



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA



INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ANALÍTICA

JORGE DE OLIVEIRA FRANCO JÚNIOR

PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM MATRIZES SALINAS
EMPREGANDO DITIOCARBAMATOS

SALVADOR-BA
DEZEMBRO DE 2003

JORGE DE OLIVEIRA FRANCO JÚNIOR

***PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM MATRIZES SALINAS
EMPREGANDO DITIOCARBAMATOS***

**Tese apresentada ao Colegiado do Curso de Pós-
Graduação em Química da Universidade Federal da
Bahia para a obtenção do título de Doutor em
Química**

Orientador: Prof. Dr. Antônio Celso Spínola Costa

**SALVADOR-BA
DEZEMBRO DE 2003**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antônio Celso Spínola Costa pela orientação, dedicação, amizade e confiança.

Aos colegas Luiz, Edvaldo e Alailson pelas palavras amigas.

Ao aluno Domingos Filho pela ajuda no laboratório e palavras amigas.

A Dra. Marta Castro pelo auxílio estatístico.

Aos funcionários, professores e colegas do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia pelo apoio.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

A Deus, amigos, familiares e todos que contribuíram direta ou indiretamente para meu desenvolvimento pessoal, social e afetivo.

RESUMO

Os ditiocarbamatos (carboditioatos) têm sido muito utilizados em operações de pré-concentração de traços de metais por extração (líquido-líquido ou em fase sólida) e co-precipitação. No presente trabalho, apresentam-se os resultados encontrados com a co-precipitação de cobre, níquel, cobalto, chumbo e cádmio empregando piperazina-bis-ditiocarbamato, dietilditiocarbamato e N, N'-dibenziletieno bisditiocarbamato sob a forma de compostos do zinco(II).

Os reagentes foram preparados a partir da reação entre uma solução da amina correspondente, dissolvida em etanol, alcalinizada com NaOH e resfriada a 10°C com o dissulfeto de carbono (CS₂). O precipitado que se forma é separado por filtração e pode ser usado como solução aquosa 1% (m/v) e pode ser conservado por mais de 15 dias.

O zinco (II) reage com os ditiocarbamatos de sódio correspondentes e precipita, arrastando os demais metais. O procedimento pode ser executado com soluções com valores de pH entre 6,0 e 9,5 e não é afetado pela ordem de adição dos reagentes. O tempo de centrifugação para deposição da fase precipitada é de 15-30 minutos com uma rotação de 1000-2000 rpm. A co-precipitação simultânea de Cd, Co, Cu, Ni e Pb em níveis de 0,2 µg/mL em alíquotas de 50,0 mL de água é possível empregando esta metodologia.

As metodologias desenvolvidas foram aplicadas a amostras de água do mar e soluções salinas sintéticas (NaSO₄, KCl, NaCl, Na₂CO₃). Os resultados mostram recuperações superiores a 90% para os metais, exceto para cobalto que tem recuperação superior a 90% apenas quando é empregada a ZnPDC como reagente em soluções salinas 1% (m/v). O método apresentou boa reprodutibilidade e tempo de análise de aproximadamente 4 horas.

A metodologia com ZnPDC foi mais precisa para Co e Cu do que as outras metodologias. Sendo o ZnDDC o menos preciso para estes dois metais.

Foram realizados experimentos com suporte sólido (naftaleno impregnado com ZnDDC) para a extração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb.

Palavras-chave: Ditiocarbamato, Traços de metais, Pré-concentração

ABSTRACT

The dithiocarbamates (carbodithioates) have been used in operations of pre-concentration of lines of metals by extraction (liquid-liquid or in solid phase) and co-precipitation. In the present work we presented results found for copper co-precipitation, nickel, cobalt, lead and cadmium using the zinc(II) compounds of piperazine-bis-dithiocarbamate, diethildithiocarbamate and N, N' dibenzylethylene bisdithiocarbamate.

The reagents were prepared starting from the reaction among a solution of the corresponding amine dissolved in ethanol, alcalized with NaOH and caught a cold to 10⁰ C, with the disulfide of carbon (CS₂). The precipitate that it forms was separated by filtration. The reagent is used as aqueous solution 1% (m/v) and it is stable by 15 days.

The zinc (II) reacts with the sodium dithiocarbamates corresponding and co-precipitating with the other metals. The procedure can be executed with solutions with pH values between 4.0 and 10.0, and it is not affected by the order of addition of the reagents. The time of centrifugation is of 15-30 minutes with a rotation of 1000-2000 rpm. A simultaneous co-precipitation of Cd, Co, Cu, Ni and Pb in levels of 0.2 µg/mL in aliquots of 50.0 mL of water are possible using this methodology.

The developed methodologies were applied the samples of water of the sea and synthetically saline solution s (NaSO₄, KCl, NaCl, Na₂CO₃). The results show recoveries up to 90%, except for cobalt that has recovery around 90% only when the ZnPDC was used as reagent in saline solutions 1%. The method showed god reproducibility and the time's analysis during around four hours.

The methodology using ZnPDC was more precise to Co and Cu than the others methodologies. The ZnDDC was the less precise for these two metals.

We also used a solid support (naphtalene impregnated with ZnDDC) for the extraction of Cd, Co, Cu, Ni and Pb.

Keywords: Dithiocarbamates, Pre-concentration, Metals Trace

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Fórmula Geral do Ácido Ditiocarbâmico (carboditioico)	15
Figura 2-	Dietilditiocarbamato de Sódio ou Dietilcarboditioato de Sódio	15
Figura 3-	Tetrametilenoditiocarbamato de Amônio (Pirrolidina Ditiocarbamato de amônio ou carboditioato 1-pirrolidina de amônio), (APDC)	15
Figura 4-	Dietilditiocarbamato de Dietilamônio	16
Figura 5-	Piperazina-bis-ditiocarbamato de Sódio ou Piperazina-bis-carboditioato de Sódio	16
Figura 6-	Dibenzilditiocarbamato de Zinco ou Dibenzilcarbodioato de Zinco	16
Figura 7-	Morfolina Ditiocarbamato de sódio ou 4-morfolina Carboditioato de Sódio	16
Figura 8-	Bis (2-Hidroxietyl) Ditiocarbamato de sódio ou bis (2-hidroxietyl) Carboditioato de Sódio	17
Figura 9-	Hexametileno Ditiocarbamato de sódio ou Hexametileno Carboditioato de Sódio	17
Figura 10-	N,N' dibenziletileno bisditiocarbamato de sódio	17
Figura 11-	Mecanismo de Decomposição de Ditiocarbamatos em Meio Ácido	22
Figura 12-	Estrutura Polimérica do Complexo Metálico com a Piperazina-bis-Ditiocarbamato	35
Figura 13-	Dissulfeto Tetraetiltiuram	42
Figura 14-	Curva Analítica Típica para Cádmio	46
Figura 15-	Curva Analítica Típica para Níquel	46
Figura 16-	Curva Analítica Típica para Cobalto	47
Figura 17-	Curva Analítica Típica para Cobre	47
Figura 18-	Curva Analítica Típica para Chumbo	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Meia-vida do íon dietilditiocarbamato em função do pH	23
Tabela 2-	Solubilidades de dietilditiocarbamatos em água	27
Tabela 3-	Comprimento de Onda Máximo de Absorção e Absortividade Molar de Dietilditiocarbamatos Metálicos em Tetracloreto de Carbono	30
Tabela 4-	Reação de Cátions Metálicos com Ditiocarbamatos em vários pH	34
Tabela 5-	Condições Operacionais do Espectrofotômetro de Absorção Atômica	45
Tabela 6-	Exemplo dos Valores de absorvância, R e coeficiente angular encontrados nas Curvas analíticas no Espectrômetro de Absorção Atômica	45
Tabela 7-	Parâmetros Analíticos Calculados	48
Tabela 8-	Estudo Preliminar da Co-precipitação Simultânea de Metais	57
Tabela 9-	Quantidade de NaDDC em Co-precipitação	58
Tabela 10-	Tempo de Centrifugação na Co-precipitação Empregando ZnDDC	59
Tabela 11-	Efeito da Variação de pH na Co-precipitação Empregando ZnDDC	60
Tabela 12-	Efeito da Ordem de Adição para Co-precipitação com ZnDDC	61
Tabela 13-	Quantidade de Zn na Co-precipitação com ZnDDC	62
Tabela 14-	Efeito da Presença de Citrato na Co-precipitação com ZnDDC	63
Tabela 15-	Quantidade de NaDBDC na Co-precipitação	64
Tabela 16-	Tempo de Centrifugação para Co-precipitação Empregando ZnDBDC	65
Tabela 17-	Efeito do pH na Co-precipitação com ZnDBDC	66
Tabela 18-	Efeito da Ordem de Adição na Co-precipitação com ZnDBDC	67
Tabela 19-	Efeito da Quantidade de Zinco na Co-precipitação com ZnDBDC	68
Tabela 20-	Efeito da Presença de Citrato	69
Tabela 21-	Efeito da Quantidade de NaPDC em Co-precipitação	70
Tabela 22-	Efeito do Tempo de Centrifugação na Co-precipitação com ZnPDC	71
Tabela 23-	Efeito da Variação do pH na Co-precipitação com ZnPDC	72
Tabela 24-	Efeito da Variação da Ordem de Adição na Co-precipitação com ZnPDC	73
Tabela 25-	Efeito da Quantidade de Zinco na Co-precipitação com ZnPDC	74
Tabela 26-	Efeito da Presença de Citrato na Co-precipitação com ZnPDC	75
Tabela 27-	Testes de Co-precipitação com ZnPDC com e sem Tensoativos	76

Tabela 28-	Pré-concentração empregando naftaleno em batelada	78
Tabela 29-	Pré-concentração Empregando a Fase Sólida	79
Tabela 30-	Capacidade de Retenção do Naftaleno Impregnado com ZnDDC	80
Tabela 31-	Capacidade de Retenção do Naftaleno Impregnado com ZnDDC	81
Tabela 32-	Testes de Reprodutibilidade de Fase Sólida Impregnada com ZnDDC	82
Tabela 33-	Reprodutibilidade na Coprecipitação com ZnDDC	85
Tabela 34-	Reprodutibilidade na Coprecipitação com ZnDBDC	86
Tabela 35-	Reprodutibilidade na Coprecipitação com ZnPDC	87
Tabela 36-	Reprodutibilidade nos Testes de Batelada com Naftaleno / ZnDDC	88
Tabela 37-	Variâncias para Sistemas Estudados	88
Tabela 38-	Aplicação do teste F baseado nos testes de reprodutibilidade para os três reagentes estudados com co-precipitação e para fase sólida Naftaleno-ZnDDC	89
Tabela 39-	Testes de co-precipitação com e sem adição de metais com ZnDDC em água do mar da Baía de Todos os Santos	90
Tabela 40-	Comparação dos Métodos de co-precipitação com Adição de Metais em água do mar da Baía de Todos os Santos	91
Tabela 41-	Comparação dos Métodos de Co-precipitação com amostras sintéticas	92
Tabela 42-	Aplicação da Co-precipitação com ZnDDC para Amostras Sintéticas (10%) e Água do Mar da Baía de Todos os Santos	93
Tabela 43-	Aplicação da Co-precipitação com ZnDDC para Amostras Sintéticas (1%) e Água	94
Tabela 44-	Aplicação da Co-precipitação com ZnDBDC para Amostras Sintéticas (10%) e Água do Mar da Baía de Todos os Santos	95
Tabela 45-	Aplicação da Co-precipitação com ZnDBDC para Amostras Sintéticas (1%) e Água	96
Tabela 46-	Aplicação da Co-precipitação com ZnPDC para Amostras Sintéticas (10%) e Água do Mar da Baía de Todos os Santos	97
Tabela 47-	Aplicação da Co-precipitação com ZnPDC para Amostras Sintéticas (1%) e Água	98
Tabela 48-	Comparação dos Métodos de Co-precipitação amostras sintéticas (1 e 10%) Com o NaDBDC	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS-	Espectrofotometria de Absorção Atômica
APDC-	Tetrametilenoditiocarbamato de Amônio ou Pirrolidina Ditiocarbamato de Amônio
CTMAB-	Cetiltrimetil Amônio Brometo
DBADBDC-	Dibenzilditiocarbamato de Dibenzilamônio
DC-	Ditiocarbamato
DDC-	Dietilditiocarbamato
DDDC-	Dietilditiocarbamato de Dietilamônio
EDTA-	Ácido Etileno Diamino Tetraacético
ETAAS-	Espectrofotometria de Absorção Atômica Eletrotérmica
DCP-	Plasma com Corrente Direta
FAAS-	Espectrofotometria de Absorção Atômica Com Chama
FC-	Fator de Pré-concentração
GFAAS-	Espectrofotometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite
HEDC-	Bis(2-hidroxi-etil)ditiocarbamato
HMAHMDC-	Hexametilenoditiocarbamato de hexametilenoamônio
ICP-	Plasma Indutivamente Acoplado
ICP-MS-	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
ICP OES-	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado
MECK-	Cromatografia Capilar Eletrocínética Micelar
MIBK-	Metil Isobutil Cetona
NAA-	Ativação Neutrônica
NaHEDC-	bis(2-hidroxietil)ditiocarbamato de sódio
NIST-	National Institute for Standardization Technology
NMR-	Ressonância Magnética Nuclear
PDC-	Pirrolidina Ditiocarbamato
PTFE-	Politetrafluoretileno
RSD-	Desvio Padrão Relativo
TMDC-	Tetrametilenoditiocarbamato de Chumbo
TR-XFS-	Espectrometria de Fluorescência de Raio-X com Reflectância Total
UV-	Ultra-Violeta

NaDBDC-	N,N' Dibenziletileno bis-ditiocarbamato de sódio
NaPDC-	Piperazina bis-ditiocarbamato de Sódio
NaDDC-	Dietilditiocarbamato de Sódio
ZnDBDC-	N,N' Dibenziletileno bis-ditiocarbamato de zinco
ZnPDC-	Piperazina bis-ditiocarbamato de zinco
ZnDDC-	Dietilditiocarbamato de zinco
AFS-	Espectrometria de Fluorescência Atômica
Brij-35-	Éter Polioxietileno
PAN	2-Piridil Azo Naftol

ÍNDICE GERAL

1.0- OBJETIVO.....	1
2.0- ASPECTOS GERAIS DOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE METAIS.....	2
2.1- AS TÉCNICAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS.....	3
2.1.1- ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	3
2.1.2- ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA.....	4
2.2- SEPARAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE TRAÇOS DE METAIS.....	6
2.2.1- PRECIPITAÇÃO E CO-PRECIPITAÇÃO.....	8
2.2.2- RESINAS DE TROCA IÔNICA.....	10
2.3.- OS REAGENTES ORGÂNICOS.....	12
2.4.- QUÍMICA DOS DITIOCARBAMATOS.....	14
2.4.1- NOMENCLATURA.....	15
2.4.2- PREPARAÇÃO.....	18
2.4.3- REATIVIDADE E DECOMPOSIÇÃO.....	20
2.4.4- REAÇÕES COM METAIS.....	24
2.5- SEPARAÇÕES EMPREGANDO DITIOCARBAMATOS.....	34
2.6- SEPARAÇÕES EMPREGANDO DITIOCARBAMATOS.....	37
2.7- OUTRAS APLICAÇÕES PARA OS DITIOCARBAMATOS.....	42
3.0- PARTE EXPERIMENTAL.....	44
3.1- EQUIPAMENTOS.....	44
3.1.1- DESCONTAMINAÇÃO DA VIDRARIA.....	44
3.1.2- MEDIDAS COM ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	45
3.2- REAGENTES E SOLUÇÕES.....	49
3.3- SÍNTESE E PREPARAÇÃO DOS DITIOCARBAMATOS.....	50

3.4- PREPARAÇÃO DAS FASES SÓLIDAS.....	51
3.4.1- FASE COM NAFTALENO.....	51
3.4.2- FASE COM SILICA.....	51
3.4.3- FASE COM XAD-4.....	52
3.5- PROCEDIMENTOS.....	53
3.5.1- PRÉ-CONCENTRAÇÃO POR COPRECIPITAÇÃO.....	53
3.5.2- PRÉ-CONCENTRAÇÃO POR SORÇÃO EM FASE SÓLIDA (BATELADA)....	53
3.5.3- PRÉ-CONCENTRAÇÃO POR SORÇÃO EM FASE SÓLIDA EM COLUNA....	54
4.0- RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1- CO-PRECIPITAÇÃO COM ZnDDC.....	55
4.1.1- EFEITO DA QUANTIDADE DE REAGENTE.....	58
4.1.2- EFEITO DO TEMPO DE CENTRIFUGAÇÃO.....	59
4.1.3- EFEITO DO pH.....	60
4.1.4- EFEITO DA ORDEM DE ADIÇÃO DOS REAGENTES.....	61
4.1.5- EFEITO DA QUANTIDADE DE ZINCO.....	62
4.1.6- EFEITO DA PRESENÇA DE CITRATO.....	63
4.2- CO-PRECIPITAÇÃO COM ZnDBDC.....	64
4.2.1- EFEITO DA QUANTIDADE DE REAGENTE.....	64
4.2.2- EFEITO DO TEMPO DE CENTRIFUGAÇÃO.....	65
4.2.3- EFEITO DO pH.....	66
4.2.4- EFEITO DA ORDEM DE ADIÇÃO DOS REAGENTES.....	67
4.2.5- EFEITO DA QUANTIDADE DE ZINCO.....	68
4.2.6- EFEITO DA QUANTIDADE DE CITRATO.....	69
4.3- CO-PRECIPITAÇÃO COM ZnPDC.....	70
4.3.1- EFEITO DA QUANTIDADE DE REAGENTE.....	70

4.3.2- EFEITO DO TEMPO DE CENTRIFUGAÇÃO.....	71
4.3.3- EFEITO DO pH.....	72
4.3.4- EFEITO DA ORDEM DE ADIÇÃO.....	73
4.3.5- EFEITO DA QUANTIDADE DE ZINCO.....	74
4.3.6- EFEITO DA PRESENÇA DE CITRATO.....	75
4.3.7- EFEITO DA PRESENÇA DE TENSOATIVO.....	76
5.0- EXPERIMENTOS EMPREGANDO UMA FASE SÓLIDA CONTENDO UM SUPORTE INERTE IMPREGNADA COM DITIOCARBAMATO.....	77
5.1- BATELADA.....	77
5.1.1- TESTE COM A FASE NaDDC E NAFTALENO.....	77
5.1.1.1- CAPACIDADE DE RETENÇÃO DA FASE.....	78
5.1.2- TESTE COM A FASE ZnDDC E NAFTALENO.....	79
5.1.2.1- CAPACIDADE DE RETENÇÃO DA FASE.....	79
5.2- SISTEMAS EM FLUXO.....	80
5.2.1- CAPACIDADE DE RETENÇÃO DA FASE.....	80
5.2.2- REPRODUTIBILIDADE DO SISTEMA EM FLUXO.....	82
5.3- OUTROS SISTEMAS.....	83
6.0- AVALIAÇÃO DA REPRODUTIBILIDADE DOS SISTEMAS.....	84
7.0- APLICAÇÕES.....	90
7.1- TESTES PRELIMINARES PARA APLICAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS PROPOSTOS A AMOSTRAS DE ÁGUA DO MAR.....	90
7.2- APLICAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS PROPOSTOS A AMOSTRAS SINTÉTICAS.....	92
8.0- CONCLUSÕES.....	102
9.0- PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS.....	104

9.0- REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	105
APÊNDICE I.....	131
APÊNDICE II.....	153

1.0-OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo propor novas metodologias empregando ditiocarbamatos para a separação e pré-concentração de Co, Cd, Ni, Pb e Cu. Este tema procura responder ao crescimento das necessidades industriais e sociais, para a dosagem em níveis de concentração cada vez menores de um número cada vez maior de elementos tornando-se indispensável que as técnicas analíticas sejam aperfeiçoadas e se adaptem às mais variadas situações. A pesquisa em Química Analítica procura então desenvolver procedimentos capazes de determinar pequenas quantidades do analito, muitas vezes empregando técnicas de pré-concentração e separação como as descritas nesse trabalho.

2.0- ASPECTOS GERAIS DOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE METAIS

A determinação de complexos, compostos, classe de compostos e/ou íons metálicos (dentre outras espécies) é comumente realizada através de métodos óticos de análise, os quais utilizam a radiação eletromagnética como um sinal característico do analito, sendo que desta maneira podem ser realizadas análises funcionais, estruturais e elementares. Através destes métodos podemos estudar e determinar constantes, estequiometria e concentração de espécies químicas.

A seleção de um procedimento adequado para a determinação de vários metais em uma matriz dependerá da:

- quantidade do analito
- quantidade da amostra
- natureza da amostra
- exatidão pretendida
- precisão desejada
- número de amostras
- tempo disponível
- número de analitos por amostra
- custo

Entre as diversas técnicas que podem ser empregadas para determinação destes analitos podemos destacar: Espectrofotometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama (FAAS) ou Eletrotérmica (ETAAS), Espectrometria de Fluorescência Atômica (AFS), Ativação Neutrônica (NAA), Fluorescência de Raio-X com Energia Dispersiva (XRF) ou Reflexão Total (TXRF), Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma de Argônio Indutivamente Acoplado (ICP OES), Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), Espectrofotometria de Absorção Molecular, dentre outras (1-11).

2.1- AS TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS

2.1.1- ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A técnica de espectrometria de absorção atômica, que teve como precursor Walsh (1), vem sendo usada há muitos anos na determinação de metais nas mais variadas matrizes. As chamadas celas para os átomos em espectrometria de absorção atômica (AAS) e espectrometria de fluorescência atômica (AFS), apesar de serem largamente utilizadas, apresentam limitações para alguns trabalhos analíticos (interferência espectral, problemas de nebulização, entupimento do nebulizador, baixo limite de detecção) (12-20).

Nas determinações, empregando espectrometria de absorção atômica com chama, devem ser considerados os vários parâmetros com o objetivo de obter maior sensibilidade, precisão e ausência de interferências. Dentre eles, podemos citar vazão da solução da amostra, estequiometria da chama (oxidante ou redutora), viscosidade da solução amostra, tipo de chama (ar/acetileno ou óxido nítrico/acetileno), faixa de linearidade, comprimento de onda de absorção.

Com o objetivo de evitar as interferências físicas devemos controlar os parâmetros que afetam a quantidade de amostra e eficiência da atomização, tais como: as variações no fluxo de gases, a viscosidade da amostra devido ao solvente ou temperatura, presença de alta quantidade de sólidos e mudanças na temperatura da chama.

Os métodos eletrotérmicos são recomendados para análise de pequenas quantidades de líquido ou amostras sólidas, e para a determinação de quantidades traço de muitos elementos, pois se obtêm altas concentrações de átomos em celas com volumes menores do que é possível com técnicas de nebulização de solução com chama. Cerca de quarenta elementos podem ser determinados através de atomizadores térmicos em concentrações de cerca de 100 vezes mais baixas do que poderiam ser determinados em métodos de chama.

2.1.2- ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA

Várias técnicas se baseiam na propriedade dos átomos em emitir radiação em um determinado comprimento de onda quando excitados. Existem diversas fontes de excitação, dentre estas a chama e o plasma.

A espectrometria de fluorescência atômica (AFS) se baseia na medida da energia radiante emitida por átomos excitados, por incidência de energia radiante de comprimento de onda apropriado, ao retornarem ao estado fundamental. A intensidade da fluorescência é diretamente proporcional à concentração do elemento e à intensidade da radiação que excitou a espécie. São usados os mesmos gases combustíveis que na espectrometria de absorção atômica, entretanto melhores resultados podem ser encontrados quando são utilizadas chamas mais transparentes no UV, como as de oxigênio-hidrogênio e ar-propano, pois apresentam baixa emissão de fundo (6,8-11).

A AFS apresenta várias vantagens quando comparada com a espectrometria de absorção atômica tais como: poder operar com uma fonte contínua (arco de xenônio) e poder ser aplicada a concentrações da ordem de uma parte por bilhão, enquanto o AAS aplica-se a partes por milhão, sendo que aumentos na intensidade da radiação incidente e na sensibilidade do detector melhoram o limite de detecção (6,8-11).

A espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma técnica que está sendo muito utilizada e pesquisada nos últimos anos. Os primeiros equipamentos comerciais surgiram na década de 70. A fonte de excitação nesta técnica é um plasma gerado através de radio frequência.

O ICP e o plasma com corrente direta (DCP) são técnicas que estão sendo bem aceitas e desenvolvidas para a análise de íons de metais em solução. A razão é evidente quando as suas vantagens são analisadas como: capacidade de análise simultânea de vários elementos, sensibilidade, velocidade de análise,

reprodutibilidade, maior sensibilidade para elementos refratários, ausência relativa de interferências de matriz, uma faixa dinâmica ampla, grande versatilidade, além de boa precisão e exatidão. Grande parte destas vantagens deve-se as altas temperaturas do plasma (10,11).

Uma técnica muito usada em análises clínicas por trabalhar em temperaturas mais baixas é a espectroscopia de emissão com chama. Estas aplicações são mais importantes na dosagem de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Segue um princípio similar à espectroscopia de emissão, entretanto a fonte de excitação é uma chama. A chama é uma das fontes de energia mais baixas e por isso seu espectro de emissão é muito simples. A amostra é introduzida na chama na forma de um aerossol, sendo a amostra aspirada com o auxílio de um nebulizador e uma bomba peristáltica (que pode ser opcional). Existem numerosos tipos de nebulizadores-queimadores os quais afetam diretamente os resultados obtidos (10,11).

2.2– SEPARAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE TRAÇOS DE METAIS

Frequentemente quando a composição da amostra inviabiliza a determinação direta de algum constituinte devido às interferências de um ou mais componentes da matriz e faz-se necessário recorrer a métodos de separação visando separar os analitos da matriz.

O enriquecimento ou pré-concentração é obtido pelo uso de vários métodos de separação como volatilização, extração, dissolução seletiva, precipitação, coprecipitação, deposição e dissolução eletroquímica, adsorção, cromatografia, troca iônica, flotação, filtração e ultrafiltração (21).

Os complexos formados entre os cátions de muitos elementos e os reagentes orgânicos podem exibir elevada seletividade para separações destes de matrizes ricas em metais alcalinos e alcalinos terrosos que reconhecidamente causam uma série de problemas nas determinações por técnicas espectrométricas atômicas, como a obstrução dos nebulizadores, deposição na tocha, supressão de ionização, alteração na eficiência de transporte dos analitos e elevação da radiação de fundo. Também quando a concentração do analito está abaixo dos limites de detecção das técnicas disponíveis, é necessário usar métodos de separação com o objetivo de pré-concentrar o analito (22).

Vários reagentes e suas combinações têm sido propostos para estas separações, dentre estes: ditizona, PAN, oxina, alizarina S, difenilcarbazida, o-nitroso fenóis e com destaque especial, os ditiocarbamatos, sendo o NaDDC e o APDC os mais empregados (7,23,24). Estas separações podem ser feitas por extração líquido-líquido, extração sólido-líquido e co-precipitação.

O ZnDDC é muito usado devido a sua capacidade em complexar um grande número de metais, além disso, o espectro de emissão do íon zinco não interfere nas linhas de muitos outros metais. O controle de pH deve ser rigoroso devido à instabilidade dos dietilditiocarbamatos em função do pH, das constantes de formação e recuperação dos complexos (25,26).

Para estas separações recorre-se às várias alternativas que serão discutidas a seguir.

2.2.1- PRECIPITAÇÃO E CO-PRECIPITAÇÃO

Na técnica de separação por precipitação pode-se optar pela manutenção do analito em solução, precipitando os interferentes ou precipitar os analitos deixando em solução os demais constituintes.

Geralmente a precipitação do analito é mais rápida e eficiente do que a precipitação dos componentes indesejáveis que, freqüentemente, irá arrastar consigo parcela significativa do analito, principalmente na análise de traços. O precipitado pode ser dissolvido (com um ácido ou solvente) ou pode ser analisado diretamente (como por exemplo, empregando fluorescência de Raio X). Deve-se garantir que todos os analitos sejam quantitativamente precipitados e que os cristais possam ser filtrados sem perdas. A solubilidade e o tamanho dos cristais são fatores essenciais nestas determinações, pois cristais muito finos podem passar pelo filtro (6, 9, 39).

Quando a concentração do analito está em níveis baixos de concentração, recomenda-se a co-precipitação. Se a precipitação for empregada, pode ocorrer formação de soluções supersaturadas e com partículas em suspensão. Na co-precipitação é formado um precipitado devido à combinação adequada de reagentes, tais como: hidróxidos de ferro ou alumínio, MnO_2 , sulfetos ou quelatos de um outro metal, como, por exemplo, ditiocarbamatos de zinco ou molibdênio, derivados do PAN com vários metais. Dentre as características de um bom coletor podemos destacar: seletividade, facilidade de filtração e dissolução, não interferência na determinação (ou ser facilmente mascarado ou eliminado após a operação) (40,41).

A co-precipitação é uma das técnicas mais antigas na análise de elementos traços, sendo empregada para separar e pré-concentrar os analitos. Apresenta baixo custo, simplicidade e facilidade na separação das fases.

A co-precipitação pode resultar de três diferentes mecanismos: oclusão, inclusão e adsorção superficial. Na oclusão o metal é aprisionado dentro do

precipitado formado. Na inclusão o metal faz parte da estrutura do precipitado formado. A adsorção superficial consiste apenas numa interação com a camada mais externa do precipitado que arrasta o metal da solução.

Vários fatores devem ser considerados durante a precipitação: a concentração dos analitos na amostra, a presença dos outros constituintes e suas concentrações, a temperatura e o pH. Com o controle destas variáveis pode-se separar o analito seletivamente e de forma quantitativa, sendo formados precipitados estáveis e com baixa solubilidade.

2.2.2- RESINAS DE TROCA IÔNICA

Dependendo da sua estrutura as resinas podem ser classificadas como: catiônicas, aniônicas e quelantes. Podem ser incluídas neste tópico, sólidos não iônicos poliméricos tais como XAD-2, XAD-4 XAD-7 e sílicagel modificadas.

As resinas de troca catiônica (ácidas) podem ser feitas por sulfonação do polímero. As de troca aniônica (básicas) podem se formar por clorometilação seguida de reação com uma amina terciária para produzir um grupamento de amônio quaternário “fortemente básico”.

As resinas quelantes consistem em uma resina onde está presente um grupo funcional capaz de formar quelatos (particularmente com grupos $-N-CH_2COOH$ ou $-N-(CH_2COOH)_2$). Com esta modificação aumentam a seletividade e capacidade de separação de resinas simples.

Dentre as principais resinas podemos citar: Dowex 1-X8, Dowex 2-X8, Amberlite IRA-400, Amberlite XAD-2 ou XAD-4, Chelex-100, Dowex A-1 (27-28).

As resinas podem ser usadas em sistemas em fluxo ou em batelada. O sistema em fluxo consiste na passagem da solução por uma coluna macro ou micro seguida de uma eluição com um solvente adequado. O sistema em batelada compreende na colocação da resina em contato com a solução contendo o analito e após agitação ela reterá um ou mais componentes, sendo a fase sólida então separada por filtração ou centrifugação (29-30).

Investigações sobre preparação, caracterização e propriedades de adsorção de metais em resinas recobertas com agentes complexantes têm sido amplamente desenvolvidas. As diversas variáveis: tempo de agitação, pH de complexação, quantidade de metal, força iônica e eluentes devem ser avaliadas (29-30).

Em relação aos eluentes testados discute-se, especificamente, a natureza, a concentração, a influência dos mesmos quanto à reutilização da resina impregnada e quanto à determinação dos metais em solução empregando técnicas como ICP OES, FAAS, GFAAS (31-35).

Os métodos cromatográficos também podem ser empregados com a finalidade de separar os componentes, para que depois de devidamente separados possa ser feita a medida da concentração dos analitos de interesse.

Deve-se, na escolha da resina, observar a capacidade de troca. Resinas com baixa capacidade de troca podem resultar em separações não quantitativas, com longo tempo no processo de troca e permanecem contaminadas com metais remanescentes.

2.3- OS REAGENTES ORGÂNICOS

Reagentes orgânicos têm um papel muito importante dentro da Química Analítica para espécies inorgânicas, com aplicações desde a realização de ensaios qualitativos preliminares (ensaio de toque), em processos de separação / pré-concentração até diretamente em determinações espectrofotométricas.

São designados como “Reagentes Orgânicos”, aqueles compostos orgânicos que são capazes de reagir formando ligações de coordenação ou iônicas com os cátions metálicos, elementos ou outras espécies inorgânicas. Estes compostos orgânicos devem possuir um ou mais heteroátomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre capazes de formar ligações iônicas ou de coordenação com espécies inorgânicas (7).

Os primeiros reagentes deste tipo foram o 1-nitroso-2-naftol e a dimetilglioxima.

Os compostos orgânicos contendo dois ou mais grupamentos deste tipo, com possibilidade de fechamento de um ou mais anéis, formam complexos quelatos, com boa estabilidade e melhor seletividade, favoráveis às aplicações destes compostos em Química Analítica.

A maioria dos reagentes orgânicos reage com cátions metálicos originando: complexos quelatos e complexos de associação de íons.

Os que formam quelatos apresentam os seguintes grupos funcionais: -OH; -COOH; -NH₂; -NOH, -SH; -PO₃H₂, =O; -NH₂; -NH-; =N-, =S.

Cronologicamente, os Reagentes Orgânicos foram empregados em gravimetria, colorimetria, espectrofotometria e titulação com formação de quelatos.

O uso destes reagentes vem se expandindo com aplicações em muitos processos de separação por precipitação ou extração, técnicas de pré-concentração na análise de traços e voltamperometria.

Os grupos funcionais capazes de formar quelatos contêm átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre. O nitrogênio pode estar presente na forma de grupos: amina, nitro, nitroso, azo, diazo e nitrila. O oxigênio é geralmente mais utilizado na forma de grupos fenólicos, carboxílicos, carbonílicos e hidroxílicos. O enxofre é encontrado na forma de tiol, tioéter, tiocarbamato e dissulfeto. Os grupos funcionais com átomos de oxigênio são menos seletivos que átomos de nitrogênio ou enxofre (7, 36-38).

