cisteína foi observado que a concentração de Hg^{2+} encontrada foi concordante com a certificada (obtida pela diferença entre o valor certificado para Hg total e CH_3Hg^+), conforme mostrado na Tabela VIII.

Uma amostra de mel foi enriquecida com CH_3Hg^+ e depois submetida ao mesmo tratamento dado à amostra certificada de fígado de peixe, mas a recuperação do CH_3Hg^+ na amostra de mel foi baixa. Assim sendo, concluiu-se que a sonicação na presença de L-cisteína foi muito eficiente para a extração do mercúrio, mas se o CH_3Hg^+ estiver presente este não poderá ser exatamente determinado usando-se a CPE. Considerando-se os resultados obtidos, foi realizada, então a decomposição das amostras para garantir a detecção e quantificação de todo o mercúrio presente.

Foi observado que não ocorria turvação da solução e separação das fases, quando a amostra foi decomposta em meio ácido e o Hg^{2+} pré-concentrado mediante CPE. É possível que outros elementos presentes na amostra sejam solubilizados quando o mel é decomposto, podendo estes causar interferências. A L-cisteína foi então usada como agente mascarante¹²⁷, alcançando-se recuperações de Hg próximas a 100% com o emprego desse reagente. No entanto, o elemento não foi detectado na amostra investigada (para 0,5000 - 2,0000 g de mel analisados).

Tabela VIII. Concentrações das espécies de Hg encontradas nas amostras submetidas à sonicação (em presença de L-cisteína) ou decomposição ácida. A CPE foi usada para a pré-concentração do analito antes da determinação por CVG-ICP OES. Os resultados são a média e o intervalo de confiança da média ($n = 3$ e $\alpha = 0,05$).

Procedimento	Amostra	Certificado ou Adicionado, $\mu\text{g g}^{-1}$		Encontrado, $\mu\text{g g}^{-1}$	
		Hg ²⁺	CH ₃ Hg ⁺	Hg ²⁺	CH ₃ Hg ⁺
Sonicação	DOLT-3	1,78	1,59 ± 0,12	1,59 ± 0,12	nd
	Mel	0,250	0,125	0,251 ± 0,012	0,055 ± 0,012
		Hg total		Hg total	
Digestão ácida	DOLT-3	3,37 ± 0,14		3,07 ± 0,50	
	Mel	0,250		0,249 ± 0,007	

nd = não detectado

Na Figura 11 observa-se a estabilidade do sinal do Hg para diferentes concentrações de L-cisteína (0,20 - 0,80% m/v) na presença da matriz (mel decomposto). Testes adicionais foram realizados com o intuito de verificar se a L-cisteína atua como complexante do Hg, no entanto, nas condições usadas ocorreu complexação do Hg somente mediante adição de DDTP.

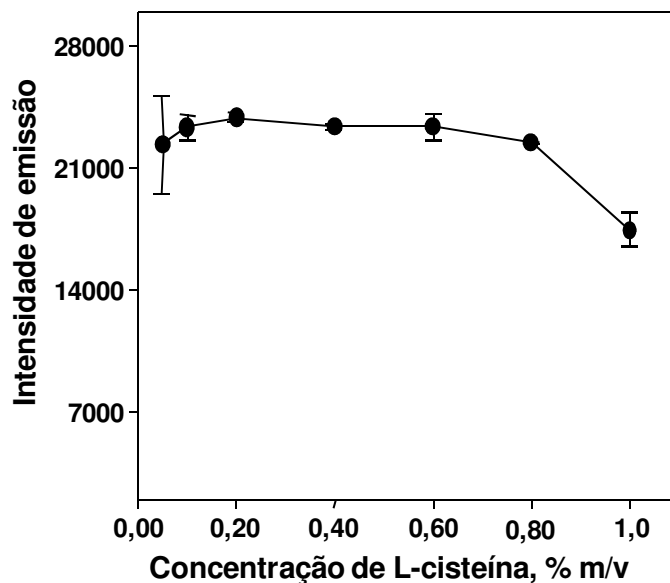


Figura 11. Influência da concentração de L-cisteína adicionada à solução da amostra (1,0 g de mel em 25 mL de solução) de mel de abelha decomposto (a solução da amostra foi diluída 2 vezes). A amostra de mel foi enriquecida com Hg^{2+} , de modo que a concentração do elemento na solução final da amostra fosse $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Meio de pré-concentração: HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, Triton X-114 0,30% (m/v) e DDTP 0,05% (m/v).

O efeito da quantidade de massa de mel de abelha foi investigado, para ambos os procedimentos de preparo da amostra. A máxima massa de amostra testada foi 2,0 g, por causa da dificuldade de se decompor massas maiores de mel em frascos fechados. De acordo com a Figura 12, linha B, a recuperação do Hg é próxima a 100% para massas até 1,0000 g, quando o mel é decomposto e o Hg pré-concentrado em presença de L-cisteína. Entretanto, a recuperação é baixa e em torno de 85% (Figura 12, linha A) se o analito é medido diretamente na solução da amostra por CVG-ICP OES. Quando a amostra de mel é sonicada na presença de L-cisteína (Figura 12, linhas C e D) a recuperação é quase 100% para toda a faixa de amostra. Acredita-se que a energia proveniente da sonicção não é suficiente para quebrar as ligações moleculares dos açúcares, os quais passam a mascarar os interferentes.

De acordo com os resultados obtidos, a decomposição da amostra com consequente adição de L-cisteína mostrou-se apropriada, pois foi obtida boa recuperação do elemento, com a possibilidade de determinar quantitativamente o Hg total. Se a sonicção for usada na presença de L-cisteína, aumenta a quantidade de amostra de mel que pode ser usada, melhorando o LD. É importante mencionar que não há nenhum trabalho publicado em

relação à determinação de mercúrio orgânico no mel, mas sua concentração deve ser muito baixa e não detectada pelas técnicas rotineiramente utilizadas. Sendo assim, o procedimento de sonicação pode ser recomendado para a extração de Hg do mel.

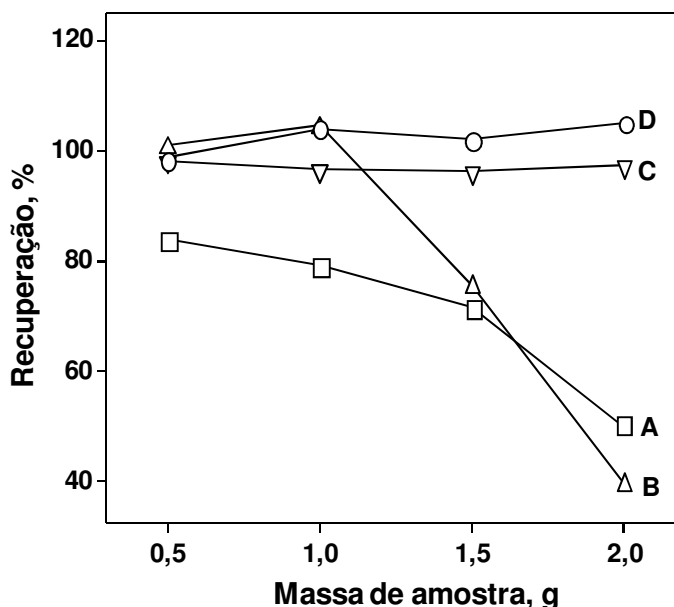


Figura 12. Influência da massa de amostra (mel de abelha) na recuperação do Hg. A: decomposição ácida e determinação direta; B: decomposição ácida e CPE; C: sonicação e determinação direta; D: sonicação e CPE. A amostra de mel foi adicionada de Hg^{2+} de modo a obter-se $10 \mu\text{g L}^{-1}$ do elemento na solução da amostra ou mistura da mesma.

Na Tabela IX são mostrados os resultados obtidos para as diferentes amostras de mel de abelha que foram analisadas. Para os testes de recuperação, alíquotas de solução de mercúrio foram adicionadas às amostras de modo a se obter $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ou $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg. Apesar do baixo LD do método desenvolvido, o elemento não foi detectado nas amostras analisadas. De acordo com a literatura, o Hg não foi detectado em mel do Brasil e da Itália (em 51 amostras de diferentes origens na Itália¹²⁸ e 38 amostras provenientes do Nordeste Brasileiro)¹²⁹. Porém, o elemento já foi detectado em mel de abelha da Tunísia¹³⁰ e da República Tcheca¹³¹.

Tabela IX. Determinação de Hg em amostras de mel de abelha; as concentrações de Hg encontradas são a média e o intervalo de confiança da média ($n = 3$ e $\alpha = 0,05$). A CPE e CVG-ICP OES foram empregadas para a pré-concentração e quantificação de Hg, respectivamente.

Origem	Concentração na Amostra, $\eta\text{g g}^{-1}$	Adicionado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Encontrado, $\mu\text{g g}^{-1}$	Recuperação, %
Eucalipto	< 2,2	0,121	$0,126 \pm 0,018$	104
Eucalipto		0,241	$0,253 \pm 0,015$	105
Laranja	< 2,2	0,119	$0,120 \pm 0,024$	101
Laranja		0,235	$0,242 \pm 0,029$	103
Quitoco	< 2,2	0,123	$0,123 \pm 0,014$	100
Quitoco		0,244	$0,244 \pm 0,020$	100
Flores do campo	< 2,2	0,121	$0,123 \pm 0,004$	102
Flores do campo		0,239	$0,238 \pm 0,058$	99,5

Os valores precedidos por < são os limites de detecção do método desenvolvido (1000 mg de amostra em 25 mL de solução, posteriormente diluída duas vezes).

5.2 PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ARSÊNIO

Para o desenvolvimento do método foi utilizada uma solução contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) ou As(V). Inicialmente, foi avaliada a influência do meio ácido (HCl, cuja concentração foi entre $0,01$ e $1,2 \text{ mol L}^{-1}$). O HNO_3 também foi avaliado, mas a eficiência de pré-concentração foi baixa, sendo o uso desse ácido descartado na pré-concentração do As. A maior intensidade do sinal do As foi observada quando HCl $0,96 \text{ mol L}^{-1}$ foi usado, conforme indicado na Figura 13 (a), sendo essa concentração escolhida para as subsequentes determinações do elemento. Como descrito na literatura⁵, somente o As(III) reage com o DDTP, ou seja, o As(V) não forma complexo com esse ligante. Quando

utilizado agente redutor apropriado, as intensidades dos sinais do As(III) e As(V) são praticamente iguais, indicando completa conversão do arsênio pentavalente para a forma trivalente (Figura 13 a). Dentre os reagentes mais utilizados para redução do As(V) para As(III) estão a L-cisteína (utilizada em meio fracamente ácido)^{132,133} e o iodeto de potássio (KI), o qual deve ser usado em presença de ácido ascórbico (aa) para prevenir a oxidação do iodeto a triiodeto pela ação do ar. Devido à sua estabilidade em meio fortemente ácido¹³³, o KI em meio ácido ascórbico foi usado.

A redução do As(V) por estes reagentes é bem conhecida, porém, na literatura não é citado seu uso para pré-concentração de As mediante CPE. No presente trabalho não foi observada interferência na formação do ponto nuvem quando utilizada solução de KI/aa. Conforme é mostrado na Figura 13 (b), as concentrações das soluções KI/aa variaram entre 0,0 e 4,0% (m/v). Em virtude da maior intensidade do sinal do As obtida para a solução 0,5% (m/v), esta condição foi escolhida.

A concentração de DDTP foi também avaliada, variando-se a concentração do mesmo entre 0,1 e 1,0% (m/v). Tendo-se em vista que o sinal do As não aumentou significativamente para concentrações de DDTP superiores a 0,25% (m/v), conforme mostrado na Figura 13 (c), essa concentração foi escolhida para determinação de As. Foram realizados testes variando-se a quantidade de Triton X-114. Porém, não foram obtidos bons resultados devido a grande formação de espuma no separador gás-líquido, mesmo utilizando-se anti-espumante. Assim, a concentração de Triton X-114 escolhida foi 0,05% (m/v), de acordo com outros trabalhos^{8,15}. Já o volume de metanol adicionado à fase rica em surfactante variou entre 0,0 e 0,4 mL. Conforme mostrado na Figura 13 (d), a intensidade do sinal aumenta com o aumento da quantidade de metanol. Entretanto, observou-se instabilidade do plasma quando adicionadas quantidades acima de 150 µL, causada pela presença de metanol no plasma (metanol na forma de vapor é produzido no separador gás-líquido e carregado para o plasma). Sendo assim, 100 µL de metanol foram adicionados à fase rica em surfactante.

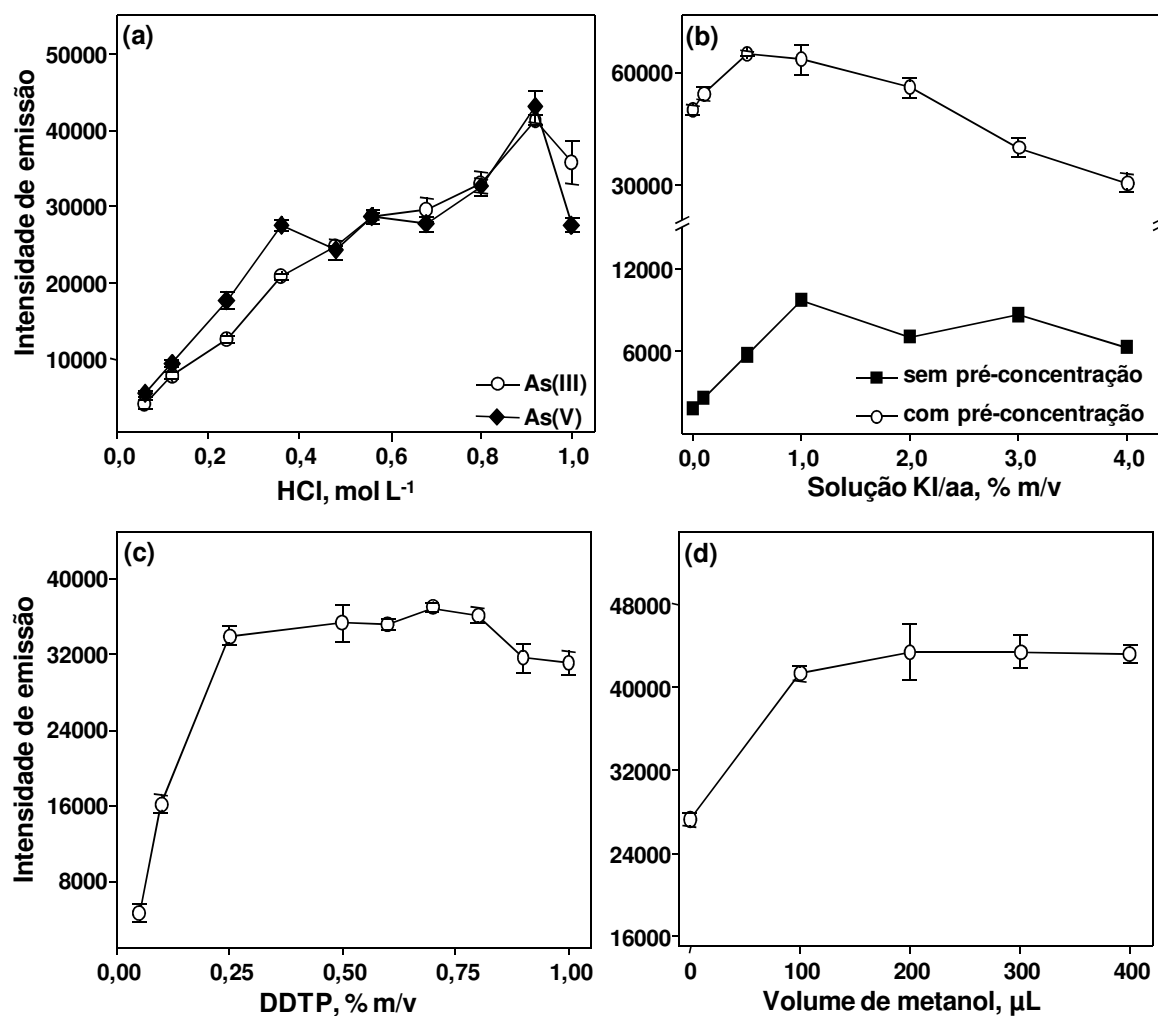


Figura 13. Influência da concentração dos reagentes na pré-concentração de As mediante CPE e determinação por CVG-ICP OES, $n = 3$. Soluções contendo $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) ou As(V) foram usadas. Condições: DDTP 0,20% (m/v), Triton X-114 0,05% (m/v), $100 \mu\text{L}$ de metanol, KI/aa 1,0% (m/v) para redução do As(V) em (a); DDTP 0,20% (m/v), Triton X-114 0,05% (m/v), HCl $0,96 \text{ mol L}^{-1}$ e $100 \mu\text{L}$ de metanol em (b); HCl $0,96 \text{ mol L}^{-1}$, Triton X-114 0,05% (m/v), $100 \mu\text{L}$ de metanol e KI/aa 0,5% (m/v) em (c) e HCl $0,96 \text{ mol L}^{-1}$, DDTP 0,25% (m/v), Triton X-114 0,05% (m/v) e KI/aa 0,5% (m/v) em (d).

