

CAPÍTULO XIV

APLICAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

14.1. Aplicação Analítica

O procedimento analítico otimizado foi aplicado na análise de amostras de água de mar coletadas durante os anos de 2001 a 2003 em várias praias de Salvador, na região da Baía de Todos os Santos e efluentes hídricos da Refinaria Landulfo Alves de Mataripe (RLAM). Estes dados, por sua vez, foram confrontados com outros já existentes, retirados da literatura científica, bem como a Resolução CONAMA nº 20/86 para águas salinas ^[27]. Os resultados também foram analisados através de análise de variância para constatar se há diferença significativa entre as respostas obtidas.

14.2. Determinação de Vanádio

14.2.1. Determinação de Vanádio em amostras de água de mar da orla de Salvador

Vanádio foi determinado em amostras de água de mar da orla de Salvador, e em alguns casos, foram realizadas adições do metal para averiguar a sua recuperação através do método proposto, obtendo então recuperações entre 92 a 105 % deste metal, como mostra a tabela 14.1.

Tabela 14.1. - Determinação de vanádio em amostras de água de mar da orla de Salvador (n= 3)

| Amostra de água de mar | Vanádio adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Vanádio encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Recuperação (%) |
|------------------------|---|---|-----------------|
| Água de mar sintética | 0 | < LOD | --- |
| | 12,50 | $12,26 \pm 0,10$ | 98,1 |
| Ribeira | 0 | $1,59 \pm 0,02$ | --- |
| Boa Viagem | 0 | $1,21 \pm 0,03$ | --- |
| | 1,25 | $2,43 \pm 0,20$ | 97,6 |
| Porto da Barra | 0 | $3,13 \pm 0,09$ | --- |
| | 12,50 | $14,68 \pm 0,17$ | 92 |
| Ondina | 0 | $1,77 \pm 0,04$ | --- |
| | 12,50 | $14,90 \pm 0,16$ | 105 |
| Praia da Sereia | 0 | $3,42 \pm 0,62$ | |
| Jardim de Alá | 0 | $1,73 \pm 0,06$ | --- |
| | 12,50 | $14,16 \pm 0,17$ | 99,4 |
| Boca do Rio | 0 | $1,89 \pm 0,08$ | --- |
| | 12,50 | $12,90 \pm 0,20$ | 103 |
| Corsário | 0 | $3,05 \pm 0,08$ | --- |
| | 12,50 | $15,33 \pm 0,16$ | 98,2 |
| Jaguaribe | 0 | $3,46 \pm 0,83$ | |
| Patamares | 0 | $3,12 \pm 0,22$ | |
| Piatã | 0 | $3,20 \pm 0,11$ | |
| Itapoã | 0 | $2,73 \pm 0,24$ | |
| Stella Mares | 0 | $3,45 \pm 0,08$ | --- |
| | 12,50 | $15,38 \pm 0,14$ | 95,4 |

Volume de amostra: 800 mL *- Em 95% de nível de confiança.

14.2.2. Determinação de Vanádio em amostras de água de mar da Baía de Todos os Santos

A determinação de vanádio na região da Baía de Todos os Santos teve como objetivo estudar os níveis de vanádio nas regiões próximas à Refinaria Landulfo Alves de Mataripe (RLAM), a fim de verificar possíveis contaminações causadas pela descarga constante de efluentes salinos. Os resultados demonstraram que nas amostras analisadas, os limites de vanádio estão acima da média de concentração deste metal em água de mar, indicando uma possível influência do descarte destes efluentes (tabela 14.2)

Tabela 14.2. - Determinação de vanádio em amostras de água de mar da Baía de Todos os Santos.

| Ponto | Vanádio encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$). | Vanádio adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Recuperação. (%) |
|-------|--|---|------------------|
| 01 | $4,29 \pm 0,29$ | | |
| 02 | $4,51 \pm 0,34$ | | |
| 03 | $4,20 \pm 0,23$ | $5,55 \pm 0,23$ | 102 |
| 04 | $4,27 \pm 0,15$ | | |
| 05 | $4,25 \pm 0,24$ | | |
| 06 | $4,49 \pm 0,21$ | | |

14.2.3. Determinação de Vanádio em amostras de efluentes hídricos

Dentre as amostras de efluentes hídricos analisadas, uma delas mostrou alta concentração de vanádio, muito acima da concentração encontrada em água de mar, demonstrando uma possível influência destes efluentes quando descartados (Tabela 14.3).

Tabela 14.3. - Determinação de vanádio em amostras de efluentes hídricos (n= 3)

| Amostra | Vanádio adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Vanádio encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Recuperação (%) |
|---------------|--|--|--------------------|
| Ponto 8 UI-76 | 0 | $7,06 \pm 0,06$ | ---- |
| | 1,25 | $8,30 \pm 0,03$ | 99,2 |
| Ponto 8 U-75 | 0 | $2,99 \pm 0,05$ | --- |
| | 12,50 | $14,98 \pm 0,30$ | 95,9 |
| Ponto 8 U-75 | 0 | $2,23 \pm 0,22$ | --- |
| | 12,50 | $14,44 \pm 0,12$ | 97,7 |
| Ponto 8 U-76 | 0 | $1,93 \pm 0,05$ | --- |
| | 1,25 | $3,20 \pm 0,08$ | 102 |

Volume de amostra: 800 mL

*- Em 95% de nível de confiança. **- Vanádio na presença de vários íons metálicos.

14.3. Determinação de Cobre

14.3.1. Determinação de Cobre em amostras de água de mar da orla de Salvador

Cobre também foi determinado nas amostras de água de mar coletadas na orla de Salvador, e em alguns casos, este metal foi adicionado para verificar a eficiência do método otimizado, obtendo-se recuperações de 94 -100%. Os resultados encontrados estão dentro da conformidade daqueles referenciados na literatura (Tabela 14.4).

