



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE SANTA CRUZ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ÍVERO PITA DE SÁ

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS DE SEPARAÇÃO E
PRÉ-CONCENTRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE COBRE
POR FAAS E TERRAS RARAS POR EDXRF APLICADAS EM
AMOSTRAS DE ÁGUA**

**ILHÉUS - BAHIA
2017**

ÍVERO PITA DE SÁ

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS DE SEPARAÇÃO E PRÉ-
CONCENTRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE COBRE POR FAAS E
TERRAS RARAS POR EDXRF APLICADAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Santa Cruz como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Química Analítica.

Área de Concentração: Química Analítica Aplicada
Linha de pesquisa: Desenvolvimento de métodos analíticos

Orientador: Prof. Dr. Fábio Alan Carqueja Amorim

Co-orientadora: Profa. Dra. Luana Novaes Santos

ILHÉUS - BAHIA

2017

S111

Sá, Ívero Pita de.

Desenvolvimento de metodologias de separação e pré-concentração para a determinação de cobre por FAAS e terras raras por EDXRF aplicadas em amostras de água / Ívero Pita de Sá – Ilhéus, BA : UESC, 2017.

62f. : il.

Orientador: Fábio Alan Carqueja Amorim
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Santa Cruz. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências.

1. Química analítica. 2. Espectrometria. 3. Cobre. 4. Extração (Química). 5. Metais de terras raras. I. Título.

CDD 543

ÍVERO PITA DE SÁ

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS DE SEPARAÇÃO E
PRÉ-CONCENTRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE CÔBRE
POR FAAS E TERRAS RARAS POR EDXRF APLICADAS EM
AMOSTRAS DE ÁGUA

Ilhéus-BA, Ilhéus, 31 de março de 2017.

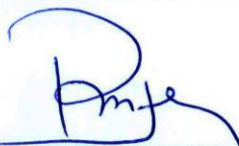
COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof(a). Dr. Fábio Alan Carqueija Amorim
Doutor em Química - UFBA
Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC
Orientador



Prof(a). Dr. Walter Nei Lopes dos Santos (UNEB)
Doutor em Química - UFBA
Universidade do Estado da Bahia - UNEB



Prof(a). Dr. Rildo Mota de Jesus (UESC)
Doutor em Química - UFBA
Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC

A minha mãe, maior exemplo de perseverança que sempre acreditou e me incentivou a sempre seguir em frente.

AGRADECIMENTO

Aos meus pais, Ivone e Elício, pelo amor, confiança, motivação e apoio em todas etapas de minha vida.

Ao Professor Dr. Fábio Alan Carqueija Amorim, pela orientação, pela confiança, pelo incentivo e todo conhecimento compartilhado, não só em Química como da vida, em todos esses anos.

A Professora Dra. Luana Novaes Santos, pela co-orientação, pela disponibilidade e ensinamentos.

Aos Professores do Programa de pós-graduação em Química e da UESC por terem contribuído na minha formação ao longo desses anos.

A Ohana Nadine Almeida, pela amizade, disposição e auxílio na realização deste trabalho.

Aos meus colegas do Laboratório de Água que muito contribuíram e compartilharam conhecimento em especial, Marina, Vinicius, Wesley, Luciano, Mayara, Vanessa, Júlia, Sheylla, Erivelton.

A equipe do Laboratório de Química Analítica e ao Centro de Tecnologias das Radiações-CTR, pela parceria e colaboração com o uso dos equipamentos.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia- FAPESB, pelo apoio financeiro concedido.

Ao FINEP pelo financiamento dos equipamentos utilizados nos trabalhos dessa dissertação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UESC, pela oportunidade de realização desse mestrado.

Aos familiares e amigos que sempre me incentivaram e apoiam nessa jornada. A todos colegas, funcionários e amigos da UESC que contribuíram de forma direta ou indireta para conclusão deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de adsorção superficial no coprecipitante cromato de prata.....	14
Figura 2. (a) Gráfico de valores preditos em função dos valores observados e (b) gráfico de resíduos em função dos valores preditos	21
Figura 3. Superfícies de resposta obtida a partir da matriz Doehlert para as variáveis	22
Figura 4. a) Gráfico de valores preditos versus valores observados e b) gráfico de resíduos versus valores preditos	39
Figura 5. Gráfico de contorno ajustado a resposta múltipla	40
Figura 6. (a) Gráfico de valores preditos versus valores observados e (b) Gráfico de Resíduos versus valores preditos	42
Figura 7. Gráfico de contorno ajustado a resposta múltipla	43
Figura 8. (a) Gráfico de valores preditos versus valores observados e (b) Gráfico de resíduos versus valores preditos	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fatores e níveis estudados na matriz Doehlert	16
Tabela 2. Matriz experimental Doehlert e resultados da coprecipitação de cobre com respectivos valores reais e codificados.....	18
Tabela 3. ANOVA usando o percentual de recuperação para o modelo, com um nível de confiança de 95 %	20
Tabela 4. Valores críticos fornecidos pelo modelo para a coprecipitação de cobre	24
Tabela 5. Efeito de íons sobre a recuperação de cobre no procedimento de coprecipitação (n=3)	26
Tabela 6. Recuperação de cobre em amostras de água enriquecidas usando o procedimento de coprecipitação	27
Tabela 7. Aplicação do método de coprecipitação proposto em amostras águas de subterrâneas.....	27
Tabela 8. Comparação do procedimento proposto com alguns estudos de coprecipitação de cobre e determinação por FAAS.....	29
Tabela 9. Fatores e níveis estudados no planejamento de mistura para os solventes extrator e dispersor.....	34
Tabela 10. Fatores e níveis estudados no planejamento Box-Behnken.....	35
Tabela 11. Matriz do planejamento de misturas, para avaliar as proporções de solventes extratores.....	37
Tabela 12. ANOVA usando a RM para os modelos linear e quadrático, com um nível de confiança de 95 %	38
Tabela 13. Matriz do planejamento de misturas para os solventes dispersores.	41
Tabela 14. ANOVA usando a RM para os modelos linear e quadrático, com um nível de confiança de 95 %	42

Tabela 15. Matriz do planejamento Box-Behnken para otimização dos fatores envolvidos no procedimento de DLLME-EDXRF	44
Tabela 16. ANOVA usando a resposta múltipla para o modelo, com um nível de confiança de 95 %.....	46
Tabela 17. Valores críticos fornecidos pelo modelo para o procedimento de DLLME	49
Tabela 18. Efeito dos íons no procedimento de DLLME-EDXRF para determinação simultânea de Eu, Ho, Th, U, Er, Yb	51
Tabela 19. Recuperação de elementos terras raras usando procedimento de DLLME-EDXRF em amostras de água enriquecidas).....	53
Tabela 20. Aplicação do procedimento de DLLME-EDXRF para determinação simultânea de elementos terras raras em amostras de água	54
Tabela 21. Comparação entre alguns estudos recentes de separação/pré-concentração para elementos terras raras.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
Br-PADAP	2-(2-piridilazo-5-bromo)-5-(dietilamino)fenol
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DLLME	Microextração Dispersiva Líquido-Líquido (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction)
EDXRF	Espectrometria de Fluorescência de Raios x por Energia Dispersiva (Energy Dispersive X-ray fluorescence)
ETAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry)
ETR	Elemento Terra Rara
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (Flame Atomic Absorption Spectrometry)
LLE	Extração Líquido-Líquido (Liquid-Liquid Extraction)
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de Quantificação
LLME	Microextração Líquido-Líquido (Liquid-Liquid Microextraction)
MQ_{ep}	Média quadrática do erro puro
MQ_{faj}	Média quadrática da falta de ajuste
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Pure and Applied Chemistry Union)
RM	Resposta Múltipla
RSD	Desvio padrão relativo (Relative Standard Deviation)
SPE	Extração em fase sólida (Solid Phase extraction)
SPME	Microextração em fase sólida (Solid Phase microextraction)
SFODME	Microextração em Gota Orgânica Solidificada (Solidified Floating Organic Drop Microextraction)

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS DE SEPARAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE COBRE POR FAAS E TERRAS RARAS POR EDXRF APLICADAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA

Neste trabalho foram desenvolvidos procedimentos de separação e pré-concentração para determinação de cobre por FAAS e elementos terras raras por EDXRF. O primeiro procedimento consistiu na pré-concentração de 10,0 mL de amostra contendo íons Cu(II), aos quais foram coprecipitados no cromato de prata e determinado por FAAS. Os fatores experimentais foram otimizados a partir da aplicação da matriz Doehlert e as condições estabelecidas para o procedimento foram: concentração de cromato $5,81 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, concentração de prata $1,13 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,3 e concentração do dispersor HNO_3 $0,38 \text{ mol L}^{-1}$. Nessas condições foram obtidos os parâmetros analíticos, sendo o limite de quantificação $0,76 \mu\text{g L}^{-1}$, precisão com valores de % RSD menores que 2,7% e fator de pré-concentração de 28. A exatidão do procedimento avaliada pelo teste de adição e recuperação de cobre em amostras de água mineral e subterrânea e por comparação de resultados obtidos por ICP-MS. O segundo procedimento foi baseado na microextração dispersiva líquido-líquido de íons Eu, Er, Ho, Th, U e Yb complexados com 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino)-fenol, de 5,0 mL de amostra, sendo adicionada a mistura de solventes dispersor e extractor. Após centrifugação, 30 μL da fase orgânica sedimentada foi removida e depositada em disco de membrana ($\varnothing=4 \text{ mm}$) a qual foi submetida a análise por EDXRF. Os fatores experimentais foram otimizados a partir da aplicação de planejamentos de misturas (tipos de solventes) e Box Behnken e as condições estabelecidas para o procedimento foram: 500 μL de solvente dispersor (etanol), 40 μL solvente extractor (tetracloroeto de carbono e tricloroetileno proporção 1:1), Br-PADAP $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e pH 8,0. Nestas condições foram obtidos os parâmetros analíticos, sendo os limites de quantificação para Eu, Ho, Er, Yb, Th e U de 10,5; 8,6; 4,3; 7,0; 6,6 e $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, fator de pré-concentração entre 18-74, e precisão (RSD %) abaixo de 6%. A exatidão do procedimento foi avaliada pela recuperação de analitos nas amostras de água (estuário, rio e mineral). Os procedimentos desenvolvidos apresentaram-se simples, sensíveis e de baixo custo, sendo excelentes alternativas para pré-concentração e determinação de cobre e elementos terras raras nas amostras de águas.

Palavras chave: pré-concentração; coprecipitação; DLLME; Elementos terras raras; cobre; FAAS; EDXRF.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF SEPARATION AND PRECONCENTRATION METHODOLOGIES FOR DETERMINATION OF COPPER BY FAAS AND REEs BY EDXRF APPLIED IN WATER SAMPLES

In the present work were developed preconcentration procedures for determination of copper by FAAS and rare earth elements by EDXRF. The first procedure was based in the pre-concentration of 10.0 mL of sample containing copper ions, to which have been coprecipitated in the chromate and determined by FAAS. The experimental factors were optimized from application of the Doehlert matrix and the conditions set: chromate concentration 5.81×10^{-4} mol L⁻¹, silver concentration 1.13×10^{-3} mol L⁻¹, pH 7.3 and disperser concentration HNO₃ 0.38 mol L⁻¹. Under these conditions, analytical parameters of the procedure were obtained, with the quantification limits 0.76 µg L⁻¹. The precision was assessed by relative standard deviation (% RSD) and these values were lower than 2.7% and preconcentration factor was 28. The accuracy of the procedure was given by recovery in water samples groundwater and mineral and by comparison of results obtained by ICP-MS. The second procedure was based on the dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) of Eu, Er, Ho, Th, U and Yb ions as 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)-phenol (Br-PADAP) complexes, 5.0 mL of sample, and solvents mixture (disperser and extractant). After centrifugation, the sedimented organic phase has been removed and 30 µL are deposited on membrane disk (Ø=4 mm) that is submitted to EDXRF analysis. The optimization step was performed by mixture and Box Behnken designs and the optimized conditions were: 500 µL of disperser solvent (ethanol), 40 µL extractant solvent (carbon tetrachloride and trichlorethylene, 1:1 ratio), Br-PADAP 1.8×10^{-5} mol L⁻¹ and pH 8.0. In this condition, the procedure allows the determination of Eu, Ho, Er, Yb, Th and U with quantification limits of 10.5; 8.6; 4.3; 7.0; 6.6 and 1.1 µg L⁻¹, respectively, preconcentration factor between 18 and 74, and precision (RSD%) below that 6 %. Recoveries of analytes between 95 and 107 % here been obtained for water samples (estuarine, river and drinking). The procedures developed presented be simple, sensitive and low cost, thus can be applied in the preconcentration and determination of copper and rare earth elements in the water samples.

Keywords: preconcentration; coprecipitation; DLLME; rare earth elements; copper; FAAS; EDXRF.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

PRÉ-CONCENTRAÇÃO BASEADA NA COPRECIPITAÇÃO USANDO CROMATO DE PRATA COMO CARREADOR PARA DETERMINAÇÃO DE COBRE POR FAAS	13
1. INTRODUÇÃO	13
2. PARTE EXPERIMENTAL	14
2.1 Instrumentos	14
2.2 Reagentes e soluções	14
2.3 Procedimento de coprecipitação	15
2.4 Estratégias de otimização	15
2.5 Aplicação em amostra reais	16
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
3.1 Otimização das condições experimentais	18
3.2 Validação do mole estatístico e experimental	18
3.3 Características analíticas	23
3.4 Efeito de matriz	24
3.5 Validação e aplicação	25
4. CONCLUSÃO	29

CAPÍTULO 2

DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM FLUORESCENCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA APÓS PRÉ-CONCENTRAÇÃO COM MICROEXTRAÇÃO LIQUIDO-LIQUIDO DISPERSIVA.....	30
5. INTRODUÇÃO	30
6. PARTE EXPERIMENTAL	32
6.1 Instrumentos	32
6.2 Reagentes e soluções	33
6.3 Procedimento de DLLME	33
6.4 Estratégias de otimização	34
6.5 Aplicação em amostras reais	34
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
7.1 Otimização das condições experimentais	35
7.1.1 Planejamentos de misturas	35
7.1.2 Otimização Box-Behnken	42
7.2 Características analíticas	49
7.3 Efeito de matriz	50
7.4 Validação e aplicação	51
8. CONCLUSÃO	55
9. REFERÊNCIAS	56

CAPÍTULO 1

PRÉ-CONCENTRAÇÃO BASEADA NA COPRECIPITAÇÃO USANDO CROMATO DE PRATA COMO CARREADOR PARA DETERMINAÇÃO DE COBRE POR FAAS

1. INTRODUÇÃO

Muitos metais traços apresentam riscos e impactos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente devido a sua toxicidade mesmo em baixas concentrações. Sendo assim, o monitoramento desses elementos em amostras ambientais, alimentos e de água é de extrema importância [1-4].