Dentre as principais famílias de reagentes orgânicos podemos destacar:

(a) Reagentes contendo apenas átomos de oxigênio como grupos coordenantes como, por exemplo, β -dicetonas, o-difenóis, algumas sulfonftaleínas, poliésteres-coroa.

(b) Reagentes contendo átomos de nitrogênio e de oxigênio como grupos coordenantes, como ácidos amino policarboxílicos, corantes o,o' dihidroxiazóicos, piridil ou tiazolil-fenóis ou naftóis, 8-quinolinol e derivados, nitroso-fenóis ou naftóis.

(c) Reagentes contendo somente grupos quelantes constituídos por átomos de nitrogênio tais como: biperidina e outras ferroínas, biquinolina, α -dioximas, poliaminas alifáticas.

(d) Reagentes contendo grupos quelantes com átomos de enxofre: ditiocarbamatos, ditizona, ditiol e derivados.

Na síntese de um novo Reagente Orgânico é importante que sejam considerados aspectos como a basicidade dos grupos reagentes, a ocorrência de impedimentos espaciais, a acomodação das ligações de coordenação na distribuição espacial das ligações do átomo central, as polaridades do reagente e dos quelatos.

No presente trabalho enfatizamos os ditiocarbamatos (ditiocarboditioatos), considerando a sua importância, nas suas múltiplas aplicações em determinações de espécies inorgânicas, destacando as várias utilizações ou processos analíticos de separações ou pré-concentração.

2.4- QUÍMICA DOS DITIOCARBAMATOS

Os ditiocarbamatos formam uma família de reagentes orgânicos sintetizados a partir de aminas primárias ou secundárias e dissulfeto de carbono, que têm dois átomos de enxofre doadores vizinhos na sua estrutura, formando uma ditiocarboxila.

As potencialidades analíticas dos ditiocarbamatos vêm sendo estudadas desde 1908 quando Delépine publicou dois trabalhos sobre determinação de cobre aplicando derivados do ácido ditiocarbâmico. Callan e Henderson em 1929 estudando a determinação colorimétrica de cobre, observaram que o dietilditiocarbamato de sódio formava complexos insolúveis com íons de vários metais, como: Al, Sb, Ba, Bi, Cd, Ca, Cr, Co, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Ni, Ag, Zn, Ti, V e Zn (5).

As aplicações analíticas dos ditiocarbamatos têm sido discutidas em vários livros, artigos e monografias de análises de traços, colorimetria, reagentes orgânicos, extração, mas não existe, em alguns casos, um tratamento compreensivo das propriedades de alguns complexos, sua composição e estabilidade, apesar de muitos métodos analíticos serem baseados nestes reagentes. Uma grande quantidade de informação sobre esta família de reagentes está contida num trabalho de Ludwig e Thorn (41) publicado em 1962. Uma revisão muito importante foi publicada por Hulanick (40) em 1967.

Muitos outros trabalhos mostram a preocupação em sintetizar ditiocarbamatos e determinar propriedades como estabilidade, estrutura, efeitos de substituintes, solubilidade, comportamento térmico, cinética de decomposição, capacidade de extração, formação de complexos coloridos, imobilização em fases sólidas. Várias são as matrizes utilizadas, dentre elas podemos citar água do mar, rio e potável, óleo queimado, alimentos, bebidas, amostras biológicas, solo, rochas entre outras na determinação de metais de transição (42-73).

2.4.1- NOMENCLATURA

Devido ao método geral de síntese de ditiocarbamatos partindo de amins e dissulfeto de carbono ocorrem muitas falhas na nomenclatura de ditiocarbamatos. Um composto obtido da pirrolidil e dissulfeto de carbono, por exemplo, é freqüentemente chamado de pirrolidilditiocarbamato, mas seria mais adequado designar pirrolidil-N-carboditioato, N-ditiocarboxipirrolidina ou C-tetrametilenoditiocarbamato. Os dois primeiros nomes corretos não enfatizam a presença dos grupos complexantes mais característicos (40).

Na Figura 1 podemos verificar a fórmula genérica do ácido ditiocarbâmico, onde R e R' podem ser H, grupamentos acíclicos, cíclicos, heterocíclicos ou aromáticos.

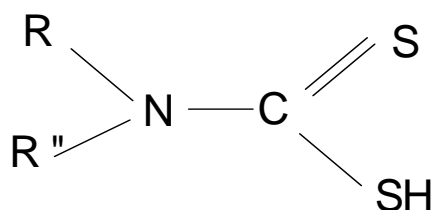


Figura 1: Fórmula Geral do Ácido ditiocarbâmico (carboditioico)

Os ditiocarbamatos com maior número de aplicações são apresentados nas figuras 2 a 10:

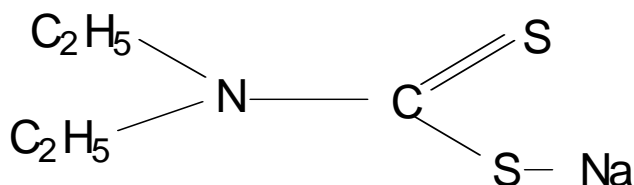


Figura 2: Fórmula Estrutural do Dietilditiocarbamato de Sódio ou dietilcarboditioato de sódio

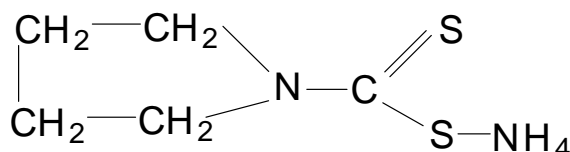


Figura 3: Fórmula Estrutural do Tetrametilenoditiocarbamato de amônio (Pirrolidina ditiocarbamato de amônio ou carboditioato 1-pirrolidina de amônio), (APDC)

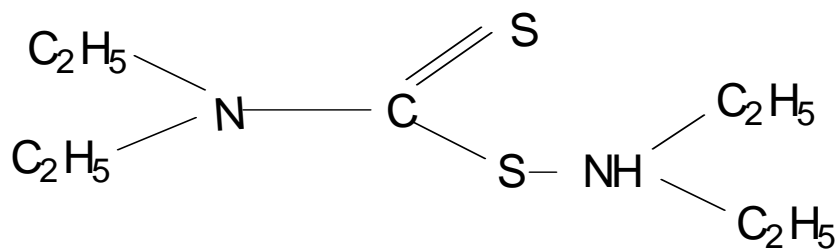


Figura 4: Fórmula Estrutural do dietilditiocarbamato de dietilamônio

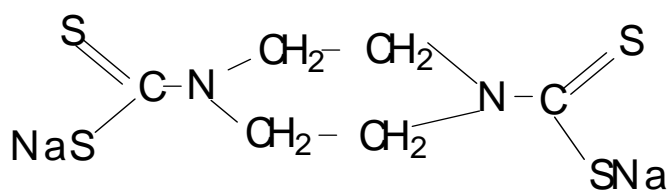


Figura 5: Fórmula Estrutural do piperazina-bis-ditiocarbamatode sódio ou piperazina-bis-carboditioato de sódio

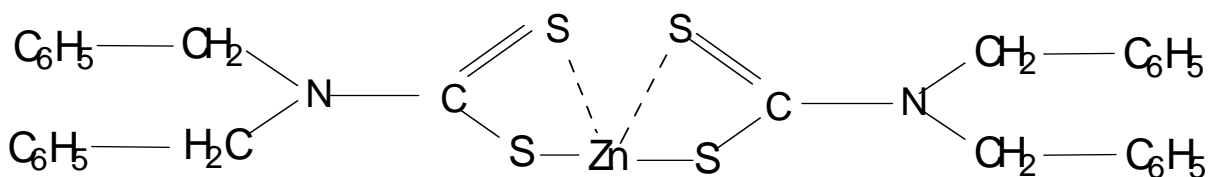


Figura 6: Fórmula Estrutural do dibenzilditiocarbamato de zinco ou dibenzilcarbodioato de zinco

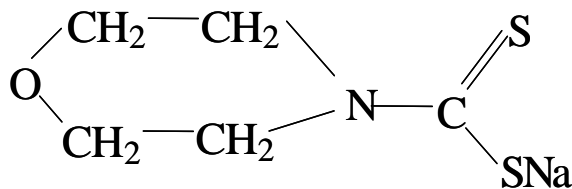


Figura 7: Fórmula Estrutural do Morfolina ditiocarbamato de sódio ou 4-morfolina carboditioato de sódio

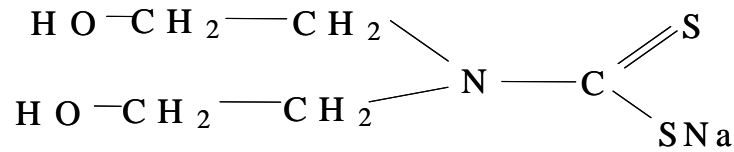


Figura 8: Fórmula Estrutural do Bis (2-Hidroxietyl) ditiocarbamato de sódio ou bis (2-hidroxietyl) carboditioato de sódio

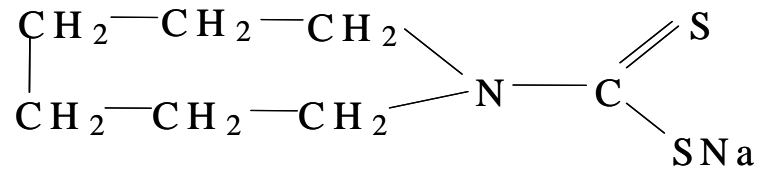


Figura 9: Fórmula Estrutural do Hexametileno ditiocarbamato de sódio ou hexametileno carboditioato de sódio

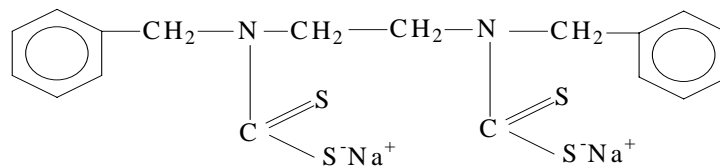


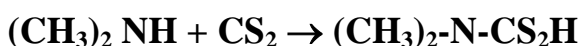
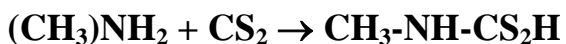
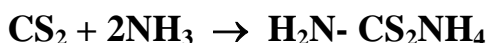
Figura 10: Fórmula Estrutural do N,N' dibenzil etileno bisditiocarbamato de sódio

É importante salientar que ditiocarbamatos derivados de aminas primárias são menos estáveis que os derivados de aminas secundárias. Este comportamento deve-se a basicidade da amina. As aminas aromáticas formam ditiocarbamatos mais instáveis que as demais aminas (40).

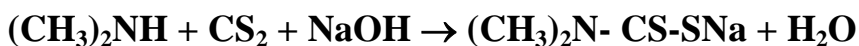
2.4.2- PREPARAÇÃO

O método geral de preparação de ditiocarbamatos consiste em reagir uma amina com dissulfeto de carbono em meio alcalino em quantidades equimolares, ou excesso de dissulfeto. A amina deve ser dissolvida em etanol, depois se adiciona hidróxido de sódio dissolvido numa mistura de etanol-água (2:1). A temperatura deve ser mantida abaixo de 10° C com banho de gelo. A mistura é mantida com agitação para ser adicionado o dissulfeto de carbono, gota a gota. O sólido e/ou a solução resultante devem ser guardados em frasco escuro e na geladeira, para evitar decomposição. Pode ser estocado por mais de um mês (40).

Dissulfeto de carbono reage com amônia ou com aminas primárias e secundárias formando sais de ditiocarbamatos ou ácidos carbâmicos substituídos (27):



Na presença de hidróxido de sódio, a amina está livre para conversão em ditiocarbamato com formação de sal de sódio:



- O dietilditiocarbamato de sódio é um sólido cristalino branco, facilmente solúvel em água, porém menos solúvel em álcool. Pode ser preparado partindo de uma solução aquosa de dietilamina esfriada a 10° C. Após agitação deve-se gotejar dissulfeto de carbono. Então adicionar lentamente hidróxido de

sódio em uma solução aquosa. O sal é precipitado e filtrado. O reagente é preparado dissolvendo este precipitado para a concentração desejada (27).

- O dietilditiocarbamato de dietilamônio é preparado através da diluição de dietilamina com clorofórmio e adição de dissulfeto de carbono (sob agitação e também diluído com clorofórmio). Após resfriamento é estocado em frasco escuro (27).

- O pentametileno ditiocarbamato é formado misturando soluções alcoólicas de piperidina e dissulfeto de carbono com um excesso de amônia aquosa. Os cristais formados são separados por sucção, sendo então lavados por álcool e éter (27).

- O N,N'-bis (hidroxietil) ditiocarbamato é sintetizado pela dissolução de dietanolamina em álcool metílico e adição sulfeto de carbono, deve-se agitar bem e levar a 100 mL. É solúvel em metanol, etanol, acetona e dioxano, mas é insolúvel em éter, benzeno e tetracloreto de carbono (107).

- Piperazina 1,4-bis(ditiocarbamato) pode ser sintetizado pela dissolução piperazina hexahidratada em etanol sob agitação e resfriada entre 10 e 15°C. Adicionar NaOH dissolvido em água destilada e etanol. A mistura resultante foi resfriada a 5-6° C, se adicionam CS₂ gota a gota e mantêm-se sob agitação por 90 minutos. Depois da agitação o precipitado é mantido resfriado por mais uma hora. Depois o material é filtrado e recristalizado duas vezes com uma mistura de água/etanol (1:3 v/v) (107).

2.4.3- REATIVIDADE E DECOMPOSIÇÃO

As propriedades complexantes dos ditiocarbamatos estão diretamente relacionadas com a presença de dois átomos de enxofre doadores (Figura 1), os quais determinam a natureza dos metais a que podem se ligar e a força dos complexos formados.

Os grupamentos R e R' podem ser diferentes substituintes, que não participam significativamente na ligação do metal-enxofre, mas podem determinar algumas propriedades analíticas dos reagentes e complexos, como solubilidade e estabilidade. A maioria das propriedades de interesse analítico ocorre com ditiocarbamatos derivados das aminas secundárias, pois não tem propriedades fortemente redutoras e tendência a se decomporem para sulfeto de carbono como os monosubstituídos.

Levando em conta as propriedades dos complexos formados é possível dividir os reagentes ditiocarbamatos em três grupos:

- ditiocarbamatos com substituintes hidrofóbicos, os quais formam complexos insolúveis em água, extraíveis com solventes orgânicos;
- ditiocarbamatos contendo grupos hidrofílicos, por exemplo, OH ou COOH, os quais formam complexos solúveis em água, mas pouco solúveis em solventes orgânicos e, portanto não extraíveis;
- ditiocarbamatos contendo dois grupos doadores CS_2^- , os quais formam quelatos poliméricos pouco solúveis em todos os solventes (40).

Apesar desta classificação ser feita para ditiocarbamatos dissubstituídos também pode ser estendida para monosubstituídos.

No primeiro grupo estão os derivados da dietilamina e demais alquilaminas, de aminas aromáticas e heterocíclicas tais como dibenzilamina, difenilamina, ciclohexiletilamina, pirrolidina, piperidina, hexametilenoamina, morfolina, tiazina, índole e pirrolidinas substituídas têm propriedades similares. Existem pequenas diferenças nas constantes de estabilidade, comprimento de

onda máximo e absorvidade molar destes quelatos. O caráter do precipitado, razão de precipitação ou dissolução em solventes orgânicos e nível de extração também não diferem muito.

Dentre os ditiocarbamatos do primeiro grupo os mais usados como reagentes são os sais de sódio e amônio, mas em métodos de extração os compostos solúveis em solventes orgânicos são freqüentemente usados, por exemplo, dietilditiocarbamato de dietilamônio ou dibenzilditiocarbamato de zinco. O primeiro apresenta vantagens em relação às extrações de metais em soluções ácidas quando comparado com o de sódio. O segundo reagente também é solúvel em solventes orgânicos, mas à baixa estabilidade do complexo com o zinco resulta em uma troca com outros metais.

As aplicações mais adequadas para cada um dos três grupos citados são:

- O primeiro grupo de ditiocarbamatos sem grupos hidrofílicos é aplicado a determinações espectrofotométricas onde o complexo colorido é extraído por solventes orgânicos. Em determinações de traços estes reagentes são usados para concentrar pequenas quantidades de metais, por extração ou precipitação, antes de sua determinação pelos vários métodos instrumentais.

- O segundo grupo de reagentes pode ser empregado em colorimetria direta em solução aquosa e para mascaramento de metais, por exemplo, em extrações ou precipitações. Neste caso a complexação ocorre em condições homogêneas, sendo necessário um excesso do reagente.

- O terceiro grupo pode ser usado em colorimetria em emulsões ou suspensões na pré-concentração de metais por precipitação.

Outras características do reagente como facilidade na síntese e purificação, estabilidade no estado sólido e em solução, também devem ser avaliadas. Por exemplo, os derivados da pirrolidina são muito usados quando o meio ácido é recomendado.

Para o analista a propriedade mais importante dos íons ditiocarbamato é sua protonação em solução ácida e a conseqüente decomposição em dissulfeto

de carbono e a amina protonada. A decomposição procede através de íon dipolar de acordo com a Figura 11, sendo favorecido quando o pH do meio é mais baixo do que pK_a para o íon $R'RNH_2^+$.

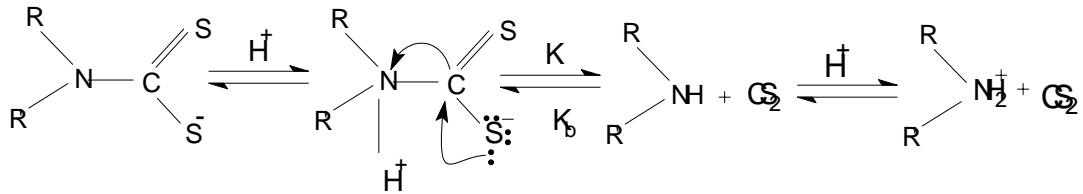


Figura 11: Mecanismo de decomposição de ditiocarbamatos em meio ácido

Os testes do efeito do pH mostram que a estabilidade do reagente é diretamente relacionada com o pH, sendo que a decomposição aumenta com aumento na concentração de (H^+) . O efeito do pH na decomposição do dietilditiocarbamato de sódio pode ser observado na Tabela 1.

A razão de decomposição depende dos substituintes R e R' do reagente em determinado pH. (43)

$$\text{(Equação 1) } V = \frac{K[H^+]}{K_a + [H^+]} C \quad \text{onde,}$$

V- razão de decomposição

K- constante da velocidade limitante

K_a - constante de dissociação do ácido ditiocarbâmico

C- concentração analítica do ditiocarbamato

Quando o $(H^+) \ll K_a$

$$\text{(Equação 2) } V = \frac{K[H^+]}{K_a} C \quad \text{E quando } (H^+) \gg K_a$$

(Equação 3) $V = KC$, independe do pH

Tabela 1: Meia-vida do íon dietilditiocarbamato em função do pH (43)

pH	Tempo
8,0	3,5 dias (extrapolado)
7,0	8,3 horas ou 498 minutos
6,0	51 minutos
5,0	4,9 minutos
4,0	30 segundos
3,0	3 segundos
2,0	0,3 segundos

O dietilditiocarbamato de sódio sólido é estável e solúvel em água (35 g em 100 mL). Em soluções ácidas sua decomposição é rápida. Uma solução 1% (m/v) é estável por semanas e a 0,1% (m/v) é estável por uma semana se guardada em frasco escuro. Forma quelatos com cerca de 35 elementos e é obtido através de recristalização com água e com pureza de 99,5% (43).

Outros ácidos ditiocarbâmicos são mais estáveis em solução ácida e são usados quando metais precisam ser extraídos de meio ácido.

O ácido tetrametilenoditiocarbâmico é mais estável do que o ácido dietilditiocarbâmico em soluções ácidas. Sua meia vida em solução aquosa de citrato é de 26 minutos a pH 2,0 e 40 minutos a pH 3,0. Em pH ~ 1,0 Bi, Cu, As, Sb, Sn, Pb, Ni, Co e V são completamente extraídos em CHCl_3 de uma solução ~ 0,01 mol/L (~0,2%) do reagente. Extração de Cu, Sb e Sn são possíveis empregando ácido clorídrico 6 mol/L ou mais forte. Nióbio pode ser extraído de HCl 8-10 mol/L (43).

O ácido dibenzilditiocarbâmico é também, muito mais estável do que o ácido dietilditiocarbâmico e pode ser usado para extração de Cu(II) a partir de uma solução de ácido mineral 1 mol/L.

Os ácidos ditiocarbâmicos são mais estáveis em solventes orgânicos do que em soluções aquosas ácidas, entretanto a presença de grupamentos -OH e -

COOH pode aumentar a solubilidade destes compostos em água e diminuí-la em solventes orgânicos. Um exemplo é o ácido bis(2-hidroxi)etilditiocarbâmico, que forma quelatos solúveis em água com o cobre, sendo usado em determinações espectrofotométricas. Outros ditiocarbamatos que originam quelatos solúveis em água já foram preparados (43).

2.4.4- REAÇÕES COM METAIS

Os ditiocarbamatos formam complexos estáveis e, freqüentemente coloridos com metais de transição. O seu uso como reagentes fotométricos tem se baseado principalmente na extração em um solvente orgânico e determinação fotométrica na fase orgânica.

Tem sido também muito usado para separação preliminar de metais para a sua dosagem por espectrometria atômica de absorção ou emissão, funcionando a extração como uma etapa de separação e pré-concentração.

Alguns complexos metálicos de ditiocarbamatos (insolúveis ou solúveis em água) apresentam coloração que permite a determinação espectrofotométrica de tais espécies. A cor depende do cátion e da natureza dos substituintes de ditiocarbamatos e pode ser diferente para ligantes monosubstituídos ou ditiocarbamatos derivados de amins ácidas. Os espectros de absorção de complexos metálicos, com ditiocarbamatos insolúveis em água, são estudados em solventes orgânicos como clorofórmio, metilisobutilcetona.

Os complexos metálicos podem ser representados (com algumas exceções) pela fórmula $M(DTC)_n$ onde n é igual à carga do íon metálico. Os ditiocarbamatos são monoméricos, exceto para os complexos Cu(I) derivados do dietil e dipropil, onde estruturas tri e tetraméricas respectivamente têm sido demonstradas. Quelatos poliméricos são formados com derivados da piperazina, pois possuem dois grupos $-CS_2^-$, nos dois finais do anel heterocíclico.

As situações mais complicadas ocorrem quando os complexos são formados por metais, que apresentam mais de um estado de oxidação e/ou não formam íons solvatados simples em solução aquosa. Entre estes estão Ti, V Nb, Cr, Mo, W, U, Re, Pt, As, Sb, Sn, Se e Te (41,41).

A capacidade dos ditiocarbamatos em formar complexos neutros com uma grande variedade de metais, sendo possível extraí-los em meio orgânico, resulta em muitas aplicações em extrações líquido-líquido. Estes métodos são empregados para eliminação de interferentes ou para pré-concentração de metais para posterior determinação por espectrofotometria de absorção atômica ou espectrofotometria molecular no UV-visível (40).

Para determinação multielementar, empregando ditiocarbamatos em água do mar, o pH deve estar entre 6,0 e 7,0, sendo que o reagente deve estar em excesso de 50 vezes em molaridade quanto à concentração dos metais a serem determinados. Os resultados mostraram que sete metais (Bi(III), Co(II) Cu(II), Pb(II) Hg(II), Th(I) e Sn(II) são completamente separados entre pH 1,0 e 10,0. Outros oito metais (Ag(I), Cd(II), Fe(III), Mo(VI), Ni(II), U(VI), V(V) e Zn(II)) são completamente extraídos entre pH 3,0 e 10,0. Uma das vantagens do método é que na determinação de traços de metais, os metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes em grande quantidade na amostra não são complexados.

O metal, presente em um complexo com ditiocarbamato, pode ser substituído por qualquer metal que forme um complexo mais estável com o ácido ditiocarbâmico. Eckert (74) listou os metais em ordem crescente de formação do complexo com o ácido dietilditiocarbâmico a pH 5,6: Mn(II) < As(III) < Zn < Sn(II) < Fe(III) < Cd < Pb < Bi < Co(II) < Ni < Cu < Ag < Hg. Wickbold mostrou que na presença de outros agentes complexantes apenas alguns metais complexam com ditiocarbamatos (150). Na presença de EDTA somente Sb(III), Tl(III), Bi, Pb (parcialmente), Cu, Ag e Hg são precipitados. Na presença de cianeto somente Sb(III), Tl(III), Cd, Bi e Pb são precipitados (41).

Verificou-se também que o dietilditiocarbamato de sódio a pH 9,0 (na presença de amônia e tartarato) precipita os seguintes metais em ordem decrescente de solubilidade: Fe(III), Mn(II), Zn, Sb(III), Tl(III), Cd, Bi, Pb, Co, Ni, Cu, Ag e Hg (41).

Se as precipitações foram feitas a pH 12 e novamente na presença de tartarato a ordem de estabilidade é a mesma exceto para Fe(III), Mn, Zn e Sb(III) que não precipitam (41).

Se cianeto for adicionado a pH 12, somente Tl(III), Cd, Bi e Pb são precipitados. Se ambos cianeto e etilenodiaminotetracetato são adicionados a pH 12,0 somente Tl(III), Bi e Pb (parcialmente) formam dietilditiocarbamatos insolúveis (41).

Embora os ditiocarbamatos tenham uma reatividade ampla que inclui reação com todos os metais de transição, apenas alguns destes complexos apresentam absorção de luz na região do visível. Desta maneira os ditiocarbamatos são reagentes fotométricos para Cu, Ni, Co, Bi, nesta região do espectro eletromagnético. Entretanto é possível usar a formação de complexos incolores, operando na região do ultravioleta ou para a dosagem indireta de vários outros elementos (40,41).

A maioria dos ditiocarbamatos sólidos tem a composição $M(DC)_n$ (onde n é a carga do cátion) e geralmente esta é a espécie extraída em solvente orgânico. Porém complexos mistos contendo OH e outros ânions podem ser formados. O bismuto origina complexos $BiOH(DC)_2$ e $Bi(DC)_3$. A extração pode ser melhorada pelo aumento na concentração de HCl e adicionando ClO_4^- . Paládio (III) forma $PdClDC$ e $Pd(DC)_2$. O cobre (II) normalmente forma $Cu(DC)_2$, mas o complexo $Cu(I)$ também é conhecido. Sobre as mesmas condições cobalto é extraído como $Co(DC)_3$ ou é transformado em seu quelato (40).

Segundo Eckert as separações dos ditiocarbamatos são possíveis devido a três comportamentos (74):

a) pela “seleção positiva”, que envolve precipitação ou extração por solvente, do metal requerido como um sal do ditiocarbamato, quando metais interferentes são mascarados por outros agentes complexantes.

b) pela “seleção negativa”, que envolve precipitação ou extração de metais interferentes como complexos ditiocarbamatos, sendo que o metal requerido pode ser mascarado, se necessário.

c) através de diferentes estabilidades e razões de distribuição dos complexos ditiocarbamatos.

Para os três comportamentos acima é imprescindível conhecer as estabilidades relativas e solubilidades dos sais ditiocarbamatos dos metais requeridos e de qualquer outro metal presente no sistema. As solubilidades de alguns complexos metálicos formados com dietilditiocarbamato podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2: Solubilidades de dietilditiocarbamatos em água (43)

Metal	Solubilidade em H₂O (Mol/L)
Bi	$2,1 \times 10^{-10}$
Cd	$1,8 \times 10^{-7}$
Co	$1,3 \times 10^{-7}$
Cu(II)	$3,2 \times 10^{-10}$
Mn	$1,5 \times 10^{-4}$
Ni	$2,3 \times 10^{-7}$
Pb	$3,4 \times 10^{-8}$
Zn	$2,4 \times 10^{-6}$

A extração em retorno de metais em solvente orgânico para a fase aquosa ligeiramente acidificada é possível, mas deve-se observar que o ácido dietilditiocarbâmico se decompõe em meio ácido e por este motivo o tempo de agitação é fundamental (43).

Os metais extraídos em clorofórmio ou outros solventes orgânicos por dietilditiocarbamato podem ser vistos no quadro abaixo (43):

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga		As	Se
	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
		U, Pu										

Manganês e cobalto tendem a ser oxidados pelo ar a Mn(III) e Co(III), neste caso pode ser necessário à adição de um redutor para sua determinação.

A extração lenta por solventes apolares ou pouco polares pode ser explicada pela sua incapacidade de molhar a superfície de partículas de ditiocarbamatos insolúveis. Deve-se salientar que, em muitos procedimentos esta lentidão na extração não acontece com CCl_4 e CHCl_3 . O emprego de solução de dietilditiocarbamato de dietilamônio em clorofórmio pode substituir a solução aquosa de dietilditiocarbamato de sódio, desta forma evitando-se a formação de precipitados e a decomposição do reagente (43).

O ácido dietilditiocarbâmico também é extraído junto com os complexos metálicos quando se emprega clorofórmio ou tetracloreto de carbono. Entretanto, como ele não absorve na região do espectro visível, não interfere na determinação espectrofotométrica dos complexos. A interferência começa a ocorrer se o pico de absorção do complexo ocorre na região do ultravioleta, pois o reagente começa a absorver abaixo de 390 nm (43).

O ânion do dietilditiocarbamato de dietilamônio é o mesmo do dietilditiocarbamato de sódio, entretanto há uma diferença no comportamento de extração em solução ácida. O sal dietilditiocarbamato de dietilamônio nas

extrações está presente em solventes orgânicos imiscíveis, o que evita a mistura e decomposição na solução ácida. Uma solução de dietilditiocarbamato de dietilamônio em tetracloreto de carbono pode ser agitada com um volume igual de HCl (0,1 - 4M), HNO₃ (0,1 - 1,5M) ou H₂SO₄ (0,1 - 4M) por 10 minutos a 20° C, sendo que aproximadamente 75% do reagente permanece sem sofrer decomposição (43).

A capacidade do dietilditiocarbamato de extrair metais de soluções ácidas favorece seu uso em muitos casos. Comparando com a ditizona por exemplo: o dietilditiocarbamato é capaz de extrair metais que a ditizona não consegue como In, Sn(II), Cd e Pb com CCl₄ em meio ácido diluído. Sb(III) e As(III) são facilmente extraídos pelo dietilditiocarbamato em CCl₄ + álcool amílico(43).

Por outro lado, Ag, Cu, Pd, Pt(II) e Hg são extraídos pelos dois reagentes.

Outra vantagem dos ditiocarbamatos é que muitos de seus complexos metálicos não absorvem na região do visível, tornando o reagente mais seletivo. Os ditizonatos não apresentam esta característica (43).

Na Tabela 3 pode-se observar alguns complexos formados com dietilditiocarbamatos e algumas de suas características colorimétricas.

Tabela 3: Comprimento de onda Máximo de Absorção e Absortividade Molar de Dietilditiocarbamatos Metálicos em Tetracloreto de Carbono (43)

Metal	Cor	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon \times 10^3$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Bi	Amarelo	366	8,62
Co(II)	Verde	323	23,30
	Verde	367	15,70
	Verde	650	0,549
Cu(II)	Marrom	365	1,18
	Marrom	436	13,00
Fe(III)	Marrom	340	12,70
	Marrom	515	2,49
	Marrom	600	2,05
Mo(V)	Vermelho-violeta	~450	-
Mn(II)	Vermelho(marrom-violeta)	355	9,52
	Vermelho(marrom-violeta)	505	3,71
Ni	Amarelo-verde	326	34,20
	Amarelo-verde	393	6,11
Pd(II)	Amarelo	305	54,80
Sb(III)	Incolor	350	3,37
Sn(IV)	Laranja	-	-
Te(IV)	Incolor	428	3,16
Tl(III)	Incolor	426	1,33
U(VI)	Vermelho-marrom	400-420	-
V(V)	Incolor	400	3,79

A determinação simultânea de cobre e níquel ou cobre e cobalto é possível empregando bis(hidroxietil)ditiocarbamato como reagente

espectrofotométrico. O cobre tem λ_{\max} em 440 nm e o cobalto e níquel têm λ_{\max} em 390 nm. A adição de EDTA promove a decomposição do complexo do níquel, permitindo a determinação simultânea de cobre e cobalto (40).

Na escolha de um solvente para fins analíticos, são importantes várias propriedades como: densidade, formação de emulsão, toxicidade, pureza, inércia química, solubilidade do complexo e reagente. São largamente utilizados acetato de etila, clorofórmio e tetracloreto de carbono. Na extração com APDC o solvente mais usado é metil isobutil cetona (MIBK) (40,43).

Ditiocarbamatos metálicos extraídos em solventes orgânicos podem ser decompostos pela evaporação do solvente orgânico em uma cápsula de sílica, sendo o resíduo levado a ignição por alguns minutos abaixo de 500° C em presença de KCl e dissolvendo-se o resíduo em HCl 6 mol/L. Não ocorre perda de metais como Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Co e Fe. O resíduo da evaporação também pode ser recuperado depois da destruição dos complexos pelo ataque ácido e pela oxidação de acordo com os procedimentos usuais (40,43).

Para compreender a natureza das diversas reações dos ditiocarbamatos alguns fatores devem ser considerados (40):

- formação de hidroxocomplexos de metais com aumento do pH;
- formação de complexos metálicos com ligantes adicionados como tampões, para prevenir a precipitação de hidróxidos ou aumentar a seletividade;
- protonação de íons ditiocarbamato, os quais causam a decomposição do ligante.

Muitos outros agentes mascarantes podem ser mencionados. Citrato de amônio pode mascarar ferro, índio e manganês. Fe(III) pode ser mascarado por pirofosfato, sulfosalicilato de sódio e ácido fluorídrico (40).

Fluoreto em pH 6,0 mascara Nb(V) mas não interfere na reação com o Fe(III). Em soluções fracamente ácidas, oxalatos previnem a reação de gálio e titânio (40).

Tiron tem propriedades complexantes interessantes em relação a ferro e manganês, tornando possível separar estes elementos de bismuto, cádmio, cobalto, cobre, níquel, chumbo e zinco. O tiron é capaz de mascarar todos os metais trivalentes que reagem com o NaDDC.