As influências das concentrações de HCl e NaBH_4 foram avaliadas e são mostradas nas Figuras 14 (a) e (b). A maior intensidade do sinal do As foi obtida quando a concentração de HCl foi $4,8 \text{ mol L}^{-1}$ e a de NaBH_4 igual a 0,5% (m/v), para o As presente em solução teste e pré-concentrado mediante CPE. Para a solução teste analisada diretamente mediante CVG-ICP OES não foi observado o mesmo efeito em relação ao comportamento desses dois reagentes. O NaBH_4 e HCl influenciam de forma mais

significativa na geração química de vapor de As quando este está presente no meio rico em surfactante, devido à elevada quantidade de espuma formada no separador gás-líquido, que se soma ao H₂ gerado no separador gás-líquido. De qualquer forma, isso não impediu a obtenção de resultados exatos porque as soluções de calibração foram também submetidas à CPE.

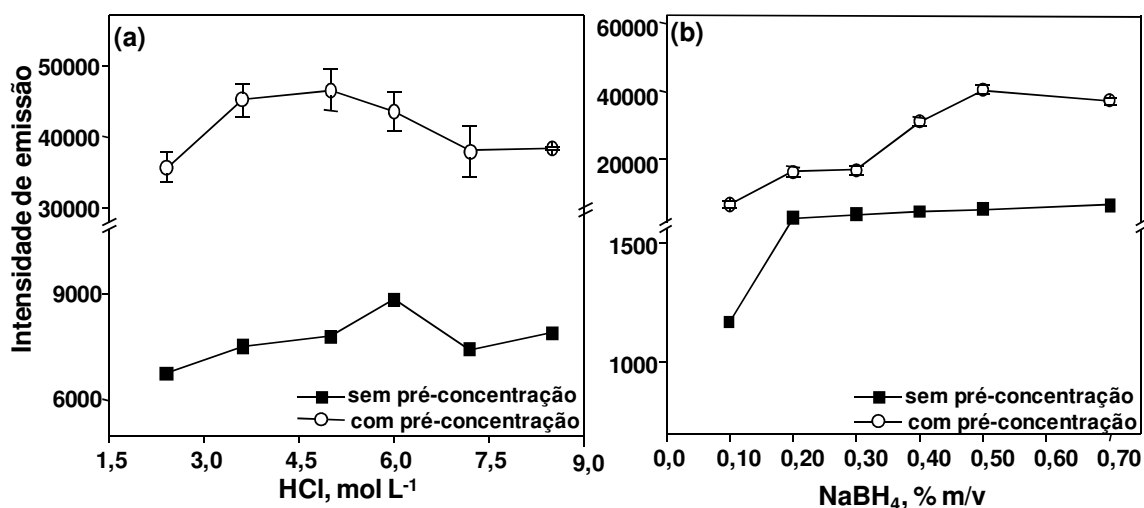


Figura 14. Influência da concentração de HCl (a) e da concentração de NaBH₄ (b) na geração química de vapor de As. Uma solução contendo 20 µg L⁻¹ As(V) foi usada, n = 3. Condições: DDTP 0,25% (m/v); Triton X-114 0,05% (m/v); HCl 0,96 mol L⁻¹; 100 µL de metanol; KI/aa 0,5% (m/v).

5.3 PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO

Para o desenvolvimento do método foi utilizada uma solução contendo 20 µg L⁻¹ de cada analito. A influência do meio ácido (HNO₃ ou HCl) na pré-concentração é mostrada nas Figuras 15 (a) e (b) para Cd e Pb, respectivamente. Quando utilizado o HCl, a intensidade do sinal decresce à medida que a concentração do ácido aumenta para ambos os analitos, sendo esse efeito mais pronunciado para o Cd. Acredita-se que ocorra a formação de cloro-complexos carregados na presença de HCl, o que reduz a eficiência da extração e transporte dos complexos de Cd e Pb para as micelas do surfactante¹³⁴. Quando o HNO₃ é utilizado como meio de pré-concentração, a intensidade do sinal diminui de maneira menos drástica. Devido ao HNO₃ ser usualmente empregado para a decomposição

das amostras analisadas e à baixa eficiência de extração observada em meio HCl, o HNO₃ foi escolhido como meio na pré-concentração de Cd e Pb. Foi escolhida a mais baixa concentração possível de HNO₃ (0,28 mol L⁻¹).

Na Figura 15 (c) é mostrada a influência da concentração de DDTP na pré-concentração de Cd e Pb em meio HNO₃. Para o Cd há um aumento da intensidade do sinal até 0,40% (m/v) de DDTP e acima dessa concentração o sinal se mantém praticamente constante. Em relação ao Pb, à medida que a concentração de DDTP aumenta a intensidade do sinal do analito diminui. Assim sendo, optou-se por utilizar DDTP 0,20% (m/v) como concentração de compromisso, uma vez que ambos os elementos podem ser determinados juntamente, com pouco prejuízo da sensibilidade. Segundo Manzoori *et al.*⁷, a diferença de comportamento do Cd e do Pb em relação ao DDTP deve-se, provavelmente, às diferentes constantes de formação dos complexos⁷. A concentração do surfactante Triton X-114 foi também investigada. Conforme observado na Figura 15 (d), a maior intensidade do sinal para ambos os analitos foi obtida quando a concentração de Triton X-114 foi 0,15% (m/v), sendo essa a concentração usada nos estudos posteriores. Em concentrações superiores a 0,15% (m/v) foi observado decréscimo das intensidades dos sinais de Cd e Pb. O mesmo comportamento já foi observado por outros autores^{8,16} e conforme já mencionado, a redução das intensidades dos sinais deve-se, principalmente, ao maior fator de diluição da fase rica em surfactante.

Para a redução da viscosidade da fase rica foram a ela adicionados 50 µL de metanol. Optou-se por utilizar uma pequena quantidade de metanol a fim de evitar interferências do solvente orgânico no plasma, uma vez que para a introdução da amostra no plasma foi utilizado sistema de nebulização pneumática (nebulizador GemCone[®] acoplado à câmara ciclônica)⁵⁹.

O nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol foi também testado para a determinação de Cd e Pb. Porém, devido ao efeito de memória muito pronunciado para esses elementos na presença da fase rica em surfactante, não foi possível realizar a determinação dos elementos mediante esse sistema de introdução da amostra no plasma.

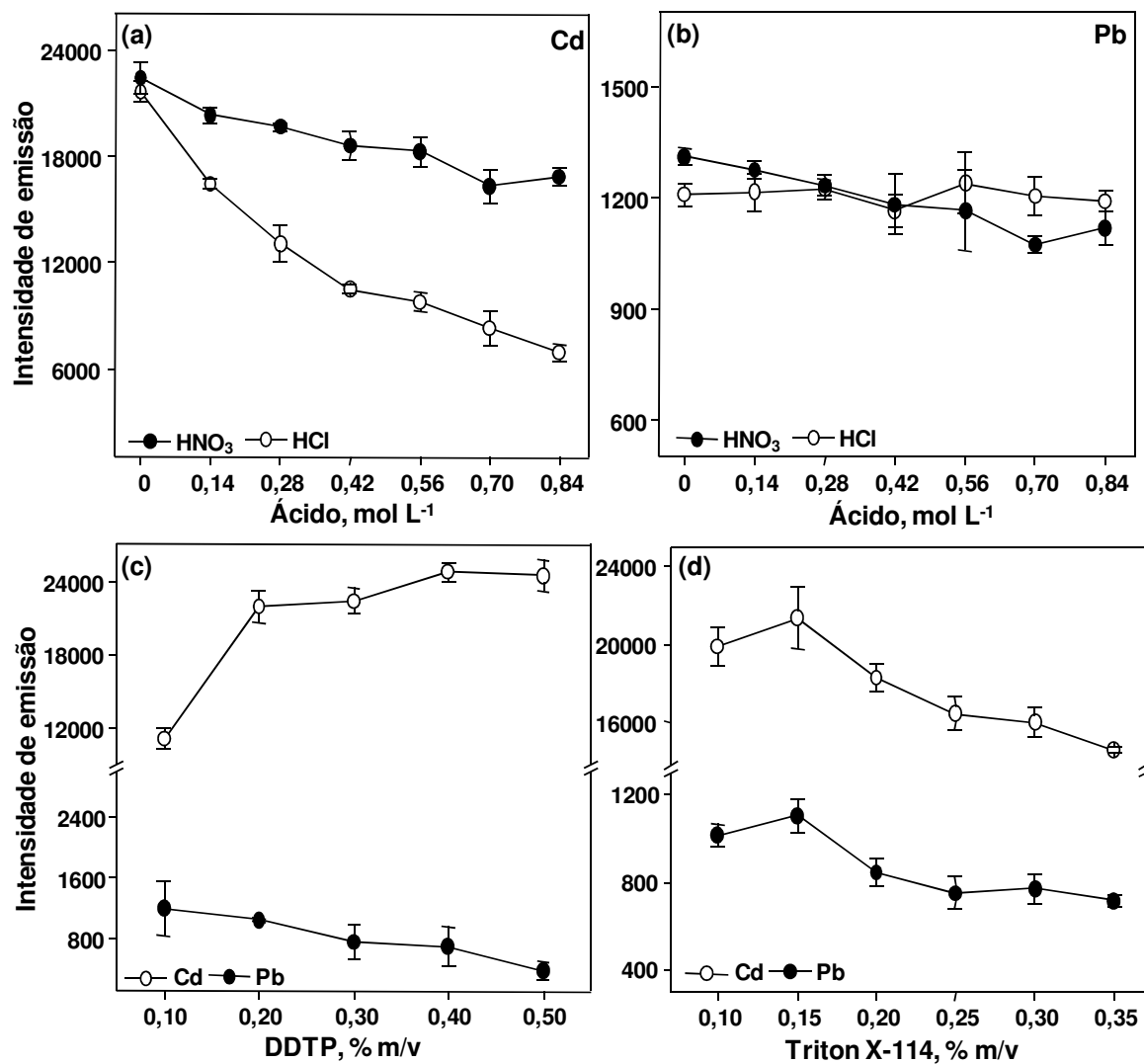


Figura 15. Influência da concentração dos reagentes na pré-concentração de Cd e Pb mediante CPE e determinação por ICP OES, $n = 3$. Uma solução contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb foi usada. Condições: DDTP 0,30% (m/v), Triton X-114 0,15% (m/v) e 50 μL de metanol em (a) e (b); HNO₃ 0,28 mol L⁻¹, DDTP 0,20% (m/v) e 50 μL de metanol em (c) e HNO₃ 0,28 mol L⁻¹, Triton X-114 0,15% (m/v) e 50 μL de metanol em (d).

5.4 PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE BISMUTO

Para o desenvolvimento do método foi utilizada uma solução contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Bi. Inicialmente, foi avaliada a influência do meio na pré-concentração do analito. Para tanto, foram utilizados HCl e HNO_3 em diferentes concentrações. Em virtude da obtenção de melhores resultados utilizando-se HNO_3 , este ácido foi utilizado e o uso do HCl na pré-concentração do Bi foi descartado. A maior intensidade do sinal do Bi foi obtida utilizando-se HNO_3 $0,40 \text{ mol L}^{-1}$, conforme indicado na Figura 16 (a), sendo essa concentração do ácido escolhida para estudos posteriores.

A concentração de DDTP foi também avaliada e observa-se na Figura 16 (b) que a intensidade do sinal do Bi aumenta com o aumento da concentração de DDTP até 0,15% (m/v), mantendo-se constante em presença de até 0,30% (m/v) do ligante. Um comportamento semelhante foi observado por Dressler *et al.*¹³, que utilizaram a extração em fase sólida (SPE) para a pré-concentração de Bi mediante uso de DDTP. Shemirani *et al.*¹³⁵ obtiveram recuperações quantitativas e baixo LD ($0,02 \mu\text{g L}^{-1}$), utilizando ditizona como agente complexante do Bi, CPE e posterior determinação do elemento por GF AAS em amostras biológicas e de água de torneira.

A influência da concentração de Triton X-114 é mostrada na Figura 16 (c). Melhores resultados em termos de precisão foram obtidos quando a concentração de Triton X-114 foi 0,10% (m/v). No entanto, a concentração escolhida foi 0,15% (m/v), tendo-se em vista que a sensibilidade foi levemente superior.

A quantidade de metanol adicionada à fase rica em surfactante foi avaliada. Esse estudo pode ser realizado porque para a introdução da amostra no plasma foi utilizado nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol, mediante o qual a quantidade de solvente que chega ao plasma é reduzida⁹⁹, além de possibilitar a introdução de pequeno volume de fase rica em surfactante no plasma. Conforme mostrado na Figura 16 (d), a máxima intensidade do sinal foi obtida quando foram adicionados $100 \mu\text{L}$ de metanol à fase rica em surfactante.

