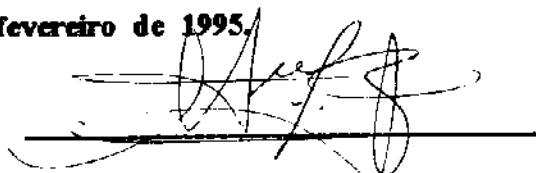


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a versão final corrigida e aprovada pela Comissão Julgadora em 23 de fevereiro de 1995.



Prof. Dr. Nivaldo Bacchan

Campinas, 06 de Março de 1995

**ESTUDOS ANALÍTICOS DE RESINAS QUELANTES USANDO AMBERLYST A-26
MODIFICADA COM O CORANTE ERIOCHROME RED B PARA A PRÉ-
CONCENTRAÇÃO DE TRAÇOS DE ZINCO E DETERMINAÇÃO POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA**

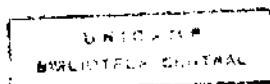
mt
MARIA LAPONBIDE FERNANDES MACÊDO

TESE DE MESTRADO

Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Bacchan



CAMPINAS
SÃO PAULO - BRASIL
1995



UNIDADE	IQ
INSTITUIÇÃO	UNICAMP
	M151e
	24084
	433/95
	[x]
	R\$ 11,00
	05/04/95

CM 00072466-1

Macedo, Maria Iaponeide Fernan
des

Estudos analiticos de resinas
quelantes usando Amberlyst A-2
6 modificada com o corante Eri
T/UNICAMP/M151e
DEVCLVER HOME LEIT. (24084/95)

*A Deus, que é o poder, a
sabedoria, a força, a glória, o
princípio e o fim de todas as coisas.
(Apocalipse, 5:12)*

Aos meus pais, pela segurança e espírito de luta que souberam transmitir aos filhos.

*Ao Damaceno, complemento de minha vida
e por todo amor, incentivo, apoio e dedicação
no decorrer destes anos.*

A você que será eternamente lembrado.



AGRADECIMENTOS

Ao Prof Dr. Nivaldo Baccan por sua orientação, apoio e discussões durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas facilidades concedidas para realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudo.

A todos os professores, colegas e funcionários do Instituto de Química, que de diversas maneiras contribuíram para realização deste trabalho.

*Toda a humanidade é um livro.
Quando um homem morre
o capítulo não é arrancado do livro,
mas traduzido para uma língua melhor.
E cada capítulo deve ser traduzido.
Deus emprega muitos tradutores.
Alguns trechos são traduzidos pela idade,
alguns pela doença, alguns pela guerra, alguns pela justiça.
Mas a mão de Deus reunirá
as folhas avulsas de novo numa biblioteca
onde cada livro deve ficar aberto em para o outro.*

John Donne

ÍNDICE

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	ix
Resumo	xi
Abstract	xiii
I - INTRODUÇÃO	15
I.1 - Introdução Geral	16
I.2 - Objetivos da Pesquisa	21
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
II.1 - Interesse para Determinação de Zinco	23
II.1.1. Ocorrência e Usos	24
II.1.2. Essencialidade e Toxicidade	24
II.1.3. Métodos para Determinação de Zinco	25
II.2 - Considerações Gerais dos Agentes Complexantes Sulfonados	26
II.3 - Resinas de Troca Iônica Quelantes	28
III - MATERIAIS E MÉTODOS	33
III.1 - Instrumentação	34
III.2 - Reagentes e Soluções	35
III.3 - Condicionamento das Amostras de Águas Naturais	37
III.4 - Preparação da Resina Quelante Obtida por Modificação do Trocador Aniônico Amberlyst A-26 com os Agentes Complexantes Sulfonados	37

