



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS, AMBIENTAIS E BIOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SOLOS E QUALIDADE DE
ECOSSISTEMAS CURSO DE MESTRADO

**EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE URÂNIO EM CORPOS D' ÁGUA UTILIZANDO
MINI-COLUNAS COM BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E DETERMINAÇÃO POR
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR**

MARCOS ALMEIDA CARVALHO

CRUZ DAS ALMAS-BA

JULHO - 2015

MARCOS ALMEIDA CARVALHO

Engenheiro Agrônomo

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 2015.

Dissertação submetida ao Colegiado de Curso do Programa de Pós-Graduação em Solos e Qualidade de Ecossistemas da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Solos e Qualidade de Ecossistemas.

ORIENTADOR: PROF. DR. FABIO DE SOUZA DIAS

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. SIVANILDO DA SILVA BORGES

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA
MESTRADO EM SOLOS E QUALIDADE DE ECOSISTEMAS
CRUZ DAS ALMAS - BAHIA – 2015

FICHA CATALOGRÁFICA

C331e

Carvalho, Marcos Almeida.

Extração em fase sólida de urânio em corpos d'água utilizando mini-colunas com bagaço de cana-de-açúcar e determinação por espectrofotometria de absorção molecular / Marcos Almeida Carvalho._ Cruz das Almas, BA, 2015. 63f.; il.

Orientador: Fábio de Souza Dias.

Coorientador: Sivanildo da Silva Borges.

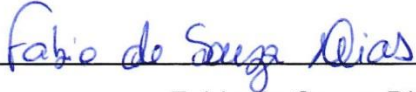
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas.

1.Urânio – Espectrofotometria. 2.Química analítica.
3.Água – Análise. I.Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas. II.Título.

CDD: 543.42

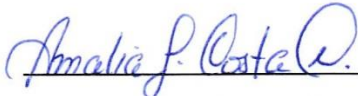
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS, AMBIENTAIS E BIOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SOLOS E QUALIDADE DE
ECOSSISTEMAS, CURSO DE MESTRADO

COMISSÃO EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE
MARCOS ALMEIDA CARVALHO




Fabio de Souza Dias

Prof. Dr. da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia –UFRB
(Orientador)



Amalia Luz Costa Pereira

Prof. Dra. da UNIME- Salvador



Alailson Falcão Dantas

Prof. Dr da Universidade Federal da Bahia

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela minha existência, fé e perseverança, sem o qual nada teria acontecido.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fábio de Souza Dias pelo apoio, paciência e profissionalismo com que orientou os estudos teóricos e práticos. Pela amizade, compreensão nos momentos difíceis e de dúvidas.

A Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB), em especial ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Qualidade de Ecossistemas pela oportunidade concedida para minha formação profissional.

Aos técnicos do NUATE CETEC: Marcos Machado, Marcio Cunha, Thamyres Moura, Candice Brito e Breno, pela ajuda e companheirismo.

A minha mãe Dona Conce, minhas irmãs Monica, Maisa, Mayra e Ester que sempre estiveram presentes nos bons e maus momentos da minha vida.

Em especial a minha namorada Priscila, que foi uma guerreira sempre ao meu lado, dando força e motivação para ir em frente a cada dia.

As agências de fomento: CAPES, CNPq e FAPESB.

SUMÁRIO

Página

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

ABREVIATURAS E SIGLAS

RESUMO

ABSTRAT

CAPÍTULO I

1.0 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 A água.....	1
1.2 O urânio.....	2
1.2.1 Toxidade do urânio	3
1.2.2 Legislação para o urânio.....	3
1.2.3 Contaminação do meio ambiente	4
1.2.4 Distribuição e reserva de urânio.....	5
1.2.5 O urânio no Brasil	5
1.3 Técnicas espectroanalíticas para determinação de urânio.....	7
1.4 Agentes cromogênicos.....	8
1.4.1 Arsenazo III	9
1.5 Extração em fase sólida (SPE)	10
1.6 Adsorção.....	12
1.7 Biossorção.....	13
1.8 Cana-de-açúcar (<i>Saccharum officinarum L.</i>).....	14
1.9 Otimização multivariada.....	16
1.9.1 Planejamentos fatoriais de dois níveis	17
1.9.2 Metodologias de superfícies de resposta (MSR)	18
1.9.3 Matriz Doehlert	18
1.10 Validação do método	19
1.10.1 Linearidade	20
1.10.2 Limites de detecção e quantificação	20

1.10.3 Faixa dinâmica linear	20
1.10.4 Precisão	21
1.10.4 Exatidão	21
1.10.5 Robustez	21
1.11 Estudo de interferentes	22
2.0 JUSTIFICATIVA	23
3.0 OBJETIVOS	25
3.1 Objetivo geral	25
3.2 Objetivos específicos	25
CAPITULO II	
4.0 PARTE EXPERIMENTAL	26
4.1 Equipamentos e materiais utilizados	26
4.2 Reagentes e soluções	26
4.3 Preparo da mini-coluna com bagaço de cana-de-açúcar.....	27
4.4 Sistema de pré-concentração off-line	28
4.5 Preparo das amostras	29
CAPÍTULO III	
5.0 RESULTADOS E DISCURSÃO.....	30
5.1 Estudo da massa do sorvente	30
5.2 Procedimento de otimização do método proposto	31
5.3 Parâmetro de performance analítica	39
5.3.1 Fator de pré-concentração	39
5.4 Validação do método	41
5.5 Resumo dos parâmetros analíticos do método	44
5.6 Efeito da presença de íons concomitantes	45
5.7 Aplicação método proposto	45
6.0 CONCLUSÕES	49
7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição das reservas e instalações de urânio no Brasil	6
Figura 2. Estrutura molecular de arsenazo III	10
Figura 3. a) Bagaço de cana-de-açúcar “in natura” b) Estrutura molecular da celulose	15
Figura 4. Preparo da mini-coluna com bagaço de cana-de-açúcar	28
Figura 5. Estudo da massa do sorvente	30
Figura 6. Gráfico de Pareto originado para estimativa dos efeitos das variáveis e suas interações para extração do urânio pelo sistema de pré-concentração off-line utilizando bagaço de cana-de-açúcar como biossorvente	33
Figura 7. Superfície de resposta para as variáveis vazão da amostra e vazão de eluição	38
Figura 8. Superfície de resposta para as variáveis concentração do tampão e pH.....	38
Figura 9. Superfície de resposta para as variáveis concentração do eluente e concentração do tampão	38
Figura 10. Curva analítica do sistema para pré-concentração de U (VI), usando mini-coluna de bagaço de cana e determinação por espectrofotometria	40
Figura 11. Curva analítica para determinação direta do urânio por espectrofotometria.....	40
Figura 12. Gráfico de Pareto para o teste de robustez	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de concentrações máximas de urânio estabelecido em água potável	4
Tabela 2. Variáveis e níveis do planejamento fatorial completo (2^5)	31
Tabela 3. Matriz do planejamento Fatorial (2^5) para estudo das variáveis	32
Tabela 4. Planejamento Doehlert para avaliação das condições ótimas	36
Tabela 5. Teste de adição e recuperação	42
Tabela 6. Curva de adição de analito	42
Tabela 7. Planejamento fatorial completo de dois níveis para o teste de robustez.....	43
Tabela 8. Principais parâmetros analíticos do método proposto	44
Tabela 9. Interferência de outros íons	45
Tabela 10. Determinação de urânio em amostras de água	46
Tabela 11. Estratégias para pré-concentração de urânio em diferentes tipos de amostras utilizando a extração em fase sólida	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAS** – Espectrometria de Absorção Atômica
- EPA** - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
- FAAS** - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
- GFAAS** - Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite
- ICP-MS** – Espectrometria de Massas com fonte de Plasma indutivamente acoplado
- ICP OES** - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente acoplado
- NHMRC** - Conselho Nacional de Saúde e Pesquisas Médicas da Austrália
- HC** - Agência de Saúde do Canadá
- PAN** - 1-(2-piridilazo)-2-naftol
- PAR** - 4-(2-piridilazo)resorcinol
- Br-PADAP** 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5 dietil aminofenol
- INB** - Indústrias Nucleares Brasileira S. A.
- LD** – Limite de detecção
- LQ** – Limite de quantificação
- RSD%** - Desvio padrão relativo
- SPE** – Extração em fase sólida
- CyDTA** - 1,2-Cyclohexylene Dinitrilo Tetraacetic Acid
- EDTA** - Ácido Etilenodiaminotetracético
- MRS** – Metodologia de superfície de respostas
- CE** – Concentração do eluente
- CT** – Concentração do tampão
- VA** – Vazão da amostra
- VE** – Vazão de eluição
- LLE** - Extração líquido-líquido
- HFRLM** - Extração com membrana líquida renovável
- CPE** - Extração em ponto nuvem
- SDME** - Microextração em gota suspensa
- LLME** - Microextração líquido-líquido
- TRIS** - Trishidroximetilaminometano

EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE URÂNIO EM CORPOS D' ÁGUA UTILIZANDO MINI-COLUNAS COM BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E DETERMINAÇÃO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR

Autor: Marcos Almeida Carvalho

Orientador: Fabio de Souza Dias

Coorientador: Sivanildo da Silva Borges

RESUMO: Neste trabalho é proposto um método baseado na extração em fase sólida utilizando uma mini-coluna preenchida com bagaço de cana-de-açúcar para a pré-concentração de urânio em amostras de água e posterior determinação por espectrofotometria de absorção molecular na região do UV- VIS. Na primeira etapa utilizou-se planejamento fatorial de dois níveis para otimização de fatores como: vazão de eluição, vazão da amostra, pH, concentração do tampão e concentração do eluente. Na segunda etapa, utilizando o planejamento Doehlert foram determinadas as condições ótimas para cinco variáveis sendo pH 8,3, vazão de eluição 5,5 mL min⁻¹, concentração do tampão 0,045 mol L⁻¹, vazão da amostra 5,5 mL min⁻¹ e concentração do eluente de 0,6% m/v. O método proposto para a determinação de urânio apresentou limite de detecção (LD) de 0,41 µg L⁻¹ e quantificação (LQ) de 1,40 µg L⁻¹, desvio padrão relativo (RSD) 2,5 e 1,3% para concentração de urânio de 20 e 60 µg L⁻¹, respectivamente. O fator de pré-concentração para o sistema é de 46 para um volume de amostra de 50 mL. A exatidão foi confirmada através do teste de adição e recuperação com recuperação de 97 a 106 % e teste de adição de analito. O procedimento foi aplicado para a determinação de urânio em água potável das cidades de Caetité, Itabuna, Aramari e Cruz das Almas (Bahia, Brasil), amostras de água do mar da Bahia de Todos os Santos e amostras de água mineral.

Palavras chave: urânio, extração em fase sólida, pré-concentração, bagaço de cana-de-açúcar, biossorção, planejamento Doehlert.

SOLID PHASE EXTRACTION OF URANIUM IN BODIES D 'USING WATER MINI SPEAKERS WITH CANE SUGAR AND DETERMINATION BY MARC ABBSORPTION SPECTROPHOTOMETRY MOLECULAR

Author: Marcos Almeida Carvalho

Adviser: Fabio de Souza Dias

Co-Advisor: Sivanildo da Silva Borges

Abstract: This study proposes a method based on solid phase extraction using a minicolumn with sugarcane bagasse for uranium in water samples pre concentration and determination by molecular absorption spectrophotometry in the UV-vis region. In the first optimization step was used factorial design two levels (2^5) used for the preliminary assessment of factors: elution flow, sample flow, pH, buffer concentration and concentration of the eluent. From this planning it was found that all variables showed significant influence. In the second stage, using the Doehlert planning with 5 variables were determined the optimal conditions are pH 8.3, flow elution 5.5 ml min^{-1} , buffer concentration 0.045 mol L^{-1} , sample flow 5.5 mL L^{-1} and concentration of the eluent of 0.6% w/v. The method was applied to the determination of uranium with detection limit (LD) 0.41 ug L^{-1} and quantification (LOQ) of 1.40 ug L^{-1} Relative Standard Deviation (RSD) 2.5 and 1,3% uranium concentration of 20 and 60 ug L^{-1} respectively. The factor of pre-concentration for the system is 46 for a sample volume of 50 mL. he correctness was confirmed by addition of recovery and addition of analyte testing. The procedure was applied to the determination of uranium in tap water, well water and human consumption, the samples were collected in the cities of Caetité, Cruz das Almas, Itabuna and Aramari - BA, seawater samples and samples of mineral water bought in markets in the city of Cruz das Almas.

Key Words: uranium, solid phase extraction, sugarcane bagasse, biosorption, Doehlert planning.

CAPÍTULO I

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 A água

Ao longo de milhares de anos, a humanidade acreditou que a água era um recurso infinito, e a utilizou de forma predatória e insustentável (GALINDO e FURTADO, 2006). No século XX, o uso inadequado aumentou com a aceleração do crescimento populacional, o intenso uso pelos diversos ramos de atividades, dentre eles doméstica, agrícola e industrial. Estes fatores levaram a constatação de que a água torna-se cada vez um bem mais escasso, necessitando de um uso racional e equilibrado, de modo a garantir a sua conservação e sustentabilidade (FARIAS, 2006).

Conforme Victoriano (2007), quase toda a superfície do planeta Terra está coberta por água, porém, o recurso hídrico disponível para o consumo humano representa uma pequena porcentagem (apenas 1%), distribuída em águas subterrâneas, lagos, rios e córregos. A água é imprescindível para o desenvolvimento de todas as formas de vida e, além disso, constitui um precioso insumo para diversas atividades econômicas e para a saúde da sociedade humana. Por outro lado, sua carência tem enormes implicações na agricultura, na produção de energia e para satisfazer todas as necessidades do ser humano (LINS et al., 2010).

A Agência Nacional das Águas (ANA) destaca que a água do planeta não está acabando, mas que a qualidade das águas disponíveis está diminuindo. A água pode ter sua qualidade afetada pelas mais diversas atividades do homem, sejam elas domésticas, comerciais ou industriais (PEREIRA, 2004). A poluição da água pode ter origem química, física ou biológica, sendo que em geral a adição de um tipo destes poluentes altera também outras características da água (ANA, 2006).

De acordo Braga e colaboradores (2002), os principais grupos de compostos causadores da poluição são: poluentes orgânicos biodegradáveis, poluentes

orgânicos recalcitrantes, organismos patogênicos, calor, radioatividade e metais tóxicos.

Alguns metais, em pequenas quantidades, são essenciais para os seres vivos (sódio, potássio, cálcio, manganês, ferro, molibdênio, cobalto, cobre e zinco), no entanto, em níveis elevados, podem acarretar danos à saúde humana (CAMPOS et al., 2009). Metais como mercúrio, cádmio, níquel, crômio (VI) e chumbo, não são essenciais e sua presença gera efeitos tóxicos à saúde dos organismos vivos (FARIAS et al., 2007).

Do mesmo modo como a maioria dos metais pesados, o urânio apresenta elevada toxicidade para o ser humano, e assim como os outros possui comportamento bioacumulativo, na maioria das vezes se acumula na cadeia alimentar e gradativamente contamina os seres humanos e animais (KURTTIO, 2005).

Estudo com animais submetidos à exposição direta por mais de um ano a pequenas quantidades de urânio solúvel via ingestão, revelaram que o mesmo afeta efetivamente os rins e o tecido ósseo. Na forma insolúvel é essencialmente radiotóxico, sendo que os órgãos mais afetados são os pulmões e o tecido ósseo (SANTOS, 2006).

1.2 O urânio

O urânio é um metal de número atômico igual a 92, pertence à família dos actinídeos, sendo o maior entre os elementos naturais. Seus principais isótopos são o U^{238} que representa 99,27% do total disponível na crosta terrestre, U^{235} com 0,72% e U^{234} com apenas 0,0057%. Pode ser encontrado em vários estados de oxidação (2+, 3+, 4+, 5+ e 6+). No estado tetravalente o urânio está associado com hidróxidos, fosfatos e fluoretos. No estado hexavalente apresenta um comportamento mais estável, estando geralmente dissolvido na água (INGÁ, 2010).

O urânio foi descoberto por Martin Klaproth, na Alemanha, em 1789, no mineral uraninita ou pitchblenda – U_3O_8 (MATINS, 1983). É um metal pouco duro (menos que o aço), maleável e dúctil, se oxidando facilmente quando exposto ao ar.

Os pontos de fusão e ebulição são respectivamente 1.130 e 3.930 °C e apresenta densidade de 19,1 g cm⁻³.

A extração do urânio é realizada geralmente através dos minérios na forma de octóxido de triurânio (U₃O₈), também chamado de *yellowcake* que é o produto da mineração e beneficiamento do urânio, usado como combustível em usinas nucleares, recebendo esse nome por possuir coloração amarelada, porém outros óxidos (UO₂, UO₃) podem ser encontrados (INB, 2015).

1.2.1 Toxidade do urânio

O urânio é um dos principais precursores de radionuclídeos naturais, emissor de partículas alfa, caracterizadas por ter alto LET (*linear energy transfer*), sendo considerado um dos elementos tóxicos mais pesados encontrados na natureza (GUEVARA, 2002). Apresenta tanto toxidade química quanto radiológica, entretanto, na sua forma natural e empobrecido o maior problema está na sua toxidade química (ZIKOVSKY, 2006). O seu grau de toxidade aumenta com a solubilidade, pois quando dissolvido na água, torna-se uma toxina química, justificando a grande preocupação com corpos hídricos (Li et al., 2005).