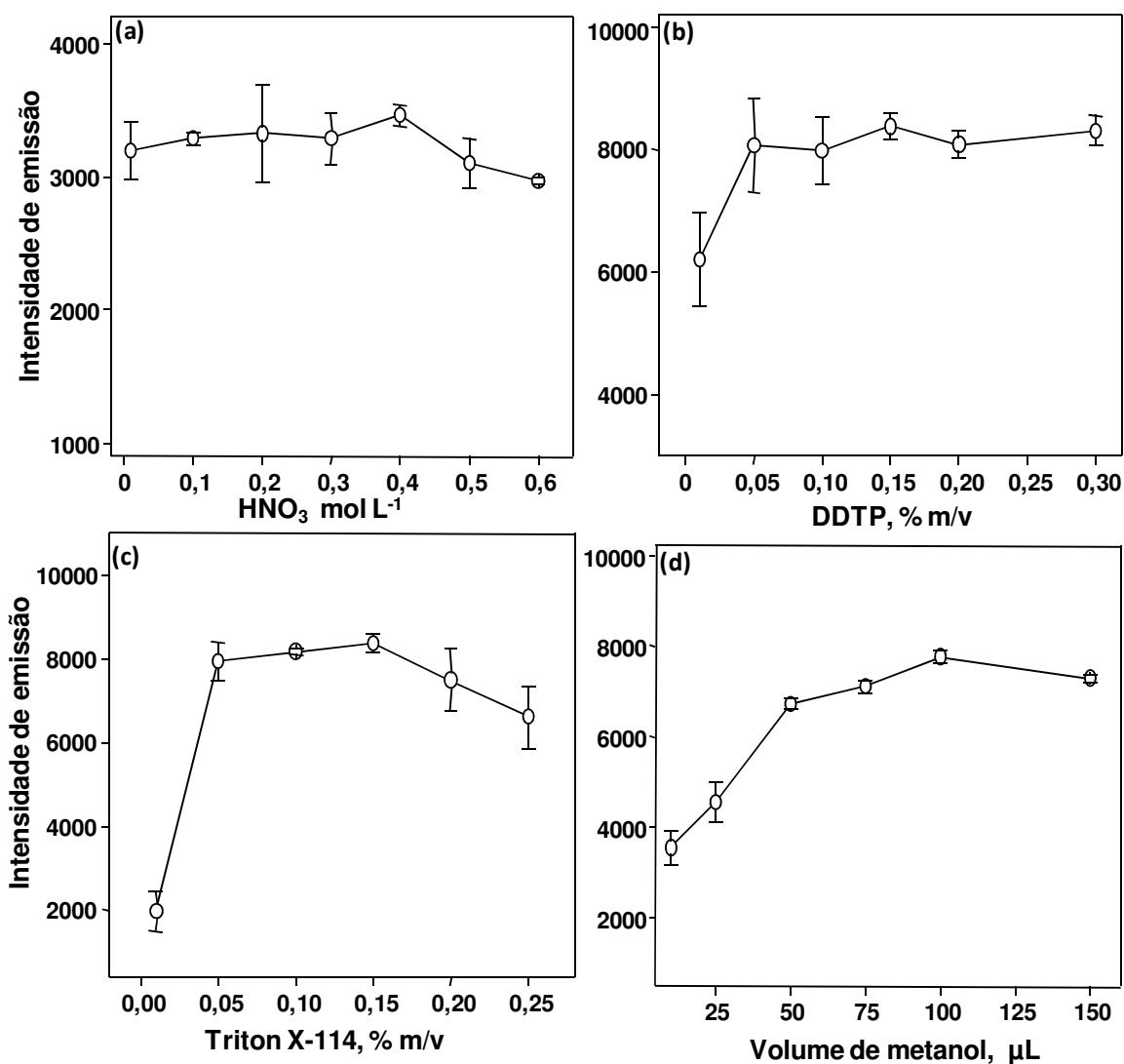


Figura 16. Influência da concentração dos reagentes na pré-concentração do Bi mediante CPE e determinação por ICP OES, $n = 3$. Uma solução contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Bi foi usada. Condições: DDTP 0,30% (m/v), Triton X-114 0,15% (m/v) e 50 μL de metanol (a); Triton X-114 0,15% (m/v), HNO_3 0,40 mol L⁻¹ e 50 μL de metanol (b); DDTP 0,15% (m/v), HNO_3 0,40 mol L⁻¹ e 50 μL de metanol (c) e DDTP 0,15% (m/v), Triton X-114 0,15% (m/v) e HNO_3 0,40 mol L⁻¹ (d).

O Bi foi também determinado usando-se CVG-ICP OES. Neste caso, foram ainda avaliadas as concentrações dos reagentes usados no sistema CVG, conforme mostrado nas Figuras 17 (a) e (b). Melhores resultados foram obtidos quando NaBH_4 0,50% (m/v) e HCl 3,0 mol L⁻¹ foram empregados. Concentrações superiores a 0,50% (m/v) de NaBH_4 não

punderam ser avaliadas devido a grande efervescência observada no separador gás-líquido, a qual poderia levar até a extinção do plasma.

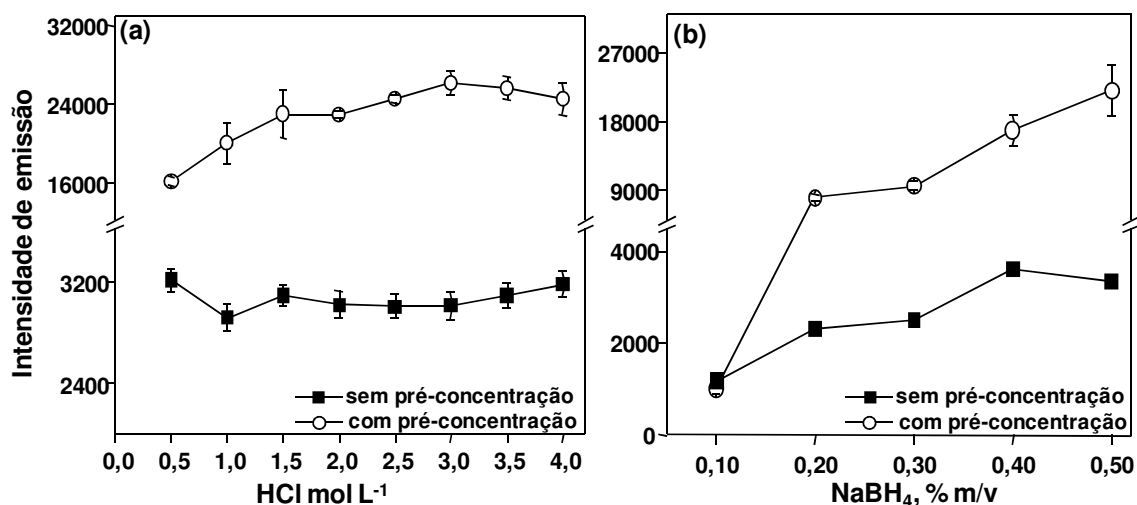


Figura 17. Influência da concentração do HCl (a) e do NaBH₄ (b) na geração química de vapor de Bi. Uma solução contendo 5,0 µg L⁻¹ de Bi foi usada, n = 3. Condições: HNO₃ 0,40 mol L⁻¹; DDTP 0,15% (m/v) e Triton X-114 0,15% (m/v).

Na Tabela X são mostrados os parâmetros de mérito dos métodos desenvolvidos para determinação de As, Bi, Cd e Pb, incluindo o fator de enriquecimento, o coeficiente de correlação linear da curva de calibração e o LD. Foram obtidos bons coeficientes de correlação linear, em torno de 0,999 para as curvas de calibração de todos os analitos. Os LDs foram calculados seguindo-se a recomendação da IUPAC. Os LDs encontrados para Cd e Pb são aproximadamente 10 vezes menores que os encontrados por Manzoori *et al.*⁷ quando esses elementos foram determinados por FAAS. Para As, Tang *et al.*¹⁵ obtiveram LD semelhante (0,04 µg L⁻¹) ao determinado nesse trabalho, quando o As foi pré-concentrado através de CPE (usando APDC/Triton X-114) e determinado por GF AAS. No presente trabalho, os fatores de enriquecimento de As, Bi, Cd e Pb foram calculados conforme anteriormente descrito para Hg e variaram entre 6 e 18. Menor diluição da fase rica foi necessária quando a nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol foi empregada para a determinação de Bi. Dessa maneira, foi obtido maior FE (18) para esse elemento. Apesar do pequeno volume de fase rica, é necessária a diluição desta quando a nebulização pneumática convencional e/ou CVG são utilizadas para a introdução da fase rica no plasma, o que leva a uma redução do FE.

Tabela X. Parâmetros de mérito do método desenvolvido através da utilização de CPE e ICP OES. Para introduzir a amostra no plasma foi usada CVG para As, CVG ou nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol para Bi e nebulização pneumática para Cd e Pb.

Elemento	Coefficiente angular da curva de calibração	FE	LD, $\mu\text{g L}^{-1}$	LD ^a , $\mu\text{g g}^{-1}$
As	2157	10	0,055	0,011
Bi ^b	4442	7	0,057	0,011
Bi ^c	747	18	0,063	0,013
Cd	3584	6	0,047	0,009
Cd ^c	5328	3	0,070	0,014
Pb	286	8	0,28	0,056
Pb ^c	185	3	1,80	0,36

^a Foram levados em consideração 300 mg de amostra em 30 mL de solução, esta diluída duas vezes.

^b Determinado mediante CVG-ICP OES; ^c determinado mediante NEB/DES-ICP OES.

5.5 DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO, CÁDMIO, CHUMBO E BISMUTO

A exatidão e precisão dos métodos de pré-concentração desenvolvidos foram avaliadas através da análise de CRMs e testes de recuperação do analito. Como pode se observar na Tabela XI e de acordo com o teste *t* (de *student*), os resultados obtidos para Cd e Pb estão de acordo com os valores certificados em um nível de confiança de 95% para as amostras analisadas. Percebe-se que a MIC é adequada para a preparação de amostras de tecido animal e vegetal para posterior pré-concentração de Cd e Pb mediante CPE. A concentração ácida na solução da amostra pode ser baixa, o que favorece a pré-concentração desses elementos (conforme mostrado nas Figuras 15 (a) e (b)). O Bi foi detectado apenas na água enriquecida (NIST 1643e) e a concentração encontrada está de acordo com a certificada. Apesar da concentração desse elemento ser informada em folhas de arbusto (GBW 07602), o Bi não foi detectado porque a sua concentração na amostra é muito próxima ao LD do método desenvolvido.

A concentração encontrada de As no CRM de folhas de tabaco (CTA-OTL-1) foi menor que a certificada. Contudo, considerando-se o desvio-padrão e o respectivo intervalo de concentração, não há diferença significativa entre o valor certificado e o valor encontrado para o As, a um nível de confiança de 95%¹³⁶. A concentração de As encontrada no CRM de folhas de arbusto (GBW 07602) é diferente da certificada quando a MIC é utilizada para decompor a amostra. Porém, a concentração encontrada está de acordo com a certificada quando esse material é sonicado e o As presente pré-concentrado. Para a determinação de As em tecido vegetal, utilizando a MIC como método de preparo da amostra, é necessário fazer um estudo detalhado em relação à concentração ácida da solução absorvedora.

O As foi determinado no sedimento marinho (PACS-2), que foi também submetido à sonicação e CPE. O valor da concentração de As encontrado ($26,5 \pm 2,8 \mu\text{g g}^{-1}$) foi concordante com o certificado ($26,5 \pm 1,5 \mu\text{g g}^{-1}$).

Tabela XI. Análise dos materiais de referência certificados mediante CPE e ICP OES. Os resultados são a média e o desvio padrão de três determinações. Para introduzir a fase rica em surfactante no ICP a CVG foi usada para As, a nebulização pneumática para Cd e Pb e a nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol ou CVG para Bi.

Amostra	Elemento	Certificado, $\mu\text{g g}^{-1}$	Encontrado, $\mu\text{g g}^{-1}$
NIST 1566b	As	$7,65 \pm 0,65$	$7,30 \pm 0,28$
Tecido de ostra	Bi	-	nd
	Cd	$2,48 \pm 0,08$	$2,42 \pm 0,11$
	Pb	$0,308 \pm 0,009$	$0,320 \pm 0,010$
GBW 07602	As	$0,950 \pm 0,080$	$0,270 \pm 0,028^{\text{b}}$; $1,022 \pm 0,045^{\text{c}}$
Folhas de arbusto	Bi	0,022	< 0,019
	Cd	$0,14 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$
	Pb	$6,5 \pm 0,9$	$6,3 \pm 0,1$
CTA-OTL-1	As	$0,539 \pm 0,060$	$0,458 \pm 0,030$
Folhas de tabaco	Bi	-	Nd
	Cd	$1,12 \pm 0,12$	$1,01 \pm 0,01$
	Pb	$4,91 \pm 0,80$	$4,04 \pm 0,08$
NIST 1643e^a	As	$60,45 \pm 0,72$	$62,72 \pm 1,98$
Água enriquecida	Bi	$14,09 \pm 0,15$	$14,62 \pm 0,65$
	Cd	$6,568 \pm 0,073$	$6,305 \pm 0,007$
	Pb	$19,63 \pm 0,21$	$19,32 \pm 0,54$

^a Valores expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$; preparação da amostra: ^b MIC e ^c sonicação; nd: não determinado; Os valores precedidos por < são os limites de detecção do método.

Na Tabela XII são mostrados os resultados obtidos na análise de urina, vinho branco, água de rio e fertilizante químico. O As foi detectado no vinho branco e no fertilizante, enquanto que Cd e Pb foram detectados apenas no fertilizante. A quantidade de ácido utilizada para decompor o fertilizante foi relativamente pequena (1,0 mL de HNO_3 para 0,1 g de fertilizante, em um volume final de 25 mL), o que não prejudicou os LDs de

Cd e Pb. O Bi não foi detectado em nenhuma das amostras analisadas. Apesar do fertilizante, a urina e o vinho possuem matrizes complexas, boas recuperações foram atingidas para todos os analitos. Isso também demonstra que os métodos desenvolvidos podem ser usados para a determinação de baixas concentrações de As, Bi, Cd e Pb em diferentes matrizes.

Tabela XII. Análise de amostras não certificadas mediante CPE e ICP OES. Os resultados são a média e o desvio padrão de três determinações. Para introduzir a fase rica em surfactante no ICP a CVG foi usada para As, a nebulização pneumática para Cd e Pb e a nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol para Bi.

Amostra	Elemento	Concentração na amostra, $\mu\text{g L}^{-1}$	Adicionado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Encontrado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação, %
Urina	As	< 0,385	5,00	$5,48 \pm 0,30$	110
	Bi	< 0,441	10,0	$9,74 \pm 0,03$	97
	Cd	< 0,330	5,00	$4,71 \pm 0,08$	94
	Pb	< 1,96	10,0	$10,1 \pm 0,08$	101
Vinho	As	$9,51 \pm 0,11$	5,00	$15,0 \pm 0,28$	110
Branco	Bi	< 0,441	10,0	$9,31 \pm 0,15$	93
	Cd	< 0,330	5,00	$4,72 \pm 0,08$	94
	Pb	< 1,96	10,0	$9,61 \pm 0,15$	96
Água de rio	As	< 0,110	5,00	$5,15 \pm 0,07$	103
	Bi	< 0,126	10,0	$9,61 \pm 0,26$	96
	Cd	< 0,094	5,00	$4,91 \pm 0,03$	98
	Pb	< 0,56	10,0	$10,1 \pm 0,18$	101
Fertilizante *	As	$0,67 \pm 0,04$	1,25	$1,80 \pm 0,05$	91
	Bi	< 0,032	2,50	$2,31 \pm 0,30$	92
	Cd	$3,95 \pm 0,54$	2,50	$6,58 \pm 1,75$	105
	Pb	$0,71 \pm 0,26$	2,50	$3,21 \pm 0,35$	100

* Valores expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$; os valores precedidos por < são os limites de detecção dos respectivos métodos.

5.6 PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE SELÊNIO

O Se é normalmente encontrado em concentrações muito baixas no meio ambiente, o que torna difícil a sua determinação através de nebulização pneumática e ICP OES. Entretanto, quando é utilizada a CVG para introduzir a amostra no plasma, há uma melhora da sensibilidade em até duas ordens de grandeza, em relação à nebulização pneumática convencional¹³⁷.

No presente trabalho, ao introduzir a fase rica em surfactante (contendo solvente orgânico) no plasma foi observada interferência na linha espectral monitorada (196,026 nm), que é a de maior sensibilidade para o Se. Observou-se a presença de pico intenso e banda, decorrentes da emissão de C (193,09 nm) e NO (198,05 nm)¹³⁸, aumentando o sinal de fundo e sobrepondo-se no sinal da linha 196,026 nm. Assim sendo, a linha mais sensível do Se (196,026 nm) não pode ser monitorada, sendo então monitorada a linha 203,985 nm.

Uma solução contendo 25 µg L⁻¹ de Se(IV) foi utilizada para o desenvolvimento do método de pré-concentração, uma vez que hidretos de selênio são gerados somente a partir do Se(IV). A influência do meio de pré-concentração é mostrada na Figura 18 (a), sendo avaliadas diferentes concentrações de HCl (0,0 - 1,0 mol L⁻¹). Observa-se um decréscimo na intensidade do sinal do Se(IV) quando aumenta a concentração do ácido (Figura 18 a). Dessa maneira, foi selecionado o HCl 0,1 mol L⁻¹, uma vez que a presença de íons cloreto tem efeito *salting-out* (reduzem o ponto nuvem)²⁶, facilitando o processo de separação de fases. A concentração de DDTP foi também avaliada e, conforme mostrado na Figura 18 (b), uma concentração baixa de DDTP (0,05% m/v) é necessária para que ocorra a formação de complexo entre o Se(IV) e o DDTP. Esse comportamento em relação ao DDTP também foi observado quando a SPE foi utilizada para a pré-concentração em linha do Se(IV)¹³.