1-(2-piridilazo)2-naftol mascara perfeitamente zinco e não interfere a reação do cádmio. 1,10-fenantrolina mascara ferro, manganês, níquel e zinco, tornando possível a determinação de chumbo.

Em meio fracamente alcalino, cobalto e níquel não reagem com NaDDC se EDTA estiver presente.

A extração de metais como seus dietilditiocarbamatos é muito empregada, sendo que o ânion $(C_2H_5)_2NCS_2^-$ é representado como DDC. Na fase aquosa é introduzido como NaDDC e na fase orgânica como $NH_2(C_2H_5)DDC$. A substituição destes reagentes pelo dietilditiocarbamato do metal (dissolvido em um solvente orgânico) resulta num aumento da estabilidade e seletividade na extração em meio ácido.

O ditioicarbamato de ciclohexiletilamina é empregado na determinação de antimônio, bismuto, cobalto, cobre, ferro, manganês e níquel. Este reagente é um sólido amarelo cristalino e tem um cheiro da amina. É pouco solúvel em água fria, mas torna-se mais solúvel em água quente. É muito usado para testar à presença de metais em solução devido à cor característica de seus precipitados (27).

O N,N-bis hidroxietil ditioicarbamato é usado na determinação de cobre, pois forma um composto marrom amarelado. A interferência de cobalto e níquel pode ser eliminada pela adição de cianeto de sódio (27).

O dietilditiocarbamato de dietilamônio é empregado, principalmente, para determinação de cobre e arsênio.

Alternativamente os ditioicarbamatos podem ser usados em pré-concentração por extração em fase sólida de um número relativamente grande de

metais. Deste modo pode ser empregado para resolver alguns problemas analíticos como por exemplo:

A dosagem de traços de metais em salmouras é muito importante pois estes metais podem afetar a eficiência de processos eletroanalíticos industriais.

Em meio básico, citrato ou tartarato devem ser adicionados para evitar precipitação de metais como hidróxidos. Na Tabela 4 pode-se observar alguns agentes complexantes e sua faixa de aplicação (31).

Tabela 4: Reação de Cátions Metálicos com Ditiocarbamatos em Vários pH (31)

Agente Mascarante	pH ~5-6	pH ~9	pH>11
Tartarato	Ag, As, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Pd, Sb, Se, Sn, Te, Tl, Zn	Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Pd, Sb, Te, Tl, Zn	Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Pd, Tl, Zn
EDTA	Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Hg, In, Mn, Pb, Pd, Sb, Se, Sn, Te, Tl	Ag, Bi, Cu, Fe, Hg, Pd, Sb, Te, Tl	Ag, Bi, Cu, Hg, Pd, Tl
KCN	-	Bi, Cd, Fe, In, Mn, Pb, Sb, Te, Tl	Bi, Cd, Pb, Tl
Citrato + EDTA	-	Ag, Bi, Cu, Hg, Sb, Te, Tl	-

2.5- SEPARAÇÕES EMPREGANDO DITIOCARBAMATOS

Vários métodos são propostos, com o objetivo de pré-concentrar metais a partir de matrizes complexas, incluindo extração por solvente, reagentes imobilizados em resina de troca iônica, precipitação e métodos eletrolíticos (82-84). Grande parte dos métodos propostos se baseiam em solventes orgânicos imiscíveis com a água, que são usados para extrair complexos insolúveis.

Nazarenko e Biryuk (85) mostraram que podem ser extraídos de solução aquosa Bi, Pb e Cd, como dietilditiocarbamatos em clorofórmio entre pH 11-12, contendo cianeto e tartarato no meio. Malissa e Gomiscek (86) determinaram que Fe, Co, Ni, V, Cu, As, Sb, Sn e Pb podem ser extraídos quantitativamente em clorofórmio a pH 1,0. Cobre, antimônio e estanho podem ser extraídos como complexo da pirrolidina ditiocarbamato em solução de HCl (6 mol/L).

Usatenko e Tulyupa (87) mostraram que de uma solução de etil acetato podem-se extrair os complexos de dietilditiocarbamatos de metais pesados. O Zn, Cd e Pb são extraídos com HCl (1 - 2 mol/L), ferro e bismuto com HCl (5 - 6 mol/L), Ni e Cu somente com HCl concentrado, entretanto Co não pode ser extraído com este ácido.

O controle do pH e a adição de agentes complexantes apropriados são essenciais para o controle da extração líquido-líquido dos ditiocarbamatos.

A considerável diferença na solubilidade e estabilidade de ditiocarbamatos metálicos torna possível que um carbamato de um metal menos estável, dissolvido em clorofórmio ou tetracloreto de carbono, possa ser usado para extrair seletivamente um metal que forme um complexo mais estável (40,43).

Sedivec e Vasak empregaram a extração com ditiocarbamato de Pb para determinar Cu em vários sais, aço cromo, ferromanganês, ligas de níquel e chumbo. Nenhuma interferência foi observada devido à presença de Ni, Co, Fe, Mn, Cd, Pb, Zn e alguns outros metais (88).

Scharrer e Schaumlöffel (1957, apud Hulanick, 1967) determinaram cobre (0-200 μg) em plantas e outros materiais biológicos (leite, sangue e alimento animal), extratos de solo e fertilizantes, com um erro máximo de $\pm 1,5\%$ (40).

Kovács e Guyer (1962, apud Hulanick, 1967) recomendaram o uso do tetrametilenoditiocarbamato de sódio para a determinação colorimétrica de Cu, Bi, Sb e Sn devido a fácil extractibilidade dos complexos em CCl_4 . Este reagente é mais estável em meio ácido do que os alquil carbamatos (40).

Strafford, Wyatt e Kershaw (apud Hulanick, 1967) empregaram o dietilditiocarbamato de dietilamônio pela primeira vez para a determinação colorimétrica de cobre. Cluley (apud Hulanick, 1967) usou EDTA para mascarar um grande número de elementos e então extrair cobre e bismuto juntos. O complexo amarelo do Bi foi re-extraído em clorofórmio na presença de KCN. O método foi usado para determinar cobre em ligas de aço Fe-Ni e em ligas de alumínio (40).

Hulanick e Shishkova (2) usaram a piperazina-bis-ditiocarbamato, também chamada piperazina-bis-carboditioato para a determinação colorimétrica de cobre. Este reagente tem características bem diferentes dos demais reagentes da família devido à presença de grupos quelantes nas duas extremidades da molécula. Um polímero quelato é formado com metais divalentes apresentando a estrutura mostrada na Figura 12, segundo os autores:

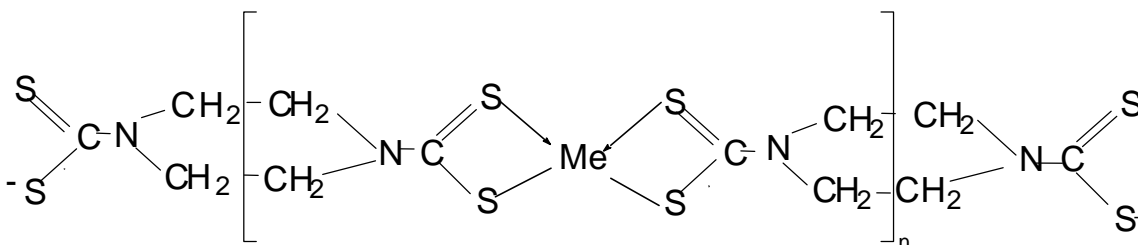


Figura 12: Estrutura Polimérica do Complexo Metálico com a piperazina-bis-ditiocarbamato

Como resultado da estrutura polimérica do complexo (vista na figura 12), este é insolúvel em solventes orgânicos e em água (ordem de 10^{-10} M).

A bibliografia cobrindo as aplicações analíticas dos ditiocarbamatos é muito rica e diversificada, complementando os exemplos citados é apresentado no Apêndice II um quadro no qual são apresentadas aplicações publicadas nos últimos 12 anos.

2.6- SEPARAÇÕES EMPREGANDO DITIOCARBAMATOS EM FASE SÓLIDA

A determinação direta de íons metálicos em baixas concentrações em matrizes com alto teor salino empregando espectrometria atômica é dificultada pelos problemas relacionados com entupimento do nebulizador, alterações no processo de nebulização e interferências espectroscópicas devido às altas concentrações de Na, Ca e Mg. Deste modo a separação da matriz e a pré-concentração dos metais de interesse é indispensável para que se possa obter resultados com boa precisão e exatidão.

O uso de ditiocarbamatos imobilizados em suportes sólidos encontra grande aplicação na Química Analítica. Um grande número de metodologias analíticas para determinações de espécies em baixas concentrações envolve procedimentos como a extração para efetuar uma pré-concentração. O desenvolvimento de métodos que permitam separação e pré-concentração como a determinação do analito na própria fase sólida é uma importante ferramenta para solucionar os problemas analíticos da sociedade moderna. Para tal propósito, utilizam-se várias técnicas de detecção como colorimetria, espectrofotometria molecular de absorção ou reflexão, leitura direta na fase sólida e fluorimetria (40-43).

Vários tipos de suportes sólidos têm sido usados com esse propósito. Dentre os suportes mais usados destacam-se as resinas de troca iônica (resinas aniônicas, catiônicas, quelantes), resinas não iônicas e vários tipos de polímero, além da sílica e vários tipos de sílica modificada, celulose, alumina, naftaleno microcristalino e carvão ativo.

O emprego desses suportes permite dosagens rápidas e de fácil manipulação, além de serem normalmente de baixo custo, fatores de grande importância no mundo contemporâneo. Outra vantagem observada quando os suportes sólidos são empregados é o baixo consumo de reagente e

conseqüentemente geração de menor quantidade de resíduos e custo de reagentes. Dentre estes diversos suportes daremos maior ênfase ao naftaleno que é empregado em nosso trabalho.

Pesquisadores japoneses desenvolveram um método baseado na adsorção dos complexos de metais em naftaleno sólido microcristalino. Este tipo de extração sólido-líquido tem sido aplicado com sucesso na determinação de metais. Muitos complexos metálicos podem ser facilmente e quantitativamente adsorvidos em pequenas quantidades de cristais de naftaleno. A versatilidade do uso do naftaleno é mostrada em grande número de trabalhos (22, 75-80).

A utilidade do suporte inerte, naftaleno microcristalino, é possibilitar o manuseio com pequenas quantidades de quelante, em torno de 2,5 a 12,5 mg através de um veículo cuja massa total varia de 100 a 500 mg de fase sólida, e manter o quelante em uma fase pouco solúvel em água. O baixo custo e a facilidade de purificação fazem do naftaleno um suporte sólido mais viável que celulose, óxido de alumínio, sílica-gel ou carvão ativado. Dos quelantes utilizados em trabalhos de separação e pré-concentração, os ditiocarbamatos são os mais citados. Uma importante vantagem na utilização de ditiocarbamato como quelante é que metais alcalinos e alcalinos terrosos, presentes em grande quantidade em água do mar e outras matrizes complexas, não formam complexos com este tipo de reagente (63).

O processo de extração em fase sólida é realizado em algumas etapas, dentre as quais podemos destacar (21,29,30):

- *Condicionamento.* Etapa pela qual o suporte sólido é ativado, ou seja, onde se deve introduzir ou ativar os sítios onde analito ou complexo ficarão retidos. Com esta etapa conseguimos uma maior reprodutibilidade das interações entre as espécies contidas na amostra e a fase sólida. Isso é feito colocando o suporte sólido em contato com um solvente apropriado, reagente ou ácido.

- *Retenção.* Nesta etapa, a amostra é posta em contato com a fase sólida resultando na retenção do analito. Outras espécies contidas na amostra, muitas vezes devem ser eliminadas ou mascaradas para evitar interferências.
- *Lavagem.* Etapa que antecede a eluição na qual se tenta eliminar ou minimizar possíveis interferências.
- *Eluição.* Consiste na liberação do analito retido na fase. Antecede a análise quando será recolhido em balão e posteriormente analisada ou depois da medida para regenerar a fase sólida no caso de uma determinação em fase sólida. O eluente deve ser convenientemente escolhido de modo a permitir uma extração seletiva do analito e evitar em alguns casos a desativação da fase.

Dependendo da espécie a ser separada e/ou pré-concentrada, o procedimento pode envolver o contato direto da amostra com o suporte sólido, sendo o analito retido no suporte por algum tipo de interação física ou química para posterior eluição e recuperação do analito. Entretanto devemos salientar que cada fase apresenta sua característica e que se deve estudar a melhor forma de associar o ditiocarbamato na estrutura, garantindo uma fase capaz de reter seletivamente o analito, uniforme e estável. Um cuidado adicional com o pH deve ser tomado para evitar decomposição do reagente e inutilização da fase.

Como o reagente complexante é imobilizado em uma fase sólida para posterior contato da amostra ocorre uma economia de reagentes, além de possibilitar, muitas vezes, um aumento de seletividade na retenção de espécies químicas pelo suporte e do fator de pré-concentração. Entretanto deve-se garantir que o reagente esteja ligado à fase e não apenas misturado, pois nestes casos são possíveis perdas de analito durante o processo de retenção.

Nas metodologias de separação e pré-concentração utilizando suportes sólidos impregnados com ditiocarbamatos, basicamente dois procedimentos podem ser adotados para levar o analito ao contato com a fase sólida. A primeira alternativa usa um procedimento em batelada, onde um volume de amostra é posto em contato com certa quantidade da fase sólida em um recipiente e então o

conjunto é levado para agitação durante um determinado tempo e em seguida separado mecanicamente. Na segunda alternativa, o suporte sólido é empacotado em uma coluna e então a amostra é passada através da mesma para retenção do analito e sua posterior eluição.

Normalmente, nos procedimentos em batelada, atinge-se um rendimento de extração maior, visto que a amostra é posta em contato com a fase sólida por um maior período de tempo, podendo ser atingido um equilíbrio entre as espécies a serem retidas e o suporte sólido. Em procedimentos usando colunas empacotadas pode ser observado um aumento de seletividade além ser de mais fácil automação.

A remoção do analito do suporte sólido é feita, usualmente, submetendo-se a fase sólida à ação de uma solução de um ácido ou de um complexante ou de um solvente capaz de desfazer a interação entre o analito e a fase sólida. Esse procedimento pode ser realizado fazendo-se a eluição do complexo formado entre o analito e o reagente ou, preferencialmente, unicamente do analito mantendo-se o reagente imobilizado na fase sólida, disponível para uma reutilização.

Cobianco e outros estudaram os comportamentos de três diferentes resinas quelantes contendo tiol, ditiocarbamato ou metil uréia. Discutem que os fenômenos seletivos de troca iônica dependem principalmente da combinação de três fatores: a química do íon metálico em solução aquosa e da fase polimérica; a estrutura do grupo funcional na fase polimérica e a estrutura macro molecular; das condições de separação. Observou-se que os ligantes ditiocarbamatos formam complexos definidos com íons Cu(II), que está numa simetria tetragonal com dois grupos ditiocarbamato. O centro Cu tem uma coordenação planar com quatro enxofres como ligantes. Observou-se que ligantes contendo enxofre são mais efetivos na sorção de íons Cu(II). São mais eficientes do que ligantes amino quelantes nos quais ocorre perda significativa de metal após duas horas da reação de quelação (62).

Zachariads e outros propuseram a determinação de Pb em matrizes biológicas e águas, sendo usado APDC impregnado em fase sólida. O método consistiu na passagem da amostra por uma micro-coluna de PTFE onde o metal ficou retido e depois eluído com MIBK e analisado por espectrometria de absorção atômica (84).

Ramesh e colaboradores determinaram 5 metais (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) em águas empregando extração em fase sólida com espuma de poliuretano funcionalizada com piperidina ditiocarbamato. Os metais após eluição foram analisados por ICP OES (153).

Outras aplicações dos ditiocarbamatos em fase sólida podem ser vistas na Tabela 1 do Apêndice II.

2.7- OUTRAS APLICAÇÕES PARA OS DITIOCARBAMATOS

Industrialmente os ditiocarbamatos são usados principalmente como aditivos de óleos, bactericidas, fungicidas e herbicidas na agricultura, sendo também empregados como catalisadores na vulcanização de borracha sintética e natural. Alguns ditiocarbamatos podem ser usados como agentes anticânceres, protetores da pele e na terapia de fígado, pois testes mostraram a redução na produção de colesterol no fígado de ratos (26).

O tratamento do alcoolismo vem sendo feito com a retirada da dependência química empregando o dissulfeto tetraetiluram, conhecido como dissulfiram (Figura 13). Este reagente é formado pela oxidação do dietilditiocarbamato (26).

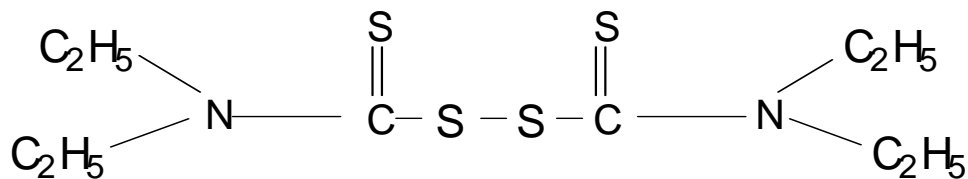


Figura 13: Dissulfeto tetraetiluram

Ácidos ditiocarbâmicos e seus derivados têm muitas aplicações na fabricação de materiais de gravação e fotográficos (26).

Penicilinas não tóxicas, contendo um ácido ditiocarbâmico em sua estrutura, são efetivas, contra organismos resistentes a penicilina. Derivados dos ácidos ditiocarbâmicos são também usados como antimicóticos e antídotos para envenenamento com níquel (26).

Os etilenobis(ditiocarbamato) de zinco, ferro e cobre são usados como fungicidas e nematocidas. Podem ser usados em infecções de pele causadas por fungos (26).

A irradiação de acilditiocarbamatos origina radicais ácidos acil e ditiocarbâmicos. Estes radicais podem iniciar a polimerização de olefinas. A fotopolimerização de estireno com a adição de benzil N, N-dialquilditiocarbamatos também tem sido descrita. Outros ditiocarbamatos têm sido propostos como fotoiniciadores de metilacrilato.

Várias investigações do efeito metabólico, cancerígeno, mutagênico, teratogênico e seus limites de concentração no meio ambiente, principalmente devido à utilização dos ditiocarbamatos na agricultura, são realizadas devido a importância desta família de reagentes.

Como foi observado que a importância dos ditiocarbamatos na química é grande, por este motivo escolhemos três reagentes desta família para uma série de estudos visando o desenvolvimento de metodologias para viabilizar análise de metais em matrizes salinas. Seguiremos com a discussão dos estudos realizados com dietilditiocarbamato de sódio, N,N' dibenziletieno bisditiocarbamato de sódio e piperazina bisditiocarbamato de sódio.

3.0- PARTE EXPERIMENTAL

3.1- EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados durante o trabalho experimental foram:

- Balança Sartorius BL 2105;
- Balança Semi –analítica Scaltec;
- pH-metro Digital Procyon Modelo PHD 10;
- Centrífuga Excelsa 2 FANEM LTDA;
- Centrífuga Janetzki Modelo T32C;
- Placa de aquecimento FANEM LTDA Modelo 186;
- Placa de aquecimento e agitação magnética Fisatom;
- Deionizador Permutation
- Espectrômetro de Absorção Atômica da marca Varian modelo 220

3.1.1- DESCONTAMINAÇÃO DA VIDRARIA

Toda a vidraria foi imersa em ácido nítrico 10% (v/v) por 12 horas, lavada com água deionizada e seca a temperatura ambiente.

3.1.2- MEDIDAS COM ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Para a determinação dos metais pelo Espectrômetro de Absorção Atômica foi usada chama ar-acetileno e lâmpadas de cátodo vazio. As condições de operação podem ser vistas na Tabela 5. Na Tabela 6 e nas Figuras 14 a 18 pode-se observar um exemplo de curva analítica multielementar preparada com água e 5,0 mL de HNO₃ 25% (v/v), em balão volumétrico de 25 mL.

Tabela 5: Condições operacionais do Espectrômetro de Absorção Atômica

Metal	Linha (nm)	Fenda (nm)	Corrente (mA)
Níquel	232,0	0,2	4,0
Cádmio	228,8	0,5	10,0
Cobalto	240,7	0,2	7,0
Cobre	324,7	0,5	4,0
Chumbo	217,0	1,0	12,0

Gás acetileno de grau AA (99,9%), fabricantes Aga, White Martins e Air Liquid.

Tabela 6: Exemplo dos Valores de absorvância, R e coeficiente angular encontrados nas Curvas analíticas no Espectrômetro de Absorção Atômica

	Cádmio	Níquel	Cobalto	Cobre	Chumbo
0,0 µg/mL	0,0019	0,0015	0,0007	0,0041	0,0014
0,2 µg/mL	0,0642	0,0185	0,0154	0,0236	0,0065
0,4 µg/mL	0,1252	0,0357	0,0319	0,0515	0,0130
0,6 µg/mL	0,1856	0,0534	0,0472	0,0773	0,0201
0,8 µg/mL	0,2412	0,0696	0,0628	0,1048	0,0279
1,0 µg/mL	0,2993	0,0876	0,0793	0,1310	0,0346
<u>R</u>	<u>0,9995</u>	<u>0,9998</u>	<u>0,9999</u>	<u>0,9997</u>	<u>0,9993</u>
<u>a</u>	<u>0,10295</u>	<u>0,08791</u>	<u>0,07897</u>	<u>0,13027</u>	<u>0,03431</u>

a = inclinação da reta e R = coeficiente de correlação

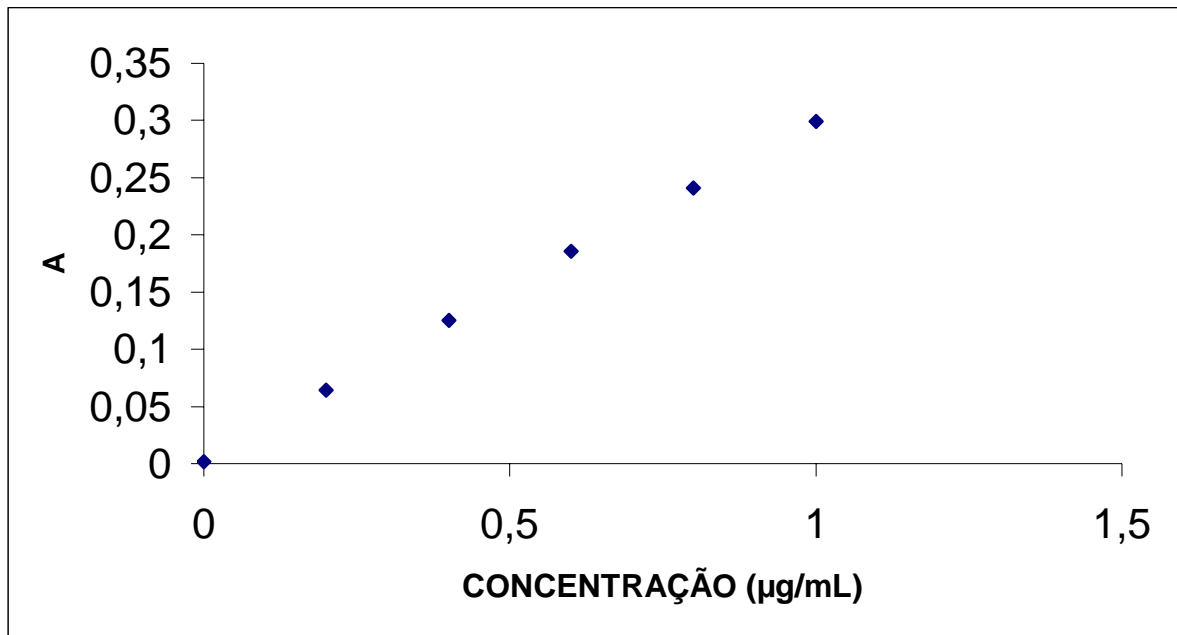


Figura 14: Curva Analítica Típica para Cádmiio

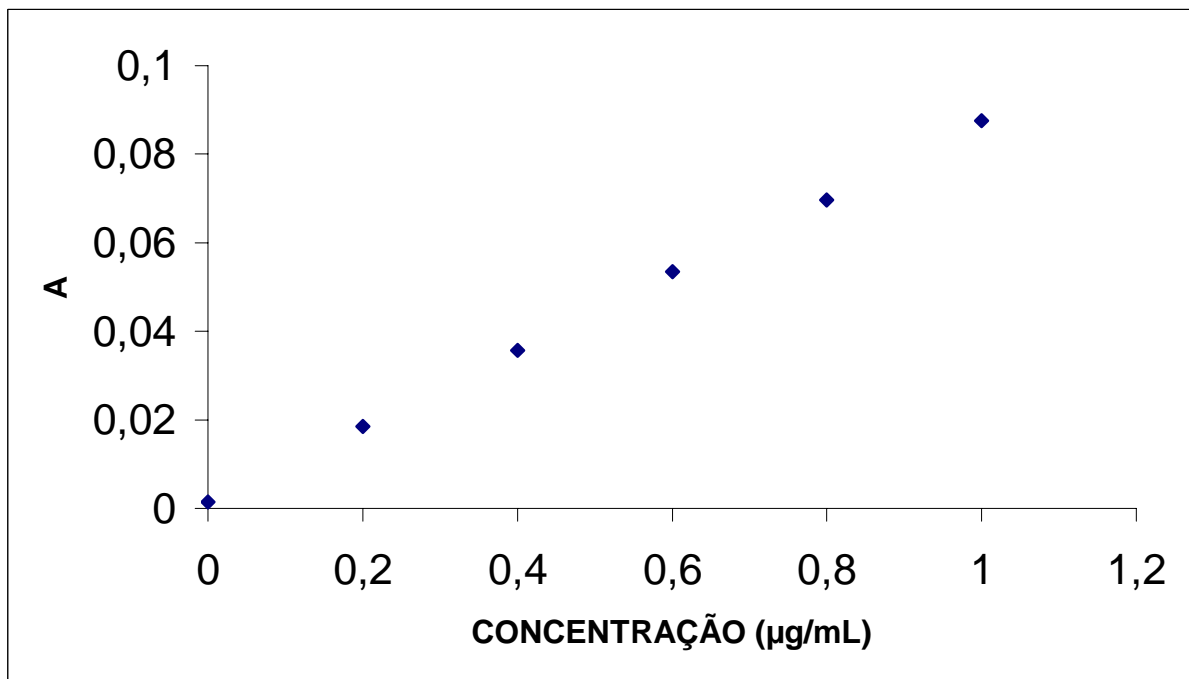


Figura 15: Curva Analítica Típica para Níquel

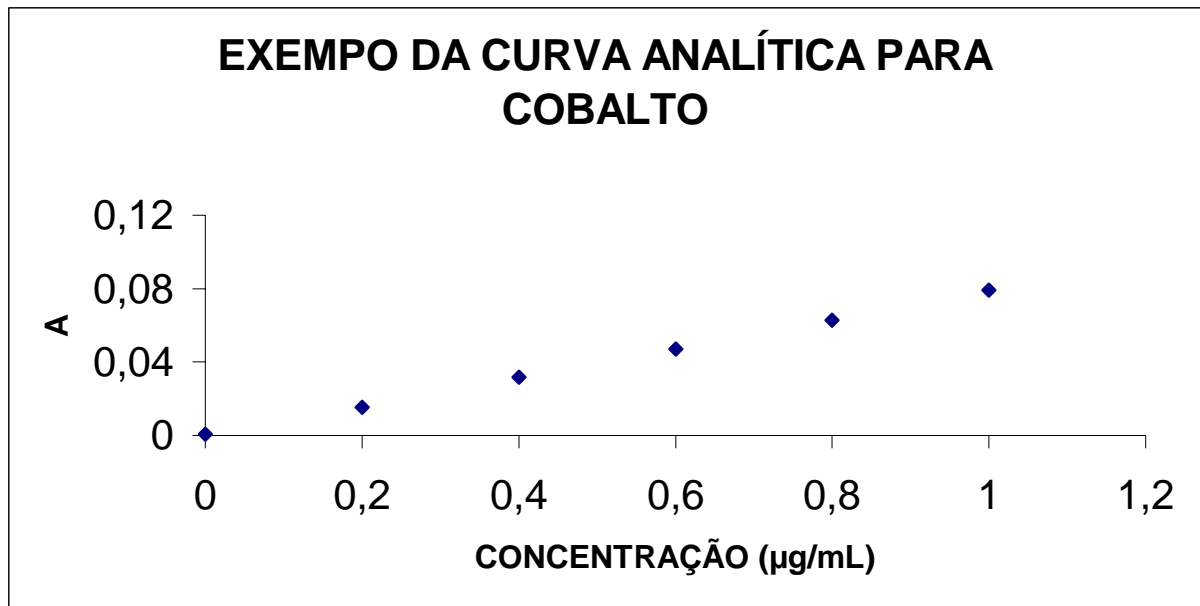


Figura 16: Curva Analítica Típica para Cobalto

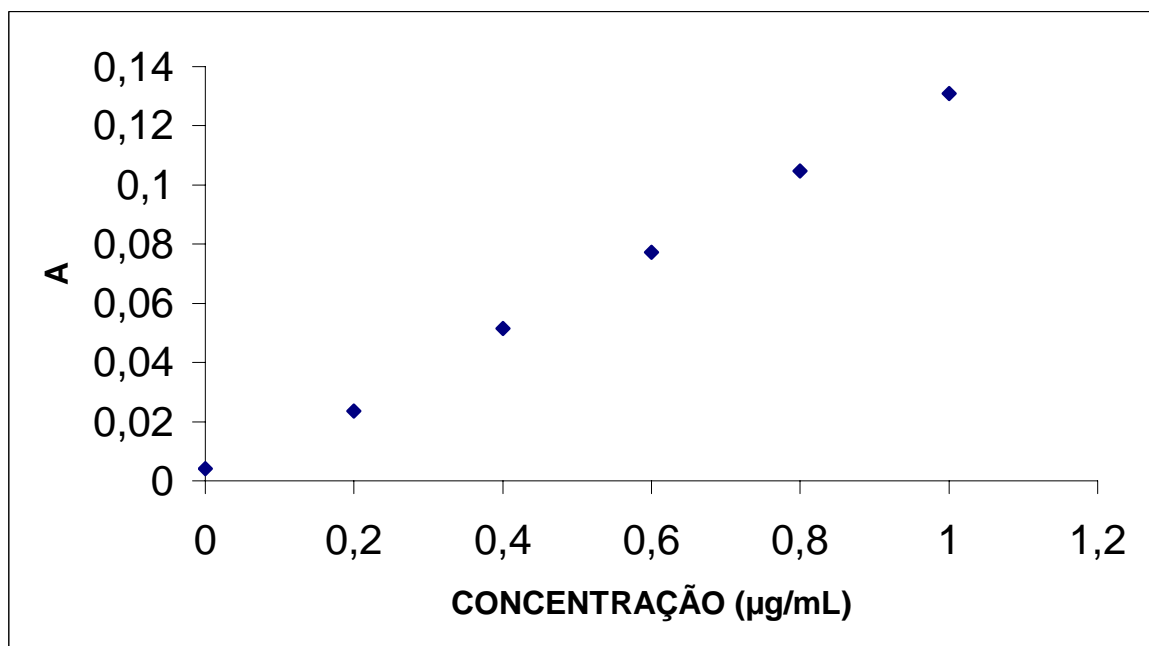


Figura 17: Curva Analítica Típica para Cobre

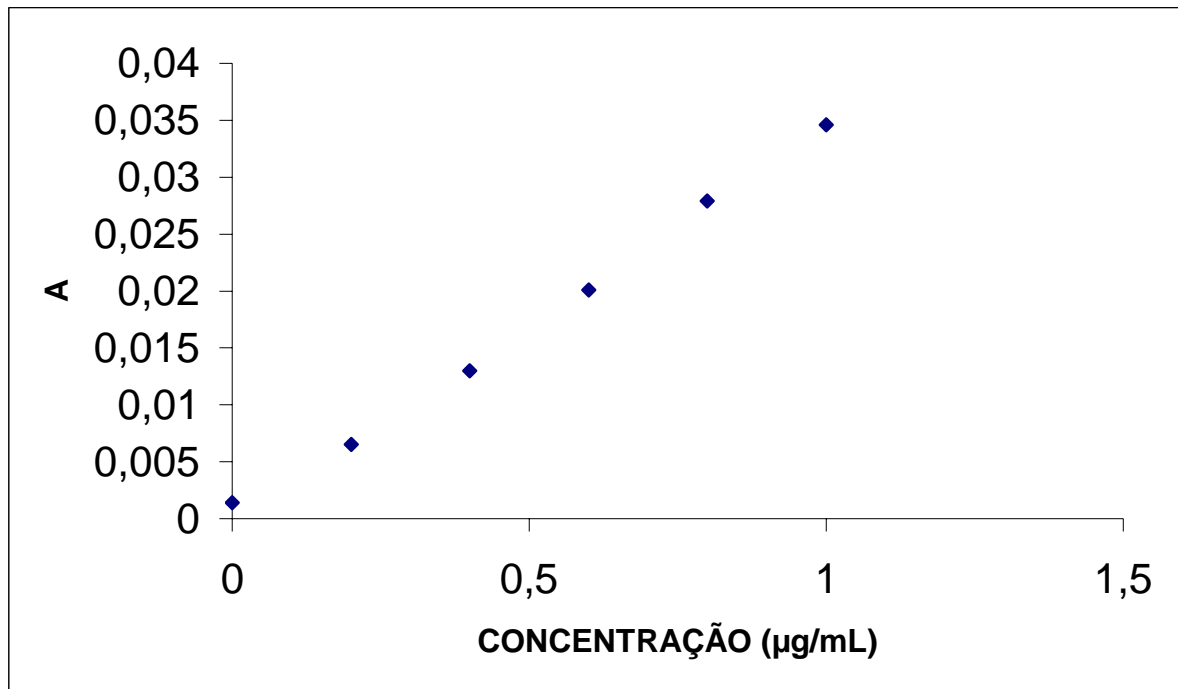


Figura 18: Curva Analítica Típica para Chumbo

Nos exemplos de curva analítica pode-se observar que os coeficientes de correlação são bem altos indicando uma boa linearidade para os metais estudados. A sensibilidade para cada metal (inclinação da reta) pode ser vista na Tabela 6.