Estudos apontam que o urânio pode se acumular nos pulmões, dentes, cérebro e rins, levando muitas vezes ao falecimento de órgãos em virtude da sua toxicidade e radioatividade (JAMALI et al., 2006; KURTTIO et al., 2005). Segundo Gavrilesco e colaboradores a presença deste metal também pode influenciar na reprodução e no desenvolvimento de embriões (GAVRILESCU et al., 2009). Porém, seu efeito toxicológico mais importante é a nefrotoxicidade, devido o urânio transitar majoritariamente pelos rins (VICENTE-VICENTE et al., 2010).

1.2.2 Legislação para o urânio

Na atualidade há uma crescente busca por novas fontes de energia, produzindo vários resíduos que podem causar danos ao meio ambiente. Existe uma preocupação de órgãos reguladores e agências de saúde como a Organização Mundial de Saúde (OMS) a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

(EPA), a União Europeia, e muitas outras agências, em relação à quantidade de urânio contida em corpos hídricos. No Brasil o limite máximo de urânio permitido na água potável é de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (CONAMA, 2005). A Tabela 1 aponta as concentrações máximas de urânio permitidas em alguns países.

Tabela 1. Valores de concentrações máximas de urânio estabelecido em água potável.

Agência reguladora	Limite máx. permitido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referências
Organização Mundial de saúde (OMS)	15	(WHO, 2005)
Canadá (HC)	20	(SINGHAL e MEHROTRA, 1991)
Austrália (NHMRC)	20	(NHMRC, 2004)
Brasil (CONAMA)	20	(CONAMA, 2005)
Estados Unidos (EPA)	30	(EPA, 2000)

1.2.3 Contaminação do meio ambiente

A exploração e utilização do urânio estão relacionadas a vários riscos ambientais, entre eles podemos citar: riscos no ciclo do combustível, que corresponde a toda cadeia de produção, desde a exploração da mina ao beneficiamento do combustível, riscos na operação normal da usina, riscos de acidentes e riscos no armazenamento dos rejeitos (ALVIM et al., 2007). A detonação de armas nucleares, atividades de pesquisa em energia nuclear e produção de radiofármacos, fabricação e uso de fertilizantes fosfatados (BETTI, 2004), também contribuem para a contaminação generalizada do meio ambiente.

Processos decorrentes da erosão de rochas e solos, erupções vulcânicas e outros fenômenos naturais promovem redistribuição do urânio para outros compartimentos ambientais favorecendo a contaminação do meio ambiente (GAVRILESCU et al., 2009). Nriagu e colaboradores relatam que o desgaste de rochas contendo urânio natural expõem esses radionuclídeos ao longo do tempo, e que esse processo é acelerado através da ação da água das chuvas, que carrega esse material dissolvido até o lençol freático (NRIAGU et al., 2012).

A contaminação de urânio pelo ser humano ocorre através da ingestão de água e alimentos contaminados (WALL e KRUMHOLZ, 2006; YAMAZAKI e GERALDO, 2003). Porém, a água é considerada como a maior via de contaminação, sendo responsável por 85%, enquanto que os alimentos representam apenas 15% (MEHRA et al., 2007).

Comunidades próximas a minas de urânio podem sofrer exposição maior aos efeitos desse elemento que em outras regiões. Um estudo realizado por Oliveira e colaboradores, com amostras de água coletadas em diferentes poços artesianos na região de Lagoa Real, Bahia encontrou concentrações de urânio que variaram entre 21,03 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 566,85 $\mu\text{g L}^{-1}$, mostrando a elevada concentração de urânio nessa região onde está localizada a mina de extração desse metal (OLIVEIRA et al., 2008).

1.2.4 Distribuição e reserva de urânio no mundo

O urânio tem uma concentração média de 4 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ na crosta terrestre, sendo mais abundante do que outros metais pesados, tais como mercúrio e prata em ordem de intensidade. Na água do mar sua concentração é aproximadamente de 3 $\mu\text{g L}^{-1}$, presente em todos os oceanos de forma uniforme. Em águas doces superficiais (rios e lagos), apresenta baixas concentrações, girando em torno de 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, contudo, em águas contaminadas a depender da localização e do grau de contaminação pode alcançar concentrações tão altas quanto 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ (BRITSOM et al., 1995; LINDH et al., 1984).

No mundo, as maiores concentrações de urânio estão presentes no Canadá, Rússia, Austrália, Cazaquistão, África do Sul e Estados Unidos. Sendo que a Austrália é o país que possui a maior concentração de óxido de urânio (U_3O_8) (NEA, 2010).

1.2.5 O urânio no Brasil

O Brasil possui cerca de 5% das reservas de urânio do planeta, possibilitando o suprimento das necessidades domésticas ao longo prazo e a disponibilização do excedente para o mercado externo. Sua mineração, comércio e produção são

monopolizados pela União, através da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) (INB 2013). As reservas distribuem-se nas regiões dos estados da Bahia, Ceará, Paraná e Minas Gerais, entre outras ocorrências (Figura 1).



Figura 1. Distribuição das reservas e instalações de urânio no Brasil.

Fonte: INB

O município de Poços de Caldas (sul de Minas) foi sede da primeira unidade mineira e de beneficiamento do Brasil, porém foi desativada em 1996 devido a exaustão do urânio economicamente explorável dessa mina. O urânio passou a ser produzido na região sudoeste da Bahia em 1998, nos municípios de Lagoa Real e Caetité, apresentando reservas estimadas em 100.000t (cem mil toneladas) de urânio, sem outros minerais associados (INB, 2013).

A unidade de concentrado de urânio das Indústrias Nucleares do Brasil (INB) é a unidade mineradora instalada na região. Esse complexo mínero-industrial é responsável pela pesquisa, lavra e produção de concentrado de urânio na forma de diuranato de amônio $[(NH_4)_2UzO_7]$, com produção anual média de 400 toneladas/ano, o suficiente para abastecer as usinas Angra I e II (INB, 2013).

Com a crescente exploração do urânio, a busca pela utilização de métodos analíticos confiáveis e sensíveis para determinação de concentrações traço tem requerido maior atenção. Vários métodos espectrométricos foram desenvolvidos para determinação de urânio em nível de traço em diferentes tipos de amostras (SANTOS et al., 2010; KHAN et al., 2006; FARIAS et al., 2004), cada um deles tem suas particularidades com vantagens e desvantagens em relação a interferências espectrais e não espectrais, precisão, exatidão, custo de aquisição, custo de operação e suporte, tipo de amostra a ser utilizada (sólido, líquido ou suspensão) e aparelhos utilizados na análise (SANTOS et al., 2010; FERREIRA et al., 2006).

1.3 Técnicas espectroanalíticas para a determinação de urânio

Uma das técnicas mais utilizada em química analítica para determinação de metais é a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) (DUTRA, 2005; LEMOS et al., 2008; NORVAL, 1986). Ela oferece muitas vantagens, como elevada sensibilidade, seletividade, precisão e velocidade com baixo custo operacional, sendo possível a determinação de um grande número de elementos em diferentes matrizes (SKOOG et al., 1998). Porém, essa técnica possui algumas desvantagens como problemas com interferência química no processo de atomização e apresenta alto limite de detecção.

A Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GF AAS) é a técnica analítica que melhor atende aos pré-requisitos para determinação de baixas concentrações de metais por conferir melhor sensibilidade (SKOOG et al., 1998). Entretanto, essa técnica possui alguns problemas relacionados com a determinação de urânio apresentando elevados limites de detecção, devido a problemas associados a sua atomização e efeitos de memória causados pela formação de carbetos e óxidos de urânio no tubo de grafite (NORVAL, 1986).

Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma técnica amplamente utilizada para determinação de metais devido a sua capacidade de análise simultânea e multielementar, precisão, rapidez e ampla faixa dinâmica linear (BECKER, 2005; TREVIZAN e NÓBREGA, 2007). A determinação de urânio por ICP OES não é afetada pela formação de carbetos e

óxidos de urânio, pois o plasma alcança temperaturas superiores a 6.000 K e a energia fornecida é suficientemente alta para quebrar as moléculas de UO, UO₂ e de outros óxidos de urânio (CHEN e JIANG, 2009). Uma das limitações na análise de quantidades traços de urânio em amostras complexas é a ocorrência de problemas com interferência espectral e efeitos de matriz.

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) tornou-se uma das técnicas mais importantes para análise multielementar, devido aos seus baixos limites de detecção, ampla faixa dinâmica, alta sensibilidade, além de boa precisão e exatidão (SKOOG, 1998; BECKER, 2005). Atualmente é a técnica mais recomendada para determinação de urânio (TAGIMA e USHIDA, 2004), porém o custo do equipamento, operação e manutenção são os principais motivos para a pouca utilização desta técnica.

Uma das técnicas analíticas mais utilizadas para a determinação de espécies metálicas é a espectrofotometria de absorção molecular, que apresenta como principais características a sua simplicidade, baixo custo, precisão e facilidade de automação (MURTY et al., 1997). Esse método é baseado na formação de complexos coloridos entre o cátion metálico com vários tipos de reagentes cromogênicos (GUPTA et al., 1993). Na determinação de elevadas concentrações de urânio, esta técnica é bastante adequada. Contudo, devido sua baixa concentração em amostras ambientais e interferência causadas por componentes da matriz (DIAS et al., 2006), a espectrofotometria não apresenta sensibilidade para determinação de urânio em concentração traço, necessitando de procedimentos de pré-concentração (TOSHEVA et al., 2004).

1.4 Agentes cromogênicos

Diversos agentes cromogênicos foram utilizados para determinação de urânio. Entre os reagentes mais comuns tem-se o 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5 dietil aminofenol (Br-PADAP) (MORI et al., 1995; GRUDPAN et al., 1995), ácido 2,7-bis (2-arsenofenilazo)-dihidroxinaftaleno-3,6-disulfônico (Arsenazo III) (SHVOEVA et al., 2007), 1-(2-tiazoliazó)-2-naftol (TAN) (FERREIRA e NANO, 1994), ácido 3"-sulfo-2", 6-di-cloro-3,3'-dimetil-4-hidroxifucson-5,5'-docarboxílico (Chromazurol S)

(KWAPULINSKA e FRESENIUS, 1990), 1-(2-piridilazo)2-naftol (PAN) (BAHRAMIFAR e YAMINI, 2005), 2-(2-tiazoliazol)-5-dimetilaminofenol (TAM) (JENSEN, 1960), 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol (TAC) (TEIXEIRA et al.,1999), entre outros.

1.4.1 Arsenazo III

Dentre os reagentes cromogênicos citados, o ácido 2,7-bis(2-arsenofenilazo)-dihidroxinaftaleno-3,6-disulfônico ($C_{22}H_{16}As_2N_4Na_2O_{14}S_2$) é considerado como o mais sensível para a determinação de urânio (KHAN et al., 2006; SHVOEVA et al., 2007). Uma das vantagens de sua utilização é sua alta solubilidade em água, o que confere simplicidade no preparo das soluções, previne problemas de precipitação do complexo durante as análises e evita utilização de solventes orgânicos.

O arsenazo III se apresenta na forma de um pó cristalino de coloração vermelho escuro. Apresenta ponto de fusão igual a 320 °C, tem estabilidade na forma sólida ou dissolvida, podendo ser estocado por longos períodos sem perder suas características (SAWIN, 1961). Com o urânio forma um complexo colorido na estquiometria 1:1 (SHVOEVA et al., 2007). A alta estabilidade do complexo formado em meio ácido torna possível a sua aplicação analítica sem a ocorrência de hidrólise ou formação de espécies polinucleares (KHAN et al., 2006).

Esse reagente cromogênico não específico pode ser usado para a determinação de mais de 20 cátions metálicos, sob condições diferentes, que vão do meio fortemente ácido ao alcalino. Na determinação de urânio utilizando arsenazo III, o controle do pH fornece boa seletividade, principalmente em meio ácido. Isto ocorre porque os metais que formam complexos em pH elevado não interferem na determinação de urânio (ROHWER, et al 1997). A Figura 2 mostra estrutura molecular de arsenazo III.

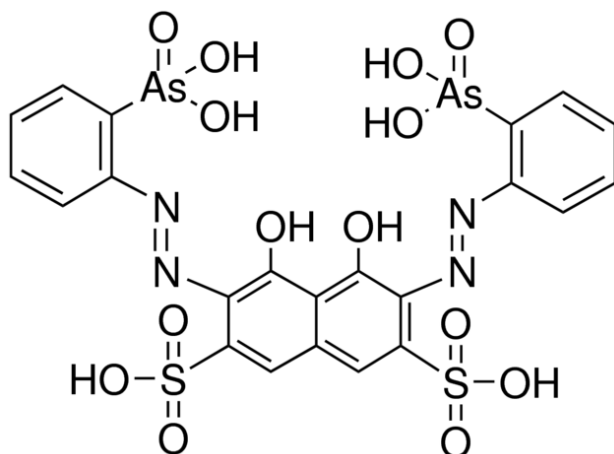


Figura 2. Estrutura molecular de arsenazo III.

Na literatura são reportados vários trabalhos utilizando o arsenazo III como agente colorimétrico (ROHWER et al., 1997; SHVOEVA et al., 2007; DEDKOVA et al., 2008). Souza e colaboradores desenvolveram um sistema de injeção em fluxo integrado para a lixiviação do urânio em amostras geológicas e determinação espectrofotométrica com arsenazo III (SOUZA et al., 2008), Sawin determinou tório, zircônio, urânio e terras raras utilizando o arsenazo III (SAWIN, 1961), Khan e colaboradores determinaram urânio pelo método espectrofotométrico utilizando arsenazo III em ácido perclórico (KHAN et al., 2006), Dedkova e pesquisadores determinaram tório (IV) e urânio (VI) com o reagente arsenazo III após sua extração em fase sólida (DEDKOVA et al., 2008).

1.5 Extração em fase sólida (SPE)

A espectrofotometria é uma técnica largamente utilizada para elevadas concentrações de urânio (SAWIN, 1961; SHAMSIPUR et al., 1999; KHAN et al., 2006). Entretanto, devido à baixa concentração desse elemento no meio ambiente e a baixa sensibilidade da técnica, faz-se necessário o emprego de técnicas de pré-concentração (SHAMSIPUR et al., 1999; TOSHEVA et al., 2004).

Há um grande número de procedimentos para a pré-concentração de metais em concentração traço (AMIN, 2012; SADEGHI e SHEIKHZADEH, 2009; LEMOS et al., 2007; CAMEL, 2003). Dentre os procedimentos de pré-concentração tem-se a

extração líquido-líquido (LLE) (GRINBERG et al., 2005), extração com membrana líquida renovável (HFRLM) (OLIVEIRA et al., 2008), microextração em fase líquida (LLME) (TRUSCOTT et al., 1999), extração em ponto nuvem (CPE) (FERREIRA et al., 2006), microextração em gota suspensa (SDME) (QUEIROZ et al., 2001), extração em fase sólida (SPE) (SADEGHI e SHEIKHZADEH, 2009; UNSWORTH et al., 2001; DUTTA et al., 2008), entre outros.

Em comparação com as outras técnicas de pré-concentração, a SPE oferece algumas vantagens como maior fator de enriquecimento, baixo custo, determinação seletiva do analito, facilidade na operação do sistema, possui uma gama de complexantes e eluentes disponíveis e uso reduzido de solventes que são muitas vezes tóxicos (THUMAN, 1998; CAMEL, 2003; LEMOS et al., 2008).

A técnica de SPE tem como funcionamento a passagem da amostra através de uma coluna, um cartucho, um tubo ou um disco que contém um adsorvente o qual retém o analito. Logo em seguida, ocorre a eluição do mesmo com um eluente previamente estabelecido (CAMEL, 2003, SANTOS et al., 2010; SILVA et al., 2004).

A extração em fase sólida pode ser feita em batelada (batch), na qual o sólido extrator é colocado em contato com a amostra e o sistema é mantido sob agitação, até que o equilíbrio entre as fases seja atingido. Em seguida, as fases são separadas por filtração, decantação ou centrifugação (FRITZ, 1999).

Outro procedimento é a extração utilizando sistemas em fluxo, na qual a amostra passa através de um suporte (disco, coluna, entre outros) empacotada com a fase sólida, logo após, um determinado carregador promove a eluição das espécies de interesse (RAMA et al., 2003). Essa operação tem a vantagem em obter um grande número de equilíbrios consecutivos e transientes.

Para o desenvolvimento de uma técnica de SPE algumas etapas devem ser seguidas:

(I) O sorvente deve ser condicionado usando um solvente apropriado. Este passo é muito importante, pois permite a solvatação dos grupos funcionais. Além, que remove possíveis impurezas inicialmente contidas no sorvente ou na coluna. Em alguns casos é feita a lavagem da coluna;

(II) A amostra é percolada através da fase sólida. A passagem da amostra pela coluna se dá por gravidade, bombagem ou aspiração a vácuo. Durante esta etapa, os analitos são retidos no sorvente;

(III) O analito de interesse é eluído por um carregador apropriado. O volume do solvente deve ser ajustado de modo que haja uma recuperação quantitativa do analito com baixa diluição. Além disso, o eluente deve ser previamente escolhido em função do analito para que não sejam arrastadas impurezas.

O mecanismo de retenção do analito depende da natureza do sorvente, podendo incluir a adsorção simples, quelação, troca iônica ou complexação (VAGHETTI, 2009).

1.6 Adsorção

A adsorção é o processo pelo qual a superfície de um sólido retém um componente presente em um gás ou líquido. Tal aderência deve-se à presença de cargas superficiais no adsorvente e na espécie química a ser adsorvida, chamada adsorbato, ou ainda por poros contidos na superfície do material. A superfície do adsorvente tem influência direta na capacidade de adsorção, pois quanto maior a superfície específica maior será a intensidade de adsorção (RAMALHO, 1977).

A adsorção pode ser dividida em dois tipos principais: adsorção física (fissiosorção) e adsorção química (quimiossorção), estas diferenças estão nas forças das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente. Na adsorção física há uma interação de van der Waals entre o adsorbato e o adsorvente. As interações do tipo van der Waals são de longo alcance, mas fracas, e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação (FARIA, 2004). Na adsorção química, as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato.