Tabela 14.4. - Determinação de cobre em amostras de água de mar da orla de Salvador (n= 3).

| Amostra de água de mar | Cobre adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Cobre encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Recuperação (%) |
|------------------------|--|--|--------------------|
| Água de mar sintética | 0 | < LOD | --- |
| | 12,50 | $12,38 \pm 0,11$ | 99,0 |
| Ribeira | 0 | $0,68 \pm 0,03$ | --- |
| Boa Viagem | 0 | $0,53 \pm 0,13$ | --- |
| | 1,25 | $1,74 \pm 0,25$ | 96,8 |
| Porto da Barra | 0 | $0,38 \pm 0,11$ | --- |
| | 12,50 | $13,51 \pm 0,17$ | 105 |
| Ondina | 0 | $0,48 \pm 0,10$ | ---- |
| | 12,50 | $12,25 \pm 0,16$ | 94 |
| Praia da Sereia | 0 | $0,47 \pm 0,06$ | |
| Jardim de Alá | 0 | $0,36 \pm 0,04$ | --- |
| | 12,50 | $15,55 \pm 0,18$ | 100 |
| Boca do Rio | 0 | $0,13 \pm 0,05$ | --- |
| | 12,50 | $12,50 \pm 0,06$ | 100 |
| Corsário | 0 | $0,38 \pm 0,04$ | --- |
| | 12,50 | $12,56 \pm 0,06$ | 97,4 |
| Jaguaribe | 0 | $0,34 \pm 0,04$ | |
| Patamares | 0 | $0,20 \pm 0,05$ | |
| Piatã | 0 | $0,15 \pm 0,04$ | |
| Itapoã | 0 | $0,14 \pm 0,04$ | |
| Stella Mares | 0 | $0,94 \pm 0,02$ | --- |
| | 12,50 | $13,21 \pm 0,14$ | 98 |

Volume de amostra: 800 mL

*- Em 95% de nível de confiança.

14.3.2 Determinação de Cobre em amostras de água de mar da Baía de Todos os Santos

A concentração de cobre foi determinada em alguns pontos da Baía de Todos os Santos, sendo que o teor mais alto de cobre ocorreu no ponto mais próximo da Refinaria Landulfo Alves, contudo, dentro da faixa de concentração normalmente encontrada em água de mar e dos limites estabelecidos pelo CONAMA (<0,05 mg/L de Cu) (Tabela 14.5).

Tabela 14.5. - Determinação de cobre em amostras de água de mar da Baía de Todos os Santos.

| Ponto | Cobre encontrado. | Cobre adicionado. | Cobre recuperado (%) |
|-------|-------------------|-------------------|----------------------|
| 01 | 0,34 ± 0,13 | | |
| 02 | 0,38 ± 0,26 | | |
| 03 | 0,73 ± 0,07 | 1,70 ± 0,09 | 96,6 |
| 04 | 0,55 ± 0,15 | | |
| 05 | 0,44 ± 0,11 | | |
| 06 | 0,39 ± 0,07 | | |

14.3.3. Determinação de Cobre em amostras de efluentes hídricos

As amostras de efluentes hídricos da RLAM analisadas tiveram a concentração de cobre dentro dos limites aceitáveis. A amostras também sofreram adição de metal para verificar a eficiência da recuperação, conforme tabela 14.6.

Tabela 14.6. - Determinação de cobre em amostras de efluentes hídricos (n= 3).

| Amostra | Cobre adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Cobre encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Recuperação (%) |
|-------------------------|---|---|----------------------------|
| Ponto 8 U-76 (25/04/02) | 0 | $0,53 \pm 0,02$ | ---- |
| | 1,25 | $1,75 \pm 0,02$ | 97,1 |
| Ponto 8 U-75 (12/08/02) | 0 | $1,03 \pm 0,07$ | --- |
| | 12,50 | $13,26 \pm 0,12$ | 97,8 |
| Ponto U-75 (06/08/02) | 0 | $0,88 \pm 0,14$ | --- |
| | 12,50 | $13,40 \pm 0,16$ | 100 |
| Ponto 8 U-76 (15/08/02) | 0 | $2,62 \pm 0,08$ | --- |
| | 1,25 | $3,83 \pm 0,24$ | 96,8 |

Volume de amostra: 800 mL

*- Em 95% de nível de confiança.**- Cobre na presença de vários íons metálicos.

CONCLUSÕES

Este trabalho teve como principal objetivo a avaliação preliminar e controle de vanádio e cobre em água de mar e efluentes de refinaria de petróleo para o desenvolvimento de protocolo analítico, utilizando PAN como agente complexante e carvão ativado como fase sólida, tendo a Estatística como ferramenta.

Com as aplicações de planejamentos fatoriais e otimização das variáveis experimentais utilizando matriz de Doehlert, foi possível a otimização de um procedimento baseado na extração em fase sólida, por ser mais eficiente e permitir um menor número de experimentos, além de melhorar a qualidade dos resultados e facilitar sua interpretação.

O planejamento multivariado permitiu a identificação dos fatores que exercem influências significantes no sistema estudado. No caso do complexo vanádio(IV)-PAN, os fatores mais significativos foram pH e massa de carvão ativado, juntamente com a interação (pH x massa de carvão ativado). Após a otimização Doehlert, foi possível estabelecer as condições ótimas para a utilização do sistema.

No caso do complexo cobre(II)-PAN, os fatores significativos foram massa de PAN, pH e massa de carvão ativado, bem como as interações (massa de PAN x pH) e (pH x massa de carvão ativado). A otimização Doehlert também foi realizada, obtendo-se os valores adequados para a determinação deste metal em matriz salina.