Foram determinados os limite de detecção e quantificação dos cinco metais, em estudo sendo os valores encontrados na Tabela 7. Todos os dados referentes ao tratamento estatístico dos resultados encontram-se nesse apêndice.

Tabela 7: Parâmetros analíticos calculados

	Cu	Co	Ni	Cd	Pb
C_{LD} (µg/mL)	0,031	0,049	0,289	0,134	0,885
C_{LQ} (µg/mL)	0,105	0,165	0,963	0,448	2,949

$$C_{LD} = \frac{3s}{a} \text{ (concentração do limite de detecção)}$$

$$C_{LQ} = \frac{10s}{a} \text{ (concentração do limite de quantificação)}$$

Onde s é o desvio padrão dos brancos ($n=30$) e a é a inclinação da curva analítica.

3.2- REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes usados foram de grau analítico e as soluções preparadas com água deionizada. As soluções padrão de Cu, Ni, Cd, Co e Pb com concentração de 1000 µg/mL foram preparadas a partir de ampolas de Titrisol (Merck) ou Carlo Erba, sendo adicionados 10 mL de ácido clorídrico concentrado antes da diluição para um volume final de 1,0 litro. A partir destas foram preparadas outras soluções conforme a necessidade.

Tampão acetato pH 4,75: 148 g de acetato de sódio anidro, 10,6 mL de ácido acético glacial e diluído com água para balão de 1 litro. As soluções tampão na faixa de 3,5-6,5 foram preparadas a partir da adição de solução de acetato de sódio ou ácido acético 2 M para ajuste do pH ao valor desejado.

Tampão Tris (hidroximetil-aminometano) pH 7,5: 50 mL de Tris (0,2 M), ajustando-se o pH com ácido clorídrico 2 M e completando com água deionizada para balão de 1 litro. A solução tampão 7,0 foi preparada a partir da adição de solução de ácido clorídrico 2 M para ajuste do pH ao valor desejado.

Tampão amoniacal pH 9,5: 107,0 g de cloreto de amônio, adicionando a este 70,0 mL de hidróxido de amônio e completando para balão de 1 litro. As soluções tampão na faixa de 8,0-10,0 foram preparadas a partir da adição de solução cloreto de amônio ou hidróxido de amônio 2 M para ajuste do pH ao valor desejado.

Para os testes de interferentes foram preparadas soluções dos sais (cloreto de sódio, sulfato de sódio, carbonato de sódio, cloreto de potássio) com concentração de 10 e 100 g/L.

A solução do Brij-35 10% (m/v) foi preparada dissolvendo-se 25,0 g do surfactante em água e levando-se para balão de 250 mL.

A solução de Zn 1000 µg/mL foi preparada partindo da dissolução de 1,00 g de zinco metálico em HCl e diluição para 1000 mL.

O naftaleno usado foi de grau comercial, vendido em supermercados.

3.3- SÍNTESE E PREPARAÇÃO DOS DITIOCARBAMATOS

- O dietilditiocarbamato de sódio (Merck) foi preparado dissolvendo-se 10,0 g do sólido com água para balão de 100 mL. A solução foi armazenada em frasco de vidro escuro (40).

- O dietilditiocarbamato de Zn foi preparado com a mistura de solução 10% de dietilditiocarbamato de sódio com excesso de solução 1000 µg/mL de zinco. O precipitado foi filtrado e seco em dessecador (40).

- O piperazina-bisditiocarbamato de sódio foi preparado a partir da reação entre uma solução de piperazina hexahidratada (1,10 g) da marca Aldrich dissolvida em 30 mL de etanol e 0,85 g de NaOH dissolvida em 8 mL de água e 20 mL de etanol. Quando as duas soluções estão resfriadas abaixo de 10⁰ C são então misturadas, após um tempo de agitação adiciona-se 1,5 mL de sulfeto de carbono (CS₂) gota a gota. Após 30 minutos sob agitação magnética o precipitado que se forma é separado por filtração, seco e armazenado em frasco escuro na geladeira. Para os testes realizados foi preparada uma solução aquosa 0,5% (m/v) partindo do sólido guardado (107, 40).

- O N,N'dibenziletileno bisditiocarbamato de sódio foi preparado a partir da reação entre uma solução de N,N'dibenziletilenodiamina contendo 1,35 g (marca Aldrich) dissolvida em 30 mL de etanol, e 0,85 g de NaOH dissolvida em 8 mL de água e 20 mL de etanol. Quando as duas soluções estão resfriadas abaixo de 10⁰ C são então misturadas, após um tempo de agitação adiciona-se 1,5 mL de sulfeto de carbono (CS₂) gota a gota. Após 30 minutos sob agitação magnética o precipitado que se forma é separado por filtração, seco e armazenado em frasco escuro na geladeira. Para os testes realizados foi preparada uma solução aquosa 0,5% (m/v) partindo do sólido (107, 40).

3.4- PREPARAÇÃO DAS FASES SÓLIDAS

3.4.1- FASE COM NAFTALENO:

3.4.1.1- A fase ZnDDC/naftaleno foi preparada dissolvendo-se 2,0 g de ZnDDC e 40,0 g do naftaleno em 400 mL de acetona, misturando-os em um béquer e efetuando a precipitação vertendo esta solução para 2 litros de água com agitação. O material foi filtrado e seco em dessecador sobre sílica gel.

3.4.1.2- A fase NaDDC/naftaleno foi preparada dissolvendo-se 2,0 g do NaDDC em 30 mL de água e 40,0 g do naftaleno em 400 mL de acetona, misturando-os em um béquer e efetuando a precipitação em 2 litros de água. O material foi filtrado e seco em dessecador.

Deve-se salientar que também foram preparadas fases sólidas com N,N'dibenziletileno ditiocarbamato de sódio ou de zinco suportados em naftaleno. Entretanto não houve retenção do reagente na fase sólida, pois não houve reação quando colocamos a fase em contato com a solução de metais. Isto pôde ser constatado devido à reação do cobre com o ditiocarbamato ser colorida.

3.4.2- FASE COM SÍLICA:

Foi preparada após ativação da sílica com ácido clorídrico 5% por uma noite. O material foi bem lavado com água até total neutralização da fase, sendo então o material seco durante 24 h. Dissolveu-se 1,0 g do ZnDDC em 50 mL de álcool isopropílico num béquer de 150 mL e adicionou-se 20,0 g da sílica, misturando-os em um béquer e deixando por uma noite. O material foi filtrado, bem lavado com água deionizada e seco em dessecador.

3.4.3- FASE COM XAD-4:

Foi preparada após ativação da resina com ácido clorídrico 5% por uma noite. O material foi bem lavado com água deionizada até neutralização da fase, sendo então feita à secagem durante 24 h. Dissolveu-se 1,0 g do ZnDDC em 50 mL de acetona e misturou-se com 20,0 g da resina seca, misturando-os em um béquer de 150 mL e deixando por uma noite. O material foi filtrado e seco em dessecador. Deve-se salientar que o ZnDDC foi escolhido devido a ser pouco solúvel e desta forma ser mantido imobilizado na fase, sendo que o NaDDC não foi testado devido a sua alta solubilidade.

3.5- PROCEDIMENTOS:

3.5.1- PRÉ-CONCENTRAÇÃO POR COPRECIPITAÇÃO

Para a operação de pré-concentração optamos pelo uso de tubos de centrífuga com capacidade de 100 mL, trabalhando com um volume de amostra de 50 mL e contendo até 10,0 µg de cada um dos cinco metais. Adicionamos então o tampão amoniacal e o ditiocarbamato que será o complexante responsável pela precipitação dos metais. Quando a solução de Zn(II) (1000 µg/mL) é adicionada o precipitado começa a ser formado e arrasta os metais a serem determinados. O material foi agitado e centrifugado por 20 minutos, para total deposição do material sólido em suspensão. Após centrifugação, a fração líquida sobrenadante foi rejeitada e a fração sólida que permaneceu no tubo foi dissolvida com HNO₃ 25% (v/v), com aquecimento em banho maria. A solução resultante foi diluída com água deionizada a 25,0 mL em balão volumétrico. Os cinco metais foram determinados por espectrometria de absorção atômica com chama ar-acetileno.

3.5.2- PRÉ-CONCENTRAÇÃO POR SORÇÃO EM FASE SÓLIDA (BATELADA)

Porções da fase sólida (1,0 - 2,0 g) foram pesadas em tubo de ensaio ao qual se adicionou, entre 10 e 50 mL de amostras contendo as quantidades desejadas dos metais (Cu, Cd, Co, Ni e Pb). Adicionou-se tensoativo Brij-35 para que o naftaleno seja molhado pela solução. A mistura foi tamponada, agitada e centrifugada durante 30 minutos. A fase sólida foi filtrada e os metais foram desorvidos com ácido nítrico 25% (v/v). A fase líquida foi diluída para 25 mL e analisada por AAS.

3.5.3- PRÉ-CONCENTRAÇÃO POR SORÇÃO EM FASE SÓLIDA EM COLUNA

As fases sólidas foram testadas também por um sistema de fluxo com passagem da solução contendo um ou mais metais, por uma coluna de vidro. A coluna possui aproximadamente 0,5 cm de diâmetro e 15 cm de comprimento, sendo que a fase sólida ocupou cerca de 3,0 cm. Possui uma torneira pela qual o fluxo foi controlado. Na coluna a solução foi passada através de força da gravidade. Porções da fase sólida (1,0 - 2,0 g) foram pesadas em tubo de ensaio, empacotadas na coluna e fixadas com porções de lã de vidro nas duas extremidades. A coluna foi bem lavada com água. Adicionou-se entre 10 e 50 mL da amostra (tamponada a pH 9,5) contendo quantidades conhecidas de um ou mais metais (Cu, Cd, Co, Ni e Pb). Adicionou-se então tensoativo Brij-35 com o objetivo de conseguir o empacotamento eficiente da fase na coluna, pois devido ao naftaleno ser pouco denso ele não compacta sem o tensoativo. A solução foi passada através da coluna bem vagarosamente por ~ 2 horas, sendo a coluna lavada com água. Foi efetuada depois a eluição da fase impregnada (com reagente e metal retido) com ácido nítrico 25% (v/v). Os balões correspondendo à amostra passada pela coluna e a solução eluída da fase sólida, foram analisados por AAS, para garantir o balanço de massa do sistema. Devemos salientar que qualquer falta de homogeneidade no empacotamento da coluna levou ao fluxo irregular dos líquidos (amostra ou HNO₃) com recuperação incompleta dos metais.

4.0- RESULTADOS E DISCUSSÃO:

4.1. CO-PRECIPITAÇÃO COM ZnDDC

Os testes de co-precipitação dos cinco metais com o ZnDDC foram realizados em tubos de centrifuga com capacidade total de 100 mL contendo uma quantidade de solução em torno de 50 mL. Optou-se pela formação do ZnDDC diretamente na solução a analisar pela adição sucessiva das soluções aquosas de zinco (1000 mg/L) e dietilditiocarbamato de sódio 10%.

Após a adição dos reagentes (solução de zinco (II) e solução aquosa do NaDDC) o sistema foi submetido a uma curta agitação e centrifugado a 2500-3000 rpm durante 50-60 minutos nos testes iniciais e entre 15-20 minutos nos testes otimizados. A fase líquida foi removida por aspiração. O precipitado foi então dissolvido com 10 mL de HNO₃ (25% (v/v)), sob aquecimento com banho maria. A solução resultante é diluída para 25,00 mL em balão volumétrico e analisada por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) em chama ar-acetileno de acordo com as condições apresentadas anteriormente.

Diversas quantidades dos metais em estudo (Cd, Co, Ni, Pb e Cu) foram misturadas para avaliar a recuperação do processo de co-precipitação.

Foi observado que soluções diluídas de Zn (50 µg/mL) não conseguem uma co-precipitação efetiva, pois não ocorre formação de quantidade suficiente de precipitado para arrastar os metais. Então se resolveu empregar massas entre 1000 e 3000 µg de Zn(II). Devemos salientar que o zinco foi escolhido porque suas linhas de absorção não interferem na determinação dos cinco metais em estudo (cobre, cádmio, cobalto, níquel e chumbo).

A aspiração do sobrenadante foi abandonada e resolveu-se filtrar o sobrenadante, deixando o precipitado no fundo do tubo de centrífuga. A superfície do papel de filtro usado era lavada com HNO₃ dentro do tubo de centrifuga minimizando as perdas. O processo se tornou mais rápido e eficiente.

A co-precipitação passou a ser realizada em tubo de centrífuga de 100 mL, onde se adicionou 50 mL de água deionizada, 1 mL de citrato (5%), 10-100 µg dos metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), 5 mL de tampão amoniacal pH 9,5 e 3,0 mL de Zn (1000 µg/mL). A mistura foi agitada e então centrifugada por 20 minutos, a solução sobrenadante foi retirada, sendo o precipitado dissolvido a quente com ácido nítrico 25% (v/v). A solução foi diluída para balão de 25 mL e analisada por AAS.

Estes testes preliminares mostraram a viabilidade do sistema de co-precipitação com ditiocarbamatos tendo zinco como coletor, cujos resultados estão mostrados na Tabela 8.

As principais variáveis foram avaliadas dentre elas estão: quantidade de reagente, quantidade de zinco, ordem de adição, pH, tempo de agitação, tempo de centrifugação, presença de citrato, eliminação da solução sobrenadante, tempo de aquecimento para total dissolução do complexo.

Tabela 8: Estudo Preliminar da Co-precipitação Simultânea de Metais

Sistema	Metal encontrado (µg)				
	Pb	Cd	Cu	Co	Ni
Pb	38,75	-	-	-	-
Pb	42,50	-	-	-	-
Cd	-	47,45	-	-	-
Cd	-	46,02	-	-	-
Co	-	-	-	48,70	-
Co	-	-	-	50,58	-
Cd + Co	-	49,55	-	48,35	-
Cd + Co	-	48,98	-	48,58	-
Cu + Cd + Co	-	48,88	49,10	48,85	-
Cu + Cd + Co	-	45,95	47,00	47,12	-
Cu + Co	-	-	50,32	47,65	-
Cu + Co	-	-	47,12	45,25	-
Ni	-	-	-	-	48,08
Ni	-	-	-	-	45,30
Cu	-	-	45,25	-	-
Cu	-	-	46,15	-	-
Cu + Ni	-	-	50,45	-	48,08
Cu + Ni	-	-	48,00	-	47,28

Condição: 5 mL de tampão amoniacal pH 9,5, 50 mL de água, 3,0 mL de NaDDC, 50 µg do metal em estudo, 3000 µg de Zn, 30 min. de centrifugação

4.1.1- EFEITO DA QUANTIDADE DE REAGENTE

Foi realizado um estudo para avaliar a quantidade ideal do reagente e obtermos uma recuperação quantitativa dos cinco metais em estudo, pois uma quantidade inadequada de reagente resulta em baixa recuperação. Isto se deve a reação incompleta e arraste insuficiente do metal presente. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9: Quantidade de NaDDC em Co-precipitação

Quantidade de Reagente (mol/L x 10 ⁻³)	% de Recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
0,292	99,75	107,50	95,00	99,75	96,00
	99,25	97,50	91,50	94,75	96,25
0,585	98,00	94,00	93,50	89,50	93,00
	97,50	96,50	90,25	91,50	92,25
1,170	98,00	102,00	90,75	92,00	97,75
	97,75	95,00	89,50	95,25	92,75
1,755	99,00	96,50	92,50	91,50	97,50
	99,50	97,00	91,75	92,00	98,75
2,925	102,50	101,50	93,25	94,25	100,25
	101,75	101,75	96,25	99,75	100,00

Condições: 50 mL de água deionizada, 1 mL de citrato (5%), 10 µg dos metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), MM_{NaDDC}=171,0g, 5 mL de tampão pH 9,5, 3000 µg de Zinco, 20 minutos de centrifugação

Podemos observar pelos resultados mostrados acima que 0,5 mL do reagente é suficiente para recuperação quantitativa de 10,0 µg de cada metal, entretanto foi usado 3,0 mL do NaDDC 10% nos demais experimentos realizados.

4.1.2- EFEITO DO TEMPO DE CENTRIFUGAÇÃO

O tempo de centrifugação também foi uma variável importante, pois a deposição inadequada do precipitado no fundo do tubo de centrífuga causa perdas dos analitos durante o processo de filtração e baixa recuperação, este efeito pode ser observado na Tabela 10.

Tabela 10: Efeito do Tempo de Centrifugação na Co-precipitação Empregando ZnDDC

Tempo de Centrifugação	% de Recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
1 minuto	84,40	86,60	86,80	86,50	82,38
	84,18	88,18	80,98	87,48	84,10
5 minutos	89,35	92,45	91,13	93,08	89,05
	88,33	92,18	89,95	92,53	86,75
10 minutos	88,58	92,05	92,33	92,80	87,93
	85,58	94,00	93,85	94,53	88,18
15 minutos	90,40	93,63	92,78	93,55	89,48
	93,73	91,58	91,75	91,53	90,40
20 minutos	98,25	102,75	92,00	95,00	94,25
	99,00	96,00	92,25	95,50	91,00

Condições: 50 mL de água deionizada, 1 mL de citrato (5%), 10 µg dos metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), 3,0 mL de reagente, 5 mL de tampão pH 9,5, 3000 µg de Zinco

Os testes mostram que o tempo mínimo para recuperação quantitativa dos metais (exceto chumbo) é 15 minutos, sendo que melhores recuperações foram obtidas com 20 minutos. Adotando o tempo de 20 minutos evitamos perdas do analito.

4.1.3. EFEITO DO pH

A variável mais importante estudada foi o pH, pois os ditiocarbamatos são instáveis em pH ácido e facilmente decompostos. Estudamos meios ácidos, básicos e neutro, entretanto escolhemos para o trabalho o meio alcalino, sendo escolhido o tampão amoniacal pH 9,5 para os demais estudos, pois apresentou resultados satisfatórios de recuperação para todos os metais.

Tabela 11: Efeito da Variação de pH na Co-precipitação Empregando ZnDDC

Sistema	% de recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
Tampão acetato pH 4,0	96,75	87,25	89,25	91,50	95,00
	94,25	86,00	84,75	87,00	91,50
Tampão acetato pH 5,0	95,50	90,50	80,75	84,50	83,75
	95,75	95,00	82,50	90,25	85,00
Tampão acetato pH 6,0	98,75	105,75	98,25	97,25	104,00
	95,75	107,50	97,00	93,25	101,50
Tampão Tris pH 7,0	91,25	98,25	89,75	97,00	92,75
	93,00	95,00	93,00	95,25	91,25
Tampão Tris pH 7,5	95,75	94,00	97,00	94,75	80,75
	99,25	92,50	90,75	99,00	89,75
Tampão Amoniacal pH 9,5	100,00	101,00	96,00	96,00	102,50
	98,00	96,75	95,75	94,75	100,00
Tampão Amoniacal pH 10,0	99,75	99,75	92,75	94,75	90,25
	98,75	97,75	92,25	92,00	99,75

Condições: 50 mL de água deionizada, 1 mL de citrato (5%), 10 µg dos metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), 3,0 mL de reagente, 5 mL de tampão, 3000 µg de Zn, 20 minutos de centrifugação

Recuperações menores que 90% foram encontradas para cobalto em pH 4,0 e 5,0, para cobre em pH 4,0 e chumbo em pH 5,0. Realmente recuperações mais baixas são esperadas nesta faixa devido à degradação do reagente em meio ácido.

4.1.4- EFEITO DA ORDEM DE ADIÇÃO DOS REAGENTES

Uma ordem de adição inadequada dos reagentes pode resultar numa formação pouco satisfatória do precipitado coletor e conseqüentemente perda dos analitos. Isto ocorre em virtude do metal não ser co-precipitado quantitativamente ou da formação de precipitado muito fino, sendo perdido na etapa de eliminação da solução sobrenadante.

Presumindo que na amostra já estão presentes os metais e que se adicionou citrato para evitar a formação de hidróxidos, estes não foram variados neste estudo. Verificou-se que a ordem de adição não afeta o nível de recuperação dos metais em água deionizada, como pode ser visto na Tabela 12.

Tabela 12: Efeito da Ordem de Adição para Co-precipitação com ZnDDC

Sistema	% de recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
Tampão + Reagente + Zn	96,00	97,25	91,50	91,00	95,00
	98,00	96,50	91,00	94,00	98,25
Tampão + Zn + Reagente	92,25	93,50	92,00	99,00	97,00
	92,75	92,00	90,50	91,25	94,50
Reagente + Zn + Tampão	92,00	94,50	93,25	94,25	95,25
	93,00	91,75	90,00	91,50	99,75
Reagente + Tampão + Zn	91,50	92,75	94,50	97,25	90,00
	93,25	95,75	92,25	90,25	94,00
Zn + Tampão + Reagente	91,75	96,25	92,25	90,00	104,00
	93,00	96,75	91,00	91,25	93,50
Zn + Reagente + Tampão	92,00	94,00	91,00	93,50	96,50
	92,00	92,25	90,50	99,25	95,75

Condições: 50 mL de água deionizada, 1 mL de citrato (5%), 10,0 µg dos metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), 3,0 mL de reagente, 5 mL de tampão pH 9,5, 3000 µg de Zn, 20 minutos de centrifugação

4.1.5- EFEITO DA QUANTIDADE DE ZINCO

Como o zinco reage com o NaDDC que precipita como ZnDDC sua quantidade deve ser estudada, pois esta reação é responsável pela co-precipitação dos metais em estudo. Pela Tabela 13 pode-se concluir que quantidades baixas de zinco não conseguem promover a co-precipitação dos metais.

Tabela 13: Quantidade de Zn na Co-precipitação com ZnDDC

µg de Zinco	% de recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
500	79,75	80,50	75,75	76,00	80,00
	79,75	80,25	67,75	71,75	80,25
1000	91,00	89,7	80,00	88,75	85,00
	94,50	91,00	87,00	89,00	85,75
2000	97,50	97,00	85,50	90,25	91,50
	101,50	92,50	87,00	88,00	88,00
3000	100,50	98,25	93,25	94,50	97,75
	100,50	96,25	92,75	98,25	100,00

Condições: 50 mL de água deionizada, 1 mL de citrato (5%), 10,0 µg dos metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), 3,0 mL de reagente, 5 mL de tampão pH 9,5, massas variadas de Zn, 20 minutos de centrifugação

A quantidade ideal de zinco é de 3000 µg de zinco, pois ocorre formação de um maior volume de precipitado que arrasta de forma mais uniforme e quantitativa os metais em estudo. Podemos observar que esta é uma das variáveis mais importantes do método, pois uma quantidade inadequada de zinco produz pouco coletor e portanto não conseguimos recuperações quantitativas.

4.1.6- EFEITO DA PRESENÇA DE CITRATO

O citrato é adicionado para prevenir a formação de hidróxidos e possível perda de analitos. Foi avaliada a necessidade de se adicionar este ao sistema, os resultados podem ser vistos na Tabela 14.

Tabela 14: Efeito da Presença de Citrato na Co-precipitação com ZnDDC

Sistema	% de recuperação				
	Cobalto	Cádmio	Níquel	Chumbo	Cobre
1,0 mL de citrato (5%)	91,00	95,25	93,00	95,50	99,25
	91,75	93,75	97,00	95,25	96,50
	91,50	94,00	92,75	92,25	96,00
sem citrato	86,50	94,50	94,00	96,75	96,50
	86,50	94,50	95,50	92,00	102,25
	87,00	93,75	96,75	92,25	97,50

Condições: 50 mL de água deionizada, 10 µg dos metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), 3,0 mL de reagente, 5 mL de tampão pH 9,5, 3000 µg de Zinco, 20 minutos de centrifugação

Os resultados mostraram que a presença de citrato não altera a recuperação dos metais em estudo, exceto para o cobalto, onde houve diminuição na taxa de recuperação. Desta maneira todos os testes foram realizados adicionando-se 1,0 mL da solução de citrato 5%.

4.2. CO-PRECIPITAÇÃO COM ZnDBDC

4.2.1- EFEITO DA QUANTIDADE DE REAGENTE

Os resultados obtidos, da avaliação da quantidade de reagente, podem ser observados na Tabela 14, onde foram adicionados 10,0 µg de cada metal.

Tabela 15: Quantidade de NaDBDC na Co-precipitação

Quantidade de reagente (mol/L x 10 ⁻⁵)	% de recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
0,573	98,75	96,25	89,50	97,75	97,25
	103,75	100,25	89,50	100,75	98,75
1,146	102,00	101,25	96,75	92,50	98,75
	100,25	97,00	95,75	93,50	99,50
2,292	95,50	91,75	96,50	91,00	91,75
	95,75	92,75	97,50	92,00	97,50
3,438	93,00	97,50	79,50	99,75	94,75
	93,75	98,25	80,75	102,00	93,75

Condições: 50 mL de água deionizada, 1 mL de citrato (5%), MM_{NaDBDC}=436,35g, 5 mL de tampão pH 9,5, 3000 µg de Zinco, 10 minutos de centrifugação

Podemos observar que 0,5 mL do reagente é suficiente para recuperação quantitativa dos metais (exceto cobalto), pois as recuperações estão maiores que 90%. Entretanto para cobalto só conseguimos recuperações quantitativas com volumes de 1,0-2,0 mL. Deve-se observar ainda que esta quantidade de reagente se aumentada para 3,0 mL pode afetar a recuperação para cobalto. Resolvemos usar 1,5 mL do reagente, visto que os ditiocarbamatos se degradam com grande facilidade e pode ocorrer uma variação na concentração.

4.2.2- EFEITO DO TEMPO DE CENTRIFUGAÇÃO

O tempo de centrifugação também é uma variável importante, pois a deposição inadequada do precipitado no fundo do tubo de centrífuga causa perdas dos analitos e baixa recuperação.

Tabela 16: Tempo de Centrifugação para Co-precipitação Empregando ZnDBDC

Tempo de Centrifugação	% de recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
1 minuto	89,80	91,20	84,80	86,50	89,20
	91,80	96,80	86,75	87,80	89,80
5 minutos	93,80	101,80	81,00	94,80	93,20
	97,80	101,05	85,85	89,50	98,80
10 minutos	96,80	100,20	92,50	101,25	96,50
	97,20	106,80	92,20	91,80	100,80
15 minutos	98,80	104,50	93,20	92,20	99,85
	99,50	102,50	93,05	94,25	98,50

Condições: 50 mL de água deionizada, 1 mL de citrato (5%), 10 µg dos metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), 1,5 mL de reagente, 5 mL de tampão pH 9,5, 3000 µg de Zinco

Os testes mostram que o menor tempo para precipitação total do complexo e recuperação quantitativa de todos os metais é 10 minutos. Evitamos desta maneira perdas durante a eliminação da solução sobrenadante, optamos nos demais testes por tempo de 15 minutos.

4.2.3- EFEITO DO pH

Foram realizados os mesmos testes de pH realizados na co-precipitação com ZnDDC. Escolhemos para o trabalho o meio alcalino, sendo usado o tampão amoniacal pH 9,5 para os demais estudos, pois também apresentou resultados satisfatórios de recuperação para todos os metais.

Tabela 17: Efeito do pH na Co-precipitação com ZnDBDC

Sistema	% de recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
Tampão acetato pH 4,0	96,00	100,50	93,75	93,75	100,50
	94,00	98,00	93,50	88,25	95,50
Tampão acetato pH 5,0	103,75	103,50	96,75	93,50	102,50
	100,00	99,25	99,00	95,75	101,75
Tampão acetato pH 6,0	100,25	107,50	97,25	90,75	101,50
	97,50	103,25	94,25	91,75	96,25
Tampão Tris pH 7,0	96,25	103,75	92,75	101,00	93,75
	97,25	104,00	91,75	97,75	96,00
Tampão Amoniacal pH 9,0	101,00	104,00	101,50	95,25	100,25
	100,50	103,25	99,25	92,75	99,00
Tampão Amoniacal pH 9,5	100,75	103,25	91,75	93,75	98,25
	93,75	97,25	90,25	96,25	93,50
Tampão Amoniacal pH 10,0	73,50	76,25	47,75	66,00	70,50
	84,50	89,75	40,00	74,75	81,50

Condições: 50 mL de água deionizada, 1 mL de citrato (5%), 10,0 µg dos metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), 1,5 mL de reagente, 5 mL de tampão, 3000 µg de Zn, 10 minutos de centrifugação

Como pode ser visto na Tabela 17 a faixa de pH é ampla (5,0 – 9,5). Para pH acima de 9,5, correspondendo a concentrações mais elevadas de NH₃ as co-precipitações são reduzidas de forma muito significativa.

4.2.4- EFEITO DA ORDEM DE ADIÇÃO DOS REAGENTES

Avaliou-se a ordem de adição dos reagentes aplicando as mesmas condições vistas anteriormente para a coprecipitação com dietilditiocarbamto de zinco. Os resultados estão mostrados na Tabela 17.

Tabela 18: Efeito da Ordem de Adição na Co-precipitação com ZnDBDC

Sistema	% de recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
Tampão + Reagente + Zn	91,00	101,50	99,50	104,75	94,50
	92,50	97,50	92,00	95,75	94,75
Tampão + Zn + Reagente	93,50	96,00	96,50	91,25	93,25
	91,00	92,75	93,75	94,75	96,75
Reagente + Zn + Tampão	93,00	94,25	93,00	91,00	93,00
	93,50	96,75	92,75	94,50	99,75
Reagente + Tampão + Zn	93,25	95,25	93,25	92,25	94,25
	98,50	92,25	93,50	90,25	96,00
Zn + Tampão + Reagente	95,50	97,50	96,00	96,75	102,50
	93,75	95,50	93,25	94,75	108,50
Zn + Reagente + Tampão	99,25	91,25	93,75	91,25	101,75
	91,25	96,75	93,25	94,75	99,75

Condições: 50 mL de água deionizada, 1 mL de citrato (5%), 10,0 µg dos metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), 1,5 mL de reagente, 5 mL de tampão pH 9,5, 3000 µg de Zn, 10 minutos de centrifugação

Constatamos que todas as ordens de adição podem ser aplicadas sem diminuição da recuperação dos cinco metais estudados.

4.2.5- EFEITO DA QUANTIDADE DE ZINCO

A quantidade de zinco foi avaliada para garantir a formação de precipitado coletor suficiente para uma recuperação quantitativa.

Tabela 19: Efeito da Quantidade de Zinco na Co-precipitação com ZnDBDC

µg de Zinco	% de recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
500	58,75	53,25	49,25	54,25	51,00
	69,25	70,00	62,75	64,75	69,75
1000	75,25	71,50	70,00	72,50	74,25
	75,75	69,75	67,25	69,50	75,00
2000	95,00	87,25	83,50	85,50	90,50
	90,00	85,50	83,75	86,00	89,50
3000	91,75	99,75	92,75	100,75	98,50
	91,25	99,50	92,50	105,00	97,50

Condições: 50 mL de água deionizada, 1 mL de citrato (5%), 10 µg dos metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), 1,5 mL de reagente, 5 mL de tampão pH 9,5, 500-3000 µg de Zinco, 10 minutos de centrifugação

A quantidade recomendada de zinco é de 3000 µg, pois ocorre formação de um maior volume de precipitado que arrasta de forma mais uniforme e quantitativa todos os metais em estudo.

4.2.6- EFEITO DA PRESENÇA DE CITRATO

Tabela 20: Efeito da Presença de Citrato na Co-precipitação com ZnDBDC

Sistema	% de recuperação				
	Cobalto	Cádmio	Níquel	Chumbo	Cobre
1,0 mL de citrato (5%)	92,00	97,50	94,75	92,00	98,75
	91,00	94,50	93,50	91,25	98,25
	90,25	95,75	98,50	92,00	101,00
sem citrato	75,00	92,00	95,25	95,50	101,00
	77,00	95,75	93,50	101,25	100,75
	71,25	93,25	95,00	93,50	99,00

Condições: 50 mL de água deionizada, 1 mL de citrato (5%), 10 µg dos metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), 1,5 mL de reagente, 5 mL de tampão pH 9,5, 3000 µg de Zn, 10 minutos de centrifugação

Os resultados mostraram que a adição de citrato é desnecessária para recuperação de Cu, Cd, Ni e Pb. Entretanto recuperações menores que 80% são obtidas para cobalto em sua ausência. Devemos salientar ainda que ocorre forte turvação das soluções quando não adicionamos o citrato, sendo que este fato pode explicar a perda de cobalto.

4.3. CO-PRECIPITAÇÃO COM ZnPDC

4.3.1- EFEITO DA QUANTIDADE DE REAGENTE

Foi realizado um estudo para avaliar a quantidade ideal do reagente e obtermos uma recuperação quantitativa dos cinco metais em estudo, os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 21, onde a recuperação de 10,0 µg dos metais foi avaliada para diferentes quantidades de reagentes.

Tabela 21: Efeito da Quantidade de NaPDC em Co-precipitação

Quantidade de Reagente (mol/L x 10 ⁻⁵)	% de recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
0,886	32,75	81,75	81,50	79,50	86,75
	82,75	86,00	84,50	80,25	85,00
1,772	92,50	98,50	96,00	97,00	97,50
	93,25	98,75	95,00	96,25	102,25
2,658	95,75	99,50	95,50	96,5	97,5
	96,00	98,75	95,50	96,75	97,5
3,544	92,75	96,25	95,75	94,25	97,5
	95,25	99,25	97,00	94,5	96,25
8,860	92,50	97,25	94,25	93,50	93,75
	90,50	92,50	92,00	90,00	90,25

Condições: 50 mL de água deionizada, 1 mL de citrato (5%), $MM_{NaPDC}=282,14g$, 5 mL de tampão pH 9,5, 3000 µg de Zinco, 10 minutos de centrifugação

Os resultados mostram que 1,0 mL é suficiente para co-precipitar quantitativamente todos os metais, entretanto optou-se pelo uso de 1,5 mL do reagente (solução 0,5%).