Diversos sorventes disponíveis comercialmente são empregados na pré-concentração de metais traço como, por exemplo, o carvão ativado (FARIAS et al., 2004), sílica gel modificada (SiO_2) (DAIH e HUANG, 1992), celulose (PYRZYNSKA e

TROJANOWICZ, 1999), alumina (Al_2O_3), dióxido de titânio (TiO_2) (BRAJTER e DABEK-ZLOTORZYNSKA, 1990), resinas poliméricas (LEMOS et al., 2007), entre outros.

A natureza fornece inúmeros materiais formados por macromoléculas de celulose contendo grupos funcionais, os quais são capazes de interagir com metais (DEMIRBAS, 2008). Esses materiais são conhecidos como biossorventes e vêm sendo amplamente estudados e utilizados como uma potencial alternativa para remover e recuperar os íons metálicos de diversas matrizes biológicas e ambientais (COPELLO et al., 2008; VAGHETTI, 2009; PETRONI et al., 2000).

1.7 Biossorção

A biossorção é o processo de retenção de íons metálicos de soluções aquosas por materiais sólidos de origem natural (VOLESKY, 1990). Os materiais mais empregados na adsorção de metais incluem algas, microorganismos, materiais compostados e materiais lignocelulósicos, tais como: bagaço de cana-de-açúcar, casca de amendoim, de soja e de algodão (BAILEY et al., 1999). São caracterizados por possuírem propriedades sequestrantes de metais e podem ser usados para pré-concentrar íons metálicos (WANG e CHENA, 2009).

Estudos com diferentes biossorventes têm demonstrado que são obtidos bons resultados quando o material apresenta um número grande de grupos funcionais como carboxíla, carbonila, hidroxila, amina ou amida. Esses grupos tendem a doar elétrons para o cátion metálico estabelecendo, assim, a ligação entre o íon metálico e o biossorvente (VOLESKY, 2004; DEMIRBAS, 2008).

Segundo Volesky (1990), os mecanismos subjacentes à biossorção dependem de diversos fatores como a composição química da célula, mais especificamente da parede celular do material biossorvente, as condições físico-químicas do meio externo e as propriedades químicas do metal. Os íons metálicos podem ser retidos na superfície dos biossorventes por diversos tipos de processos, como quimiossorção, complexação, adsorção-complexação nos poros, troca iônica, microprecipitação e adsorção na superfície (VOLESKY, 2004).

Os biossorventes têm como principal atrativo o baixo custo associado a um bom desempenho de remoção, onde materiais naturais abundantes ou resíduos de processos industriais podem ser usados com desempenho comparável àquele de resinas de troca iônica (FENG et al., 2011; BAILEY et al., 1999).

Na literatura são encontrados vários trabalhos na área de remoção de poluentes utilizando biomassa residual (LOW et al., 1995), (KADIRVELU et al., 2003). Metais como o zinco e cobre foram removidos por resíduos florestais (HO et al., 2002). A casca do coco foi utilizada para adsorver íons metálicos como o tório, chumbo e níquel (MONTEIRO e YAMAURA, 2007). A biomassa morta do fungo *Rhizopus arrhizus* obteve elevada retenção de cobre, zinco, cádmio e urânio (LEUSH et al., 1995).

Para um biossorvente ser adequado para o desenvolvimento de um método analítico em sistema em fluxo ele deve oferecer sorção e eluição quantitativa, alto fator de pré-concentração e regeneração durante muitos ciclos com boa reprodutibilidade (WANG e CHENA, 2009). Um resíduo agroindustrial que pode ser de grande destaque para a utilização como biossorvente é o bagaço de cana-de-açúcar, devido a importantes vantagens como alta disponibilidade e baixo custo (FENG et al., 2011), o que facilita sua utilização na pré-concentração de metais.

1.8 Cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.)

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, sendo responsável pela comercialização de mais da metade do açúcar mundial (COSTA, 2005). As regiões de cultivo são Sudeste, Centro-Oeste, Sul e Nordeste, permitindo ao País duas safras ao ano e conseqüentemente, produção de açúcar e etanol para o mercado interno e externo (UNICA, 2015).

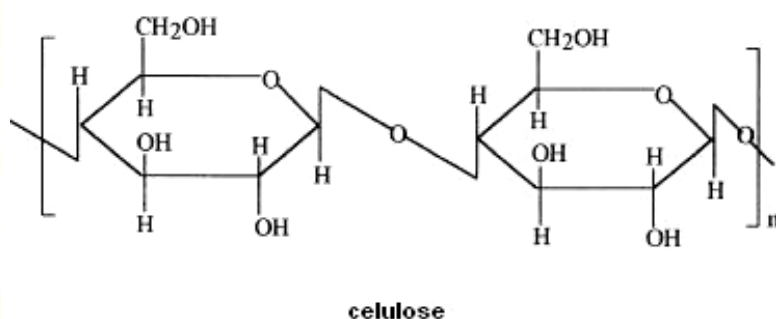
A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) é uma planta tropical pertencente à família das gramíneas ou poáceas juntamente com os gêneros *Zea* e *Sorghum* sendo a única com habilidade de estocar sacarose nos colmos. De forma geral, a planta é constituída de um sistema radicular, de colmos e de folhas dispostas ao redor da cana, nos nódulos inter-colmos e também na parte superior da planta onde se localiza a gema apical (MANTELATTO, 2005).

A parte morfológica da cana-de-açúcar de interesse comercial é o colmo, que possui sacarose industrializável. A composição química dos colmos é extremamente variável em função de diversos fatores como: variedade da cultura; idade fisiológica, condições climáticas durante o desenvolvimento e maturação, propriedades físicas, químicas e microbiológicas do solo, tipo de cultivo, entre outros (MARQUES et al., 2001).

O bagaço “*in natura*” (Figura 3. a) é o principal subproduto da moagem da cana-de-açúcar, formada por um conjunto de fibras emaranhadas de celulose. Sua composição química pode variar de acordo com o tipo de cana, o tipo de solo, das técnicas de colheita e até mesmo do manuseio. É basicamente constituído por celulose (54,3-55,2%) (Figura 3. b), hemicelulose (16,8-29,7%) e lignina (24,3-25,3%), correspondendo a 90% da sua massa (PANDEY et al., 2000; SATYANARAYANA et al., 2007). Por outro lado, os extrativos, como graxas, gomas, amidos, alcaloides, resinas e óleos essenciais, podem representar acima de 5% da massa total (CUNHA, 1999).



a)



b)

Figura 3. a) Bagaço de cana-de-açúcar “*in natura*” b) Estrutura molecular da celulose

Alguns trabalhos reportados na literatura identificaram a presença de grupos O-H (YANG et al., 2007), grupo carbonila (C=O) associados à hemicelulose presente nas fibras e ligações C-O-C, C-H, C-O presentes na cadeia de celulose (MAIA e MULINARI, 2011), a partir da análise do espectro de infravermelho das fibras de bagaço de cana-de-açúcar.

De acordo com a FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), cerca de 35% em peso da cana-de-açúcar produzida é constituída do bagaço, e na maioria das vezes inutilizado (ÚNICA, 2015).

Alguns trabalhos sobre a utilização do bagaço de cana-de-açúcar como bioissorvente já foram citados: Yamaura e colaboradores utilizaram o bagaço para remoção de hidrocarbonetos do petróleo (YAMAURA et al., 2004); em outro trabalho o bagaço de cana-de-açúcar “in natura” e modificada foi utilizado na remoção de chumbo e cobre (DOS SANTOS et al., 2010); Silva e pesquisadores (2007), utilizaram o bagaço de cana-de-açúcar como biomassa na adsorção de poluentes orgânicos.

1.9 Otimização multivariada

A otimização do sistema é um passo crucial para o desenvolvimento de um procedimento analítico eficiente e reprodutivo. Graças aos avanços na estatística, esses planejamentos experimentais vêm sendo desenvolvidos permitindo obter do sistema em estudo o máximo de informações, utilizando um número mínimo de experimentos (DUTRA, 2005).

Em química analítica a otimização de metodologias pode ser realizada através de técnicas univariada ou multivariada. Na técnica univariada cada variável é otimizada de forma independente. Ela apresenta como desvantagens o tempo gasto na otimização e a falta de avaliação acerca das interações entre as variáveis que afetam o processo em estudo, resultando assim em uma otimização ineficiente (ARAUJO e BRERETON, 1996).

Na técnica multivariada tem-se otimização simultânea de todos os fatores envolvidos no sistema com menor número de experimentos, resultando em menor consumo de reagente e tempo, obtendo um ponto crítico global, portanto com maior eficiência. Apesar destas múltiplas vantagens, somente nas últimas décadas houve uma utilização efetiva e crescente das técnicas multivariadas na otimização de métodos analíticos (BIANCHIN et al., 2008).

No planejamento fatorial, cada variável é denominada de fator, e cada fator varia em dois níveis ou mais. Os planejamentos são, preferencialmente, estudados

em dois níveis, porque a depender da quantidade de fatores, o número de experimentos é grande, e o planejamento torna-se ineficiente. (FERREIRA et al., 2004). Em seguida uma função matemática é obtida entre a resposta analítica e os fatores significantes do processo, e então os valores ótimos são calculados. Para obtenção da função resposta, metodologias de superfície de resposta podem ser aplicadas (BEZERRA, 2006).

1.9.1 Planejamentos fatoriais de dois níveis

O planejamento fatorial de dois níveis consiste em uma investigação preliminar para descobrir se determinados fatores influenciam ou não a resposta analítica desejada. Para realizar um procedimento de otimização multivariada o primeiro passo é saber quantas variáveis (k) e quais os níveis (N) serão estudados. Com esses dados pode-se definir o número de experimentos a serem realizados N^k . Se as combinações de k fatores são investigadas a dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de 2^k experimentos (NEVES et al., 2002).

Os sinais (+) e (-) representam o nível superior e inferior respectivamente de cada variável. Tem-se também um ponto central, que será a média do valor das variáveis sendo representado por (0), para estimativa do erro experimental. Dessa forma, centros experimentais incluídos em planejamentos fatoriais proporcionam as seguintes vantagens: (a) identificações de relações não lineares no intervalo estudado e (b) estimativa do erro experimental sem a necessidade de replicata de todo planejamento (LUNDSTEDT et al., 1998).

Após a realização do planejamento, sua avaliação pode ser feita através de análise de variância (ANOVA), que estima a significância dos efeitos principais e das interações entre as variáveis. Esta direcionará as decisões sobre quais modelos são adequados para descrever os dados ou quais modelos devem ser rejeitados, em função da falta de ajuste da função ser significativa ou não (TARLEY et al., 2009).

Outra maneira de avaliar significância dos resultados obtidos e suas interações é através da análise do gráfico de Pareto. Neste caso, os valores absolutos dos efeitos são estimados através de barras horizontais e por uma linha vertical correspondente a um intervalo de confiança de 95%. Caso esta linha seja

excedida por determinado efeito, classificamo-lo como significativo sobre a resposta analítica (LUNDSTEDT et al., 1998).

1.9.2 Metodologias de superfícies de resposta (MSR)

É uma técnica de otimização que tem como princípio o emprego de planejamentos fatoriais utilizando técnicas matemático-estatísticas empregadas para análise e modelagem de problemas onde uma resposta particular é função de diversas variáveis e tem como principal objetivo otimizar esta resposta. (BOSQUESENDRA et al., 1995). Esta oferece valiosas informações a respeito do comportamento das variáveis na região estudada, demonstrando graficamente a relação entre diferentes variáveis experimentais e as respostas (BRERETON, 1996).

Para utilização da MSR uma função polinomial deve ser empregada de forma a representar uma boa descrição da relação entre as variáveis e a resposta dentro de um domínio experimental delimitado (MONTGOMERY, 1996). As matrizes de planejamento para as superfícies de segunda ordem mais conhecidas e usadas em metodologias de superfície de resposta são os Planejamento Composto Central, Box-Behnken e Doehlert.

1.9.3 Matriz Doehlert

A matriz Doehlert, um planejamento uniforme proposto por Doehlert em 1970 (MELO, 2003). De acordo com Ferreira e colaboradores, o planejamento Doehlert permite localizar os pontos críticos (mínimo, máximo ou sela) de cada etapa do processo de otimização, utilizando um número grande de variáveis e um número reduzido de experimentos, se mostrando uma alternativa econômica e prática de ser utilizada (FERREIRA et al., 2004).

Outra vantagem deste planejamento é que o número de níveis pode ser diferente de uma variável para outra (BEZERRA, 2006). Essa propriedade permite a livre escolha de quais fatores serão avaliados em um número maior ou menor de níveis, conforme sua importância, de forma a obter maiores informações sobre o

comportamento de uma ou outra variável no determinado sistema (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

A extensão do domínio experimental é explorada com um número de ensaios, N e é dado por: $N = k^2 + k + C_0$, onde k é o número de variáveis e C_0 é o número de experimentos no ponto central. Para validar o modelo por meio de uma estimativa da variância experimental é necessária a realização de replicatas no ponto central (FERREIRA et al., 2004).

Além da matriz Doehlert, os planejamentos mais utilizados para determinação de um valor ótimo através da MSR, são o Composto Central e o Box-Behnken. O planejamento Doehlert necessita de igual número de experimentos, N , relacionadas ao número de variáveis sobre estudo k ($N = k^2 + k + 1$), em relação ao Box-Behnken, e um menor número do que no planejamento central composto ($N = 2^k + 2k + 1$), mostrando um alto valor de eficiência (BOSQUE-SENDRA et al., 1995).

Entre as aplicações reportadas do planejamento Doehlert em química analítica incluem-se a otimização de um sistema de preconcentração e determinação de vanádio e cobre em água do mar por ICP OES (FERRERIA et al., 2002), a otimização de variáveis experimentais em espectrofotometria em fase sólida (NECHAR et al., 1995), a otimização de um sistema de pré-concentração em linha para determinação de zinco por ICP OES (ZOUAGH et al., 2000), a otimização de procedimentos para determinação de cobre em água através da extração e pré-concentração no ponto nuvem e detecção por FAAS (LEMOS et al., 2007), investigação de efeitos de matriz em ICP OES (GROTTI et al., 2000), entre outros.

1.10 Validação do método

Validar um método é o processo de demonstrar que a sequência analítica adotada é capaz de produzir resultados confiáveis e reprodutíveis, que estime sua eficiência na rotina do laboratório (VALCÁRCEL, 1999). Dessa forma, um método analítico deve ser submetido a estudos laboratoriais com a finalidade de demonstrar que o mesmo atenda às exigências requeridas para o tipo de determinação ao qual se destina. Os parâmetros laboratoriais selecionados para avaliar o desempenho de

um método são: linearidade, limite de detecção e de quantificação, precisão, exatidão, robustez e faixa dinâmica.

1.10.1 Linearidade

A linearidade corresponde à capacidade do método de fornecer resultados linearmente correlacionados às concentrações do analito em uma determinada faixa de aplicação (SWARTZ e KRULL, 1998).

1.10.2 Limites de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) é comumente definido como a menor concentração de um elemento em solução que pode ser detectado com 95% de certeza (SKOOG et al., 1998). De acordo com a IUPAC, o LD deve ser determinado dividindo o valor correspondente a três vezes o desvio padrão do sinal analítico do branco obtido de 20 a 30 medidas, pela inclinação da curva analítica.

$$LD = \frac{3\sigma_{Branco}}{b}$$

O limite de quantificação (LQ) do método é a menor concentração do analito em uma amostra, que pode ser medida com uma precisão e exatidão, aceitáveis, sob determinadas condições experimentais. Segundo recomendações da IUPAC, o limite de quantificação é calculado como dez vezes o desvio padrão (σ) do valor do sinal analítico do branco dividido pela inclinação da curva analítica (b).

$$LQ = \frac{10\sigma_{Branco}}{b}$$

1.10.3 Faixa dinâmica linear

A extensão de aplicabilidade de um método analítico (faixa dinâmica) é a região da curva analítica entre a concentração mais baixa, na qual uma medida

quantitativa pode ser feita (Limite de Quantificação, LQ) até a concentração na qual a curva analítica desvia-se da linearidade (Limite de Linearidade, LL) (SKOOG, 1998).

1.10.4 Precisão

A precisão é um parâmetro que reflete o grau de concordância entre resultados de ensaios independentes obtidos sob condições definidas. Matematicamente a precisão pode ser expressa pelo desvio padrão relativo, RSD% (ou coeficiente de variação) (THOMPSON et al., 2002), sendo calculado pela razão entre o desvio padrão de várias medidas em uma determinada concentração (S_a) e a média dessas medidas (X_a), geralmente em percentagem.

$$RSD\% = \frac{S_a}{X_a} \times 100$$

1.10.4 Exatidão

A exatidão do método é um parâmetro que expressa o grau de concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro. Os procedimentos geralmente utilizados para avaliar a exatidão de um método são, entre outros: uso de materiais de referência certificado, participação em comparações interlaboratoriais e realização de ensaios de recuperação (THOMPSON et al., 2002).

1.10.5 Robustez

Para verificar se o método é capaz de reproduzir os resultados, submetendo as variáveis a pequenas variações é aplicado um teste de robustez. Este teste foi realizado com uma variação de 10% das condições críticas encontradas na otimização

1.11 Estudo de interferentes

Um parâmetro que pode influenciar a determinação do urânio pelo método espectrofotométrico são os interferentes que podem estar nas amostras. A presença de outros íons podem interferir no método proposto, ocupando os sítios ativos do adsorvente ou reagindo com o reagente espectrofotométrico. Uma maneira de melhorar a seletividade do método é o uso de agentes mascarantes (como EDTA, CyDTA, fluoreto de sódio, ácido sulfosalicílico, por exemplo) (FERREIRA et al., 2006; TEIXEIRA et al., 1999).