Técnicas espectroanalíticas convencionais como a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) tem sido eficiente na detecção de metais traços em vários tipos de amostras devido a sua alta seletividade, rapidez, fácil manuseio e baixo custo. No entanto, FAAS apresenta algumas limitações como a impossibilidade de determinar analitos em baixas concentrações e a alta influência da interferência de matriz no sinal dos analitos [5–8].

Para solucionar essas limitações, vários métodos de separação/pré-concentração tem sido empregados, como por exemplo, a extração em fase sólida [9], extração em ponto nuvem [10], extração por solventes [11], flotação [12], adsorção [13], precipitação e coprecipitação [14] e membrana filtrante [15,16].

A coprecipitação é um importante método de separação/pré-concentração para metais traços devido a sua simplicidade, curto tempo de análise, baixo consumo de solvente e alto fator de pré-concentração. Além disso, diversos analitos podem ser separados e pré-concentrados em uma única etapa da matriz utilizando diferentes coprecipitantes orgânicos ou inorgânicos. [17–20]. Hidróxidos metálicos como érbio [21], cério[22], túlio[6], gadolínio[23], zircônio[14] têm sido empregados como coprecipitantes inorgânicos. Coprecipitantes orgânicos que tendem a formar quelatos neutros com

espécies metálicas como 8-hidroxiquinolina, ditiocarbamato e ácido violúrico têm sido usados na pré-concentração de metais traços em várias matrizes. [24,25]

A coprecipitação envolve a incorporação de traços de impurezas de uma fase líquida solúvel para dentro do precipitado. A habilidade dos precipitados de capturar impurezas pode ser utilizada para concentrar elementos traços [26]. O mecanismo de coprecipitação inclui a adsorção superficial, a troca iônica, precipitação superficial e a oclusão [27].

O coprecipitante cromato de prata (Ag_2CrO_4) é praticamente insolúvel em água, com $K_{ps} = 1,12 \times 10^{-12}$ e apresenta um interessante equilíbrio químico dependente do pH com a espécie dicromato, solúvel [28]. O mecanismo de coprecipitação predominante é baseado no fenômeno de adsorção superficial, onde após a precipitação do cromato de prata forma-se a primeira camada de adsorção onde são retidos os analitos, os quais são contrabalanceados com a camada de adsorção secundária como pode ser observado na Figura 1.

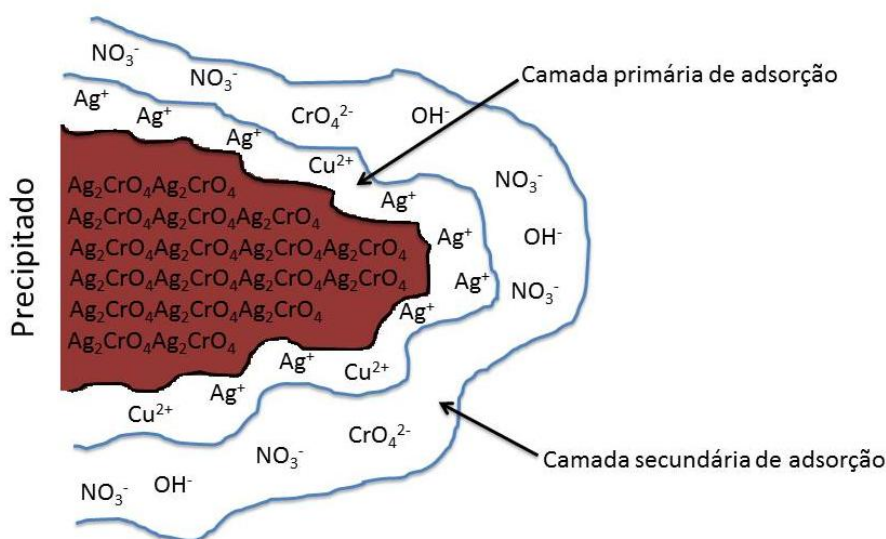


Figura 1. Esquema de adsorção superficial de analitos no coprecipitante cromato de prata

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um método de pré-concentração com o emprego do carreador cromato de prata para coprecipitação de quantidades traço de Cu^{2+} em amostras de águas para determinação por FAAS.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Instrumentos

Um Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama, modelo SpectrAA 240FS (VARIAN, Mulgrave, Austrália) equipado com chama ar-acetileno foi utilizado para detecção do analito. As condições instrumentais foram: comprimento de onda do cobre 324,8 nm, corrente da lâmpada 10 mA, largura da fenda 0,5 nm, altura do queimador 13,5, mm, taxa de fluxo de acetileno 2,00 L min⁻¹ e taxa de fluxo de ar 13,5 L min⁻¹.

Um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) modelo NexION 300X (Perkin-Elmer, Shelton, CT) equipado com a tecnologia de célula universal (Universal Cell TechnologyTM – UCT) foi utilizado para determinações diretas de cobre nas amostras. As condições instrumentais foram: potência RF 1600W, vazão de gás no plasma 18 L min⁻¹, vazão de gás auxiliar 1,2 L min⁻¹, vazão de gás no nebulizador 1,01 L min⁻¹.

As medidas dos pH foram realizadas em pHmetro HANNA modelo pH 21 e a centrífuga Solab foi utilizada para acelerar o processo de decantação do precipitado.

2.2 Reagentes e soluções

Para o preparo de todas as soluções foi utilizado água ultrapura. Todos reagentes utilizados foram de grau analítico. Toda vidraria utilizada foi descontaminada em solução HNO₃ 10% (v/v) por 24 horas e lavada duas vezes com água deionizada.

As soluções padrão de Cu(II) foram preparadas a partir da diluição do padrão estoque Specsol 1000 mg L⁻¹. Soluções de cromato de potássio (K₂CrO₄, Merck) e nitrato de prata (AgNO₃, Vetec) foram preparadas a 0,055 mol L⁻¹. Tampão acetato de amônio (Merck) 0,1 mol L⁻¹ foi preparado e o pH ajustado de acordo ao experimento. Ácido nítrico (Merck) foi utilizado para solubilização do precipitado.

2.3 Método de coprecipitação

O método de coprecipitação do cromato de prata foi otimizado em soluções padrões. Em tubos de ensaio contendo 10 mL de amostra foram adicionados $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} , $5,81 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de cromato e $1,13 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de prata. O pH da solução foi ajustado para 7,3 utilizando solução tampão acetato de amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O tubo foi agitado manualmente por alguns segundos e em seguida foi centrifugado em 3500 rpm por 10 min. O sobrenadante foi removido e o precipitado permaneceu aderido ao tubo, e este foi solubilizado com 200 μL de HNO_3 $0,38 \text{ mol L}^{-1}$. O cobre foi determinado por espectrometria de absorção atômica com chama.

2.4 Estratégias de otimização

O procedimento de coprecipitação foi otimizado através de análise dos quatro fatores (1) concentração de cromato, (2) concentração de prata, (3) pH, (4) concentração do dispersor HNO_3 . Os níveis foram determinados a partir da revisão de trabalhos publicados[29-33] e experimentos preliminares. A matriz Doehlert foi empregada para a otimização dos fatores, sendo os experimentos realizados em triplicata. Para análise dos dados foi utilizado o programa STATISTICA tendo nível de confiança fixo em 95 % e a Tabela 1 mostra os fatores, níveis estudados neste procedimento.

Tabela 1. Fatores e níveis estudados na matriz Doehlert

Fator	Faixa de concentração	Nº de níveis estudados
pH	4,0 – 8,8	7
Concentração de cromato (mol L^{-1})	$2,75 \times 10^{-4}$ - $8,25 \times 10^{-4}$	7
Concentração de prata (mol L^{-1})	$5,5 \times 10^{-4}$ - $1,65 \times 10^{-3}$	5
Concentração do dispersor HNO_3 (mol L^{-1})	0,1 - 0,5	3

2.5 Aplicação em amostras reais

As amostras de água mineral (FONTE D'VIDA) foram coletadas na cidade de Ilhéus, BA, Brasil e as amostras de água subterrânea coletadas em vários pontos nos bairros Banco da Vitória e Norte da cidade de Ilhéus Ba, Brasil. As amostras foram acidificadas a pH entre 1 e 2 com 1,0 % de ácido nítrico e armazenadas sob refrigeração. O pH das amostras foi ajustado para pH 7,3 com solução tampão acetato de amônio. Posteriormente, o procedimento de pré-concentração descrito anteriormente foi aplicado para estudo das amostras de água. A concentração de cobre nas amostras foi determinada por FAAS.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Otimização das condições experimentais

O emprego de ferramentas quimiométricas é uma interessante opção na otimização de processos de pré-concentração. A maior vantagem na aplicação dessas ferramentas está na análise da interação das variáveis estudadas. Dentre as ferramentas utilizadas tem-se a matriz Doehlert, o planejamento Box-Behnker e o planejamento de composto central que tem sido amplamente descritos na literatura [34–37].

Para execução da otimização do procedimento de coprecipitação utilizou-se a matriz Doehlert, e foram necessários 24 experimentos expresso em uma matriz com 4 fatores com 3 blocos a qual está demonstrada na Tabela 2.

Os resultados foram analisados de acordo ao percentual de recuperação, e estes foram calculados a partir do fator de pré-concentração teórico do procedimento.

Tabela 2. Matriz experimental Doehlert e resultados da coprecipitação de cobre com respectivos valores reais e codificados

Exp ^a	[CrO ₄ ²⁻] (mol L ⁻¹ x 10 ⁻⁴)	[Ag ⁺] (mol L ⁻¹ x 10 ⁻³)	pH	[HNO ₃] (mol L ⁻¹)	Absorvância	Recuperação %
1	5,50 (0)	1,10(0)	6,4 (0)	0,3 (0)	0,1763	65,4
2	8,25 (1)	1,10(0)	6,4 (0)	0,3 (0)	0,1857	69,0
3	6,87 (0,5)	1,65(0,866)	6,4 (0)	0,3 (0)	0,2002	74,5
4	6,87 (0,5)	1,28(0,289)	8,8 (0,817)	0,3 (0)	0,1714	63,5
5	6,87 (0,5)	1,28(0,289)	7,2 (0,204)	0,5(0,791)	0,1951	72,6
6	2,75 (-1)	1,10 (0)	6,4 (0)	0,3 (0)	0,1897	70,5
7	4,21 (-0,5)	0,550(-0,866)	6,4 (0)	0,3 (0)	0,1977	73,6
8	4,21(-0,5)	0,918 (-0,289)	4 (-0,817)	0,3 (0)	0,1414	52,4
9	4,21(-0,5)	0,918 (-0,289)	5,6 (-0,204)	0,1 (-0,791)	0,1561	57,9
10	6,87(0,5)	0,550 (-0,866)	6,4 (0)	0,3 (0)	0,1647	60,9
11	6,87 (0,5)	0,918 (-0,289)	4 (-0,817)	0,3 (0)	0,1399	51,5
12	6,87 (0,5)	0,918 (-0,289)	5,6 (-0,204)	0,1 (0,791)	0,1573	58,3
13	4,21 (-0,5)	1,65 (0,866)	6,4 (0)	0,3 (0)	0,1724	63,9
14	5,50 (0)	1,47 (0,577)	4 (-0,817)	0,3 (0)	0,1315	48,3
15	5,50 (0)	1,47 (0,577)	5,6 (-0,204)	0,1 (-0,791)	0,1523	56,5
16	4,21(-0,5)	1,28(0,289)	8,8 (0,817)	0,3 (0)	0,1766	65,5
17	5,50 (0)	0,735 (-0,577)	8,8 (0,817)	0,3 (0)	0,1718	63,7
18	5,50 (0)	1,1(0)	8 (0,613)	0,1 (-0,791)	0,1678	62,2
19	4,21(-0,5)	1,28(0,289)	7,2 (0,204)	0,5 (0,791)	0,1724	63,9
20	5,50 (0)	0,735 (-0,577)	7,2 (0,204)	0,5 (0,791)	0,1995	74,2
21	5,50(0)	1,1(0)	4,8 (-0,613)	0,5 (0,791)	0,1433	52,8
22	5,50 (0)	1,1(0)	6,4 (0)	0,3 (0)	0,1870	69,5
23	5,50 (0)	1,1(0)	6,4 (0)	0,3 (0)	0,1924	71,6
24	5,50 (0)	1,1(0)	6,4 (0)	0,3 (0)	0,1870	69,5

^a Experimentos.

3.2 Validação do modelo estatístico e experimental

A avaliação da qualidade do modelo matemático é necessária para a obtenção de dados confiáveis, ou seja, se este é capaz de descrever o comportamento dos valores experimentais satisfatoriamente. A qualidade do modelo matemático pode ser testada por meio da Análise de Variância (ANOVA).

Os modelos matemáticos, linear e quadrático foram avaliados a fim de obter a melhor descrição da região experimental. Segundo Pimentel e Neto,[38] para avaliar a qualidade do modelo, deve-se verificar o valor F da falta de ajuste. Se o modelo matemático estiver ajustado aos dados experimentais, a média quadrática da falta de ajuste (MQ_{faj}) deve refletir apenas os erros aleatórios inerentes ao sistema. Além disso, a média quadrática do erro puro (MQ_{ep}) também deve ser uma boa estimativa desses erros e presume-se que estes dois valores não são estatisticamente diferentes. Se a razão entre a MQ_{faj}/MQ_{ep} for inferior ao valor de F tabelado, o ajuste do modelo é considerado satisfatório.

Com ANOVA apresentada na Tabela 3, observou-se que a falta de ajuste para o modelo quadrático não é significativa, pois o valor da razão da MQ_{faj}/MQ_{ep} é (8,01) inferior ao valor de $F_{tabelado}$ (8,78) para 10 e 3 graus de liberdade, respectivamente. Assim, o modelo quadrático está bem ajustado aos dados obtidos apresentando menores resíduos e desta forma boa capacidade de previsão.

Tabela 3. ANOVA usando o percentual de recuperação para o modelo, com um nível de confiança de 95 %

Fator	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p-valor
[CrO ₄ ²⁻](Q)	0,633	1	0,6330	0,09435	0,778810
[Ag ⁺](Q)	2,565	1	2,5651	0,38233	0,580130
pH (Q)	456,440	1	456,4397	68,03437	0,003731
[HNO ₃](Q)	96,241	1	96,2408	14,34512	0,032278
[CrO ₄ ²⁻](L) X [Ag ⁺](L)	28,124	1	28,1238	4,19198	0,133092
[CrO ₄ ²⁻](L) X pH(L)	81,466	1	81,4658	12,14284	0,039921
[CrO ₄ ²⁻](L) X [HNO ₃](L)	29,785	1	29,7855	4,43966	0,125719
[Ag ⁺](L) X pH (L)	4,045	1	4,0446	0,60286	0,494085
[Ag ⁺](L) X [HNO ₃](L)	12,021	1	12,0208	1,79175	0,273114
pH (L) X [HNO ₃](L)	10,706	1	10,7061	1,59579	0,295751
Falta de ajuste	537,903	10	53,7903	8,01768	0,056661
Erro puro	20,127	3	6,7090		
Total SQ	1372,936	23			

SQ-soma quadrática; gl-grau de liberdade; MQ-média quadrática

Além do teste da falta de ajuste, o modelo quadrático foi avaliado também pela análise do gráfico dos valores preditos em função dos valores observados, apresentado na Figura 2(a). A concordância entre os valores preditos pelo modelo e os valores experimentais ($R^2 = 0,93$) confirma que o modelo quadrático está bem ajustado aos dados experimentais obtidos no procedimento

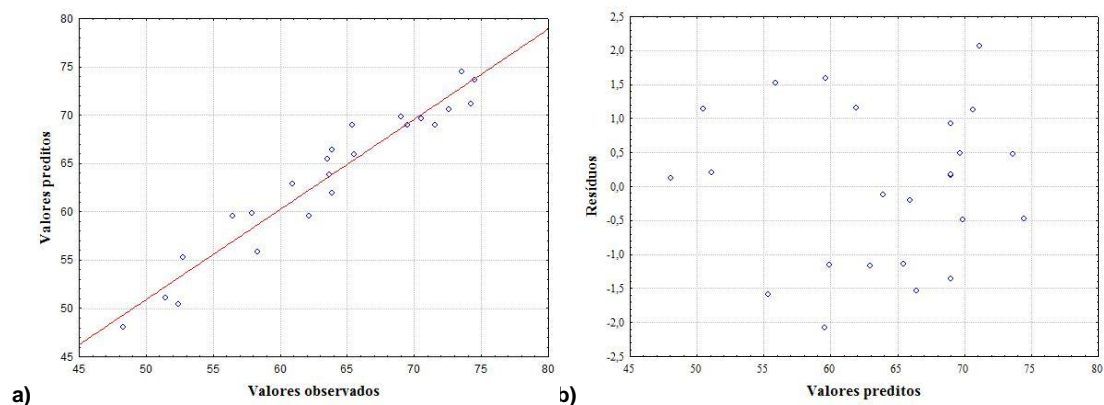


Figura 2. (a) Gráfico de valores preditos em função dos valores observados e (b) gráfico de resíduos em função dos valores preditos para o modelo quadrático usando o percentual de recuperação

O modelo quadrático também foi avaliado através do gráfico de valores preditos em função dos resíduo. Assim como a falta de ajuste apresenta importância na avaliação do modelo é necessário que avalie os resíduos deixados pelo modelo. Para um modelo bem ajustado, esses resíduos não devem apresentar nenhum indício de anormalidade.

Um modelo que deixa resíduos muito grandes ou tendenciosos é inadequado para inferir precisamente sobre o comportamento destes dados no campo experimental em questão [39]. A Figura 2(b) apresenta o gráfico de resíduos e, pode-se observar que os valores dos resíduos se distribuem aleatoriamente mostrando mais uma vez que o modelo quadrático está bem ajustado.

O modelo matemático desenvolvido é descrito pela equação 1, com a aplicação dos critérios de Lagrange a esta equação obtem-se seus pontos críticos, ou seja, estabelece as condições em que os fatores estudados fornecem a melhor resposta.

$$\begin{aligned}
 RC = & 68,0028 \pm 1,2534 - 0,2054 \pm 1,2093 ([\text{CrO}_4^{2-}]) + 0,4357 \pm 1,2617 ([\text{CrO}_4^{2-}]^2 - 3,3651 \pm 1,1949 \\
 & ([\text{Ag}^+]) - 0,9453 \pm 1,6823 ([\text{Ag}^+]^2 + 8,6950 \pm 1,1658(\text{pH}) - 11,4236 \pm 1,4104 (\text{pH})^2 + 2,5042 \pm 1,1536 \\
 & ([\text{HNO}_3]) - 4,6346 \pm 1,2708 ([\text{HNO}_3])^2 + 8,7186 \pm 1,9426([\text{CrO}_4^{2-}]) * ([\text{Ag}^+]) - 3,2704 \pm 2,0451 \\
 & ([\text{Ag}^+]) * (\text{pH}) + 1,3035 \pm 2,0915 ([\text{CrO}_4^{2-}]) * ([\text{HNO}_3]) + 1,7558 \pm 2,3726 ([\text{CrO}_4^{2-}]) * (\text{pH}) - \\
 & 3,2712 \pm 2,4237 ([\text{CrO}_4^{2-}]) * ([\text{HNO}_3]) + 2,7165 \pm 2,1992 (\text{pH}) * ([\text{HNO}_3])
 \end{aligned}$$

Equação (1)

A inspeção visual das superfícies de resposta é outra forma de extrair informações do modelo referente as condições que melhor beneficiam a recuperação de cobre para esse procedimento. Nestas superfícies de resposta, a região entre os eixos onde o vermelho é mais intenso denota o máximo da resposta para os fatores estudados. Todas as superfícies de resposta estão apresentadas na figura 4.

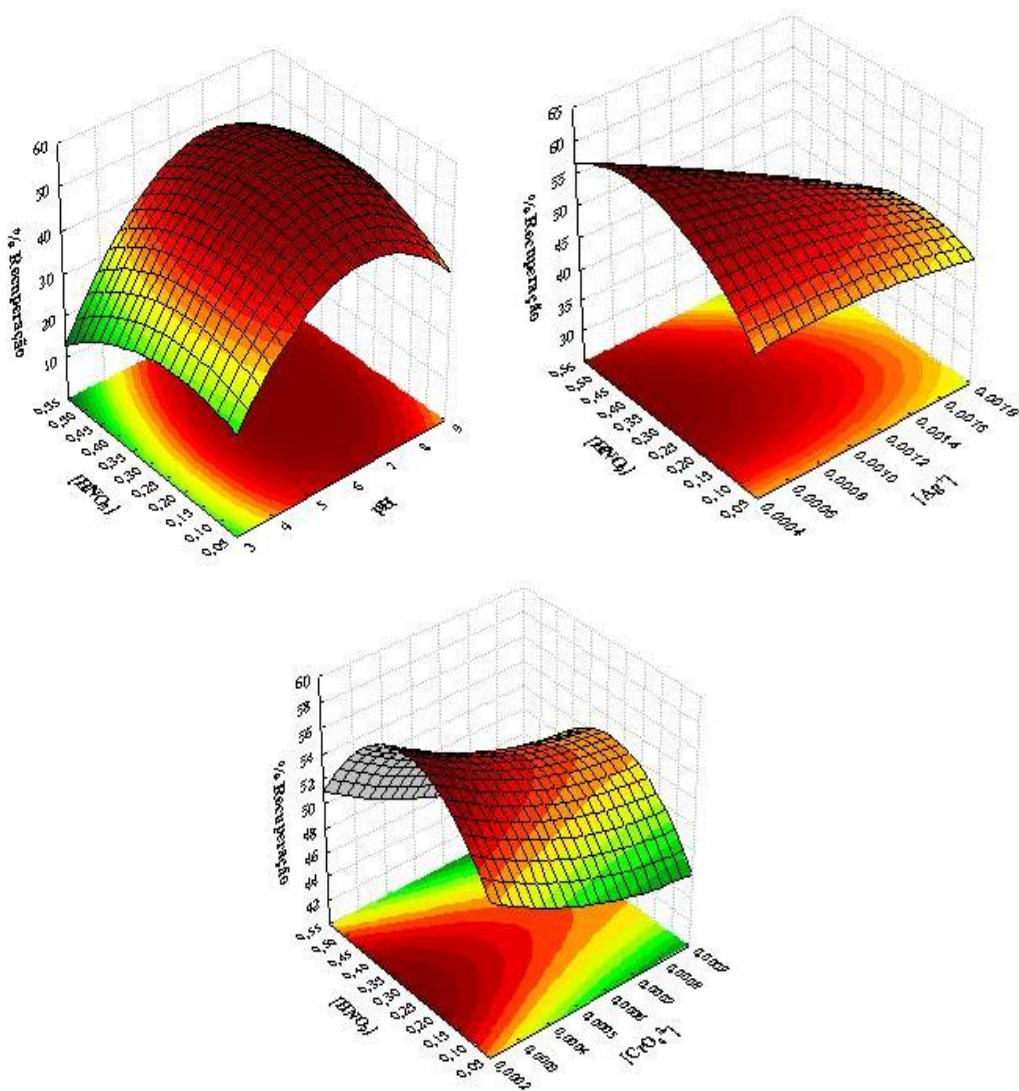
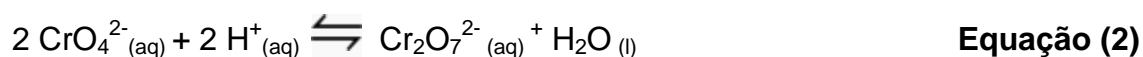


Figura 3. Superfícies de resposta obtida a partir da matriz Doehlert para as variáveis

O pH foi o fator mais significativo no procedimento, pois influencia diretamente no equilíbrio químico de formação do coprecipitante. Em pH mais ácido o equilíbrio é deslocado para formação do íon dicromato, equação 2, ao qual é solúvel e isto implica diretamente na recuperação de cobre[40]. Em pH elevado a concentração de OH⁻ interfere no equilíbrio favorecendo a formação do hidróxido de prata (equação 3). A precipitação da prata como hidróxido só ocorre em pH superior a 10 e por este motivo a faixa de trabalho não excedeu ao pH 9.[40] A condição que maximiza a precipitação de Ag₂CrO₄ para a extração de cobre em relação ao pH foi determinado pelos valores críticos do modelo e da superfície de resposta.



As concentrações de cromato e de prata são de fundamental importância para o procedimento, pois não há coprecipitação sem o precipitado cromato de prata. No entanto, o modelo não detectou estes como fatores significativos. Ainda assim as melhores condições para a concentração de prata e cromato podem ser obtidas pelos valores críticos (Tabela 4).

A concentração do agente dispersor HNO₃ mostrou-se como um importante fator, necessário para solubilização do precipitado liberando assim o cobre para a solução, a adição do ácido nítrico deslocou o equilíbrio para a formação do dicromato o que favoreceu a solubilização do precipitado disponibilizando o cobre para a determinação, a concentração ideal deste dispersor pode ser obtida também através da inspeção visual das superfícies e valores críticos.

Tabela 4. Valores críticos fornecidos pelo modelo para a coprecipitação de cobre

Fator	Mínimo	Crítico	Máximo
pH	4,00	7,3	8,80
Concentração de Cromato (mol L ⁻¹)	2,75x10 ⁻⁴	5,81 x10 ⁻⁴	8,25x10 ⁻⁴
Concentração de Prata (mol L ⁻¹)	5,5x10 ⁻⁴	1,13 x10 ⁻³	1,65x10 ⁻³
Concentração do dispersor (mol L ⁻¹)	0,10	0,38	0,50

De acordo aos perfis das superfícies de resposta, verificou-se o valor estabelecido para cada fator no procedimento: [CrO₄²⁻] 5,76x10⁻⁴, [Ag⁺] 1,15x10⁻³, [HNO₃] 0,38 e pH 7,3 tidos assim como valores ótimos. Vale ressaltar que, apesar da tendência de um ponto de sela associado a concentração de CrO₄²⁻, essa variável não é extensamente significativa no intervalo experimental estudado.

3.3 Características analíticas

Sob as condições otimizadas foram estabelecidos os parâmetros analíticos do procedimento e os mesmos foram determinados de acordo com as recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) [41]. A curva de calibração de 0 a 100 µg L⁻¹, Abs = 0,0028_{±0,0004} [Cu, µg L⁻¹] - 0,0168_{±0,0075} e R² = 0,9987. O fator de enriquecimento experimental foi calculado utilizando a relação entre a inclinação das curvas de calibração com e sem pré-concentração e o valor calculado foi de 28. Considerando a razão entre os volumes da amostra (10 mL) e da fase rica (0,2 mL), o fator de enriquecimento teórico é de 50.

O limite de detecção (LD) definido como a menor concentração de analito na amostra que pode ser diferenciada, de forma confiável, do zero ou ruído de fundo, é a concentração equivalente a 3 vezes o desvio padrão do branco, obtido por 10 medidas, dividido pela inclinação da curva analítica. O LD calculado foi de 0,23 µg L⁻¹. O limite de quantificação (LQ) definido como a menor concentração de analito que pode ser determinada com precisão e

exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas, é expresso por 10 vezes o desvio padrão do branco, obtido por 10 medidas, dividido pela inclinação da curva analítica e este foi correspondente a $0,76 \mu\text{g L}^{-1}$.

A precisão do procedimento foi avaliada como desvio padrão relativo (%RSD) de 10 medições nas concentrações $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e os valores encontrados foram 2,7% e 1,3 %, respectivamente.

3.4 Efeito de matriz

Um dos problemas que mais compromete uma análise em espectrometria de absorção atômica na detecção de metais traços é a interferência de matriz. Esses experimentos devem ser conduzidos para examinar o efeitos de outros íons na coprecipitação, porque alguns desses metais traços estão presentes em amostras reais e pode interferir tanto na determinação do analito quanto no procedimento de coprecipitação desenvolvido. Neste estudo, diferentes quantidades de outros íons foram adicionado a uma solução contendo cobre a $20 \mu\text{g L}^{-1}$ e a amostra tratada de acordo ao procedimento recomendado. Os resultados obtidos mostraram que as recuperações foram quantitativas para o cobre na presença de outros elementos (Tabela 5). O limite de tolerância foi definido como a concentração de íons que conduz a um erro menor que 5% em relação a separação e detecção do analito. A presença do íon cloreto pode inviabilizar a aplicação do procedimento de coprecipitação, pois na presença deste íon a prata pode precipitar como cloreto de prata e não como cromato de prata. A constante de solubilidade do cromato de prata é $1,12 \times 10^{-12}$ e do cloreto de prata $1,77 \times 10^{-10}$, apesar do Ag_2CrO_4 apresentar K_{ps} menor, o AgCl é o precipitado formado, isto ocorre devido a solubilidade molar do cromato de prata ser maior que a do cloreto de prata.

Tabela 5. Efeito de íons sobre a recuperação de cobre no procedimento de coprecipitação (n=3)

Íons	Adicionado como	Proporção	Recuperação (%)
NO_3^-	KNO_3	1:250	98,5
PO_4^{3-}	Na_3PO_4	1:50	95,2
SO_4^{2-}	Na_2PO_4	1:50	97,9
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1:50	94,5
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1:50	96,7
Na^+	NaNO_3	1:500	93,9
K^+	KNO_3	1:250	95,8
Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+}	Nitratos	1:20	96,3

3.5 Validação e aplicação

A exatidão de um procedimento é determinada pela proximidade do valor medido com o valor real da amostra. A acurácia pode ser medida de três formas, a primeira delas é a análise da amostra com concentração conhecida e comparação do valor medido com o verdadeiro, vários materiais de referência são utilizados com essa finalidade. A segunda maneira é comparar os resultados do procedimento desenvolvido com os resultados de um método alternativo existente que é conhecido por ser preciso. A terceira abordagem é mais utilizada em estudos de recuperação, e é realizada por adição de um analito em amostras [42].

Para avaliar a exatidão do procedimento, diferentes quantidades de analitos foram adicionados em amostras de água mineral, água subterrânea. O procedimento de coprecipitação foi aplicado às amostras de águas e os resultados estão apresentados na Tabela 6. Obteve-se uma ótima concordância entre as quantidades de analitos adicionadas e encontradas. Os valores de recuperação para os analitos foram maiores que 94,6 %. Estes valores foram quantitativos e confirmam a validade do procedimento proposto e mostraram que o método de coprecipitação apresentado pode ser aplicado à

separação e pré-concentração de cobre em amostras de água subterrânea e mineral.

Tabela 6. Recuperação de cobre em amostras de água enriquecidas usando o procedimento de coprecipitação (resultados média \pm desvio padrão, n=3)

Amostra	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação %
Água de mineral	0	4,17 \pm 0,11	---
	5	8,97 \pm 0,23	94,6
	50	52,9 \pm 0,9	97,4
Água de subterrânea	0	4,57 \pm 0,21	---
	5	9,48 \pm 0,26	98,2
	50	53,3 \pm 2,13	97,6

Após verificar a exatidão do procedimento proposto, a coprecipitação de cobre foi aplicada para pré-concentração em outras 6 amostras de água subterrânea amostradas em diferentes localidades da região litorânea norte da cidade de Ilhéus, Bahia, Brasil. Além disso, foi realizado uma comparação entre os valores obtidos por análise em FAAS e por análise direta destas mesmas amostras por ICP-MS (Tabela 7).

Tabela 7. Aplicação do método de coprecipitação proposto em amostras águas de subterrâneas (resultados média \pm desvio padrão, n=3)

Amostras	Concentração das amostras ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	FAAS	ICP-MS
1	4,57 \pm 0,10	4,38
2	4,11 \pm 0,11	4,10
3	4,62 \pm 0,09	4,81
4	1,09 \pm 0,02	--
5	1,66 \pm 0,04	--
6	8,11 \pm 0,20	8,42

A avaliação estatística aplicando o teste-*t* pareado ao nível de confiança de 95% mostrou não haver diferença estatística entre os valores obtidos pelo procedimento de coprecipitação e aqueles obtidos por análise direta no ICP-MS, considerando que o *t* calculado é de 0,09, enquanto que o *t*-crítico foi de 2,78.

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) preconiza que em águas de classe 1, tidas como própria para o consumo humano, os valores máximos não deve ser maior que 9 µg L⁻¹ de cobre, e as análises realizadas mostraram que as concentrações de cobre nas amostras estão abaixo do valor máximo permitido pelo CONAMA [43].

O procedimento de coprecipitação desenvolvido mostrou uma eficiência de extração superior a outros procedimentos descritos na literatura, evidenciado principalmente pelo parâmetro índice de consumo, expresso pela razão entre volume amostra e o fator de enriquecimento, descrito na Tabela 8. Além do ótimo índice de consumo, em relação aos outros procedimentos, obteve-se também baixos limite de quantificação e volume de amostra.

Tabela 8. Comparação do procedimento proposto com alguns estudos de coprecipitação de cobre e determinação por FAAS.

Agente carreador	Amostra	VA	VD	FE	IC	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referências
Hidróxido de túlio	Água e sedimento	25	5	50	0,5	0,51	[6]
Hidróxido de zircônio(IV)	Peixes, água e folhas de chá	25	10	25	1,0	1,55	[14]
Hidróxido de disprósio(II)	Água e sal	500	2	250	2,0	22,0	[17]
Ni ²⁺ /2-nitroso-1naftol-4-ácido sulfônico	Líquen e água do rio	50	2	25	2,0	1,30	[18]
Hidróxido de gadolínio	Água	10	2	5	2,0	3,00	[23]
Bi(III)4-MPDC	Água do mar, rio e torneira	1000	5	200	5,0	0,50	[25]
Triazol derivatizado	Solo, água e folhas de chá	25	5	50	0,5	0,56	[29]
Hidróxido de érbio	Urina, solo, sedimento e água	10	2	25	0,4	1,10	[30]
Hidróxido de alumínio	Água do mar e água mineral	50	2,5	125	0,4	3,00	[31]
MEFMAT	Água do mar e folhas de chá	50	5	50	1,0	1,49	[32]
APSAL	Água, folha de maçã e chá	50	5	100	0,5	0,50	[33]
QAN	Folhas de chá e pêssego	25	5	100	0,25	0,23	[44]
Cromato de prata	Água mineral e subterrânea	10	0,2	50	0,2	0,23	Este trabalho

VA-volume de amostra (mL); VD-volume do dispersor (mL); FE-fator de enriquecimento; LD-limite de detecção; IC-índice de consumo; MPDC: metilpiperidinoditiocarbamato; MEFMAT: 2-[[4-(4-fluorofenil)-5-sulfanil-4H-1,2,4-triazol-3-il]metil]4-[[4-(4-fluorofenil)metileno]amino]-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona); APSAL: 4-(2-hidroxibenzilidenoamino)-1,2-dihydro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona QAN: Ácido Benzóico 2-[(E)-(8-hidróxi-2metilquinolin-5-ol)diazinil];

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi proposto um procedimento de separação e pré-concentração baseado na coprecipitação de cobre usando como agente carreador o cromato de prata e este foi aplicado nas amostras de água subterrânea e água mineral. Com a matriz Doehlert pôde-se determinar as melhores condições para os fatores estudados de forma mais rápida e com menos experimentos quando comparado com a análise univariada.

O procedimento proposto apresentou RSD sempre inferior a 5% e ótima exatidão evidenciada pela análise adição e recuperação nas amostras de água, onde as recuperações obtidas foram quantitativas superior a 95 %. Além disso, os limites de detecção e quantificação foram baixos. Dentre os analitos avaliados no efeito de matriz somente o íon cloreto pode interferir na coprecipitação do cobre, mostrando que o procedimento não é aplicável a amostras com alto teor de cloro.

As principais vantagens do procedimento desenvolvidos foram a sua simplicidade, baixo custo e bons parâmetros analíticos. Estes resultados indicam a viabilidade de aplicação deste procedimento de coprecipitação na separação/préconcentração de cobre e determinação por FAAS.

CAPÍTULO 2

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA APÓS PRÉ- CONCENTRAÇÃO COM MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA

5. INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETRs) apresentam grande importância econômica devido a sua ampla aplicação em processos industriais como na produção de supercondutores, catalisadores e medicamentos, entre outros materiais[45]. Há um aumento da poluição ambiental em virtude da alta difusão dos ETR nos mais diversos produtos sendo também acumulativos em organismos possuindo portanto potencial para entrar na cadeia alimentar. Por este motivo, é necessário o monitoramento de elementos terras raras em amostras ambientais e água [46,47].

Várias técnicas espectroanalíticas são frequentemente empregadas para a determinação de traços de elementos terras raras como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) [48], espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) [49,50], análise por ativação nêutronica (INAA) [51] e espectrometria de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDXRF) [52].

Na espectrometria de fluorescência de raios x por energia dispersiva, os elementos irradiados com os raios x primário, emitirão radiação de raios x secundário fluorescente com energia característica para cada elemento [54]. Em consideração ao baixo custo, determinação simultânea de diversos analitos em elevada frequência analítica, a EDXRF é muito atrativa quando comparado a outras técnicas. No entanto, os limites de quantificação (LQ) para alguns analitos não são adequados, necessitando de uma etapa de separação/pré-concentração antes da determinação[53].

Os métodos de pré-concentração melhoram detectabilidade das técnicas analíticas, além de separar os analitos da amostra, minimizando o efeito de matriz. Diversos métodos são descritos na literatura como extração em fase sólida (SPE) [46], extração em ponto nuvem (CPE) [54], flotação [55,56], adsorção [57,58], precipitação e coprecipitação [59,60], microextração de gota orgânica suspensa solidificada (SFODME) [61] e a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) [45,47], para a pré-concentração de traços de ETRs.

A DLLME tem se tornado um método de pré-concentração muito popular nos últimos anos para os diferentes tipos amostras. Este método tem sido empregado para analitos orgânicos e inorgânicos, devido a suas vantagens como rapidez, baixo custo, baixo consumo de solventes orgânicos e altos fatores de pré-concentração. A microextração líquido-líquido dispersiva consiste na formação de um sistema ternário (mistura de solvente extrator, solvente dispersor introduzidos na amostra aquosa). A solução é turvada, permitindo que os analitos na amostra sejam transferidos para uma pequena quantidade de solvente orgânico [62,63]. É importante ressaltar que não há relatado trabalhos com a aplicação da DLLME-EDXRF na preparação da amostra e determinação de elementos terras raras.

Neste trabalho foi desenvolvido um novo método de microextração líquido-líquido dispersiva para a separação e pré-concentração simultânea de elementos terras raras em amostras de águas provenientes de região de mineração, águas subterrâneas, estuarina, rio, mineral e determinação com espectrometria de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDXRF).

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Instrumentos

Um espectrômetro de fluorescência de raios-x por dispersão de energia, modelo miniPal 4 da PANalytical, equipado com trocador de amostras com 12 posições, ânodo do tubo de raios-X de ródio, janela de berílio com espessura de 13 μm e detector de Si PIN foi utilizado para detecção dos elementos terras raras. As condições instrumentais foram: 30kV, 300 μA , filtro de Ni-Ag e tempo de medida de 60 s.

As medidas dos pH foram realizadas em pHmetro HANNA modelo pH 21. A centrífuga Solab foi utilizada para acelerar a separação entre as fases do sistema ternário. Balança analítica (Shimadzu) modelo AY 220.

6.2 Reagentes e soluções

Para o preparo de todas as soluções foi utilizado água ultrapura. Todos reagentes utilizados foram de grau analítico. Toda vidraria utilizada foi descontaminada em solução HNO_3 10% (v/v) e lavada duas vezes com água deionizada.

A solução de Eu, Ho, Er, Yb, U, Th, 1 mg L^{-1} foi preparada a partir da diluição do padrão 1000 mg L^{-1} (Merck). Também foram utilizados ácido nítrico 65% (m/v) (Merck), borato de sódio (QM), tris(hidroximetil)aminometano (Sigma-Aldrich), álcool etílico absoluto (Merck), acetonitrila (Vetec), acetona (Merck), 2-(2-piridilazo-5-bromo)-5-(dietilamino)fenol, popularmente conhecido como Br-PADAP (Sigma-Aldrich), tricloroetileno (Vetec), 1,2 Dicloroetano (Vetec) e tetracloreto de carbono (Vetec), papel filtro quantitativo (Unifil).

6.3 Procedimento de DLLME

Soluções contendo Eu, Ho, Er, Yb, U, Th (5,0 mL) foram transferidas para tubos de ensaio eo pH foi ajustado com soluções tampões. Foram

acrescentados 150 µL da solução do reagente complexante Br-PADAP 0,015% (m/v), uma mistura de 40 µL dos solventes extratores tricloroetileno, tetracloreto de carbono 1:1 (v/v) e 500 µL do solvente extrator etanol (adicionados juntamente com auxílio de seringa de vidro). Durante a adição dos solventes, ocorreu a imediata turvação da mistura. Então, a mistura foi centrifugada a 3000 rpm por 5,0 min, para promover a deposição da fase rica no fundo do tubo. Recolheu-se a fase orgânica enriquecida e adicionou-a em pequenos discos de papel filtro ($\varnothing=4$ mm) e submeteu a determinação em espectrômetro de fluorescência de raios x por energia dispersiva.

6.4 Estratégias de otimização

O procedimento de DLLME foi otimizado através da aplicação de 2 planejamentos de misturas, aos quais foram avaliadas as proporções entre os solventes dispersores e extratores. Os fatores e níveis estudados encontram-se na tabela 9.

Tabela 9. Fatores e níveis estudados no planejamento de mistura para os solventes extrator e dispersor

Fator	Níveis estudados			
<i>Solvente extrator</i>	0	0,333	0,50	1,00
Tetracloreto de carbono (µL)				
Tricloroetileno (µL)	0	33,33	50	100
1,2-Dicloroetano (µL)				
<i>Solvente dispersor</i>	0	0,333	0,50	1,00
Acetonitrila (µL)				
Etanol (µL)	0	166,66	250	500
Acetona (µL)				

Um planejamento Box-Behnken foi empregado para otimizar os fatores pH, concentração do reagente complexante Br-PADAP, volume do solvente extrator (VE) e volume do solvente dispersor (VD). Para análise dos dados foi

utilizado o programa STATISTICA tendo nível de confiança fixo em 95 % e a Tabela 10 mostra os fatores e níveis estudados neste procedimento.

Tabela 10. Fatores e níveis estudados no planejamento Box-Behnken

Fator	Faixa estudada	Níveis estudados
pH	7,0 – 9,0	3
[Br-PADAP] (mol L ⁻¹)	1,2x10 ⁻⁵ – 2,4x10 ⁻⁵	3
Volume do solvente extrator (µL)	40 – 80	3
Volume do solvente dispersor (µL)	300 - 700	3

Os resultados foram tratados em relação a resposta múltipla (RM), conforme Equação 4, onde o E_u é a intensidade obtida para o experimento e o I_{Eu} é a maior intensidade obtida para o analito E_u no bloco de experimento estudado, da mesma forma para os outros analitos.

$$RM = \frac{Eu}{I_{Eu}} + \frac{Ho}{I_{Ho}} + \frac{Er}{I_{Er}} + \frac{Yb}{I_{Yb}} + \frac{Th}{I_{Th}} + \frac{U}{I_U} \quad \text{Equação (4)}$$

6.5 Aplicação em amostras reais

As amostras de água mineral engarrafadas foram obtidas no comércio da cidade de Ilhéus, BA, Brasil e as amostras de água subterrânea coletadas em vários pontos nos bairros Banco da Vitória e Norte da cidade de Ilhéus Ba, Brasil. As amostras de água superficial foram coletadas em lagos de uma área de mineração de urânio na cidade de Caitité, BA, Brasil. Estas amostras foram acidificadas com 1,0 % de ácido nítrico e armazenadas sob refrigeração. O pH das amostras foram ajustados para o pH 8,0 com solução tampão tris. Posteriormente, o procedimento de pré-concentração descrito anteriormente foi aplicado para estudo das amostras de água e a concentração dos analitos nas amostras foram determinadas por EDXRF.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Otimização das condições experimentais

A otimização multivariada de algumas condições experimentais foi realizada, com o intuito de possibilitar a extração da maior quantidade possível dos elementos terras raras, obtendo-se maior eficiência na extração e maior sensibilidade na determinação.

O emprego de ferramentas quimiométricas é uma interessante opção na otimização de processos de pré-concentração. A maior vantagem na aplicação dessas ferramentas está na análise da interação das variáveis estudadas. Dentre as ferramentas temos a matriz Doehlert, o planejamento Box-Behnker, composto central e de misturas que têm sido amplamente descritos na literatura [35–37].

7.1.1 Planejamentos de misturas

7.1.1.1 solvente extrator

A seleção do solvente extrator é uma das etapas mais importantes no desenvolvimento de procedimento de DLLME, pois estes procedimentos fazem uso de volumes significativamente pequeno que influenciam diretamente a resposta analítica. Algumas propriedades são necessárias para que um solvente orgânico possa ser empregado em procedimentos de microextração líquido-líquido. Entre estas propriedades estão baixa solubilidade água, prevenindo a dissolução na fase aquosa; baixa volatilidade, evitando a perda de fase orgânica durante a extração e solubilidade adequada para o analito de interesse.

Para estudar a melhor composição dos solventes extratores aplicou-se um planejamento de mistura. A Tabela 11, mostra a matriz empregada com os níveis e respostas analíticas.

Tabela 11. Matriz do planejamento de misturas, para avaliar as proporções de solventes extratores

Exp	Fatores			Intensidade (Contagem s ⁻¹)						RM
	TC (µL)	Te (µL)	De (µL)	Eu	Ho	Er	Yb	Th	U	
1	100	0,0	0,0	0,006	0,007	0,004	0,018	0,063	0,076	4,082
2	0,0	100	0,0	0,002	0,010	0,003	0,016	0,068	0,069	3,674
3	0,0	0,0	100	0,003	0,009	0,003	0,012	0,083	0,092	3,883
4	50	50	0,0	0,006	0,013	0,009	0,018	0,089	0,096	5,600
5	50	0,0	50	0,006	0,005	0,001	0,009	0,059	0,079	3,082
6	0,0	50	50	0,009	0,001	0,004	0,017	0,068	0,069	3,849
7	33,3	33,3	33,3	0,010	0,004	0,003	0,010	0,085	0,088	4,068
8	100	0,0	0,0	0,006	0,008	0,006	0,018	0,081	0,076	4,529
3	0,0	100	0,0	0,002	0,01	0,003	0,016	0,078	0,07	3,768
10	0,0	0,0	100	0,003	0,009	0,003	0,012	0,061	0,062	3,296
11	50	50	0,0	0,006	0,013	0,009	0,018	0,089	0,094	5,525
12	50	0,0	50	0,006	0,005	0,004	0,007	0,059	0,077	3,228
13	0,0	50	50	0,009	0,001	0,004	0,015	0,072	0,069	3,701
14	33,3	33,3	33,3	0,011	0,004	0,003	0,012	0,084	0,085	4,137

Exp-Experimentos; TC-Tetracloroeto de carbono; Te-Tricloroetileno; De-1,2-Dicloroetileno; RM-Resposta múltipla; Condições: 5 mL de amostra, 500 µL solvente dispersor, 50 µL de [BR-PADAP] 0,15% e 5 min de centrifugação em 3000 rpm.

É importante validar o modelo pois a confiança dos resultados obtidos para os dados dos valores críticos depende fundamentalmente da validação do modelo, a qual avalia o ajuste dos valores experimentais encontrados nos experimentos com os valores preditos obtidos pelo modelo estabelecido.

Os modelos matemáticos estatísticos podem ser validados de diversas formas como por exemplo, a Análise de Variância (ANOVA) com teste da falta de ajuste, gráfico dos valores preditos *versus* (valores observados e gráfico de resíduos *versus* valores preditos).

Nesse planejamento de mistura, primeiramente, com a tabela de ANOVA avaliou-se a falta de ajuste e observou-se que o modelo linear foi significativo,

bem como a falta de ajuste, visto que o valor de $F_{\text{calculado}}$ foi maior que o F_{tabelado} e isto não o caracteriza como um bom modelo. Já para o modelo quadrático a falta de ajuste não foi significativa, mostrando que o modelo quadrático descreve adequadamente o experimento realizado.

Tabela 12. ANOVA usando a RM para os modelos linear e quadrático, com um nível de confiança de 95 %

Modelo Linear					
Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	$F_{\text{Calculado}}$	F_{tabelado}
Erro total	5,0285	11	0,4571		
Falta de ajuste	4,7251	4	1,1812	27,248	4,120
Erro puro	0,3034	7	0,0433		
Total	7,4020	13	0,5693		
Modelo Quadrático					
Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	$F_{\text{Calculado}}$	F_{tabelado}
Modelo	7,0677	5	1,4135	33,825	
Erro total	0,3343	8	0,0417		
Falta de ajuste	0,0308	1	0,0308	0,711	5,591
Erro puro	0,3034	7	0,0433		
Total	7,4020	13	0,5693		

SQ -Soma quadrática; GL-Graus de liberdade; MQ-Média Quadrática

O modelo foi avaliado também pela análise do gráfico de valores preditos *versus* valores observados demonstrado na Figura 5 (a), expressa a concordância entre estes valores ($R^2= 0,95$), o que confirma que o modelo quadrático está bem ajustado aos dados experimentais no procedimento.

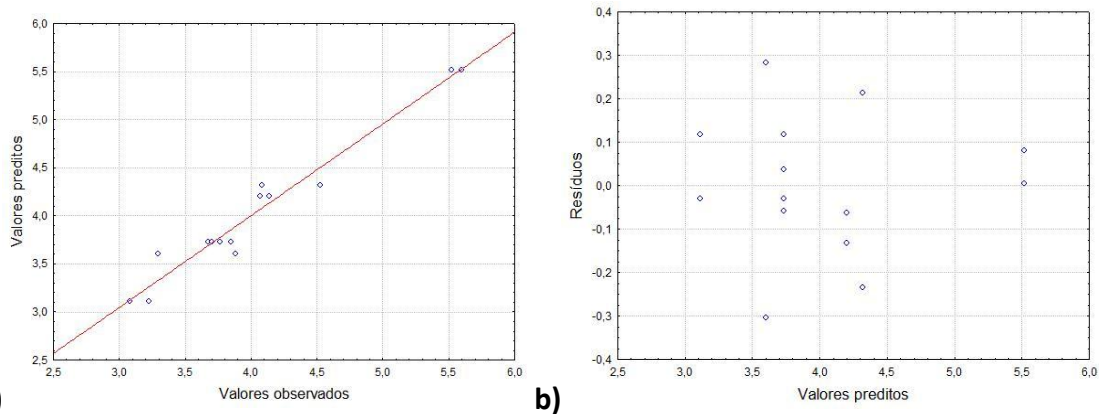


Figura 4. a) Gráfico de valores preditos *versus* valores observados e b) gráfico de resíduos *versus* valores preditos para o modelo quadrático usando a resposta múltipla

O modelo quadrático também foi avaliado através do gráfico de valores preditos *versus* resíduo. Assim como a falta de ajuste apresenta importância na avaliação do modelo é necessário que avalie os resíduos deixados pelo modelo, Figura 5(b). Para um modelo bem ajustado, esses resíduos não devem apresentar nenhum indício de anormalidade.

Com a validação do modelo, estabeleceu-se os melhores solventes extratores através da inspeção visual do gráfico de contorno proveniente da superfície de resposta, e pode-se visualizar uma região de máximo, denotada pela região vermelha na Figura 6, referente ao uso da mistura de solventes tetracloreto de carbono e tricloroetileno. Ou seja, melhores sinais analíticos para extração dos elementos terras raras foram obtidas devido ao uso combinado desses solventes. Por isso, para os experimentos posteriores, empregou-se a mistura de solventes tetracloreto de carbono e tricloroetileno 1:1 (v/v).

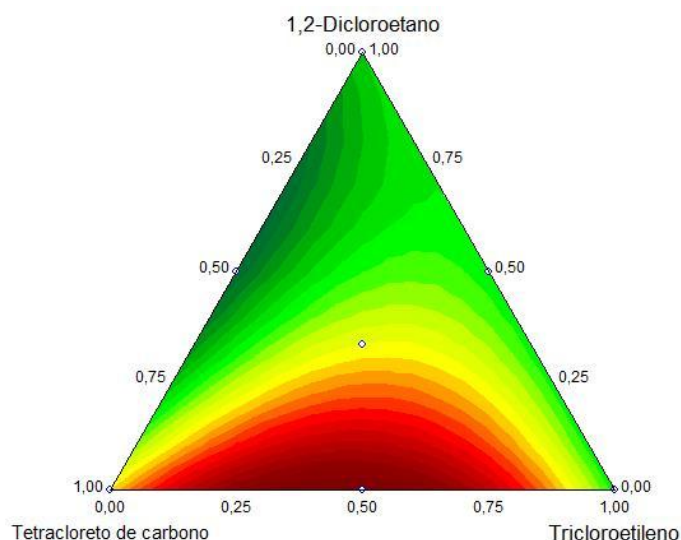


Figura 5. Gráfico de contorno ajustado a resposta múltipla

7.1.1.2 Solvente dispersor

O solvente dispersor ideal precisa ter solubilidade adequada tanto na água como na fase orgânica, pois este tem o objetivo agir como interface entre o solvente extrator e a fase aquosa facilitando dispersão e garantido melhores resultados de extração. E para avaliar esta propriedade dos solventes dispersores, desenvolveu-se um planejamento de mistura para o estudo da composição do solvente dispersor e a matriz experimental utilizadas e resultados obtidos estão representados na Tabela 13.

Tabela 13. Matriz do planejamento de misturas para avaliar as proporções dos solventes dispersores.

Exp	Fatores			Intensidade (contagem s ⁻¹)						RM
	Acetonitrila	Etanol	Acetona	Eu	Ho	Er	Yb	Th	U	
1	1,0	0,0	0,0	0,0020	0,0030	0,0030	0,0110	0,0540	0,0720	2,644
2	0,0	1,0	0,0	0,0150	0,0140	0,0081	0,0230	0,0660	0,0950	5,754
3	0,0	0,0	1,0	0,0030	0,0080	0,0009	0,0130	0,0710	0,0500	2,901
4	0,5	0,5	0,0	0,0040	0,0120	0,0012	0,0240	0,0730	0,0930	4,219
5	0,5	0,0	0,5	0,0030	0,0060	0,0010	0,0220	0,0690	0,0740	3,368
6	0,0	0,5	0,5	0,0070	0,0080	0,0084	0,0160	0,0640	0,0840	4,427
7	0,333	0,333	0,333	0,0060	0,0080	0,0067	0,0130	0,0600	0,0950	4,097
8	1,0	0,0	0,0	0,0020	0,0040	0,0030	0,0100	0,0520	0,0703	2,629
3	0,0	1,0	0,0	0,0160	0,0140	0,0079	0,0220	0,0700	0,0950	5,806
10	0,0	0,0	1,0	0,0020	0,0090	0,0010	0,0120	0,0720	0,0510	2,904
11	0,5	0,5	0,0	0,0050	0,0130	0,0010	0,0235	0,0730	0,0910	4,287
12	0,5	0,0	0,5	0,0030	0,0050	0,0015	0,0220	0,0690	0,0749	3,365
13	0,0	0,5	0,5	0,0060	0,0090	0,0083	0,0150	0,0630	0,0850	4,379
14	0,333	0,333	0,333	0,0070	0,0070	0,0070	0,0120	0,0590	0,0960	4,079

Exp-Experimentos; RM-Resposta múltipla; Condições: 5 mL de amostra, 50 µL solvente extrator (tetracloroeto de carbono e tricloroetileno 1:1), 50 µL de [BR-PADAP] 0,15% e 5 min de centrifugação em 3000 rpm

Como foi exposto anteriormente, é importante a validação do modelo para obtenção de resultados confiáveis, assim foram realizados os mesmos testes para este planejamento de mistura.

Com a tabela de ANOVA (Tabela 14) apresentada, observou-se que a falta de ajuste mais uma vez foi significativa para o modelo linear e não significativa para o modelo quadrático, devido a adequação do planejamento proposto com os dados obtidos.

Tabela 14. ANOVA usando a RM para os modelos linear e quadrático, com um nível de confiança de 95 %

Modelo Linear					
Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F _{Calculado}	F _{tabelado}
Erro total	0,55231	11	0,050210		
Falta de ajuste	0,54718	4	0,136796	186,8406	4,120
Erro puro	0,00513	7	0,000732		
Total	13,64280	13	1,049446		
Modelo Quadrático					
Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F _{Calculado}	F _{tabelado}
Modelo	13,637	5	2,7275	4251,990	-
Erro total	0,00513	8	0,000641		
Falta de ajuste	0,00001	1	0,000007	0,009	5,591
Erro puro	0,00513	7	0,000732		
Total	13,642	13	1,0494		

SQ -Soma quadrática; GL-Graus de liberdade; MQ-Média Quadrática

Além do teste da falta de ajuste o modelo foi validado pela análise do gráfico de valores preditos *versus* valores observados, Figura 7 (a), e observou uma boa concordância entre estes valores ($R^2= 0,99$), confirmando que o modelo quadrático está bem ajustado aos dados experimentais.

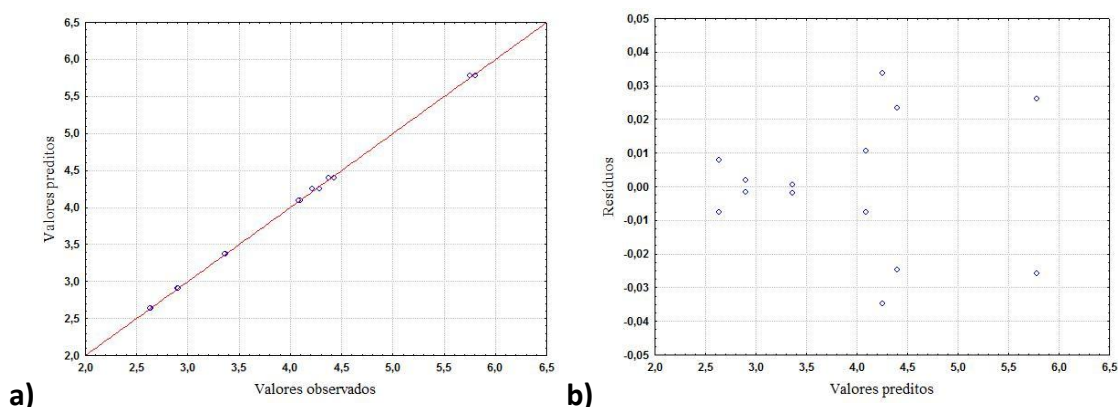


Figura 6. (a) Gráfico de valores preditos *versus* valores observados e (b) Gráfico de Resíduos *versus* valores preditos para o modelo quadrático usando a resposta múltipla

Um modelo que deixa resíduos muito grandes é inadequado para inferir precisamente sobre o comportamento destes dados no campo experimental. A Figura 7 (b) apresenta o gráfico de resíduos e, pode-se observar que os valores dos resíduos se distribuem aleatoriamente mostrando mais uma vez que o modelo quadrático está bem ajustado.

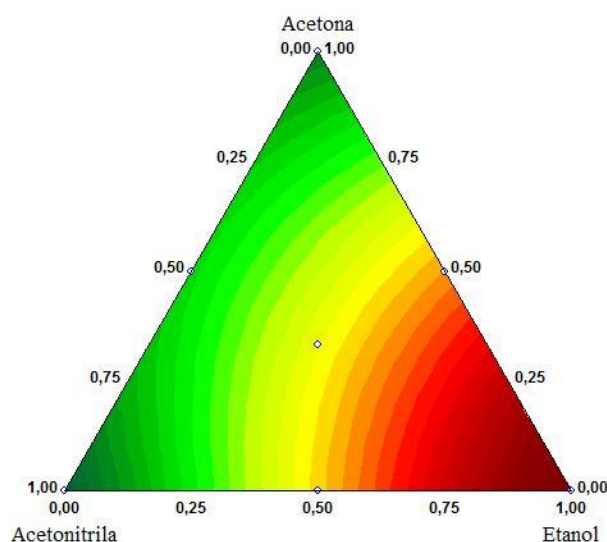


Figura 7. Gráfico de contorno ajustado a resposta múltipla

Após validação do modelo, pôde-se estabelecer o melhor solvente dispersor, e considerando o gráfico de contorno (Figura 8) é possível observar que existe uma tendência ao ponto de máximo, mostrando que dentre os solventes dispersores utilizados, o etanol foi o que apresentou melhor desempenho na extração dos ETRs. Sendo assim, o etanol foi utilizado como solvente dispersor nos experimentos posteriores.

7.1.2 Otimização Box-Behnken

Após a determinação da composição dos solventes extratores e dispersor, aplicou-se o planejamento Box-Behnken para otimizar os fatores pH, [Br-PADAP], volume de solvente extrator e volume de solvente dispersor. A matriz experimental empregada está demonstrada na Tabela 16.

Tabela 15. Matriz do planejamento Box-Behnken para otimização dos fatores envolvidos no procedimento de DLLME-EDXRF para determinação simultânea de Eu, Ho, Th, U, Er, Yb

Exp ^a	Fatores				Intensidade (Contagem s ⁻¹)						RM ^b
	pH	[Br-PADAP] x10 ⁻⁵	VE ^c	VD ^d	Eu	Ho	Er	Yb	Th	U	
1	7,0	1,2	60	500	0,0030	0,0020	0,0030	0,0080	0,0330	0,0284	1,5080
2	9,0	1,2	60	500	0,0026	0,0020	0,0020	0,0030	0,0090	0,0040	0,7108
3	7,0	2,4	60	500	0,0077	0,0060	0,0060	0,0050	0,0660	0,0590	2,8349
4	9,0	2,4	60	500	0,0150	0,0120	0,0089	0,0140	0,0730	0,0910	4,7023
5	8,0	1,8	40	300	0,0120	0,0065	0,0089	0,0130	0,0850	0,0820	4,1117
6	8,0	1,8	80	300	0,0080	0,0078	0,0080	0,0090	0,0740	0,0750	3,5243
7	8,0	1,8	40	700	0,0100	0,0110	0,0124	0,0070	0,0750	0,0760	4,1167
8	8,0	1,8	80	700	0,0060	0,0110	0,0070	0,0140	0,0890	0,0950	4,1166
9 (PC) ^b	8,0	1,8	60	500	0,0140	0,0090	0,0130	0,0180	0,0920	0,1040	5,1929
10	7,0	1,8	60	300	0,0080	0,0060	0,0060	0,0050	0,0330	0,0480	2,3905
11	9,0	1,8	60	300	0,0030	0,0020	0,0010	0,0040	0,0080	0,0050	0,7112
12	7,0	1,8	60	700	0,0100	0,0087	0,0030	0,0050	0,0350	0,0410	2,4711
13	9,0	1,8	60	700	0,0080	0,0130	0,0106	0,0070	0,0650	0,0870	4,0040
14	8,0	1,2	40	500	0,0080	0,0120	0,0096	0,0080	0,0570	0,0810	3,7622
15	8,0	2,4	40	500	0,0150	0,0140	0,0130	0,0090	0,0730	0,0820	4,8236
16	8,0	1,2	80	500	0,0090	0,0120	0,0127	0,0130	0,0720	0,0630	4,2339
17	8,0	2,4	80	500	0,0105	0,0130	0,0120	0,0100	0,0890	0,0800	4,5819
18 (PC)	8,0	1,8	60	500	0,0100	0,0120	0,0150	0,0240	0,0750	0,0627	4,9419
19	7,0	1,8	40	500	0,0120	0,0080	0,0110	0,0120	0,0595	0,0530	3,7611

20	9,0	1,8	40	500	0,0020	0,0030	0,0050	0,0115	0,0450	0,0610	2,2358
21	7,0	1,8	80	500	0,0080	0,0030	0,0060	0,0049	0,0590	0,0740	2,7046
22	9,0	1,8	80	500	0,0070	0,0040	0,0050	0,0040	0,0550	0,0650	2,4752
23	8,0	1,2	60	300	0,0030	0,0010	0,0040	0,0020	0,0175	0,0250	1,0520
24	8,0	2,4	60	300	0,0150	0,0100	0,0120	0,0100	0,0670	0,0720	4,3515
25	8,0	1,2	60	700	0,0092	0,0080	0,0120	0,0150	0,0470	0,0790	3,8802
26	8,0	2,4	60	700	0,0120	0,0110	0,0110	0,0069	0,0690	0,0790	4,1162
27(PC)	8,0	1,8	60	500	0,0150	0,0140	0,0120	0,0174	0,0620	0,0650	4,8239

Exp-Experimentos; VE-volume extrator(μ L); VD- volume dispersor(μ L); RM- Resposta múltipla

A importância da validação do modelo foi exposta nos tópicos anteriores e por isso realizou-se o teste da falta de ajuste, avaliação dos valores predito *versus* valores observados e resíduos *versus* valores preditos.

Com tabela de ANOVA apresentada na Tabela 16, observou-se que a falta de ajuste para o modelo quadrático não é significativa, pois o valor da razão da MQ_{faj}/MQ_{ep} é (12,56) inferior ao valor de $F_{tabelado}$ (19,36) para 10 e 2 graus de liberdade, respectivamente. Assim, o modelo quadrático está bem ajustado aos dados obtidos apresentando menores resíduos e desta forma apresenta boa capacidade de previsão.

Tabela 16. ANOVA usando a resposta múltipla para o modelo, com um nível de confiança de 95 %

Fator	SQ	GL	MQ	$F_{calculado}$	p-valor
pH (L)	0,05754	1	0,05754	1,6206	0,330964
pH (Q)	19,15759	1	19,15759	539,6072	0,001848
[Br-PADAP] (L)	8,77786	1	8,77786	247,2437	0,004020
[Br-PADAP] (Q)	2,17955	1	2,17955	61,3907	0,015902
Volume extrator [VE] (L)	0,11499	1	0,11499	3,2388	0,213722
Volume extrator [VE] (Q)	0,12488	1	0,12488	3,5173	0,201560
Volume Dispensor [VD](L)	3,58998	1	3,58998	101,1181	0,009745
Volume Dispensor [VD](Q)	3,88251	1	3,88251	109,3578	0,009021
pH (L) X [Br-PADAP] (L)	1,77489	1	1,77489	49,9930	0,019422
pH (L) X [VE] (L)	0,41984	1	0,41984	11,8256	0,075153
pH (L) X [VD] (L)	2,57943	1	2,57943	72,6541	0,013486
[Br-PADAP] (L) X [VE] (L)	0,12723	1	0,12723	3,5836	0,198871
[Br-PADAP] (L) X [VD] (L)	2,34637	1	2,34637	66,0897	0,014796
[VE] (L) X [VD] (L)	0,08621	1	0,08621	2,4281	0,259499
Falta de ajuste	4,45759	10	0,44576	12,5556	0,075977
Erro puro	0,07101	2	0,03550		
Total SQ	45,70366	26			

SQ -Soma quadrática; GL-Graus de liberdade; MQ-Média Quadrática

Além do teste da falta de ajuste, o modelo quadrático foi avaliado também pela análise do gráfico dos valores preditos *versus* valores observados, apresentado na Figura 9 (a). A concordância entre os valores preditos pelo modelo e os valores experimentais ($R^2= 0,91$) confirma que o modelo

quadrático está bem ajustado aos dados experimentais obtidos no procedimento.

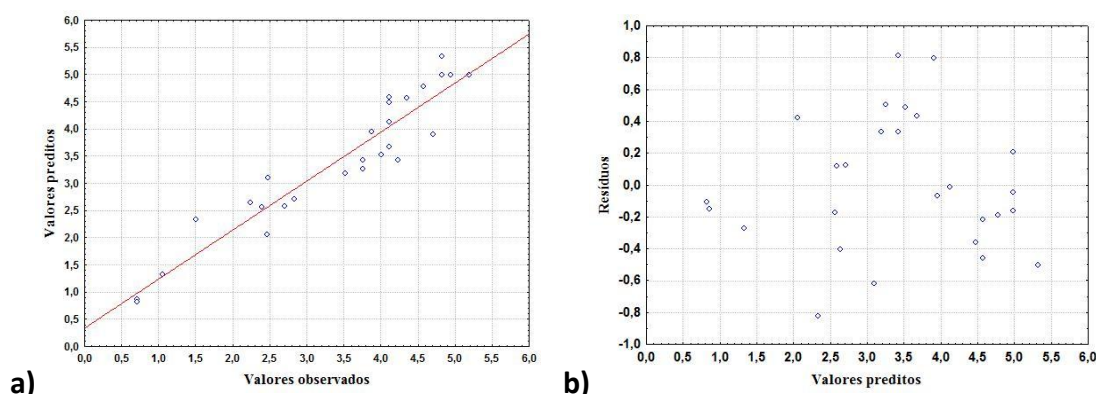


Figura 8. (a) Gráfico de valores preditos *versus* valores observados e (b) Gráfico de resíduos *versus* alores preditos para o modelo quadrático usando a resposta múltipla

O modelo quadrático também foi avaliado através do gráfico de valores preditos *versus* resíduo. Assim como a falta de ajuste apresenta importância na avaliação do modelo é necessário que avalie os resíduos deixados pelo modelo. Para um modelo bem ajustado, esses resíduos não devem apresentar nenhum indício de anormalidade. A Figura 9 (b) apresenta o gráfico de resíduos e, pode-se observar que os valores dos resíduos se distribuem aleatoriamente mostrando mais uma vez que o modelo quadrático está bem ajustado.

O modelo matemático desenvolvido é descrito pela Equação 5, com a aplicação dos critérios de Lagrange a esta equação obtém-se seus pontos críticos, ou seja, estabelece as condições em que os fatores estudados fornecem a melhor resposta.

$$\begin{aligned}
 \text{RM} = & 4,9862 \pm 0,3547 - 0,06924 \pm 0,1773 (\text{pH}) - 1,8957 \pm 0,2660 (\text{pH})^2 + 0,8552 \pm \\
 & 0,1773 [\text{Br-PADAP}] - 0,6393 \pm 0,2660 [\text{Br-PADAP}]^2 - 0,0978 \pm 0,1773 (\text{VE}) - 0,1530 \pm \\
 & 0,2660 (\text{VE})^2 + 0,5469 \pm 0,1773 (\text{VD}) - 0,8532 \pm 0,2660 (\text{VD})^2 + 0,6661 \pm 0,3071 (\text{pH}) \times \\
 & [\text{Br-PADAP}] + 0,3239 \pm 0,3017 (\text{pH}) \times (\text{VE}) + 0,8030 \pm 0,3071 (\text{pH}) \times (\text{VD}) - 0,1783 \pm \\
 & 0,3071 [\text{Br-PADAP}] \times (\text{VE}) - 0,7658 \pm 0,3017 [\text{Br-PADAP}] \times (\text{VD}) + 0,1468 \pm 0,3071 \\
 & (\text{VE}) \times (\text{VD})
 \end{aligned}$$

Equação (5)

A inspeção visual das superfícies de resposta é uma outra forma de extrair informações do modelo referente as condições que melhor beneficiam a extração dos elementos terras raras para esse procedimento. Nestas superfícies de resposta, a região entre os eixos onde o vermelho é mais intenso denota o máximo da resposta para os fatores estudados. Todas as superfícies de resposta estão apresentadas na Figura 11.

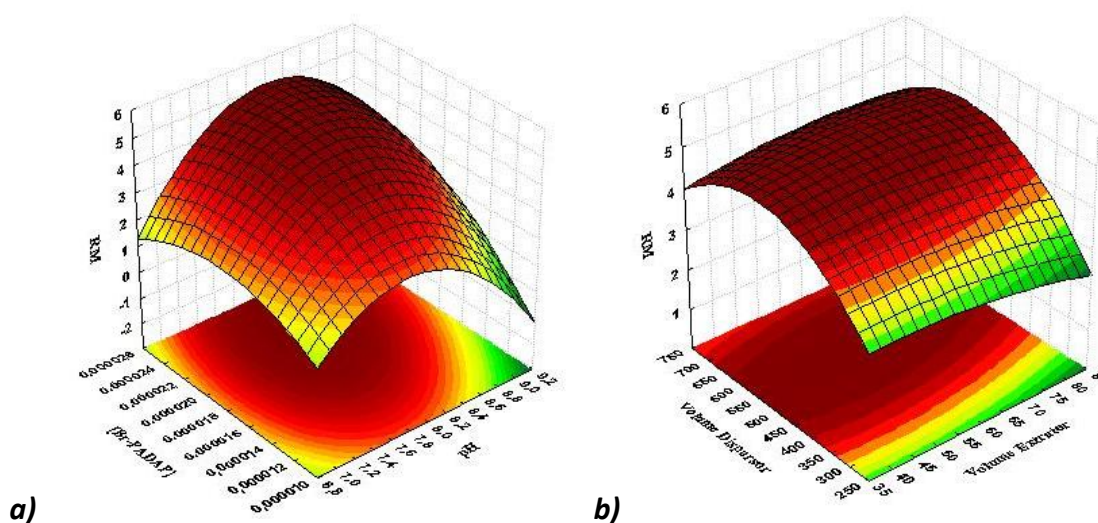


Figura 10. Superfícies de resposta obtida a partir do planejamento Box-Behnken para as variáveis: a) [Br-PADAP] versus pH, e b) volume extrator versus volume dispersor

O pH foi o fator mais significativo e isso pode ser explicado pela sua influência direta na formação de complexos do Br-PADAP com os elementos terras raras. O valor ideal de pH pode ser obtido pela visualização da superfície de resposta Figura 10 (a) e dos valores críticos do modelo (Tabela 17).

O volume do solvente dispersor também se mostrou significativo e a quantidade afeta diretamente na dispersão da fase orgânica na fase aquosa, caracterizado pela formação das microgotas no sistema ternário, a eficiência da extração para este fator pode ser observada na Figura 10 (b).

O fator concentração do Br-PADAP foi importante para o procedimento, uma vez que é este reagente que complexa com os ETRs viabilizando o procedimento DLLME. A melhor concentração do Br-PADAP pode ser visualizada na figura 10 (a) e de valores críticos na Tabela 17.

O volume do solvente extrator não se mostrou significativo para o procedimento, isto porque os analitos contidos na fase rica (solvente extrator) são transferidos a pequenos discos de papel filtro para posterior determinação no EDXRF, independente do volume do solvente os ETR estarão contidos nos discos. Diferente de outras técnicas analíticas, como ICP-MS [45] e FAAS [63], os analitos são determinados diretamente na fase rica, por isso o volume influencia de forma direta na extração dos analitos.

Tabela 17. Valores críticos fornecidos pelo modelo para o procedimento de DLLME

Fator	Mínimo	Crítico	Máximo
pH	7,00	8,03	9,00
[Br-PADAP] (mol L ⁻¹)	1,20x10 ⁻⁵	1,79 x10 ⁻⁵	2,40x10 ⁻⁵
Volume extrator (µL)	40,0	42,65	80,0
Volume dispersor (µL)	300,0	472,53	700,0

De acordo aos perfis das superfícies de resposta, verificou-se o valor estabelecido para cada fator no procedimento: pH 8,0, [Br-PADAP] 1,80x10⁻⁵, volume extrator 40 µL e volume dispersor 500 µL. Assim, realizou-se triplicata nessas condições e os resultados obtidos mostraram ótima precisão. A adição de sais pode melhorar significativamente a extração de muitos analitos na extração líquido-líquido. Isto é possível devido ao efeito *salting-out*, a qual o aumento da concentração de NaCl aumenta o volume da fase rica, pois é observada a diminuição da solubilidade do solvente extrator na presença de sais.

O efeito *salting-out* foi avaliado mediante aplicação de planejamento fatorial 2², tendo como fatores NaCl e KCl, nível inferior e superior 0,0 e 1,0 (mol L⁻¹). De acordo aos resultados experimentais obtidos, a adição de sais não foi significativa na eficiência de extração dos ETRs.

7.2 Características analíticas

Os parâmetros analíticos do procedimento proposto foram estabelecidos sob as condições otimizadas e determinados de acordo as recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) [41]. As curvas de calibração de 10,0 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, Intensidade = $0,005_{\pm 0,001}$ [Ho, $\mu\text{g L}^{-1}$] + $0,001_{\pm 0,017}$; Intensidade = $0,004_{\pm 0,001}$ [Eu, $\mu\text{g L}^{-1}$] + $0,005_{\pm 0,015}$; Intensidade = $0,004_{\pm 0,001}$ [Er, $\mu\text{g L}^{-1}$] + $0,022_{\pm 0,026}$; Intensidade = $0,010_{\pm 0,001}$ [Th, $\mu\text{g L}^{-1}$] + $0,005_{\pm 0,014}$; Intensidade = $0,026_{\pm 0,011}$ [U, $\mu\text{g L}^{-1}$] + $0,028 \pm 0,033$, Intensidade = $0,013 \pm 0,007$ [Yb, $\mu\text{g L}^{-1}$] + $0,079 \pm 0,0072$. O fator de enriquecimento foi calculado utilizando a relação entre a inclinação das curvas de calibração com e sem pré-concentração e os valores encontrados foram de Ho: 29; Eu: 80; Er: 20; Th: 6; Yb: 43. Considerando a razão entre os volumes da amostra (5,0 mL) e da fase rica (0,04 mL), o fator de enriquecimento é de 125.

O limite de detecção (LD) definido como a menor concentração de analito na amostra que pode ser diferenciada, de forma confiável, do zero ou ruído de fundo. Os LDs calculados a partir da equação: $LD = (3/K)(B/t)^{1/2}$ (onde K é a sensibilidade em contagem $\text{s}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$, B é o sinal do branco em contagem s^{-1} e t é tempo em segundos), foram Eu: $3,15 \mu\text{g L}^{-1}$; Ho: $2,59 \mu\text{g L}^{-1}$; Er: $1,28 \mu\text{g L}^{-1}$; Yb: $2,09 \mu\text{g L}^{-1}$; Th: $1,99 \mu\text{g L}^{-1}$; U: $0,34 \mu\text{g L}^{-1}$.

O limite de quantificação (LQ) definido como a menor concentração de analito que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. Os LQs calculados a partir da equação: $LQ = (10/K)(B/t)^{1/2}$ (onde K é a sensibilidade em contagem $\text{s}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$, B é o sinal do branco em contagem s^{-1} e t é tempo em segundos), foram Eu: $10,49 \mu\text{g L}^{-1}$; Ho: $8,64 \mu\text{g L}^{-1}$; Er: $4,28 \mu\text{g L}^{-1}$; Yb: $6,98 \mu\text{g L}^{-1}$; Th: $6,63 \mu\text{g L}^{-1}$; U: $1,14 \mu\text{g L}^{-1}$.

A precisão do procedimento foi avaliada como desvio padrão relativo (%RSD) de 10 medições nas concentrações $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e os valores encontrados foram menores que 5,6%.

7.3 Efeito de matriz

Este experimento foi realizado para avaliar a influência de outros íons no procedimento proposto. Neste estudo, diferentes concentrações de outros íons foram adicionadas a uma solução contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ dos ETRs e a amostra tratada de acordo ao procedimento recomendado. Alguns destes íons podem interferir no procedimento pois eles competem com os ETRs, na formação de complexos com o reagente Br-PADAP e impedir a extração efetiva dos analitos. Os resultados obtidos mostraram que as recuperações foram quantitativas para os ETRs na presença de outros elementos (Tabela 18). O limite de tolerância foi definido como a concentração de íons que conduz a um erro menor que 10 % em relação a separação e detecção do analito. Os resultados indicam que este procedimento pode ser aplicado para determinação de ETRs em amostras de água.

Tabela 18. Efeito dos íons no procedimento de DLLME-EDXRF para determinação simultânea de Eu, Ho, Th, U, Er, Yb (n=3)

Íons	Proporção	Recuperação (%)					
		Eu	Er	Ho	Th	U	Yb
Mg ²⁺	1:1000	95,2	93,1	94,7	97,9	92,1	97,3
Na ⁺ , K ⁺	1:750	96,5	97,3	96,6	98,5	95,1	94,9
Ca ²⁺	1:500	94,7	94,2	97,4	98,2	97,5	93,4
NO ₃ ⁻	1:250	97,8	95,1	97,3	95,0	96,7	95,2
Cl ⁻	1:500	97,2	95,9	97,1	94,2	99,1	94,8
PO ₄ ³⁻	1:500	98,2	95,2	92,5	96,3	97,8	94,1
SO ₄ ²⁻	1:500	99,9	97,1	96,2	94,7	98,6	95,7
Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Co ²⁺	1:50	97,5	98,3	99,1	97,5	94,5	98,9
Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Mn ²⁺	1:50	95,4	93,4	92,4	97,9	95,7	96,3

7.4 Validação e aplicação

A exatidão de um procedimento é determinada pela proximidade do valor medido com o valor real da amostra, e pode ser medida de algumas formas, como a análise materiais de referência certificado e estudos de recuperação, aos quais são realizadas adições de analitos a amostra [42].

Para avaliar a exatidão do procedimento, diferentes quantidades de analitos foram adicionados em amostras de água mineral, de rio e estuarina. O procedimento de DLLME foi aplicado às amostras de águas e os resultados estão apresentados na Tabela 19. Obteve-se uma ótima concordância entre as quantidades de analitos adicionadas e encontradas. Os valores de recuperação para os analitos foram sempre maiores que 91,7 %. Estes valores foram quantitativos, confirmam a validade do procedimento proposto e mostraram que o método de microextração apresentado pode ser aplicado à separação e pré-concentração de elementos terras raras em amostras de água (Tabela 19).

Após verificar a exatidão do procedimento proposto, a DLLME foi aplicada para a pré-concentração dos elementos terras raras e outras 7 amostras de água, 5 delas oriundas de regiões de mineração de urânio da cidade de Caitité, Ba e outras 2 de água subterrânea da cidade de Ilhéus, Ba.

As concentrações dos ETRs nas amostras de águas subterrâneas (6,7) estão abaixo do limite de quantificação do método proposto. No entanto, as amostras de Caitité apresentaram concentrações que variaram entre: 22,0 e 54,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Eu); 36,3 e 46,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Ho); 17,5 e 47,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Er); 17,6 e 62,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Yb); 30,3 e 82,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Th); 13,3 e 26,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ (U).

Tabela 19. Recuperação de elementos terras raras usando procedimento de DLLME-EDXRF em amostras de água enriquecidas (resultado representa a média e o desvio padrão, n=3)

Amostra	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)						Recuperação (%)					
		Eu	Er	Ho	Th	U	Yb	Eu	Er	Ho	Th	U	Yb
Estuário	0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	--	--	--	--	--	--
	40	38,7 ± 2,1	36,7 ± 0,9	41,3 ± 0,6	38,0 ± 2,0	39,2 ± 1,9	37,8 ± 1,9	96,7	91,7	103,2	94,9	98,0	94,5
	80	78,9 ± 1,7	78,8 ± 1,5	76,6 ± 0,8	75,0 ± 2,2	78,9 ± 1,5	77,9 ± 1,2	98,6	98,4	95,7	93,7	98,6	97,4
Rio	0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	--	--	--	--	--	--
	40	38,9 ± 2,0	38,2 ± 1,7	40,4 ± 2,1	38,1 ± 1,6	39,7 ± 1,1	38,2 ± 0,7	97,1	95,5	100,9	95,2	99,2	95,5
	80	78,2 ± 1,2	79,2 ± 1,2	76,1 ± 0,7	75,7 ± 1,3	77,9 ± 1,3	76,6 ± 1,1	97,8	99,0	95,1	95,8	97,4	95,7
Mineral	0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	--	--	--	--	--	--
	40	38,9 ± 1,2	39,5 ± 0,8	39,2 ± 1,5	38,0 ± 1,0	39,0 ± 2,0	38,2 ± 1,9	97,3	98,8	98,1	95,1	97,5	95,4
	80	78,1 ± 2,1	77,4 ± 0,8	76,9 ± 1,2	75,8 ± 3,1	78,6 ± 1,7	76,2 ± 2,3	97,6	96,8	96,1	94,7	98,3	95,3

Dos elementos terras raras avaliados, somente o urânio é regulamentado pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e o limite máximo permitido em suas resoluções corresponde a $15 \mu\text{g L}^{-1}$, $200 \mu\text{g L}^{-1}$ e $10 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, para consumo humano, dessedentação de animais e irrigação. Em relação aos valores obtidos das amostras de Caitité, a água proveniente desta região só é adequada para dessedentação de animais [43].

Tabela 20. Aplicação do procedimento de DLLME-EDXRF para determinação simultânea de elementos terras raras em amostras de água provenientes de região de mineração de urânio da cidade de Caitité (1-5) e água subterrânea da cidade de Ilhéus (6-7) (resultado representa a média e o desvio padrão, n=3)

Amostra	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
	Eu	Ho	Er	Yb	Th	U
1	$54,7 \pm 3,0$	$46,3 \pm 1,5$	$47,7 \pm 3,0$	$31,7 \pm 2,1$	$82,3 \pm 1,1$	$26,3 \pm 2,1$
2	$33,7 \pm 2,0$	$45,3 \pm 2,9$	$17,5 \pm 1,1$	$24,6 \pm 2,0$	$57,3 \pm 3,8$	$26,6 \pm 1,5$
3	$24,6 \pm 1,0$	$42,0 \pm 1,1$	$22,0 \pm 1,0$	$17,6 \pm 1,5$	$41,0 \pm 2,0$	$22,0 \pm 2,0$
4	$22,0 \pm 0,8$	$36,3 \pm 2,1$	$27,6 \pm 1,5$	$62,3 \pm 1,5$	$33,3 \pm 5,1$	$24,7 \pm 0,58$
5	$24,3 \pm 1,1$	$44,7 \pm 3,8$	$33,3 \pm 3,2$	$25,1 \pm 2,0$	$30,3 \pm 2,5$	$13,3 \pm 0,58$
6	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
7	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.

O procedimento de separação/pré-concentração desenvolvido apresenta grande importância na determinação dos ETRs por EDXRF pois garante sensibilidade a técnica para determinação destes analitos com precisão e exatidão necessária. A Tabela 21 traz alguns dos trabalhos mais recentes neste contexto, e mostra que o procedimento proposto é uma ótima alternativa à pré-concentração dos ETRs.

Tabela 21. Comparação entre alguns estudos recentes de separação/pré-concentração para elementos terras raras.

Método	Amostra	VA (mL)	VE (mL)	FE	IC	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Técnica analítica	Referências
LL-DLLME	Água	40	0,06	16	2,5	0,085-3,33	ICP-MS	[45]
D-SPE-DLLME	Sedimento e água	4	0,015	234-566	0,02	3×10^{-6} - $7,3 \times 10^{-5}$	ETV-ICP-MS	[46]
DLLME	Água subterrânea	50	0,6	94-102	0,49	0,05-0,55	ICP-QMS	[47]
DLLME	Dióxido de urânio em pó	80	0,6	19-86	0,93	0,34-1,29	ICP OES	[48]
CME	Sangue humano e água do mar	0,5	0,02	25	0,02	$1,6 \times 10^{-4}$ - $8,5 \times 10^{-4}$	ICP-MS	[64]
SPE	Água de torneira e do mar	10	2	5	2,0	0,003-0,010	ICP-MS	[65]
PCUF	Água estuarina	25	5	-	-	$2,1 \times 10^{-4}$ - $7,80 \times 10^{-4}$	ICP-MS	[66]
Adsorção em alginate de Cálcio	Água subterrânea	40	2	-	-	-	ICP OES	[67]
SFODME	Folhas, cabelo humano e água	10	-	30	0,33	$6,5 \times 10^{-4}$ - $2,1 \times 10^{-3}$	ETV-ICP-MS	[61]
DLLME	Água	5	0,04	18-74	0,07	0,34-3,15	EDXRF	Este trabalho

VA: Volume de amostra; VE: volume do extrator; FE: Fator de enriquecimento; LD: limite de detecção; IC-índice de consumo; LL-DLLME: Microextração líquido-líquido dispersiva sem ligante; ICP-MS- Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado; D-SPE-DLLME: extração em fase sólida dispersiva-microextração líquido-líquido dispersiva; ETV-ICP-MS: vaporização eletrotérmica com espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado; ICP-QMS: espectrometria de massa com quadrupolo e plasma indutivamente acoplado; ICP OES: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado; CME: microextração capilar; SPE: extração em fase sólida; PCUF: complexação polimérica e ultrafiltração;

8. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvido um procedimento de separação/pré-concentração baseado na microextração líquido-líquido dispersiva de elementos terras raras (Eu, Er, Yb, Th, U e Ho), aplicado em amostras de água e determinados por espectrometria de fluorescência de raios x por energia dispersiva. Com os planejamentos de misturas e Box-Behnken pôde-se estabelecer as melhores condições para os fatores estudados, empregando menos experimentos e de forma mais rápida que a análise univariada.

O método apresentou precisão inferior a 6 % e uma ótima exatidão evidenciada pela análise de adição e recuperação. Os limites de detecção e quantificação foram baixos. O método também apresentou também uma boa tolerância a presença de outros íons, mostrando ser uma ótima alternativa para pré-concentração de elementos terras raras por EDXRF.

A utilização dos pequenos discos de papel filtro, não só disponibilizou a determinação de micro quantidades com precisão e exatidão no espectrômetro de fluorescência de raios x por energia dispersiva como também melhorou o método de microextração líquido-líquido dispersiva.

O procedimento desenvolvido contorna essa dificuldade de determinação os elementos terras raras em quantidades traço e mostra a possibilidade de se determinar estes analitos com uma técnica analítica robusta e de baixo custo, como o EDXRF.

É necessário a regulamentação dos limites máximos permitidos dos elementos terras raras em água por parte do CONAMA, visto o crescente padrão de consumo destes produtos, o que provoca aumento da poluição ambiental por vias antrópica.

9. REFERÊNCIAS

- [1] K. Subramanian, Determination of metals in biofluids and tissues: sample preparation methods for atomic spectroscopic techniques, *Spectrochim. Acta*. 51 (1996) 291–319.
- [2] S.Z. Mohammadi, T. Shamspur, Y.M. Baghelani, Determination of copper, nickel, manganese and cadmium ions in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after simultaneous coprecipitation with Co(OH)_2 , *Arab. J. Chem.* (2014).
- [3] Z. Marczenko, M. Balcerzak, *Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis*, Elsevier B.V., 2000.
- [4] M.L. Bishop, E.P. Fody, L.E. Schoeff, *Química Clínica*, 5th ed., 2010.
- [5] M. a. Bezerra, W.N.L. dos Santos, V. a. Lemos, M.D.G. a. Korn, S.L.C. Ferreira, On-line system for preconcentration and determination of metals in vegetables by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 334–339.
- [6] M. Soylak, A. Aydin, Determination of some heavy metals in food and environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation., *Food Chem. Toxicol.* 49 (2011) 1242–8.
- [7] E.H. Evans, J. Pisonero, C.M.M. Smith, R.N.T. Taylor, Atomic spectrometry update: review of advances in atomic spectrometry and related techniques, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 779–800.
- [8] E. Hywel Evans, J. Pisonero, C.M.M. Smith, R.N. Taylor, Atomic spectrometry update:review of advances in atomic spectrometry and related techniques, *J. Anal. At. Spectrom.* 30 (2015) 1017–1037.
- [9] V. Camel, Solid phase extraction of trace elements, *Spectrochim. Acta Part B*. 58 (2003) 1177–1233.
- [10] M.D.A. Bezerra, M.A. Zezzi Arruda, S.L. Costa Ferreira, Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques : A Review, *Appl. Spectrosc. Rev.* 40 (2007) 269–299.
- [11] V.K. Jain, S.G. Pillai, H.C. Mandalia, Liquid-Liquid Extraction, Separation, Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Vanadium(V) by

Tetra Functionalized Calix[4]pyrrole Hydroxamic Acid, *Macroheterocycles*. 2 (2009) 23–29.

[12] L. Alexandrova, L. Grigorov, Precipitate and adsorbing colloid flotation of dissolved copper, lead and zinc ions, *Int. J. Miner. Process.* 48 (1996) 111–125.

[13] P. Ilaiyaraja, A.K. Singha Deb, K. Sivasubramanian, D. Ponraju, B. Venkatraman, Adsorption of uranium from aqueous solution by PAMAM dendron functionalized styrene divinylbenzene, *J. Hazard. Mater.* 250–251 (2013) 155–166.

[14] D. Citak, M. Tuzen, M. Soylak, Simultaneous coprecipitation of lead, cobalt, copper, cadmium, iron and nickel in food samples with zirconium(IV) hydroxide prior to their flame atomic absorption spectrometric determination, *Food Chem. Toxicol.* 47 (2009) 2302–2307.

[15] M.D. M. Soylak, I. Narin, U. Divrikli, S. Saracoglu, L. Elci, Preconcentration–separation of heavy metal ions in environmental samples by membrane filtration-atomic absorption spectrometry combination, *Anal. Lett.* 37 (2004) 767–780.

[16] M.S. Z.A. Allothman, Y.E. Unsal, M. Habila, M. Tuzen, A membrane filtration procedure for the enrichment, separation, and flame atomic absorption spectrometric determinations of some metals in water, hair, urine, *Desalin. Water Treat.* 53 (2015) 3457–3465.

[17] D.S.K. Peker, O. Turkoglu, M. Soylak, Dysprosium(III) hydroxide coprecipitation system for the separation and preconcentration of heavy metal contents of table salts and natural waters, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 555–560.

[18] O.D. Uluozlu, M. Tuzen, D. Mendil, M. Soylak, Coprecipitation of trace elements with Ni²⁺/2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and their determination by flame atomic absorption spectrometry, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 1032–1037.

[19] D. Mendil, M. Karatas, M. Tuzen, Separation and preconcentration of Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe(III) and Cr(III) ions with coprecipitation method without carrier element and their determination in food and water samples, *Food Chem.* 177 (2015) 320–324.

- [20] U. Divrikli, L. Elçi, Determination of some trace metals in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with cerium (IV) hydroxide, *Anal. Chim. Acta.* 452 (2002) 231–235.
- [21] M. Soylak, S. Saracoglu, U. Divrikli, L. Elci, Coprecipitation of heavy metals with erbium hydroxide for their flame atomic absorption spectrometric determinations in environmental samples, *Talanta* 15 (2005) 1098–1102 .
- [22] Ü. Divrikli, L. Elçi, Determination of some trace metals in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with cerium (IV) hydroxide, *Anal. Chim. Acta.* 452 (2002) 231–235.
- [23] M. Soylak, H. Balgunes, Gadolinium hydroxide coprecipitation system for the separation–preconcentration of some heavy metals, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 595–600.
- [24] B. Feist, B. Mikula, Preconcentration of some metal ions with lanthanum-8-hydroxyquinoline co-precipitation system, *Food Chem.* 147 (2014) 225–229.
- [25] A. Efendioğlu, M. Yağan, B. Batı, Bi(III)4-methylpiperidinedithiocarbamate coprecipitation procedure for separation–preconcentration of trace metal ions in water samples by flame atomic absorption spectrometric determination, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 160–165.
- [26] C.M.W. Z.B. Alfasi, *Preconcentration Techniques for Trace Elements*, CRC Press, Boca Raton, 1992.
- [27] C. Zhu, Coprecipitation in the barite isostructural family: 1. Binary mixing properties, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 68 (2004) 3327–3337.
- [28] J.D. Barnes, M.J.K. Thomas, R.C. Denney, J. Mendham, *Vogel - Análise Química Quantitativa*, 5th ed., Rio de Janeiro, 2002.
- [29] Z. Bahadır, V.N. Bulut, D. Ozdes, C. Duran, H. Bektas, M. Soylak, Separation and preconcentration of lead, chromium and copper by using with the combination coprecipitation-flame atomic absorption spectrometric determination, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1030–1034.
- [30] S. Saracoglu, M. Soylak, L. Elci, Separation/preconcentration of trace heavy metals in urine, sediment and dialysis concentrates by coprecipitation with samarium hydroxide for atomic absorption spectrometry, *Talanta.* 59 (2003) 287–293.

- [31] G. Doner, A. Ege, Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide, *Anal. Chim. Acta.* 547 (2005) 14–17.
- [32] C. Duran, D. Ozdes, D. Sahin, V.N. Bulut, A. Gundogdu, M. Soylak, Preconcentration of Cd(II) and Cu(II) ions by coprecipitation without any carrier element in some food and water samples, *Microchem. J.* 98 (2011) 317–322.
- [33] A.A. Gouda, A new coprecipitation method without carrier element for separation and preconcentration of some metal ions at trace levels in water and food samples, *Talanta.* 146 (2016) 435–441.
- [34] M. Soylak, G. Onal, Determination of trace metals by atomic absorption spectrometry after coprecipitation with europium hydroxide, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1130–1134.
- [35] S.L.C. Ferreira, W.N.L. Dos Santos, C.M. Quintella, B.B. Neto, J.M. Bosque-Sendra, Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry - Review, *Talanta.* 63 (2004) 1061–1067.
- [36] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escaleira, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta.* 75 (2008) 965–977.
- [37] T. Lundstedt, Experimental design and optimization, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 42 (1998) 3–40.
- [38] M.F. Pimentel, B.B. Neto, Calibração: uma revisão para químicos analíticos. *Química Nova, Quim. Nova.* 19 (1996) 268–277.
- [39] L.M.G.Z. Passari, P.K. Soares, R.E. Bruns, Estatística aplicada à química: dez dúvidas comuns, *Quim. Nova.* 34 (2011) 888–892.
- [40] A.I. Vogel, *Química Analítica Qualitativa - Vogel*, 1st ed., 1981.
- [41] M. Thompson, S.L.R. Ellison, R. Wood, Harmonized Guidelines for Single Laboratory Validation of Methods of Analysis, *Pure Appl. Chem.* 73 (2002) 835–855.
- [42] J.M. Green, A practical guide to analytical method validation, *Anal. Chem.* 68 (1996) 305–309.
- [43] F. Rosini, W.O. Matos, M.C. Santos, J. A. Nóbrega, Resoluções CONAMA N° 357 e Técnicas Espectroanalíticas: meios adequados aos fins?, *Rev. Anal.* (2006) 22.

- [44] E. Yildiz, S. Saçmacı, S. Kartal, M. Saçmacı. A new chelating reagent and application for coprecipitation of some metals in food samples by FAAS, *Food Chem.* 194 (2016) 143-148.
- [45] A. Fisher, D. Kara, Determination of rare earth elements in natural water samples: A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies, *Anal. Chim. Acta.* 935 (2016) 1–29.
- [46] I. Çelik, D. Kara, C. Karadaş, A. Fisher, S.J. Hill, A novel ligandless-dispersive liquid-liquid microextraction method for matrix elimination and the preconcentration of rare earth elements from natural waters, *Talanta* 134 (2015) 476–481.
- [47] X.Q. Guo, X.T. Tang, M. He, B.B. Chen, K. Nan, Q.Y. Zhang, B. Hu, Dual dispersive extraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of trace REEs in water and sediment samples, *RSC Adv.* 4 (2014) 19960.
- [48] K. Chandrasekaran, D. Karunasagar, J. Arunachalam, Dispersive liquid–liquid micro-extraction for simultaneous preconcentration of 14 lanthanides at parts per trillion levels from groundwater and determination using a micro-flow nebulizer in inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 1024.
- [49] M.H. Mallah, F. Shemirani, M.G. Maragheh, Ionic liquids for simultaneous preconcentration of some lanthanoids using dispersive liquid-liquid microextraction technique in uranium dioxide powder, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 1947–1951.
- [50] Y. Li, W. Guo, Z. Wu, L. Jin, Y. Ke, Q. Guo, S. Hu, Determination of ultra-trace rare earth elements in high-salt groundwater using aerosol dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after iron hydroxide co-precipitation, *Microchem. J.* 126 (2016) 194–199.
- [51] M. Raso, P. Censi, F. Saiano, Simultaneous determinations of zirconium, hafnium, yttrium and lanthanides in seawater according to a co-precipitation technique onto iron-hydroxide, *Talanta* 116 (2013) 1085–1090.
- [52] A. El-Taher, Rare-earth elements in Egyptian granite by instrumental neutron activation analysis, *Appl. Radiat. Isot.* 65 (2007) 458–464.

- [53] V. Orescanin, L. Mikelic, V. Roje, S. Lulic, Determination of lanthanides by source excited energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) method after preconcentration with ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC), *Anal. Chim. Acta.* 570 (2006) 277–282.
- [54] L. Li, Y. Huang, H.Y. Sun, L.T. Yan, S.L. Feng, Q. Xu, X.Q. Feng, Study on the property of the production for Fengdongyan kiln in Early Ming dynasty by INAA and EDXRF, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 381 (2016) 52–57.
- [55] M.M. Hassanien, I.M.M. Kenawy, M.E. Khalifa, M.M. Elnagar, Mixed micelle-mediated extraction approach for matrix elimination and separation of some rare earth elements, *Microchem. J.* 127 (2016) 125–132.
- [56] D. Azizi, F. Larachi, M. Latifi, Ionic-liquid collectors for rare-earth minerals flotation: Case of tetrabutylammonium bis(2-ethylhexyl)-phosphate for monazite and bastn site recovery, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 506 (2016) 74–86.
- [57] A. Jordens, C. Marion, T. Grammatikopoulos, B. Hart, K.E. Waters, Beneficiation of the Nechalacho rare earth deposit: Flotation response using benzohydroxamic acid, *Miner. Eng.* 99 (2016) 158–169.
- [58] Y.R. Smith, D. Bhattacharyya, T. Willhard, M. Misra, Adsorption of Aqueous Rare Earth Elements using Carbon Black Derived from Recycled Tires, *Chem. Eng. J.* 296 (2016) 102–111.
- [59] T. Ogata, H. Narita, M. Tanaka, Adsorption mechanism of rare earth elements by adsorbents with diglycolamic acid ligands, *Hydrometallurgy.* 163 (2016) 156–160.
- [60] N. Ozturk, V.N. Bulut, C. Duran, M. Soylak, Coprecipitation of palladium(II) with 1,5-diphenylcarbazite–copper(II) and determination by flame atomic absorption spectrometry, *Desalination* 270 (2011) 130–134.
- [61] M. Tuzen, M. Soylak, Multi-element coprecipitation for separation and enrichment of heavy metal ions for their flame atomic absorption spectrometric determinations, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 724–729.
- [62] S. Chen, X. Cheng, Y. He, S. Zhu, D. Lu, Determination of the rare earth elements La, Eu, and Yb using solidified floating organic drop microextraction

and electrothermal vaporization ICP-MS, *Microchim. Acta.* 180 (2013) 1479–1486.

[63] K. Kocot, K. Pytlakowska, B. Zawisza, R. Sitko, How to detect metal species preconcentrated by microextraction techniques?, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 82 (2016) 412–424.

[64] I. de la Calle, F. Pena-Pereira, I. Lavilla, C. Bendicho, Liquid-phase microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry: A review, *Anal. Chim. Acta.* 936 (2016) 12–39.

[65] Y. Cai, B. Chen, M. He, X. Liu, H. Bin, Gold nanoparticles as intermediate ligands for polymer monolithic capillary microextraction of trace rare earth elements followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 127 (2017) 56–63.

[66] C. Karadaş, D. Kara, A. Fisher, Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with off-line column preconcentration using 2,6-diacetylpyridine functionalized Amberlite XAD-4, *Anal. Chim. Acta.* 689 (2011) 184–189.

[67] H. Duan, J. Lin, Z. Gong, J. Huang, S. Yang, Removal of High-Salinity Matrices through Polymer-Complexation-Ultrafiltration for the Detection of Trace Levels of REEs Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Talanta* 143 (2015) 287–293.

[68] G.G. Arantes de Carvalho, S. Kondaveeti, D.F.S. Petri, A.M. Fioroto, L.G.R. Albuquerque, P. V. Oliveira, Evaluation of calcium alginate beads for Ce, La and Nd preconcentration from groundwater prior to ICP OES analysis, *Talanta* 161 (2016) 707–712.