4.3.2- EFEITO DO TEMPO DE CENTRIFUGAÇÃO

O tempo de centrifugação foi avaliado para evitar perdas dos analitos e baixa recuperação, causada pela deposição inadequada do precipitado no fundo do tubo de centrífuga.

Tabela 22: Efeito do Tempo de Centrifugação na Co-precipitação com ZnPDC

Tempo de Centrifugação	% de recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
1 minuto	91,25	98,50	96,25	95,00	102,50
	90,00	98,50	94,25	100,00	96,50
5 minutos	93,50	99,50	95,50	99,25	98,50
	93,50	98,75	96,00	92,00	96,75
10 minutos	92,00	98,25	96,00	97,50	96,50
	92,50	97,50	96,00	97,75	95,75
15 minutos	94,50	100,25	94,50	91,50	99,50
	93,50	100,00	95,00	90,50	99,25

Condições: 50 mL de água deionizada, 1 mL de citrato (5%), 10,0 µg dos metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), 1,5 mL de reagente, 5 mL de tampão pH 9,5, 3000 µg de Zinco

Os resultados da Tabela 22 mostram que o tempo de centrifugação não influencia na taxa de recuperação, entretanto adotamos 10 minutos como tempo padrão. Esta independência do tempo de centrifugação deve-se a característica do precipitado formado, que é bem denso e agregado, sendo depositado com facilidade no fundo do tubo de centrífuga.

4.3.3- EFEITO DO pH

A faixa de pH aplicável também foi estudada. Estudamos meios ácidos, básicos e neutros, sendo que todos os pH testados apresentaram recuperação quantitativa. Entretanto escolhemos para o trabalho o meio alcalino, sendo escolhido o tampão amoniacal pH 9,5 para os demais estudos, pois também apresentou resultados satisfatórios de recuperação > 90% para todos os metais como pode ser visto na Tabela 23.

Tabela 23: Efeito da Variação do pH na Co-precipitação com ZnPDC

Sistema	% de recuperação				
	Cobalto	Cádmio	Níquel	Chumbo	Cobre
Tampão acetato pH 4,0	95,25	91,50	90,50	101,25	102,75
	97,00	92,50	92,00	101,50	100,75
Tampão acetato pH 5,0	99,00	100,00	94,50	103,00	101,50
	96,25	99,00	97,50	104,25	99,00
Tampão acetato pH 6,0	96,50	101,00	97,75	99,00	102,00
	97,75	101,00	99,75	104,50	99,25
Tampão Tris pH 7,0	96,00	101,25	100,25	101,25	101,50
	95,00	103,25	104,25	100,75	102,25
Tampão Amoniacal pH 8,0	95,00	102,00	94,25	104,50	99,75
	91,25	98,00	89,25	92,25	97,75
Tampão Amoniacal pH 9,5	91,75	99,75	92,75	100,75	98,50
	91,25	99,50	92,50	105,00	97,50
Tampão Amoniacal pH 10,0	94,00	100,50	96,75	105,75	101,00
	95,00	100,00	97,50	104,75	100,75

Condições: 50 mL de água deionizada, 1 mL de citrato (5%), 10,0 µg dos metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), 1,5 mL de reagente, 5 mL de tampão, 3000 µg de Zn, 10 minutos de centrifugação

4.3.4- EFEITO DA ORDEM DE ADIÇÃO

O teste foi realizado variando a ordem de adição apenas do tampão, reagente e zinco de forma análoga aos realizados com os demais reagentes.

Tabela 24: Efeito da Variação da Ordem de Adição na Co-precipitação com ZnPDC

Sistema	% de recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
Tampão + Reagente + Zn	95,00	108,75	91,50	90,50	97,00
	95,75	99,25	92,00	90,00	97,50
Tampão + Zn + Reagente	98,75	98,50	96,00	91,00	94,50
	102,50	99,75	97,50	95,00	98,25
Reagente + Zn + Tampão	99,00	99,50	95,25	91,50	96,75
	98,75	97,50	96,25	92,25	99,75
Reagente + Tampão + Zn	100,50	103,50	96,50	100,00	101,00
	99,00	96,75	94,25	91,25	91,25
Zn + Tampão + Reagente	98,75	96,50	95,75	93,00	97,25
	99,50	97,75	96,75	95,00	98,00
Zn + Reagente + Tampão	101,75	97,75	95,75	93,25	95,25
	99,25	97,00	97,00	94,00	100,00

Condições: 50 mL de água deionizada, 1 mL de citrato (5%), 10,0 µg dos metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), 1,5 mL de reagente, 5 mL de tampão pH 9,5, 3000 µg de Zinco, 10 minutos de centrifugação

Podemos observar com este estudo que a ordem de adição não afeta a recuperação dos metais em estudo.

4.3.5- EFEITO DA QUANTIDADE DE ZINCO

Como o zinco é responsável pela formação da piperazina bis-ditiocarbamato de zinco que co-precipita os metais em estudo sua quantidade deve ser estudada. Quantidades baixas de zinco não conseguem promover a co-precipitação dos metais. Os testes foram realizados variando as quantidades de zinco (1000-3000 μg).

Tabela 25: Efeito da Quantidade de Zinco na Co-precipitação com ZnPDC

μg de Zinco	% de recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
1000	102,75	101,00	100,25	98,50	107,75
	100,75	98,50	98,50	89,50	100,00
2000	94,25	97,00	94,00	92,25	92,50
	94,75	97,50	95,00	93,00	94,50
3000	100,25	97,50	95,50	92,50	97,75
	96,25	102,50	93,50	93,50	99,00

Condições: 50 mL de água deionizada, 1 mL de citrato (5%), 10 μg dos metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), 1,5 mL de reagente, 5 mL de tampão pH 9,5, 10 minutos de centrifugação

Devido à característica do complexo observamos que 1000 μg de zinco são suficientes para promover uma co-precipitação quantitativa de todos os metais. Entretanto adicionamos 3000 μg , pois forma um volume maior de precipitado o que facilita a manipulação e eliminação da solução sobrenadante. Este comportamento deve-se ao piperazina bis-ditiocarbamato formar polímeros o que resulta em precipitados mais agregados e insolúveis.

4.3.6- EFEITO DA PRESENÇA DE CITRATO

Também se avaliou a necessidade de se adicionar citrato nas co-precipitações empregando ZnPDC.se

Tabela 26: Efeito da Presença de Citrato na Co-precipitação com ZnPDC

Sistema	% de recuperação				
	Cobalto	Cádmio	Níquel	Chumbo	Cobre
1,0 mL de citrato (5%)	96,75	93,75	96,50	98,50	105,5
	96,25	91,00	94,25	95,50	96,25
sem citrato	94,50	96,50	94,75	99,25	100,50
	95,75	98,00	96,50	92,00	98,50

Condições: 50 mL de água deionizada, 1 mL de citrato (5%), 10 µg dos metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), 1,5 mL de reagente, 5 mL de tampão pH 9,5, 3000 µg de Zn, 10 minutos de centrifugação

Os resultados mostraram que sua adição não é necessária, pois recuperações quantitativas são obtidas mesmo em sua ausência para todos os metais em estudo. Entretanto para os outros dois reagentes estudados as recuperações são mais baixas para cobalto na ausência do citrato.

4.3.7- EFEITO DA PRESENÇA DE TENSOATIVO

Foi realizado um breve estudo sobre a influência de tensoativos na co-precipitação de metais com a piperazina bis-ditiocarbamato de zinco. As condições foram similares às descritas anteriormente, foi adicionado 10,0 µg dos metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), 1,5 mL de NaPDC. Os tensoativos usados foram de Brij-35 (10%) ou Triton X-100 (1%).

Tabela 27: Testes de co-precipitação com ZnPDC com e sem tensoativos

	% de recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
Brij-35	88,23	94,68	72,08	88,73	85,40
	79,95	93,50	65,03	80,78	78,28
	90,15	98,20	73,13	90,30	88,03
Triton X-100	92,80	100,35	75,83	92,53	89,53
	95,70	102,78	76,78	94,35	92,00
	89,05	97,63	73,60	91,35	88,33
Sem tensoativo	97,40	103,60	98,55	95,85	91,33
	100,75	105,38	98,45	99,25	93,60

Pelos resultados mostrados na Tabela 27 podemos observar que as recuperações foram mais baixas e menos reprodutíveis com os tensoativos. As recuperações de cobre e níquel não foram afetadas pelo Triton X-100. No caso do Brij-35 os níveis de recuperação foram mais baixos para todos os metais do que os testes realizados sem tensoativo, exceto para cobre.

5.0- EXPERIMENTOS EMPREGANDO UMA FASE SÓLIDA CONTENDO UM SUPORTE INERTE IMPREGNADA COM DITIOCARBAMATO:

5.1- BATELADA

5.1.1- TESTE COM A FASE NaDDC E NAFTALENO

Porções da fase sólida foram pesadas em tubo de ensaio (0,2 g) ao qual se adicionou 50,00 µg de cada um dos cinco metais, 5 mL do tampão amoniacal pH 9,5 e centrifugou-se durante 30 minutos. Adicionou-se então 2 mL de brij-35 (10%) para melhorar o contato da fase com a solução. Foi efetuada uma filtração para retirada da solução sobrenadante. No tubo de ensaio adicionou-se 5 mL de ácido nítrico 25% (v/v) com a função de eluir a fase impregnada com o reagente e o metal retido. As duas fases aquosas após a centrifugação e à extração dos metais da fase sólida com HNO₃ 25% (v/v) foram diluídas com água destilada a 25 mL e analisados por AAS.

5.1.1.1- CAPACIDADE DE RETENÇÃO DA FASE

A capacidade de retenção da fase foi avaliada fixando-se a massa da fase sólida (0,2 g) e variando-se a massa de metal colocada em contato com a fase. Adicionou-se entre 12,50 e 75,00 μg de cada metal. Os resultados encontrados na Tabela 28 são a média de duas replicatas.

Tabela 28: Pré-concentração empregando naftaleno em batelada

Metal Presente (μg)	% de recuperação				
	Cobre	Níquel	Cádmio	Chumbo	Cobalto
12,5	99,00	98,50	101,15	78,00	21,80
25,0	102,10	99,25	103,15	79,15	31,20
50,0	100,45	97,25	100,08	90,05	61,6
75,0	98,55	93,89	92,27	94,67	27,03

Condições: 0,2 g de naftaleno, massas variadas do metal, 3 mL de tampão amoniacal pH 9,3, 2 mL de Brij-35 (10%), 30 min. de centrifugação, eluir com 5 mL de ácido nítrico 25% (v/v)

Os resultados mostram que a recuperação quantitativa de cobre, cádmio e níquel é possível empregando o naftaleno impregnado com NaDDC. Observamos que 0,20 g da fase sólida tem a capacidade de reter até 75,00 μg de cada um dos metais, exceto cobalto. As recuperações para chumbo são quantitativas apenas em concentrações de 50,0 e 75,0 μg , como pode ser visto na Tabela 28. Os resultados de cobalto mostrados foram muito inferiores aos valores esperados de recuperação.

5.1.2- TESTE COM A FASE ZnDDC E NAFTALENO

Foram pesadas porções da fase sólida em tubo de ensaio (0,2 g) as quais se adicionou 1 mL de solução dos metais (50 µg/mL), 3 mL do tampão amoniacal pH 9,3, sendo agitada e depois centrifugada por 30 minutos. Adicionou-se então 2 mL de brij-35 (10%). A solução sobrenadante foi retirada e depois a fase impregnada com reagente e metal retido foi eluída com ácido nítrico 25% (v/v). Os balões correspondendo à fase aquosa após a centrifugação e à extração dos metais da fase sólida com HNO₃ 25% (v/v) foram aferidos a 25 mL com água deionizada e analisados por AAS (ar-acetileno).

5.1.2.1- CAPACIDADE DE RETENÇÃO DA FASE

A capacidade de retenção da fase foi avaliada fixando-se a massa da fase sólida (0,2 g) e variando a massa de metal colocado em contato com a fase. Adicionou-se entre 12,50 e 75,00 µg de cada metal. Os resultados encontrados na Tabela 28 são a média de duas replicatas.

Tabela 29: Pré-concentração Empregando a Fase Sólida

Metal Presente (µg)	% de recuperação				
	Cobre	Níquel	Cádmio	Chumbo	Cobalto
12,5	98,50	99,70	99,30	-	-
25,0	94,55	106,40	93,35	-	-
50,0	-	-	-	96,50	96,22
75,0	92,98	102,15	74,25	-	-

Para chumbo e cádmio só foram realizados testes com 50,0 µg do metal. A massa usada de naftaleno testada não consegue reter 75,00 µg de cádmio.

5.2- SISTEMAS EM FLUXO

Todas as fases foram testadas também em coluna com injeção e eluição da solução com o metal através de seringa ou coluna. Na coluna a solução é passada através de força da gravidade. O material eluído com 10,0 mL de HNO₃ (25% (v/v)), avolumado a 25 mL com água e analisado por espectrometria de absorção atômica com chama. Serão apenas apresentados os resultados das fases que foram satisfatórias, sendo que a fase com naftaleno apresentou melhores resultados. Observamos que na sílica e no XAD-4 houve apenas uma mistura da fase com o reagente, sendo este perdido durante a passagem da amostra por solubilização do reagente. Os resultados não foram reprodutíveis e as recuperações não foram quantitativas.

5.2.1- CAPACIDADE DE RETENÇÃO DA FASE

A capacidade de retenção da fase foi avaliada como visto anteriormente. Foi fixada a massa da fase sólida (0,2 g) e variou-se a massa de metal colocado em contato com a fase.

Tabela 30: Capacidade de Retenção do Naftaleno Impregnado com ZnDDC

Metal Presente (µg)	% retido de Cu
50,0*	100,00
100,0*	101,86
50,0	103,85
100,0	100,42
125,0	100,55

Condições: 10 mL de água, naftaleno impregnado com NaDDC, volumes variados da solução dos metais (50 µg/mL), 2 mL de brij-35 (10%), 3 mL de tampão Tris pH 7,5.). * Foi adicionado 30 mL de água na coluna

Neste teste se avaliou volumes diferentes de água (10 e 30 mL) sendo observado que esta variação não afeta no fator de recuperação.

Tabela 31: Capacidade de Retenção do Naftaleno Impregnado com ZnDDC

Metal Presente (μg)	% de recuperação				
	Cobre	Níquel	Cádmio	Chumbo	Cobalto
25,0	98,38	103,13	92,55	100,50	55,10
50,0	91,10	98,95	91,88	105,25	53,18
75,0	96,98	98,40	98,60	107,25	-
100,0	92,38	98,05	97,62	104,50	-
125,0	90,48	95,45	91,34	97,30	-

Condições: 10 mL de água, naftaleno impregnado com ZnDDC, volumes variados de cobre (50 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 2 mL de brij-35 (10%), 3 mL de tampão Tris pH 7,5.

O pH foi modificado para 7,5 com tampão tris pois uma parte do reagente impregnado no naftaleno estava sendo solubilizado com tampão amoniacal pH 9,5. Os testes da capacidade de retenção mostraram que 0,5 g do naftaleno é capaz de reter até 125 μg do metal em estudo. Não foram obtidos resultados satisfatórios para cobalto.

5.2.2- REPRODUTIBILIDADE DO SISTEMA EM FLUXO

Foi avaliada a reprodutibilidade do sistema visto que o processo de empacotamento é bem delicado e há formação de caminhos preferenciais durante o processo de retenção e eluição dos complexos. Mas como pode ser visto na Tabela 31 a reprodutibilidade está dentro da faixa pretendida para Cu e Ni.

Tabela 32: Testes de Reprodutibilidade de Fase Sólida Impregnada com ZnDDC

Sistema	Massa Retida (μg)	Média Massa Retida (μg)	Desvio padrão (μg)	% retido	Média % retido
50 μg de Cobre	52,43	51,33	1,59	104,85	102,65
	52,63			105,25	
	51,33			102,65	
	48,65			97,30	
	51,60			103,20	
50 μg de Níquel	48,40	48,18	1,10	96,80	96,35
	48,88			97,75	
	47,73			95,45	
	49,35			98,70	
	46,53			93,05	

Condições: 0,5g de naftaleno, 10 mL de água, naftaleno impregnado com ZnDDC, volumes variados do metal (50 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 1 mL de brij-35 (10%), 3 mL de tampão Tris pH 7,5.

5.3- OUTROS SISTEMAS

Nos sistemas com XAD-4 e sílica a fase resultante foi pesada em tubo de ensaio (0,2 g) onde se adicionou 1 ml de solução do metal 50 µg/mL, 3 mL do tampão amoniacal pH 9,5 e centrifugou-se por 30 minutos. Adicionou-se então 2 mL de brij-35 (10%). Foi efetuada filtração e depois eluição com 5,0 mL de ácido nítrico 25% (v/v). As recuperações obtidas foram muito inferiores a 90 %.

Nos sistemas com naftaleno e sílica, impregnados com ZnDDC, foram realizados testes em que a solução foi injetada com auxílio de uma seringa (25 mL) numa pequena coluna contendo a fase sólida. Os resultados não foram satisfatórios.

6.0- AVALIAÇÃO DA REPRODUTIBILIDADE DOS SISTEMAS

A reprodutibilidade dos sistemas foi avaliada preparando-se 10 amostras contendo 10,00 μg (Cu, Cd, Ni, Co e Pb) e todas analisados por absorção atômica, após dissolução do precipitado com HNO_3 25% (v/v). Foram aplicadas as condições otimizadas para cada reagente, que diferem apenas na quantidade de reagente e tempo de centrifugação. Aplicou-se o teste F para avaliar a precisão das metodologias propostas. Todos os resultados inclusive alguns feitos com a fase naftaleno são mostrados nas Tabelas 32, 33, 34, 35.

Tabela 33: Reprodutibilidade na Co-precipitação com ZnDDC

	Cádmio		Cobre		Cobalto		Chumbo		Níquel	
	Retido	%	Retido	%	Retido	%	Retido	%	Retido	%
	(μg)	retido	(μg)	retido	(μg)	retido	(μg)	retido	(μg)	retido
1	10,70	107,00	10,52	105,25	10,05	100,50	10,07	100,75	10,42	104,25
2	10,65	106,50	10,58	105,75	9,92	99,25	9,80	98,00	10,02	100,25
3	10,42	104,25	10,35	103,50	9,72	97,25	9,82	98,25	9,80	98,00
4	10,32	103,25	10,62	106,25	9,60	96,00	9,80	98,00	9,65	96,50
5	10,22	102,25	10,10	101,00	9,28	92,75	9,38	93,75	9,92	99,25
6	10,25	102,50	10,32	103,25	9,52	95,25	10,18	101,75	9,88	98,75
7	10,22	102,25	10,55	105,50	9,45	94,50	9,30	93,00	9,92	99,25
8	10,12	101,25	10,25	102,50	9,72	97,25	9,50	95,00	10,02	100,25
9	10,18	101,75	10,22	102,25	9,42	94,25	9,80	98,00	9,62	96,25
10	10,05	100,50	9,68	96,75	9,52	95,25	9,58	95,75	9,52	95,25
Média (μg)	10,313		10,319		9,62		9,723		9,877	
Desvio Padrão (s)	0,21608		0,28368		0,23566		0,28347		0,25613	
Variância (s^2)	0,04669		0,08048		0,05553		0,08036		0,06560	
Erro	0,313		0,319		-0,38		-0,277		-0,123	
% Erro	3,13		3,19		-3,80		-2,77		-1,23	
RSD	0,02095		0,02749		0,0245		0,02916		0,02593	

Condições: 3,0 mL de reagente, centrifugado por 20 minutos

Tabela 34: Reprodutibilidade na Co-precipitação com ZnDBDC

	Cádmio		Cobre		Cobalto		Chumbo		Níquel	
	Retido	%	Retido	%	Retido	%	Retido	%	Retido	%
	(μg)	retido	(μg)	retido	(μg)	retido	(μg)	retido	(μg)	retido
1	9,50	95,00	9,55	95,50	9,18	91,75	9,50	95,00	9,15	91,50
2	9,32	93,25	9,35	93,50	9,15	91,50	9,73	97,25	9,12	91,25
3	9,50	95,00	9,30	93,00	9,30	93,00	9,70	97,00	9,05	90,50
4	9,32	93,25	9,75	97,50	9,23	92,25	9,58	95,75	9,45	94,50
5	9,42	94,25	9,58	95,75	9,08	90,75	9,70	97,00	9,22	92,25
6	9,75	97,50	9,30	93,00	9,03	90,25	9,53	95,25	9,05	90,50
7	9,72	97,25	9,95	99,50	9,00	90,00	10,33	103,25	9,20	92,00
8	9,48	94,75	9,78	97,75	9,08	90,75	9,95	99,50	9,48	94,75
9	9,40	94,00	9,85	98,50	9,23	92,25	10,08	100,75	9,38	93,75
10	9,85	98,50	10,12	101,25	9,23	92,25	10,30	103,00	9,58	95,75
Média (μg)	9,526		9,653		9,148		9,838		9,268	
Desvio Padrão (s)	0,18506		0,28433		0,09962		0,30760		0,19025	
Variância (s^2)	0,03425		0,08085		0,00992		0,09462		0,03620	
Erro	-0,474		-0,347		-0,852		-0,162		-0,732	
% Erro	-4,74		-3,47		-8,52		-1,62		-7,32	
RSD	0,01943		0,02946		0,01089		0,03127		0,02053	

Condições: 1,5 mL de reagente, centrifugado por 20 minutos

Tabela 35: Reprodutibilidade na Co-precipitação com ZnPDC

	Cádmio		Cobre		Cobalto		Chumbo		Níquel	
	Retido (μg)	% retido	Retido (μg)	% retido	Retido (μg)	% retido	Retido (μg)	% retido	Retido (μg)	% retido
1	10,20	102,00	10,55	105,50	9,00	90,00	10,03	100,25	9,70	97,00
2	10,05	100,50	10,28	102,75	9,08	90,75	10,58	105,75	9,70	97,00
3	10,08	100,75	10,30	103,00	9,03	90,25	10,63	106,25	9,55	95,50
4	10,18	101,75	10,18	101,75	9,05	90,50	10,48	104,75	9,58	95,75
5	10,03	100,25	10,33	103,25	9,18	91,75	10,75	107,50	9,60	96,00
6	10,10	101,00	10,30	103,00	9,03	90,25	10,38	103,75	9,45	94,50
7	10,35	103,50	10,68	106,75	9,20	92,00	10,35	103,50	9,88	98,75
8	10,25	102,50	10,38	103,75	9,05	90,50	10,73	107,25	9,93	99,25
9	10,35	103,50	10,38	103,75	9,13	91,25	10,73	107,25	9,70	97,00
10	9,58	95,75	10,23	102,25	9,00	90,00	9,50	95,00	9,83	98,25
Média (μg)	10,12		10,36		9,07		10,41		9,69	
Desvio Padrão (s)	0,22242		0,15049		0,07115		0,39056		0,15147	
Variância (s^2)	0,04947		0,02265		0,00506		0,15254		0,02294	
Erro	0,12		0,36		-0,93		0,41		-0,31	
% Erro	1,2		3,6		-9,3		4,1		-3,1	
RSD	0,02198		0,01453		0,00784		0,03752		0,01563	

Condições: 1,5 mL de reagente, centrifugado por 10 minutos

Um breve teste para avaliar a reprodutibilidade do sistema de batelada do naftaleno impregnado com ZnDDC foi realizado (com seis replicatas). Os resultados podem ser vistos na Tabela 36.

Tabela 36: Reprodutibilidade nos Testes de Batelada com Naftaleno / ZnDDC

Sistema	% retido de Cádmi	% retido de Níquel	% retido de Chumbo	% retido de Cobre	% retido de Cobalto
1	101,25	94,50	96,25	106,00	92,00
2	97,50	96,75	95,75	102,25	105,00
3	101,75	91,75	90,25	105,75	110,25
4	99,50	92,25	96,25	103,50	88,25
5	91,25	93,00	94,25	97,00	106,00
6	98,25	94,75	90,00	107,25	96,50
Média (µg)	9,825	9,383	9,379	10,362	9,967
Desvio Padrão (s)	0,3805	0,1862	0,2934	0,3717	0,8714
Variância (s²)	0,1448	0,0347	0,0861	0,1382	0,7594
Erro	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175
% Erro	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
RSD	0,03872	0,01984	0,03129	0,03587	0,08744

Condições: em tubo de centrífuga de 100 mL, onde adicionou-se 50 mL de água deionizada, 1 mL de solução de metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu) 10 µg/mL, 1,0 g da fase naftaleno impregnado com dietilditiocarbamato zinco, 2 mL de brij-35 (10%), 3 mL de tampão Tris pH 7,5

Tabela 37: Variâncias para os Sistemas Estudados

Variância (s ²)	Cádmi	Cobre	Cobalto	Chumbo	Níquel
ZnDDC	0,04669	0,08048	0,05553	0,08036	0,0656
ZnDBDC	0,03425	0,08085	0,00992	0,09462	0,0362
ZnPDC	0,04947	0,02265	0,00506	0,15254	0,02294
Naftaleno - ZnDDC	0,14475	0,13819	0,75942	0,08610	0,03467

Tabela 38: Aplicação do teste F baseado nos testes de reprodutibilidade para os três reagentes estudados com co-precipitação e para fase sólida Naftaleno-ZnDDC

	Cádmio	Cobre	Cobalto	Chumbo	Níquel
Teste F ZnDDC / ZnDBDC	1,363	1,005	5,598	1,177	1,812
Teste F ZnDBDC / ZnPDC	1,444	3,570	1,959	1,612	1,578
Teste F ZnDDC / ZnPDC	1,059	3,554	10,969	1,898	2,859
Teste F ZnDDC / Naftaleno-ZnDDC	3,100	1,717	13,6758	1,071	1,892
Teste F ZnDBDC / Naftaleno-ZnDDC	4,226	1,709	76,5544	1,099	1,044
Teste F ZnPDC / Naftaleno-ZnDDC	2,926	6,102	150,0141	1,772	1,511

OBS.: Os valores de F crítico para 95% são 3,179 (GL 9x9), 4,772 (GL 9x5) e 3,482 (GL 5x9), sendo GL o grau de liberdade do numerador e denominador.

Observando os resultados do teste F mostrados na Tabela 38 podemos afirmar que os três reagentes aplicados na co-precipitação apresentam precisão equivalente para níquel, cádmio e chumbo. Para cobalto o ZnPDC e ZnDBDC apresentam precisão equivalente, mas o ZnDDC é o menos preciso dos métodos propostos. Na determinação de cobre o ZnPDC é o mais preciso, enquanto os outros métodos apresentam precisão equivalente.

Os testes com a fase naftaleno-ZnDDC apresentaram precisão equivalente aos métodos de co-precipitação, apenas para chumbo e níquel. Devemos salientar que para cobre a precisão só é menor do que a ZnPDC que é o mais preciso de todos os métodos estudados. Para cádmio ele é menos preciso do que ao método com a ZnDBDC, mas tem precisão equivalente aos demais métodos para este metal.

7.0 APLICAÇÕES

7.1- TESTES PRELIMINARES PARA APLICAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS PROPOSTOS A AMOSTRAS DE ÁGUA DO MAR

Após a otimização dos procedimentos propostos os mesmos foram aplicados a amostras de água do mar coletadas na Baía de Todos os Santos (pH 7,5 e 28° C). Todas as amostras foram armazenadas em frascos de PET, acidificadas 10 mL de HCl concentrado e mantidas no freezer. As amostras foram tiradas do freezer para equilíbrio com as condições ambientais no dia da análise. Foram tomadas alíquotas de 50 mL e realizados testes com e sem adição dos metais. Os testes sem adição não foram adicionados nas tabelas, pois todos os resultados obtidos estão abaixo do limite de quantificação do método de análise aplicado.

Tabela 39: Testes de co-precipitação com adição de metais com ZnDDC em água do mar da Baía de Todos os Santos

Sistema	% de Recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
Adição 10 µg	100,25	107,75	93,00	98,50	91,25
Adição 10 µg	95,00	101,00	97,75	106,25	90,00
Adição 20 µg	93,63	99,00	90,63	94,63	91,13
Adição 20 µg	93,75	98,63	91,00	95,38	90,38

Condições: 1 mL de citrato (5%), 10,0 ou 20,0 µg dos metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), 5,0 mL de NaDDC, 5 mL de tampão pH 9,5, 3000 µg de Zinco

Tabela 40: Comparação dos Métodos de co-precipitação com Adição de Metais em água do mar da Baía de Todos os Santos

	% de Recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
ZnDDC	100,25	102,50	91,25	97,00	101,50
	98,50	98,75	90,50	91,25	98,75
ZnDBDC	100,50	98,00	70,00	89,50	105,25
	101,00	104,25	64,00	88,75	100,25
ZnPDC	98,25	99,00	77,50	94,00	106,75
	99,75	105,25	78,25	95,00	106,25

Condições: co-precipitação em tubo de centrífuga de 100 mL, onde adicionou-se 50 mL da amostra (água do mar), 1 mL de citrato (5%), 0 ou 1 mL de solução de metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu) 10 µg/mL, 5,0 mL de NaDDC ou 1,5 mL de NaPDC ou 2,0 mL da NaDBDC, 5 mL de tampão amoniacal pH 9,5, 3 mL de Zn (1000 µg/mL).

Podemos observar nas tabelas 39 e 40 que todos os metais, com exceção do cobalto, apresentaram recuperação superior a 90% para as três metodologias aplicadas.

Devemos salientar que segundo o CONAMA 20 (1986) as concentrações dos metais em estudo para águas salinas das classes 5 e 6 são: Cd (5 µg/L), Cu (50 µg/L), Co (não tem), Ni (100 µg/L) e Pb (10 µg/L). Na literatura outros valores podem ser encontrados, pois na verdade existe uma faixa de concentração permitida (168-170).

7.2- APLICAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS PROPOSTOS A AMOSTRAS SINTÉTICAS

Foram preparadas soluções salinas que foram usadas como amostras sintéticas com o objetivo de avaliar a recuperação dos metais para os três reagentes usados na co-precipitação. Testes com e sem adição de metais foram realizados, mas todos os sais apresentaram teores dos metais inferiores ao limite de quantificação da técnica empregada.

Tabela 41: Comparação dos Métodos de Co-precipitação com amostras sintéticas

Sistema	% de Recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
NaDDC / Na ₂ SO ₄	101,75	103,00	86,25	96,25	99,25
	95,25	94,75	82,25	94,75	91,50
NaDBDC / Na ₂ SO ₄	101,25	102,00	87,50	93,25	105,00
	102,25	103,50	82,50	96,25	106,25
NaPDC/ Na ₂ SO ₄	105,50	99,00	85,50	95,00	100,50
	100,50	98,50	86,75	90,25	104,50

Condições: co-precipitação em tubo de centrífuga de 100 mL, onde adicionou-se 50 mL da amostra de sulfato de sódio (10%), 10 µg de cada metal (Co, Cd, Ni, Pb e Cu), 5,0 mL de NaDDC ou 1,5 mL de NaPDC ou 2,0 mL da NaDBDC, 5 mL de tampão amoniacal pH 9,5, 3000 µg de Zn.

Podemos observar na Tabela 41 que as recuperações para o cobalto são inferiores a 90% para os três reagentes estudados.

Tabela 42: Aplicação da Co-precipitação com ZnDDC para Amostras Sintéticas (10%) e Água do Mar da Baía de Todos os Santos

Amostra	% de Recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
água do mar	95,00	101,50	79,50	103,00	98,25
	93,50	98,00	84,00	96,50	98,75
	94,75	94,00	77,25	95,25	103,25
Na ₂ SO ₄	98,25	97,50	81,25	97,75	104,50
	97,00	95,75	78,50	93,75	102,50
	97,00	95,25	79,75	94,75	103,25
KCl	94,75	96,50	93,00	105,25	93,50
	93,25	95,50	94,00	106,25	96,25
	94,00	96,00	93,50	105,75	94,88
NaCl	99,25	97,00	83,25	95,25	105,00
	95,50	93,50	79,75	99,25	99,50
	96,00	96,00	84,25	93,25	104,25
Na ₂ CO ₃	98,00	96,75	73,50	95,50	98,25
	98,75	99,25	68,75	98,50	103,25
	97,75	99,50	75,50	96,25	100,00

Condições: co-precipitação em tubo de centrífuga de 100 mL, onde adicionou-se 50 mL da amostra, 1 mL de citrato (5%), 1 mL de solução de metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu) 10 µg/mL, 5,0 mL de NaDDC, 5 mL de tampão amoniacal pH 9,5, 3 mL de Zn (1000 µg/mL).

Tabela 43: Aplicação da Co-precipitação com ZnDDC para Amostras Sintéticas (1%) e Água

Amostra	% de Recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
água	95,25	99,25	91,00	93,00	95,50
	93,75	96,50	91,75	97,00	95,25
	94,00	96,00	91,50	92,75	92,25
Na ₂ SO ₄	102,75	101,25	90,50	95,25	97,50
	103,75	103,25	92,00	94,50	97,00
	99,00	97,25	87,75	91,75	93,00
KCl	99,50	98,00	86,25	90,50	92,75
	102,50	102,50	90,00	93,00	101,00
	99,25	98,00	87,75	90,50	96,50
NaCl	100,00	101,50	89,25	91,75	97,00
	101,75	99,25	90,00	94,50	99,00
	101,25	101,00	89,75	91,25	95,50
Na ₂ CO ₃	101,25	97,75	87,50	93,00	103,75
	100,00	98,00	87,50	91,50	99,00
	97,50	98,50	86,75	91,75	98,50

Condições: co-precipitação em tubo de centrífuga de 100 mL, onde adicionou-se 50 mL da amostra, 1 mL de citrato (5%), 1 mL de solução de metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu) 10 µg/mL, 5,0 mL de NaDDC, 5 mL de tampão amoniacal pH 9,5, 3 mL de Zn (1000 µg/mL).