2.0 JUSTIFICATIVA

Em virtude do aumento populacional, nas últimas décadas, diversas atividades antrópicas vêm crescendo, sobretudo as industriais, consumindo os recursos naturais e gerando resíduos que contêm metais tóxicos, os quais colaboram para o agravamento dos problemas ambientais, especialmente em relação à preservação de águas superficiais e subterrâneas (TIBURTIUS, 2004). Pires e colaboradores (2006), afirmam que esses metais estão em vários ambientes, fazendo parte do cotidiano das pessoas, impregnados como contaminantes em alimentos e águas.

Conforme a Organização dos Estados Americanos, OEA, as indústrias que mais contaminam o meio ambiente são as dos setores de mineração e metalurgia, que lançam diariamente enormes volumes de água contendo diversas matérias com propriedades radioativas e com toxidades variadas (MORAES e JORDÃO, 2002). Diante desta realidade, a legislação vem se tornando cada vez mais restritiva e a fiscalização mais presente, visando à preservação da saúde pública e do meio ambiente. Contudo, relatos de despejos de toneladas de resíduos em córregos, rios e mares são ainda bastante frequentes em todo o mundo (TIBURTIUS, 2004).

No Brasil, a ocorrência não é diferente. De acordo com o relatório apresentado em 2001 pela Agência Nacional de Águas (ANA), cerca de 70% dos rios que fazem parte das bacias hidrográficas que vão do Sergipe ao Rio Grande do Sul apresentaram altos índices de contaminação, principalmente por efluentes urbanos, substâncias lixiviadas de grandes lixões e agrotóxicos (TIBURTIUS, 2004). Por outro lado, a expansão dos setores do ciclo de combustível nuclear aparece como um grande promotor de degradação ambiental visto o crescente desenvolvimento da utilização da energia nuclear e, como consequência o descontrole dos despejos dos efluentes radioativos (GAVRILESCU et al., 2009).

As rochas fosfatadas, também são responsáveis por essa contaminação. Elas possuem concentrações significativas de urânio, cádmio, tório e rádio e são utilizadas como matéria prima na fabricação de fertilizantes e ração animal. Yamazaki e Geraldo (2003), afirmaram que nos fertilizantes de minas de fosfato de formação sedimentar existem concentrações relativamente altas de urânio. Ações

antrópicas, como sucessivas adições de fertilizantes, têm aumentado os níveis de contaminação no solo por metais pesados (ALVIM et al., 2007).

Santos e pesquisadores ressaltam que controlar e monitorar a presença de urânio exige o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis, confiáveis e que apresentem baixos limites de quantificação e detecção, pois este metal apresenta-se em baixa concentração principalmente em amostras de água (SANTOS et al., 2010).

No presente trabalho, foi desenvolvido um método analítico para a determinação de urânio em água potável das cidades de Caetité, Itabuna, Aramari e Cruz das Almas (Bahia, Brasil), amostras de água do mar da Bahia de Todos os Santos e amostras de água mineral. O método foi baseado na extração em fase sólida utilizando uma mini-coluna com bagaço de cana-de-açúcar para a pré-concentração de urânio em corpos hídricos e determinação por espectrofotometria de absorção molecular na região do UV- VIS.

OBJETIVOS

1. Objetivo geral

Desenvolver um método espectrofotométrico para a determinação de urânio em amostras de água.

2. Objetivos específicos

Otimizar o método analítico utilizando metodologia de superfície de resposta (MRS);

Validar o método analítico;

Aplicar o método otimizado para a determinação de urânio em amostras de água.

CAPÍTULO II

4.0 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Equipamentos e materiais utilizados

Foram utilizados para estudo os seguintes aparelhos:

Espectrofotômetro molecular UV-visível (Biotech Engineering Management Co. Ltda., UK), modelo BLL 1105;

Medidor de pH da Metrohm 605, fabricado na Suíça e utilizado para medir o pH das soluções;

Bomba peristáltica modelo GILSON MINIPLUS 3, dotada de 6 canais e provida de tubos de Tygon®, usada para bombear todas as soluções nas etapas de pré-concentração e eluição;

Agitador magnético modelo SL 91/D;

Sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, MA, EUA.);

Tubos de Tygon de variados diâmetros;

Micropipetas (Transferpette Digital - Brand, RB704174, RB704178, Sealpette, ER 33832; Kacil S; Ponteiras (Brand, 18170, 18266, 702533);

Vidraria convencional, mantida em solução de ácido nítrico (HNO₃) a 10% v/v durante a noite para descontaminação e enxaguadas com água deionizada.

4.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes químicos utilizados no experimento foram de grau analítico. Ácido nítrico 65% (m/m) (Merck); Ácido clorídrico 37% (m/m) (Merck); Hidróxido de sódio (Merck); Borato de sódio (Merck); Acetato de sódio anidro (Merck); Ácido ascórbico (Merck); TRIS (trishidroximetilaminometano) (Merck). Para preparo das soluções foram utilizados água ultrapura (18,2 $\mu\text{S cm}^{-2}$) a partir de um sistema Milli-Q (Millipore, MA, EUA). Todas as soluções foram preparadas medindo-se quantidades apropriadas e diluindo-se com água ultrapura.

Para o ajuste do pH foram utilizadas soluções tampões de acetato (pH 4,7-6,0), borato (pH 7,0), Tris (pH 8,5) e amoniacal (pH 10,0).

A solução estoque de urânio (VI) (1.000 mg L^{-1}) foi preparada por dissolução da quantidade necessária de acetato de urânica (E. Merck, Darmstadt, Alemanha).

Soluções de trabalho foram preparadas, diariamente, a partir diluições adequadas de uma solução estoque de U(VI) 1.000 mg L^{-1} .

As soluções contendo os íons para o estudo de interferentes foram preparadas a partir de soluções estoque de 1.000 mg L^{-1} .

A solução de arsenazo III (Fluka, Viena, Áustria) foi preparada por dissolução de 0,040g de ácido 2,7-bis(2-arsenofenilazo)-dihidroxinaftaleno-3,6-disulfônico, dissolvido em 100 mL de água.

As soluções de ácido ascórbico (Merck), usados como eluente, foram preparados diariamente por dissolução da quantidade necessária de sólido diluída em água ultrapura.

A fim de mascarar os metais interferentes, uma mistura de ácido 1,2-ciclohexilenedinitrilo tetraacético (CyDTA, Merck) (5,0g), fluoreto de sódio (Merck) (0,5g), ácido sulfosalicílico (Carlo Erba) (13g) e diluídos em 100 mL de água após ajuste com hidróxido de sódio (NaOH) a pH 6,0, foi adicionado à solução em estudo. O EDTA foi usado para mascarar o metal tório.

Toda vidraria do laboratório foi lavada com detergente neutro, e foi conservada por 24 h em solução de ácido nítrico (HNO_3) 10% (v/v) e antes da utilização foi novamente lavada com água deionizada.

4.3 Preparo da mini-coluna com bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar a foi adquirido na região da cidade de Cruz das Almas-BA, e foi levada ao laboratório de Química da UFRB, onde foi triturado em moinho de facas e passado por uma peneira de $500 \mu\text{m}$, após isso foram lavadas com NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e água deionizada até as amostras ficarem completamente limpas, em seguida foram colocadas em estufa para secagem em um período de 24 horas a 60°C . Foram pesadas 0,0300 g do bagaço o qual foi colocado dentro da mini-coluna de dimensões: 5,0 cm de comprimento e 4,0

mm de diâmetro interno. Depois, o sistema foi lavado com uma solução de ácido clorídrico (1 mol L^{-1}) e água deionizada, à mesma vazão, de modo a evitar qualquer contaminação por metais (Figura 4).

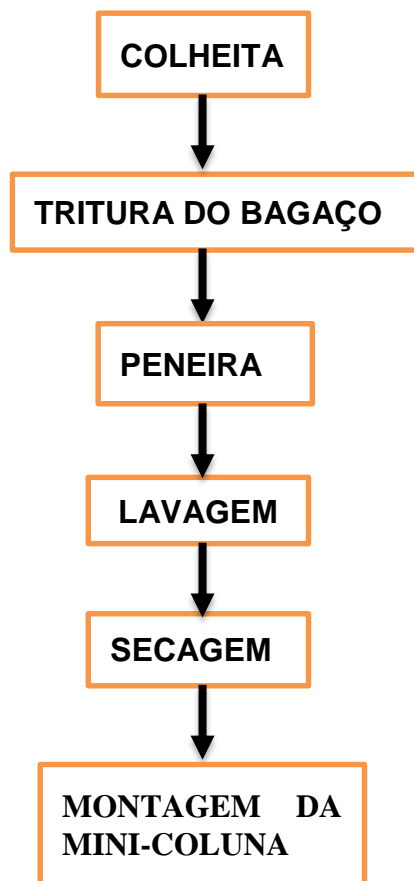


Figura 4. Preparo da mini-coluna com bagaço de cana-de-açúcar

4.4 Sistema de pré-concentração off-line

O adsorvente foi aplicado em um sistema de pré-concentração off-line. Esse sistema foi realizado utilizando uma bomba peristáltica, para bombeamento da amostra, equipado com tubos de Tygon e uma mini-coluna carregada com bagaço de cana-de-açúcar. Foi utilizada uma mistura de ácido ascórbico (0,6% m/v) com o objetivo de promover a redução do urânio (VI) à urânio (IV) e ácido clorídrico na concentração final $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ com um volume final de 1,5 mL, para eluição do

urânio retido na mini-coluna. Em seguida, o eluido foi recolhido no frasco e analisado em espectrofotômetro molecular pelo método com arsenazo III, a absorbância foi medida em 650 nm. O sistema em fluxo foi operado com base no volume, onde 50 mL da solução foi bombeada a uma vazão de 5,5 mL min⁻¹.

4.5 Preparo das amostras

Foram coletadas amostras de água de poço e de torneira das cidades de Caetitê, Itabuna, Aramari e Cruz das Almas (Bahia, Brasil), amostra de água do mar da Bahia de Todos os Santos e amostra de água mineral. As amostras foram filtradas através em um filtro com poros de 0,45 µm de diâmetro para remover as possíveis partículas em suspensão, após a filtração as amostras foram armazenadas em garrafas PTFE. Quando coletadas as amostras tiveram o seu pH ajustado para 3,0 com uma solução de ácido nítrico.

Para a leituras das amostras de água foi adicionado 2,25 mL de solução tampão Tris/HCl na concentração final de 0,045 mol L⁻¹ em 40 mL da amostra, e ajustou-se o pH das amostras para o intervalo ótimo, completando-se o volume para 50 mL.

CAPÍTULO III

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo da massa do sorvente

A influência da quantidade de massa do sorvente utilizada na pré-concentração de urânio foi estudada. A Figura 5 mostra que não foi verificada uma diferença na quantidade do metal extraída quando se utiliza uma massa maior do bagaço de cana-de-açúcar. Considerou-se que a massa de 0,0300 g foi suficiente para adsorver os íons de urânio presentes na amostra, na qual a mesma foi escolhida para o desenvolvimento do método. O emprego de massas de sorvente superiores pode acarretar um aumento de pressão, provocada pelo excesso de fase sólida, diminuindo assim a vazão da solução contendo as espécies sorvidas na mini-coluna.

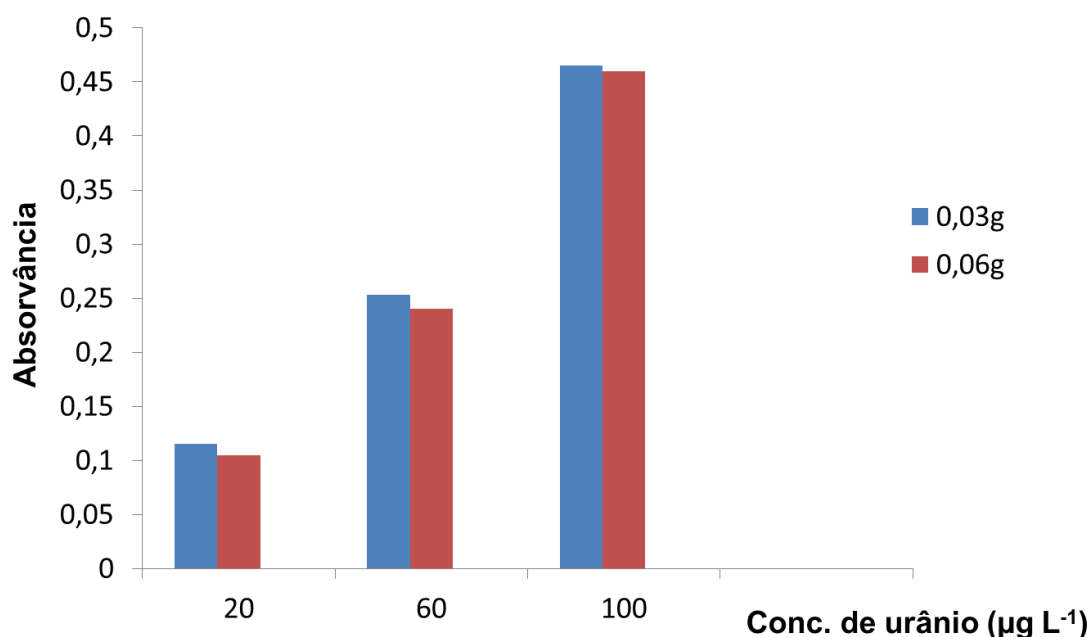


Figura 5. Estudo da massa do sorvente

5.2 Procedimento de otimização do método proposto

Na primeira etapa do procedimento de otimização, a fim de obter uma avaliação previa da influência das variáveis e suas interações, foi realizado um planejamento fatorial completo de dois níveis, envolvendo as variáveis: Vazão da amostra (VA); Vazão de eluição (VE); Concentração do eluente (CE); pH (pH) e Concentração do tampão (CT). Os níveis máximo e mínimo de cada variável estão descritos na Tabela 2. Esses valores foram obtidos a partir de trabalhos preliminares. A concentração de urânio utilizada na otimização foi de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. A Tabela 3 mostra a matriz de planejamento experimental.

As vantagens de se trabalhar com o planejamento fatorial completo é que não há perda da informação sobre os resultados e suas interações e os fatores são analisados simultaneamente. Ele reduz o número de experiências ou repetições e melhora a qualidade da informação obtida através dos resultados. Isto significa uma sensível diminuição do trabalho e, conseqüentemente, do tempo e do custo final.

Tabela 2. Variáveis e níveis do planejamento fatorial completo (2^5).

Variáveis	Mínimo (-)	Ponto central (0)	Máximo (+)
pH	7,0	8,5	10,0
Vazão da amostra (mL min^{-1})	3,0	6,0	9,0
Vazão de eluição (mL min^{-1})	3,0	6,0	9,0
Concentração do tampão (mol L^{-1})	0,01	0,055	0,1
Concentração do eluente (m/v %)	0,2	0,6	1,0

Tabela 3. Matriz do planejamento Fatorial (2^5) para o estudo das variáveis.

Experimento	pH	VA (mL min ⁻¹)	VE (mL min ⁻¹)	CT (mol L ⁻¹)	CE (% m/v)	Sinal analítico ^a
1	7,0 (-)	3,0 (-)	3,0 (-)	0,01 (-)	0,2 (-)	0,280
2	10,0 (+)	3,0 (-)	3,0 (-)	0,01 (-)	0,2 (-)	0,500
3	7,0 (-)	9,0 (+)	3,0 (-)	0,01 (-)	0,2 (-)	0,243
4	10,0 (+)	9,0 (+)	3,0 (-)	0,01 (-)	0,2 (-)	0,103
5	7,0 (-)	3,0 (-)	9,0 (+)	0,01 (-)	0,2 (-)	0,205
6	10,0 (+)	3,0 (-)	9,0 (+)	0,01 (-)	0,2 (-)	0,504
7	7,0 (-)	9,0 (+)	9,0 (+)	0,01 (-)	0,2 (-)	0,216
8	10,0 (+)	9,0 (+)	9,0 (+)	0,01(-)	0,2 (-)	0,437
9	7,0 (-)	3,0 (-)	3,0 (-)	0,1 (+)	0,2 (-)	0,222
10	10,0 (+)	3,0 (-)	3,0 (-)	0,1 (+)	0,2 (-)	0,131
11	7,0 (-)	9,0 (+)	3,0 (-)	0,1 (+)	0,2 (-)	0,248
12	10,0 (+)	9,0 (+)	3,0 (-)	0,1 (+)	0,2 (-)	0,484
13	7,0 (-)	3,0 (-)	9,0 (+)	0,1 (+)	0,2 (-)	0,211
14	10,0 (+)	3,0 (-)	9,0 (+)	0,1 (+)	0,2 (-)	0,555
15	7,0 (-)	9,0 (+)	9,0 (+)	0,1 (+)	0,2 (-)	0,207
16	10,0 (+)	9,0 (+)	9,0 (+)	0,1 (+)	0,2 (-)	0,707
17	7,0 (-)	3,0 (-)	3,0 (-)	0,01 (-)	1,0 (+)	0,235
18	10,0 (+)	3,0 (-)	3,0 (-)	0,01 (-)	1,0 (+)	0,547
19	7,0 (-)	9,0 (+)	3,0 (-)	0,01 (-)	1,0 (+)	0,203
20	10,0 (+)	9,0 (+)	3,0 (-)	0,01 (-)	1,0 (+)	0,448
21	7,0 (-)	3,0 (-)	9,0 (+)	0,01 (-)	1,0 (+)	0,182
22	10,0 (+)	3,0 (-)	9,0 (+)	0,01 (-)	1,0 (+)	0,483
23	7,0 (-)	9,0 (+)	9,0 (+)	0,01 (-)	1,0 (+)	0,209
24	10,0 (+)	9,0 (+)	9,0 (+)	0,01(-)	1,0 (+)	0,509
25	7,0 (-)	3,0 (-)	3,0 (-)	0,1 (+)	1,0 (+)	0,074
26	10,0 (+)	3,0 (-)	3,0 (-)	0,1 (+)	1,0 (+)	0,302
27	7,0 (-)	9,0 (+)	3,0 (-)	0,1 (+)	1,0 (+)	0,100
28	10,0 (+)	9,0 (+)	3,0 (-)	0,1 (+)	1,0 (+)	0,314
29	7,0 (-)	3,0 (-)	9,0 (+)	0,1 (+)	1,0 (+)	0,073
30	10,0 (+)	3,0 (-)	9,0 (+)	0,1 (+)	1,0 (+)	0,189
31	7,0 (-)	9,0 (+)	9,0 (+)	0,1 (+)	1,0 (+)	0,088
32	10,0 (+)	9,0 (+)	9,0 (+)	0,1 (+)	1,0 (+)	0,347
33 (C)	8,5 (0)	6,0 (0)	6,0 (0)	0,055 (0)	0,6 (0)	0,797
34 (C)	8,5 (0)	6,0 (0)	6,0 (0)	0,055 (0)	0,6 (0)	0,791
35 (C)	8,5 (0)	6,0 (0)	6,0 (0)	0,055 (0)	0,6 (0)	0,801

^a Média da absorvância CE= concentração do eluente CT= concentração do tampão, VE= vazão de eluição, VA= vazão da amostra.