III.5 - Sistema Usado para Pré-Concentração dos Elementos	39
III.6 - Procedimento Geral para Preparação das Colunas	39
III.7 - Estudo dos Parâmetros Envolvidos no Sistema Operacional	42
III.7.1 - Efeito da Quantidade de Resina e Concentração da Solução dos Agentes Complexantes na Recuperação dos Elementos	42
III.7.2 - Efeito do Diâmetro Interno das Colunas na Recuperação dos Elementos	42
III.7.3 - Efeito dos Eluentes e das suas Concentrações na Recuperação dos Elementos	43
III.7.4 - Efeito da Variação do pH da Solução Aquosa na Recuperação dos Elementos	43
III.7.5 - Efeito da Variação da Vazão da Solução Aquosa e do Eluente no Sistema Resina / ERB na Recuperação de Zinco (II)	44
III.7.6 - Efeito da Capacidade da Coluna no Sistema Resina/ERB na Recuperação de Zinco (II)	44
III.7.7 - Efeito do Volume de Solução Aquosa no Sistema Resina/ERB na Recuperação de Zinco (II)	45
III.7.8 - Efeito de Outros Íons no Sistema Resina/ERB na Recuperação de Zinco (II)	45
III.7.9 - Estudo da Precisão do Método	45
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
IV.1 - Eficiência da Imobilização dos Agentes Complexantes na Resina Amberlyst A-26	48
IV.2 - Sistema Usado para Pré-Concentração dos Elementos	49
IV.3 - Efeito da Quantidade de Resina e Concentração da Solução dos Agentes Complexantes na Recuperação dos Elementos	49

IV.4 - Efeito do Diâmetro Interno das Colunas na Recuperação dos Elementos	52
IV.5 - Efeito dos Eluentes e das suas Concentrações na Recuperação dos Elementos	53
IV.6 - Efeito da Variação do pH da Solução Aquosa na Recuperação dos Elementos	57
IV.7 - Efeito da Variação da Vazão da Solução Aquosa e do Eluente no Sistema Resina ERB na Recuperação de Zinco (II)	63
IV.8 - Estudo da Estabilidade do Zinco (II) Adsorvido no Sistema Resina / ERB	64
IV.9 - Estudo da Vida Útil da Coluna no Processo Sorção-Dessorção no Sistema Resina /ERB	64
IV.10 - Efeito da Capacidade da Coluna no Sistema Resina / ERB na Recuperação de Zinco (II)	65
IV.11 - Efeito do Volume de Solução Aquosa no Sistema Resina /ERB na Recuperação de Zinco (II)	66
IV.12 - Efeito de Outros Íons no Sistema Resina / ERB na Recuperação de Zinco (II)	68
IV.13 - Efeito do NaCl no Sistema Resina / ERB na Recuperação de Zinco (II)	70
IV.14 - Estudo da Precisão do Método	71
IV.15 - Estudo da Exatidão do Método	72
IV.16 - Análise de Amostras Reais	74
V - CONCLUSÕES	76
VI - REFERÊNCIAS	79
VII - APÊNDICES	89
A: Curvas de Calibração dos Agentes Complexantes: Eriochrome Red B e Eriochrome Blue Black R	90
B: Condições de Análise para Espectrometria de Absorção Atômica com Chama e as Curvas de Calibração dos Elementos Zinco, Níquel e Cobalto	91
C: Condições de Análise para Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial	93
D: Soluções Estoques dos Íons Interferentes	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Resina de Troca Iônica Fortemente Ácida	19
Figura 2 - Resina de Troca Iônica Fortemente Básica	19
Figura 3 - Estrutura da Molécula do Eriochrome Red B	27
Figura 4 - Estrutura da Molécula do Eriochrome Blue Black R	28
Figura 5 - Representação dos Grupos Amônio Quaternário e Ânions Cloreto na Superfície da Amberlyst A-26	31
Figura 6 - Representação da Resina Quelante	32
Figura 7 - Preparação da Resina Quelante	38
Figura 8 - Configuração do Sistema para Pré-Concentração dos Elementos	40
Figura 9 - Perfil de Eluições Sucessivas de Zinco (II)	56
Figura 10 - Efeito da Variação do pH da Solução Aquosa no Sistema Resina/ERB na Recuperação do Elementos	59
Figura 11 - Efeito da Variação do pH da Solução Aquosa no Sistema Resina/EBBR na Recuperação dos Elementos	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Efeito da Quantidade de Resina e Concentração da Solução de ERB na Recuperação dos Elementos	50
Tabela 2 - Efeito da Quantidade de Resina e Concentração da Solução de EBBR na Recuperação dos Elementos	51
Tabela 3 - Efeito do Diâmetro Interno das Colunas na Recuperação dos Elementos	52
Tabela 4 - Efeito dos Eluentes e das suas Concentrações no Sistema Resina/ ERB na Recuperação dos Elementos	54
Tabela 5 - Efeito dos Eluentes e das suas Concentrações no Sistema Resina/ EBBR na Recuperação dos Elementos	55
Tabela 6 - Efeito da Variação do pH da Solução Aquosa no Sistema Resina/ ERB na Recuperação dos Elementos	58
Tabela 7 - Efeito da Variação do pH da Solução Aquosa no Sistema Resina/ EBBR na Recuperação dos Elementos	60
Tabela 8 - Efeito da Variação da Vazão da Solução Aquosa e do Eluente no Sistema Resina/ ERB na Recuperação de Zinco (II)	63
Tabela 9 - Efeito da Capacidade da Coluna no Sistema Resina/ ERB na Recuperação de Zinco (II)	66