A quantidade de Triton X-114 foi investigada, variando-se a concentração do mesmo entre 0,05 e 0,30% (m/v). Cabe salientar que não foi possível avaliar concentrações mais elevadas do surfactante, devido à grande formação de espuma no separador gás-líquido, o que ocasiona uma grande efervescência no sistema CVG, levando até a extinção do plasma. A máxima intensidade do sinal do Se foi obtida quando Triton X-114 0,30% (m/v) foi usado, porém devido à elevada formação de espuma e o elevado tempo gasto na limpeza do separador gás-líquido, optou-se por utilizar Triton X-114 0,20% (m/v). A

quantidade de metanol adicionada à fase rica foi escolhida com base nos resultados obtidos para o As (item 5.2), ou seja, 100 μL de metanol.

As condições para a geração de hidretos de Se também foram avaliadas, para o elemento presente na fase rica em surfactante ou solução aquosa simples. Assim, como observado para As e Bi (mostrado nas seções 5.2 e 5.4), é necessária concentração mais alta de NaBH_4 no mínimo (0,50% m/v) para a geração de hidreto de selênio, se comparada com a concentração do redutor necessária para Hg na CVG. Porém, a concentração do HCl usado no sistema CVG deve ser baixa, pois a máxima intensidade do sinal do Se foi observada quando HCl 0,1 mol L^{-1} ou com concentração inferior foram empregados.

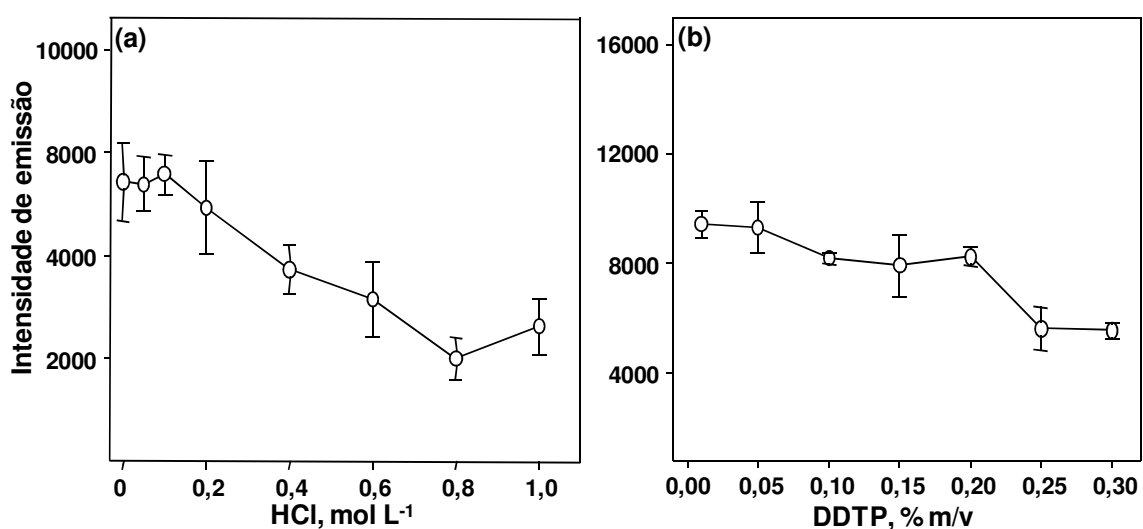


Figura 18. Influência da concentração dos reagentes na pré-concentração do Se mediante CPE e determinação por CVG-ICP OES, $n = 3$. Uma solução contendo 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Se(IV) foi usada. Condições: DDTP 0,15% (m/v), Triton X-114 0,10% (m/v) e 0,1 mL de metanol em (a); HCl 0,1 mol L^{-1} , Triton X-114 0,10% (m/v) e 100 μL de metanol em (b).

Após o desenvolvimento do método de pré-concentração mediante CPE e utilização da CVG para a introdução da fase rica em surfactante no plasma, foi verificada a possibilidade da utilização da nebulização pneumática (nebulizador GemCone[®] acoplado à câmara ciclônica) para tal finalidade. Na Tabela XIII são mostrados os parâmetros de mérito (LD, FE, coeficiente angular e coeficiente de correlação linear da curva de calibração) para os dois sistemas de introdução da amostra no plasma. Através do coeficiente angular da curva de calibração foi possível observar que a sensibilidade é ruim

quando a nebulização pneumática é empregada para a determinação direta do Se. No entanto, quando é utilizada a CPE a sensibilidade é 44 vezes melhor. Para ambos os sistemas (nebulização pneumática e CVG) empregados para introdução da fase rica no plasma o LD é quase 10 vezes melhor.

A nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol também foi investigada para Se, mas não se observou sinal do elemento, não sendo possível a utilização do sistema. D'Illio *et al.*¹³⁹ utilizaram o mesmo sistema para a introdução da amostra no ICP para a determinação de Se e outros elementos em soro sanguíneo por ICP-MS. Utilizando esse sistema para a introdução da amostra no plasma, os autores observaram diminuição da sensibilidade para o Se. Segundo os autores, isso poderia ser devido a um vazamento durante a etapa de evaporação do solvente. Também, é possível que o Se seja volatilizado na etapa de aquecimento no sistema de dessolvatação, ou ainda, há modificação dos mecanismos de transferência de energia no ICP.

Tabela XIII. Parâmetros de mérito do método desenvolvido para a determinação de Se. A nebulização pneumática (nebulizador GemCone® acoplado à câmara ciclônica) ou CVG foram usadas para a introdução da amostra no plasma.

Parâmetro	Nebulização Pneumática		CVG	
	Sem CPE	Com CPE	Sem CPE	Com CPE
LD, $\mu\text{g L}^{-1}$	13,0	1,80	1,70	0,10
LD ^a , $\mu\text{g g}^{-1}$	6,50	0,90	0,85	0,05
Coeficiente angular da curva de calibração	2,40	106	155	1158
FE	-	44	-	8
Coeficiente de correlação linear, R	0,9995	0,9985	0,9995	0,9980

^a Foram levados em consideração 100 mg de amostra em 25 mL de solução, esta diluída duas vezes.

Segundo Bode¹⁴⁰, somente a espécie Se(IV) é capaz de formar complexos com o DDTP. Com o objetivo de fazer a especiação de Se(IV) e Se(VI), investigou-se um procedimento que permitisse reduzir o Se(VI) a Se(IV). O procedimento usualmente empregado para reduzir o Se(VI) a Se(IV) consiste no aquecimento da solução da amostra em meio HCl 6 mol L⁻¹ durante 30 minutos a 100 °C¹⁴⁰. A Figura 19 mostra o efeito da concentração de HCl na redução do Se(VI). Como pode ser visto nessa figura, a redução do Se(VI) é efetiva somente em HCl 5,0 mol L⁻¹, ou concentrações mais altas do ácido, de acordo com a literatura¹⁴¹. Contudo, fez-se o estudo da influência da concentração de HCl com o intuito de se utilizar HCl menos concentrado, devido à interferência do mesmo observada na etapa de pré-concentração do Se(IV).

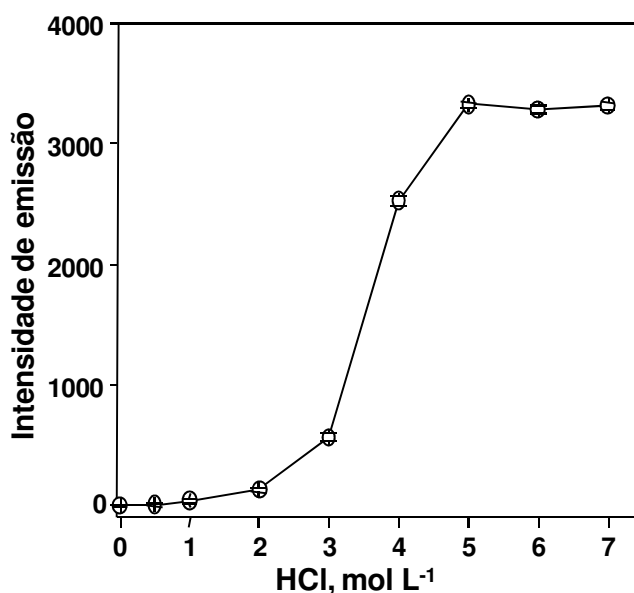


Figura 19. Efeito da concentração de HCl na redução do Se(VI) a Se(IV) [25 µg L⁻¹ Se(VI)].

Depois da etapa de redução, a concentração final de HCl nas soluções a serem submetidas a CPE era 0,6 mol L⁻¹ (devido à diluição). Após adição de DDTP a essas soluções, foi observada formação de precipitado branco, indicando uma possível degradação do complexante. Inicialmente, acreditou-se que o meio ácido induzia a formação desse precipitado. Foi realizado, posteriormente, teste com solução de HCl 0,6 mol L⁻¹, na ausência de aquecimento. Essa solução não apresentou turvação mediante

adição de DDTP, concluindo-se dessa forma, que espécies interferentes que degradam o complexante são formadas na etapa de redução do Se(VI).

Dessa maneira, foi investigado o uso de L-cisteína como agente redutor do Se(VI). Ao reduzir o Se(VI), a L-cisteína forma espécies não reativas no sistema CVG¹⁴¹. Assim sendo, para esse estudo foi utilizada nebulização pneumática (nebulizador GemCone[®] acoplado à câmara de nebulização ciclônica) para a introdução da solução no plasma. A redução do Se(VI) foi realizada conforme procedimento descrito por Li *et al.*³⁹ (com L-cisteína 0,5% (m/v) e aquecimento a 100 °C durante 25 minutos). Subsequentemente, a solução foi submetida a CPE (item 4.5). No entanto, não foi observado aumento da intensidade do sinal do elemento, indicando que não houve redução do Se(VI) pela L-cisteína, ou esta pode interferir na complexação do Se e/ou na formação do ponto nuvem.

Também foi adicionada L-cisteína a uma solução contendo Se(IV), sendo posteriormente submetida a CPE. Nesse estudo foi possível observar supressão do sinal do Se(IV), indicando que a L-cisteína interfere na CPE para a pré-concentração desse elemento. Dessa maneira, foi descartada a possibilidade da especiação de Se inorgânico utilizando extração no ponto nuvem. Além disso, mediante o uso de DDTP, somente o Se(IV) pode ser determinado.

O Se foi determinado na amostra de castanha do Pará, conforme mostrado na Tabela XIV. O elemento foi determinado em soluções submetidas ou não à etapa de redução (aquecimento durante 30 min a 100 °C em presença de HCl 6,0 mol L⁻¹), sendo usado o sistema CVG para a introdução da amostra no plasma. Boa recuperação de Se foi obtida com ou sem a redução (uso de HCl 6 mol L⁻¹ e aquecimento a 100 °C) do mesmo. Além disso, foi possível verificar que a amostra de castanha do Pará continha apenas Se(IV), uma vez que a concentração de Se não aumentou quando o Se(VI) foi submetido ao procedimento de redução.

Vale salientar que as concentrações de Se mostradas na Tabela XIV estão expressas em relação ao resíduo (fração não lipídica). Segundo a literatura¹²⁴, o Se está distribuído somente na fração não lipídica da castanha, sendo que aproximadamente 60% do peso da castanha correspondem à fração lipídica. Sendo assim, as concentrações citadas na Tabela XIV são 60% inferiores se forem expressas na castanha *in natura*.

Tabela XIV. Concentração de Se determinada na fração não lipídica da castanha do Pará por CVG-ICP OES.

Amostra	Adicionado, $\mu\text{g g}^{-1}$	Encontrado, $\mu\text{g g}^{-1}$	Recuperação, %
Sem etapa de redução do Se(VI)	0,0	$48,9 \pm 1,7$	-
	25,0 Se(IV)	$72,0 \pm 0,5$	92
Com etapa de redução do Se(VI)	0,0	$49,6 \pm 0,2$	-
	25,0 Se(IV)	$72,2 \pm 0,2$	90
	25,0 Se(VI)	$72,3 \pm 3,2$	91

Redução: aquecimento durante 30 min a 100 °C em presença de HCl 6,0 mol L⁻¹

O extrato seco da amostra de castanha do Pará também foi decomposto em forno de micro-ondas (procedimento 2), não sendo observada diferença significativa entre os resultados obtidos quando o Se foi determinado mediante os dois procedimentos (1 e 2), a um nível de confiança de 99%. Desta forma, foi adotado o procedimento (1), ou seja, decomposição em bloco metálico. Esse método foi utilizado para decomposição do extrato seco das amostras de castanha do Pará, noz, amêndoa doce e avelã. Após a decomposição, alíquotas das soluções obtidas foram submetidas à CPE para a pré-concentração do Se(IV) presente. Água de coco comercial e água de rio foram também analisadas, sendo submetidas à CPE. O Se foi determinado mediante utilização do sistema CVG para a introdução da amostra no plasma. O elemento não foi detectado em nenhuma das amostras investigadas, com exceção da castanha do Pará. Além disso, a recuperação do Se nessa amostra foi inferior a 30%, quando a CPE foi empregada.

É citado na literatura²² que a presença de íons Fe(III) pode interferir na complexação de outros íons por DDTP, uma vez que o Fe(III) também forma complexo com o DDTP. Segundo Welna¹²⁴, o teor de Fe na castanha do Pará é aproximadamente 60 $\mu\text{g g}^{-1}$ e, sendo assim, foi realizado estudo da quantidade de ácido ascórbico necessária para a redução do Fe(III), um possível interferente na etapa de pré-concentração do Se. Conforme mostrado na Figura 20 (a), à medida que aumenta a concentração de ácido ascórbico na solução da amostra de castanha do Pará há um leve decréscimo do sinal do Se, mas o mesmo não é observado para a solução padrão de Se em presença de Fe(III). De

acordo com a Figura 20 (a), o Fe presente na castanha do Pará pode não ser a causa da baixa recuperação do Se observada na nessa amostra quando foi submetida à CPE.

Uma vez avaliada a possível interferência do Fe(III), foi novamente investigada a concentração do agente complexante na ausência e presença da matriz. Esse estudo teve por objetivo verificar se a quantidade do DDTP estabelecida inicialmente para a solução padrão era suficiente para a complexação do Se na presença na matriz (castanha do Pará). Conforme mostrado na Figura 20 (b), na presença de até 0,40% (m/v) de DDTP a intensidade do sinal do analito é praticamente constante e acima dessa concentração há um decréscimo desse sinal, indicando excesso do ligante, o que leva a formação de espécies que irão competir com o complexo $\text{Se}(\text{DDTP})_4$ (possivelmente formado) pelos sítios micelares²⁶. Não houve diferença com relação ao comportamento do DDTP na solução teste ou solução da amostra, indicando que a concentração desse reagente pode ser a mesma para a complexação do Se(IV) tanto na solução teste quanto na solução da amostra. De acordo com os resultados obtidos e mostrados na Figura 20 (a), conclui-se que o Fe(III) não interfere na determinação do Se na castanha do Pará mediante pré-concentração do Se(IV) através da CPE. A interferência, provavelmente ocorre na etapa de geração química de vapor, quando o Se(IV) está presente na fase rica em surfactante e metanol.