A partir do gráfico de Pareto (Figura 6), pode-se inferir que todas as variáveis: vazão da amostra (VA) (13,55), vazão do eluição (VE) (24,16), concentração do eluente (CE) (-33,36), pH da amostra (pH) (125,17) e concentração do tampão (CT) (-36,94), foram significativas a um nível de 95% de confiança.

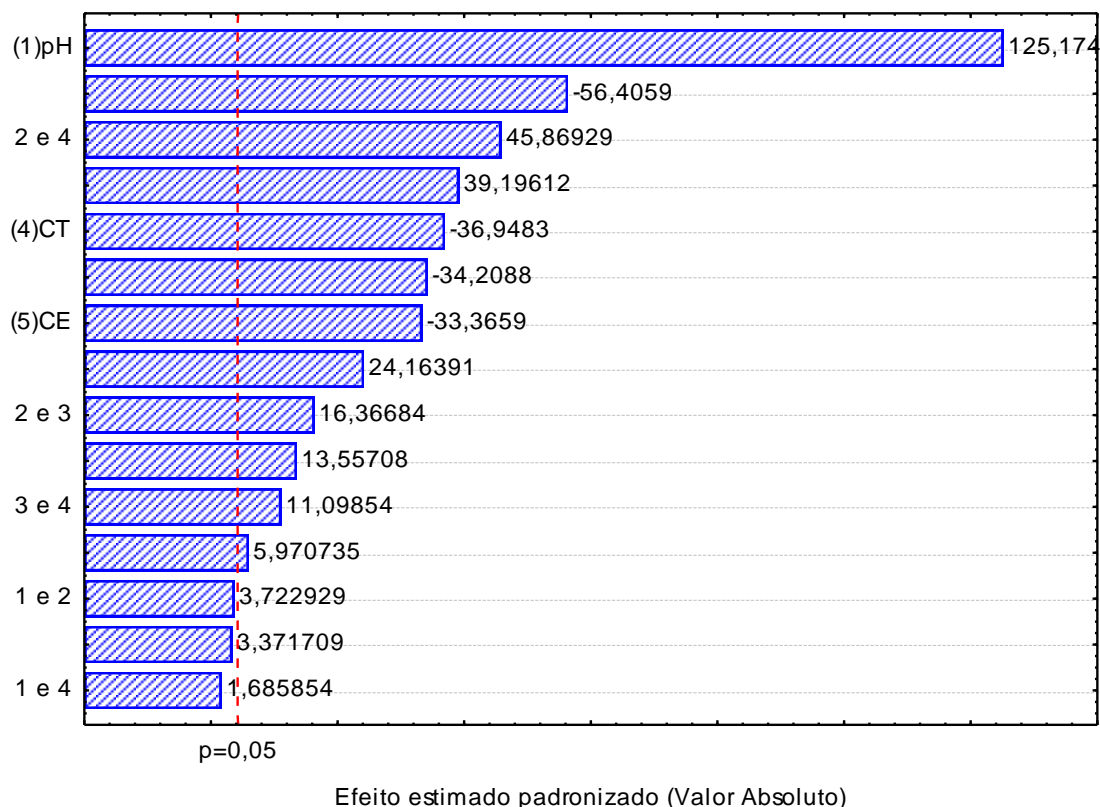


Figura 6. Gráfico de Pareto originado para estimativa dos efeitos das variáveis e suas interações para extração do urânio pelo sistema de pré-concentração off-line utilizando bagaço de cana-de-açúcar como bioissorvente.

Este gráfico mostra que o sinal positivo indica que o maior sinal analítico é obtido quando o valor da variável em questão aumenta, e o sinal negativo mostra que o melhor sinal analítico é favorecido quando há um menor valor para essa variável.

De acordo com o gráfico de Pareto, a variável pH foi a que apresentou efeito positivo indicando que a medida que o valor do pH aumenta há um acréscimo no sinal analítico. O pH têm grande importância nos experimentos de sorção de cátions metálicos no bioissorvente, sendo responsável pela protonação ou desprotonação

dos grupos funcionais da biomassa, o que influencia a disponibilidade do local para o sorbato (CHOJNACKA, 2010). Para que a superfície do sorvente fique carregada negativamente, o pH do meio deve estar acima do ponto isoelétrico, o que favorecerá a interação entre a superfície do material e os cátions metálicos presentes na amostra.

A concentração do tampão (CT) apresentou efeito com sinal negativo indicando que um valor menor de concentração deve ser usado para aumentar o sinal analítico. O tampão tem a função de garantir que o pH da amostra não sofra alteração durante a passagem pela minicoluna, uma vez que um novo ciclo de preconcentração se inicia imediatamente após a etapa de eluição. Porém, concentrações elevadas podem promover uma competição entre os componentes do tampão que tem a capacidade de complexar os cátions metálicos.

A variável concentração do eluente (CE) apresentou sinal negativo indicando que um menor valor aumenta o sinal analítico. O aumento da concentração de ácido eleva a taxa com que ocorre a eluição. Em concentrações maiores, a maior quantidade de íons H_3O^+ disponíveis na solução favorece a protonação do ligante e a liberação dos metais adsorvido.

A vazão de eluição (VE) apresentou efeito positivo indicando que um aumento na vazão pode aumentar o sinal analítico. Ela controla a velocidade em que o eluente atravessa a coluna sendo responsável pela eficiência de extração do urânio na mini-coluna em que foi retida. Em vazões de eluição muito baixas o eluente é carregado tão lentamente pela mini-coluna que a dessorção total do metal é inviabilizada.

A vazão da amostra (VA), teve efeito positivo. Ela foi a variável que teve o menor efeito significativo, porém, era esperado que apresentasse significativa influência nos resultados. Ela influencia na massa de analito que passa pela coluna por unidade de tempo e seu tempo de residência dentro da mesma para que possa ocorrer a sua retenção e conseqüentemente a pré-concentração. Em valores superiores, a sorção pode não ser completa, devido ao menor tempo de contato entre o sorvente e o metal. Em valores mais baixos, acarreta uma diminuição da frequência analítica.

Desta forma, sabendo-se quais são as variáveis que afetam de modo significativo o sinal analítico dentro dos níveis estudados e interações, partiu-se para a execução do planejamento Doehlert para determinar as condições críticas do método, ou seja, o ponto ou valor de cada variável em que o experimento tem maior eficiência.

As variáveis concentração do tampão e pH, foram estudadas em maiores números de níveis (7) por apresentarem maiores efeitos significativos para o sistema. A vazão de amostragem e a concentração do eluente foram estudadas em 5 níveis e a vazão de eluição foi estudada em 3 níveis. Os experimentos necessários para a realização do planejamento Doehlert e a resposta analítica como absorvância são descritos na Tabela 4. Os dados experimentais da primeira e segunda etapa foram tratados utilizando o software STATISTICA versão (7.0).

Tabela 4. Planejamento Doehlert para avaliação das condições ótimas.

Experimento	pH	VA (mL min ⁻¹)	VE (mL min ⁻¹)	CT (mol L ⁻¹)	CE (% m/v)	A
01	6,0 (0)	8,5 (0)	0,052 (0)	0,60 (0)	6 (0)	0,424
01	6,0 (0)	8,5 (0)	0,052 (0)	0,60 (0)	6 (0)	0,448
01	6,0 (0)	8,5 (0)	0,052 (0)	0,60 (0)	6 (0)	0,404
02	9,0 (1)	8,5 (0)	0,052 (0)	0,60 (0)	6 (0)	0,378
03	7,5 (0,5)	10 (0,866)	0,052 (0)	0,60 (0)	6 (0)	0,210
04	7,5 (0,5)	9 (0,289)	0,10 (0,817)	0,60 (0)	6 (0)	0,200
05	7,5 (0,5)	9 (0,289)	0,068 (0,204)	0,80 (0,791)	6 (0)	0,259
06	7,5 (0,5)	9 (0,289)	0,068 (0,204)	0,64 (0,158)	9 (0,775)	0,134
07	3,0 (-1)	8,5 (0)	0,052 (0)	0,60 (0)	6 (0)	0,324
08	4,5 (- 0,5)	7 (- 0,866)	0,052 (0)	0,60 (0)	6 (0)	0,206
09	4,5 (- 0,5)	8 (- 0,289)	0,004 (- 0,817)	0,60 (0)	6 (0)	0,246
10	4,5 (- 0,5)	8 (- 0,289)	0,036 (- 0,204)	0,40 (- 0,791)	6 (0)	0,220
11	4,5 (- 0,5)	7 (- 0,866)	0,036 (- 0,204)	0,56 (- 0,158)	3 (- 0,775)	0,271
12	7,5 (0,5)	8 (- 0,289)	0,052 (0)	0,60 (0)	6 (0)	0,156
13	7,5(0,5)	8 (- 0,289)	0,004(- 0,817)	0,60 (0)	6 (0)	0,205
14	7,5 (0,5)	8 (- 0,289)	0,036 (9)	0,40 (- 0,204)	6 (- 0,791)	0,163
15	7,5 (0,5)	8 (- 0,289)	0,052 (- 0,204)	0,56 (- 0,158)	3 (- 0,775)	0,237
16	4,5 (- 0,5)	10 (0,866)	0,052 (0)	0,60 (0)	6 (0)	0,182
17	6,0 (0)	9,5 (0,577)	0,004 (- 0,817)	0,60 (0)	6 (0)	0,186
18	6,0 (0)	9,5 (0,577)	0,036 (0,204)	0,40 (- 0,791)	6 (0)	0,136
19	6,0 (0)	9,5(0,577)	0,036 (- 0,204)	0,56 (- 0,158)	3 (- 0,775)	0,136
20	4,5 (- 0,5)	9 (0,289)	0,10 (0,817)	0,60(0)	6 (0)	0,106
21	6,0 (0)	7,5 (- 0,577)	0,10 (0,817)	0,60 (0)	6 (0)	0,153
22	6,0 (0)	8,5 (0)	0,084 (0,613)	0,40 (- 0,791)	6 (0)	0,142
23	6,0 (0)	8,5 (0)	0,084 (0,613)	0,56 (- 0,158)	3 (- 0,775)	0,158
24	4,5 (- 0,5)	9 (0,289)	0,068 (0,204)	0,80 (0,791)	6 (0)	0,149
25	6,0 (0)	7,5 (- 0,577)	0,068 (0,204)	0,80 (0,791)	6 (0)	0,172
26	6,0 (0)	8,5 (0)	0,02 (- 0,613)	0,80 (0,791)	6 (0)	0,192
27	6,0 (0)	8,5 (0)	0,052 (0)	0,76 (0,633)	3 (0,775)	0,250
28	4,5 (- 0,5)	9 (0,289)	0,068 (0,204)	0,64 (0,158)	9 (0,775)	0,156
29	6,0 (0)	7,5 (- 0,577)	0,068 (0,204)	0,64 (0,158)	9 (0,775)	0,175
30	6,0 (0)	8,5 (0)	0,02 (0,613)	0,64 (0,158)	9 (0,775)	0,180
31	6,0 (0)	8,5 (0)	0,052 (0)	0,44 (0,633)	9 (0,775)	0,152

CE= concentração do eluente, CT= concentração do tampão, VE= vazão de eluição, VA= vazão da amostra, A= absorvância.

Através da análise da superfície de resposta, pode-se ter duas situações: Uma delas, é a função apresentar um máximo ou um mínimo (ponto crítico), que será calculado concluindo então o processo de otimização. A outra é, observar que a função não apresenta um ponto crítico e nesse caso, deve-se localizar uma nova região experimental de onde um novo planejamento deverá ser construído.

As equações abaixo ilustram as relações entre: a) vazão de amostragem (VA) e vazão de eluição (VE); b) concentração do tampão (CT) e (pH); c) concentração do eluente (CE) e concentração do tampão (CT), com o sinal analítico (SA), considerando os valores reais, com suas respectivas derivadas.

$$a) AS = -5,26 + 0,043(VA) - 0,004(VA)^2 + 0,132(VE) - 0,012(VE)^2 + 5,14(VA \times VE)$$

$$\frac{\partial AS}{\partial VA} = 0,043 - 0,008(VA) + 5,14(VE)$$

$$\frac{\partial AS}{\partial VE} = 0,132 - 0,024(VE) + 5,14(VA)$$

$$b) AS = -5,26 + 0,918(CT) - 0,055(CT)^2 + 5,946(pH) - 63,526(pH)^2 + 1,673(CT \times pH)$$

$$\frac{\partial AS}{\partial CT} = 0,918 - 0,11(CT) + 1,673(pH)$$

$$\frac{\partial AS}{\partial pH} = 5,946 - 127,052(pH) + 1,673(CT)$$

$$c) AS = -5,26 + 5,946(CE) - 63,526(CE)^2 + 3,857(CT) - 3,132(CT)^2 + 4,302(CE \times CT)$$

$$\frac{\partial AS}{\partial CE} = 5,946 - 127,052(CE) + 4,302(CT)$$

$$\frac{\partial AS}{\partial CT} = 3,857 - 7,714(CT) + 4,302(CE)$$

O resultado das equações a, b e c geraram pontos de máximos, para cada variável obtidos no espaço experimental estudado. Os dados obtidos na realização dos experimentos que compõem esta matriz de Doehlert geraram as superfícies de respostas níveis que estão apresentadas nas Figuras 7, 8 e 9.

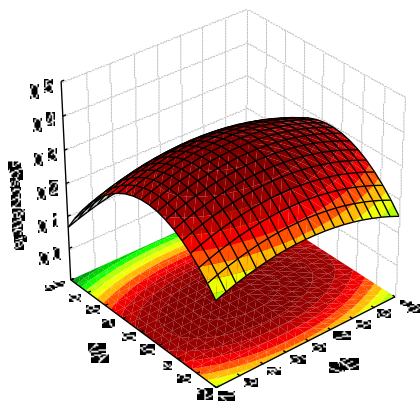


Figura 7. Superfície de resposta para as variáveis vazão da amostra e vazão de eluição.

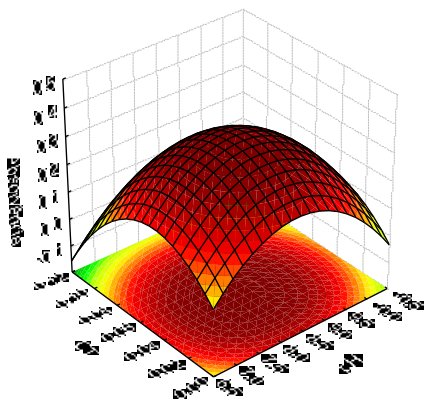


Figura 8. Superfície de resposta para as variáveis concentração do tampão e pH.

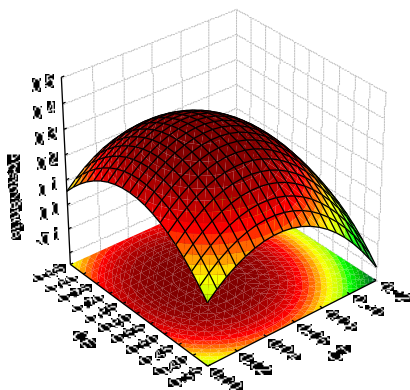


Figura 9. Superfície de resposta para as variáveis concentração do eluente e concentração do tampão.

Considerando os resultados obtidos na etapa de otimização, as condições estabelecidas são: vazão de amostragem de 5,5 mL min⁻¹, concentração do tampão de 0,045 mol L⁻¹, pH 8,3, vazão de eluição 5,5 mL min⁻¹ e concentração do eluente 0,6 % m/v. Para melhorar a reação do arsenazo III com o ácido ascórbico foi adicionado HCl na concentração de 0,06 mol L⁻¹ no eluente, pois a mesma ocorre em meio ácido (Marczenko,1986). Os volumes definidos para a leitura das amostras e na preparação das soluções padrões das curvas analíticas foram 50 mL.