Tabela 44: Aplicação da Co-precipitação com ZnDBDC para Amostras Sintéticas (10%) e Água do Mar da Baía de Todos os Santos

Amostra	% de Recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
água do mar	93,75	97,25	85,75	87,00	100,25
	99,25	90,50	86,50	86,75	104,50
	106,75	93,75	87,25	84,00	103,75
Na ₂ SO ₄	97,00	95,25	85,50	91,75	99,00
	93,75	94,50	81,75	92,25	94,75
	93,75	94,75	84,25	90,75	95,50
KCl	94,50	91,25	80,25	85,75	100,25
	94,75	91,00	86,75	89,25	103,50
	96,25	92,00	82,50	93,00	103,25
NaCl	103,50	100,00	87,75	91,25	104,25
	96,00	95,25	85,00	86,75	94,50
	93,25	94,00	83,25	83,50	99,75
Na ₂ CO ₃	93,25	96,00	76,00	81,50	93,00
	93,00	94,00	87,00	87,25	97,50
	93,50	92,25	82,25	81,75	96,00

Condições: co-precipitação em tubo de centrífuga de 100 mL, onde adicionou-se 50 mL da amostra, 1 mL de citrato (5%), 1 mL de solução de metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu) 10 µg/mL, 2,0 mL de NaDBDC, 5 mL de tampão amoniacal pH 9,5, 3 mL de Zn (1000 µg/mL).

Tabela 45: Aplicação da Co-precipitação com ZnDBDC para Amostras Sintéticas (1%) e Água

Amostra	% de Recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
água	97,50	98,75	92,00	94,75	92,00
	94,50	98,25	91,00	93,50	91,25
	95,75	101,00	90,25	98,50	92,00
Na ₂ SO ₄	94,00	91,25	83,00	84,50	92,50
	94,00	90,25	79,75	80,75	93,25
	94,75	91,50	85,00	86,75	101,50
KCl	92,00	93,25	81,50	93,50	99,00
	97,00	97,00	87,25	93,00	98,75
	93,75	92,50	83,50	94,75	95,00
NaCl	94,50	90,50	83,00	82,50	93,50
	95,50	92,50	85,75	87,25	96,50
	96,50	94,50	86,50	87,50	97,50
Na ₂ CO ₃	96,00	92,50	70,75	79,25	93,25
	93,25	94,00	70,75	79,25	92,00
	93,75	93,25	70,50	82,75	94,00

Condições: co-precipitação em tubo de centrífuga de 100 mL, onde adicionou-se 50 mL da amostra, 1 mL de citrato (5%), 1 mL de solução de metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu) 10 µg/mL, 2,0 mL de NaDBDC, 5 mL de tampão amoniacal pH 9,5, 3 mL de Zn (1000 µg/mL).

Tabela 46: Aplicação da Co-precipitação com ZnPDC para Amostras Sintéticas (10%) e Água do Mar da Baía de Todos os Santos

Amostra	% de Recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
Água do mar	101,50	99,25	88,25	98,75	98,00
	99,75	93,50	89,25	94,75	101,00
	101,50	92,50	89,75	93,00	102,25
KCl	99,00	99,50	87,75	100,25	101,25
	98,25	98,00	88,50	101,25	102,00
	102,25	99,50	85,00	100,50	100,50
Na ₂ SO ₄	92,75	91,75	82,75	96,00	92,50
	95,00	101,50	83,50	92,75	91,25
	94,00	92,00	82,00	92,50	92,00
Na ₂ CO ₃	101,25	95,25	78,25	100,25	101,25
	101,50	101,75	80,25	100,00	100,25
	102,00	96,50	80,75	102,25	100,50
NaCl	102,25	100,25	87,75	101,50	101,50
	101,50	97,50	87,75	100,25	101,75
	101,25	100,25	88,50	100,00	100,50

Condições: co-precipitação em tubo de centrífuga de 100 mL, onde adicionou-se 50 mL da amostra, 1 mL de citrato (5%), 1 mL de solução de metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu) 10 µg/mL, 1,5 mL de NaPDC, 5 mL de tampão amoniacal pH 9,5, 3 mL de Zn (1000 µg/mL).

Tabela 47: Aplicação da Co-precipitação com ZnPDC para Amostras Sintéticas (1%) e Água

Amostra	% de Recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
Água	99,00	97,50	94,00	98,00	101,25
	100,50	94,25	92,50	101,00	102,75
	100,75	97,00	100,00	100,50	100,25
Na ₂ SO ₄	101,75	99,25	91,75	100,25	101,50
	100,75	99,25	90,75	96,75	102,50
	100,00	102,25	91,25	98,50	97,00
KCl	102,00	101,75	94,25	101,75	95,25
	101,00	101,25	94,00	101,25	103,25
	100,50	100,50	93,75	100,50	102,25
NaCl	100,50	100,25	94,50	101,75	101,25
	100,25	97,50	96,50	98,25	100,50
	93,50	95,75	92,00	95,75	101,25
Na ₂ CO ₃	102,50	100,75	92,50	98,50	101,75
	100,50	101,00	90,25	100,00	100,50
	102,00	102,00	92,25	100,25	100,25

Condições: co-precipitação em tubo de centrífuga de 100 mL, onde adicionou-se 50 mL da amostra, 1 mL de citrato (5%), 1 mL de solução de metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu) 10 µg/mL, 1,5 mL de NaPDC, 5 mL de tampão amoniacal pH 9,5, 3 mL de Zn (1000 µg/mL).

Tabela 48: Comparação dos Métodos de Co-precipitação amostras sintéticas (1 e 10%) Com o NaDBDC

	% de Recuperação				
	Cádmio	Cobre	Cobalto	Níquel	Chumbo
NaDBDC / água	97,50	98,75	92,00	94,75	92,00
	94,50	98,25	91,00	93,50	91,25
	95,75	101,00	90,25	98,50	92,00
NaDBDC / água do mar	93,75	97,25	85,75	87,00	100,25
	99,25	90,50	86,50	86,75	104,50
	106,75	93,75	87,25	84,00	103,75
NaDDC / Na₂CO₃ (10%)	93,75	96,00	79,50	96,00	93,75
	93,50	93,25	82,00	92,50	92,50
	94,25	92,75	76,25	93,75	101,25
NaDDC / Na₂CO₃ (1%)	92,50	92,00	81,00	92,25	92,50
	90,50	93,00	83,25	92,25	92,75
	94,25	95,25	85,50	91,00	92,25
NaDBDC / Na₂CO₃ (1%)	95,50	98,25	84,00	91,75	93,50
	96,00	98,00	85,00	92,00	94,00
	93,50	95,00	84,50	93,50	92,75
NaDBDC / Na₂CO₃ (10%)	92,00	94,00	76,50	92,25	96,00
	94,25	97,75	82,25	92,50	92,00
	94,50	95,75	81,00	95,25	92,75
NaDBDC / Na₂SO₄ (1%)	95,00	91,50	88,25	96,25	97,50
	94,75	97,75	93,00	92,25	93,00
	94,25	95,75	90,75	94,00	93,50
NaDBDC / Na₂SO₄ (10%)	94,50	95,00	89,75	95,75	96,25
	92,75	94,50	89,25	94,00	100,00
	93,00	95,75	85,50	91,25	96,75
NaDBDC / NaCl (1%)	93,25	95,25	90,00	92,00	97,75
	95,50	95,75	92,50	91,50	93,50
	96,00	96,00	90,25	91,25	100,00

NaDBDC / NaCl (10%)	94,25	95,75	89,75	93,00	100,50
	95,00	96,50	89,50	95,00	101,25
	94,25	94,00	88,00	96,00	94,50
NaDBDC / KCl (1%)	92,00	100,00	90,50	94,25	94,00
	96,00	100,50	90,75	95,00	97,00
	96,25	105,00	92,50	99,75	97,50
NaDBDC / KCl (10%)	95,00	92,75	86,50	95,25	100,00
	94,25	96,50	85,75	92,75	98,00
	91,50	92,00	88,75	94,25	95,25

Condições: co-precipitação em tubo de centrífuga de 100 mL, onde adicionou-se 50 mL da amostra, 1 mL de citrato (5%), 1 mL de solução de metais (Co, Cd, Ni, Pb e Cu) 10 µg/mL, 5,0 mL de NaDDC ou 2 mL de NaDBDC, 5 mL de tampão amoniacal pH 9,5, 3 mL de Zn (1000 µg/mL)

Avaliando os resultados da aplicação das metodologias às soluções salinas podemos observar que apenas o cobalto apresenta resultados de recuperação inferiores a 90%. Esta diminuição fica mais evidente em soluções 10%. Avaliou-se a possibilidade desta diminuição ser causada pela alteração do pH ou pela oxidação do Co(II) para Co(III), entretanto a adição de ácido ascórbico e controle rígido do pH não melhoram os resultados. Também foi verificada a possibilidade de degradação do reagente, sendo descartada, pois novos testes foram realizados com reagentes sintetizados no dia da análise e feito um teste com água, mostrando que a alteração só acontece em meio salino.

A aplicação da Análise de Variâncias (anovas) mostrou que o reagente empregado tem influência significativa, assim como o metal estudado e a interação do metal com o reagente. Apenas em amostras de água do mar o reagente empregado não é importante, sendo este fato provavelmente justificado pela complexidade da água do mar que minimiza o efeito do reagente aplicado. Deve-se ainda salientar que com exceção do carbonato de sódio todos os outros

sais influenciam mais nos resultados quando a sua concentração é de 10%. No carbonato a influencia é maior quando sua concentração é 1%, isto provavelmente deve-se ao efeito do pH. As Análises de Variância assim como outros dados estatísticos encontram-se no Apêndice I.

Os dados foram centrados na média e efetuou-se a análise por componentes principais. A primeira componente principal (PC1) foi responsável por 68,09% da variância nos dados e a segunda componente (PC2) por 11,14% da variância. PC1 e PC2 juntas explicam 79,23% da variância total.

Os metais mais favorecidos pela adição de sais são níquel e chumbo, sendo os menos favorecidos cádmio e cobre. O cobalto apresenta maior correlação com os reagentes sem a presença de sais.

8.0- CONCLUSÕES:

As três metodologias de co-precipitação empregando ditiocarbamatos apresentaram recuperações na faixa de 90 a 110% para os testes realizados para cobalto, cobre, níquel, chumbo e cádmio em solução aquosa. A faixa de pH é ampla apesar da química dos ditiocarbamatos mostrar que o reagente se degrada facilmente em meio ácido. Devemos salientar que os reagentes apresentaram boa estabilidade e puderam ser estocados sob refrigeração por mais de um mês sem alteração no rendimento das recuperações. Os testes de reprodutibilidade mostraram baixa variância, avaliamos que as metodologias são bem reprodutíveis, considerando todas as etapas envolvidas na análise. A metodologia com ZnPDC é mais precisa para Co e Cu do que as outras metodologias. Sendo o ZnDDC o menos preciso para estes dois metais.

Devido à característica polimérica do complexo formado entre metal e PDC o sólido é mais denso e o tempo de centrifugação é menor para este sistema. Dispensa ainda a adição de citrato para recuperações quantitativas de cobalto.

A aplicação da metodologia que envolve a co-precipitação, centrifugação, aquecimento e medida espectrofotométrica leva um tempo de aproximadamente quatro horas. Desta forma podemos concluir que as metodologias propostas com o ZnPDC e ZnDBDC (pouco citados na literatura como pode ser visto no levantamento realizado) são plenamente viáveis para a co-precipitação dos metais estudados, exceto para cobalto em matrizes salinas. Os dois foram comparados com outro reagente da mesma família já empregado com este objetivo.

Avaliando os resultados da aplicação das metodologias às soluções salinas podemos concluir que apenas o cobalto apresenta resultados de recuperação inferiores a 90%. Esta diminuição fica mais evidente em soluções de salinidade 10%.

O sistema menos afetado é a co-precipitação com ZnPDC para soluções salinas (1%), pois nestas condições se consegue recuperações maiores que 90% para cobalto.

A aplicação em amostras sintéticas (soluções salinas) e de água do mar mostraram que o método proposto é capaz de recuperar os metais presentes (Cu, Cd, Ni e Pb) na faixa de concentração de 10,0 µg em volumes de 50 mL, sendo a concentração, portanto de aproximadamente 0,20 µg/mL. Como já foi discutido o cobalto não pode ser determinado quantitativamente nas amostras salinas e na amostra de água do mar, sendo algumas recuperações inferiores a 80%.

Devido à diversidade de amostras existentes a metodologia proposta deve sofrer algumas modificações para ser aplicada (quantidade de amostra, tampão, reagente, zinco), para garantir que os metais se encontrem na faixa dinâmica, evitar competição durante a reação devido a quantidades inadequadas de reagente, além de evitar degradação do reagente em amostras muito ácidas, com uso de quantidades maiores de tampão.

Os testes com naftaleno impregnado com dietilditiocarbamato de zinco comprovaram que esta metodologia pode ser aplicada para pré-concentração dos cinco metais em estudo.

Nos testes de Análise de Variância, F (calculado) $>$ F (tabelado) para os metais e para a interação metal-reagente indicando que estes fatores estão interferindo nas respostas quando se aceita 5% de risco. Pode-se concluir que o rendimento do processo é afetado de forma altamente significativa (95% de certeza) com relação ao metal utilizado. Há também um efeito significativo (95% de certeza) causado pela interação metal-reagente. A variável, tipo de reagente isolada não apresentou efeito sobre o processo nos testes em água de mar.

A aplicação de Análise de Variância fator duplo com repetição mostrou que o fator reagente só não é relevante quando aplicamos as metodologias a amostras de água do mar.

Os testes de PCA que se encontram no anexo I vieram confirmar os efeitos observados nos testes de aplicação as amostras de água do mar, soluções salinas e de água.

9.0- PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

Devido à importância e a versatilidade dos ditiocarbamatos uma série de outros trabalhos podem ser desenvolvidos dentre os quais podemos destacar: aplicação das metodologias de co-precipitação já desenvolvidas em outros tipos de amostras (medicamentos, alimentos, solo), aperfeiçoamento da extração com a fase naftaleno-ZnDDC para aplicação a amostras reais, determinação direta em fase sólida dos complexos coloridos formados com a fase naftaleno-ZnDDC, estudo da potencialidade analítica para outros reagentes da mesma família, dentre outras.

10.0- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Walsh, A., The Application of atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis, *Spectrochimica Acta*, 7, **1955**, 108-117
- [2] Pribil, R. Analytical Applications of EDTA and Related Compounds, Pergamon Press – New York, 1^a Edição, vol. 52, **1972**
- [3] Vogel, A., “*Química Analítica Qualitativa*”; São Paulo, Guanabara; **1981**
- [4] Vogel, A., “*Análise Inorgânica Quantitativa*”; Rio de Janeiro, Guanabara; 4^a. Edição, **1986**
- [5] Estevam, I. H. S., Separação e pré-concentração de metais pesados por dibenzilditiocarbamato de zinco ancorado em naftaleno microcristalino - Dissertação de Mestrado - UFBA - Salvador – **1994**
- [6] Skoog, D. A., Leary, J. J., Principles of Instrumental Analysis, Philadelphia, Saunders College Publishing, 4^a. Edição, **1992**
- [7] Cheng, K. L., Ueno, K., e Imamura, T., Handbook of Organic Analytical Reagents, Boca Raton, CRC Press, 1^a Edição, **1982**
- [8] Skoog, D. A., West, D. e Koller, F. J.; Fundamentals of Analytical Chemistry; International Edition, New York, Saunders College, 6^a Edição, **1992**
- [9] Christian, G. D.; Analytical Chemistry; New York, John Wiley, 5^a Edição, **1994**

- [10] Christian, G. D., O'Reilly, J. E., Instrumental Analysis, New York, Allyn and Bacon Inc, 2^a Edição, **1986**
- [11] Moore, G. L.; Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Amsterdam, Elsevier, **1989**
- [12] Bennett, P. A. e Rothery, E., Introducing Atomic Absorption Analysis, Copyright Varian Australia Pty Ltd, **1983**
- [13] Bennett, P. A. e Rothery, E., Introducing Atomic Absorption Analysis, Copyright Varian Australia Pty Ltd, **1983**
- [14] Lajunen, L. H. J., Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, Cambridge, Royal Society of Chemistry, **1992**
- [15] Manning, D. C. e Fernandez, F., Atomic Absorption Newsletter, 9, 69, **1970**
- [16] Hoenig, M. e Kersabiec, A. M, Sample Preparation Steps for Analysis by Atomic Spectroscopy Methods: Present Status; Spectrochimica Acta Part B, 51, **1996**, 1297-1307
- [17] Kirkbright, G. F. e Sargent, M., Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy, London, Academic Press London, **1974**
- [18] Wold, S. e Sjöström, M., Chemom. Intell. Lab. Syst., 44, 1998, 3-14
- [19] Huang, S., Shih, K., Direct Determination Of Zinc In Seawater By Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Spectrochimica Acta Part B, 50, **1995**, 837-846

- [20] L'vov, B.V., Nikolaev, V.G., Norman, E.A., Polzik, L.K. e Mojica, M., *Spectrochimica Acta Part B*, 41, **1986**, 1043
- [21] Mizuike, A.; *Enrichment Techniques for Organic Trace Analysis*; New York, **1983**
- [22] Smith, Ralph G. Jr. And Windom, Herbert L., *Solvent Extraction Technique for Determining Nanogram per Liter Concentrations of Cadmium, Copper, Nickel and Zinc in Sea-water*, *Analytica Chimica Acta*, 113, **1980**, 39-46
- [23] Elçi, L., Sahin, U. e Öztas, S., *Determination of Some Metals in Samples with Salt Content by Atomic Absorption Spectrometry after Cobalt-Diethyldithiocarbamate Coprecipitation*, *Talanta*, 44, **1997**, 1017-1023
- [24] Pei, S. e Fang, Z., *Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Silver in Geological Materials Using a Flow-injection System with on-line Preconcentration by Coprecipitation with Diethyldithiocarbamate*, *Analytica Chimica Acta*, 294, **1994**, 185-193
- [25] Perrin, D. D.; *Chemical Analysis*, vol. 33; *Masking and Demasking of Chemical Reactions*; New York, Wiley Interscience, **1970**
- [26] Dunemann, L.; Begerow, I. e Bucholski, A., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; vol. A9, **1994**, 1-27
- [27] Welcher, F. J.; *Organic Analytical Reagents*, Princeton, 3^a Edição, **1948**

- [28] Torre, M. e Marina, M. L. The State of the Art of Ligand- Loaded Complexing Resins. Characteristics and Applications. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 24, **1994**, 327-361
- [29] Marcus, Y. e Kerts, A. S., Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes; New York, Wiley Interscience, **1969**
- [30] Peters, D. G.; Hayes, J. M. e Hiejtje, Gary M.; Chemical Separations and Measurements, Philadelphia, W. B. Saunders, 1^a Edição, **1974**
- [31] Winge, R. K., Fassel, V. A., Peterson, V. J. e Floyd, M. A., Inductively Coupled Plasm-Atomic Emission Spectroscopy, An Atlas of Spectral Information, Amsterdam, Elsevier, **1985**
- [32] L'vov, B.V., Nikolaev, V.G., Norman, E.A., Polzik, L.K. e Mojica, M., Recent Advances in Absolute Analysis by Graphite-furnace Atomic Absorption Spectrometry, Spectrochimica Acta Part B, 45, **1990**, 633-655
- [33] Olesik J. W.; Elemental Analysis Using ICP-OES and ICP-MS an Evaluation and Assessment of Remaining Problems, Analytical Chemistry, 63, **1991**, 12-21
- [34] Saleem, M.; Anward, K. e Mohammad, D.; Anal. Letters, Study of Matrix Effects on Determination of Trace Elements in Aluminum; Using Inductively Compled Plasma Atomic Emission Spectrometry, 1) Selection of Spectral Lines”, Analytical Letters, 29, **1996**, 1871-1881
- [35] Settle, F., Handbook of instrumental Techniques for Analytical Chemistry, New Jersey, Prentice Hall, **1997**

[36] Perrin, D. D., Organic Complexing Reagents, Structure, Behavior and Application to Inorganic Analyses, New York, Interscience, vol. 18, **1964**

[37] Burger, K., Organic Reagents In Metal Analysis, Oxford, Pergamon, 1^a Edição, New York, **1973**

[38] Holzbecher, Z., Divis, L., Kral, M., Sulha, L. e Vlacil, F., Handbook of Organic Reagents in Inorganic Analysis, Chichester, E. Horwood, **1979**

[39] Dórea, Haroldo S., Dosagem de Metais-Traços em Salmouras por Pré-concentração por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma (ICP-AES); Dissertação de Mestrado UFBA - Salvador – **1991**

[40] Hulanicki, A., Complexation Reactions of Dithiocarbamates, Talanta, 14, **1967**, 1371-1392

[41] Thorn, G. e Ludwig, D.; The Dithiocarbamates and Related compounds, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Elsevier, **1962**

[42] Kirk-Othmer; Encyclopedia of chemical technology, Surfactants and Dispersive Systems, New York, 3^a Edição, vol. 22, **1980**

[43] Sandell, E. B. e Onishi, H., Photometric Determination of Trace Metals, New York, Wiley Interscience, Part I, vol. 3, **1989**

[44] Brooks R. R.; Presley B. J. e Kaplan, I.R., APDC - MIBK Extraction System for the Determination of Trace Elements in Saline Waters By Atomic-Absorption Spectrophotometry, Talanta, 14, **1967**, 809

[45] Marczenko, Zygmunt, Spectrophotometric determination of elements, Chichester, Ellis Horwood Limited, 5^a edição, **1976**

[46] Barnes, R. M., Fodor P., Inagaki, K. e Fodor, M., Determination of trace elements in urine using inductively coupled plasma spectroscopy with a poly(dithiocarbamate) chelating resin, *Spectrochimica Acta Part B*, 38, **1983**, 245-257

[47] Yang, Y., Zuo, B., Li, J. e Chen G., Studies of the Stability of Four-Membered ring Chelates Part V. The Stability of Dialkyl Dithiocarbamate Chelates, *Spectrochimica Acta Part A*, 52, **1996**, 1915-1919

[48] Garbo, S., Rzepecka, M., Bulska, E. e Hulanicki, A., Microcolumn sorption of antimony(III) chelate for antimony speciation studies, *Spectrochimica Acta Part B*, 54, **1999**, 873-881

[49] ShiuShie-Ming Peng e Ming-Chu ChengSue-Lein Wang and Fen-Lin, Synthesis and structural characterization of two molybdenum carbonyl complexes containing dithiocarbamate ligands derived from pyrrolidine and piperidine, *Journal of Organometallic Chemistry*, 461, **1993**, 111-116

[50] Doichev, M. A. e Jeliazkova, B. G., Thermodynamics of ligand exchange reactions between bis(dithiocarbamate)copper(II) and copper(II) salts. An EPR study, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58, **2002**, 1181-1189

- [51] Stafilov, T., Zendelovska, D., Pavlovska, G. e K. Cundeve, Determination of trace elements in dolomite and gypsum by atomic absorption spectrometry: overcoming the matrix interference by flotation separation, *Spectrochimica Acta Part B*, 57, **2002**, 907-917
- [52] Ramesh, A., Mohan, K. R. e Sessaiah, K., Preconcentration of trace metals on Amberlite XAD-4 resin coated with dithiocarbamates and determination by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in saline matrices, *Talanta*, 57, **2002**, 243-252
- [53] Saraçolu, S. e Elçi, L., Column solid-phase extraction with Chromosorb-102 resin and determination of trace elements in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 452, **2002**, 77-83
- [54] Wai, C. M.; Shaofen, W.; Liu, Y.; Lopez-Avila, Viorica; Beckert, Werner, F., Evaluation Of Dithiocarbamates and β -Diketones As Chelating Agents In Supercritical Fluid Extraction Of Cd, Pb And Hg From Solid Samples, *Talanta*, 43, **1996**, 2083-2091
- [55] Ivanov, A. V., Kritikos, M., Antzutkin, O. N. e Forsling, W., The structural reorganisation of bis(diethyldithiocarbamato)morpholine zinc(II) and copper(II) in the course of solid-state solvation with morpholine and benzene molecules studied by ESR, solid-state ^{13}C and ^{15}N CP/MAS NMR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction, *Inorganica Chimica Acta*, 321, **2001**, 63-74

[56] Anthemidis, A. N., Zachariadis, G. A. e Stratis, J. A., On-line solid phase extraction system using PTFE packed column for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper in water samples, *Talanta*, 54, **2001**, 935-942

[57] Shah, R. e Devi, S., Chelating resin Containing S-Bonded Dithizone for the separation of Copper(II), Nickel(II) and Zinc(II), *Talanta*, 45, **1998**, 1089-1096

[58] Manohar, A., Ramalingam, K., Bocelli, G. e Righi, L., Synthesis, spectral and cyclic voltammetric studies on (4,4'-bipyridyl)bis(di(2-hydroxyethyl)dithiocarbamato)zinc(II) and (4,4'-bipyridyl)bis(bis(N-methyl, N-ethanoldithiocarbamato)zinc(II) and their X-ray crystal structures, *Inorganica Chimica Acta*, 314, **2001**, 177-183

[59] Victoriano, L. I., The reaction of copper and iron species with thiuram sulfides: copper and iron dithiocarbamate derivatives, *Polyhedron*, 19, **2000**, 2269-2275

[60] Trochimczuk, A. W. e Kolarz, B. N., Synthesis and chelating properties of resins with methylthiourea, guanylthiourea and dithiocarbamate groups, *European Polymer Journal*, 36, **2000**, 2359-2363

[61] Hogarth, G., Pateman, A. e Redmond, S. P., Crystal structures of copper(III) dithiocarbamate complexes $[\text{Cu}(\text{2-S}_2\text{CNMe}_2)_2][\text{ClO}_4]$ and $[\text{Cu}(\text{2-S}_2\text{CNEt}_2)_2][\text{FeCl}_4]$ with and without anion cation interactions, *Inorganica Chimica Acta*, 306, **2000**, 232-236

[62] Cobianco, S., Lezzi, A. e Scotti, R., A spectroscopic study of Cu(II)-complexes of chelating resins containing nitrogen and sulfur atoms in the chelating groups, *Reactive and Functional Polymers*, 43, **2000**, 7-16

[63] Piippanen, T., Jaatinen, J. e Tummavuori, J., The Analysis of Chromium, Cobalt, Iron, Nickel, Niobium, Tantalum, Titanium and Zinc in Cemented Tungsten Carbides With Cobalt as a Binder by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 357, **1997**, 405-410

[64] Godelitsas, A., Charistos, D., Dwyer, J., Tsipis, C., Filippidis, A., Hatzidimitriou, A. e Pavlidou, E. Copper(II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N,N-diethyldithiocarbamate anions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 33, **1999**, 77-87

[65] Bauer, G., Nikolov, G. S. e Trendafilova, N., Molecular structure and vibrational spectra of bis-N,N'-diethyldithiocarbamate compounds with closed-shell metal ions, *Journal of Molecular Structure*, 415, **1997**, 123-134

[66] Macías, B., Malet, P., Paradinas, R., Rives, V. e Villa, M. V., An EXAFS study of Mo(VI) and Mo(V) complexes with proline dithiocarbamate, *Inorganica Chimica Acta*, 288, **1999**, 127-133

[67] Garcia-Fontan, S., Rodriguez-Seoane, P., Casas, J. S. e Jones, J. S. M. M., Spectroscopic study of cadmium(II) complexes with heterocyclic dithiocarbamate ligands, *Inorganica Chimica Acta*, 211, **1993**, 211-215

- [68] Plyusnin, V. F., Grivin, V. P., Bazhin, Kuznetzova, N. M. E. P. e Larionov, S. V., Photochemistry of dithiocarbamate complexes of Ni(IV). I. Processes of photoreduction of complexes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 74, **1993**, 121-127
- [69] Plyusnin, V. F., Grivin, V. P., Bazhin, Kuznetzova, N. M. E. P. e Larionov, S. V., Photochemistry of dithiocarbamate complexes of Ni(IV). II. Mechanism of photochromic transformations, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 74, **1993**, 129-135
- [70] Venkataraman, T. e Nagaraja, K. S., Cadmium-molybdenum complexes of dithiocarbamates and 8-quinolinol, *Polyhedron*, 11, **1992**, 185-189
- [71] Z. Wang, S. Lu e He-Fu GuoNing-Hai Hu, Synthesis, properties and molecular structure of five-coordinate N,N-dibenzylidithiocarbamate complexes of titanocene, zirconocene and hafnocene, *Polyhedron*, 11, **1992**, 1131-1135
- [72] Macías, B., Criado, J. J., Vaquero, M. V. e Castillo, M. V. V., Dithiocarbamates derivatives from α -amino acids as chelating agents for toxic metal ions, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 42, **1991**, 17-24
- [73] Fay, R. C., Stereochemistry and molecular rearrangements of some six-, seven-, and eight-coordinate chelates of early transition metals, *Coordination Chemistry Reviews*, 154, **1996**, 99-124
- [74] Eckert, G., On the Use of Disubstituted Dithiocarbamates for Analytical Separations, *Fresenius Z. Analytical Chemistry*, 155, **1956**, 23

[75] Satake, Masatada, Spectrophotometric Determination of Nickel and Palladium by Extraction of Their Complexes with Molten Naphthalene, *Analytica Chimica Acta*, 92, **1977**, 423-427

[76] Satake, Masatada; Nagahiro T. and Puri, B. K., Column Preconcentration of Titanium in Aluminum and Zinc-Alloys with Oxalic Acid-Ascorbic and the Ion-pairs of Sodium 1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonic Acid and Tetradecyldimethylbenzylammonium Chloride Supported on Naphthalene Using Spectrometry, *Talanta*, 39, **1992**, 1349-1354

[77] Burns, D. Thorburn and N. Tungkananuruk, *Analytica Chimica Acta*, 189, **1986**, 383-387

[78] Sethi, C. L.; Puri, B. K. and Satake, M., Spectrophotometric Determination of Zinc, Cadmium and Lead After Extraction of Their Morpholine-4-carbodithioates into Molten Naphthalene and Replacement by Copper, *Microchemical Journal*, 33, **1986**, 179-186

[79] Ishida, K.; Puri, B. K. et al, Preconcentration of Copper in Water Samples With 2-Mercaptobenzothiazole on Naphthalen, *Analytical Chemistry*, 58, **1986**, 2504-2506

[80] Puri, Balk and Balani, Sanjay Preconcentration of Iron(III), Cobalt(II) and Copper(II) Nitroso-R Complexes on Tetradecyldimethylbenzylammonium Iodide-Naphthalene Adsorbent, *Talanta*, 42, **1995**, 337-344

- [81] Satake, Masatada; Nagahiro T. and Puri, B. K., Column Preconcentration of Iron(III) With an Ion-Pair of 1,2-Dihydroxybenzene-3,5-Disulfonate and Benzyldimethyltetradecylammonium Ion Supported on Naphthalene Using Flame Atomic-Absorption Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7, **1992**, 183-189
- [82] Guanghai, L.; Wang, X.; Jialang, W.; Fon, S. e Ying, X., Determination of Lead in preserved Egg by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Chemically Modified Preconcentration, *Talanta*, 42, **1995**, 557-560
- [83] Sansoni, B., Comparative Instrumental Multi-Element Analysis .1. Comparison of ICP Source-Mass Spectrometry With ICP Atomic Emission-Spectrometry, ICP Atomic Fluorescence Spectrometry and Atomic-Absorption Spectrometry for the Analysis of Natural-Waters From a Granite, *Fresenius Z. Analytical Chemistry*, 331, **1988**, 154-169
- [84] Zachariadis, G. A., Anthemidis, A. N., Bettas, P. G. e Stratis, J. A., Determination of lead by on-line solid phase extraction using a PTFE micro-column and flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 57, **2002**, 919-927
- [85] Nazarenko, V. A. e Biryuk, E. A., Determination of Bismuth, Lead and Cadmium in Vanadium and Niobium, *Ind Lab.*, 25, **1959**, 25-27
- [86] Maliss, H. e Gomiscek, S., The Extraction of Metal dithiocarbamates from Strongly Acid Solutions, *Fresenius Z. Analytical Chemistry*, 169, **1959**, 401

[87] Usatenko, Y. I. e Tulyupa, M., Extraction and Amperometric Titration of Zinc and Cadmium with Sodium Diethyldithiocarbamate, *Ind Lab.*, 26, **1960**, 839-842

[88] Sedivec, V., e Vasak, V., The use of Complexons in Chemical analysis, IX, The colorimetric Determination of Copper by sodium Diethyldithiocarbamate, *Collection Czechoslov Chem. Communs.*, 15, **1950**, 260-266

[89] Puri, S., Dubey, R. K., Gupta, M. K. e Puri, B. K., Differential pulse polarographic determination of trace amounts of vanadium and molybdenum in various standard alloys and environmental samples after preconcentration of their morpholine-4-carbodithioates on microcrystalline naphthalene or morpholine-4-dithiocarbamate cetyltrimethyl-ammonium bromide-naphthalene adsorbent, *Talanta*, 46, **1998**, 655-664

[90] Atanassova, D., Stefanova, V. e Russeva, E., Co-precipitative pré-concentration with sodium diethyldithiocarbamate and ICP-AES determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in Water, *Talanta*, 47, **1998**, 1237-1243

[91] Atanassova, D., Stefanova, V. e Russeva, E., Preconcentration of trace Elements on a Support Impregnated with Sodium Diethyldithiocarbamate Prior to their Determination by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, *Talanta*, 45, **1998**, 857-864

[92] Hilder, E. F., Macka, M. e Haddad, P. R., Separation of dithiocarbamate Metal Complexes by Micellar Electrokinetic chromatography, *The Analyst*, 123, **1998**, 2865-2870

[93] Tichomirova, T. I. e Fadeeva, V. I.; Preconcentration of Copper(II) and Arsenic(III) Diethyldithiocarbamates on Silica Chemically Modified with Hexadecyl Groups, *Journal of Analytical Chemistry*, 52, **1997**, 203-205

[94] Perez-Cid, B., Rio-Segade, S. e Bendicho, C., Determination of Copper in Mineral Waters from Galicia, Spain, by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using Preconcentration with Diethyldithiocarbamate Loaded on Silica Gel, *Microchemical Journal*, 55, **1997**, 319-325