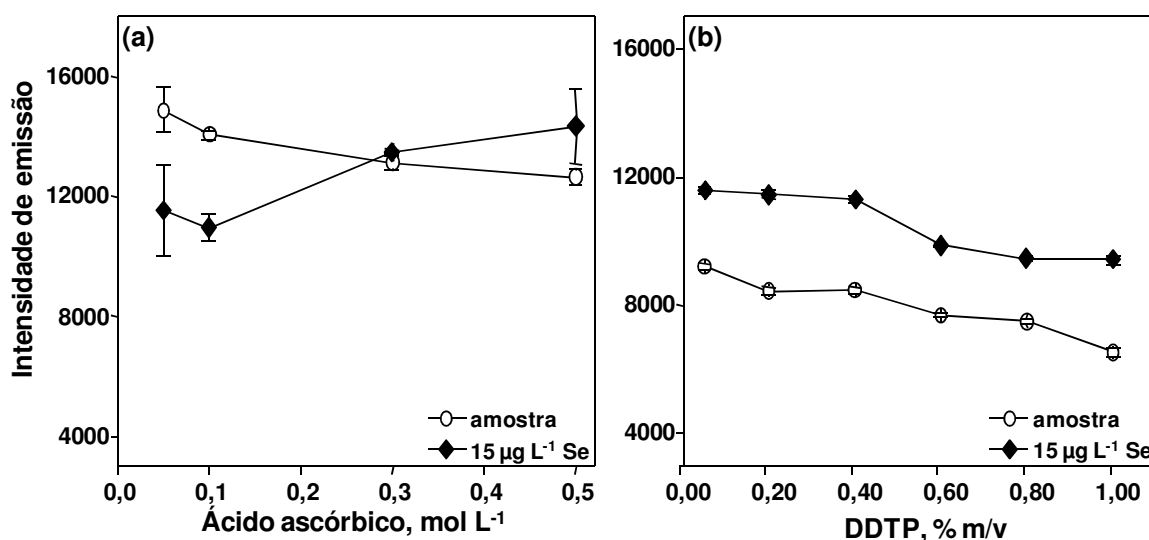


Figura 20. Influência da concentração do ácido ascórbico e do DDTP na pré-concentração do Se(IV) em castanha do Pará; solução teste: 15 µg L⁻¹ Se(IV) em presença de 50 µg L⁻¹ de Fe(III). Condições: HCl 0,1 mol L⁻¹, DDTP 0,05% (m/v), Triton X-114 0,20% (m/v) e 100 µL de metanol em (a) e HCl 0,1 mol L⁻¹, Triton X-114 0,20% (m/v) e 100 µL de metanol em (b).

Como não foi obtida boa recuperação do elemento usando-se o método de pré-concentração proposto (CPE) e CVG-ICP OES para a maioria das amostras investigadas, a determinação de Se nessas amostras foi realizada usando-se CPE e nebulização pneumática para a introdução da fase rica em surfactante no plasma. Na Tabela XV são mostradas as concentrações de Se encontradas nas amostras de semente, sendo que estão expressas em relação ao resíduo (fração não lipídica). O elemento foi detectado em apenas uma amostra (castanha do Pará), o LD variou conforme o fator de diluição para cada amostra (conforme descrito em 4.4.3). Porém, boa recuperação do analito foi obtida para água de coco e vinho branco (85 e 92%, respectivamente). Segundo a literatura¹⁴², há Se na água de coco, entretanto, na amostra analisada o elemento não foi detectado. Como o tipo de solo é um fator determinante para a presença de Se³⁹, provavelmente o elemento tenha sido detectado em água de coco proveniente de região com solo mais rico em Se.

Tabela XV. Análise das amostras mediante CPE e determinação do Se por ICP OES. Os resultados são a média e o desvio-padrão de três determinações. Para introduzir a fase rica em surfactante no plasma foi utilizada nebulização pneumática (nebulizador GemCone e câmara de nebulização pneumática). A concentração de Se nas sementes é expressa na fração não lipídica.

Amostra	Adicionado, $\mu\text{g g}^{-1}$	Encontrado, $\mu\text{g g}^{-1}$	Recuperação, %
Castanha do Pará	0,0	50,8 \pm 1,8	
	34,9	86,9 \pm 0,2	103
Amêndoa doce	0,0	< 0,90	
	6,99	6,39 \pm 1,17	91
Noz	0,0	< 0,90	
	6,99	6,11 \pm 0,42	87
Avelã	0,0	< 0,90	
	6,98	6,30 \pm 0,02	90
Fertilizante químico	0,0	< 0,90	
	6,99	6,47 \pm 1,78	92

Amostra	Adicionado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Encontrado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação, %
Água de coco	0,0	< 0,54	
	10	8,52 \pm 0,84	85
Água de rio	0,0	< 3,60	
	10	10,7 \pm 0,6	107
Urina	0,0	< 12,6	
	10	7,50 \pm 0,07	75
Vinho branco	0,0	< 12,6	
	10	9,20 \pm 1,19	92

Os valores precedidos por < são os limites de detecção do método.

5.7 PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE ANTIMÔNIO

Para o desenvolvimento do método foi utilizada uma solução contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sb(III). Foi avaliada a influência do meio na pré-concentração do elemento, utilizando-se HCl com diferentes concentrações. A maior intensidade do sinal do Sb foi obtida utilizando-se HCl $0,80 \text{ mol L}^{-1}$, conforme indicado na Figura 21 (a), sendo essa a concentração do ácido escolhida para estudos posteriores.

Na Figura 21 (b) é mostrada a influência da concentração de DDTP e observa-se que a intensidade do sinal do Sb aumenta com o aumento da concentração do ligante, até 0,40% (m/v), diminuindo para concentrações mais altas. Como não foi observada variação significativa na eficiência de extração usando-se DDTP 0,20% ou 0,40% (m/v), foi escolhida a concentração de 0,20% (m/v), por ser mais baixa. Souza *et al.*,¹⁴³ após utilizar otimização multivariada, obtiveram resultado similar com respeito à concentração de DDTP que foi 0,15% (m/v), para a pré-concentração de Sb(III) em amostra de soro sanguíneo mediante CPE.

A influência da concentração de Triton X-114 foi também avaliada, sendo os melhores resultados obtidos quando a concentração do surfactante foi 0,10% (m/v). O volume de metanol adicionado à fase rica em surfactante foi $100 \mu\text{L}$ conforme resultados obtidos para o As e o Bi, quando a fase rica em surfactante foi introduzida no plasma mediante CVG.

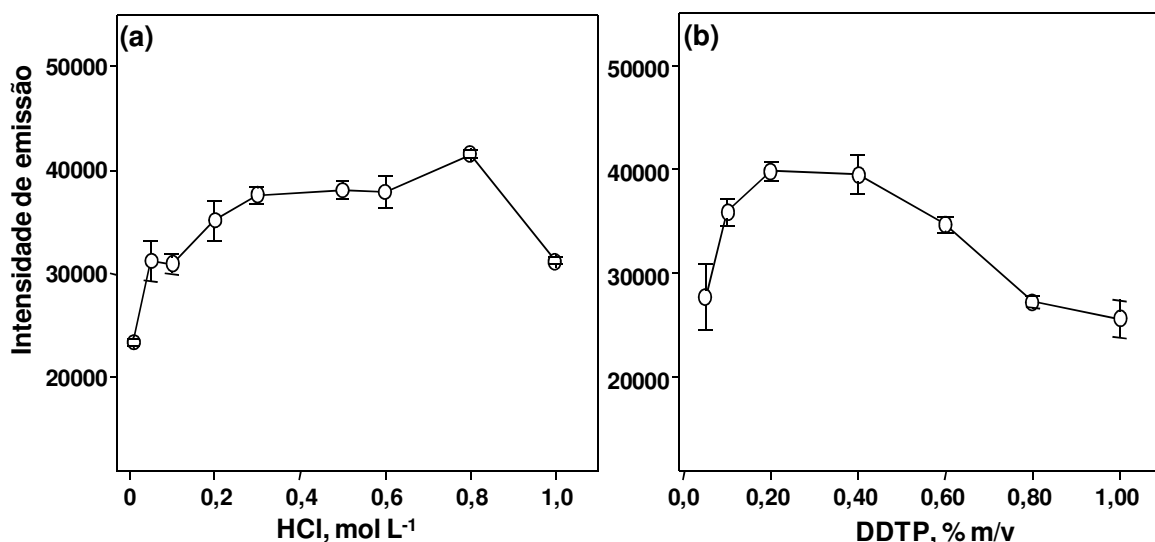


Figura 21. Influência da concentração dos reagentes na pré-concentração de Sb(III), mediante CPE e determinação por CVG-ICP OES, $n = 3$. Uma solução contendo $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sb(III) foi usada. Condições: DDTP 0,50% (m/v), Triton X-114 0,10% (m/v) e $100 \mu\text{L}$ de metanol em (a); Triton X-114 0,10% (m/v), HCl $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ e $100 \mu\text{L}$ de metanol em (b);

As concentrações dos reagentes (NaBH_4 e HCl) utilizados no sistema CVG foram também avaliadas. Conforme mostrado nas Figuras 22 (a) e (b), a maior intensidade do sinal do Sb foi observada quando a concentração de NaBH_4 foi a 0,50% (m/v) e a de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Porém foi observada muita efervescência na mistura no separador gás-líquido do sistema CVG utilizando-se NaBH_4 0,50% (m/v), o que poderia levar a resultados imprecisos. Dessa maneira, foi reduzida a concentração desse reagente para 0,40% (m/v), sem grande prejuízo da sensibilidade, uma vez que a concentração de NaBH_4 pode variar entre 0,20 e 1,0% (m/v) quando sistema de fluxo contínuo é utilizado na CVG¹⁴⁴.

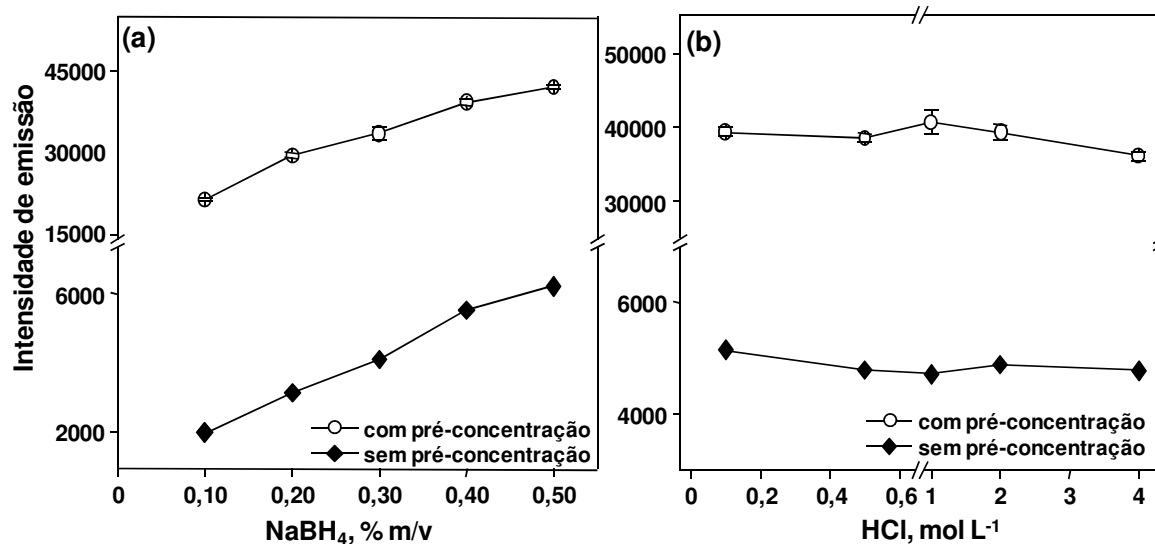


Figura 22. Influência da concentração do NaBH₄ (a) e HCl (b) na geração química de vapor de Sb(III). Uma solução contendo 10,0 µg L⁻¹ de Sb(III) foi usada, n = 3. Condições: HCl 0,80 mol L⁻¹; DDTP 0,20% (m/v); Triton X-114 0,10% m/v e 100 µL de metanol.

Em relação aos parâmetros de mérito do método desenvolvido para a pré-concentração do Sb(III) mediante CPE e determinação do elemento por CVG-ICP OES, pode-se considerar que foi obtido baixo LD (0,05 µg L⁻¹) e bom FE (11). O LD obtido nesse trabalho é inferior ao LD determinado por Li *et al.*⁸⁶, que foi 0,09 µg L⁻¹, utilizando APDC e Triton X-114 para pré-concentração de Sb em amostras de água e urina e determinação por ETV-ICP OES.

Conforme mencionado anteriormente, o DDTP tende a formar complexos com os elementos no estado de oxidação mais baixos, como As(III), Se(IV) e Sb(III). Assim, quando se pretende determinar a espécie Sb(V) utilizando o e DDTP e CPE uma etapa de pré-redução se faz necessária. O iodeto de potássio em ácido ascórbico e a L-cisteína¹⁴⁰ são os reagentes mais usados para a pré-redução de Sb(V) dependendo da concentração ácida do meio de pré-concentração. Foi realizado teste nas condições citadas na literatura para a pré-redução do Sb(V) (KI 1% em ácido ascórbico 0,2% (m/v)¹⁴⁵) e depois aplicada a CPE. No entanto, a conversão do Sb(V) a Sb(III) não foi completa (70% de conversão).

Depois de avaliadas e estabelecidas as melhores condições para a pré-concentração de Sb(III), o método foi aplicado para a determinação do elemento em diferentes amostras de água e uma amostra de vinho branco, conforme mostrado na Tabela XVI. O Sb(III) não foi detectado na amostra de água da torneira e no vinho branco, porém a espécie foi

detectada em baixas concentrações na água de rio, água do mar e água mineral. As amostras foram adicionadas de Sb(III) e as recuperações obtidas foram quantitativas, variando entre 87 e 106%, demonstrando que o método de pré-concentração pode ser aplicado para a determinação de Sb(III) em diferentes amostras de água. Considerando-se as espécies inorgânicas de Sb, Sb(III) e Sb(V), o Sb(III) é bastante tóxico. Mesmo assim, o Sb(III) foi detectado em algumas amostras.

Tabela XVI. Análise das amostras não certificadas mediante CPE e determinação do Sb(III) por ICP OES. Os resultados são a média e o desvio-padrão de três determinações. Para introduzir a fase rica em surfactante no plasma foi utilizada a CVG.

Amostra	Adicionado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Encontrado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação, %
Água de rio	0,0	$2,90 \pm 0,54$	
	2,5	$5,54 \pm 0,21$	106
Água de mar	0,0	$0,79 \pm 0,07$	
	2,5	$2,96 \pm 0,02$	87
Água mineral	0,0	$0,39 \pm 0,09$	
	2,5	$2,66 \pm 0,19$	91
Água da torneira	0,0	< 0,1	
	2,5	$2,59 \pm 0,48$	104
Vinho branco	0,0	< 0,1	
	2,5	$2,62 \pm 0,32$	105

Os valores precedidos por < são os limites de detecção do método, levando-se em consideração fator de diluição da amostra igual a duas vezes.

Foi escolhida uma condição de pré-concentração para determinar um número maior de elementos na mesma solução (fase rica em surfactante), uma vez que as condições para a pré-concentração são peculiares para cada elemento. Dessa forma, com base nos resultados obtidos, foi estabelecida uma condição de compromisso para a determinação de Bi, Se(IV) e Sb(III) na mesma solução. No entanto, sob as condições de pré-concentração

escolhidas somente Bi e Sb(III) puderam ser determinados na mesma solução. Nessa condição de compromisso, a concentração do HCl para a pré-concentração foi 0,4 mol L⁻¹, a de DDTP 0,20% (m/v), a de Triton X-114 0,10% (m/v) e o volume de metanol adicionado à fase rica igual a 0,1 mL.

Foram utilizados três diferentes sistemas de introdução da amostra (fase rica em surfactante) no plasma para a determinação dos elementos (Bi e Sb). Quando o sistema CVG foi utilizado para a introdução da fase rica no plasma, a concentração de NaBH₄ foi 0,40% (m/v) e a de HCl foi 1,5 mol L⁻¹. Na Tabela XVII são mostrados os parâmetros de mérito (LD, coeficiente angular da curva de calibração e FE), quando o Sb(III) e o Bi foram pré-concentrados e determinados na mesma solução. Conforme mostrado nessa tabela, menores LDs foram obtidos quando a fase rica foi introduzida usando-se a CVG e, além disso, não foi observada alteração significativa dos valores dos LDs quando os elementos foram determinados individualmente ou em conjunto (com exceção ao Bi). Como esperado, os FEs foram mais elevados quando os elementos foram determinados individualmente, uma vez que para a determinação dos elementos em conjunto a fase rica teve que ser diluída a um volume maior por limitações do equipamento (espectrômetro sequencial) e características técnicas dos sistemas de introdução da amostra utilizados.