5.3 Parâmetro de performance analítica

5.3.1 Fator de pré-concentração

Amostras contendo diferentes concentrações de urânio foram preparadas e a absorbância de cada amostra foi medida em 650 nm (λ_{max}). A equação da curva analítica obtida usando o sistema pré-concentração para soluções padrões de urânio de 10 a 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi $A = 0,0046 C_{U(VI)} - 0,00011$ (Figura 10). A curva analítica para determinação convencional de urânio sem a pré-concentração foi $A = 0,0001 C_{U(VI)} - 0,0008$, utilizando padrão de 0 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 11). O fator de pré-concentração foi calculado através da Equação, como sendo aproximadamente 46.

$$E = \frac{bp}{bs}$$

Curva com pré-concentração: $Y_p = b_p X + a_p$

Curva sem pré-concentração: $Y_s = b_s X + a_s$

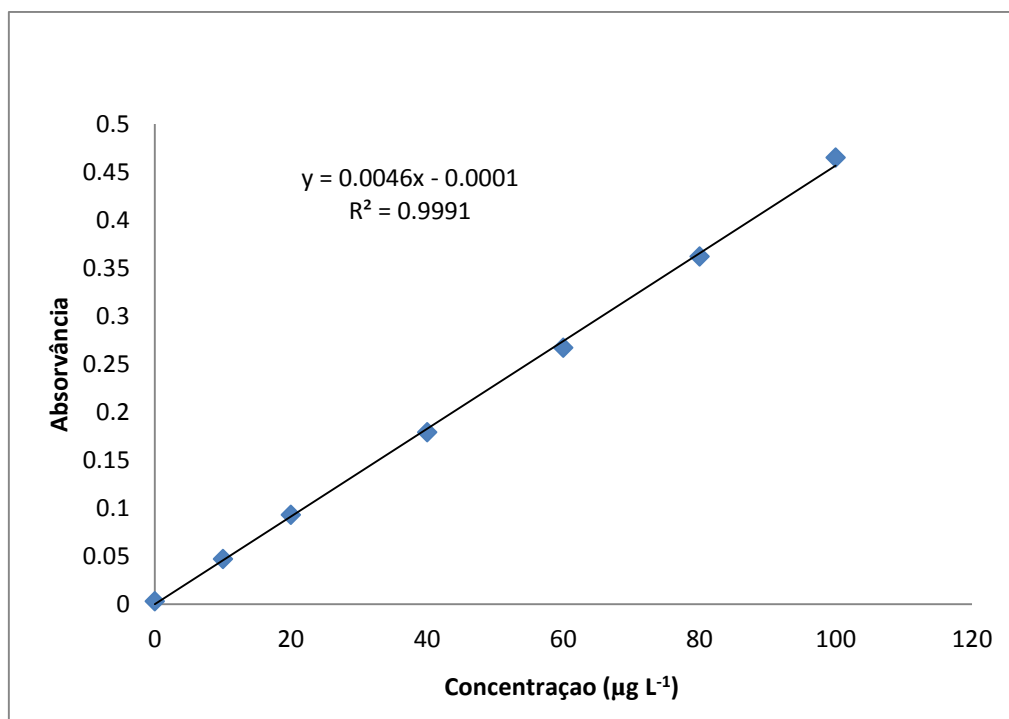


Figura 10. Curva analítica do sistema para pré-concentração de U (VI), usando minicoluna de bagaço de cana-de-açúcar e determinação por espectrofotometria.

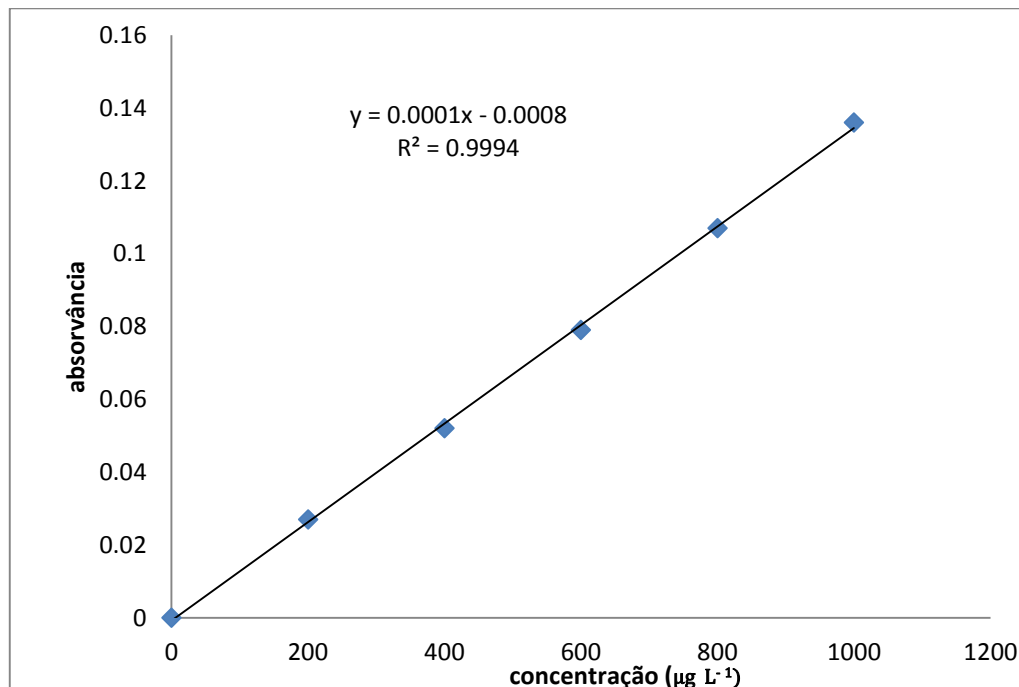


Figura 11. Curva analítica para determinação direta do urânio por espectrofotometria.

5.4 Validação do método

Algumas características dos métodos propostos usando o bagaço de cana-de-açúcar, por exemplo, faixa linear, limite de detecção (LD), e limite de quantificação (LQ), faixa de trabalho, precisão, exatidão bem como a robustez, foram investigadas usando as condições otimizadas.

A relação matemática entre o sinal e concentração do urânio foi determinada a partir de sinais medidos para concentrações conhecidas dessa espécie. A relação matemática foi expressa com uma equação de reta chamada de curva analítica ou curva de calibração. O sistema de pré-concentração apresenta linearidade até o valor de concentração de $300 \mu\text{g L}^{-1}$.

Os limites de detecção e quantificação do método proposto foram calculados e são, respectivamente, $0,41 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,40 \mu\text{g L}^{-1}$ para um volume de amostra de 50 mL.

O estudo realizado para determinação da extensão linear da curva analítica obteve a extensão de aplicabilidade do método para concentrações de $0,41$ até $100 \mu\text{g L}^{-1}$ U (VI).

No procedimento de separação e pré-concentração de urânio, a precisão foi expressa como repetibilidade entre os sinais de absorvância de quinze determinações em duas concentrações distintas para cada analito. Para as soluções padrões de urânio, contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ e $60 \mu\text{g L}^{-1}$, o desvio padrão relativo encontrado foi de 2,5 e 1,3%, respectivamente.

Para avaliar a exatidão do método usou-se ensaios de adição / recuperação. As amostras de água com adição da concentração solução-padrão de urânio foram analisadas pelo método proposto. A exatidão foi confirmada por testes de adição/recuperação com níveis de recuperação variando de 97 a 106 % (Tabela 5).

Outra forma de avaliar a exatidão foi através do teste de adição de analito para amostras de água de torneira e água mineral, como mostra as equações da curva de adição de analito conforme apresentada na Tabela 6. Foi aplicado o teste t de student para verificar se existe diferença significativa nas inclinações das curvas analíticas. Observou-se que o t calculado foi menor que o t tabelado, indicando que

não existe diferença significativa nas inclinações das curvas a nível de 95% de confiança.

Tabela 5. Teste de adição e recuperação.

Amostra de água	Concentração de urânio adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração de urânio recuperado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água de torneira	0,0	8,76	
	10,0	18,50	97 \pm 1,26
	60,0	69,10	100,5 \pm 1,75
Água de rio	0,0	11,93	
	10,0	21,74	98,1 \pm 1,88
	60,0	71,90	99,9 \pm 1,90
Água mineral	0,0	< LQ	
	10,0	10,56	106,0 \pm 1,11
	60,0	60,92	101,5 \pm 1,2

Tabela 6. Curva de adição de analito.

Calibração	Equação	Coef. de correlação (R)
Curva convencional	$A = 0,0046C_{U(VI)} - 0,0064$	0,9990
Curva de adição de analito 1 ^a	$A = 0,0045C_{U(VI)} + 0,0003$	0,9986
Curva de adição de analito 2 ^b	$A = 0,0044C_{U(VI)} + 0,0267$	0,9987

A= Absorvância; ^a Água mineral; ^b Água de torneira (ARAMARI); $C_{U(VI)}$ = Concentração de urânio

Para avaliar a robustez do método utilizou-se um planejamento fatorial completo de dois níveis, utilizando as condições experimentais estabelecidas. A Tabela 8 apresenta o planejamento com as variáveis experimentais e seus valores com variação de $\pm 10\%$. A Figura 12 mostra o gráfico de Pareto para as variáveis estudadas.

Tabela 7. Planejamento fatorial completo de dois níveis para teste de robustez.

Expermineto	pH	VA (mL min ⁻¹)	VE (mL min ⁻¹)	CT (mol L ⁻¹)	CE (% m/v)	A
1	7,47 (-)	4,95 (-)	4,95 (-)	0,0405 (-)	0,54 (-)	0,043
2	9,13 (+)	4,95 (-)	4,95 (-)	0,0405 (-)	0,54 (-)	0,044
3	7,47 (-)	6,05 (+)	4,95 (-)	0,0405 (-)	0,54 (-)	0,042
4	9,13 (+)	6,05 (+)	4,95 (-)	0,0405 (-)	0,54 (-)	0,043
5	7,47 (-)	4,95 (-)	6,05 (+)	0,0405 (-)	0,54 (-)	0,042
6	9,13 (+)	4,95 (-)	6,05 (+)	0,0405 (-)	0,54 (-)	0,044
7	7,47 (-)	6,05 (+)	6,05 (+)	0,0405 (-)	0,54 (-)	0,040
8	9,13 (+)	6,05 (+)	6,05 (+)	0,0405 (-)	0,54 (-)	0,044
9	7,47 (-)	4,95 (-)	4,95 (-)	0,0495 (+)	0,54 (-)	0,041
10	9,13 (+)	4,95 (-)	4,95 (-)	0,0495 (+)	0,54 (-)	0,040
11	7,47 (-)	6,05 (+)	4,95 (-)	0,0495 (+)	0,54 (-)	0,039
12	9,13 (+)	6,05 (+)	4,95 (-)	0,0495 (+)	0,54 (-)	0,041
13	7,47 (-)	4,95 (-)	6,05 (+)	0,0495 (+)	0,54 (-)	0,039
14	9,13 (+)	4,95 (-)	6,05 (+)	0,0495 (+)	0,54 (-)	0,040
15	7,47 (-)	6,05 (+)	6,05 (+)	0,0495 (+)	0,54 (-)	0,045
16	9,13 (+)	6,05 (+)	6,05 (+)	0,0495 (+)	0,54 (-)	0,041
17	7,47 (-)	4,95 (-)	4,95 (-)	0,0405 (-)	0,66 (+)	0,039
18	9,13 (+)	4,95 (-)	4,95 (-)	0,0405 (-)	0,66 (+)	0,044
19	7,47 (-)	6,05 (+)	4,95 (-)	0,0405 (-)	0,66 (+)	0,044
20	9,13 (+)	6,05 (+)	4,95 (-)	0,0405 (-)	0,66 (+)	0,041
21	7,47 (-)	4,95 (-)	6,05 (+)	0,0405 (-)	0,66 (+)	0,040
22	9,13 (+)	4,95 (-)	6,05 (+)	0,0405 (-)	0,66 (+)	0,039
23	7,47 (-)	6,05 (+)	6,05 (+)	0,0405 (-)	0,66 (+)	0,041
24	9,13 (+)	6,05 (+)	6,05 (+)	0,0405 (-)	0,66 (+)	0,043
25	7,47 (-)	4,95 (-)	4,95 (-)	0,0495 (+)	0,66 (+)	0,045
26	9,13 (+)	4,95 (-)	4,95 (-)	0,0495 (+)	0,66 (+)	0,040
27	7,47 (-)	6,05 (+)	4,95 (-)	0,0495 (+)	0,66 (+)	0,041
28	9,13 (+)	6,05 (+)	4,95 (-)	0,0495 (+)	0,66 (+)	0,042
29	7,47 (-)	4,95 (-)	6,05 (+)	0,0495 (+)	0,66 (+)	0,040
30	9,13 (+)	4,95 (-)	6,05 (+)	0,0495 (+)	0,66 (+)	0,045
31	7,47 (-)	6,05 (+)	6,05 (+)	0,0495 (+)	0,66 (+)	0,039
32	9,13 (+)	6,05 (+)	6,05 (+)	0,0495 (+)	0,66 (+)	0,042
33 (C)	8,3 (0)	5,5 (0)	5,5 (0)	0,045 (0)	0,6 (0)	0,046
34 (C)	8,3 (0)	5,5 (0)	5,5 (0)	0,045 (0)	0,6 (0)	0,044
35 (C)	8,3 (0)	5,5 (0)	5,5 (0)	0,045 (0)	0,6 (0)	0,046

CE = concentração do eluente CT = concentração tampão, VE = vazão de eluição, VA = vazão da amostra, A = absorvância.

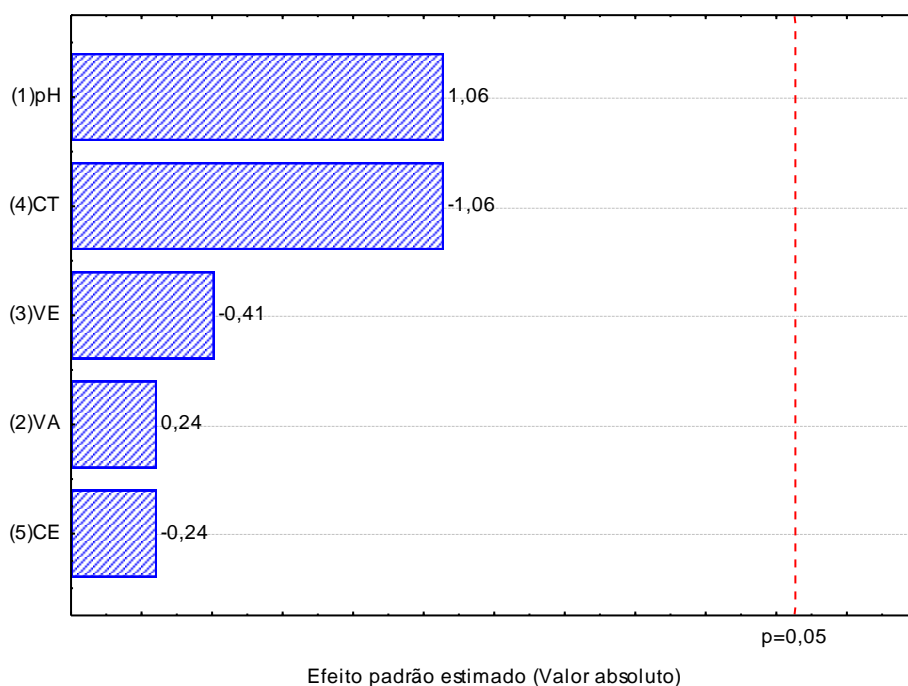


Figura 12. Gráfico de Pareto para o teste de robustez.

Analisando o gráfico de Pareto observa-se que os valores estudados estão abaixo de $p=0,5$ indicando que a variação aplicada aos valores otimizados para cada variável não são significativos. Com isto, observou-se que este procedimento é robusto para uma variação de até 10% em todas variáveis estudadas

5.5 Resumo dos parâmetros analíticos do método.

Após a validação do método analítico proposto, os principais parâmetros estudados estão resumidos na Tabela 8 proposto.

Tabela 8. Principais parâmetros analíticos do método proposto.

Parâmetro valor	Resultado
Faixa linear	0-300 $\mu\text{g L}^{-1}$
Limite de detecção (LD)	0,41 $\mu\text{g L}^{-1}$
Limite de quantificação (LQ)	1,40 $\mu\text{g L}^{-1}$
Precisão	2,5 e 1,3%,
Faixa de trabalho	0,41-50 $\mu\text{g L}^{-1}$

5.6 Efeito da presença de íons concumitantes

A Seletividade do método foi investigada através da determinação de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de urânio na presença de outros íons. Verificou-se que Ni (II), Mn (II), Pb (II), Co (II), Zn (II) não interferem para valores de concentração até de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, Na (I) e K (I) não interferem para valores de concentração de até 1.000 mg L^{-1} , Ca (II) não interfere em concentrações de até 2.000 mg L^{-1} após a adição de CyDTA, fluoreto de sódio e ácido sulfosalicílico como mascarante, enquanto Th (IV) não interfere em concentrações de até $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ após adição de 500 mg L^{-1} de EDTA. Os íons SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , F^- , não interferem (Tabela 9). A solução padrão de urânio utilizada foi de $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 9. Interferência de outros íons.

Cátions	Concentração (mg L^{-1})	Ânions	Concentração (mg L^{-1})
(Co(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II), Zn(II)) ^a	1,0	(SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , F^- , Cl^-)	1.000
(Na (I), K(I)) ^a	1.000		
Ca (II) ^a	2.000	EDTA ⁴⁻	500
Th (IV) ^b	4,0		

^a após a adição de CyDTA, ácido sulfosalicílico e fluoreto de sódio como agente mascarante

^b após a adição de 500 mg L^{-1} de EDTA como agente de mascaramento.

5.7 Aplicação do método proposto

O método proposto foi aplicado para a determinação de urânio em amostras de água mineral, água do mar e água coletadas nos municípios de Caetité, Cruz das Almas, Itabuna, Aramai- Bahia- Brasil (Tabela 10).

Tabela 10. Determinação de urânio em amostras de água.