As condições favoráveis para a formação do complexo V(IV)-PAN e adsorção pelo carvão ativado, foram confirmadas através da determinação das propriedades cinéticas e termodinâmicas dentro das condições estabelecidas no sistema.

A determinação através de separação e pré-concentração de cobre e vanádio, utilizando fase sólida, permitiu a caracterização destes metais na costa de Salvador, obtendo-se dados consistentes com aqueles reportadas na literatura.

Os valores obtidos para vanádio nas amostras referentes à Baía de Todos os Santos, mostraram-se acima da média referenciada na literatura, sugerindo uma possível influência do descarte de efluentes industriais na região.

O desenvolvimento do protocolo analítico para pré-concentração e determinação de cobre e vanádio em amostras de água de mar na região da Baía de Todos os Santos, bem como em efluentes hídricos da Refinaria Landolfo Alves de Mataripe (RLAM) criou a possibilidade de monitoramento e controle dos níveis destes metais na região para a conservação da qualidade do ambiente marinho.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As técnicas espectroanalíticas são ferramentas importantes para a determinação de elementos traços, principalmente em matrizes complexas. Estas por sua vez, aliadas às técnicas de separação de matriz e pré-concentração do analito, fornecem o mecanismo necessário para a solução de problemas relacionados por efeito da matriz e baixa sensibilidade.

A metodologia apresentada para a separação, pré-concentração e determinação de vanádio e cobre em amostras de água de mar por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado, utilizando PAN como agente complexante e carvão ativado como fase sólida apresentou resultados satisfatórios, sendo posteriormente aplicada no monitoramento da água do mar da Baía de Todos os Santos e no controle do teor destes metais em efluentes salinos da Refinaria Landulfo Alves de Mataripe.

A caracterização físico-química da adsorção do complexo vanádio(IV)-PAN sobre carvão ativado, reforçou a forte habilidade de adsorção desta fase sólida, favorecendo a separação da matriz salina.

O desenvolvimento de procedimentos analíticos envolvendo otimização por técnicas multivariadas possui a vantagem de ser mais econômico, mais rápido e efetivo.

A aplicação de planejamento fatorial e matriz Doehlert permitiu a otimização de um procedimento mais eficiente utilizando um número de experimentos muito pequeno comparado com a técnica univariada. Os resultados encontrados em amostras de água de mar mostraram concordância com os dados apresentados na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GREENWOOD N. N., Earnshaw, A. - *Chemistry of the Elements* - Second Edition
2. WEEKS, M. E., Leicester, H. M. – *Discovery of the Elements* – Journal of Chemical Education, 7th edition, Easton, 1968;
3. LEE, J. D. – *Química Inorgânica Não Tão Concisa* – 5^a ed., São Paulo, Edgard Blucher, 1999;
4. OEHME, Frederick W. - *Toxicity of Heavy Metals in the Environment* – Part 2 – Marcel Dekker, Inc.;
5. Portaria nº 80 da Agência Nacional de Petróleo – ANP - 1999
6. WUILLOUD, R. G., Salonia, J. A., Gasquez, J. A., Olsina R. A., Martinez L. D. – *On-line pre-concentration system for vanadium determination in drinking water using flow injection-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry* – Analytica Chimica Acta, 420: (1) 73-79 SEP 7 2000
7. SPERLING, Klaus Richard, Bahr Barbara, Ott Jam – *Vanadium in marine mussels and algae* – Fresenius J. Anal. Chem. (2000) 366: 132-136
8. SKIROW, Riley – *Chemical Oceanography* – 2nd edition;
9. GRASSHOFF, K., K. Kremling and M. Ehrhard – *Methods of Seawater Analysis* – Third Completely Revised and Extended Edition – Wiley-VHC;

10. KENNISH, M. J. - *Practical Handbook of Marine Science* - 2nd Ed, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1994).

11. GOLDBERG, Edward D. – *The Sea – Ideas and Observations on Progress in the Study of the Seas* – vol. 5, 1974 – John Wiley & Sons

12. GUZMAN, H. M., Jarvis, K. E. – *Vanadium century from Caribbean reef corals: A tracer of oil pollution in Panama* – *AMBIO*, 25: (8) 523-526 DEC 1996

13. RILEY, J. P. and R. Chester – *Introduction to Marine Chemistry* – Academic Press Inc. 1971

14. AUGER, Y., Bodineau, L., Leclercq, S., Wartel, M. – *Some aspects of vanadium and chromium in the English Channel* – *Continental Shelf Research* 19: (15-16) 2003-2018 DEC 1999

15. JIE, N., Zhang, Q., Yao, G, - *Study of vanadium (V) with Scenedesmus obliquus* – *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* (2001) 67: 431-437

16. SHILLER, A. M., Mao, L. J. – *Dissolved vanadium in rivers: effects of silicates weathering* – *Chemical Geology*, 165: (1-2) 13-22 APR 4 2000

17. ÓVARI, M., Csukás, M., Zárny, Gy - *Speciation of beryllium, nickel and vanadium in soil samples from Csepel Island, Hungary* – *Fresenius J. Anal. Chem.*, (2001)0370: 768-775

18. BOSQUE-SENDRA, J.M., Valência, M^a Carmem, Boudra Said – *Speciation of vanadium (IV) e vanadium (V) with Eriochrome Cyanine R in natural waters by solid phase spectrophotometry* – *Fresenius J. Anal. Chem.* (1998), 360: 31-37