Vale destacar que a nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol foi a menos eficiente para a determinação de Sb(III) nesse estudo, porque foi obtido maior LD quando esse sistema foi utilizado para a introdução da fase rica no plasma, tanto para a determinação individual como para a determinação em conjunto. Para melhorar a sensibilidade é recomendado o uso de N₂⁹⁷ como gás adicional quando a técnica de medição empregada é a ICP-MS. Estudos adicionais devem ser feitos para avaliar o efeito do N₂ no plasma, no caso da ICP OES, o que não foi possível neste trabalho.

Tabela XVII. Parâmetros de mérito do método desenvolvido para a determinação de Bi e Sb através da utilização de CPE e ICP OES. Para introduzir a fase rica em surfactante no plasma foi usada CVG (geração química de vapor), nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol (NEB-DES) e nebulização pneumática (NEB).

Sistema de introdução no ICP	Elemento	Coefficiente angular da curva de calibração	FE	FE*	LD*, µg L ⁻¹	LD, µg L ⁻¹
CVG	Bi	3244	5	7	0,057	0,060
	Sb	1817	5	11	0,050	0,080
NEB	Bi	53,9	5	7	0,28	2,30
	Sb	27,2	7	8	3,20	2,90
NEB-DES	Bi	322	8	18	0,063	0,11
	Sb	54,7	32	30	5,90	5,50

* Referentes à determinação individual dos elementos.

Na Tabela XVIII são resumidas as condições estabelecidas, após a avaliação dos parâmetros envolvidos, para a pré-concentração dos elementos investigados (As, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb e Se).

Tabela XVIII. Condições estabelecidas para a pré-concentração de As, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb e Se mediante CPE e ICP OES.

Condição	Hg	As	Cd e Pb	Bi	Sb	Se
Concentração do ácido*, mol L ⁻¹	HCl 0,50	HCl 0,96	HNO ₃ 0,28	HNO ₃ 0,40	HCl 0,80	HCl 0,10
DDTP, % (m/v)	0,05	0,25	0,20	0,15	0,20	0,05
Triton X-114, % (m/v)	0,30	0,05	0,15	0,15	0,10	0,20
Temperatura, °C	50	50	50	50	50	50
Tempo de aquecimento, min	25	20	20	20	20	20
Volume da fase rica em surfactante, µL	250	50	150	150	100	200
Volume de metanol adicionado à fase rica, µL	100	100	50	100	100	100
HCl para a CVG, mol L ⁻¹	0,10	4,8	-	3,0	1,0	0,10
NaBH ₄ , % (m/v)	0,10	0,50	-	0,50	0,40	0,50

* Meio de pré-concentração.

5.8 PLANEJAMENTO DOEHLERT, PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE LANTANÍDEOS

A primeira etapa de uma otimização multivariada consiste na escolha dos fatores mais influentes para a obtenção das respostas. Nesse trabalho, três variáveis foram consideradas mais importantes: a concentração do 2-TTA (X_1), o pH (X_2) e a concentração do Triton X-114 (X_3) para a pré-concentração dos catorze elementos de ocorrência natural da série dos lantanídeos. O intervalo das concentrações do 2-TTA, do Triton X-114 e do pH foram escolhidos de acordo com resultados preliminares obtidos.

O planejamento Doehlert permite uma escolha dos fatores aos quais serão atribuídos maior ou menor número de níveis. Em geral, ao fator que tem maior influência é atribuído um número maior de níveis. Dessa forma, a concentração do 2-TTA foi escolhida para ser estudada em sete níveis, devido à influência desse reagente na pré-concentração e ampla faixa de concentração que poderia ser avaliada. O tempo e a temperatura de incubação não foram considerados como variáveis uma vez que são condições bem estabelecidas na literatura¹⁴.

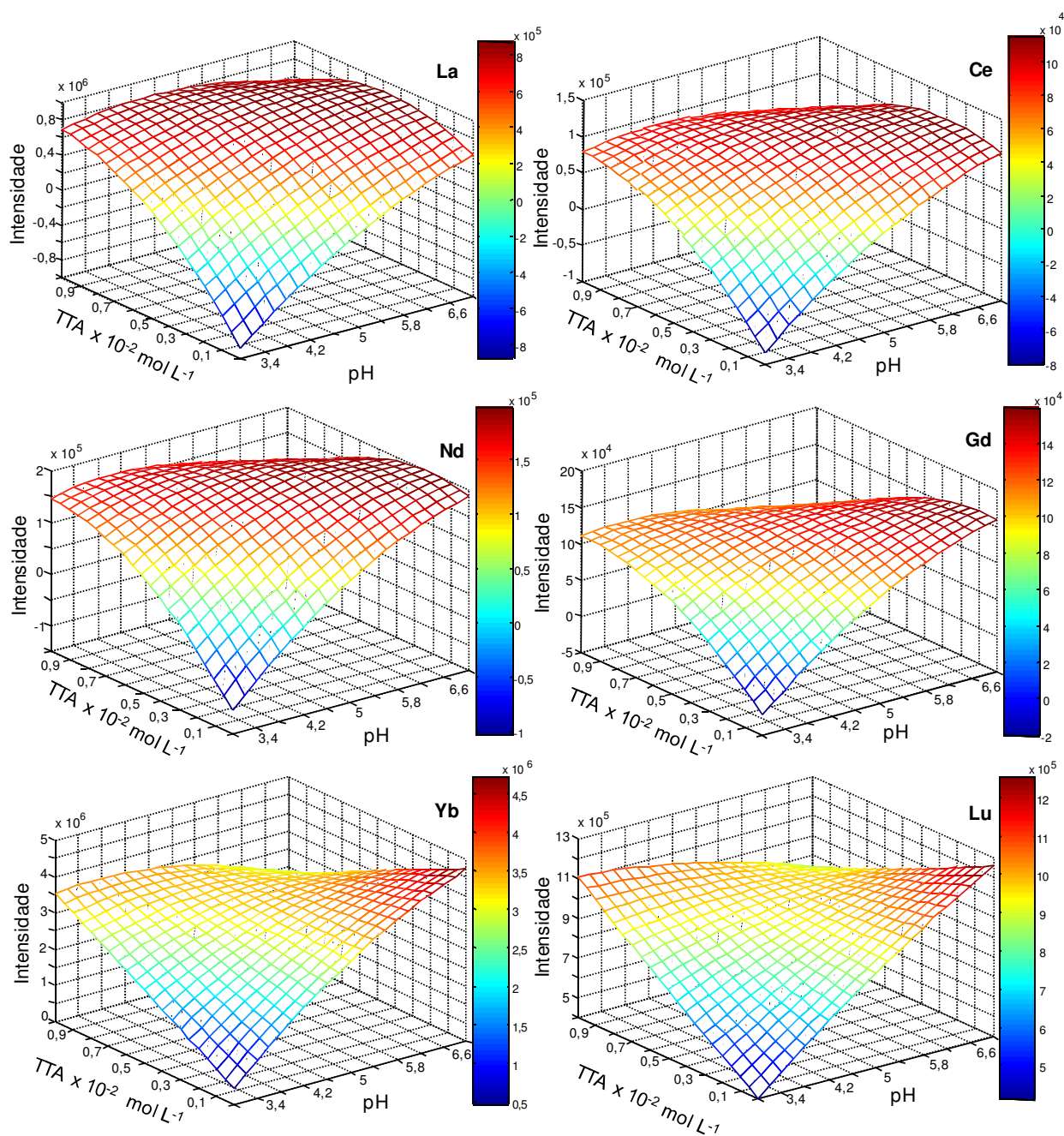
Em um planejamento Doehlert com três variáveis uma geometria cubo-octaédrica é obtida¹¹², conforme ilustrado na Figura 7. A disposição dos treze experimentos com as combinações das variáveis avaliadas é mostrada nessa figura (item 2.5). A primeira variável (concentração do 2-TTA) foi estudada em sete níveis, entre 0,0005 e 0,01 mol L⁻¹, a segunda (pH) em cinco níveis, entre 3,0 e 7,0 e a terceira (concentração do Triton X-114) em três níveis, entre 0,05 e 0,30% (m/v). O planejamento experimental com os níveis de cada variável avaliada é mostrado na Tabela XIX. É importante mencionar que os experimentos 14 e 15 são replicatas do ponto central (experimento 13).

Tabela XIX. Planejamento experimental, níveis e valores para as três variáveis avaliadas.

Nº. de experimentos	Planejamento teórico			Níveis avaliados		
	X ₁	X ₂	X ₃	TTA, mol L ⁻¹	pH	Triton X-114, % m/v
1	1	0	0	0,0053	7,00	0,175
2	0,5	0,866	0	0,0094	6,00	0,175
3	0,5	0,289	0,817	0,0066	6,00	0,277
4	-1	0	0	0,0053	3,00	0,175
5	-0,5	-0,866	0	0,0011	4,00	0,175
6	-0,5	-0,289	-0,817	0,0039	4,00	0,073
7	0,5	-0,866	0	0,0011	6,00	0,175
8	0,5	-0,289	-0,817	0,0039	6,00	0,073
9	-0,5	0,866	0	0,0094	4,00	0,175
10	0	0,577	-0,817	0,0080	5,00	0,073
11	-0,5	0,289	0,817	0,0066	4,00	0,277
12	0	-0,577	0,817	0,0025	5,00	0,277
13	0	0	0	0,0053	5,00	0,175
14	0	0	0	0,0053	5,00	0,175
15	0	0	0	0,0053	5,00	0,175

Com os resultados encontrados a partir do planejamento Doehlert, foram obtidas superfícies de resposta, as quais foram plotadas usando-se duas variáveis (concentração do 2-TTA e pH). Como a concentração do Triton X-114 não influenciou de maneira significativa, esta foi mantida constante (0,175% m/v). É importante mencionar que a temperatura de aquecimento (60 °C) foi utilizada conforme indicado em trabalhos publicados, empregando o 2-TTA para a pré-concentração de outros íons inorgânicos^{14,20}.

A Figura 23 mostra as superfícies de resposta obtidas para La, Ce, Nd, Gd, Yb, Lu, Pr, Dy, Er, Tm, Sm, Eu, Tb e Ho. Como pode ser observado nessa figura, as maiores intensidades dos sinais dos elementos foram obtidas para pH variando entre 5,5 e 7,0. No entanto, a concentração ótima do 2-TTA não é semelhante para todos os elementos investigados, conforme pode ser observado na Figura 23. Para um grupo de elementos (La, Ce, Nd, Pr, Dy, Er e Tm) as máximas intensidades dos sinais foram obtidas mediante 2-TTA 0,0050 mol L⁻¹ (esta concentração representa o ponto central do planejamento), enquanto que para o outro grupo (Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Yb e Lu) a melhor resposta foi obtida usando-se 2-TTA 0,0011 mol L⁻¹.



Continuação da Figura 23

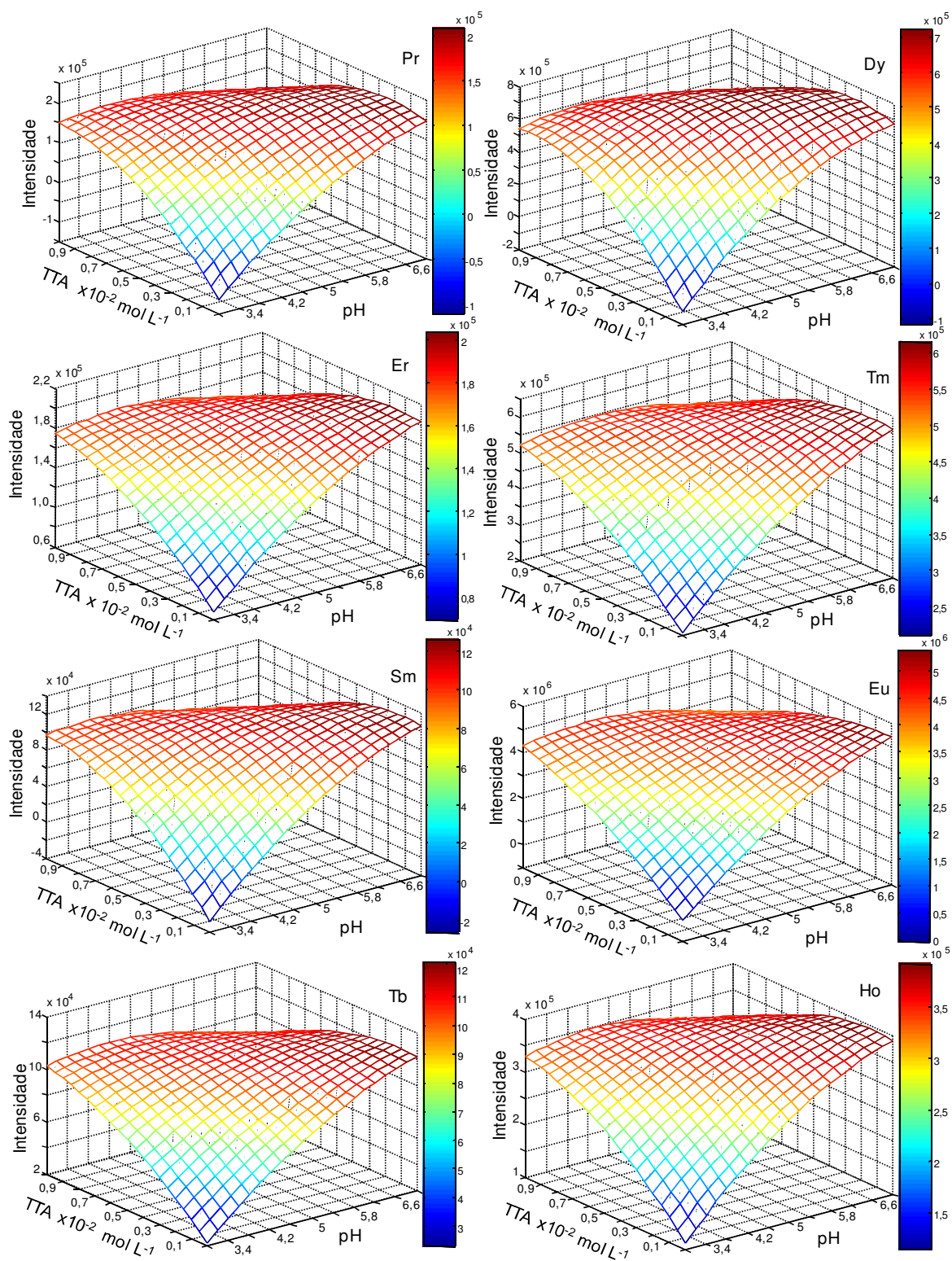


Figura 23. Superfícies de resposta obtidas a partir da matriz Doehlert para os elementos da série dos lantanídeos submetidos à CPE.

Todos os lantanídeos formam cátions trivalentes estáveis, cujos raios diminuem com o aumento do número atômico (contração lantanídica). O raio do La por exemplo, é maior do que a de Lu, dessa forma, o número de coordenação dos lantanídeos varia. As diferenças observadas em relação à concentração do 2-TTA podem ser devidas ao raio iônico e a variação de basicidade ao longo da série dos lantanídeos, a qual está relacionada com a distribuição eletrônica e blindagem pelos orbitais f. Na Figura 23 pode-se notar diferentes superfícies de resposta de Yb e Lu. Nesses elementos o orbital 4f é quase preenchido ($4f^{13}$ para Yb^{3+}) ou completamente preenchido ($4f^{14}$ para Lu^{3+}). No entanto, a condição ótima com respeito à concentração do 2-TTA pode ser a mesma para Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb e Lu.

As condições estabelecidas após o planejamento Doehlert para a pré-concentração dos lantanídeos mediante CPE são mostradas na Tabela XX. Nessa tabela são também mostradas as figuras de mérito do método proposto para a pré-concentração dos lantanídeos mediante CPE. Os LDs foram calculados conforme recomendação da IUPAC. Os LDs obtidos nesse trabalho (entre $0,002$ e $0,100 \mu\text{g L}^{-1}$) são menores que os encontrados por Li *et al.*¹⁰, entre $0,041$ e $0,448 \mu\text{g L}^{-1}$, usando 8-hidroxiquinolina como agente complexante e a ICP OES para a determinação dos elementos. Os baixos LDs obtidos nesse trabalho podem ser atribuídos não somente ao procedimento de pré-concentração empregado, mas também ao uso do sistema com dessolvatação do aerossol para a introdução da fase rica no plasma. Pode ser observado na Tabela XX que os LDs calculados são similares aos obtidos por ICP-MS, com exceção de La, Ce, Pr e Tb, porém, no caso do Yb, o LD obtido é cinco vezes inferior ao obtido por ICP-MS⁹⁹.