Amostra	Concentração de urânio ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Água de poço 1 (Itabuna)	7,09 \pm 0,62
Água de poço 2 (Itabuna)	10,04 \pm 0,31
Água de poço 3 (Itabuna)	13,47 \pm 1,35
Água mineral	< LD
Água de torneira (Cruz das Almas)	8,76 (1,5)
Água de rio (Aramari)	11,93 \pm 1,25
Água de poço 1 (Caetité)	14,75 \pm 0,22
Água de poço 2 (Caetité)	9,36 \pm 0,11
Água de torneira (Caetité)	9,65 \pm 0,22
Água do mar	16,53 \pm 0,34

Na amostra de água do mar encontrou-se elevada concentração de urânio comparada com resultados de Oguma et al., 2011. Que obtiveram valores de 2,83 a 3,08 mg L⁻¹ no mar do Oceano Pacífico.

Ferreira et al., 2006 analisando amostras de águas naturais em minas de urânio no Brasil encontraram concentrações de urânio que variam entre 1,1 a 18,1 $\mu\text{g L}^{-1}$. O valor máximo de urânio encontrado no poço da região de Caetité- Bahia foi de 19,36 $\mu\text{g L}^{-1}$. Este resultado está próximo ao encontrados por Santos, 2011, que foi de 17,0 \pm 0,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ na mesma região. Esses valores estão dentro do limite máximo estabelecido pelo CONAMA (20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de urânio).

Liu e pesquisadores encontraram concentrações de 8,65 $\mu\text{g L}^{-1}$ de urânio em amostras de solo das terras agrícolas perto de minas de urânio. Enquanto que Metilda e colaboradores encontraram concentrações de 6,96 a 7,14 $\mu\text{g L}^{-1}$ em amostra de solos (LIU et al., 2010; METILDA et al., 2005). Estes valores estão acima

dos reportados na literatura que estimam concentrações medias de $4 \mu\text{g L}^{-1}$ de urânio na crosta terrestre.

Na literatura são encontrados diversos trabalhos relacionados com SPE, mostrando que esta técnica tem sido amplamente aplicada para a extração e/ou preconcentração de urânio em diferentes tipos de amostra, como pode ser visto na Tabela 11.

Analisando a Tabela 11, verificou-se que o método proposto apresenta fator de pré-concentração, limite de quantificação e desvio padrão relativos compatíveis e até superiores à métodos já consagrados com a utilização de soportes sólidos comerciais.

Tabela 11. Estratégias para pré-concentração de urânio em diferentes tipos de amostras utilizando a extração em fase sólida.

Adsorvente	Reagente cromogênico	PF ^a	LOD ^b	RSD ^c %	Amostra	Determinação	Referências
Disco de membrana com octadecil sílica modificado com piroxicam	Arsenazo III		0,4 µg L ⁻¹	3,0	Água	Espectrofotometria	SADEGHI et al., 2003.
Estireno-divinilbenzeno (Bio-Beads SM-2) impregnada com dodecylamidoxime	Chlorophosphonazo III	20	0,13 µg L ⁻¹	4,0 ≤	Água do mar	Espectrofotometria	OGUMA et al., 2011.
Amberlite XAD-4 funcionalizada com ácido succínico	Arsenazo III	100	2,0 µg L ⁻¹		Solo e sedimentos	Espectrofotometria	METILDA et al., 2005.
Duolite XAD761.	-----	30	6,3 ng L ⁻¹	2.3	Amostras ambientais	ICP-MS	AYDIN e SOYLAK, 2007.
Carvão ativado funcionalizado com Diarylazobisphenol (DAB)	Arsenazo III		5 µg L ⁻¹	2,5	Solo e sedimentos	Espectrofotometria	STARVIN e PRASADA, 2004.
Amberlite XAD -4, funcionalizada com β- nitroso-α- naphthol	Arsenazo III	10	1,8 µg L ⁻¹		Água e efluentes	Espectrofotometria	LEMOS e GAMA, 2010.
Sílica Gel funcionalizado com Benzoiltiuréia	Arsenazo III		2,0 µg L ⁻¹	1,5	Solo	Espectrofotometria	MERDIVAN et al., 2006.
Alumina modificada com dodecil sulfato de sódio (SDS) e PAN	Arsenazo III		0,4 µg L ⁻¹	2,6	Águas naturais	Espectrofotometria	SHEMIRANI et al., 2003.
XAD-4 impregnada com dibenzoylmethane (DBM)	Arsenazo III	143	0,22 µg L ⁻¹	1,32	Minério de origem biológica e amostras de água do mar	Espectrofotometria	SHAHIDA et al., 2011.
Bagaço de cana-de-açúcar	Arsenazo III	46	0,41 µg L ⁻¹	2,5	Amostras de água	Espectrofotometria	Este trabalho

^a Fator de preconcentração; ^b Limite de detecção; ^c Desvio padrão relativo.

6.0 CONCLUSÕES

O método de pré-concentração de U(VI) por extração em fase sólida e detecção por espectrofotometria com reagente arsenazo III, apresentou como uma alternativa viável e eficiente para determinação de U(VI) presente em baixas concentrações em amostras de água. O método é simples, de baixo custo, além de minimizar o uso de solventes orgânicos e o consumo de reagentes e amostras.

O método foi aplicado para a determinação de urânio em amostras de água de torneira, poço, mineral e água do mar com limite de detecção de $0,41 \mu\text{g L}^{-1}$ e quantificação de $1,40 \mu\text{g L}^{-1}$, desvio padrão relativo (RSD) de 2,5 e 1,3%, para concentração de urânio de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ e $60 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente, e um fator de pré-concentração de 46 para um volume de amostra de 50 mL.

As amostras analisadas apresentaram concentrações de urânio que variaram entre 2,78 a $19,36 \mu\text{g L}^{-1}$. Estes valores de urânio encontrados então dentro do limite estabelecido pelo CONAMA ($20 \mu\text{g L}^{-1}$).

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVIM, C. F. et al. **Comparação de resultados de projeções de demanda de energia elétrico no Brasil**. *Revista Economia e Energia*, n.59, 2007. Disponível em: <http://ecen.com/eee59>

AMIN, A. S.; *Spectrosc. Lett* **2012**, 45, 246.

ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA. 2006. **Água: Fatos e Tendências. Ministério do Meio Ambiente**. Disponível em: <<http://www.ana.gov.com.br>

ARAUJO, P. W.; BRERETON, R. G. **Experimental design I. Screening**. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 15, p. 26-31, 1996.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Services H. DRAFT TOXICOLOGICAL PROFILE FOR URANIUM. 2011.

AYDIN, F.A.; SOYLAK, M. **Solid phase extraction and preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV) on Duolite XAD761 prior to their inductively coupled plasma mass spectrometric determination**. *Talanta*. v .72 , p. 187–192, 2007.

BAHRAMIFAR, N.; YAMINI, Y. **On-line preconcentration of some rare earth elements in water samples using C18-cartridge modified with I-(2-pyridylazo) 2-naphthol (PAN) prior to simultaneous determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)**. *Anal. Chim. Acta*. v. 540, p. 325-332, 2005.

BAILEY S. E. et. alli. **A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals**. *Water Research*, v. 33, n. 11, p. 2469-2479, 1999.

BECKER, J. S. **Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and laser ablation ICP-MS for isotope analysis of long-lived radionuclides-Review**. *Int. J. Mass Spectrom.* v. 242, p. 183-195, 2005.

BETTI, M.; DELASHERAS, L. A. **Glow discharge spectrometry for the carcterization of nuclear and radioactively contaminated environmental samples**. *Spectrochim. Acta, Part B*. V.59, p.1359-1376, 2004.

BEZERRA, M. A. **Quimiometria: planejamento e otimização experimental. Caderno de aulas práticas**. Niterói, p. 49, 2006.

BIANCHIN, J. N.; MIOR, R.; MARTENDAL, E.; CARLETTO, J. S.; CARASEK, E.; **Otimização multivariada e aplicação do sorvente SiO₂-Nb₂O₅ para determinação em linha de Ni(II) em matriz aquosa.** Eclética Química. v. 33, p. 25-32, 2008.

BOSQUE-SENDRA, J. M.; NECHAR, M.; RODRIGUES, L. C.; MOLINA, M. F. **Optimization of analytical methods by using Doehlert's design.** Anal. Proc., v. 32, n. 9, p. 375, 1995.

BRAGA, B. et. al. **Introdução a Engenharia Ambiental.** São Paulo; Pretice Hall, p. 305, 2002.

BRAJTER, K.; DABEK-ZLOTORZYNSKA, E. **Separation of metal ions a modified aluminium oxide.** Talanta, v. 37, n. 6, p. 613, 1990.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente-(CONAMA).** Resolução nº. 357, 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 05 de março de 2015

BRERETON, P. W. R. G. Experimentals designs II. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 15, n. 02, 1996.

BRITSOM, G. V.; SLOWIKOWSKI, B.; BICKEL, M. **A rapid method for the detection of uranium in surface Water.** Sci. Total Environ. v. 173/174, p. 83-89, 1995.

BULDINI, P. L.; CAVALLI, S.; MEVOLI, A.; SHARMA, J. L. **Ion chromatographic and voltammetric determination of heavy and transition metals in honey.** Food Chem. v. 73, p. 487-495, 2001.

CAMEL, V. **Solid phase extraction of trace elements.** Spectrochimica Acta, part B, vol. 58, p. 1177 – 1233, 2003.

CAMPOS, A.E.L.; NUNES, G.S.; OLIVEIRA, J.C.S.; TOSCANO, I.A.S. **Avaliação da contaminação do Igarapé do Sabino (Baciado Rio Tibiri) por metais pesados, originados dos resíduos e efluentes do Aterro da Ribeira, em São Luís, Maranhão.** Quim. Nova, v. 32, n. 4, p. 960-964, 2009.

CHEN, F.Y.; JIANG, S.J.; **Slurry Sampling Flow Injection Chemical Vapor Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the**

Determination of As, Cd, and Hg in Cereals. J. Agric. Food Chem. v. 57, p. 6564-6569, 2009.

CHOJNACKA, K. **Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications.** Environment International. v 36, p. 299-307, 2010.

COPELLO, G. J.; VARELA, F.; VIVOT, R. M.; DÍAZ, L. E.; **Immobilized chitosan as biosorbent for the removal of Cd(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solutions.** Bioresource Technology. v. 99, p. 6538-6544, 2008.

COSTA, M. C. G. **Distribuição e crescimento radicular em soqueiras de cana-de-açúcar: dois cultivares em solos com características distintas.** 88 p. Tese (Doutorado em Agronomia) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

CUNHA, H.C.M. **Caracterização do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor: identificação de inibidores potenciais de processos fermentativos e enzimáticos.** Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, Brasil, 198p, 1999..

DAIH, B. J.; HUANG, H. J. **Determination of trace metals in sea water by flow injection anodic stripping voltammetry preceded by immobilized quinolin-8-ol silica gel preconcentration.** Anal. Chim. Acta, v. 258, p. 245, 1992.

DEDKOVA, V. P.; SHVOEVA, O. P.; SAWIN, S. B. **Sorption-spectrometric determination of thorium(IV) and uranium(VI) with the reagent arsenazo III on the 184 solid phase of a fibrous material filled with a cation exchanger.** J. Anal. Chem. v. 63, p. 430-434, 2008.

DEMIRBAS, A.; **Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review.** Journal of hazardous materials. v. 157, p. 220- 229, 2008.

DIAS, F. S.; ALVES, L. S.; SANTOS, W. N. L.; DAVID, J. M.; FERREIRA, S. L. C. **Spectrometry.** Anal. Lett. 2009, 42, 2006.

DOS SANTOS, V. C. G. et al. **Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium.** Water Science & Technology, v. 62, n. 2, p. 457-465, 2010.

DUTRA, R. L.; **Desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de zinco(II) em plasma, eritrócito e urina de 24 horas por espectrometria de absorção atômica em chama e posterior correlação com atividade física e**

dislipidemia usando análise quimiométrica. Tese de doutorado em química, programa de pós-graduação em química- UFSC, 2005.

DUTTA, S.; MOHAPATRA, P.K.; DHEKANE, G.D.; Das A.K, MANCHANDA, V.K. **Solid phase extraction of europium and uranium using Tulsion CH-90 resin.** Desalination., v. 232, p. 216–224, 2008.

FARIA L. J. Da S. **Avaliação de diferentes sorventes na extração em fase sólida de pesticidas em água. Desenvolvimento e validação de metodologia.** Dissertação de mestrado, Instituto de Química Unicamp, 2004.

FARIAS, G. M.; CERUTTI, S.; GASQUEZ, J. A., OLSINA, R. A.; MARTINEZ, L. D. **ICP-OES determination of cobalt in natural water using a flow injection system after preconcentration on activated carbon.** Atom. Spectrosc., v. 24, n. 6, p. 213, 2004.

FARIAS, M.S.S. **Monitoramento da qualidade da água na bacia hidrográfica do Rio Cabelo.Tese (Doutorado em Irrigação e Drenagem).** Universidade Federal da Campina Grande, 2006.

FARIAS, M. S. S.; LIMA, V. L. A.; NETO, D. J.; LEITE, E. P. F.; LIRA, V. M.; Franco, E. S. **Avaliação dos níveis de boro e chumbo na água do rio cabelo – João Pessoa –PB.** Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal, v. 4, n. 1, p. 024-031, 2007.

FENG, N. et al. **Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified Orange peel.** Journal of Hazardous Materials, v. 185, n. 1, p. 49-54, 2011.

FERREIRA, H. S.; BEZERRA, M. A.; FERREIRA, S. L. C. **A pre-concentration procedure using cloud point extraction for the determination of uranium in natural water.** Microchim. Acta. v. 154, p. 163-167, 2006.

FERREIRA, S. L. C.; DOS SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; NETO, B. B. & BOSQUE-SENDRA, J. A. **"Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry - review"**. Talanta, v. 63, p. 1061, 2004.

FERREIRA, S. L. C.; NANO, R.M.W. **Use of 1-(2-thiazolylazo)2-naphtol in rapid determination of iron in geological matrices.** Talanta, v. 41, n. 11, p. 1937, 1994.

FERREIRA, S. L. C.; QUEIROZ, A. S.; FERNANDES, M. S.; SANTOS, H. C. **Application of factorial designs and Doehlert matrix in optimization of**

experimental variables associated with the preconcentration and determination of vanadium and copper in seawater by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Spectrochim. Acta Part B, v. 57, p. 1939, 2002.

FRITZ, J.S., **Analytical Solid-Phase Extraction.** USA: John Willey & Sons, Inc., 1999.

GALINDO, E. F.; FURTADO, M. de F. de G. **Cidades e suas águas: gestão articulada para a sustentabilidade ambiental.** Cadernos Metr pole, n.15. São Paulo, EDUC: 2006.

GAVRILESCU, M.; PAVEL, L. V.; CRETESCU, I. **Characterization of soil contaminated with uranium.** J. Harzard. Mater. v. 163, p. 475-510, 2009.

GRINBERG, P.; WILLIE, S.; STURGEON, R. E. **Determination of U, Th and Pu in natural waters, biological materials and clinical samples by ETV-ICP-MS.** J. Anal. At. Spectrom. v. 20, p. 717-723, 2005.

GROTTI, M.; MAGI, E.; FRACHE, R. **Multivariate investigation of matrix effects in inductively coupled ultrasonic nebulization.** Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 15, p. 89, 2000.

GRUDPAN, K.; SOOKSAMITI, P.; LAIWRAUNGRATH, S. Anal. Chim. Acta 314. 51. 1995.

GUEVARA, M. V. M. **Estudo da incorpora o de urânio em osso de ratos Wistar e c es Beagle, utilizando técnicas nucleares.** São Paulo: Universidade/USP, 2002.

GUPTA, K. K.; KULKARNI, P. G.; THOMAS, G.; VARADARAJAN, N.; SINGH, R. K.; NAIR, M. K. T. **Spectrophotometric determination of uranium using ascorbic acid as a chromogenic reagent.** Talanta. v. 40, p. 507-510, 1993.

HO, Y. S.; HUANG, CT.; HUANG, H.W. **Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fem.** Process Biochemistry, v. 37, n. 12, p. 1421-1430, 2002.

INB – **Indústrias Nucleares do Brasil S.A.** Disponível em: <<http://www.inb.gov.br>>. Acesso em: 12/03/2015.

INB. **O ciclo do combustível nuclear.** Brasília, 2013. Disponível em: <http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/interna.aspx?secao_id=81>. Acesso em: 09/03/2015.

INGÁ EC. Relatório técnico de avaliação dos resultados das análises de radioatividade em águas da região de Caetité , Lagoa Real e Livramento de Nossa Senhora PROGRAMA MONITORA - ÁGUA PARA TODOS, 2010.

JAMALI, M. R.; ASSADI, Y.; SHEMIRANI, F.; HOSSEINI, M. R. M.; KOZANI, R. R.; MASTERI-FARAHANI, M.; SALAVATI-NIASARI, M. **Synthesis of salicylaldehyde-modified mesoporous silica and its application as a new sorbent for separation, preconcentration and determination of uranium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.** Anal. Chim. Acta. v. 579, p. 68-73, 2006.

JENSEN, B.S., **1-2(thiazolilazo)-2-oxyaryl compounds as complexometric metal indicators.** Acta Chem. Scand. v. 14, p. 927-931, 1960.

KADIRVELU, K. et al. **Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions.** Bioresource Technology, v. 87, p. 129-132, 2003.

KAMATA, E.; NAKASHIMA, R.; FURUKAWA, M. **Determination of trace amounts of thorium and uranium in coal ash by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after extraction with 2-thenoyltrifluoroacetone and back-extraction with dilute nitric acid.** J. Anal. At. Spectrom. v. 2, p. 321-324, 1987.