-
19. COTTON, F. A., Wilkinson, G. – *Advanced Inorganic Chemistry* – 5th edition, Wiley, New York, 1988, p.66
20. BANERJEE, D., Mondal, B. C., Das Debasis, Das, A. K. – *Use of Imidazole 4,5-Dicarboxylic Acid Resin in Vanadium Speciation* *Microchim. Acta*, 141, 107-113 (2003)
21. ABBASSE, Ghiasse, Ouddane, Baghdad, Fischer, Jean Claude - *Determination of trace levels of dissolved vanadium in seawater by use synthetic complexing agents* - *Anal. Bioanal. Chem.* – (2002) 374: 873-878
22. DAS, AK, - *Trace Metal Status in Marine Biological Samples: a review* – *International Journal of Environment and Pollution*, 13: (1-6) 208-225, 2000.
23. CURTIUS, AJ, Seibert, EL, Fiedler, HD – *Avaliando a Contaminação de Elementos Traço em Atividades de Maricultura. Resultados Parciais de um Estudo de Caso Realizado Ilha de Santa Catarina, Brasil* - *Química Nova*, vol. 26, nº 1, 44-52, 2003.
24. VEGUERIA, SFJ, Godoy, JM, Miekeley, N – *Determinação de Metais em Água do mar Usando Sistema de Injeção em Fluxo com Pré-concentração em Coluna* – 11º Encontro Nacional de Química Analítica
25. VEGA, M, Constant MG, van de Berg – *Determination of vanadium in sea water by catalytic asorptive cathodic stripping voltammetry* – *Analytica Chimica Acta* 293, (1994) 19-28

-
26. DUPONT, V, Auger Y, Jeandel, C, Wartel, M – *Determination of vanadium in Seawater by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Using Chelanting Resin Column Preconcentration* – Anal. Chem. 1991, 63, 520-522.
27. Resolução CONAMA nº 20 de 18 de julho de 1986 para águas classificadas como classe 5.
28. SARGENTELLI, V., Mauro, A. E., Massabni, A. C. – *Aspectos do Metabolismo do Cobre no Homem* – Química Nova, v. 19, nº 3, p.290, maio/junho 1996;
29. PRASSAD, A. S.; Oberleas, D. – *Trace Elements in Human and Disease vol 1: Zinc and Copper* - New York, Academic Press, 1976;
30. YEATS, P.A. and L. Chou – *Covariance of Copper Concentrations in Lobsters and Seawater* – Bull. Environ. Contam. Toxicol. (2001) 67:455-462, Springer Verlag New York Inc.
31. FARGAŠOVÁ A. – *Interactive Effect of Manganese, Molybdenum, Nickel, Copper I and II, and Vanadium on the Freshwater Alga Scenedesmus quadricauda* – Bull. Environ. Toxicol. (2001) 67:688-695, 2001 Springer-Verlag New York Inc.
32. MUSIBONO, D. E. and Day J. A. – *The Effect on mortality and growth in the freshwater amphipod Paramelita nigroculus (Barnard) exposed to a mixture of Al and Cu in acid waters* – Water Research, 33: (1) 207-213 JAN 1999
33. PESAVENTO M., Biesuz R., Baffi F., Gnecco C. – *Determination of metals ions concentrations and speciation in seawater by titration with an iminodiacetic resin* – Analytica Chimica Acta, 401: (1-2) 265-276 NOV 29 1999

-
34. LUND, Walter – *Speciation analysis – why and how?* – Fresenius J. Anal. Chem. (1990) 337: 557-564
35. SUNDA W.G., Lewis J. A. M. – *Limnol. Oceanogr.*- 23:870 (1978)
36. SUNDA W. G., Klaveness D., Palumbo V.- *Complexation of trace metals in natural waters* – Nijhoff/Junk, The Hague, p 393 (1984)
37. Relatório Técnico de Avaliação da Qualidade das Águas Costeiras Superficiais da Baía de Todos os Santos - 2002
38. ELLIS, LA, Roberts, DJ – *Determination of copper, cadmium, manganese and lead in saline water with flow injection and atom trapping atomic absorption spectrometry* – Journal of Analytical Atomic Spectrometry, July 1998, vol. 13 (631-634)
39. HOSTEN, E, Welz,B – *Evaluation of an immobilised macrocyclic material for on-line column preconcentration and separation of cadmium, copper and lead for electrothermal atomic absorption spectrometry* – Analytica Chimica Acta, 392, (1999), 55-65
40. AKAGI T., Haraguchi, H,- *Simultaneous Multielement Determination of Trace Metals Using 10 mL of Seawater by Inductively of Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Gallium Coprecipitation and Microsampling Technique* – Anal. Chem. 1990, 62, 81-85.
41. CHENG, Kuang Lu, Bray, Roger H. – *1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol as a Possible Analytical Reagent* – Analytical Chemistry, vol.27, nº 05, MAY, 1955

42. UENO, Keihei, Imamura, Toshiaki, Cheng, K. L. – *Handbook of Organic Analytical Reagents* – 2nd edition, CRC Press Inc., 1992.

43. SOYLAK, M., I. Narin, M. Dogan – *Trace enrichment and atomic absorption spectrometric determination of lead, copper, cadmium and nickel in drinking waters samples by use of an activated carbon column* - *Anal Lett.*, 30 (1997) 2801-2810.

44. CORNEJO-PONCE, L., P. Peralta-Zamora, M. I. M. S. Bueno – *Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry determination of lead after liquid-liquid extraction with (2-pyridylazo)-2-naphthol immobilized on silica* - *Quim Nova*, 19 (1996) 30-32.

45. CORNEJO-PONCE, L., P. Peralta-Zamora, M. I. M. S. Bueno – *Pre-concentration of rare earths using silica gel loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) and determination by energy dispersive X-ray fluorescence* - *Talanta*, 46 (1998) 1371-1378.

46. TAHER, M.A., S. Puri, R. K. Bansal – *Derivative spectrophotometric determination of iridium after preconcentration of its 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol complex on microcrystalline naphthalene* - *Talanta*, 45 (1997) 411.

47. NARIN, I., M. Soylak, L Elci, M. Dogan – *Separation and enrichment of chromium, copper, nickel and lead in surface seawater samples on a column filed with Amberlite XAD-2000* - *Anal Lett.*, 34 (2001) 1935-1947.