O coeficiente de correlação linear das curvas de calibração não mostrados na Tabela XX, variaram entre $0,996$ e $0,999$, enquanto que o fator de enriquecimento variou entre 9 e 14.

Tabela XX. Condições estabelecidas e parâmetros de mérito do método desenvolvido para a pré-concentração de lantanídeos mediante CPE e posterior determinação por ICP OES; o LD é expresso em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Elementos	pH	TTA, mol L^{-1}	Triton X-114, % (m/v)	LD Método desenvolvido	LD ICP-MS (99)	FE
La	6,00	0,0053	0,175	0,028	0,004	14
Ce	6,00	0,0053	0,175	0,099	0,004	10
Pr	6,00	0,0053	0,175	0,103	0,003	14
Nd	6,00	0,0053	0,175	0,020	0,018	11
Dy	6,00	0,0053	0,175	0,015	0,011	10
Er	6,00	0,0053	0,175	0,022	0,012	9
Tm	6,00	0,0053	0,175	0,003	0,003	10
Sm	6,00	0,0011	0,175	0,018	0,016	10
Eu	6,00	0,0011	0,175	0,014	0,011	9
Gd	6,00	0,0011	0,175	0,013	0,013	12
Tb	6,00	0,0011	0,175	0,047	0,004	9
Ho	6,00	0,0011	0,175	0,009	0,004	9
Yb	6,00	0,0011	0,175	0,002	0,010	11
Lu	6,00	0,0011	0,175	0,002	0,003	12

Devido à limitações do complexante empregado (2-TTA) em relação ao pH e sais solúveis presentes na matriz das amostras, o método desenvolvido foi aplicado satisfatoriamente para análise de água mineral, água de rio e material de referência certificado de água (SPS-SW1). Conforme mostrado na Tabela XXI, mesmo com os baixos LDs obtidos, os lantanídeos não foram detectados nas amostras não certificadas analisadas. Testes de recuperação foram feitos visando-se avaliar a performance do método

desenvolvido. Como podemos ver nessa tabela, resultados quantitativos foram obtidos (recuperações entre 88 e 108%). Foram avaliados outros materiais (cinza de carvão, folhas de planta e sedimento de rio), porém as recuperações dos elementos não foram quantitativas (inferiores a 60%) ou ocorreu formação de precipitado quando se adicionou o 2-TTA, impossibilitando a determinação dos elementos, uma vez que pode causar entupimentos no sistema de introdução da fase rica em surfactante no plasma. Em trabalhos que também empregaram o 2-TTA como complexante, para a pré-concentração de outros elementos (Cr, Cd, Pb e Mn) foram analisadas diferentes amostras de água (água do mar, água da torneira e água mineral)^{14,20}.

Tabela XXI. Recuperação dos lantanídeos em água mineral, água de rio e água certificada (SPS-SW1).

Elementos	Água mineral			Água de rio			SPS-SW1		
	Adicionado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Encontrado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação, %	Adicionado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Encontrado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação, %	Certificado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Encontrado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação, %
La	1,00	$0,98 \pm 0,01$	99	1,00	$0,94 \pm 0,01$	94	$0,50 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,01$	98
Ce	1,00	$0,93 \pm 0,01$	93	1,00	$0,93 \pm 0,08$	93	$0,50 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,01$	94
Pr	1,00	$0,92 \pm 0,03$	93	1,00	$0,94 \pm 0,03$	94	$0,50 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,01$	92
Nd	1,00	$0,96 \pm 0,04$	96	1,00	$1,01 \pm 0,01$	101	$0,50 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,02$	98
Dy	0,50	$0,45 \pm 0,01$	88	0,50	$0,49 \pm 0,01$	98	$0,50 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,03$	104
Er	0,50	$0,44 \pm 0,01$	88	0,50	$0,47 \pm 0,02$	94	$0,50 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,02$	106
Tm	0,50	$0,46 \pm 0,01$	92	0,50	$0,48 \pm 0,01$	96	$0,50 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,02$	102
Sm	0,50	$0,46 \pm 0,01$	92	0,50	$0,47 \pm 0,01$	94	$0,50 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,02$	96
Eu	0,50	$0,46 \pm 0,01$	92	0,50	$0,49 \pm 0,01$	98	$0,50 \pm 0,01$	$0,54 \pm 0,02$	108
Gd	0,50	$0,45 \pm 0,01$	90	0,50	$0,48 \pm 0,01$	96	$0,50 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,01$	102
Tb	0,50	$0,46 \pm 0,03$	92	0,50	$0,47 \pm 0,01$	94	$0,50 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,01$	92
Ho	0,50	$0,48 \pm 0,01$	96	0,50	$0,47 \pm 0,01$	94	$0,50 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,01$	96
Yb	0,50	$0,48 \pm 0,01$	96	0,50	$0,47 \pm 0,01$	94	$0,50 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,02$	94
Lu	0,50	$0,50 \pm 0,01$	100	0,50	$0,48 \pm 0,01$	96	$0,50 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,02$	104

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstram que a separação da matriz/pré-concentração do analito mediante CPE melhora os LDs de As, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb e Se, possibilitando a determinação de baixas concentrações desses elementos em água, tecidos animal e vegetal, urina, fertilizante químico e vinho branco por ICP OES. A associação da CVG com ICP OES minimiza os efeitos da fase rica em surfactante no plasma, além de melhorar o limite de detecção. O Bi, o Hg, o As e o Sb foram determinados em níveis de $\eta\text{g L}^{-1}$, usando-se CPE para a pré-concentração dos elementos e CVG como método de introdução da amostra (fase rica em surfactante) no plasma. O LD do Bi é também da ordem de $\eta\text{g L}^{-1}$ quando a nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol é utilizada para introduzir a amostra no plasma.

Como esperado, as sensibilidades para Cd e Pb são melhores com o uso da nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol, pois a eficiência de transporte é maior. No entanto, a precisão para esses elementos presentes na fase rica em surfactante não foi boa ($\text{RSD} > 30\%$) e não foi observada melhora dos LDs, em comparação à nebulização pneumática convencional. Além disso, foram observados efeitos de memória pronunciados para Cd e Pb quando a fase rica em surfactante foi introduzida no plasma.

A complexação dos elementos investigados com o DDTP ocorreu em meio ácido (HCl e HNO_3), não sendo necessária a utilização de soluções-tampão, reduzindo assim interferências e riscos de contaminação. Entretanto, nesse trabalho foi observado que para a pré-concentração *off-line* de Cd e Pb, baseada na CPE, a concentração de ácido deve ser muito baixa. Nesse sentido, o uso da MIC é uma boa alternativa, uma vez que a concentração de ácido na solução final pode ser menor, em comparação à decomposição ácida convencional.

Não foi possível a determinação do Se nas amostras analisadas usando-se CVG para a introdução da fase rica no plasma devido a interferências da matriz. No entanto, o elemento pôde ser determinado de maneira satisfatória após pré-concentração mediante CPE e emprego da nebulização pneumática convencional para introduzir a fase rica no plasma. O Se foi detectado apenas na amostra de castanha do Pará, porém recuperações quantitativas foram atingidas para a maioria das amostras analisadas e adicionadas de Se.

Os resultados obtidos para a As, Cd, Pb, Sb e Se, quando a nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol foi utilizada para a introdução da fase rica ou aquosa no plasma, sugerem a necessidade de uma investigação mais detalhada dos efeitos causados pela dessolvatação do aerossol.

Mediante otimização multivariada foi possível avaliar as condições envolvidas na CPE dos lantanídeos usando o 2-TTA, de maneira mais rápida, levando-se em consideração as possíveis interações entre as variáveis avaliadas. Devido à limitação do complexante empregado em relação ao pH e constituintes da matriz, os lantanídeos puderam ser determinados quantitativamente apenas em amostras de água doce. O método desenvolvido é adequado para o monitoramento desses elementos em água doce por ICP OES.

De maneira geral, pode-se concluir que os métodos desenvolvidos, usando-se CPE, empregando-se DDTP ou 2-TTA e Triton X-114 para a pré-concentração dos elementos investigados, são robustos, pois foram obtidas recuperações quantitativas para a maioria das amostras analisadas (em torno de 100%). O método de pré-concentração baseado na CPE é relativamente simples e de baixo custo. Além disso, gera pequenas quantidades de resíduos, estando de acordo com os princípios da *green chemistry*⁴¹.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Coelho, L. M.; Arruda, M. A. Z.; *Spectrochim. Acta B* **2005**, 60, 743.
2. Paleologos, E. K.; Giokas, D. L.; Karayannis, M. I.; *Trends Anal. Chem.* **2005**, 24, 426.
3. Jackwerth, E.; Mizuike, A.; Zolotov, Y. A.; Berndt, H.; Höhn, R.; Kuzmin, N. M.; *Pure Appl. Chem.* **1979**, 51, 1195.
4. Sun, M.; Wu, Q.; *J. Hazard. Mat.* **2011**, 192, 935.
5. Pozebon, D.; Dressler, V. L.; Gomes Neto, J. A.; Curtius, A. J.; *Talanta* **1998**, 45, 1167.
6. Ferreira, H. S.; Ferreira, S. L. C.; Cervera, M. L.; Guardia, M. L.; *Spectrochim. Acta B* **2009**, 64, 597.
7. Manzoori, J; Tabrizi, J.; *Anal. Chim. Acta* **2002** 470, 215.
8. Silva, M. A. M.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J.; *Spectrochim. Acta B* **2000**, 55, 803.
9. Stalikas, C.; *Trends Anal. Chem.* **2002**, 21, 343.
10. Li, Y.; Hu, B.; *J. Hazard. Mat.* **2010**, 174, 534.
11. Giné, M. F.; Patreze, A. F.; Silva, E. L.; Sarkis, J. E. S.; Kakazu, M. H.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, 19, 471.
12. Fan, Z.; Bain, F.; *Atom. Spectrosc.* **2007**, 28, 30.
13. Dressler, V. L.; Pozebon, D.; Curtius, A. J.; *Spectrochim. Acta B* **1998**, 53, 1527.
14. Li, Y.; Hu, B.; Jiang, Z.; Wu, Y.; *Anal. Lett.* **2006**, 39, 809.
15. Tang, A.; Ding, G. S.; Yan, X.; *Talanta* **2005**, 67, 942.
16. Borges, D. L. G.; Veiga, M. A. M. S; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 501.
17. Ferreira, S. L. C.; Santos, W. N. L.; Quintella, C. M.; Neto, B. B.; Bonque-Sendra, J. M.; *Talanta* **2004**, 63, 1061.
18. Didi, M. A.; Sekkal, A. R.; Villemin, D.; *Colloid. Surface* **2011**, 375, 169.
19. Shariati, S.; Yamini, Y.; Zanjani, M.K.; *J. Hazard. Mat.* **2008**, 156, 583.
20. Yamini, Y.; Faraji, M.; Shariati, S.; Hassani, R.; Ghambariam, M.; *Anal. Chim. Acta* **2008**, 612, 144.
21. Pereira, M. G.; Arruda, M. A. Z.; *Microchim. Acta* **2003**, 141, 115.
22. Veiga, M. A. M. S. Determinação de elementos traço por AAS e ICP-MS após extração no ponto nuvem usando dietil-ditiofosfato como agente quelante. UFSC **2000**, *Tese de Doutorado*.

23. Paleologos, E. K.; Stalikas, C. D.; Tzouwara-Karayanni, S. M.; Pilidis, G. A.; Karayannis, M. I.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, 15, 287.
24. Maranhão, T. A.; Borges, D. L. G.; Veiga, M. A. M. S.; Curtius, A. J.; *Spectrochim. Acta B* **2005**, 60, 667.
25. Maniasso, N.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 87.
26. Hinze, W. L.; Pramauro, E.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1993**, 24, 133.
27. Hiller, G. K.; Calkins, N.; Wandruska, R.; *Langmuir* **1996**, 12, 916.
28. Korn, M. G. A.; Andrade, J. B.; de Jesus, D. S.; Lemos, V. A.; Bandeira, M. L. S. F.; Santos, W. N. L.; Bezerra, M. A.; Amorin, F. A. C. Souza, A. S. Ferreira, S. L.C.; *Talanta* **2006**, 69, 16.
29. Maclay, W. N.; *J. Colloid Interf. Sci.* **1956**, 11, 272.
30. Mukherjee, P.; Padhan, S. K.; Dash, S.; Patel, S.; Mishra, B. K.; *Adv. Colloid Interfac.* **2011**, 162, 59.
31. Quina, F. H.; Hinze, W. L.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 4150.
32. Carabias-Martínez, R.; Rodríguez- Gonçalo, E.; Moreno-Cordero, B.; Pérez-Pavón, J. L.; García-Pinto, C.; Laespada, E. F.; *J. Chromatogr. A* **2000**, 902, 251.
33. Lemos, V. A.; Santos, M. S.; David, G. T; Maciel, M. V.; Bezerra, M. A.; *J. Hazard. Mat.* **2008**, 159, 245.
34. Zhu, X.; Zhu, X.; Hu, Y.; Yu, S.; Wang, B.; *Anal. Lett.* **2006**, 39, 1853.
35. Faria, A. M.; Dardengo, R. P.; Lima, C.F.; Neves, A. A.; Queiros, M. E. L. R.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2007**, 87, 249.
36. Materna, K.; Goralska, E.; Sobczynsa, A.; Szymanowski, J.; *J. Green Chem.* **2004**, 6, 176.
37. Arruda, M. A. Z.; *Trends in Sample Preparation*. Nova Iorque, USA, Nova Science Publishers, **2006**, p 304.
38. Jiang, X.; Wen, S.; Xiang, G.; *J. Hazard. Mat.* **2010**, 175, 146.
39. Li, Y.; Hu, B.; He, M.; Xiang, G.; *Water Res.* **2008**, 42, 1195.
40. Silva, M. F.; Cerutti, E. S.; Martinez, L. D.; *Microchim. Acta* **2006**, 155, 349.
41. Bezerra, M. A.; Arruda, M. A. Z.; Ferreira, S. L. C.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **2005**, 40, 269.
42. Bezerra, M. A.; Ferreira, S. L.C.; *Extração em Ponto Nuvem: princípios e aplicações em química analítica*. Vitória da Conquista, Brasil: Uesb, **2006**, p 168.
43. Cote, G.; Bauer, D.; *Anal. Chem.* **1984**, 56, 2153.