KHAN, M. H.; WARWICK, P. EVANS, N. **Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid.** Chemosphere. v. 63, p. 1165–1169, 2006.

KURTTIO, P.; KOMULAINEN, H.; LEINO, A.; SALONEN, L.; AUVINEN, A.; SAHA, H. **Bone as a possible target of chemical toxicity of natural uranium In drinking water.** Environ. Health Perspec. v. 113, p. 68-72, 2005.

KWAPULINSKA, G.; B.; FRESENIUS, J. Anal. Chem. p. 641, 1990.

LEMOS, V. A.; BEZERRA, M. A.; AMORIM, F. A. C. **On-line preconcentration using a resin functionalized with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the determination of trace elements in biological samples by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry.** Journal of Hazardous Materials, v. 157, p. 613-619, 2008.

LEMOS, V. A.; GAMA, E. M. **AI on preconcentration system for the determination of uranium in water and effluent samples.** Environmental monitoring and Assessment. v. 171 (1-4), p. 163- 169, 2010.

LEMOS, V. A.; PASSOS, A. S. NOVAES, G. S.; SANTANA, D. A.; CARVALHO, A. L. SILVA, D. G. **Determination of cobalt, copper and nickel in food samples after preconcentration on a new pyrocatechol-functionalized polyurethane foam sorbent.** Reactive & Functional Polymers, v. 67, p. 573– 581. 2007.

LEUSCH, A.; HOLAN, Z.; VOLESKY, B. J. Chem. Tech. Biotechnology, 62, 279,1995.

LINDH, C. S.; NORD, L.; DANIELSSON, L. G.; INGMAN, F. **The analysis of aqueous solutions with ethanol-soluble reagents in a flow injection system: Spectrophotometric determination of uranium.** Anal. Chim. Acta. v. 160, p. 11-19, 1984.

LI, W. B.; ROTH, P.; WAHL, W.; OEHL, U. HOLLRIEGL, V.; PARETZKE, H. G. **Biokinetic modeling of uranium in man after injection and ingestion.** Radiat Environ Biophys. v. 44, p. 29-40, 2005.

LIU, Y.; CAO, X.; LE, Z.; LUO, M.; XU, W.; H, G.; **Pre-Concentration and Determination of Trace Uranium (VI) in Environments using Ion-imprinted Chitosan Resin via Solid Phase Extraction.** J. Braz. Chem. Soc. v. 21, p. 533-540, 2010.

LINS, J. A. P. N.; KIRSCHNIK, P. G.; QUEIROZ, V. S.; CIRIO, S. M. **Uso de peixes como biomarcadores para monitoramento ambiental aquático.** Revista Acadêmica Ciências Agrárias e Ambientais. v. 8, p. 469, 2010.

LOW, K.S.; LEE, C.K.; LEO, A.C. **Removal of metals from electroplating wastes using banana pith,** Bioresource Technology, v. 51, p. 227-231, 1995.

LUNDSTEDT, T.; SEIFERT, E.; ABRAMO, L.; THELIN, B.; NYSTROM, A.;PERTTENSEN, J.; BERGMAN, R. **Experimental Design and Optimization.** Chemometr. Intell. Laboratory System. v. 42, n. 1 -2, p. 3-40, 1998.

MAIA, T.F. & MULINARI, D.R. **Influência do tolueno na modificação química das fibras de bagaço de cana-de-açúcar.** Cadernos UniFOA. 16, 29-35, 2011.

MANTELATTO, P. E. **Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento**. 272 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2005.

MARCZENKO, Z. **Separation and Spectrophotometric Determination of Elements**, John Willey & Sons Eds., London. p. 468, 1986.

MARQUES, M.O.; MARQUES, T.A.; TASSO JÚNIOR, L. C. **Tecnologia do açúcar. Produção e industrialização da cana-de-açúcar**. Jaboticabal-SP: Funep, 2001.

MATINS, J. B. **História da energia nuclear**. Publicado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, 1983. Disponível em: <http://www.cnem.gov.br/ensino/apostilas/historia.pdf> (Acesso em: 17/03/2015).

MEHRA, R.; SINGH, S.; SINGH, K. **Uranium studies in water samples belonging to Malwa region of Punjab, using track etching technique**. Radiat. Meas. v. 42, p. 441-445, 2007.

MELO, A. S. Q. **Métodos analíticos para avaliação e controle de vanádio e cobre em água de mar e efluentes de refinaria de petróleo**. 120f. Tese (Doutorado em ciências) - Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, Bahia. 2003.

MERDIVAN, M.; SEYHAN, S.; GOK, C. **Use of benzoylthiourea immobilized on silica gel for separation and preconcentration of uranium(VI)**. Microchim. Acta. v. 154, p. 109-114, 2006.

METILDA, P. SANGHAMITRA, K. GLADIS, J. M. NAIDU, G.R.K. RAO, T. P. **Amberlite XAD-4 functionalized with succinic acid for the solid phase extractive preconcentration and separation of uranium(VI)**. Talanta. v. 65, p. 192–200, 2005.

MONTEIRO, R. A.; YAMAURA, M.; **Coir pith of the Green coconut in the decontamination of radioactive aqueous effluent**. In: 2007 INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE - INAC 2007. Santos. SP, Brazil, sep 30 - oct 05. 2007.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 4th ed., New York: Willey, 1996.

MORI, I. TAGUCHI, K.; FUJITA, Y.; MATSUO, T; FRESENIUS' J. Anal. Chem. v. 353, p.174. 1995.

MURTY, B.N.; JAGANNATH, Y. V. S.; YADAV, R. B.; RAMAMURTY C. K.; SYANSUNDA, S. **Spectrophotometric determination of uranium in process streams of a uranium extraction plant.** Talanta. v. 44, p. 283-295, 1997.

NECHAR, M.; MOLINA, M. F. M.; RODRIGUEZ, L. C.; BOSQUE SENDRA, R. M. **The application of Doehlert designs in the optimization of experimental variables in solid phase spectrophotometry.** Analytica Chimica Acta: v. 316, p. 185, 1995.

NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; JORDÃO, E. **Técnica para seleção de variáveis aplicada à separação de gases.** Quim. Nova. v. 25, p. 327-329, 2002.

NHMRC, Australian Drinking Water Guidelines, 6^a ed., p. 10-26, 2004.

NORVAL, E. **Pyrolytic carbon coating method for contoured graphite tubes and their use in furnace atomic absorption spectrometric determination of boron and uranium.** Anal. Chim. Acta. v. 181, p. 169-178, 1986.

NRIAGU, J.; Nam, D. H.; Ayanwola, T. A.; Dinh. H.; Erdenechimeg, E.; Ochir, C.; Bolormaa, T. A.; **High levels of uranium in groundwater of Ulaanbaatar,** Mongolia Sci Total Environ. 2012.

Nuclear National Agency – Resources 2009, production and demand. Nuclear energy agency - organisation for economic co-operation and development and International Atomic Energy Agency, NEA n^o 6851, 2010.

OGUMA, k. SUZUKI, T. SAITO, K. **Determination of uranium in seawater by flow-injection preconcentration on dodecylamidoxime-impregnated resin and spectrophotometric detection.** Talanta. v. 84, p. 1209–1214, 2011.

OLIVEIRA, A.R.M.; MAGALHÃES, I.R.S.; SANTANA, F.J.M.; BONATO, P.S.; Liquid-phase microextraction (LPME): **Fundamentals and applications to the analysis of drugs in biological samples;** São Paulo, Quím. Nova (2008) v. 31, p. 637-644.

PANDEY, A.; SOCCOL, C.R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V.T. **Biotechnological potential of agro-industrial residues: sugarcane bagasse.** Bioresource Technology. v. 74, p. 69-80, 2000.

PEREIRA, R. S. **Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos.** Revista Eletronica de Recursos Hidricos. IPH UFRGS. v. 1, n. 1. p. 20-36, 2004.

PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S. **Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa.** Quim. Nova. v. 23, n. 4. p. 477- 481, 2000.

PIRES, A. M. M, ANDRADE, C. **Metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto.** In: SPADOTTO, C., RIBEIRO, W. (Ed). Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria. Botucatu: FEPAF, 2006. p.205-232.

PYRZYNSKA, K.; TROJANOWICZ, M. Functionalized cellulose sorbents for preconcentration of trace metals in environmental analysis. **Crit. Rev. Anal. Chem.**, v. 29, p. 313, 1999.

QUEIROZ, SONIA C N, CAROL H. COLLINS, AND ISABEL CSF JARDIM. **"Methods of extraction and/or concentration of compounds found in biological fluids for subsequent chromatographic determination."** Química Nova 24. v. 1, p. 68-76, 2001.

RAMA, M. J. R.; MEDINA, A. R.; DIAZ, A. M. **New contributions to the field of bead-injection spectroscopy-flow-injection analysis: determination of cobalt.** Anal. Bioanal. Chem., v. 376, n. 4, 527, 2003.

RAMALHO, R. S. **Introduction to wastewater treatment processes.** New York: p. 705, 1977.

ROHWER, H.; RHEEDER, N.; HOSTEN, E. **Interactions of uranium and thorium with Arsenazo III in an aqueous medium.** Anal. Chim. Acta. v. 341, p. 263-268, 1997.

SADEGHI, S. SHEIKHZADEH, E. Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples. Journal of Hazardous Materials. v. 163, p. 861–868, 2009.

SANTOS, M. S. Estudo da Exposição Interna a Compostos de Urânio na Fabricação do Elemento Combustível Nuclear No Brasil. Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Biologia. 2006.

SANTOS, J. S. **Estratégias analíticas para determinação de urânio em amostras de águas e efluentes industriais.** 213f. Tese (Doutorado em química)- Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, Bahia. 2011.

SANTOS, J. S.; TEIXEIRA, L. S. G.; SANTOS, W.N.L.; LEMOS, V. A.; GODOY, J. M.; FERREIRA, S. L. C. **Uranium determination using atomic spectrometric techniques: An overview.** Anal. Chim. Acta. v. 674, p. 143-156, 2010.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. **Studies on Lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, producton, morphology, properties and applications.** Composites. Part A: applied science and manufacturing. v. 38, p. 1694-1709, 2007.

SAWIN, S. B. **Analytical use of arsenazo III: Determination of thorium, zirconium, uranium and rare earth elements.** Talanta. v. 8, p. 673-685, 1961.

SHAMSIPUR, M.; GHIASVAND, A. R.; YAMINI, Y. **Solid-phase extraction of ultratrace uranium(VI) in Natural waters using octadecyl silica membrane disks modified by tri-n-octylphosphine oxide and its spectrophotometric determination with dibenzoylmethane.** Anal. Chem. v. 71, p. 4892-4895, 1999.

SHAHIDA, S. ALI, A. KHAN, M. H. SAEED, M. M. **Flow injection online determination of uranium after preconcentration on XAD-4 resin impregnated with dibenzoylmethane.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. v. 289 (3), p. 929-938, 2011.

SHEMIRANI, F.; ABKENAR, S. D.; JAMALI, M. R. **Preconcentration of Trace Uranium from Natural Water with Solid-Phase Extraction.** Bull. Chem. Soc. Jpn. v. 76, p. 545-548, 2003.

SHVOEVA, O. P.; DEDKOVA, V. P.; SAVVIN, S. B. **Sorption and Complexation of uranium(VI) and thorium(IV) with reagents arsenazo III and arsenazo M on fibrous filled sorbents.** J. Anal. Chem. v. 62, p. 935-939, 2007.

SILVA, E. L.; BUDZIAK, D.; CARASEK, E.; **Determination of Trace Metals in Fuel Alcohol by F AAS Using Nb₂O₅-SiO₂ as Sorbent Material in a Flow Injection On-Line Preconcentration System.** Analytical Letters. v. 37, p. 1-16, 2004.

SILVA, V.L.M.M.; GOMES, W.C.; ALSINA, O.L.S. **Utilização do Bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.2. 1 (2007) p27-32. Disponível em: www.dema.ufcg.edu.br/revista. Acessado em 13 de março de 2015.

SINGHAL, R.K.; MEHROTRA, A.K. **Process for the treatment of effluents on the mining.** In: 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL ISSUES

AND MANAGEMENT OF WASTE IN ENERGY E MINERAL PRODUCTION, may 30 – june 2, 1992, Calgary Canada. **Proceedings**...Canada, p 1-12, 1991.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of Instrumental Analysis**. 5th ed. New York: Saunders College Publishing. 1998.

SOUSA, A. S. F.; FERREIRA, E. M. M.; CASSELLA, R. J. **Development of an integrated flow injection system for the electro-oxidative leaching of uranium from geological samples and its spectrophotometric determination with Arsenazo III**. Anal. Chim. Acta. v. 620, p. 89-96, 2008.

STARVIN, A.M. PRASADA, R. T. **Solid phase extractive preconcentration of uranium(VI) onto diarylazobisphenol modified activated carbon**. Talanta. v. 63, p. 225–232, 2004.

SWARTZ, M. E.; KRULL, I. S. **Validação de Métodos Cromatográficos**. Pharmaceutical Technology, v.2, p. 12-20, (1998).

TAGIMA, K; UCHIDA, S. **Use of TEVA resin for determination of U isotopes in water samples by Q-ICP-MS**. Appl. Radiat. Isot. v. 61, p. 255-259, 2004.

TARLEY, C. R. T.; SILVEIRA, G.; SANTOS, W. N. L.; MATOS, G. D.; SILVA, E. G. P.; BEZERRA, M. A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S. L. C. **Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology**. Microchem. J. v. 92, p. 58-67, 2009.

TEIXEIRA, L. S. G.; COSTA, A. C. S.; FERREIRA, S. L. C.; FREITAS, M. L.; CARVALHO, M. S. **Spectrophotometric Determination of uranium using 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol (tac) in the presence of surfactant**. J. Braz. Chem. Soc. v. 10, p. 519-522, 1999.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C.; Quim. Nova, v. 29, p. 338. **2006**.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. **Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis - (IUPAC technical report)**. Pure Appl. Chem. v. 74, n. 5, p. 835-855, 2002.

THURMAN, E. M. **Solid-phase extraction: principles and practice chemical analysis**, ed. J. D. Winefordner, John Wiley and Sons, New York, v. 147, 1998.

TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P. **Contaminação de águas por Btxs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados.** Química Nova, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

TOSHEVA, Z; STOYANOVA, K.; NIKOLCHEV, L. **Comparison of different methods for uranium determination in water.** J. Environ. Radioactiv. v. 72, p. 47-55, 2004.

TREVIZAN, L. C.; NÓBREGA J. A. **Inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axially viewed configuration: an overview of applications.** J. Braz. Chem. Soc. v. 18, p. 678-690, 2007.

TRUSCOTT, J. B.; BROMLEY, L.; JONES, P.; EVANS, E. H.; TURNER, J.; FAIRMAN, B. **Determination of natural uranium and thorium in environmental samples by ETV-ICP-MS after matrix removal by on-line solid phase extraction.** J. Anal. At. Spectrom. v. 14, p. 627-631, 1999.

UNICA – **União da Agroindústria Canavieira de São Paulo.** Disponível em: <<http://www.portalunica.com.br>>. Acesso em 10/04/15.

UNSWORTH, E. R. COOK, J. M. HILL, S. J. **Determination of uranium and thorium in natural waters with a high matrix concentration using solid-phase extraction inductively coupled plasma mass spectrometry.** Analytica Chimica Acta. v. 442, p. 141–146, 2001.

Uranium in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water Quality, 2005.

U. S. Environmental Protection Agency. Technical Fact Sheet. Final Rule for (Non-Radon) Radionuclides in Drinking Water. November, 2000.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de Biossorbentes para Remediação de Efluentes Contaminados por Íons Metálicos.** (Tese de Doutorado) Doutorado em Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2009.

VALCÁRCEL, M. **Princípios de química analítica.** Barcelona: Springer-Verlag Ibérica S.A. 1999.

VICENTE-VICENTE, L. QUIROS, Y. PÉREZ-BARRIOCANAL, F. LÓPEZ-NOVOA, J. M. LÓPEZ-HERNÁNDEZ, F. J. MORALES A. I. **Nephrotoxicity of uranium:**

pathophysiological, diagnostic and therapeutic perspectives. Toxicological sciences : an official journal of the Society of Toxicology. v. 47, p. 324, 2010.

VICTORIANO, C. J. A. **Planeta água morrendo de sede : uma visão analítica na metodologia do uso e abuso dos recursos hídricos** / Célia Jurema Aito Victorino. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

VOLESKY, B. **Biosorption and biosorbents.** In: Volesky B., editor **Biosorption of Heavy Metals.** Florida: CRC press; 1990.

VOLESKY, B; **Sorption and biosorption, BV-Sorbex, Inc.,** Quebec: St.Lambert, p. 326, 2004.

VOLESKY, B. **Biotechnology and Bioengineering Symp.** v. 16, p. 121, 1986.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D., H.; ZHENG, C. **Characteristics of hemicelluloses, cellulose, and lignin pyrolysis.** Fuel, v. 86, p. 1781-1788, 2007.

YAMAZAKI, I. M.; GERALDO, L. P. **Uranium content in phosphate fertilizers commercially produced in Brazil.** Applied Radiation and Isotopes, v. 59, p. 133-136, 2003.

WALL, J. D.; KRUMHOLZ, L. R. **Uranium reduction.** Annu. Rev. Microbiol. v. 60, p. 149-166, 2006.

WANG J.; CHENA, C.; **Biosorbents for heavy metals removal and their future.** Biotechnology Advances. .v. 27, p.195-226, 2009.

ZIKOVSKY, L. **Determination of uranium in food in Quebec by neutron activation analysis.** J. Radioanal. Nucl. Chem. v. 267, p. 695-697, 2006.

ZOUGAGH, M.; RUDNER, P. C.; 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.** Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 15, p. 1589, 2000.