48. SHEMIRANI, F., B. T. S. Akhavi – *Preconcentration and determination of trace cadmium using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) immobilized on surfactant-coated alumina* - *Anal. Lett.* 34 (2001) 2179-2188.

49. FERREIRA, S. L. C., C. F. de Brito, A. F. Dantas AF, N. M. L. Araújo, A. C. S. Costa – *Nickel determination in saline matrices by ICP-AES after sorption on Amberlite XAD-2 loaded with PAN* - Talanta, 48 (1999) 1173-1177.

50. BERMEJO-BARRERA, P., N. Martinez-Afonso, A. Bermejo-Barrera – *Separation of gallium and indium from ores matrix by sorption on Amberlite XAD-2 coated with PAN* - Fresenius J. Anal. Chem, 369 (2001) 191-194.

51. YEBRA, M. C., N. Carro, M. F. Enriquez, A. Moreno-Cid, A. Garcia – *Field sample preconcentration of copper in sea water using chelating minicolumns subsequently incorporated on a flow-injection-flame atomic absorption spectrometry system* - Analyst, 126 (2001) 933-937.

52. KENAWY, I. M. M, M. A. H. Hafez, M. A. Akl, R. R. Lashein – *Determination by AAS of some trace heavy metals ions in some natural and biological samples after their preconcentration using newly chemically modified chloromethylated polystyrene – PAN in-exchanger* - Anal. Sci. 16 (2000) 493-500.

53. PINTO, C. G., J. L. P. Pavon, B. M. Cordero, E. R. Beato, S. G. Sanchez – *Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometry: application to the determination of cadmium* - J. Anal. At. Spectrom., 11 (1996) 37-41.

54. OLIVEROS, MCC, O.J. de Blas, J. L. P. Pavon – *Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometry: application to the determination of nickel and zinc* - J. Anal. At. Spectrom., 13 (1998) 547-550.

55. LIBES, Susan M. - An Introduction to Marine Biogeochemistry;

56. RILEY, J. P. and R. Chester – *Introduction to Marine Chemistry* – Academic Press Inc.;OK

57. KRENKEL, P. A. – *Heavy Metals in the Aquatic Environment* – An International Conference – Pergamon Press;

58. CHEN C. Y., Danadurai K. S. K. e Huang, S. D. – Direct and simultaneous determination of copper, manganese and molybdenum in seawater with a multielement electrothermal atomic absorption spectrometer – *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16:(4) 404-408 2001;

59. RUCANDIO I, Petit D - *Determination of cadmium in coal fly ash, soil and sediment samples by GFAAS with evaluation of different matrix modifiers Fresenius Journal of Analytical Chemistry* - 364: (6) 541-548 JUL 1999;

60. CHAN MS, Huang SD - *Direct determination of cadmium and copper in seawater using a transversely heated graphite furnace atomic absorption spectrometer with Zeeman-effect background corrector* – *Talanta*- 51: (2) 373-380 FEB 7 2000;

61. JONG JTM, Boye M, Schoemann VF, Nolting RF, de Baar HJW - *Shipboard techniques based on flow injection analysis for measuring dissolved Fe, Mn and Al in seawater* - *Journal of Environmental Monitoring* - 2: (5) 496-502 2000;

62. YEBRA, M. C., N. Carro e A. Moreno-Cid – *Optimization of field flow pre-concentration system by experimental design for the determination of copper in sea water by flow-injection-atomic absorption spectrometry* - *Spectrochimica Acta Part B* – 57 (2002) 85-93;

52. YAMANE, T., Osada Y. e Suzuki M. – *Continuous flow system for the determination of trace vanadium in natural waters utilizing in-line preconcentration/separation coupled with catalytic photometric detection* – *Talanta*, 45: (3) 583-589 JAN 1998;

64. GROTTI, M., Abelmoschi M.L., Soggia F. e Frache R. – *Determination of trace metals in sea-water by electrothermal atomic absorption spectrometry following solid-phase extraction: quantification and reduction of residual matrix effects* – *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17: (1) 46-51 JAN 2002;

65. VANDECASTEELE, C. and C. B. Block – *Moderns Methods for Trace Element Determination* – John Wiley & Sons;

66. WELZ, Bernhard and Michael Sperling – *Atomic Absorption Spectrometry* – Third, Completely Revised Edition, Wiley-VHC, 1999;

67. CHEN, J, Teo KC – *Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction* – *Analytica Chimica Acta*, 450 (2001) 215-222

68. SANTELLI, R. E., Gallego, M., Valcárcel, M. – *Preconcentration and Atomic Absorption Determination of Copper Traces in Waters by On-line Adsorption-elution on an Activated Carbon Minicolumn* – *Talanta*, vol. 41, nº 5, p.817-823, 1994

69. CARASEK, E., Jussara W. T., Mauro Scharf – *A New Method of Microvolume Back-extraction Procedure for Enrichment of Pb and Cd and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry* – *Talanta*, 56 (2002), p. 185-191

70. KOŚCIELNIAK, P, Kozak M. – *Examination of interferences in flame atomic absorption spectrometry using a flow injection technique* – *Analytica Chimica Acta*, 438, (2001), 187-194

71. ANDREAE, MO, Philip N.F.J – *Determination of Germanium in Natural Waters by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Hydride Generation* – *Anal. Chem.*, 1981, vol. 53, 287-291.

72. CABON JY, Cabon N. – *Speciation of major arsenic species in seawater by flow injection generation atomic absorption spectrometry* – *Fresenius J. Anal. Chem.* (2000) 368: 484-489

73. THOMPSON, M., Pahlavanpour, Walton SJ – *Simultaneous Determination of Trace Concentrations of Arsenic, Antimony, Bismuth, Selenium and Tellurium in Aqueous Solution by Introduction of the Gaseous Hydrides into an Inductively Coupled Plasma Source for Emission Spectrometry* – *Analyst*, July, 1978, vol. 103, p.705-713

74. SOHRIN, Y., Fujishima, Y., Chiba, A. e Ishita, T. – *Development of a multi-elemental determination of ultratrace metals in seawater* – *Busenki Kagaku*, 50: (6) 369-382 JUN 2001;

75. CABON, JY – *Influence of experimental parameters on the determination of antimony in seawater by atomic absorption spectrometry using a transversely heated graphite correction* – *Anal. Bioanal. Chem.* (2002) 374: 1282-1289

76. YAN-ZHONG, L, Mei L, Zhu R – *Determination of selenium in seawater by Zeeman GFAAS using nickel plus NH₄NO₃ modifier* – Fresenius J. Anal. Chem. (1997) 357: 112-116

77. RANGEL, AT, Campos RC, Moreira I – *Comparative study of different procedure for determination of total manganese in coastal waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry* – Atomic Spectroscopy, 19 (4), 133-136, JUL-AUG 1998

78. CABON, JY – *Effects of various salts on the determination of arsenic by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Direct determination in seawater*

79. GROTTI, M, Leardi, R, Gnecco, C, Frache R – *Determination of manganese by furnace atomic absorption spectrometry: matrix effect control by multiple linear regression model* – Spectrochimica Acta Part B – Atomic Spectroscopy, 54 (5) 845-851 MAY, 10, 1999

80. BERMEJO-BARRERA, P, Moreda-Pinero, J, Moreda-Pinero A, Bermejo-Barrera A – *Usefulness of the chemical modification and the multi-injection technique approaches in the eletrothermal atomic absorption spectrometric determination of silver, arsenic, cadmium, mercury, nickel and lead in sea-water* – Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13: (8), 777-789, AUG, 1998

81. GRINSHTEIN, HL, Vilpan, YA, Vasilieva, LA, Kopeikin, VA – *Reduction of matrix interference during the atomic absorption determination of lead and cadmium in strongly interfering matrix samples using a two-step atomizer with vaporizer purging* – Spectrochimica Acta Part B 54 (1999), 745-752

82. MONTASER, A., Golightly, D. W. - *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry* - Chichester, John Wiley, (1999).

83. HIRAYAMA, K., Kageyama S. e Unohara N. – *Mutual Separation and Preconcentration of Vanadium (V) and Vanadium (IV) in Natural Waters with Chelating Funcional Group Immobilized Silica-gels Followed by Determination of Vanadium by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission-Spectrometry* – *Analyst* 117: (1) 13-17 JAN 1992;

84. HIRATA, S., Ishida Y., Aihara, M., Honda K. e Shikino, O – *Determination of trace metals in seawater by on-line preconcentration inductively plasma mass spectrometry* – *Analytica Chimica Acta*, 438: (1-2) 205-214 JUL 3 2001;

85. BECK N. G., Franks R. P. e Brunland K. W. – *Analysis for Cd, Cu, Ni, Zn and Mn in estuarine water by inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with an automated flow injection* – *Analytica Chimica Acta*, 455:(1)11-22 MAR 18 2002;

86. JEREZ, Vegueira S. F., Godoy, J. M., Miekeley N. e Pereira A. P. – *Determination of Traces metals in seawater by Inducyively Coupled Plasma Mass Spectrometry with preconcentration on iminodiacetate resin - Sixth Rio Symposium on Atomic Spectrometry* – December 3-9 2000, Chile;

87. VALDERI, L. Dressler, Dirce Pozebon e Adilson J. Curtius – *Determination of heavy metals by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line separation and preconcentration*– *Spectrochimica Acta Part B*, (1998) 1527-1539

88. DRESSLER, VL, Seibert, EL, Pozebon, D, Curtius, AJ – *Determination of Hg in Sea Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Following On-Line Separation* – Sixth Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Dezembro, 3-9, 2000

89. ZUCCHI, C., Forneris, M., Martínez, L., Oisina, R. Marchevsky, E. – *Sensitive spectrophotometric determination of vanadium with hydrogen peroxide and 2-(5-chloro-2-pyridylazo)-5-dimethylaminophenol after extraction with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine* – Fresenius J. Anal. Chem. (1998) 360: 128-130

90. BOTELHO, GMA, Campos, RC, Jackson, KW – *Determination of traces Elements in Carbonaceous Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry: Microwave Digestion Versus Slurry Sampling*

91. NAGAHIRO, T, Wang, GF, Satake, M, - *Column Preconcentration of Aluminum and Copper (II) in Alloys, Biological Samples and Environmental Samples with Alizarin Red S and Cetyltrimethylammonium-Perchlorate Adsorbent Supported on Naphthalene Using Spectrometry* – Microchemical Journal, 52, 247-256 (1995).

92. SOYLAK, M, Do^oan M – *Column Preconcentration of Trace Amounts of Copper on Activated Carbon From Natural Samples* – Analytical Letters, 29 (4), 635-643, 1996.

93. SU, PG, Huang, SD – *Direct and simultaneous determination of Copper and manganese in seawater with a multielement graphite furnace atomic absorption spectrometer* – Spectrochimica Acta Part B – Atomic Spectroscopy, 53: (5), 699-708, MAY, 29 1998

-
94. CABON, JY, LeBihan A – *The determination of Cr, Cu and Mn in seawater with transversely heated graphite furnace atomic absorption spectrometry* – Spectrochimica Acta Part B – Atomic Spectroscopy, 50 (13) 1703-1716 NOV 1995
95. SOHRIN, Y, Fujishima Y, Chiba, A, Ishita T – *Development of a multi-elemental determination of ultratrace metals in seawater* – Buseki Kagaku, 50: (6), 369-382, JUN 2001.
96. FERREIRA, SLC, Santos, HC, Ferreira, JR, Araújo, NML, Costa, ACS, JESUS, DS – *Preconcentration and Determination of Copper and Zinc in Natural Water Samples by ICP-AES after Complexation and Sorption on Amberlite XAD-2* –
97. GUEGUEN C., Dominik J. e Perret D. – *Use of chelating resins and inductively coupled plasma mass spectrometry for simultaneous determination of trace and major elements in small volumes of saline waters samples* – Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 370: (7) 909-912 AUG 2001;
98. BECK, NG, Franks, RP, Bruland KW, - *Analysis for Cd, Cu, Ni, Zn and Mn in Estuarine Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Coupled with Automated Flow Injection System* – Analytica Chimica Acta, 455: (1), 11-22, MAR, 18, 2002.
99. ARSLAN, Z, Ertas N, Tyson, JF, Uden PC – *Determination of trace elements in marine plankton by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)* – Fresenius J. Anal. Chem. (2000) 366:273-282
100. REIG, FB, Mossi, FB, Martinez, VP, Garcia, AP – *Evaluation of the influence of Interferents in Flame Atomic-Absorption Spectrometry and Correction of the Analytical Signal by the Limit Dilution Method*

101. ROSLAND E, Lund W – *Direct determination in sea-water by inductively coupled plasma mass spectrometry* – Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13: (11) 1239-1244, nov 1998

102. SILVA, MM, Krug, FJ, Oliveira, PV, Nóbrega, JÁ, Reis, BF, Penteado, DAG – *Separation and preconcentration by flow injection coupled to tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry* – Spectrochimica Acta Part B, 51 (1996), 1925-1934

103. NEFF, J. Sauer, T. C. and Maciolek, N. Fate – *Effects of produced water discharges in nearshore marine water* – API Publication nº 4472 American Institute Washington D.C., 1989

104. NEFF, J. M. Rabolais, N. N. and Boesch D.F. – *Offshore oil gas development activities potentially causing long-term environment effects* – Elsevier, London 1987

105. MASSART DL, Vandeginste, BGM, Deming, SN, Michotte, Y, Kaufman, L – *Chemometrics: a textbook, vol. 2* – Elsevier 1988

106. NETO, BB, Scarmínio IS, Bruns RE – *Como Fazer Experimentos* – Unicamp, Campinas, 2001

107. ARAÚJO, PW, Brerenton, RG – *Experimental Design II Optimization* – Trends Anal. Chem. 15 (1996) 63-70

108. LUNDSTEDT, T., Seifert, E., Abramo, L., Thelin, B., Nystrom, A., Pettersen, J., Bergman, R. - *Experimental Design and Optimization* - Chemmom. Intell. Lab. Syst., 42 (1998) 3-40

109. NECHAR, M.; MOLINA, M.F.; BOSQUE-SENDRA, J.M. - *Application of Doehlert optimization and factorial designs in developing and validating a solid-phase spectrophotometric determination of trace levels of cadmium.- Anal. Chim. Acta.* v. 382, n. 1-2, p. 117-130, 1999.

110. DOEHLERT, D.H. – *Uniform Shell Designs* -, Appl. Stat., 19 (1970) 231-239.

111. ZOUGAGH, M.; Rudner, P.C.; de Torres, A.G.; Pavón, J.M.C. - *Application of Doehlert matrix and factorial designs in the optimization of experimental variables associated with the on-line preconcentration and determination of zinc by flow injection inductively coupled plasma atomic emission spectrometry* - J. Anal. At. Spectrom. v. 15, n. 12, p. 1589-1594, 2000.

112. CAMINO M, Bagur MG,. Sanchez-Vinas M, Gazquez, D. Romero, R. – *Multivariate optimization of solvent extraction of Cd(II), Co(II), Cr(VI), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) as dibenzylthiocarbamates and detection by AAS* - J. Anal. At. Spectrom., 16 (2001) 638-642

113. GAZQUEZ, D, Sanchez-Vinas, M., Bagur, M G, Garcia, G – *Application of Doehlert designs in the optimization of experimental variables associated with simultaneous solvent extraction of several metals* - J. Anal. At. Spectrom., 13 (1998) 105-108.

114. NECHAR, M, Molina, MFM., Rodriguez, LC., Bosque-Sendra JM – *The application of Doehlert designs in the optimization of experimental variables in solid-phase spectrophotometry* - Anal. Chim. Acta, 316 (1995) 185-193

115. MOLINA MF, Nechar M, Bosque-Sendra, JM – *Determination of zinc in environmental samples by solid phase spectrometry: optimization and validation study* - Anal. Sci., 14 (1998) 791-797.

116. GRACIA LG, Rodriguez, L.C. Ceba M.R. – *Spectrophotometric determination of lithium with quinizarin in drugs and serum* - Talanta, 44 (1997) 75-83

117. CAGIGAL E, Gonzalez, L. Alonso, R.M., Jimenez, R.M - *Experimental design methodologies to optimise the spectrofluorimetric determination of Losartan and Valsartan in human urine* - Talanta, 54 (2001) 1121- 1133.

118. PAUGAM, L, Menard, R. Larue, J.-P., Thouvenot, D – *Optimization of glucosinolate separation by micellar electrokinetic capillary chromatography using a Doehlert experimental design* - J. Chromatogr. A, 864 (1999) 155-162.

119. DAGNAC, T., Padro, A., Rubio, R, Rauret, G. – *Optimization of the extraction of arsenic species from mussels with low power focused microwaves by applying a Doehlert design* - Anal. Chim. Acta 364 (1998) 19-30.

120. FURLANETTO, S., Orlandini, S. Aldini, G , Gotti, R, Dreassi, E., Pinzauti, S. – *Designing experiments to optimize and validate the adsorptive stripping voltammetric determination of nimesulide* - Anal. Chim. Acta, 413 (2000) 229-239.

121. GROTTI, M, Magi, E., Frache, R - *Multivariate investigation of matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using pneumatic or ultrasonic nebulization* -J. Anal. At. Spectrom., 15 (2000) 89-95.

122. FERREIRA, S. L. C. , Santos, H. C, Fernandes, M. S., Carvalho, M. S. – *Application of Doehlert matrix and factorial designs in optimization of experimental*

variables associated with preconcentration and determination of molybdenum in sea-water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry - J. Anal. At. Spectrom. 17 (2002) 115-120.

123. YAMAN, M, Güçer, S – *Determination of cadmium and Lead in Vegetables After Activated-carbon Enrichment by Atomic Absorption Spectrometry – Analyst, January, 1995, vol. 120.*

124. ENGSTRÖM, E, Jönebring, I, Karlberg, Bo – *Assessment of a screening method for metals in seawater based on the non-selective reagent 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) – Analytica Chimica Acta 371, (1998), 227-234.*

125. MARKERT, BERND – *Environmental Sampling for Trace Analysis – VHC – Verlag Publisher Inc., New York, 1994*

126. WEI, J.S.; LIU, Q.; OKUTANI, T.- *Determination of trace amounts of indium by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry after preconcentration as the acetylacetonato complex on activated carbon.- Anal. Sci. v. 10, n. 3, p. 465-468, 1994.*

127. OKUTANI, T.; TSURUTA, Y.; SAKURAGAWA, A.- *Determination of a trace amount of beryllium in water samples by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry after preconcentration and separation as a beryllium acetylacetonate complex on activated carbon -. Anal. Chem. v. 65, n. 9, p. 1273-1279, 1993.*

128. SAEED, M.M.; RUSHEED, A.; AHMED, N.; TÖLGYESSY, - *Extraction and adsorption behavior of Co(II) on HTTA-impregnated polyurethane foam.- J. Separ. Science and Technol. v. 29, n. 16, p. 2143-2160, 1994.*

129. SAEED, M.M.; HASANY, S.M.; AHMED, M. *Adsorption and thermodynamic characteristics of Hg(II)-SCN complex onto polyurethane foam* -. Talanta. v. 50, n. 3, p. 625-634, 1999.

130. SAEED, M.M.; RUSHEED, A.; AHMED, N. *Modeling of iron adsorption on HTTA-loaded polyurethane foam using Freundlich, Langmuir and D-R isotherm expressions*. - J. Radioanal. Nuclear Chem. v. 211, n. 2, p. 283-292, 1996.

131. SAEED, M.M.; GHAFFAR, A.-*Adsorption syntax of Au(III) on unloaded polyurethane foam*.- J. Radioanal. Nuclear Chem. v. 232, n. 1-2, p. 171-177, 1998.

132. HASANY, S.M.; SAEED, M.M.; AHMED, M.- *Adsorption isotherms and thermodynamic profile of Co(II)-SCN complex uptake on polyurethane foam*. - Separ. Sci. Technol. v. 35, n. 3, p. 379-394, 2000.

133. HASANY, S.M.; SAEED, M.M.; AHMED, M.- *Separation of radionuclides by polyurethane foam* - J. Radioanal. Nuclear Chem. v. 246, n. 3, p. 581-587, 2000.

134. HASANY, S.M.; SAEED, M.M.; AHMED, M. - *Sorption of traces of silver ions onto polyurethane foam from acidic solution* -. Talanta. v. 54, n. 1, p. 89-98, 2001.

135. HASANY, S.M.; SAEED, M.M.; AHMED, M. - *Sorption of palladium-thiocyanate complexes onto polyurethane foam from aqueous solution using radiotracer technique* -. Separ. Sci. Technol. v. 36, n. 4, p. 555-570, 2001.

136. R. I. MASEL, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, John Wiley, New York, 1996.

137. GILES, C.H.; SMITH, D.; HUITSON, A. *General treatment and classification of solute adsorption-isotherm .1. theoretical. J. Colloid. Interf. Sci.* v. 47, n. 3, p. 755-765, 1974.

138. GILES, C.H.; D' SILVA, A.P.; EASTON, I.A. *General treatment and classification of solute adsorption-isotherm .2. experimental interpretation. J. Colloid and Interface Science.* v. 47, n. 3, p. 766-778, 1974.

139. DE BOER, J.H. *The Dynamical character of Adsorption*, Oxford University press, London, 1968.

140. HASANY, S.M.; SAEED, M.M.; AHMED, M.- *Retention of Hg(II) by solid mercury sulfide from acidic solution.- Separ. Sci. Technol.* v. 34, n. 3, p. 487-499, 1999.

141. HASANY, S.M.; SAEED, M.M.; AHMED, M.-*Uptake of Cd(II) ions by cadmium sulphide from aqueous solution -.* Radiochim. Acta, v. 83, n. 4, p. 205-210, 1998.

142. DE PEÑA, Y.P.; LÓPEZ, W.; BURGUERA, J.L.; BURGUERA, M.; GALLIGNANI, M.; BRUNETTO, R.; CARRERO, P.; RONDON, C.; IMBERT, F -. *Synthetic zeolites as sorbent material for on-line preconcentration of copper traces and its determination using flame atomic absorption spectrometry.-Anal. Chim. Acta.* v. 403, n. 1-2, p. 249-258, 2000.

143. P. Bermejo-Barrera, A. Moreda-Piñeiro, A. Bermejo-Barrera, J. Anal. At. Spectrom., 15 (2000) 121.

144. P. Bermejo-Barrera, O. Muñiz-Naveiro, A. Moreda-Piñeiro, A. Bermejo-Barrera, Anal. Chim. Acta, 439 (2001) 211.