44. Fernandes, A. P.; Moraes, M.; Gomes Neto, J. A.; *Eclet. Quim.* 2001, 26, 211.
45. Pearson, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
46. Lee, J. D.; *Química inorgânica não tão concisa*. São Paulo, Brasil, Blucher Ltda, **1999**, p 527.
47. Shariati, S.; Yamini, Y.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2006**, 298, 419.
48. Zhang, C.; Wang, Y.; Xiangrong, C.; *Atom. Spectrosc.* **2011**, 32, 189.
49. Meeravali, N. N.; Madhavi, K.; Kumar, S. J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, 26, 214.
50. Wang, J.; Hansen, E. H.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, 17, 1284.
51. Simitchiev, K.; Stefanova, V.; Kmetov, V.; Andreev, G.; Kovachev, N.; Canals, A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, 23, 717.
52. Bellato, A. C. S.; Gervasio, A. P. G.; Giné, M. F.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**, 20, 535.
53. Ghaedi, M.; Shokrollahi, A.; Ahmadi, F.; Rajabi, H. R.; Soylak, M.; *J. Hazard. Mat.* **2008**, 150, 533.
54. Fathi, S. A. M.; Yaftian, M. R.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2009**, 334, 167.
55. Wen, X.; Zhao, Y.; Deng, Q.; Ji, S.; Zhao, X.; Guo, J.; *Spectrochim. Acta A* **2012**, 89, 1.
56. Baig, A. J.; Kazi, T. G.; Shah, A. Q.; Araian, M. B.; Afridi, H. I.; Khan, S.; Kandhro, G. A.; Naeemullah, Soomro, A. S.; *Food Chem. Toxicol.* **2010**, 48, 3051.
57. Chen, J.; Xiao, S.; Wu, X.; Fang, K.; Liu, W.; *Talanta* **2005**, 67, 992.
58. Amjadi, M.; Manzoori, J. L.; Taleb, Z.; *Microchim. Acta* **2010**, 169, 187.
59. Ulusoy, H. I.; Akçay, M.; Ulusoy, S.; Gürkan, R.; *Anal. Chim. Acta* **2011**, 703, 137.
60. Nölte, J.; *ICP Emission Spectrometry: A practical Guide*. Weinheim, Alemanha, Willey-VCH, **2003**, p 267.
61. Pozebon, D.; Uso da Vaporização Eletrotérmica para a Introdução de Amostras no ICP-MS. UFSC **1998**, *Tese de Doutorado*.
62. Krug, F. J.; VI Workshop sobre preparo de amostras, Métodos de preparo de amostras, UFSM, **2006**, p 282.
63. Aranda, P. R.; Gil, R. A.; Moyano, S.; De Vito, I. E.; Martinez, L. D.; *Talanta* **2008**, 75, 307.
64. Li, Y.; Hu, B.; *Spectrochim. Acta B* **2007**, 62, 1153.
65. Flores, E. M. M.; Barin, J. S.; Paniz, J. N. G.; Medeiros, J. A.; Knapp, G.; *Anal. Chem.* **2004**, 76, 3525.

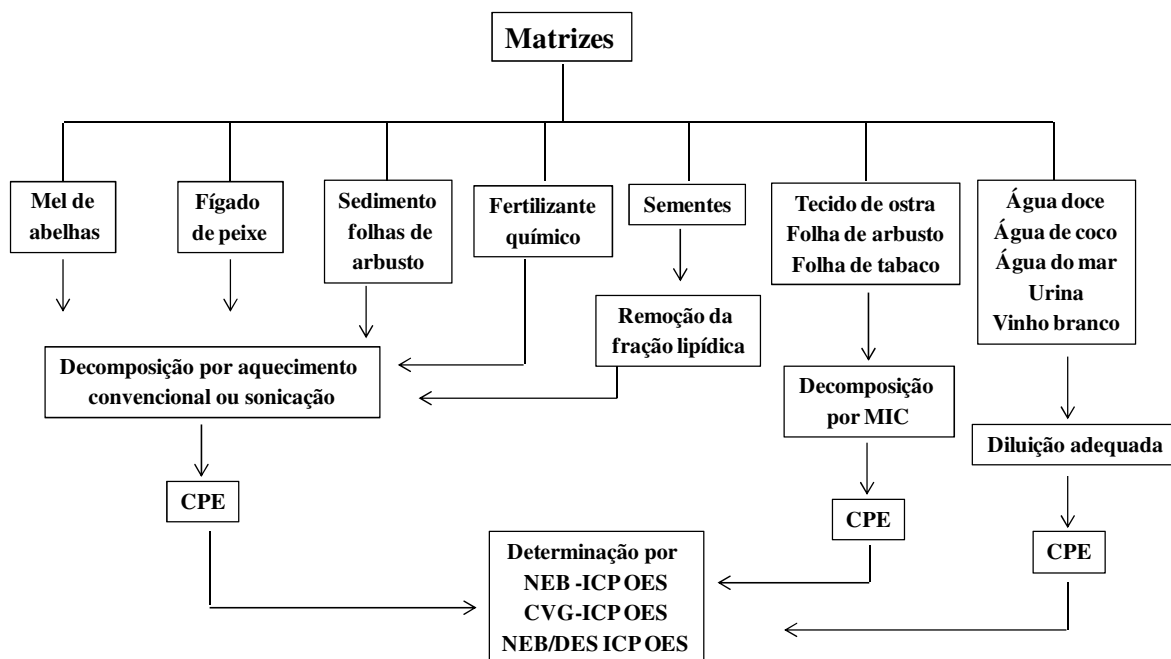
66. Pereira, J. S. F.; Moraes, D. P.; Antes, F. G.; Diehl, L. O.; Santos, M. F. P.; Guimarães, R. C. L.; Fonseca, T. C. O.; Dressler, V. L.; Flores, E. M. M.; *Microchem. J.* **2010**, 96, 4.
67. Watanabe, H.; Tanaka, H.; *Talanta* **1978**, 25, 585.
68. Bordier, C.; *J. Bio. Chem.* **1981**, 256, 1604.
69. Chen, J.; Teo, K. C.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, 1450, 215.
70. Dittert, I. M.; Maranhão, T. A.; Borges, D. L. G.; Vieira, M. A.; Welz, B.; Curtius, A. J.; *Talanta* **2007**, 72, 1786.
71. Pepper, S. E.; Peterman, D. R.; Tranter, T. J.; White, B. M.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2009**, 282, 909.
72. Pérez-Gramatges, A.; Chatt, A.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2006**, 269, 491.
73. Bermejo-Barrera, P.; Barciela-Alonso, M. C.; Pérez-Fernandez, B.; Bermejo-Barrera, A.; *Spectrochim. Acta B* **2003**, 58, 167.
74. Gonzalez, A.; Cervera, M. L.; Armenta, S.; La Guardia, M.; *Anal. Chim. Acta* **2009**, 636, 129.
75. Filik, H.; Giray, D.; *Food Chem.* **2012**, 130, 209.
76. Guler, N.; Maden, M.; Bakirdere, S.; Ataman, O. Y.; Volkan, M.; *Food Chem.* **2011**, 129, 1793.
77. Ulusoy, H. I.; Akçay, M.; Gurkan, R.; *Talanta* **2011**, 85, 1585.
78. Beiraghi, A.; Babae, S.; *Anal. Chim. Acta* **2008**, 607, 183.
79. Tavakoli, L.; Yamini, Y.; Ebrahimzadeh, H.; Nezhadali, A.; Shariati, S.; Nourmohammadian, F.; *J. Hazard. Mat.* **2008**, 152, 737.
80. Wuilloud, J. C. A.; Wuilloud, R. G.; Silva, M. F.; Olsina, R. A.; Martinez, L. D.; *Spectrochim. Acta B* **2002**, 57, 365.
81. Wuilloud, G. M.; Wuilloud, J. C. A.; Wuilloud, R. G.; Silva, M. F.; Olsina, R. A.; Martinez, L. D.; *Talanta* **2002**, 58, 619.
82. Borkowska-Burnecka, J.; Szymczycha-Madeja, A.; Zyrnicki, W.; *J. Hazard. Mat.* **2010**, 182, 477.
83. Ramella, J. C. Comparação das metodologias de extração no ponto nuvem e extração em fase sólida para a determinação de cádmio em amostras de águas. CENA/USP, **2009** *Dissertação de mestrado*.
84. Escalera, L. A.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Carvalho, M. F. B.; Bezerra, M. A.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2009**, 89, 515.
85. Silva, E. L.; Roldan, P. S.; Giné, M. F.; *J. Hazard. Mat.* **2009**, 171, 1133.

86. Li, Y.; Hu, B.; Jiang, Z.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, 576, 207.
87. Shemirani, F.; Yosefi, S. R.; *Microchim. Acta* **2007**, 157, 223.
88. Bezerra, M. A.; Maêda, S. M. N.; Oliveira, E. P.; Carvalho, M. F. B.; Santelli, R. E.; *Spectrochim. Acta B* **2007**, 62, 985.
89. Ferreira, H. S.; Bezerra, M. A.; Ferreira, S. L. C.; *Microchim. Acta* **2006**, 154, 163.
90. De Jong, N.; Draye, M.; Frave-Réguillon, A.; LeBuzit, G.; Cote, G.; Foos, J.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2005**, 291, 303.
91. Fengshan, Y.; Cuiling, X.; Zhihong, H.; Chen, L.; *Anal. Lett.* **2010**, 43, 972.
92. Ortega, C.; Gomez, M. R.; Olsina, R. A.; Silva, M. F.; Martinez, L. D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, 17, 530.
93. Todoli, J. L.; Gras, L.; Hernandis, V.; Mora, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, 17, 142.
94. Todoli, J. L.; Mermet, J. M.; *Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry- a practical guide*. Boston, Elsevier, **2008**, p 330.
95. Bentlin, F. R. S.; Santos, C. M. M.; Flores, E. M. M.; Pozebon, D.; *Anal. Chim. Acta* **2012**, 710, 33.
96. Chung, C. H.; Brenner, C. I.; You, C. F.; *Spectrochim. Acta B* **2009**, 64, 849.
97. Todoli, J. L.; Mermet, J. M.; *Spectrochim. Acta B* **2006**, 61, 239.
98. Pozebon, D.; Dressler, V. L.; Becker, J. S.; Matusch, A.; Zoriy, M.; Becker, J. S.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, 23, 1281.
99. Dressler, V. L.; Pozebon, D.; Matusch, A.; Becker, J. S.; *Int. J. Mass Spectrom.* **2007**, 266, 25.
100. Epov, V.N.; Benkhedda, K.; Cornett, R. J.; Evans, R. D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**, 20, 424.
101. Gil, R. A.; Salonia, J. A.; Gásquez, J. A.; Olivieri, A. C.; Olsina, R.; Martinez, L. D.; *Microchem. J.* **2010**, 95, 306.
102. Resano, M.; Vanhaecke, F.; de Loos-Vollebregt, M. T. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, 23, 1450.
103. Santos, E. J.; Hermann, A. B.; Caires, S. K.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J.; *Spectrochim. Acta B* **2009**, 64, 549.
104. Pohl, P.; *Trends Anal. Chem.* **2004**, 23, 87.
105. Benzo, Z.; Matos-Reyes, M. N.; Cervera, M. L.; de la Guardia, M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, 22, 1782.

106. Mustafina, A.; Elistratova, J.; Burirov, A.; Knyazeva, I.; Zairov, R.; Amirov, R.; Solovieva, S.; Knovalov, A.; *Talanta* **2006**, 68, 863.
107. Shah, F.; Kazi, T. G.; Afridi, H. I.; Naeemullah, Arain, M. B.; Baig, J. A.; *J. Hazard. Mat.* **2011**, 192, 1132.
108. Baig, J. A.; Kazi, T. G.; Shah, A. Q.; Arain, M. B.; Afridi, H. I.; Kandhro, G. A.; Khan, S.; *Anal. Chim Acta* **2009**, 651, 57.
109. Teófilo, R. F.; Ferreira, M. M. C.; *Quím. Nova* **2006**, 29, 338.
110. Gázquez, D.; Sanches-Vinãs, M.; Bagur, M. G.; García, G.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, 13, 105.
111. Hellal, F.; Dachraoui, M.; *Talanta* **2004**, 63, 1089.
112. Cataldi, T. R. I.; Orlando, D.; Nardiello, D.; Rubino, A.; Bianco, G.; Abate, S.; Ciriello, R.; Guerrieri, A.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, 597, 129.
113. Bezerra, M. A.; Conceição, A. L. B.; Ferreira, S. L. C.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 378, 798.
114. Molina, M. F.; Nechar, M.; Bosque-Sendra, J. M.; *Anal. Sci.* **1998**, 14, 791.
115. Araújo, N. M. L.; Ferreira, S. L. C.; dos Santos, H. C.; de Jesus, D. S.; Bezerra, M. A.; *Anal. Meth.* **2012**, 4, 508.
116. Zougagh, M. Rudner, P. C.; de Torres, A. G.; Pavon, J. M. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, 15, 1589.
117. dos Santos, W. N. L.; Santos, C. M. C.; Ferreira, S. L. C.; *Microchem. J.* **2003**, 75, 211.
118. Andrade, F. P.; Nascentes, C. C.; Costa, L. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 1460.
119. Ferreira, S. L. C.; Queiroz, A. S.; Fernandes, M. S.; dos Santos, H. C.; *Spectrochim. Acta B* **2002**, 57, 1939.
120. <http://lqta.iqm.unicamp.br>, acessado em 08.11.11.
121. Macedo, S. M.; de Jesus, R. M.; Garcia, K. S.; Hatje, V.; Queiroz, A. F. S.; Ferreira, S. L. C.; *Talanta* **2009**, 80, 974.
122. Bentlin, F. R. S.; Duarte, F. A.; Dressler, V. L.; Pozebon, D.; *Anal. Sci.* **2007**, 23, 1097.
123. Mesko, M. F.; Moraes, D. P.; Barin, J. S.; Dressler, V. L.; Knapp, G.; Flores, E. M. M.; *Microchem. J.* **2006**, 82, 183.
124. Welna, M.; Klimpel, M.; Zyrnicki, W.; *Food Chem.* **2008**, 111, 1012.

125. Silva, M. A. M.; Frescura, V. L. A.; Aguilera, F. J. N.; Curtius, A. J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, 13, 1369.
126. High, S. C.; Cheng, J.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, 567, 160.
127. Chen, H.; Brindle, I. D.; Zheng, S.; *Analyst* **1992**, 117, 1603.
128. Pisani, A.; Protano, G.; Riccobono, F.; *Food Chem.* **2008**, 117, 1553.
129. Sodré, G. S.; Marchini, L.C.; Zucchi, O. L. A. D.; Nascimento, V. F.; Otsuk, I. P.; Moreti, A. C. C. C.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 920.
130. Jamoussi, B.; Zafaouf, M.; Ben Hassine, B.; *Int. J. Environ. Anal.* **1995**, 61, 249.
131. Toporcak, J.; Legath, J.; Kulkova, J.; *Vet. Med. Czech.* **1992**, 37, 405.
132. Frank, J.; Krachler, M.; Shotyk, W.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, 530, 307.
133. Hung, D. Q.; Nekrassova, O.; Compton, R. G.; *Talanta* **2004**, 64, 269.
134. Maranhão, T. A.; Martendal, E.; Borges, D. L. G.; Carasek, E.; Welz, B.; Curtius, A. J.; *Spectrochim. Acta B* **2007**, 62, 1019.
135. Shemirani, F.; Baghdali, Ramezani, M.; Jamali, M. R.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, 534, 163.
136. Miller, J. N.; Miller, J. C.; *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Ed Pearson, Chichester, Inglaterra, **2005**, p 285.
137. Carrión, N.; Murillo, M.; Montieli, E.; Díaz, D.; *Spectrochim. Acta B* **2003**, 58, 1375.
138. Sousa, R. A.; Baccan, N.; Cadore, S.; *Food Chem.* **2011**, 124, 1264.
139. D'Illo, S.; Violante, N.; Caimi, S.; Di Gregorio, M.; Petrucci, F.; Senofone, O.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, 574, 432.
140. Bode, H.; Arnwald, W.; *Fresen. J. Anal. Chem.* **1962**, 185, 179.
141. Meyers, R. A.; *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester, Inglaterra, John Wiley & Sons Ltd , **2010**, p 945.
142. Oliveira, A. P.; Neto, J. A. G.; Nóbrega, J. A.; Correia, P. R. M.; Oliveira, P. V.; *Food Chem.* **2005**, 93, 355.
143. Souza, J. M. O.; Tarley, C. R. T.; *Anal. Lett.* **2008**, 41, 2465.
144. Dedina, J.; Tsalev, D. L.; *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, Ed Jonh Wiley, Chichester, Inglaterra, **1995**, p 528.
145. Rahman, L.; Corns, W. T.; Bryce, D. W.; Stockwell, P. B.; *Talanta*. **2000**, 52, 833.

ANEXO 1



Esquema dos procedimentos empregados para a determinação dos elementos investigados (As, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb, Se e 14 elementos da série dos lantanídeos); CPE: extração no ponto nuvem; MIC: combustão iniciada por micro-ondas; NEB: nebulização pneumática; CVG: geração química de vapor; NEB/DES: nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol.