

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Extração de elementos traço da água do mar por
coprecipitação e determinação por ICP-MS**

**Extraction of trace elements of seawater by coprecipitation and determination
by ICP-MS**

Vitor Nunes da Conceição

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2019**

Vitor Nunes da Conceição

**Extração de elementos traço da água do mar por
coprecipitação e determinação por ICP-MS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Elementos traço e Química Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro

**VITÓRIA
2019**

Extração de elementos traço da água do mar por
coprecipitação e determinação por ICP-MS

Vitor Nunes da Conceição

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Química.

Aprovado(a) em 29/03/2019 por:

Profa. Dra. Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora

Profa. Dra. Araceli Verónica Flores Nardy Ribeiro
Instituto Federal do Espírito Santo

Profa. Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde
Universidade Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Março de 2019

À minha família por todo amor e apoio.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar sempre ao meu lado e por sempre me dar forças e esperanças para superar todos os obstáculos e continuar seguindo os meus sonhos.

À toda minha família pelo apoio. Em especial, ao meu pai, Ericsson Nunes da Conceição, e minha mãe, Zilda Maria Klein, por me darem a oportunidade de estudar, para que eu pudesse correr atrás de todos os meus sonhos e chegar onde estou.

À minha orientadora professora Dra. Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro, pela orientação, paciência, incentivo, carinho e disponibilidade em me ajudar. Sou muito grato pela relação que mantivemos nesses 2 anos, principalmente pela sua compreensão.

À professora Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde, à Dra. Araceli Verónica Flores e ao Dr. Jefferson Souza Rodrigues, pelas importantes contribuições feitas neste trabalho.

Ao professor Dr. Levy de Carvalho Gomes e a Universidade Vila Velha pela parceria no trabalho.

Ao Otávio Arruda Heringer e Tommasi Analítica, pela parceria e pelas análises realizadas para este trabalho.

Às amigas Bruna Miurim Dalfior e Roberta Chechetto Salles, por me acolherem desde quando cheguei ao laboratório, pelos conselhos, paciência, ensinamentos e principalmente por me ajudarem neste trabalho do início ao fim. Vocês são os maiores presentes que levo da UFES, obrigado por todas as conversas, risadas, companheirismo e amizade.

Aos amigos Alexandre Perin, Carine Ribeiro, Emanuelle Evely, Erika Vieira, Giovanna Freire, Lorena Kapitzky, Maurício Ribeiro, Mayara Cadorini e Natwrie Malta, pelo companheirismo, apoio, e todos os conselhos em momentos difíceis.

Aos amigos do Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA), em especial: Bruna Marine, Eldis Maria, Jefferson Rodrigues, Júlia Perry, Larissa Dias, Larissa Mota,

Maiara Krause, Nathália Wyatt, Rafael Mantovaneli, Suellen Gerônimo, Taynara Campos e Thábita Marchezi pelo companheirismo.

Ao Departamento de Química, ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo e ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo, pela estrutura e suporte durante esses 2 anos do mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) pelo apoio financeiro.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, muito obrigado!!

“Coragem é a resistência ao medo, o domínio do medo – não a ausência do medo”.

Mark Twain

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de um instrumento de ICP-MS (Adaptado de PINTO, 2010).....	21
Figura 2 – Tocha de ICP, onde H representa campo magnético e I a bobina de indução (PETRY, 2005).....	22
Figura 3 – Precipitado floculado com formas irregulares (OHLWEILER, 1976).	24
Figura 4 – Pontos monitorados pela Prefeitura Municipal de Vitória, que classifica a qualidade das águas como próprias, impróprias e interditadas com sinalização verde, amarela e vermelha respectivamente.	31
Figura 5 – Mapa da Baía de Vitória – ES com os pontos (P1, P2, P3, P4 e P5) de coleta das amostras de água do mar.	35
Figura 6 – Superfície de resposta da otimização para duas variáveis: Centrifugação (min) x NH ₃ (µL).	38
Figura 7 – Superfície de resposta da otimização para duas variáveis: NH ₃ (µL) x HNO ₃ (µL).....	39
Figura 8 – Superfície de resposta da otimização para duas variáveis: Centrifugação (min) x HNO ₃ (µL).....	39
Figura 9 – Curvas analíticas com padrão interno para Arsênio.....	42
Figura 10 – Curvas analíticas com padrão interno para Cobalto.....	42
Figura 11 – Curvas analíticas com padrão interno para Cromo.	43
Figura 12 – Curvas analíticas com padrão interno para a Cobre.	43
Figura 13 – Curvas analíticas com padrão interno para Manganês.	43
Figura 14 – Curvas analíticas com padrão interno para Chumbo.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Interferências espectrais poliatômicas (Adaptado de THOMAZ, 2003). ...	23
Tabela 2 – Parâmetros Instrumentais do ICP-MS.	29
Tabela 3 – Valoração das faixas de recuperações desejadas e indesejadas.	33
Tabela 4 – Faixas de concentração dos analitos das curvas de calibração.	34
Tabela 5 – Variáveis e níveis utilizados no estudo da otimização multivariada.	36
Tabela 6 – Recuperações dos elementos com adição de analito para otimização. ...	37
Tabela 7 – Pontos críticos dos experimentos.	40
Tabela 8 – Valores de recuperação de analito utilizando diferentes volumes de amostra.	40
Tabela 9 – Equação das curvas analíticas com padrão interno e fator de pré-concentração real encontrado dos analitos.	41
Tabela 10 – Equação da reta de regressão e coeficiente de determinação.	45
Tabela 11 – Valores de recuperação obtidos após adição dos analitos em dois níveis de concentração.	45
Tabela 12 – Limites de detecção (LD) em ng L^{-1} obtidos para o método de coprecipitação e a determinação de elementos traço em amostras de água do mar por ICP-MS.	47
Tabela 13 – Concentração (média \pm desvio padrão, $n = 3$) dos analitos e suas extrações (%) obtidas após adição de MgSO_4 e aplicação da coprecipitação no material de referência certificado.	48
Tabela 14 – Concentração (média \pm desvio padrão, $n = 3$) de elementos traço determinados por ICP-MS em amostras de água do mar coletadas na Baía de Vitória – ES com o uso da coprecipitação.	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS – Espectrometria de Absorção Atômica

ANOVA – Análise de variância

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOAC – Associação Oficial de Química Analítica

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

ICMBio – Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade

ICP OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

ICP-MS – Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

MRC – Material de Referência Certificado

m/z – Razão massa/carga

pH – Potencial hidrogênico

LISTA DE SÍMBOLOS

g – Grama

L – Litro

MΩ - Megaohm

μg – Micrograma

μL - Microlitro

mg – Miligrama

mL – Mililitro

min – Minuto

nm – Nanômetro

% – Porcentagem

V – Volume

W – Wats

RESUMO

A qualidade dos oceanos tem sido alterada constantemente em diferentes escalas, em consequência de fatores naturais e principalmente antrópicos. As atividades industriais, de mineração e agropecuária têm contribuído significativamente para o aumento da concentração de elementos traço em ambientes marinhos, impactando diretamente em seu ecossistema e na saúde pública. Diante do exposto, a determinação e o monitoramento de elementos traço na água do mar é de grande importância. A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é muito utilizada para a determinação de elementos traço em água do mar, no entanto, há um grande desafio, pois, a matriz salina é considerada complexa, causando inúmeras interferências espectrais e não-espectrais. Desse modo, torna-se necessário o estudo de metodologias de extração de elementos traço nessa matriz. Nesse sentido, o presente trabalho visou, inicialmente, a determinação de As, Cr, Cu, Mn e Pb em água do mar por ICP-MS, no modo padrão (sem célula de reação e colisão), após a precipitação do íon Mg^{2+} presente na água do mar com amônia, formando $Mg(OH)_2$, e a coprecipitação de alguns elementos traço. Ferramentas estatísticas multivariadas, como o planejamento composto central, a função de desejabilidade e a metodologia de superfície de resposta foram utilizadas para otimizar o procedimento de coprecipitação. Os valores ótimos obtidos para 45 mL de amostra, foram 1200 μ L de amônia aquosa concentrada, 30 minutos de tempo de centrifugação e 400 μ L de ácido nítrico concentrado. Posterior à otimização, foram realizados testes da extração por coprecipitação para outros elementos traço, os quais resultaram uma boa performance para Co, assim, o elemento foi incluído nos estudos seguintes. O procedimento obtido apresentou baixos limites de detecção na amostra (0,02 a 3,71 $ng L^{-1}$), uma vez que foram obtidos bons fatores de pré-concentração. Boa exatidão do método foi alcançada verificada pela análise de material de referência certificado Trace Metals 1 na água do mar e o percentual de recuperação (60,5 a 105,8 %) foram avaliados. Assim, o procedimento proposto pode ser considerado uma boa estratégia para a determinação de As, Co, Cr, Cu, Mn e Pb na água do mar por ICP-MS, devido à sua simplicidade e baixo custo, além da boa sensibilidade e precisão alcançada.

Palavras-chave: água do mar, elementos traço, coprecipitação, ICP-MS.

ABSTRACT

The quality of the oceans has been constantly changing at different scales, as a consequence of natural and mainly anthropic factors. The industrial, mining and agricultural activities have contributed significantly to the increase of trace element concentration in marine environments, impacting directly on its ecosystem and public health. In view of the above, the determination and monitoring of trace elements in sea water is of great importance. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is widely used for the determination of trace elements in sea water, however, there is a great challenge because the salt matrix is considered complex, causing numerous spectral and non-spectral. Thus, it is necessary to study trace element extraction methodologies in this matrix. In this sense, the present work initially aimed at the determination of As, Cr, Cu, Mn and Pb in sea water by ICP-MS in the standard mode (without reaction cell and collision) after the precipitation of the present Mg^{2+} ion in the seawater with ammonia, forming $Mg(OH)_2$, and coprecipitation of some trace elements. Multivariate statistical tools such as central composite planning, desirability function and response surface methodology were used to optimize the coprecipitation procedure. The optimal values obtained for 45 mL of sample were 1200 μ L of concentrated aqueous ammonia, 30 minutes of centrifugation time and 400 μ L of concentrated nitric acid. After the optimization, extraction tests were performed with other trace elements with coprecipitation, where good results were obtained for Co, thus, the element was included in the following studies. The obtained procedure had low detection limits in the sample (0.02 to 3.71 $ng\ L^{-1}$), since good preconcentration factors were obtained. Accuracy of the method was verified by Trace Metals 1 certified reference material in seawater analyzes and the recovery percentage test (60.5 to 105.8%). Thus, the proposed procedure can be considered a good strategy for the determination of As, Co, Cr, Cu, Mn and Pb in sea water by ICP-MS, due to its simplicity and low cost, besides the good sensitivity and accuracy achieved.

Keyword: seawater, trace elements, coprecipitation, ICP-MS.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Sistemas aquáticos marinhos	17
1.2 Elementos traço em ambientes marinhos.....	18
1.3 Espectrometria atômica para determinação de elementos traço	20
1.4 Interferências na determinação de elementos traço em matriz salina por ICP-MS	22
1.5 Precipitação e Coprecipitação	23
1.6 Coprecipitação em amostras de água salina para extração de elementos traço	25
2. OBJETIVOS	28
2.1 Objetivos Gerais	28
2.2 Objetivos Específicos.....	28
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
3.1 Instrumentação	29
3.2 Materiais e reagentes	29
3.3 Coleta das amostras para Coprecipitação	30
3.4 Preparo das amostras: Coprecipitação.....	31
3.5 Padrão Interno para matriz salina	32
3.6 Planejamento e otimização de experimentos	32
3.7 Pré-concentração	33
3.8 Determinação de cloreto.....	34
3.9 Aplicação do Método Proposto	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1 Planejamento composto central.....	36

4.2 Avaliação da coprecipitação otimizada para diferentes volumes de amostra e diferentes pré-concentrações	40
4.3 Determinação da pré-concentração.....	41
4.4 Determinação de Cloreto	44
4.5 Figuras analíticas e de mérito	45
4.5.1 Sensibilidade	45
4.5.2 Limites de detecção e quantificação	46
4.5.3 Material de referência certificado	47
4.6 Aplicação da coprecipitação na determinação de elementos traço em amostras de água do mar.....	48
5. CONCLUSÃO.....	50
6. REFERÊNCIAS.....	51

1. INTRODUÇÃO

1.1 Sistemas aquáticos marinhos

Os oceanos são considerados como umas das principais fontes de atividade biológica, de biodiversidade e de produção de biomassa. Eles propiciam alimentos, oxigênio e outras fontes de produtos naturais para a existência humana, além de interagirem com a atmosfera, influenciando o clima (SANDIFER et al, 2004; FELÍCIO, OLIVEIRA & DEBONSI, 2012).

Nas últimas décadas, a qualidade de sistemas aquáticos tem sido alterada constantemente em diferentes escalas, em consequência de fatores naturais e antrópicos. Nesse sentido, as atividades humanas são responsáveis pela poluição desses locais, devido ao grande número de subprodutos que são formados nas variadas atividades de produção, como as indústrias, mineradoras e agropecuária (PEREIRA, 2004; LIMA & MEURE, 2013). Essa poluição pode colocar em risco a extinção de diversas espécies marinhas e a produção de doenças na população humana, através da contaminação por microrganismos patogênicos e contaminação química (MOURA et al., 2011).

A contaminação por elementos traços em ambientes aquáticos marinhos na Costa Sudeste da Índia tem sido associada a atividades humanas desenvolvidas no entorno, através do escoamento urbano, esgoto, efluentes e resíduos industriais, operações de mineração, depósitos domésticos de lixo e escoamento de fungicidas agrícolas (ALEMDAROGLU, ONUR & ERKAKAN, 2003; KUMAR et al., 2013).

Organismos marinhos presentes na foz do Rio Doce foram diretamente afetados após o rompimento da barragem em Mariana, em 2015, no Estado de Minas Gerais, onde os níveis de As, Cd e Pb excederam os limites estabelecidos pela resolução nº 42 de 2013 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), causando, assim, a proibição da pesca na região (ICMBio, 2016) e impactando diretamente a população que vive na área costeira.

Dessa forma, as relações entre a saúde pública, a qualidade do oceano e as atividades socioeconômicas são necessárias e tornam-se cada vez maiores devido ao rápido desenvolvimento das áreas costeiras e do grande número de pessoas que

vivem nestes locais, onde a vulnerabilidade socioambiental é maior devido à essas interações. Assim, é necessário o investimento na infraestrutura desses locais, como, por exemplo, no saneamento básico e no tratamento de efluentes industriais (MOURA et al., 2011; FREITAS, ALMEIDA & VITÓRIA 2016).

Diante dos impactos marinhos apresentarem grande importância social e econômica para a população, estando os contaminantes químicos diretamente relacionados com a saúde humana, faz-se necessário uma avaliação criteriosa dos elementos traço presentes nesses ambientes.

1.2 Elementos traço em ambientes marinhos

O ciclo hidrogeoquímico dos elementos traço desempenha um papel significativo nos ecossistemas aquático e terrestre. As consequências ecológicas da contaminação por elementos traço em águas são difíceis de prever e avaliar. Parte destes elementos não permanece em formas solúveis nas águas, estando presentes, principalmente, como coloides suspensos ou fixados por substâncias orgânicas e minerais (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

As atividades industriais de mineração e agropecuárias são uns dos principais meios de contaminação de elementos traço no ambiente aquático. Na indústria, o descarte de efluentes sem o devido tratamento, é a forma mais comum de poluição. Além disso, a Indústria é a principal fonte de poluição atmosférica com a liberação de partículas no ambiente (OLIVEIRA, 2007). A mineração acarreta a remoção da vegetação e a exposição do solo a processos erosivos, podendo causar o assoreamento dos corpos d'água no entorno (MECHI & SANCHES, 2010). Enquanto que na agricultura, a contaminação por elementos traço ocorre pela utilização de fertilizantes e agrotóxicos que em contato com o solo, podem contaminar as águas superficiais e as bacias hidrográficas, através da lixiviação e conseqüentemente, podendo ser transportado aos ambientes marinhos (HOODA, 2010; VALLE, 2012).

Alguns elementos traço são considerados poluentes prioritários, entre eles, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb e Zn, em vista de se originarem de processos metalúrgicos, produção de energia, mineração, descarga de dejetos industriais, pesticidas e indústria microeletrônica (JING & KJELLERUP, 2018).

Li e colaboradores (2017), realizaram o monitoramento de elementos traço em diferentes pontos de água do mar e sedimento do estuário Yalujiang, na China, e constataram que as concentrações de Cu, Cd, Cr e Zn na região eram provenientes de mina de cobre e efluentes industriais costeiros, enquanto Pb e Hg eram derivados da emissão de veículos e combustão de óleo.

As concentrações de elementos traço em ambientes marinhos, podem também estar relacionadas com as estações do ano. Na Índia, por exemplo, país em que há grandes períodos chuvosos (monções), um estudo mostrou que as concentrações dos elementos traço, em particular na água do mar, advindas das ações antrópicas, dependiam ainda de outros fatores climáticos, entre eles, períodos chuvosos e não chuvosos, flutuações sazonais e a direção de ventos (ACHARY et. al., 2016).

Os elementos traço, após o contato com os corpos d'água, podem ser encontrados em duas formas, em matéria suspensa ou dissolvida. Os corpos d'água com alta quantidade de sólidos dissolvidos, são de menor potabilidade e não recomendados para a pesca, pois podem induzir reações fisiológicas ao consumidor através da bioacumulação, como o As, por exemplo, que pode afetar a fosforilação oxidativa e a síntese de ATP (FERREIRA, 2015; JING & KJELLERUP, 2018). Enquanto que as águas com alto teor de sólidos em suspensão, podem ser insalubres, não recomendadas para alguns tipos de uso, como, por exemplo, banho (WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2012).

No entanto, os elementos traço não estão presentes exclusivamente na água, visto que partes destes podem se depositar nos sedimentos de fundo, exercendo importante ação no processo de poluição de lagos, rios e mares, contribuindo também para a bioacumulação nos organismos aquáticos, além de gerar distúrbios metabólicos (OLIVEIRA, 2013).

Os elementos traço que se encontram nestes sistemas marinhos, podem ser bioacumulados por duas formas, pelo fenômeno de biomagnificação (na qual suas concentrações aumentam de forma progressiva ao longo da cadeia alimentar ecológica, ou seja, em diferentes níveis tróficos), e pelo fenômeno de bioconcentração (onde os organismos aquáticos concentram estes elementos traço no mesmo nível trófico). Este processo de bioacumulação afeta a população através da pesca

contaminada, resultando em diversas doenças. Dessa forma, se torna importante o monitoramento e quantificação de elementos traço em sistemas aquáticos marinhos, devido, principalmente, ao grande avanço das ações antrópicas dos últimos anos (BAIRD, 2011).

Diante disso, alguns elementos traço foram escolhidos para serem quantificados, em água do mar, nesse trabalho: As, elemento capaz de promover câncer e doenças cardiovasculares (TANG et al., 2017); Co, elemento essencial para a síntese de vitamina B12 em plantas e animais, estando relacionado, ainda, com a atividade neuronal (ZEESHAN et al., 2017); Cr, altamente reativo e carcinogênico, que origina uma diversidade de compostos tóxicos dependentes do seu estado de oxidação (VALE et al., 2011); Cu, essencial aos organismos vivos em baixas concentrações, no entanto, em concentrações elevadas, pode causar dano ao fígado além de náusea, vômito e diarreia (CETESB, 2018); Mn, que pode provocar depressão e perdas da mobilidade motora em animais quando expostos à altas concentrações (YAGAMATA et al., 2017) e Pb, que acarreta em doenças cardiovasculares e perda de memória a curto prazo (JING & KJELLERUP, 2018)

1.3 Espectrometria atômica para determinação de elementos traço

Considerando a contaminação e os consequentes impactos causados por elementos traço, sua determinação é de extrema importância. Nesse sentido, a espectrometria atômica é muito utilizada para a determinação dos elementos em nível traço. Entre os principais métodos de espectrometria atômica destacam-se a espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

A espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado apresenta algumas vantagens por ser uma técnica multielementar, apresentar baixos limites de detecção e quantificação, alta sensibilidade e seletividade, além de boa frequência analítica, sendo amplamente utilizada em amostras ambientais e geológicas devido a sua capacidade de determinação de elementos traço em níveis de ng L^{-1} (THOMAZ, 2004; MKETO, NOMNGONGO, & NGILA, 2016; PÉREZ-ÁLVAREZ et al., 2019).

Um equipamento de ICP-MS é composto por um sistema de introdução de amostra, uma fonte de íons (plasma indutivamente acoplado), uma interface para extração dos íons, um analisador de massas (geralmente o quadrupolo) e um detector (multiplicador de elétrons). O esquema de um instrumento de ICP-MS está representado na Figura 1.

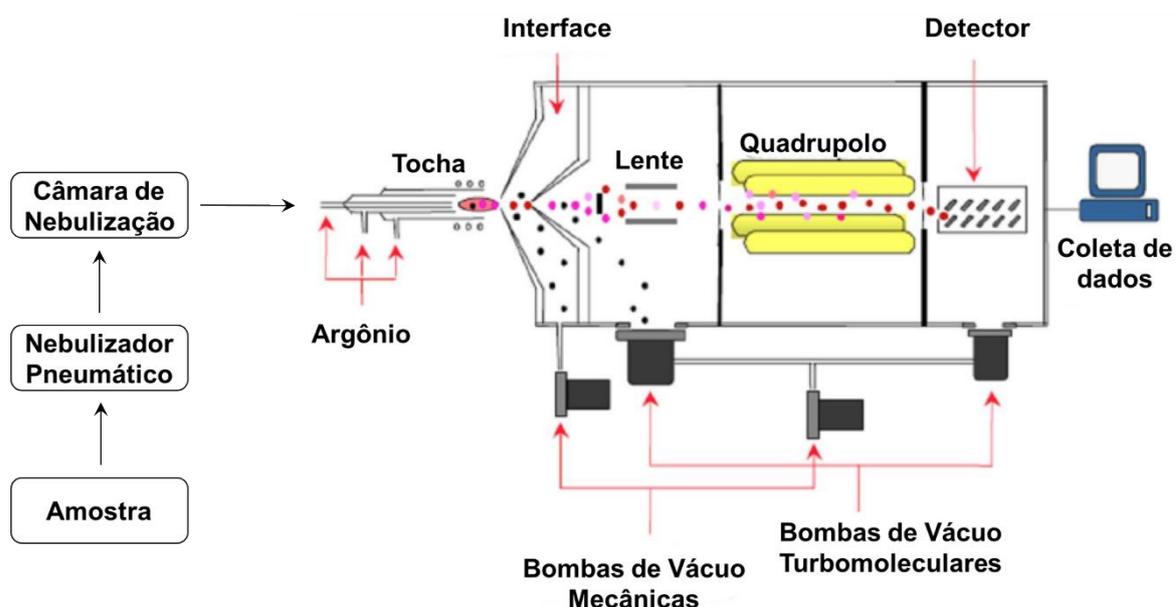


Figura 1 – Esquema de um instrumento de ICP-MS (Adaptado de PINTO, 2010).

A introdução da amostra, que geralmente se encontra em forma líquida, é bombeada através de uma bomba peristáltica até o nebulizador, local em que a amostra líquida será convertida em um fino aerossol. Este aerossol é conduzido até a câmara de nebulização na qual as gotas menores são separadas das maiores, sendo estas descartadas, e as menores transportadas até a tocha do ICP através de um fluxo de gás de argônio (THOMAS, 2004).

O plasma é um gás parcialmente ionizado contendo átomos, moléculas, íons e elétrons livres. A tocha de um plasma, na Figura 2, é formada por tubos concêntricos por onde flui o gás argônio. O gás de refrigeração é responsável por provocar o isolamento térmico do cilindro mais externo, resfriando as paredes internas do tubo central (gás de refrigeração). O tubo do gás auxiliar é o local onde o plasma será estabilizado durante a introdução da amostra. Enquanto que no tubo central, o gás de nebulização é responsável pela condução da amostra até o plasma (PETRY, 2005).

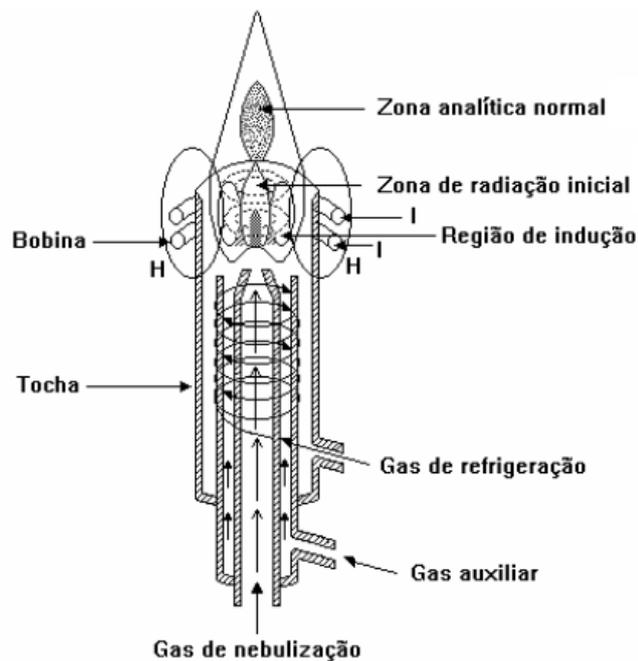


Figura 2 – Tocha de ICP, onde H representa campo magnético e I a bobina de indução (PETRY, 2005).

Assim que os íons são produzidos no plasma, os mesmos são direcionados à região de interface, que consiste em cones metálicos com pequenos orifícios, que são mantidos a vácuo por uma bomba mecânica, para permitir que passem para a lente iônica e chegue ao analisador de massas, onde há um campo quadrupolar bidimensional através de dois pares de cilindros para a separação dos íons pela razão massa/carga (m/z). No processo final, os íons ao chegarem no detector, são convertidos em um sinal elétrico e processados (THOMAS, 2004).

1.4 Interferências na determinação de elementos traço em matriz salina por ICP-MS

Apesar do ICP-MS apresentar sensibilidade necessária para a determinação de elementos traço com limites de quantificação de até ng kg^{-1} , um grande desafio está na análise de amostras salinas, cuja matriz é considerada complexa e que gera inúmeras interferências. Uma das grandes interferências para esse tipo de matriz salina é a espectral poliatômica, apresentada na Tabela 1, que é causada por íons que apresentam a mesma razão massa/carga do analito em questão, o que acarreta um maior sinal para a razão m/z do elemento, ou seja, gerando resultados que não apresentam as reais condições do ambiente em estudo.

Tabela 1 – Interferências espectrais poliatômicas (Adaptado de THOMAS, 2004).

Elemento/Isótopo	Matriz/Solvente	Interferência
⁷⁵ As	Água do mar ou HCl	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺
⁵² Cr	Orgânico	⁴⁰ Ar ¹² C ⁺
⁵³ Cr	Orgânico	⁴⁰ Ar ¹³ C ⁺
⁶³ Cu	Água do mar	⁴⁰ Ar ²³ Na ⁺
⁵⁶ Fe	H ₂ O	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺
²⁴ Mg	Orgânico	¹² C ¹² C ⁺
⁵⁵ Mn	HNO ₃	⁴⁰ Ar ¹⁵ N ⁺
⁶⁴ Zn	H ₂ SO ₄	³² S ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺

Além das interferências espectrais, a matriz salina pode, ainda, causar interferências não espectrais, acarretando uma perda de sensibilidade do método, devido à viscosidade, densidade e tensão superficial relacionada à presença de grandes quantidades de sais dissolvidos, que influem no transporte da amostra ao plasma (ALMEIDA, 2008). A fim de evitar todas essas possíveis interferências, têm-se desenvolvido e utilizado cada vez mais metodologias de extração do analito, como a o uso de resinas quelantes, a microextração líquido-líquido e, principalmente, a coprecipitação, visando obter extratos aquosos de baixa salinidade que contenham os analitos a serem determinados (RAHMI et al., 2006; ÇÉLIK et al., 2015; SOONDEGARD, ASMUND & LARSEN, 2015; YANG et al., 2016; ARSLAN, OYMAK & WHITE, 2018). Além disso, para contornar as interferências poliatômicas, alguns espectrômetros de massas possuem células de colisão e reação (THOMAS, 2004).

1.5 Precipitação e Coprecipitação

A coprecipitação é um processo no qual íons aquosos são arrastados juntos com um precipitado. Para entender tal fenômeno, é necessário compreender primeiramente as formas e a formação de um precipitado. Um precipitado pode ser formado através de dois processos: da nucleação e do crescimento da partícula. Estes processos podem ser influenciados por diversos fatores como: solubilidade, temperatura, concentração dos reagentes e a velocidade com que os reagentes são misturados (HARRIS & LUCY, 2012; SKOOG et. al., 2014).

A nucleação é o processo inicial de qualquer formação de precipitado e acontece quando os íons, átomos ou moléculas se juntam para formar um sólido. A precipitação posterior dependerá da competição entre a nucleação adicional e o crescimento dos núcleos existentes. Se a nucleação prevalece, o resultado será de um precipitado com grande quantidade de partículas pequenas (coloidais e floculados), podendo gerar precipitados gelatinosos, onde ocorre a coprecipitação; no entanto, se o crescimento dos núcleos é predominante, então ocorrerá a formação de grandes partículas, precipitados cristalinos (SKOOG et. al., 2014).

Os precipitados cristalinos, bem desenvolvidos, são os de interesse para a gravimetria por serem apropriados para filtrações e lavagens, diminuindo a contaminação. Enquanto que os precipitados gelatinosos, que resultam da floculação de coloides, são volumosos e de interesse para a coprecipitação (OHLWEILER, 1976; HARRIS & LUCY, 2012).

Os precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ por exemplo, são os mais utilizados na coprecipitação e possuem a consistência gelatinosa quando são formados por adição de NH_3 , reagente muito utilizado principalmente pela sua alta pureza e fácil disponibilidade (ARSLAN, OYMAK & WHITE, 2018). As partículas primárias coloidais desses precipitados, são propensas a aderirem umas às outras formando agregados secundários. Essas partículas secundárias contêm milhares ou milhões de partículas primárias dispostas irregularmente, são amorfas (uma estrutura sem ordenação espacial) como mostra a figura 3 (OHLWEILER, 1976; SKOOG et. al., 2014).

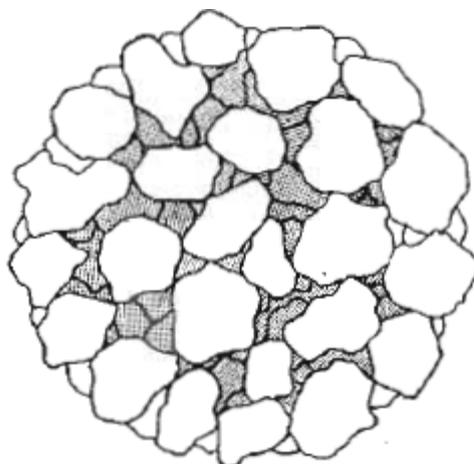


Figura 3 – Precipitado floculado com formas irregulares (OHLWEILER, 1976).

O coloide floculado é poroso e tem a capacidade de reter quantidades consideráveis de água no interior onde se encontram os agregados secundários. Entretanto, esses precipitados são de difícil filtrabilidade e tendem a formar uma camada impermeável sobre o papel de filtro, obstruindo-o (OHLWEILER, 1976). E são nesses precipitados que ocorre a coprecipitação, fenômeno em que arrasta os analitos solúveis de uma solução durante a formação do precipitado (SKOOG et al., 2014).

Existem quatro formas de ocorrer a coprecipitação, sendo elas: a **inclusão isomórfica**, em que o íon a ser arrastado possui características parecidas do elemento de interesse a ser precipitado, permitindo-lhe alojar-se na rede cristalina sem causar tensões e distorções apreciáveis, formando um cristal misto; a **inclusão não-isomórfica**, onde o analito a ser arrastado não possui características semelhantes, distorcendo a rede cristalina; a **oclusão**, em que o analito é aprisionado no interior do cristal durante sua rápida formação; e o processo mais natural de ocorrer, a coprecipitação por **adsorção superficial**, em que o precipitado é formado por íons presentes na solução que adsorvem na superfície do sólido (OHLWEILER, 1976; HARRIS & LUCY, 2012; SKOOG et. al., 2014).

A adsorção superficial é originada devido ao carregamento eletrostático na superfície do precipitado, pela atração entre a carga do analito e a do coloide. Nessa interação, ocorre a formação de uma dupla camada elétrica, composta pelo balanceamento entre a camada da adsorção primária, formada por íons do precipitado carregado; e a do contra íon, formada por íons do analito opostamente carregadas, que se encontravam solúveis na amostra, proporcionando a estabilidade da suspensão coloidal. Assim, a coprecipitação ocorrerá em larga escala no fenômeno da adsorção social, devido à sua grande superfície de contato e à formação da camada contra íon. (SKOOG et. al., 2014).

1.6 Coprecipitação em amostras de água salina para extração de elementos traço

A metodologia de coprecipitação tem se mostrado eficiente para a extração dos elementos traço de diferentes tipos de matriz, principalmente a salina, através de procedimentos simples, mais baratos e com o uso de poucos reagentes. A seguir, são

exemplificados alguns estudos em que a metodologia de coprecipitação foi utilizada para a extração e pré-concentração de elementos traço.

Em 1985, Akagi e colaboradores utilizaram um procedimento de coprecipitação com $\text{Ga}(\text{OH})_3$, a fim de pré-concentrar e determinar Al, Co, Cr, Fe, La, Ni, Ti, Y e Pb em água do mar por ICP OES. Neste método, os autores envelheceram o precipitado, deixando-o em contato com a solução mãe por 24 horas. Os limites de detecção obtidos foram de 5 a 150 ng L^{-1} .

Em 1996, Sawatari e colaboradores desenvolverem um método para a determinação de múltiplos elementos traço em amostras de água do mar, localizadas na baía de Tokyo, utilizando a coprecipitação com $\text{Ga}(\text{OH})_3$ para a pré-concentração e extração de elementos traço da matriz salina para posterior determinação por ICP-MS. As concentrações (ng L^{-1}) encontradas foram de 710 para As, 250 para Cr, 1000 para Cu, 330 para Co, 88 para Pb, 54000 para Mn, e 5700 para Zn.

Em 2011, Ardini e colaboradores utilizaram a coprecipitação com $\text{Mg}(\text{OH})_2$, para a extração e determinação de Cr, Fe, Mn, Pb e Zn em água do mar por ICP-MS, com o auxílio de uma célula de reação para a minimização das interferências poliatômicas decorrentes da matriz. O estudo obteve limites de detecção (ng L^{-1}) de 1,04 para Cr, 5,58 para Fe, 0,55 para Mn, 0,41 para Pb e 12,4 para Zn.

Em 2016, Li e colaboradores determinaram as concentrações de elementos terras raras em águas subterrâneas com alto teor de salinidade. O método de coprecipitação com $\text{Fe}(\text{OH})_3$ foi aplicado para a extração e a pré-concentração dos elementos em 15 vezes, para posterior análise por ICP-MS. As concentrações (ng L^{-1}) encontradas foram de 25,9 para La, 58,8 para Ce, 4,82 para Pr, 72,1 para Nd, 4,64 para Sm e 1,06 para Eu.

Yang e colaboradores (2016), utilizaram o método de coprecipitação com $\text{Mg}(\text{OH})_2$ para a determinação multielementar e um monitoramento ambiental em amostras de água do mar da China oriental por ICP-MS. As recuperações Cu, Co, V e Zn após a coprecipitação foram de 73, 96, 94 e 92% e os limites de detecção de 242 ng L^{-1} , 11,19 ng L^{-1} , 310 ng L^{-1} e 124 ng L^{-1} respectivamente.

Em 2018, Arslan e colaboradores determinaram as concentrações de 16 elementos traço através da coprecipitação sequencial em três etapas de $Mg(OH)_2$ com trietilamina. Foi possível reduzir as interferências espectrais através do uso da célula de colisão com H_2 . Os limites de detecção, alcançados neste trabalho, variaram de $0,01 \text{ ng L}^{-1}$ a 72 ng L^{-1} , sendo o método verificado por material de referência de água do mar, CASS-5.

Itoh e colaboradores (2018), utilizaram as metodologias extração em fase sólida (resina quelante Chelex-10) e a coprecipitação com $Fe(OH)_3$ simultaneamente para a determinação de As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e outros analitos por ICP-MS. Neste procedimento, os autores adicionaram partículas de resina quelante juntamente com o sal de ferro e acetato de amônio à amostra, e fizeram ajuste de pH. Como resultado, foi obtido boas recuperações (85 a 105%) e limites de detecção (ng L^{-1}) de 0,26 para As, 0,14 para Co, 1,3 para Cr, 2,1 para Cu, 3,1 para Ni e 0,56 para Pb.

Além das aplicações da coprecipitação na área de elementos traço e química ambiental, a metodologia é também utilizada para outras finalidades. Entre elas, o emprego da coprecipitação para a sintetização de óxidos de ferritas metálicas (BARBOSA, 2012), óxidos de cobre (RANGEL, 2014), óxidos de zinco (MAIA et al., 2016); e para a coprecipitação de DNA com fosfato de cálcio na terapia gênica (NARD, TEIXEIRA & SILVA, 2002; ZHANG, 2011). Dessa forma, a coprecipitação é uma metodologia muito utilizada, e estudos de aprimoramento da técnica tem sido realizados ao longo dos anos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Desenvolver uma metodologia de extração de elementos traço de água do mar por coprecipitação para determinação por ICP-MS sem o uso de célula de reação/colisão.

2.2 Objetivos Específicos

- Otimizar condições experimentais da coprecipitação utilizando ferramentas estatísticas multivariadas.
- Estabelecimento das características de desempenho do método analítico otimizado para determinação de As, Co, Cr, Cu, Mn e Pb por ICP-MS.
- Aplicar o método otimizado para a determinação por ICP-MS de As, Co, Cr, Cu, Mn e Pb em amostras de água do mar coletadas na baía de Vitória – ES.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Instrumentação

A determinação de As, Co, Cr, Cu, Mn e Pb foi realizada através de um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado, modelo NexION 300D (Perkin Elmer, USA) com as condições operacionais descritas na tabela 2. O gás argônio premier com pureza de 99,9992% (White Martins, Brasil) foi utilizado para a geração e manutenção do plasma, aspiração da amostra e gás auxiliar.

Tabela 2 – Parâmetros Instrumentais do ICP-MS.

Condições Operacionais	
Câmara de nebulização	Ciclônica de vidro com anteparo
Nebulizador	Concêntrico Meinhard, Tipo C
Cones	Níquel
Tocha	Tocha de quartzo EasyGlide™
Potência da radiofrequência	1450 W
Fluxo de gás auxiliar	1,20 L min ⁻¹
Fluxo de gás de plasma	16,00 L min ⁻¹
Fluxo de gás nebulizador	1,1 L min ⁻¹
Replicatas	3
Isótopos mensurados	⁷⁵ As, ⁵⁹ Co, ⁵³ Cr, ⁶³ Cu, ⁵⁵ Mn, ²⁰⁸ Pb.
Padrão Interno	²⁰⁹ Bi, ¹⁰³ Rh, ⁸⁹ Y

A centrifuga microprocessada (Quimis, Brasil) foi utilizada para a melhor separação do precipitado e bomba à vácuo (Vacuubrand, Alemanha) foi utilizada para a filtração do líquido sobrenadante.

3.2 Materiais e reagentes

Para a descontaminação de materiais e preparo de amostras foi utilizado água purificada com resistividade de 18,2 MΩ, purificada em sistema PURELAB Ultra (ELGA, UK) e HNO₃ 68% m/m P.A (Neon Comercial Ltda., Brasil) purificado no Subboiling Distilacid BSB939 IR (Berghof, Alemanha).

Todos os materiais utilizados neste estudo passaram por um procedimento de descontaminação em um banho de Extran MA 02 Neutro (Merck, Alemanha) por 24 horas, lavados com água deionizada e em seguida deixados em banho de HNO₃ 15% v v⁻¹ por 24 horas. Após esse período, os materiais foram lavados com água ultrapura.

As amostras utilizadas neste estudo, foram coletadas utilizando uma garrafa PET (1 L), previamente descontaminada. Para o preparo das amostras e a posterior aplicação da coprecipitação, utilizou-se papel de filtro quantitativo (Unifil, Brasil), membrana de acetato de celulose de 47 mm de diâmetro e poro de 0,45 µm (Analítica, Brasil), tubos de polipropileno de 50 mL (Sarstedt, Alemanha), e NH₃ P.A (VETEC, Brasil).

As soluções analíticas foram preparadas a partir da diluição adequada com HNO₃ 4% v v⁻¹ de soluções padrão monoelementares (SpecSol, Brasil) com concentrações de 1000 mg L⁻¹. Curvas analíticas foram construídas na faixa de 0,1 a 20 µg L⁻¹. O cálculo da linearidade da curva foi feito por regressão linear. Como padrão interno, foram utilizados Bi, Rh e Y (5 µg L⁻¹), ambos preparados a partir de um padrão multielementar (S171110020, SPC Science, Canadá) com concentração de 1000 mg L⁻¹.

A exatidão do procedimento proposto foi avaliada utilizando o material de referência Trace Metals 1 in seawater – QC (LRAB2290, Sigma, Brasil).

3.3 Coleta das amostras para Coprecipitação

A coleta das amostras de água do mar utilizada para a otimização do método foi realizada na praia da Camburi – Vitória, ES (figura 4). A área selecionada (Ponto 06) é classificada pela Prefeitura Municipal de Vitória como própria para banho, de acordo com resultados de análises laboratoriais para determinação da concentração de coliforme fecais tendo como base os critérios estabelecidos pela Resolução CONAMA 274/00.



Figura 4 – Pontos monitorados pela Prefeitura Municipal de Vitória, que classifica a qualidade das águas como próprias, impróprias e interditadas com sinalização verde, amarela e vermelha respectivamente.

A coleta foi realizada no ponto 06, a fim de obter uma menor interferência da matéria orgânica.

Após coletadas, as amostras passaram por um processo de pré-filtração com um sistema de funil simples de plástico e papel de filtro quantitativo faixa preta, para remoção de material em suspensão. Em seguida, foi realizada a filtração à vácuo utilizando membrana de acetato de celulose 0,45 μm . Posteriormente, a amostra foi acidificada a pH 2, com ácido nítrico concentrado e sub-destilado. Dessa forma, a amostra obtida contém a fração de elementos traço dissolvidos na água, a qual foi utilizada para a otimização da coprecipitação.

3.4 Preparo das amostras: Coprecipitação

Uma alíquota de 45 mL de água do mar coletada, foi transferida para um tubo de polipropileno de 50 mL. A etapa de coprecipitação dos analitos ocorreu pela adição de 1200 μL de solução concentrada de amônia, precipitando $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A solução foi homogeneizada e deixada em repouso por 3 minutos. Após esse tempo de reação, a amostra foi submetida à centrifugação por 30 min em 3000 rpm (rotação por minuto). Após a centrifugação, o sobrenadante foi descartado enquanto o precipitado resultante foi dissolvido em 400 μL de ácido nítrico concentrado sub-destilado e avolumado para 10 mL com água ultrapura. A solução obtida foi analisada por ICP-MS.

3.5 Padrão Interno para matriz salina

A fim de corrigir as interferências não espectrais, foram realizados testes de recuperação utilizando os padrões internos na concentração de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ para o ICP-MS. Bi, In, Ir, Rh e Y foram os padrões internos escolhidos para o estudo, tendo em vista que apresentavam características físico-químicas parecidas com os analitos de interesse (massa molecular e potencial de ionização próximos).

3.6 Planejamento e otimização de experimentos

Nesse trabalho, foram utilizados os softwares Microsoft Office Excel 2013 e o STATISTICA 7.0. O planejamento de experimentos foi realizado através do planejamento otimização composto central. As variáveis independentes do procedimento de coprecipitação estudadas foram: volume de NH_3 (μL); tempo de centrifugação (min) e volume de HNO_3 (μL). As variáveis dependentes usadas foram as recuperações de As, Cr, Cu, Mn e Pb, que foram obtidas através das fortificações de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos na amostra obtida no item 3.3.

O modelo matemático, função de desejabilidade, foi aplicado para a otimização das inúmeras respostas, transformando-as em uma única resposta. Para isso, primeiramente, as recuperações dos analitos (respostas) foram convertidas em valores de 0 a 1, chamadas de desejabilidade individual (d_i), onde 0 representa uma recuperação indesejável e, 1, uma recuperação desejável (PEREIRA FILHO, 2015). A recuperação estabelecida para o valor 1 de desejabilidade foi entre 80 a 120 % e para o valor zero foi estabelecida a recuperação menor que 60% ou maior que 140 %. Os valores estabelecidos para d_i foram baseados nos critérios da AOAC (2016) para concentrações de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e são apresentados na Tabela 3.

A Equação 1 foi utilizada para calcular a desejabilidade individual de recuperações obtidas entre 60 e 80%, onde y é a recuperação obtida do experimento, L é a menor recuperação aceitável (60%), e T é a maior recuperação aceitável (80%) para essa faixa (PEREIRA FILHO, 2015).

$$d_i = \frac{y-L}{T-L} \quad (\text{Equação 1})$$

Tabela 3 – Valoração das faixas de recuperações desejadas e indesejadas.

Desejabilidade Individual	% Faixa de recuperação	% Recuperação mínima aceitável	% Recuperação máxima aceitável
0	< 60	-	-
$0 < y < 1$	60 a 80 %	60	80
1	80 a 120%	80	120
$0 < y < 1$	115 a 140%	120	140
0	> 140	-	-

A Equação 2 foi utilizada para calcular a desejabilidade de recuperações obtidas entre 120 a 140%, onde y é a recuperação obtida, U é a maior recuperação aceitável (140%), e T é a maior a recuperação aceitável (120%) para essa faixa (PEREIRA FILHO, 2015).

$$di = \frac{U-y}{U-T} \quad (\text{Equação 2})$$

Após a normalização dos valores das recuperações encontradas a partir da desejabilidade individual para cada elemento, uma média geométrica foi utilizada, a fim de transformar as recuperações de todos os elementos em uma única, chamada de desejabilidade global (D), mostrada na Equação 3 Assim, foi possível realizar a análise de variância (ANOVA) e a construção das superfícies de resposta do modelo (BEZERRA et al., 2008; PEREIRA FILHO, 2015).

$$D = \sqrt[m]{di1 \times di2 \times \dots \times dm} \quad (\text{Equação 3})$$

3.7 Pré-concentração

O fator de pré-concentração foi avaliado através da construção de duas curvas analíticas em matriz salina sintética, com e sem pré-concentração de analito. A matriz salina sintética com características próximas a da água do mar foi preparada no laboratório utilizando NaCl e MgSO₄.

Na construção das curvas analíticas foram utilizados 45 mL da matriz salina sintética (Tabela 4).

Tabela 4 – Faixas de concentração dos analitos das curvas de calibração.

	Curva analítica de calibração ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Fator pré-concentração teórico
	Com pré-concentração	Sem pré-concentração	
Ponto 1	0,0	0,0	
Ponto 2	1,0	4,5	
Ponto 3	2,0	9,0	4,5
Ponto 4	3,0	13,5	
Ponto 5	4,0	18,0	

Para as curvas analíticas com pré-concentração, os analitos foram adicionados à matriz sintética, previamente, a realização do procedimento de coprecipitação. Para a curva analítica sem pré-concentração os analitos foram adicionados posteriormente ao procedimento de coprecipitação. Nesta segunda curva (sem pré-concentração), a quantidade de analitos adicionada em cada ponto foi 4,5 vezes maior que as adições da primeira curva (com pré-concentração), visando que as intensidades geradas para cada ponto das curvas fossem semelhantes. Dessa forma, foi possível estabelecer o fator de pré-concentração real do método proposto (ESCALEIRA, 2005).

3.8 Determinação de cloreto

Para avaliação da salinidade residual na solução obtida após a coprecipitação, foi realizada a quantificação de cloreto remanescente. O método de Mohr que se baseia no uso do nitrato de prata (AgNO_3) como titulante na presença do indicador cromato de potássio (K_2CrO_4) foi utilizado. Uma alíquota de 3,0 mL da solução foi titulada com uma solução previamente padronizada de AgNO_3 ($0,1145 \text{ mol L}^{-1}$). O pH da solução foi ajustado para 7 com o uso de carbonato de cálcio (CaCO_3).

3.9 Aplicação do Método Proposto

Para verificar a aplicabilidade da metodologia proposta, dez amostras de água do mar foram coletadas, utilizando uma garrafa Van Dorn, em 5 estações distintas da Baía de Vitória, Espírito Santo, Brasil (Figura 4). Em cada estação amostral, foram coletadas amostras de água superficial e a 1 metro de profundidade. As amostras foram

preparadas conforme está descrito no item 3.3. Em seguida, metodologia de coprecipitação foi aplicada para a extração dos elementos traço e sua determinação por ICP-MS.

As estações representadas na Figura 5, apresentam as seguintes distâncias a partir da costa terrestre: 3 km para P1 e 5 km para P2; 1, 3 e 5 km para P3, P4 e P5, respectivamente.

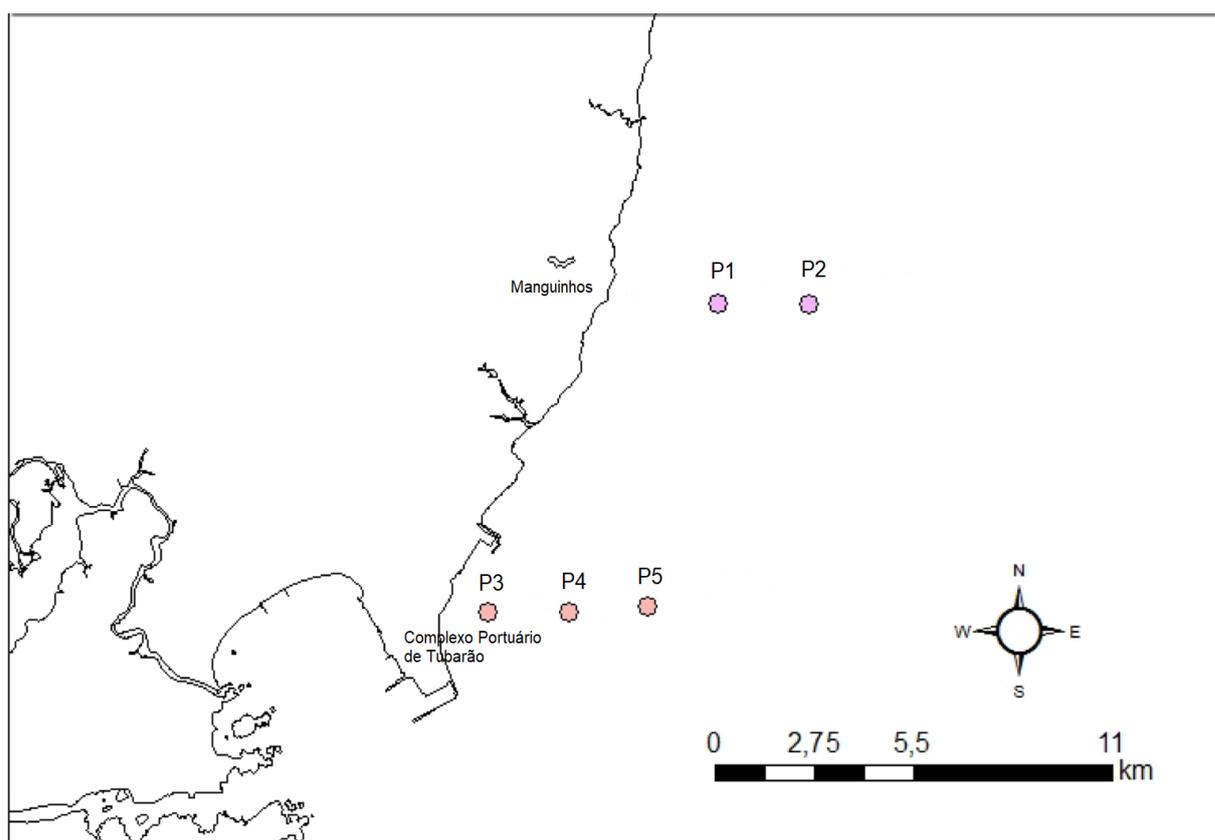


Figura 5 – Mapa da Baía de Vitória – ES com os pontos (P1, P2, P3, P4 e P5) de coleta das amostras de água do mar.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Planejamento composto central

A otimização foi realizada através do planejamento composto central e da metodologia de superfície de resposta. Esse planejamento está baseado no ajuste dos valores experimentais à uma equação polinomial, descrevendo o comportamento de um grupo de dados, a fim de realizar previsões estatísticas (NOVAES et al., 2017).

A otimização foi realizada utilizando dois níveis (-1 e +1), dois pontos axiais de um planejamento em estrela (-1,68 e +1,68) e um ponto central (0), conforme mostrado na Tabela 5. Assim, foram executados 17 experimentos de forma aleatória ($2^3 + 2K + 3$, onde K é o número de variáveis estudadas, e 3 é o número de repetições do ponto central), com a recuperação de analito como resposta ao modelo, através das fortificações. (NOVAES et al., 2017).

Tabela 5 – Variáveis e níveis utilizados no estudo da otimização multivariada.

Parâmetros	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Volume de NH ₃ (µL)	159	500	1000	1500	1841
Tempo de Centrifugação (min)	3	10	20	30	37
Volume de HNO ₃ (µL)	232	300	400	500	568

A variável resposta utilizada foi a recuperação, realizada através da adição de analitos. Dessa forma, cada experimento foi realizado duas vezes, resultando em 17 experimentos sem adição de analito, e 17 experimentos com adição prévia de 2 µg L⁻¹ dos analitos em estudo. Os valores das recuperações obtidas com adição de analito encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Recuperações dos elementos com adição de analito para otimização.

Experimento	% Recuperada dos analitos				
	⁷⁵ As	⁵³ Cr	⁶³ Cu	⁵⁵ Mn	²⁰⁸ Pb
1	52,5	67,0	73,3	81,6	101,8
2	73,3	185,1	163,2	88,6	108,2
3	51,2	82,4	49,6	72,4	86,7
4	62,1	143,5	113,0	70,9	91,7
5	71,9	166,3	42,0	95,7	120,6
6	61,3	101,5	43,5	97,3	118,5
7	70,1	122,7	51,1	96,7	111,9
8	71,3	141,2	85,7	94,0	107,5
9	62,4	118,5	43,0	104,0	66,4
10	23,6	11,4	109,6	82,9	101,3
11	1,5	12,2	6,7	2,4	1,6
12	85,0	180,6	129,7	90,5	98,5
13	50,1	47,1	26,2	78,1	96,9
14	11,1	34,3	123,4	63,0	90,2
15	62,5	118,0	62,5	95,9	104,5
16	84,9	152,0	193,1	102,7	106,0
17	72,5	131,1	40,8	99,9	103,9

Tendo em vista que o planejamento foi realizado em 5 diferentes níveis, alguns experimentos apresentaram valores de recuperações muito distantes de 100%, como o experimento 11, por exemplo, que obteve recuperações menores que 10%, devido ao baixo tempo de centrifugação utilizado para essa condição.

A fim de converter todas as cinco respostas dos elementos em estudo (As, Cr, Cu, Mn e Pb – Tabela 6) de cada experimento em uma única, foi necessário realizar uma normalização das recuperações, através da desejabilidade individual, utilizando as Equações 1 e 2 (pg.: 31), atribuindo valores entre 0 (valor indesejável) e 1 (valor desejável). Em seguida, a Equação 3 (pg.: 31) foi utilizada para a aplicação da desejabilidade global, resultando em uma única resposta para cada experimento.

A fim de validar a qualidade do ajuste do modelo produzido para a otimização das variáveis, foi aplicada a análise de variância (ANOVA). O teste F foi utilizado para a verificação da falta de ajuste do modelo, onde se constatou que o mesmo apresentou um valor de $F_{\text{calculado}}$ de 3,34, menor que o $F_{\text{crítico}}$ de 19,3 com um nível de 95% de confiança, mostrando que o modelo não sofre de falta de ajuste. Além disso, o modelo apresentou um erro puro de 0,0662 e um R^2 satisfatório de 0,790, conseguindo explicar 79% da relação entre os fatores independentes e a variável resposta.

A partir da desejabilidade global, as superfícies de respostas (Figura 6 a 8) do modelo foram utilizadas com o intuito de caracterizar o comportamento dos dados e realizar previsões estatisticamente válidas (HANRAHAN & LU, 2006).

A partir da análise da superfície de resposta (Figura 6) observa-se um ponto máximo próximo de 35 minutos para tempo de centrifugação e um valor entre 1200 e 1400 μL para volume de NH_3 .

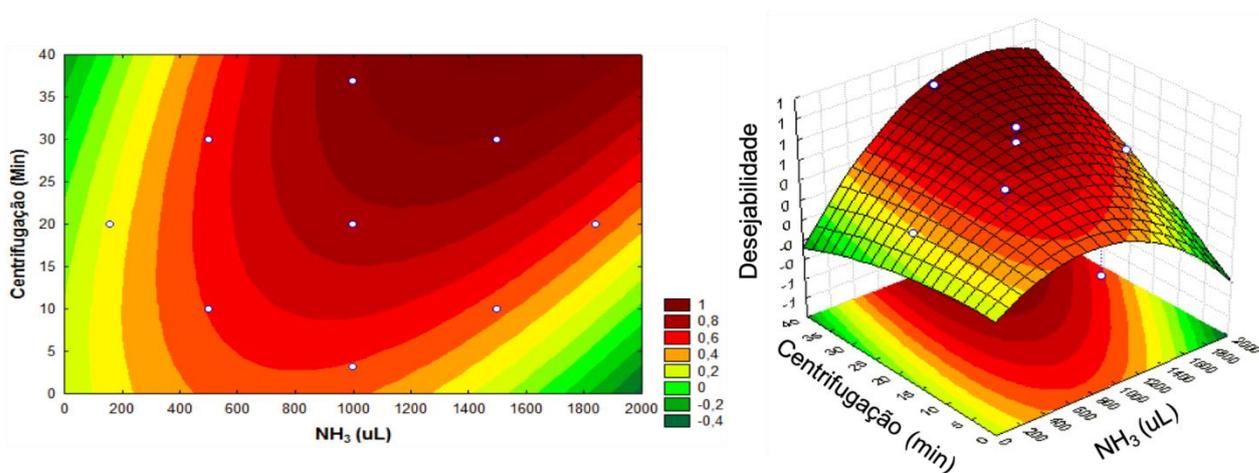


Figura 6 – Superfície de resposta da otimização para duas variáveis: Centrifugação (min) x NH_3 (μL).

Através da Figura 7, observa-se um ponto máximo próximo de 400 μL para o volume de HNO_3 e 1000 μL para o volume de NH_3 .

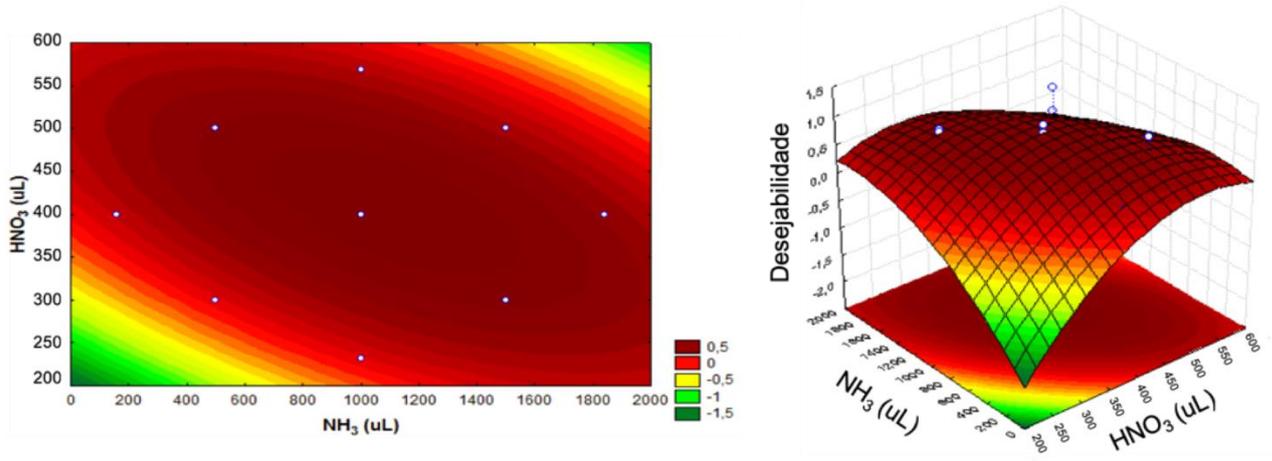


Figura 7 – Superfície de resposta da otimização para duas variáveis: NH_3 (μL) x HNO_3 (μL).

Pela análise da Figura 8, observa-se um ponto máximo próximo de 30 minutos para o tempo de centrifugação e 400 μL para volume de HNO_3 .

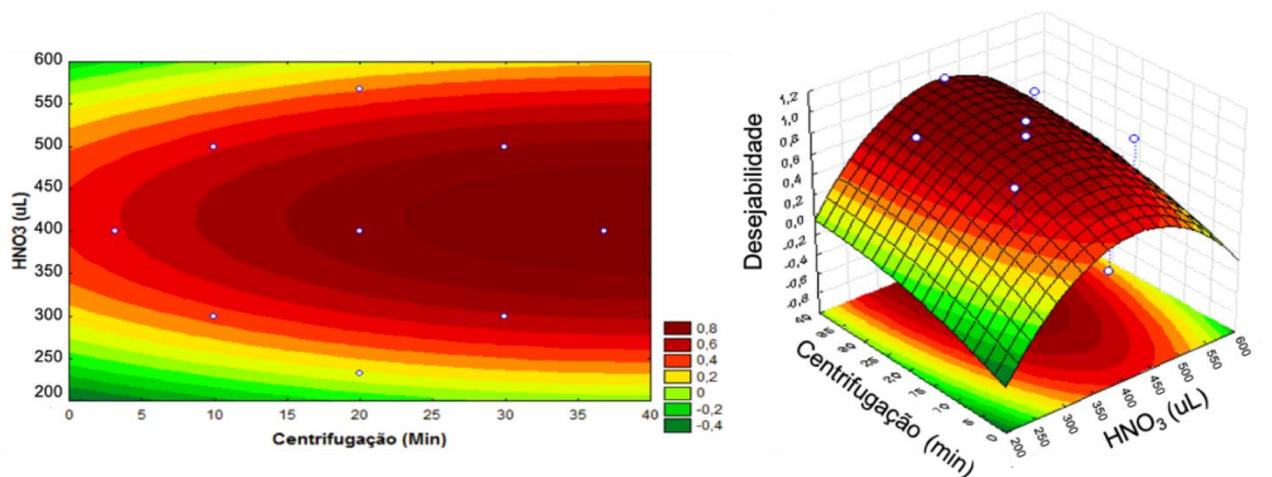


Figura 8 – Superfície de resposta da otimização para duas variáveis: Centrifugação (min) x HNO_3 (μL).

Dessa forma, foi possível mensurar e interpretar as relações entre as respostas e os parâmetros estudados e obter os pontos críticos de cada variável (Tabela 7), gerando as melhores condições para garantir bons resultados na metodologia de coprecipitação.

Tabela 7 – Pontos críticos dos experimentos.

Parâmetros estudados	Pontos críticos
Volume de NH ₃ (µL)	1200
Tempo de Centrifugação (min)	30
Volume de HNO ₃ (µL)	400

4.2 Avaliação da coprecipitação otimizada para diferentes volumes de amostra e diferentes pré-concentrações

Após a obtenção dos pontos críticos da metodologia, a mesma foi aplicada em diferentes volumes (15 e 25 mL) de água do mar. Esse estudo foi realizado a fim de avaliar a possibilidade de usar menor quantidade de amostra. Os experimentos foram realizados com testes de adição de 2 µg L⁻¹ dos analitos, para obtenção das recuperações, como mostra a Tabela 8.

Embora a coprecipitação tenha sido otimizada com base em cinco elementos (As, Cr, Cu, Mn e Pb) de interesse, neste experimento, Cd, Co, Ni e Zn também foram avaliados, com o intuito de verificar se a metodologia otimizada poderia ser também empregada para outros analitos. Todavia, foi constatado que a metodologia não foi eficiente para Cd, Ni e Zn. Isso pode ser explicado devido à formação de complexos solúveis entre a amônia com Cd, Ni e Zn, impossibilitando suas extrações (ARSLAN, OYMAK & WHITE, 2018). Assim, cobalto foi incorporado nos estudos subsequentes.

Tabela 8 – Valores de recuperação de analito utilizando diferentes volumes de amostra.

Experimento	Volume de amostra (mL)	% Recuperada dos analitos					
		⁷⁵As	⁵⁹Co	⁵³Cr	⁶³Cu	⁵⁵Mn	²⁰⁸Pb
1	25	87,7	110,6	94,6	93,3	121,1	99,6
2	15	90,7	101,3	93,7	81,2	122,7	102,4

É possível concluir, a partir dos resultados da Tabela 8, que a metodologia otimizada para 45 mL de amostra pode ser também empregada para menores volumes (15 e 25 mL). Embora o uso de um menor volume de amostra reduza o fator de pré-concentração dos analitos, ainda é uma boa estratégia a ser utilizada, principalmente

quando se torna inviável a coleta de grandes quantidades de amostras de água do mar.

4.3 Determinação da pré-concentração

A fim de determinar o fator de pré-concentração real da coprecipitação otimizada para cada analito, duas curvas analíticas (com e sem pré-concentração) foram construídas e comparadas (Figuras 9 a 14). As curvas utilizadas foram corrigidas com padrões internos para a comparação, tendo em vista que os mesmos conseguem corrigir interferências não espectrais. Para cada ponto da curva, 45 mL de solução da matriz sintética foi utilizada, e após a aplicação da metodologia de coprecipitação otimizada, obteve-se um volume final de 10 mL. Assim, o fator de pré-concentração teórico do experimento foi de 4,5 vezes.

O fator de pré-concentração real foi determinado através da razão entre as inclinações das duas curvas analíticas construídas com e sem pré-concentração (Tabela 9), com o objetivo de verificar se o fator real era igual ou próximo do fator teórico, de 4,5 vezes (ESCALEIRA, 2005).

Tabela 9 – Equação das curvas analíticas com padrão interno e fator de pré-concentração real encontrado dos analitos.

Analito	Equação da curva analítica		Fator real	Fator teórico
	Com pré-concentração	Sem pré-concentração		
⁷⁵ As	Y = 0,0367x – 0,0359 R ² = 0,9927	Y = 0,0084x – 0,0408 R ² = 0,9926	4,35	
⁵⁹ Co	Y = 0,5069x + 0,008 R ² = 0,9994	Y = 0,1184x – 0,0076 R ² = 0,9992	4,28	
⁵³ Cr	Y = 0,0518x – 0,0066 R ² = 0,936	Y = 0,0128x – 0,0132 R ² = 0,9411	4,03	4,5
⁶³ Cu	Y = 0,0405x – 0,1062 R ² = 0,2009	Y = 0,0387x – 0,0787 R ² = 0,9194	1,04	
⁵⁵ Mn	Y = 0,889x + 0,0713 R ² = 0,9976	Y = 0,1975x – 0,0512 R ² = 0,9978	4,50	
²⁰⁸ Pb	Y = 0,3402x + 0,0237 R ² = 0,9975	Y = 0,0771x – 0,0267 R ² = 0,9974	4,41	

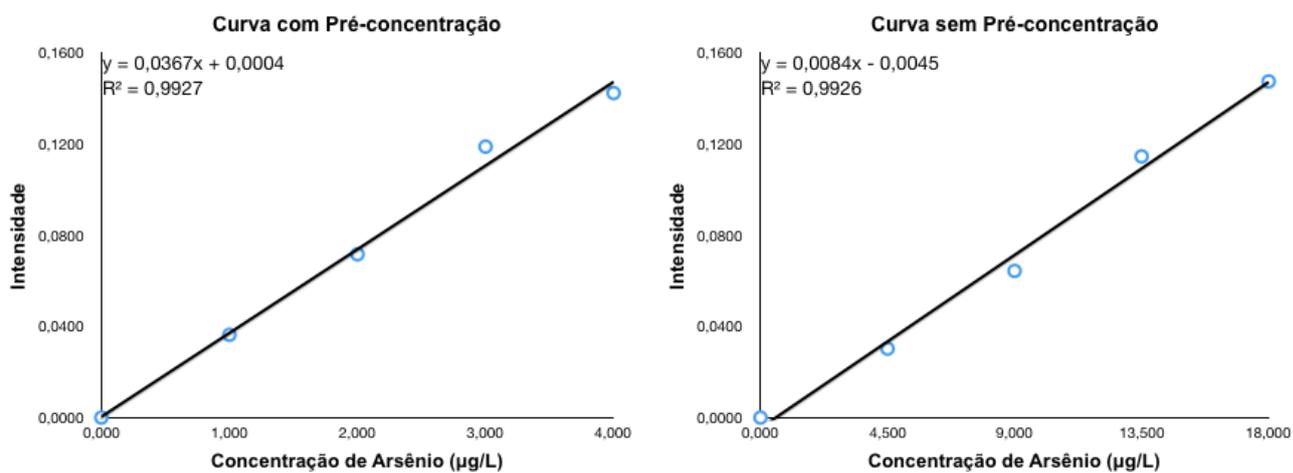


Figura 9 – Curvas analíticas com padrão interno para Arsênio.

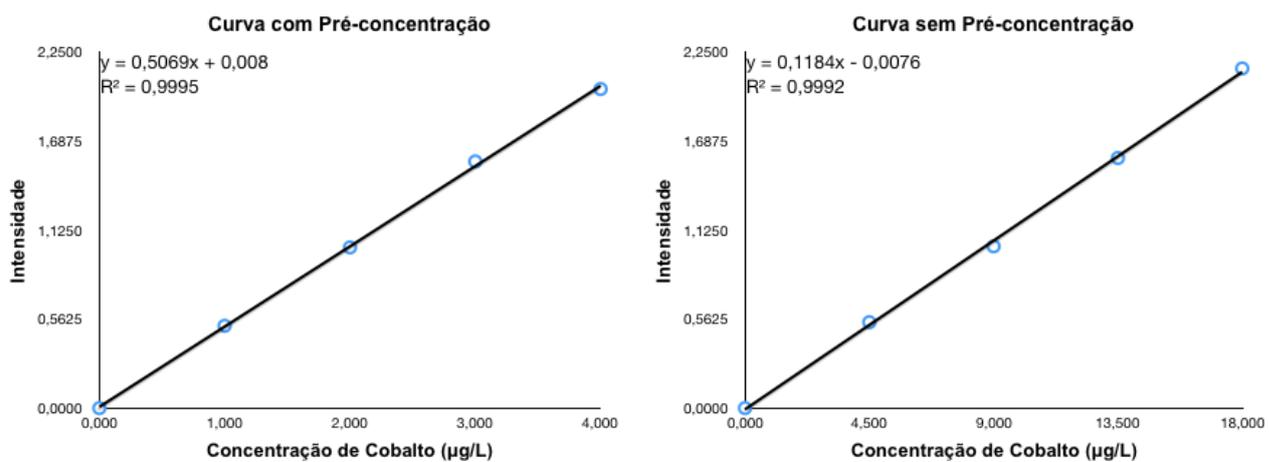


Figura 10 – Curvas analíticas com padrão interno para Cobalto.

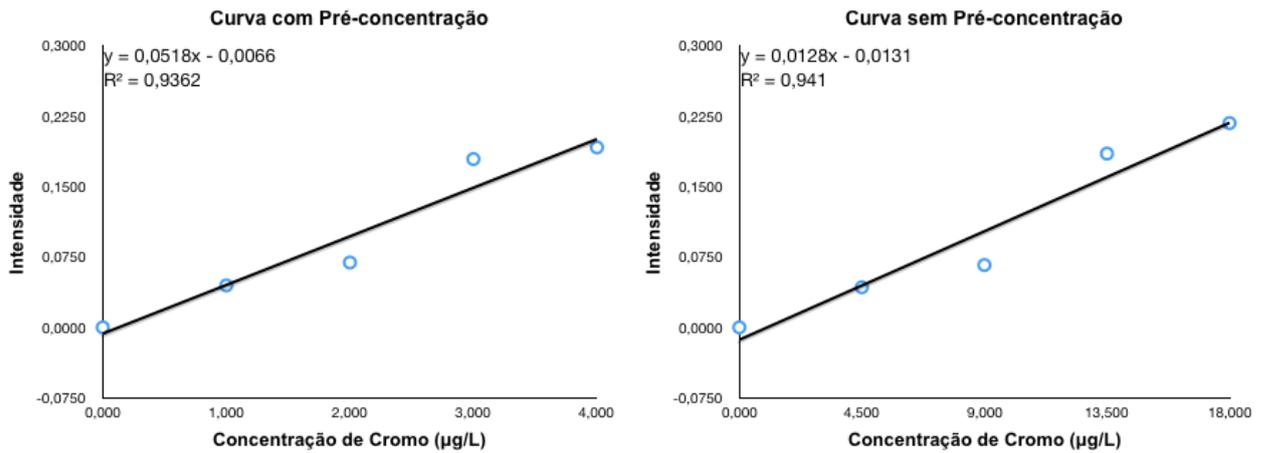


Figura 11 – Curvas analíticas com padrão interno para Cromo.

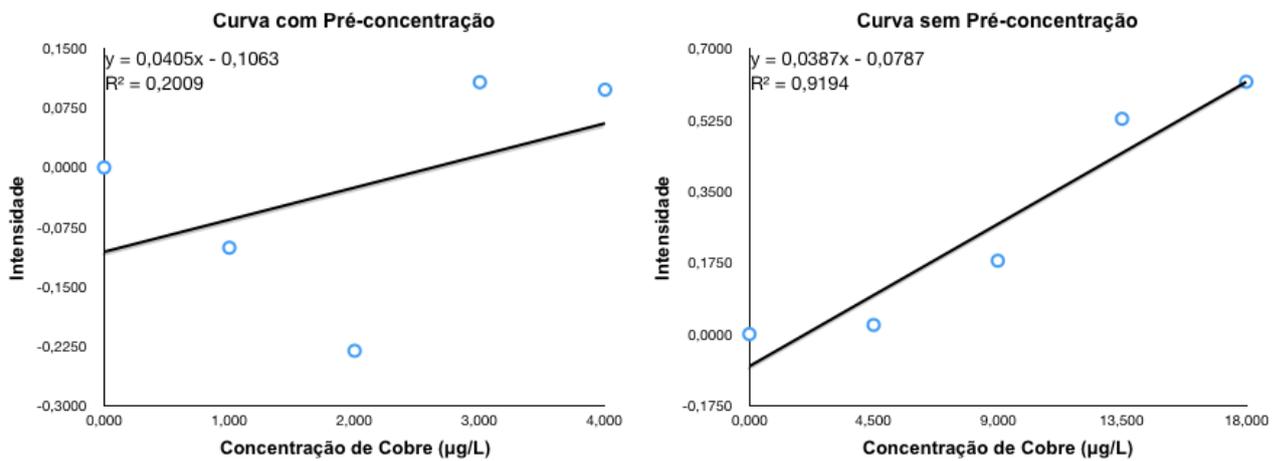


Figura 12 – Curvas analíticas com padrão interno para Cobre.

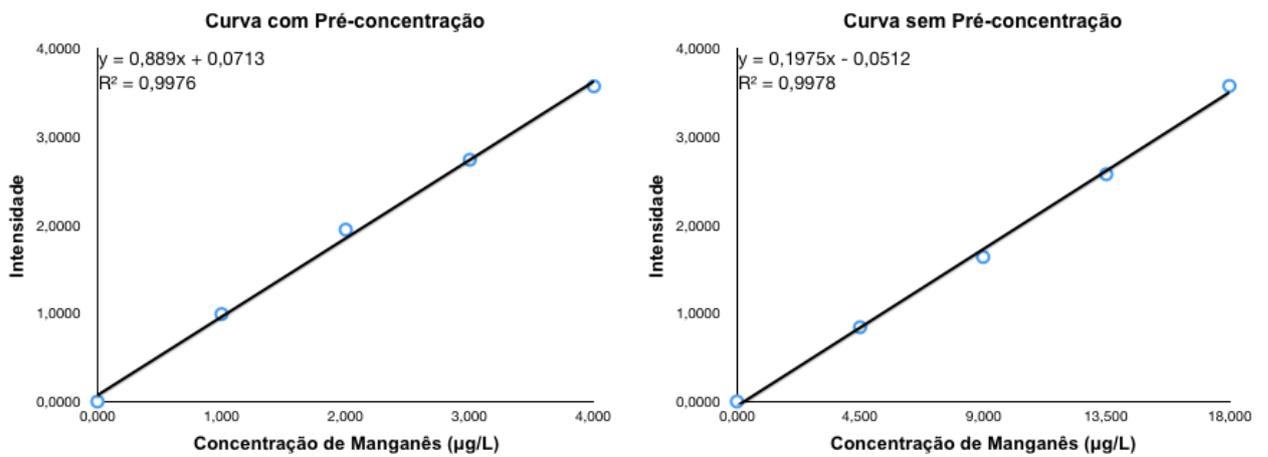


Figura 13 – Curvas analíticas com padrão interno para Manganês.

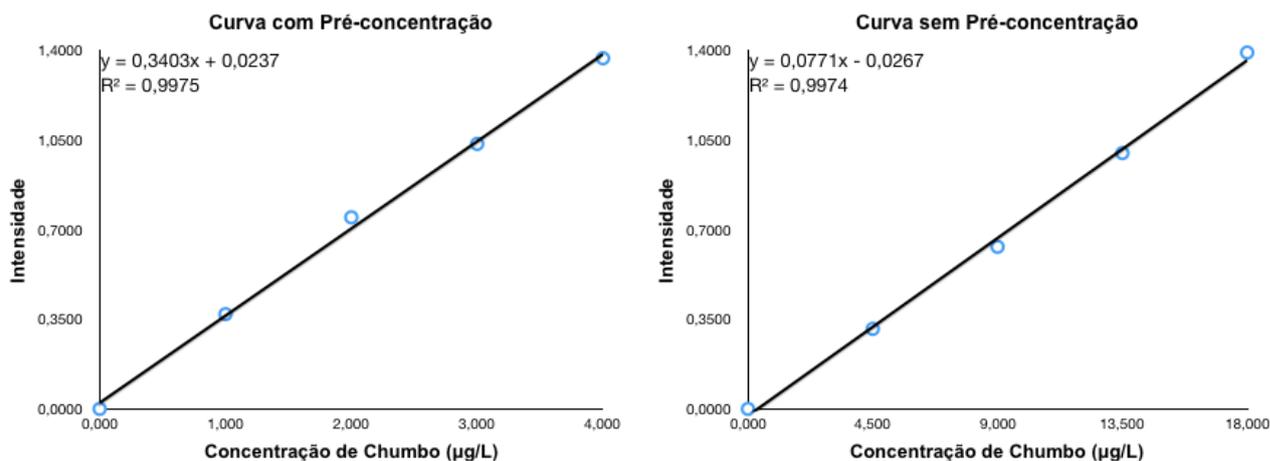


Figura 14 – Curvas analíticas com padrão interno para Chumbo.

Constata-se que as intensidades obtidas em cada ponto das duas curvas são muito próximas umas às outras, bem como as razões das inclinações das curvas apresentam fatores reais de pré-concentração entre 4,05 e 4,50 vezes (89,6 a 100%) para As, Co, Cr, Mn e Pb, se aproximando do fator teórico. Confirmando dessa forma a eficiência da metodologia de coprecipitação otimizada neste trabalho quanto à pré-concentração de analitos. No entanto, para Cobre, embora tenha sido obtido bons valores de recuperação e extração nos demais estudos, neste experimento, o mesmo não apresentou uma pré-concentração real (1,04 vezes) próxima da teórica (4,5 vezes). Isso pode ser explicado pela possibilidade de ocorrer interferências poliatômicas na determinação do Cobre em matriz salina, ou também pela formação de um complexo solúvel entre Cu e a amônia $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$, tendendo a ficar em solução (ARSLAN, OYMAK & WHITE, 2018).

4.4 Determinação de Cloreto

O método de Mohr foi aplicado a fim de avaliar a quantidade de cloreto remanescente ainda presente na solução final após o procedimento de coprecipitação. Na água do mar, foi encontrado $0,6183 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto, enquanto na solução obtida após a aplicação do procedimento de coprecipitação, uma concentração de $0,1553 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto foi encontrada. Assim, foi verificado que houve uma redução de 75 % da concentração de cloreto após o uso da metodologia de coprecipitação.

Dessa forma, é possível afirmar que a metodologia proposta consegue extrair com eficiência os elementos traço de uma matriz salina, reduzindo significativamente a presença de sais e, conseqüentemente, minimizando as possíveis interferências

espectrais e não espectrais provenientes da matriz (apresentada na Tabela – 1). Assim, é possível determinar as concentrações de elementos problemáticos como o Arsênio em matriz salina, sem o uso de células de reação e colisão por ICP-MS.

4.5 Figuras analíticas e de mérito

4.5.1 Sensibilidade

As figuras de mérito referentes à inclinação e linearidade na determinação de elementos traço nas amostras de água do mar por ICP-MS, foram avaliadas e são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Equação da reta de regressão e coeficiente de determinação.

Anallto	Equação da reta	Coeficiente de determinação (R ²)
⁷⁵ As	$y = 5308,9x - 105,2$	0,9999
⁵⁹ Co	$y = 4536,9x - 89,4$	0,9998
⁵³ Cr	$y = 43731,9x - 1236,5$	0,9999
⁶³ Cu	$y = 24508,2x - 1562,8$	0,9999
⁵⁵ Mn	$y = 56157,4x - 47,7$	0,9998
²⁰⁸ Pb	$y = 31617,1x - 2094,9$	0,9997

A fim de corrigir as interferências não-espectrais, como interferência de transporte, foram realizados alguns testes com os padrões internos, Bi, In, Ir, Rh e Y na concentração de 5 µg L⁻¹ para o ICP-MS. Os padrões internos adequados para cada analito, foram verificados através de testes de recuperação, realizados através da adição (2,5 µg L⁻¹ e 5 µg L⁻¹) de uma solução padrão multielementar dos analitos em estudo nas amostras de água do mar, no momento da quantificação por ICP-MS (Tabela 11).

Tabela 11 – Valores de recuperação obtidos após adição dos analitos em dois níveis de concentração.

Concentração adicionada	Recuperação dos analitos (%)					
	⁷⁵ As	⁵⁹ Co	⁵³ Cr	⁶³ Cu	⁵⁵ Mn	²⁰⁸ Pb

2,5 µg L ⁻¹	83,6	97,3	115,4	107,3	84,7	112,7
5,0 µg L ⁻¹	97,6	99,8	112,4	99,0	106,8	98,4

Foi verificado que a correção com padrão interno foi necessária para todos os analitos, devido ao efeito de matriz, utilizando Bi para As e Co; Rh para Cr, Mn e Pb; Y para Cu. Dessa forma, de acordo com a faixa encontrada de 80 – 115%, os valores de recuperação apresentados na tabela 11 indicam que o método de análise utilizado foi adequado para a concentração presente na matriz em estudo (AOAC, 2016).

4.5.2 Limites de detecção e quantificação

Os valores dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados a partir de 15 leituras do branco de preparo da amostra. Para o cálculo desses limites, utilizou-se as definições propostas pela IUPAC (LD = 3s/m e LQ = 10s/m, onde s é o desvio padrão estimado das leituras do branco de preparo e m é a inclinação da curva analítica). Os limites de detecção encontrados na aplicação da coprecipitação proposta neste trabalho, apresentaram valores semelhantes ou mais satisfatórios, quando comparados com as diferentes metodologias de coprecipitação e resinas quelantes presentes na literatura (Tabela 12), uma vez que é possível detectar concentrações menores que as reportadas, em grande maioria dos analitos estudados.

Tabela 12 – Limites de detecção (LD) em ng L⁻¹ obtidos para o método de coprecipitação e a determinação de elementos traço em amostras de água do mar por ICP-MS.

Metodologia	Limite de detecção (ng L ⁻¹)						Referência
	⁷⁵ As	⁵⁹ Co	⁵³ Cr	⁶³ Cu	⁵⁵ Mn	²⁰⁸ Pb	
Coprecipitação	1,05	0,02	3,71	0,14	0,11	0,07	Presente trabalho
		11,19		242			(YANG, 2016)*
	6	0,60	11	24	15	62	(ARSLAN, 2018)
	0,26	0,14	1,30	2,10		0,56	(ITOH, 2018)*
Resina		0,03		0,30	0,60	0,10	RAHMI (2007)*
		1,10		2,60	4,80	0,74	SOHRIN (2008)
Quelante	345	6		36	5	17	(SONDEGAARD, 2015)

* Os valores foram convertidos para ng L⁻¹.

4.5.3 Material de referência certificado

Para avaliação da exatidão do procedimento proposto, foi utilizado o material de referência certificado (MRC) Trace Metals 1 in Seawater – QC. Esse material corresponde à uma matriz salina sintética (3,5% m/m de sais dissolvidos). Como o método proposto de coprecipitação requer a presença de magnésio para a extração dos elementos traço e ele não estava presente, foi necessária sua adição.

Sulfato de magnésio (MgSO₄) foi adicionado ao MRC a fim de viabilizar a precipitação e a conseqüente coprecipitação dos analitos. A quantidade do sal adicionado na amostra foi baseada nas características da água do mar, composta em massa, por 96,7% de água e 3,3% de sais, dentre eles, 4% de magnésio (MATSUURA, 2001).

Após adição de sulfato de magnésio e a aplicação da coprecipitação com amônia na amostra de material de referência certificado, a solução obtida foi submetida à determinação de elementos traço por ICP-MS (Tabela 13).

Tabela 13 – Concentração (média ± desvio padrão, n = 3) dos analitos e porcentagem de extração (%) obtidas após adição de MgSO₄ e aplicação da coprecipitação no material de referência certificado.

MRC - Metals in						
Seawater	⁷⁵As	⁵⁹Co	⁵³Cr	⁶³Cu	⁵⁵Mn	²⁰⁸Pb
Valor encontrado	498,3 ±	549,5 ±	803,3 ±	125,2 ±	759,3 ±	636,4 ±
(µg L⁻¹)	31,6	13,4	4,0	15,7	39,9	12,1
Valor certificado	823,0 ±	647,0 ±	759,0 ±	156,0 ±	1080 ±	690,0 ±
(µg L⁻¹)	82,3	64,7	75,9	15,6	108,0	69,0
Intervalo de	576 -	453 -	531 -	109 -	756 -	483 -
Confiança	1070	841	987	203	1404	897
Certificado (µg L⁻¹)						
Extração (%)	60,5	85,0	105,8	80,2	71,6	92,2

Quando verificado o percentual de extração em relação ao valor certificado, todos os analitos apresentaram valores satisfatórios (entre 60 a 115%) segundo a AOAC (2016). A grande divergência entre os valores certificados e encontrados para As e Mn, pode ser explicada devido ao MRC não possuir naturalmente as características salinas de uma amostra de água do mar, o que pode ter prejudicado a metodologia de coprecipitação, sendo necessário o uso de um MRC de água do mar autêntico para confirmação. Outra alternativa que poderia ser estudada para melhorar a extração, principalmente do As e Mn, seria a de realizar uma segunda coprecipitação com Mg(OH)₂, no sobrenadante da amostra, após a etapa da centrifugação e separação dos precipitados.

4.6 Aplicação da coprecipitação na determinação de elementos traço em amostras de água do mar

A metodologia de coprecipitação otimizada foi aplicada em dez amostras de água do mar, coletadas da Baía de Vitória, localizada no Estado do Espírito Santo, Brasil, para a extração e determinação de As, Co, Cr, Cu, Mn e Pb por ICP-MS, a fim de verificar a aplicabilidade da metodologia (Tabela 14).

Tabela 14 – Concentração (média ± desvio padrão, n = 3) de elementos traço determinados por ICP-MS em amostras de água do mar coletadas na Baía de Vitória – ES com o uso da coprecipitação.

Pontos de coleta	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
	^{75}As	^{59}Co	^{53}Cr	^{63}Cu	^{55}Mn	^{208}Pb
P1 (Superfície)	14,28 ±	0,91 ±	47,22 ±	18,50 ±	2,00 ±	1,22 ±
	1,83	0,17	5,82	1,52	0,09	0,05
P1 (1 metro)	14,00 ±	1,04 ±	48,62 ±	17,88 ±	1,60 ±	1,66 ±
	0,41	0,21	3,18	0,44	0,08	0,01
P2 (Superfície)	13,12 ±	0,89 ±	43,62 ±	16,08 ±	1,62 ±	0,93 ±
	0,24	0,10	3,18	0,66	0,02	0,14
P2 (1 metro)	11,37 ±	0,77 ±	37,35 ±	13,76 ±	1,52 ±	1,06 ±
	0,32	0,04	1,08	0,22	0,07	0,10
P3 (Superfície)	13,55 ±	0,90 ±	43,47 ±	16,02 ±	2,00 ±	1,01 ±
	0,84	0,03	2,02	0,42	0,07	0,13
P3 (1 metro)	14,47 ±	0,80 ±	42,58 ±	16,02 ±	1,78 ±	0,73 ±
	0,67	0,03	0,96	0,42	0,17	0,08
P4 (Superfície)	13,89 ±	0,71 ±	39,11 ±	14,41 ±	1,41 ±	0,91 ±
	0,33	0,04	1,84	0,38	0,06	0,11
P4 (1 metro)	13,33 ±	0,65 ±	33,98 ±	12,52 ±	2,41 ±	0,70 ±
	1,43	0,02	2,46	0,51	0,18	0,05
P5 (Superfície)	12,92 ±	0,74 ±	40,09 ±	14,77 ±	1,73 ±	5,85 ±
	0,086	0,03	1,51	0,31	0,05	0,44
P5 (1 metro)	12,29 ±	0,71 ±	37,10 ±	13,98 ±	2,00 ±	1,13 ±
	0,42	0,03	1,37	0,28	0,12	0,07

O procedimento proposto foi capaz de quantificar todos os elementos, inclusive aqueles em baixas concentrações como o Co, Mn e Pb. Os valores encontrados para As e Cu excedem os estipulados pela resolução nº 357 de 2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) para águas salinas tipo 1.

Tais resultados apontam para a necessidade de um monitoramento da região, uma vez que esses altos valores podem acarretar em prejuízos para a pesca e consumo de organismos aquáticos (ICMBio, 2016; ACHARY et al., 2016).

5. CONCLUSÃO

A otimização por planejamento composto central, utilizada neste trabalho, se mostrou eficiente para a determinação das melhores condições de uso da metodologia de coprecipitação em amostras de água do mar, apresentando uma boa correlação linear dos coeficientes e exibindo um modelo que não sofre falta de ajuste.

Através da metodologia otimizada, foi possível a extração e determinação de Co, Cr, Cu, Mn e Pb, além de As, elemento que sofre grandes interferências provenientes da matriz salina, não sendo encontrado, até o momento na literatura, uma metodologia de extração e determinação por ICP-MS no modo padrão (sem célula de reação e colisão) para essa matriz.

A extração e determinação por ICP-MS de elementos traço em amostras de água do mar, coletadas na Baía de Vitória, a partir do método otimizado, confirmaram a aplicabilidade da coprecipitação. A partir dela, foi possível quantificar analitos em baixas concentrações, como o Co, Mn e Pb.

O procedimento proposto se apresentou como uma alternativa rápida, de poucas etapas, e de baixo custo, uma vez que utiliza baixa quantidade de reagentes. Além disso, esse procedimento aproveita o magnésio presente na matriz salina, o que corrobora com os princípios da química verde.

6. REFERÊNCIAS

ACHARY, M. S. et al. Concentration of heavy metals in the food chain components of the nearshore coastal waters of Kalpakkam, southeast coast of India. **Food Control**, v. 72, p.232-243, 2017.

AKAGI, T.; FUWA, K.; HARAGUCHI, H. Simultaneous multi-element determination of trace metals in sea water by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry after coprecipitation with gallium. **Analytica Chimica Acta**, v. 177, p.139-151, 1985.

ALEMDAROGLU, T.; ONUR, E.; ERKAKAN, F. Trace Metal Levels In Surficial Sediments Of Lake Manyas, Turkey and Tributary Rivers. **International Journal Of Environmental Studies**, v. 60, n. 3, p.287-298, 2003.

ALMEIDA, C. M. S. Estudo sobre a origem e transformação de selênio e de duas espécies químicas ao longo do processo de refino do petróleo. **Dissertação de Mestrado**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), 2008.

AOAC INTERNATIONAL. Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F). **AOAC Official Methods of Analysis**, p. 1–17, 2016.

ARDINI, F.; MAGI, E.; GROTTI, M. Determination of ultratrace levels of dissolved metals in seawater by reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry after ammonia induced magnesium hydroxide coprecipitation. **Analytica Chimica Acta**, v. 706, n. 1, p.84-88, 2011.

ARSLAN, Z.; OYMAK, T.; WHITE, J. Triethylamine-assisted $Mg(OH)_2$ coprecipitation/preconcentration for determination of trace metals and rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Analytica Chimica Acta**, v. 1008, p.18-28, 2018.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BARBOSA, C. F. Síntese e caracterização de nanocompósitos de ferrita de cobalto/carvão ativado à partir de copolímeros de estireno-divinilbenzeno sintetizados com óleo de soja. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Goiás (UFG), 2012.

BEZERRA, M. A. et al. Response Surface Methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p.965-977, 2008.

ÇELIK, I. et al. A novel ligandless-dispersive liquid–liquid microextraction method for matrix elimination and the preconcentration of rare earth elements from natural waters. **Talanta**, v. 134, p.476-481, 2015.

CETESB. **Ficha de Informação Toxicológica**: Cobre. 2018. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Cobre.pdf>>. Acesso em: 11 mar. 2019.

CONAMA. Resolução n 357, 18 de março de 2005. **Diário Oficial**, n. 53, p. 58–63, 2005.

ESCALEIRA, L. A. Extração e pré-concentração no ponto nuvem para a determinação de metais em águas salinas por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal Fluminense (UFF), 2005.

FELÍCIO, R.; OLIVEIRA, A. L. L.; DEBONSI, H. M. Bioprospecção a partir dos oceanos: conectando a descoberta de novos fármacos aos produtos naturais marinhos. **Ciência e Cultura**, v. 64, n. 3, p.39-42, 2012.

FERREIRA, D. C. et al. Avaliação da potabilidade de água subterrânea destinada ao consumo humano. **Enciclopédia Biosfera**, v. 11, n. 22, p.2934-2944, 2015.

FREITAS, V. G.; ALMEIDA, J. R.; VITÓRIA, F. Constantino da. Avaliação de Impactos, Passivos e Danos Ambientais em Zonas Costeiras do Brasil: Região do Litoral Norte Fluminense. **Revista Sustinere**, v. 4, n. 1, p.105-116, 2016.

HANRAHAN, G.; LU, K. Application of Factorial and Response Surface Methodology in Modern Experimental Design and Optimization. **Critical Reviews In Analytical Chemistry**, v. 36, n. 3-4, p.141-151, 2006.

HARRIS, D. C.; LUCY, C. A. **Análise Química Quantitativa**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2012.

HOODA, P. S. **Trace Elements in Soils**. Chichester: Wiley, 2010.

ICMBio. **Resultados preliminares da avaliação do impacto do acidente da Samarco no ambiente marinho**. Ofício nº 225 - GABI/PRESI/ICMBio, 2016. Disponível em <http://www.mpf.mp.br/es/sala-de-imprensa/docs/doc-3_20160036149-1-ibama.pdf>. Acesso em: 07 mar. 2019.

ITOH, A. et al. Simultaneous Determination of Cr, As, Se, and Other Trace Metal Elements in Seawater by ICP-MS with Hybrid Simultaneous Preconcentration Combining Iron Hydroxide Coprecipitation and Solid Phase Extraction Using Chelating Resin. **International Journal Of Analytical Chemistry**, v. 2018, p.1-8, 13 nov. 2018.

JING, R.; KJELLERUP, B. V. Biogeochemical Cycling of Metals Impacting by Microbial Mobilization and Immobilization. **Journal of Environmental Sciences**, v. 66, p. 146–154, 2018.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace Elements from Soil to Human**. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2007.

KUMAR, C. S. et al. Heavy Metal Concentration of Sea Water and Marine Organisms in Ennore Creek, Southeast Coast of India. **The Journal Of Toxicology And Health**, Chennai, v. 103, p.192-201, 2013.

LI, H. et al. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in the seawater and sediment of Yalujiang Estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 117, n. 1-2, p.499-506, 2017.

LI, Y. et al. 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. **Microchemical Journal**, v. 126, p.194-199, 2016.

LIMA, C. V. S.; MEURER, E. J. Elementos-traço no solo, nas águas e nas plantas de uma lavoura de arroz irrigado do rio grande do sul. **Revista de Estudos Ambientais**, v. 15, n. 1, p.20-30, 2013.

MAIA, G. A. R. et al. Aperfeiçoamento da produção de partículas de óxido de zinco para aplicação em células solares. **Cerâmica**, v. 62, n. 361, p.91-97, 2016

MATSUURA, T. Progress in membrane science and technology for seawater desalination a review. **Desalination**, v.134, p.47-54, 2001.

MECHI, A.; SANCHES, D. Impactos ambientais da mineração no Estado de São Paulo. **Estudos Avançados**, v. 24, n. 68, p.209-220, 2010.

MKETO, N.; NOMNGONGO, N.; NGILA, C. An overview on analytical methods for quantitative determination of multi-element in coal samples. **ELSEVIER**, v. 85, p. 107-116, 2016.

MOURA, J. F. et al. A interface da saúde pública com a saúde dos oceanos: produção de doenças, impactos socioeconômicos e relações benéficas. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 16, n. 8, p.3469-3480, 2011.

NARDI, N. B.; TEIXEIRA, L. A. K.; SILVA, Ed. F. A. Terapia gênica. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 7, n. 1, p.109-116, 2002.

NOVAES, C. G. et al. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p.1-32, 2017.

OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa**. 2. ed. Porto Alegre: Livros Técnicos e Científicos, 1976.

OLIVEIRA, F. M. Avaliação da adsorção de metais em sedimentos de amostras coletadas no reservatório da Usina Hidrelétrica de Furnas. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL), 2013.

OLIVEIRA, M. R. Investigação da Contaminação por Metais Pesados da Água e do Sedimento de Corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da Represa da Cemig, no município de Três Marias, Minas Gerais. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2007.

PEREIRA FILHO, E. R. **Planejamento fatorial em química**. São Carlos: Edufscar, 2015.

PEREIRA, R. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Pelotas, v. 1, n. 1, p.20-36, 2004.

PÉREZ-ÁLVAREZ, E.p. et al. Classification of wines according to several factors by ICP-MS multi-element analysis. **Food Chemistry**, v. 270, p.273-280, 2019.

PETRY, C. F. Determinação de elementos traço em amostras ambientais. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2005.

PINTO, F. G. Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Determinação de Terras Raras, Th, U e Y em Rochas, solos e sedimentos por ICP-MS. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2010.

RAHMI, D. et al. Multielement determination of trace metals in seawater by ICP-MS with aid of down-sized chelating resin-packed minicolumn for preconcentration. **Talanta**, v. 72, n. 2, p.600-606, 2007.

RANGEL, W. M. Síntese de Nanopartículas de Óxido de Cobre (II) pelo método de coprecipitação. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2014.

SANDIFER, P. A. et al. The Oceans and Human Health. **Environmental Health Perspectives**, v. 112, n. 8, p.454-455, 2004.

SAWATARI, H. et al. Multielement Determination of Trace Elements in Coastal Seawater by ICP-MS and ICP-AES after Aluminum Coprecipitation Associated with Magnesium. **Bulletin Of The Chemical Society Of Japan**, v. 69, n. 7, p.1925-1931, 1996.

SKOOG, D. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

SOHRIN, Y. et al. Multielemental Determination of Geotracers Key Trace Metals in Seawater by ICPMS after Preconcentration Using an Ethylenediaminetriacetic Acid Chelating Resin. **Analytical Chemistry**, v. 80, n. 16, p.6267-6273, 2008.

SONDERGAARD, J.; ASMUND, G.; LARSEN, M. M. Trace elements determination in seawater by ICP-MS with on-line pre-concentration on a Chelex-100 column using a "standard" instrument setup. **Methodsx**, v. 2, p.323-330, 2015.

TANG, L. et al. Treatment of Arsenic in Acid Wastewater and River Sediment by Fe@Fe₂O₃ Nanobunches: The Effect of Environmental Conditions and Reaction Mechanism. **Water Research**, v. 117, p. 175–186, 2017.

THOMAS, R. **Practical Guide to ICP-MS**. Nova York: Marcel Dekker, 2004.

VALE, M. S. et al. Efeito da toxicidade de Cr (VI) e Zn (II) no crescimento do fungo filamentoso *Aspergillus niger* isolado de efluente industrial. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, n. 3, p.237-244, 2011.

VALLE, L. A. R. Avaliação de Elementos-traço em fertilizantes e corretivos. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Lavras (UFLA), 2012.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **2540 B**: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22 ed. Washington: American Public Health Association, 2012.

YAMAGATA, A. T. et al. Gender Influence on Manganese Induced Depression-like Behavior and Mn and Fe Deposition in Different Regions of CNS and Excretory Organs in Intraperitoneally Exposed Rats. **Toxicology**, v. 376, p. 137–145, 2017.

YANG, R. et al. Analysis of Cu, Co, V and Zn in coastal waters of the East China Sea by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Journal Of Ocean University Of China**, v. 15, n. 5, p.825-834, 25 ago. 2016.

ZEESHAN, M. et al. Ecotoxicological Assessment of Cobalt Using Hydra Model: ROS, Oxidative Stress, DNA Damage, Cell Cycle Arrest, and Apoptosis as Mechanisms of Toxicity. **Environmental Pollution**, v. 224, p. 54–69, 2017.

ZHANG, S. **Biological and Biomedical Coatings Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2011.