[95] Apte, S. C., Yunn, A. M., Rapid-Determination of Copper, Nickel, Lead And Cadmium In Small Samples of Estuarine and Coastal Waters by Liquid-Liquid-Extraction and Electrothermal Atomic-Absorption Spectrometry, *Analytical Chimica Acta*, 193, **1987**, 147-156

[96] Vuchkova, L. e Arpadjan, S., Kostadinova, E., Sorption of Arsenic, Bismuth, Mercury, Antimony, Selenium and Tin on Dithiocarbamate Loaded Polyurethane foam as a Preconcentration Method for their Determination in Water Samples by Simultaneous Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Electrothermal Atomic absorption spectrometry, *The Analyst*, 122, **1997**, 243-246

[97] Belzile, N., Chen, H., Huang, J. e Chen, Y., Determination of Traces metals in Lake Waters by X-Ray Fluorescence after a Precipitation Preconcentration, *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 42, **1997**, 49-56

[98] Cundeva, K. e Stafilov, T., Flame Atomic spectrometric determination of Zinc after Colloid Precipitate Flotation with Hydrated Iron(III) Oxide and Iron(III) tetramethylenedithiocarbamate as Collectors, *Talanta*, 44, **1997**, 451-456

- [99] Lima, R., Leandro, K. C. e Santelli, R. E., Lead Preconcentration onto C-18 Minicolumn in continuous Flow and its determination in Biological and Vegetable Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 43, **1996**, 977-983
- [100] Huang, Song-Ping, Franz, K. J., Arnold, E. H., Devenyi, J. e Fish R. H., Polymer pendant ligand chemistry--5. The selective and competitive removal of Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} ions from Aqueous Solution Utilizing a N-sulfonylethylenebis(dithiocarbamate) Ligand Anchored on Macroporous Polystyrene-divinylbenzene beads, *Polyhedron*, 15, **1996**, 4241-4254
- [101] Holynska, B., Ostachowicz, B. e Wegrzynek, D., Simple Method of Determination of Copper, Mercury and Lead in Potable Water with Preliminary Pre-concentration by Total Reflectation X-Ray Fluorescence Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 51, **1996**, 769-773
- [102] Vuchkova, L. e Arpadjan, S., Behaviour of the dithiocarbamate complexes of arsenic, antimony, bismuth, mercury, lead, tin and selenium in methanol with a hydride generator, *Talanta*, 43, **1996**, 479-486
- [103] Tao, G. e Fang, Z., On-line flow injection solvent extraction for electrothermal atomic absorption spectrometry: determination of nickel in biological samples, *Spectrochimica Acta Part B*, 50, **1995**, 1747-1755
- [104] Emteborg, H., Baxter, D. C., Sharp, M. e Frech, W., Evaluation, Mechanism and Application of Solid-phase Extraction Using a dithiocarbamate Resin for the Sampling and determination of Mercury Species in Humic-rich Natural Waters, *The Analyst*, 120, **1995**, 69-77

- [105] Riosegade, S., Perezcid, B. e Bendicho, C., Preconcentration of Lead, Cadmium and Zinc on Silica-Gel Loaded with Diethyldithiocarbamate prior to their Determination by Flame-Atomic Absorption Spectrophotometry, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 351, **1995**, 798-799
- [106] Espínola, J. G. P., Freitas, J. M. P., Oliveira, S. F. e Airoidi, C., Immobilized dithiocarbamate groups on silica: Chemisorption of some cations from ethanolic solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 87, **1994**, 33-38
- [107] Lau, Oi-Wah e Ho, Sing-Yiu, Simultaneous determination of traces of iron, cobalt, nickel, copper, mercury and lead in water by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry after preconcentration as their piperazino-1,4-bis(dithiocarbamate) complexes, *Analytica Chimica Acta*, 280, **1993**, 269-277
- [108] Anthemidis, A. N., Zachariadis, G. A., Kougoulis, J. S. e Stratis, J. A., Flame atomic absorption spectrometric determination of chromium(VI) by on-line preconcentration system using a PTFE packed column, *Talanta*, 57, **2002**, 15-22
- [109] Zucheng, J. e Schamel, determination of Traces Amounts of Molybdenum in Water Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry After Cobalt-Dithiocarbamate Coprecipitation, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 343, **1992**, 600-603
- [110] Bühler, A. e Jackwerth, E., Multi-element Preconcentration from Technical Alkali Silicates, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 343, **1992**, 362-365

- [111] M. C. Yebra-Biurrun, M. C. García-Dopazo, A. Bermejo-Barrera e M. P. Bermejo-Barrera, Preconcentration of trace amounts of manganese from natural waters by means of a macroreticular poly(dithiocarbamate) resin, *Talanta*, 39, **1992**, 671-674
- [112] Murakami, M., Tadano, H. E Takada, T., Decoposition of $\text{Cu}(\text{PCD})_2$ Extracted into IBMK and DIBK Phases from Hydrochloric Acid Media, *Talanta*, 39, **1992**, 179-185
- [113] Mahanti, H. S. e Barnes, R. M., Determination of trace elements in coal and other energy-related materials by inductively-coupled plasma emission spectrometry after collection on a poly(dithiocarbamate) resin, *Analytica Chimica Acta*, 149, **1983**, 395-400
- [114] Vircavs, M., Pelne, A., Rone, V. e Vircava, D., Oxidation Product of Ammonium Pyrrolidin-1-yldithioformate as a Coprecipitator for the Preconcentration of Vanadium, Cobalt, Zinc, Arsenic, Iron, Cadmium, Selenium and Mercury from aqueous Solution, *The Analyst*, 117, **1992**, 1013-1017
- [115] Shijo, Y., Shimizu, T., Tsunoda, T., Shiquan, T. e Suzuki, M., Preconcentration of submicrogram amounts of nickel by liquid-liquid extraction and micro back-extraction from water for graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 242, **1991**, 209-213
- [116] Babu, D. R. e Naidu, P.R., A solvent extraction-atomic absorption technique for the simultaneous determination of low concentrations of iron, nickel, chromium and manganese in drinking water, *Talanta*, 38, **1991**, 175-179

- [117] Szpunar-Lobinska, J., Extraction flow-injection spectrophotometric determination of bismuth with lead tetramethylenedithiocarbamate, *Analytica Chimica Acta*, 251, **1991**, 275-280
- [118] Miller, J. N. e Miller, J. C., *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, New York, Prentice Hall, 4ª Edição, **2000**
- [119] Atsuya, I., Itoh, K. e Ariu, K., Preconcentration by Coprecipitation of Lead and Selenium with Ni/Pyrrolidine dithiocarbamate Complex and their Simultaneous Determination by Internal standard Atomic Absorption Spectrometry with the Solid Sampling Technique, *Pure & Appl. Chem.*, 63, **1991**, 1221-1226
- [120] Van Berkel, W. W. e Maessen, F. J. M. J., Characterization of a poly(dithiocarbamate) resin and establishment of optimum phase ratios, *Analytica Chimica Acta*, 235, **1990**, 427-434
- [121] Sugiyama, M., Fujino, O., Kihara, S. e Matsui, M., Preconcentration by dithiocarbamate extraction for determination of trace elements in natural waters by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 181, **1986**, 159-168
- [122] King, J. N. e Fritz, J. S.; Concentration of Metal Ions by Complexation with Sodium Bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamate and Sorption on XAD-4 Resin, *Analytical Chemistry*, 57, **1985**, 1016-1020
- [123] Barnes, R. M. e Fodor, P., Analysis of urine using inductively-coupled plasma emission spectroscopy with graphite rod electrothermal vaporization, *Spectrochimica Acta Part B*, 38, **1983**, 1191-1202

- [124] Mahanti, H. S. e Barnes, R. M., Determination of major, minor and trace elements in bone by inductively-coupled plasma emission spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 151, **1983**, 409-417
- [125] Bajo, S. e Wyttenbach, A., Lead, Cadmium, and Zinc Bis(diethyldithiocarbamate) and Diethyldithiocarbamic Acid as Reagents for Liquid-Liquid Extraction, *Analytical Chemistry*, 51, **1979**, 376-378
- [126] Andres, M. P. S., Marina, M. L. e Vera, S., Spectrophotometric determination of Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II) as Complexes with Sodium diethyldithiocarbamate in Cationic Micellar Medium of Hexadecyltrimethylammonium Salts, *Talanta*, 41, **1994**, 179-185
- [127] Ashraf-Khorassani, M., Combs, M. T. e Taylor, L. T., Solubility of metal chelates and their extraction from an aqueous environment via supercritical CO₂, *Talanta*, 44, **1997**, 755-763
- [128] Malik, A. K. e Rao, A. L. J., Spectrophotometric determination of iron(III) dimethyldithiocarbamate (ferbam), *Talanta*, 44, **1997**, 177-183
- [129] Yuehui, Y., Bencheng, Z., Jingyin, L. e Guore, C., Studies on the stability of four-membered ring chelates Part V. The stability of dialkyl dithiocarbamate chelates, *Spectrochimica Acta Part A*, 52, **1996**, 1915-1919

- [130] Song-Ping, H., Franz, K. J., Arnold, E. H., Devenyi, J. e Fish, R. H., Polymer pendant ligand chemistry--5. The selective and competitive removal of Ag⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solution utilizing a N-sulfonylethylenebis(dithiocarbamate) ligand anchored on macroporous polystyrene-divinylbenzene beads, *Polyhedron*, 15, **1996**, 4241-4254
- [131] Monser, L. e Adhoum, N., Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater, *Separation and Purification Technology*, 26, **2002**, 137-146
- [132] Emteborg, H., Sinemus, H. W., Radziuk, B., Baxter, D. C. e Frech, W., Gas chromatography coupled with atomic absorption spectrometry -- a sensitive instrumentation for mercury speciation, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 51, **1996**, 829-837
- [133] Jeliaskova, B. G. e Doicheva, M. A., Charge-transfer photochemistry of copper(II) dithiocarbamate mixed-ligand complexes, *Polyhedron*, 15, **1996**, 1277-1282
- [134] Breviglieri, S. T., Cavalheiro, E. T. G. e Chierice, G. O., Studies of FeIII behaviour in the presence of bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamate, *Polyhedron*, 15, **1996**, 839-843
- [135] Lu, G., Xia, W., Wan, J., Shong, F. e Xu, H. Y., Determination of lead in preserved egg by flame atomic absorption spectrometry after chemically modified preconcentration, *Talanta*, 42, **1995**, 557-560

- [136] Dubey, R. K. R. e Puri, B. K., Simultaneous determination of lead and cadmium in various environmental and biological samples by differential pulse polarography after adsorption of their morpholine-4-carbodithioates onto microcrystalline naphthalene or morpholine-4-dithiocarbamate-CTMAB-naphthalene adsorbent, *Talanta*, 42, **1995**, 65-72
- [137] Lee, J. e Lo, J., Preconcentration of trace metals in sea water matrix for differential pulse anodic stripping voltammetry, *Analytica Chimica Acta*, 287, 3, **1994**, 259-266
- [138] Martinez, B., Orte, J. C., Miró M., Crovetto, G. e Thomas, J., Thin-layer chromatography of N,N-disubstituted dithiocarbamates of nickel(II) and cobalt(II), *Journal of Chromatography A*, 655, **1993**, 45-49
- [139] Bittner, M. e Broekaert, J. A. C., Speciation of chromium by solid-phase extraction coupled to reversed-phase liquid chromatography with UV detection, *Analytica Chimica Acta*, 364, **1998**, 31-40
- [140] Abollino, O., Aceto, M., Bruzzoniti, M. C., Mentasti, E. e Sarzanini, C., Determination of metals in highly saline matrices by solid-phase extraction and slurry-sampling inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 375, **1998**, 293-298
- [141] Chia-Fu Yeh, Sun-Dsong Chyueh, Wei-Shi Chen, Jia-Der Fang e Chuen-Ying Liu, Application of dithiocarbamate resin-metal complexes as stationary phases in gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 630, **1993**, 275-285

[142] Malik, A. K. e Rao, A. L. J., Spectrophotometric determination of some dithiocarbamates, *Talanta*, 37, **1990**, 1205-1207

[143] Berkel, W. W. V., Balke, J. e Maessen, F. J. M. J., Introduction of analyte-loaded poly(dithiocarbamate) into inductively coupled argon plasmas by electrothermal vaporization. Spatial emission characteristics of the resulting dry plasmas, *Spectrochimica Acta Part B*, 45, **1990**, 1265-1274

[144] Halls, D. J., The Properties of Dithiocarbamates (review), *Mikrochimica Acta*, **1969**, 62-77

[145] Hiraide, M., Hommi, H. e Kawaguchi, H., Diethyldithiocarbamate (DDTC) extraction of copper (II) and iron (III) associated with humic substances in water, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 342, **1992**, 387-390

[146] Soylak, M.; Elci, L. e Dogan, M., Preconcentration of trace metals in river waters by the application of chelate adsorption on Amberlite XAD-4, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 342, **1992**, 175-178

[147] Sachsenberg, S; Klenke, Th.; Krumbein, W. E. e Zeeck, E., A Back-extraction procedure for the dithiocarbamate solvent extraction method. Rapid determination of metals in seawater matrices, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 342, **1991**, 163-166

[148] Pyell, U.; Stork, G., Characterization of a chelating silica gel with immobilized 2-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylic acid (ACDA), *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 342, **1992**, 376-380

- [149] Magee, R. J. e Hill, J. O., The Analytical Chemistry of Metal dithiocarbamate Complexes, *Reviews in Analytical Chemistry*, 8, **1985**, 5-72
- [150] Wickbold, R., Visual Titrations with Sodium Diethyldithiocarbamates. III determination of lead, *Fresenius Z. Analytical Chemistry*, 152, **1956**, 3338-342
- [151] Sato, H. e Ueda, J.; Coprecipitation of Trace Metal Ions in Water with Bismuth(III) Diethyldithiocarbamate for an Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination, *Analytical Sciences*, 17, **2001**, 461-463
- [152] Venkatesan, K. A., Srinivasan, T. G. e Rao, P. R. V., Cobalt-extraction studies on dithiocarbamate grafted on silica gel surface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 180, **2001**, 277-284
- [153] Ramesh, A., Mohan, K. R., Seshaiyah, K. e Jegakumar, N. D., Determination of trace Elements by Inductively Coupled Plasma-atomic emission Spectrometry (ICP-AES) after preconcentration on a support Impregnated with Piperidina dithiocarbamate, *Analytical Letters*, 34, **2001**, 219-229
- [154] Sato, H. e Ueda, J., Electrochemical Atomic absorption Spectrometric Determination of Cadmium after Coprecipitation with Nickel Diethyldithiocarbamate, *Analytical Sciences*, 16, **2000**, 299-301
- [155] Mahmoud, M. E., Selective solid phase extraction of mercury(II) by silica gel-immobilized-dithiocarbamate derivatives, *Analytica Chimica Acta*, 398, **1999**, 297-304

- [156] Rogachev, I., Gusic, V., Gusic, A., Cortina, J. L., Gressel, J. e Warshawsky, A., Spectrophotometric determination of copper complexation properties of new amphiphilic dithiocarbamates, *Reactive and Functional Polymers*, 42, **1999**, 243-254
- [157] Jin, Q., Su, X., Liang, F. e Zhang, H., Flow Injection Semi-online Sorbent Extraction Preconcentration for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Microchemical Journal*, 62, **1999**, 316-327
- [158] Dapaah, A. R. K., Takano, N. e Ayame, A., Solvent extraction of Pb(II) from acid medium with zinc hexamethylenedithiocarbamate followed by back-extraction and subsequent determination by FAAS, *Analytica Chimica Acta*, 386, **1999**, 281-286
- [159] Mao, X., Chen, H. e Liu, J., Determination of Trace Amount of Silver by Atomic-Absorption-Spectrometry-Coupled Flow Injection On-Line Coprecipitation Preconcentration Using DDTC-Copper as Coprecipitate Carrier, *Microchemical Journal*, 59, **1998**, 383-391
- [160] Colbert, D., K. S. Johnson e Colae, K. H., Determination of Cadmium in Seawater Using Automated On-line Preconcentration and Direct Injection Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 377, **1998**, 255-262
- [161] Nielsen, S. e Hansen, E. H., Selective flow-injection quantification of ultra-trace amounts of Cr(VI) via on-line complexation and preconcentration with APDC followed by determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 366, **1998**, 163-176

- [162] Karadjova, I., Zachariadis, G., Boskou, G. e Stratis, J., Electrothermal Atomic Absorption spectrometric determination of Aluminium, cadmium, Chromium, copper, Iron, Manganese, Nickel and Lead Olive Oil, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, **1998**, 201-204
- [163] Shukla, Y.; Baqar, S. M. e Mehrotra, N. K., Carcinogenicity and Co-carcinogenicity Studies on Propoxur in Mouse Skin, *Food And Chemical Toxicology*, 36, **1998**, 1125-1130
- [164] Som-Aum, W., Liawruangrath, S. e Hansen, E. H., Flow injection on-line preconcentration of low levels of Cr(VI) with detection by ETAAS; Comparison of using an open tubular PTFE knotted reactor and a column reactor packed with PTFE beads, *Analytica Chimica Acta*, 463, **2002**, 99-109
- [165] Burba, P.: Willmen, P. G., *Fresenius Z. Analytical Chemistry*, 329, **1987**, 539-545
- [166] Geladi, P. e Kowalski, B. R., Partial Least-Squares Regression - A Tutorial, *Analytica Chimica Acta*, 185, **1986**, 1-17
- [167] Martens, H. e Naes, T., *Multivariate Calibration*, New York, John Wiley & Sons, **1989**
- [168] Smith, W., *Handbook of Marine Science*, vol 1, Boca Raton, CRC-Press, **1994**
- [169] Kennish, M. J., *Practical Handbook of Marine Science*, Boca Raton, CRC-Press, 2^a. Edição, **1994**

[170] Environmental Sampling for Trace Analysis, New York, Bernd Market, VCH, **1994**

APÊNDICE I

Tabela 1: Testes de Reprodutibilidade do AAS medidas do branco

	Cu	Co	Ni	Cd	Pb
br	0,004	0	0,023	0,004	0
br1	0,004	0	0,021	0,004	0
br2	0,002	0	0,022	0,004	0
br3	0,002	0	0,023	0,004	0,02
b4	0,003	0	0,019	0,004	0
b5	0,003	0	0,016	0,003	0
b6	0	0	0,019	0,003	0
b7	0,002	0	0,021	0,004	0
b8	0	0	0,015	0,006	0
b9	0	0	0,021	0,004	0
b10	0,003	0	0,02	0,004	0
b11	0,003	0	0,018	0,003	0
b12	0,001	0	0,014	0,006	0
b13	0,005	0	0,014	0,007	0,01
b14	0,002	0	0,018	0,006	0
b15	0	0	0,008	0,005	0
b16	0,002	0	0,012	0,006	0
b17	0,001	0	0,016	0,004	0
b18	0	0	0,011	0,006	0,02
b19	0,001	0	0,012	0,003	0,02
b20	0,001	0,004	0,002	0,006	0,02
b21	0,001	0,003	0,006	0,006	0,01
b22	0,001	0,001	0	0,004	0,01
b23	0,001	0,003	0	0,003	0,02
b24	0	0,003	0	0,002	0,03
b25	0,001	0	0,007	0,006	0,02
b26	0,001	0	0	0,004	0,02
b27	0,001	0	0	0,028	0,02
b28	0	0,001	0,002	0,001	0,02
b29	0,002	0,002	0	0,001	0,02
b30	0	0,004	0	0	0,02
Média	0,00152	0,00068	0,01161	0,00487	0,00903
Desvio Padrão	0,00136	0,00130	0,00846	0,00461	0,01012

Tabela 2: Parâmetros analíticos calculados baseados em duas amostras contendo 1,00 µg/mL

	Cu	Co	Ni	Cd	Pb
Média 1	0,9838	0,9392	1,0766	1,0158	0,9462
Média 2	1,023	0,965	1,031	0,995	0,943
X	1,0034	0,9521	1,0538	1,0054	0,9446
S	0,0277	0,0183	0,0323	0,0147	0,0022
S²	0,0008	0,0003	0,0010	0,0002	4,97.10 ⁻⁶
CV	2,76	1,92	3,06	1,46	0,236
Erro	0,34%	4,80%	5,30%	0,54%	5,54%

Tabela 3: Parâmetros analíticos calculados baseados em duas amostras contendo 3,00 µg/mL

	Cu	Co	Ni	Cd	Pb
Média 1	2,786	2,681	3,126	2,837	2,903
Média 2	2,958	2,713	3,109	2,874	2,967
X	2,8720	2,6970	3,1175	2,8555	2,935
S	0,1216	0,0226	0,0120	0,0262	0,0453
S²	0,0148	0,0005	0,0001	0,0007	0,0020
CV	4,2348	0,8390	0,3856	0,9162	1,5419
Erro	4,2%	1,01%	3,91%	4,81%	0,21%

Tabela 4: Testes de Reprodutibilidade do AAS (1 µg/mL)

	Cu	Co	Ni	Cd	Pb
1a1	0,978	0,935	1,074	1,015	0,94
1a2	0,988	0,931	1,083	1,018	0,93
1a3	0,985	0,937	1,083	1,02	0,96
1a4	0,991	0,93	1,075	1,026	0,96
1a5	0,988	0,934	1,07	1,019	0,95
1a6	0,99	0,928	1,083	1,029	0,95
1a7	0,985	0,926	1,085	1,024	0,96
1a8	0,977	0,936	1,075	1,018	0,94
1a9	0,985	0,934	1,082	1,017	0,93
1a10	0,984	0,948	1,072	1,012	0,95
1a11	0,978	0,945	1,073	1,019	0,95
1a12	0,979	0,963	1,076	0,997	0,94
1a12	0,981	0,962	1,065	0,991	0,94
Médias	0,9838	0,9391	1,0766	1,0158	0,9461
Desvio Padrão	0,004781	0,012027	0,006104	0,010717	0,01044

Tabela 5: Testes de Reprodutibilidade do AAS (1 µg/mL)

	Cu	Co	Ni	Cd	Pb
1b1	1,026	0,969	1,05	1,007	0,93
1b2	1,017	0,961	1,03	1	0,94
1b3	1,033	0,967	1,04	0,999	0,93
1b4	1,019	0,961	1,04	1,002	0,91
1b5	1,027	0,957	1,04	1,001	0,94
1b6	1,03	0,975	1,03	0,995	0,95
1b7	1,026	0,963	1,01	0,985	0,96
1b8	1,018	0,977	1,03	1,005	0,95
1b9	1,018	0,955	1,02	0,99	0,94
1b10	1,013	0,957	1	0,986	0,97
1b11	1,019	0,969	1,02	0,981	0,97
1b12	1,024	0,968	1,06	0,993	0,93
Médias	1,023	0,965	1,031	0,995	0,943
Desvio Padrão	0,006023	0,00709	0,015911	0,008392	0,017753

Tabela 6: Testes de Reprodutibilidade do AAS (3 µg/mL)

	Cu	Co	Ni	Cd	Pb
3a1	2,809	2,668	3,188	2,83	2,89
3a2	2,857	2,657	3,178	2,839	2,92
3a3	2,867	2,689	3,174	2,816	2,89
3a4	2,851	2,675	3,167	2,84	2,89
3a5	2,084	2,701	3,161	2,808	2,91
3a6	2,859	2,698	3,149	2,816	2,87
3a7	2,845	2,698	3,151	2,86	2,89
3a8	2,836	2,688	3,092	2,829	2,96
3a9	2,851	2,662	3,143	2,827	2,91
3a10	2,853	2,68	3,067	2,824	2,91
3a11	2,842	2,685	3,04	2,874	2,89
3a12	2,883	2,668	3,001	2,884	2,91
Médias	2,786	2,681	3,126	2,837	2,903
Desvio Padrão	0,22183	0,01483	0,06095	0,02379	0,02270

Tabela 7: Testes de Reprodutibilidade do Espectrômetro de Absorção Atômica (3 µg/mL)

	Cu	Co	Ni	Cd	Pb
3b1	2,871	2,715	3,167	2,882	2,95
3b2	2,966	2,71	3,174	2,874	2,96
3b3	2,963	2,725	3,093	2,869	2,89
3b4	2,977	2,702	3,094	2,884	3,02
3b5	2,97	2,722	3,095	2,878	2,95
3b6	2,994	2,699	3,122	2,876	2,97
3b7	2,968	2,705	3,105	2,868	2,96
3b8	2,961	2,725	3,094	2,898	2,98
3b9	2,933	2,718	3,105	2,861	2,99
3b10	2,98	2,712	3,07	2,873	2,95
3b11	2,952	2,699	3,096	2,855	2,97
3b12	2,962	2,721	3,092	2,873	3,01
Médias	2,958	2,713	3,109	2,874	2,967
Desvio Padrão	0,03123	0,00976	0,03115	0,01109	0,03339

3.1.3- Cálculos Estatísticos:

A faixa de recuperação considerada como satisfatória foi entre 90 e 110%, sendo que o percentual recuperado é obtido através da seguinte fórmula:

$$\%R = \frac{Me}{Ma} \times 100, \text{ onde Me é o metal encontrado e Ma é o metal adicionado}$$

Os demais parâmetros calculados foram:

$$RSD = \frac{s}{x}$$

$$CV = RSD \cdot 100$$

% Erro = $(x - 10,0) \cdot 100$, foi calculado levando em conta a quantidade do metal adicionado

RSD – Desvio Padrão Relativo

x – Média

s^2 – Variância

s – Desvio Padrão

CV – Coeficiente de Variação

ANÁLISE DE VARIÂNCIA COM MAIS DE UM FATOR DE CLASSIFICAÇÃO

É usada quando se deseja saber o efeito de diversos fatores sobre uma variável de resposta. É feita à comparação da variância de cada fator em estudo com a variância relativa ao resíduo ou erro inerente à medida. Quando se têm mais de um fator em estudo, se os testes não são feitos com repetição, os efeitos sinérgicos entre as variáveis ficam confundidos com o erro. Logo, se desejamos conhecer as variâncias relativas às interações entre essas variáveis e a variância relativa ao resíduo, os testes têm que ser feitos em replicata.

DISTRIBUIÇÃO F

Sejam duas amostras caracterizadas por seus parâmetros: média, variância e número de elementos.

Amostras 1: X_1, S_1^2, n_1

Amostras 2: X_2, S_2^2, n_2

Através da distribuição F de Snedecor é possível verificar se as variâncias das populações a que pertencem essas amostras podem ser consideradas iguais com nível de confiança desejado. Para tal calcula-se o valor de F através da fórmula:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad \text{onde } S_1 > S_2$$

F calculado é comparado com F tabelado. (95% ou 99% confiança). Entra-se na tabela através dos números de graus de liberdade das amostras correspondentes ao numerador e denominador do F calculado.

Quando F calculado é menor que F tabelado, aceita-se a igualdade das variâncias.

A igualdade entre precisão pode ser testada pela igualdade entre variâncias.

APLICAÇÃO DE ANOVA FATOR DUPLO COM REPETIÇÃO PARA OS RESULTADOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS SINTÉTICAS COM OS TRÊS REAGENTES ESTUDADOS

Tabela 8: Anova fator duplo com repetição para 3 reagentes e água do mar

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	50,14444	2	25,07222	2,644207	3,315833
METAIS	1319,903	4	329,9757	34,80042	2,689632
INTERAÇÃO METAL-REAGENTE	437,2722	8	54,65903	5,764538	2,266162
RESÍDUO	284,4583	30	9,481944		
Total	2091,778	44			

Tabela 9: Anova fator duplo com repetição para 3 reagentes com Na₂SO₄ 1 %

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	146,8	2	73,4	15,40309	3,315833
METAIS	413,5	4	103,375	21,69338	2,689632
INTERAÇÃO METAL-REAGENTE	98,86667	8	12,35833	2,593413	2,266162
RESÍDUO	142,9583	30	4,765278		
Total	802,125	44			

Tabela 10: Anova fator duplo com repetição para 3 reagentes com Na₂SO₄ 10 %

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	70,01944	2	35,00972	8,458725	3,315833
METAIS	1094,175	4	273,5438	66,09111	2,689632
INTERAÇÃO METAL-REAGENTE	272,3417	8	34,04271	8,225084	2,266162
RESÍDUO	124,1667	30	4,138889		
Total	1560,703	44			

Tabela 11 : Anova fator duplo com repetição para 3 reagentes com NaCl 1 %

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	116,3694	2	58,18472	14,79273	3,315833
METAIS	325,0194	4	81,25486	20,65802	2,689632
INTERAÇÃO METAL-REAGENTE	127,5056	8	15,93819	4,052083	2,266162
RESÍDUO	118	30	3,933333		
Total	686,8944	44			

Tabela 12: Anova fator duplo com repetição para 3 reagentes com NaCl 10 %

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	127,0861	2	63,54306	17,64404	3,315833
METAIS	1073,786	4	268,4465	74,53972	2,689632
INTERAÇÃO METAL-REAGENTE	144,2472	8	18,0309	5,006653	2,266162
RESÍDUO	108,0417	30	3,601389		
Total	1453,161	44			

Tabela 13 : Anova fator duplo com repetição para 3 reagentes com KCl 1 %

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	159,0361	2	79,51806	14,89025	3,315833
METAIS	484,9778	4	121,2444	22,70377	2,689632
INTERAÇÃO METAL-REAGENTE	151,9222	8	18,99028	3,556047	2,266162
RESÍDUO	160,2083	30	5,340278		
Total	956,1444	44			

Tabela 14: Anova fator duplo com repetição para 3 reagentes com KCl 10 %

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	161,1491	2	80,57454	38,22346	3,315833
METAIS	607,8264	4	151,9566	72,08613	2,689632
INTERAÇÃO METAL-REAGENTE	303,5874	8	37,94843	18,00222	2,266162
RESÍDUO	63,2396	30	2,107987		
Total	1135,803	44			

Tabela 15: Anova fator duplo com repetição para os 4 sais 1% com dietil

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	323,4875	3	107,8292	26,01558	2,838746
METAIS	1041,635	4	260,4089	62,82797	2,605972
INTERAÇÃO METAL-REAGENTE	94,27292	12	7,856076	1,895409	2,003461
RESÍDUO	165,7917	40	4,144792		
Total	1625,188	59			

Tabela 16: Anova fator duplo com repetição para os 4 sais 1% com N,N'

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	98,35313	3	32,78438	8,764411	2,838746
METAIS	430,4167	4	107,6042	28,76636	2,605972
INTERAÇÃO METAL-REAGENTE	144,7667	12	12,06389	3,2251	2,003461
RESÍDUO	149,625	40	3,740625		
Total	823,1615	59			

Tabela 17: Anova fator duplo com repetição para os 4 sais 1% com piperazina

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	23,51146	3	7,837153	2,06354	2,838746
METAIS	526,9479	4	131,737	34,68664	2,605972
INTERAÇÃO METAL-REAGENTE	60,07708	12	5,006424	1,318203	2,003461
RESÍDUO	151,9167	40	3,797917		
Total	762,4531	59			

Tabela 18: Anova fator duplo com repetição para os 4 sais 10% com dietil

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	224,8005	3	74,9335	18,58455	2,838746
METAIS	1810,55	4	452,6375	112,2604	2,605972
INTERAÇÃO METAL-REAGENTE	656,8887	12	54,74073	13,57646	2,003461
RESÍDUO	161,2813	40	4,032032		
Total	2853,521	59			

Tabela 19: Anova fator duplo com repetição para os 4 sais 10% com N,N'

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	83,95417	3	27,98472	7,413171	2,838746
METAIS	832,5458	4	208,1365	55,13549	2,605972
INTERAÇÃO METAL-REAGENTE	132,2958	12	11,02465	2,920438	2,003461
RESÍDUO	151	40	3,775		
Total	1199,796	59			

Tabela 20 : Anova fator duplo com repetição para os 3 reagentes e água

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	168,7194	2	84,35972	25,91254	3,315833
METAIS	131,2778	4	32,81944	10,08106	2,689632
INTERAÇÃO METAL-REAGENTE	136,6556	8	17,08194	5,247014	2,266162
RESÍDUO	97,66667	30	3,255556		
Total	534,3194	44			

Tabela 21: Anova fator duplo com repetição para 3 reagentes com Na₂CO₃ (10%)

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	231,3694	2	115,6847	23,29223	3,315833
METAIS	1989,953	4	497,4882	100,1654	2,689632
INTERAÇÃO METAL-REAGENTE	96,50556	8	12,06319	2,428831	2,266162
RESÍDUO	149	30	4,966667		
Total	2466,828	44			

Tabela 22: Anova fator duplo com repetição para 3 reagentes com Na₂CO₃ (1%)

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	574,3694	2	287,1847	186,6182	3,315833
METAIS	681,0278	4	170,2569	110,6363	2,689632
INTERAÇÃO METAL-REAGENTE	15,29722	8	1,912153	1,242554	2,266162
RESÍDUO	46,16667	30	1,538889		
Total	1316,861	44			

Tabela 23: Anova fator duplo com repetição para os 4 sais 10% com Piperazina

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	411,9198	3	137,3066	41,55559	2,838746
METAIS	1977,619	4	494,4047	149,6307	2,605972
INTERAÇÃO METAL-REAGENTE	172,5229	12	14,37691	4,351145	2,003461
RESÍDUO	132,1667	40	3,304167		
Total	2694,228	59			

Tabela 24: Anova fator duplo com repetição para Na₂SO₄ (1 e 10%) e Cd

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	94,69444	2	47,34722	28,76793	3,88529
SAL	79,17014	1	79,17014	48,10338	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	24,19444	2	12,09722	7,350211	3,88529
RESÍDUO	19,75	12	1,645833		
Total	217,809	17			

Tabela 25: Anova fator duplo com repetição para Na₂SO₄ (1 e 10%) e Cu

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	37,00694	2	18,50347	2,010943	3,88529
SAL	45,125	1	45,125	4,904151	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	24,1875	2	12,09375	1,31434	3,88529
RESÍDUO	110,4167	12	9,201389		
Total	216,7361	17			

Tabela 26: Anova fator duplo com repetição para Na₂SO₄ (1 e 10%) e Co

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	59,77083	2	29,88542	9,747452	3,88529
SAL	225,7813	1	225,7813	73,641	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	49,5625	2	24,78125	8,082673	3,88529
RESÍDUO	36,79167	12	3,065972		
Total	371,9063	17			

Tabela 27: Anova fator duplo com repetição para Na₂SO₄ (1 e 10%) e Pb

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	48,42361	2	24,21181	5,520982	3,88529
SAL	2,347222	1	2,347222	0,535234	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	203,6736	2	101,8368	23,22169	3,88529
RESÍDUO	52,625	12	4,385417		
Total	307,0694	17			

Tabela 28: Anova fator duplo com repetição para Na₂SO₄ (1 e 10%) e Ni

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	15,25694	2	7,628472	1,925504	3,88529
SAL	6,722222	1	6,722222	1,696757	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	31,25694	2	15,62847	3,944785	3,88529
RESÍDUO	47,54167	12	3,961806		
Total	100,7778	17			

Tabela 29: Anova fator duplo com repetição para NaCl (1 e 10%) e Ni

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	143,5486	2	71,77431	17,50296	3,88529
SAL	36,125	1	36,125	8,809483	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	1,645833	2	0,822917	0,200677	3,88529
RESÍDUO	49,20833	12	4,100694		
Total	230,5278	17			

Tabela 30: Anova fator duplo com repetição para NaCl (1 e 10%) e Cd

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	91,19444	2	45,59722	11,725	3,88529
SAL	0,420139	1	0,420139	0,108036	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	44,11111	2	22,05556	5,671429	3,88529
RESÍDUO	46,66667	12	3,888889		
Total	182,3924	17			

Tabela 31 : Anova fator duplo com repetição para NaCl (1 e 10%) e Co

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	86,59028	2	43,29514	18,83535	3,88529
SAL	118,8368	1	118,8368	51,6994	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	25,21528	2	12,60764	5,484894	3,88529
RESÍDUO	27,58333	12	2,298611		
Total	258,2257	17			

Tabela 32: Anova fator duplo com repetição para NaCl (1 e 10%) e Pb

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	31,96528	2	15,98264	2,578711	3,88529
SAL	29,38889	1	29,38889	4,741737	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	24,46528	2	12,23264	1,973669	3,88529
RESÍDUO	74,375	12	6,197917		
Total	160,1944	17			

Tabela 33: Anova fator duplo com repetição para NaCl (1 e 10%) e Cu

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	31,59028	2	15,79514	6,71935	3,88529
SAL	7,347222	1	7,347222	3,125554	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	34,88194	2	17,44097	7,419498	3,88529
RESÍDUO	28,20833	12	2,350694		
Total	102,0278	17			

Tabela 34: Anova fator duplo com repetição para NaCl (1 e 10%) e Cd

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	254,7778	2	127,3889	89,48293	3,88529
SAL	0,003472	1	0,003472	0,002439	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	6,027778	2	3,013889	2,117073	3,88529
RESÍDUO	17,08333	12	1,423611		
Total	277,8924	17			

Tabela 35: Anova fator duplo com repetição para NaCl (1 e 10%) e Co

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	66,09028	2	33,04514	7,6136	3,88529
SAL	210,125	1	210,125	48,4128	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	58,39583	2	29,19792	6,7272	3,88529
RESÍDUO	52,08333	12	4,340278		
Total	386,6944	17			

Tabela 36: Anova fator duplo com repetição para NaCl (1 e 10%) e Cu

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	102,1944	2	51,09722	12,28381	3,88529
SAL	8,336806	1	8,336806	2,004174	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	12,02778	2	6,013889	1,445743	3,88529
RESÍDUO	49,91667	12	4,159722		
Total	172,4757	17			

Tabela 37 : Anova fator duplo com repetição para NaCl (1 e 10%) e Pb

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	192,6944	2	96,34722	20,43299	3,88529
SAL	5,555556	1	5,555556	1,178203	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	11,19444	2	5,597222	1,18704	3,88529
RESÍDUO	56,58333	12	4,715278		
Total	266,0278	17			

Tabela 38 : Anova fator duplo com repetição para Na₂CO₃ (1 e 10%) e Ni

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	212,6944	2	106,3472	65,44444	3,88529
SAL	9,753472	1	9,753472	6,002137	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	1,444444	2	0,722222	0,444444	3,88529
RESÍDUO	19,5	12	1,625		
Total	243,3924	17			

Tabela 39: Anova fator duplo com repetição para KCl (1 e 10%) e Ni

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	98,67361	2	49,33681	21,96136	3,88529
SAL	68,05556	1	68,05556	30,29366	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	251,6736	2	125,8368	56,01391	3,88529
RESÍDUO	26,95833	12	2,246528		
Total	445,3611	17			

Tabela 40: Anova fator duplo com repetição para KCl (1 e 10%) e Co

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	9,381944	2	4,690972	2,583174	3,88529
SAL	16,05556	1	16,05556	8,8413	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	128,1736	2	64,08681	35,29063	3,88529
RESÍDUO	21,79167	12	1,815972		
Total	175,4028	17			

Tabela 41: Anova fator duplo com repetição para KCl (1 e 10%) e Cd

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	120,3958	2	60,19792	20,04277	3,88529
SAL	39,75347	1	39,75347	13,23584	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	26,71528	2	13,35764	4,447399	3,88529
RESÍDUO	36,04167	12	3,003472		
Total	222,9063	17			

Tabela 42 : Anova fator duplo com repetição para KCl (1 e 10%) e Cu

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	21,39583	2	10,69792	2,979691	3,88529
SAL	94,53125	1	94,53125	26,32979	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	28,89583	2	14,44792	4,024178	3,88529
RESÍDUO	43,08333	12	3,590278		
Total	187,9063	17			

Tabela 43 : Anova fator duplo com repetição para KCl (1 e 10%) e Pb

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
REAGENTE	80,11688	2	40,05844	5,02968	3,88529
SAL	0,25205	1	0,25205	0,031647	4,747221
INTERAÇÃO SAL-REAGENTE	10,27243	2	5,136217	0,644896	3,88529
RESÍDUO	95,57293	12	7,964411		
Total	186,2143	17			

ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A análise de componentes principais (PCA*) é uma técnica de estatística multivariada que tem por objetivo reduzir a dimensão dos dados originais permitindo a fácil visualização das informações mais importantes em um número menor de fatores, ou componentes principais.

O método é baseado na correlação entre variáveis. Ele agrupa as variáveis correlacionadas, gerando um novo conjunto de variáveis chamadas componentes principais (PCs). Essas PCs são construídas a partir de combinações lineares das variáveis originais e são completamente não correlacionadas. Normalmente as primeiras PCs explicam a maior parte da variância total contida nos dados e podem ser usadas para representá-los.

A matriz de dados representada por \mathbf{X} (onde as m linhas são as amostras e as n colunas, as variáveis), é decomposta em duas matrizes \mathbf{T} e \mathbf{V} , como na equação I.

$$\mathbf{X} = \mathbf{TV}^T \quad (\text{I})$$

A matriz \mathbf{T} , conhecida como matriz dos *scores*, representa a posição das amostras no novo sistema de coordenadas. A segunda matriz \mathbf{V} , conhecida como matriz dos *loadings*, descreve como os novos eixos (PCs), são construídos.

Utilizando as componentes principais é possível examinar as relações entre as amostras através dos gráficos dos *scores* projetados nas primeiras PCs, e entre as variáveis através dos gráficos dos *loadings*. Esses gráficos apresentam informações úteis sobre tendências e características da estrutura dos dados, tais como, agrupamentos de amostras ou variáveis. O estudo conjunto de *scores* e *loadings* permite estimar a influencia de cada variável em cada amostra.

* A sigla é originária do termo em inglês *Principal Component Analysis*.

ANÁLISE MULTIVARIADA DOS DADOS

A Análise de Componentes Principais (PCA) [18, 166, 167] foi escolhida para o tratamento estatístico multivariado dos dados.

Os dados foram organizados sob a forma de uma matriz onde as linhas correspondem às amostras contendo os metais (medidas em triplicata) e as colunas correspondem as variáveis

Matriz de dados:

Linhas:

Linhas 1, 2 e 3 – Cu;

Linhas 4, 5 e 6 – Ni;

Linhas 7, 8 e 9 – Co;

Linhas 10, 11 e 12 – Cd;

Linhas 13, 14 e 15 – Pb.

Colunas:

Coluna 1 – ZnDDC/água

Coluna 2 – ZnDBDC/água

Coluna 3 – ZnPDC/água

Coluna 4 – ZnDDC/sulfato 1%

Coluna 5 – ZnDDC/NaCl 1%

Coluna 6 – ZnDDC/KCl 1%

Coluna 7 – ZnDBDC/sulfato 1%

Coluna 8 – ZnDBDC/NaCl 1%

Coluna 9 – ZnDBDC/KCl 1%

Coluna 10 – ZnPDC/sulfato 1%

Coluna 11 – ZnPDC/NaCl 1%

Coluna 12 – ZnPDC/KCl 1%

Coluna 13 – ZnDDC/sulfato 10%

Coluna 14 – ZnDDC/NaCl 10%

Coluna 15 – ZnDDC/KCl 10%

Coluna 16 – ZnDBDC/sulfato 10%

Coluna 17 – ZnDBDC/NaCl 10%

Coluna 18 – ZnDBDC/KCl 10%

Coluna 19 – ZnPDC/sulfato 10%

Coluna 20 – ZnPDC/NaCl 10%

Coluna 21 – ZnPDC/KCl 10%

Os dados foram centrados na média e efetuou-se a análise por componentes principais. A primeira componente principal (PC1) foi responsável por 68,09% da variância nos dados e a segunda componente (PC2) por 11,14% da variância. PC1 e PC2 juntas explicam 79,23% da variância total.

A Figura 1 apresenta o gráfico dos *scores* e evidencia 4 diferentes grupos. Um relativo ao cobalto, um relativo a cádmio e cobre, um relativo ao chumbo e um relativo ao níquel. Neste gráfico fica evidente o comportamento distinto do cobalto com relação aos outros metais.

A Figura 2 apresenta o gráfico dos *loadings* onde podemos observar que a alteração do teor de sais no processo tem forte influencia para o reagente ZnDDC, menor influencia para o reagente ZnDBDC. O reagente ZnPDC mostrou-se superior aos demais reagentes sendo o efeito salino praticamente negligenciável.

Os metais mais favorecidos pela adição de sais são níquel e chumbo, sendo os menos favorecidos cádmio e cobre. O cobalto apresenta maior correlação com os reagentes sem a presença de sais.

GRÁFICO DOS ESCORES (RELAÇÃO ENTRE AMOSTRAS)

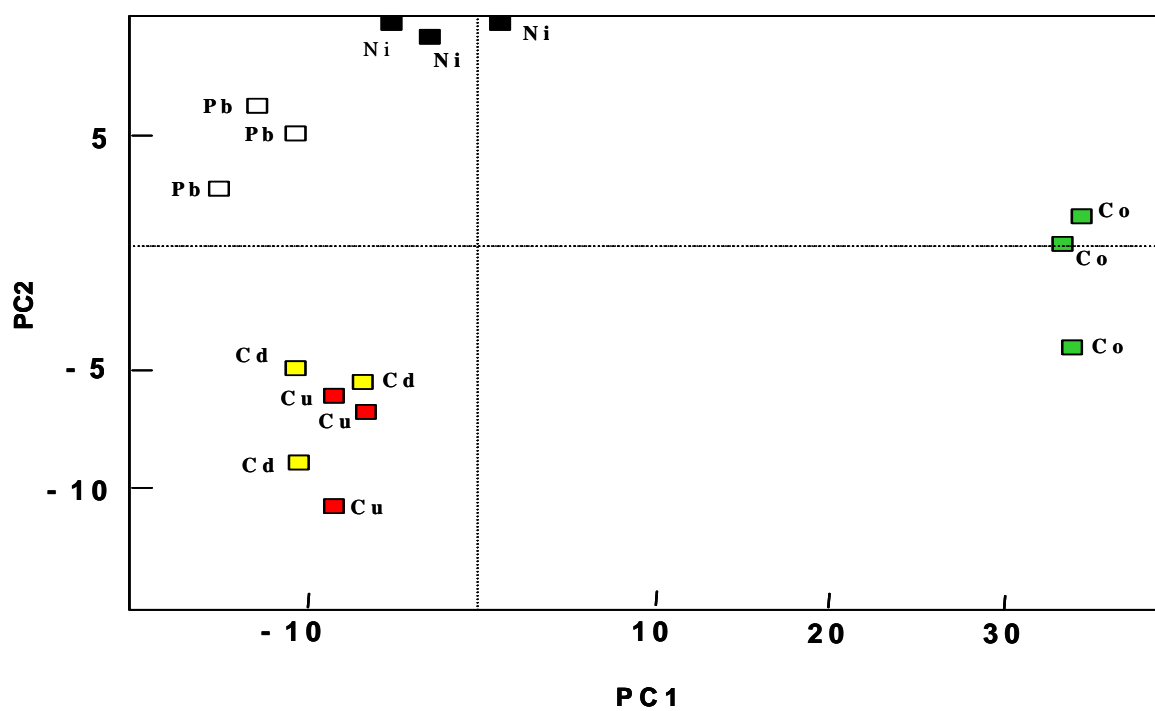
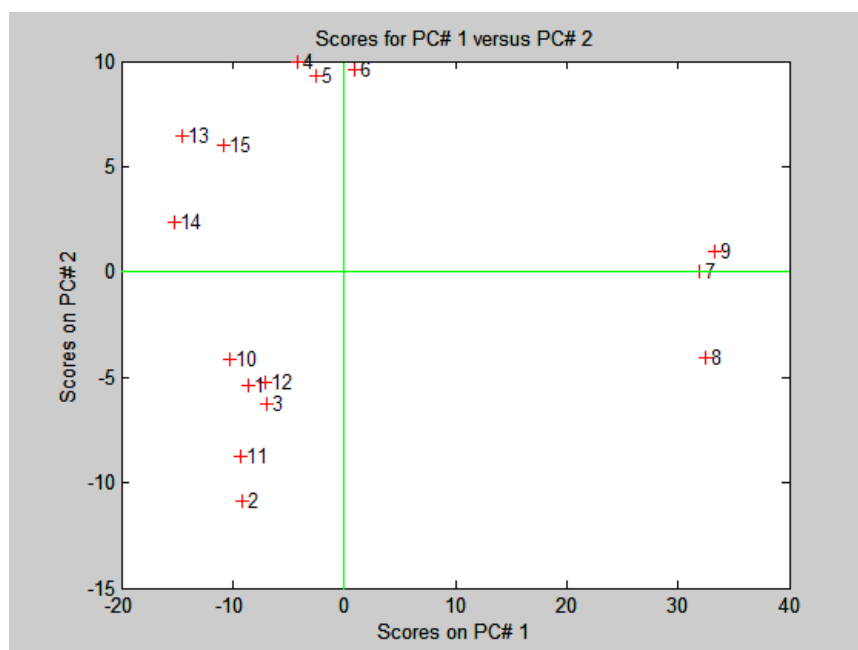
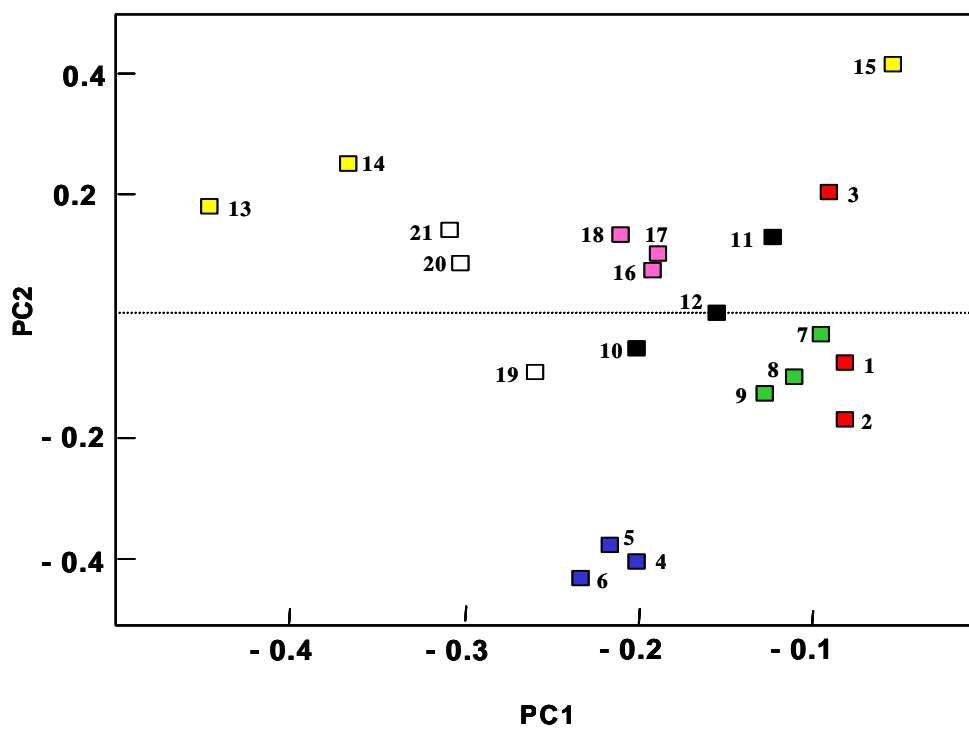
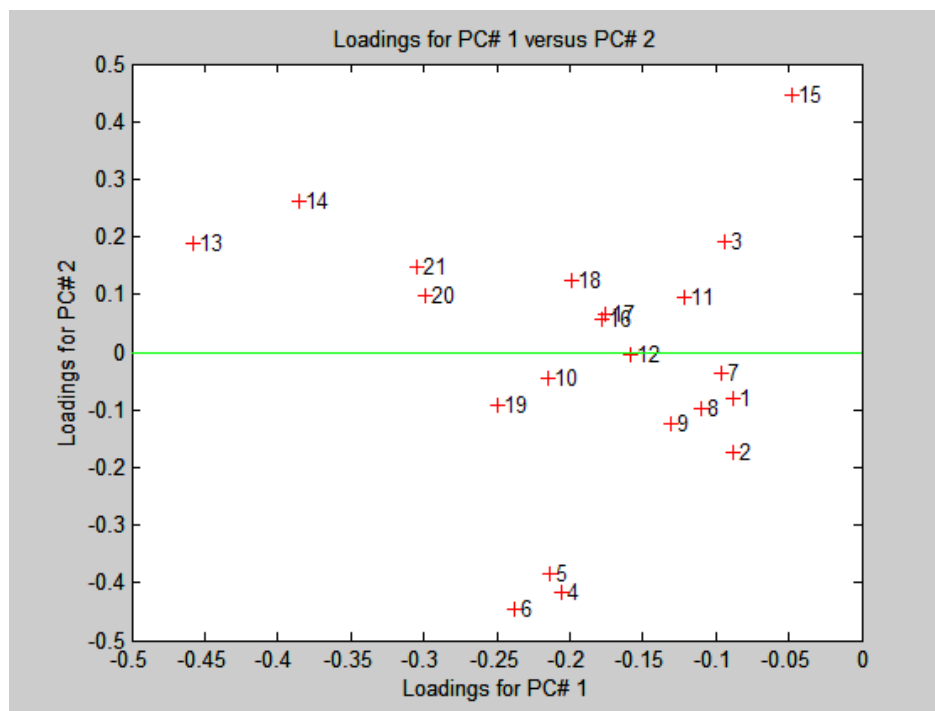


Figura 1: Análise de Componentes Principais - scores

GRÁFICO DOS LOADINGS (RELAÇÃO ENTRE VARIÁVEIS)

Figura 2: Análise de Componentes Principais - *loadings*

Desta forma, esta análise corrobora os resultados obtidos utilizando-se ANOVA.

Os dados foram centrados na média e efetuou-se a análise por componentes principais.

Tabela 44: Percentual de Variância Capturada pelo Modelo PCA

Número de Componentes Principais	% Variância Capturada da PC	% Variância Capturada Total
1	68.09	68.09
2	11.14	79.23
3	7.39	86.62
4	3.32	89.94
5	2.49	92.43
6	1.73	94.17
7	1.55	95.71
8	1.49	97.20
9	0.97	98.18
10	0.75	98.93
11	0.45	99.38
12	0.35	99.73
13	0.19	99.92
14	0.08	100.00
15	0.00	100.00

Foram mantidas 5 Componentes principais que explicam 92,43% da variância nos dados

APÊNDICE II

Tabela 1: Aplicações dos Ditiocarbamatos em Química Analítica nos últimos 12 anos

Ano	No. Ref.	Elementos	Matriz	Reagente	Técnica	Deteccção e Obs.
2002	84	Pb	Águas e material biológico	APDC	Extração em fase sólida, micro-coluna PTFE	Eluição com MIBK e det. AAS
2002	164	Cr(VI)	Água natural e do mar sintética	APDC	Extração em fase sólida, micro-coluna PTFE	ETAAS
2002	108	Cr(VI)	Águas e sedimentos	APDC	Pré-concentração on-line, coluna PTFE em pH 0,8 a 1,4	Eluição com MIBK e det. AAS
2002	131	Cu, Zn e Cr	Água residual	Na-DDC	Coluna de carbono ativado modificado	AAS
2001	151	Cu, Co e Cd	Água de rio, torneira e mar	Bi III(DDC)	Co-precipitação	ETAAS
2001	152	Co		Grupo ancorado em sílica funcionalizada	Extração em Sílica gel grafitada	pH >7,0 (pH 9,2) NMR

2001	151	Pb, Cu, Cd, Co e Ni	águas de torneira, rio e mar	Bi III(DDC)	Co-precipitação em pH 9,0 e dissolução em 1,0 mL HNO ₃ e 0,5 mL acetona	ETAAS
2001	153	Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn	águas	Piperidina ditiocarbamato	Extração em fase sólida com espuma de poliuretano	ICP-OES
2000	154	Cd	Águas de rio e mar	Ni-DDC	Co-precipitação	pH entre 4,0 e 11,5 e det. por ETAAS
1999	155	Cu		Dibutilditiocarbamato e ditiocarbamatos anfílicos	Estudos de constantes	Espectrofotometria UV-Visível
1999	156	Cu		Amfílicos ditiocarbamatos e dibutilditiocarbamato	Propriedades de complexação	Espectrometria UV-Visível
1999	157	Co, Ni e Pb	Materiais	Na-DDC	Sílica ligada com	Eluído com etanol e

			certificados de sedimento de drenagem e aço carbono		grupos octadecil	det. Com GFAAS
1999	158	Pb(II)	Água de torneira e natural	Zn-HMDC	Extração DIBK de soluções ácidas	re-extraída para fase aquosa e det. com AAS
1998	159	Ag	Amostras geológicas	Dietilditiocarbamato de cobre	Co-precipitação e dissolvido on-line com MIBK	AAS
1998	162	Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb	Óleo de oliva	HMA-HMDC	Solventes: Dietil éter, MIBK, 1,4-dioxano, xileno e heptano	ETAAS
1998	161	Cr(VI)	água potável, do mar	APDC	Precipitado retido on-line em tubo de	FC de 19X e det. ETAAS

			sintética, material de referência NIST- Cr(VI)		PTFE e eluído com 55 mL de etanol	
1998	160	Cd	Água do mar	APDC	Pré-concentração on- line, suporte C ₁₈ e eluição com metanol	Detecção com GFAAS, limpeza feita com HNO ₃
1998	89	V e Mo	Ligas e amostras ambientais	Morfolina ditiocarbamato	Naftaleno e CTMAB-naftaleno como adsorvente	V (pH 4,5 a 6,9) e Mo (pH 1,5 a 4,5) e det. com DPP
1998	90	Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr e Cd	Água de rio e residual	Na-DDC	Pré-concentração co- precipitativa	pH 4,5, FC de 40 e det. ICP OES
1998	91	As, Co, Se, Cr, Pb, Zn, Cu, Mn, Cd, Sb e Sn	Águas naturais	Na-DDC	Extração em fase sólida com espuma de poliuretano	Eluição com mistura água-álcool e det ICP OES
1998	92	Cd, Pb, Pt, Co, Ni, Bi, Cr, Cu e Hg		HEDC	Separação cromatográfica	PH 7,2 e det. com MECK com detecção

						fotométrica direta
1997	65	Hg(II)	Água do mar, de torneira e potável	Sílica gel com Iminoditiocarbamato imobilizado	Extração em fase sólida	AAS com vapor frio
1997	93	Cu(II) e As(III)	Água	dietilditiocarbamato	Pré-concentração com sílica quimicamente modificada com grupos hexadecil	AAS
1997	94	Cu	Águas minerais	DDC	Extração em sílica gel e eluição com 7,0 mL EDTA e tampão amoniacal	pH maior do que 4,0 e det. com AAS
1997	23	Cu, Fe, Pb, Mn, Zn, Cd, Ni Bi e Cr	água do mar e amostras concentradas de diálise	Na-DDC	Co-precipitação sendo usado Co como carregador em pH 6,0	Dissolvido em 1-2mL de HNO ₃ conc. AAS

1997	96	As, Sb, Bi, Hg, Sn e Se	Água do mar	HMDC	Extração com fase sólida, espuma de poliuretano	pH 4,5 ± 0,5, det. com ICP OES e ETAAS
1997	97	Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn	Águas de lago	Piperazina 1,4-bis(ditiocarbamato)	Precipitação	pH entre 4,3 e 7,2 XRF, ICP-MS e GFAAS
1997	98	Zn	Águas de lago e torneira	Fe(III)PDC	Precipitação/flotação	pH 5,5, dissolução com HNO ₃ e det. por AAS
1996	99	Pb	Biológicas e vegetais	Dietilamônio N,N-DDC	Mini-coluna C-18, eluição com MIBK	Tampão acético pH 4,6 e AAS
1996	100	Ag, Hg, Cu, Pb e Cd	Amostras inorgânicas ambientais	N-sulfoniletlenobis(ditiocarbamato)	Contas de poliestireno divinilbenzeno macroporoso	Fluorescência de Raio-X ou AAS
1996	101	Cu, Hg, Pb	Água mineral	Na-DDC e APDC	Pré-concentração	pH 4,0 e det. por

			e torneira		com mistura de ditiocarbamatos e extração com MIBK	TR-XFS
1996	102	As, Sb, Bi, Hg, Pb, Sn e Se	Águas do mar, mineral, mar e torneira	HMDC	Extração com fase sólida, espuma de poliuretano	pH $4,5 \pm 0,5$, det. com ICP OES acoplado com geração de hidreto
1995	103	Hg	Águas naturais	Resina ditiocarbamato e DDC butilado com reagente de Grignard	Extração em fase sólida (cromatografia gasosas)	AAS
1995	104	Ni	Amostras biológicas (sangue, urina, cabelo, chá, soro)	APDC	Extração com MIBK em fluxo	pH entre 5 e 7 ETAAS
1995	105	Pb, Cd e Zn	Águas	DDC	Extração em fase	AAS

			naturais e soluções salinas		sólida com sílica gel	
1994	24	Ag	Material geológico	Fe(II) DDC	Pré-concentração por co-precipitação	Dissolvido em MIBK e analisado por AAS
1994	106	Cu>Zn>Ni>Co	Soluções etanólicas	3-propiletlenodiamina ditiocarbamato	Extração em fase sólida, ancorado covalentemente em sílica gel	Espectro infravermelho
1994	5	Cu, Cd, Ni e Pb	Água do mar sintética	Zn-DBDC	Extração em fase sólida com naftaleno microcristalino	pH 9,0, eluição com HNO ₃ (4M) e det. com AAS
1993	69	Cd(II), Cu(II), Zn(II), Co(II), Fe(III), Ni(II) e Pb(II)	Amostras de hemodiálise	APDC e NaDDC	Extração com Amberlite XAD-2 em pH 4,5	Desorção ultrassônica e determinação com ICP OES

1993	69	Mo(VI) e V(IV)	Amostras de hemodiálise	APDC e NaDDC	Extração com Amberlite XAD-2 em pH 2,5	Desorção ultrassônica e determinação com ICP OES
1993	69	Mn(II) e U(VI)	Amostras de hemodiálise	APDC e NaDDC	Extração com Amberlite XAD-2 em pH 8,0	Desorção ultrassônica e determinação com ICP OES
1993	107	Fe, Co, Ni, Hg, Cu, Zn e Pb	amostras ambientais e sintéticas	piperazina-1,4-bis(ditiocarbamato)	Precipitação em pH 6-7	Medida direta do precipitado por XRF
1992	71	Cr(VI)	Água do mar sintética e potável certificada	APDC	Extração em fluxo	ETAAS
1992	109	Mo	Águas fresca e do mar	Co-DDC	Co-precipitação em pH $4,0 \pm 0,5$	dissolvido com 0,1 mL de HNO ₃ diluído e det. em ICP OES

1992	110	Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mn Mo, Ni, Pb, Pd, Sn, Tl, V e Zn	Silicatos alcalinos (vidros)	HMA-HMDC	Pré-concentração por co-precipitação em pH $5,8 \pm 0,1$	Detecção por AAS, ICP-OES e TR-XFS
1992	111	Mn	águas naturais e torneira	resina quelante poli(ditiocarbamato)	Extração em fase sólida em pH 10,0	Eluídos com 5 mL de HNO ₃ (8M) e det. Por AAS
1992	112	Cu	Estudo de decomposição em meio ácido	PDC	Extração com DIBK e MIBK	Espectrometria UV- Visível
1991	113	Cu, Co, Ce, Fe, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Th, Ti, U, V, Zn	Carvão, óleo combustível residual	Resina poli(ditiocarbamato)	Pré-concentração com resina quelante em pH 5 ou 6	ICP OES
1992	114	V, Co, Zn, As, Fe, Cd, Se e Hg	Águas naturais	APDC e DDC	Co-precipitação	Corrida radioativa
1991	115	Ni	água de chuva e neve de superfície	NaDDC	Extração com xileno e re-extraído com 100 µL de HNO ₃	FC de 500-1000 X e análise por GFAAS

1991	116	Fe, Ni, Cr e Mo	água potável	pentametileno ditiocarbamato	Extraído com MIBK em pH $4,0 \pm 0,5$	FC de 35X Det. por AAS
1991	39	Cd, Co, Cu, Fe, Mn Mo, Ni, Pb, V e Zn	Amostras do Pólo Petroquímico de Camaçari	NaDDC e APDC	Co-precipitação (quelato Zn(II) e celulose modificada) e extração (MIBK, CHCl_3 e CCl_4)	pH entre 5 e 6 e det. com ICP OES
1991	117	Bi	materiais geológicos	TMDTC	Extração em clorofórmio em pH 9,0	EDTA e cianeto (mascarantes) Det. Espectrofotométrica
1991	119	Pb e Se	Água do mar e torneira	Ni-APDC	Co-precipitação	pH 2-3 e det. AAS com amostragem sólida
1990	120	Cd, Cu, Pb, Zn e Fe	Água do mar artificial	resina poliditiocarbamato	Extração em fase sólida, inserção direta	ICP com vaporização eletrotérmica
1986	121	As, Cd, Cr(VI),	Águas de lago	DEADED, ATMDC,	Extração em 2-	13 elementos

		Fe, Pb, V, Zn, Mo, Cu, Co, Sn, Se, Ni,		HMAHMDC, DBADBDC	etilhexil acetato	concentrados simultaneamente a pH 4,9, ICP OES
1985	122	Cd(II), Ag(I), Fe(III), Mo(VI), Ni(II), U(VI), V(V), Zn(II), Hg(III), Bi(III), Pb(II)	Água do mar e urânio	NaHEDC	Extração em XAD-4	eluídos em etanol ácido e det. com AAS ou espectrometria molecular
1983	123	Cd, Cr, Fe, Mn, Ti, V, Zn, Mo, Cu, As, Se, Ni	Urina	Resina poli(ditiocarbamato)	Extração e pré- concentração	Aerossol formado externamente e transportado para um ICP OES
1983	124	Al, Ba, Ca, Cd, Cu, Co, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V, Zn, As, Se, Hg	Ossos humanos e animais	Resina poli(ditiocarbamato)	Pré-concentração com resina quelante em pH 5	ICP OES , geração de hidreto e atomização eletrotérmica

1979	125	Pb, Cd e Zn		Bis(dietilditiocarbamato) e ácido dietilditiocarbâmico	Extração Líquido-líquido em CHCl ₃	
1994	126	Co, Ni e Cu		Na-DDC		Surfactantes e Det. espectrofotométrica
1999	48	Sb(III)	Água de torneira e urina	APDC	Especiação em microcoluna com C ₁₆ -sílica gel	Eluído com etanol e det. por GFAAS
1998	139	Cr(II) e Cr(VI)	águas	APDC	Extração fase sólida acoplada com cromatografia liq. Com fase reversa	Espectrofotometria UV-Visível
1997	128	Fe(III)	Food stuffs	dimetilditiocarbamato		Espectrofotometria
1998	140	Cd, Co, Cu, Fe, Ni e Pb	Amostras de hemodiálise	APDC	Extração em fase sólida com amberlite XAD-2 em pH 4,5	ICP OES
1992	145	Cu (II)e Fe(III)	água	APDC	Extração liq-liq com clorofórmio em pH 3,0	AAS

1992	146	Cu, Cd, Mn, Co, Pb, Ni e Fe	Água de rio	APDC	Extração em fase sólida com amberlite XAD-4 em pH 6,0	AAS
1992	147	Pb, Cu, Cd e Ni	Água do mar	APDC e NaDDC	Extração liq-liq com DIBK e de retorno (HCl e HNO ₃ 1%)	GFAAS
1992	148	Cu, Ni e Zn		Ácido 2-amino-1- ciclopenteno-1- ditiocarboxílico	Extração em fase sólida com sílica gel	Espectrofotometria e reflectância
1996	132	Hg	águas	Resina ditiocarbamato	Extração em fase sólida com especiação	AAS
1995	82	Pb	ovo	APDC	Extração em fase sólida com poliestireno	AAS
1995	136	Pb e Cd	Amostras biológicas e ambientais	Morfolina-4 ditiocarbamato	Extração em fase sólida com naftaleno microcristalino	Polarografia com pulso diferencial
1994	137	Zn, Cd, Pb e Cu	Água do mar	DDC e APDC	Extração	voltametria