Tabela 10 - Efeito do Volume de Solução Aquosa no Sistema Resina/ERB na Recuperação de Zinco (II)	67
Tabela 11 - Efeito de Outros Íons Metálicos no Sistema Resina/ERB na Recuperação de Zinco (II)	69
Tabela 12 - Efeito dos Ânions no Sistema Resina/ERB na Recuperação do Zinco (II)	70
Tabela 13 - Tratamento dos Dados Analíticos	71
Tabela 14 - Condições Ótimas do Desempenho Analítico do Método Desenvolvido	73
Tabela 15 - Determinação da Concentração de Zinco (II) em Águas	75

RESUMO

Estudos Analíticos de Resinas Quelantes Usando Amberlyst A-26 Modificada com o Corante Eriochrome Red B para a Pré-Concentração de Traços de Zinco e Determinação por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

Autora: Maria Iaponeide Fernandes Macêdo

Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Baccan

Devido a baixa concentração de metais pesados em amostras ambientais, há quase sempre uma necessidade de uma etapa de pré-concentração. Agentes complexantes, em especial azo-compostos, quando adsorvidos numa resina trocadora de ânions e contendo grupos ácidos sulfônicos, são particularmente úteis na separação de metais, agindo como uma resina quelante capaz de sequestrar íons metálicos da solução aquosa.

Neste trabalho estudamos as propriedades da resina quelante obtida por modificação do trocador aniônico macroporoso Amberlyst A-26 com Eriochrome Red B e o Eriochrome Blue Black R. Estes reagentes proporcionam separações de íons metálicos que diferem suficientemente em afinidade pelos átomos de oxigênio doadores do ligante. Estudamos o equilíbrio de distribuição de Zn (II), Ni (II) e Co (II) sob diferentes condições experimentais. Resultados preliminares indicaram o Eriochrome Red B como o mais satisfatório para concentrar o zinco em solução aquosa, quando imobilizado na Amberlyst A-26, com subsequente determinação por espectrometria de absorção atômica com chama. Foi obtida uma recuperação maior que 99% de um volume

de uma amostra em solução aquosa de 650,0 mL, atestando um alto fator de concentração de 65 e permitindo a determinação de zinco em águas numa concentração de 5 ng mL^{-1} .

O procedimento foi aplicado na análise de águas naturais e de efluentes industriais tratados, comparando com método polarográfico usando a voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial e adição de padrão, gerando resultados concordantes entre si.

ABSTRACT

Analytical Studies on Chelating Resins Using the Amberlyst A-26 Modified with the Eriochrome Red B Dye for the Pre-Concentration of Trace of Zinc with Flame Atomic Absorption Determination

Author: Maria Iaponeide Fernandes Macêdo

Advisor: Prof. Dr. Nivaldo Baccan

Due to the low concentration of heavy metals in environmental samples, steps for separation and pre-concentration are usually necessary. Complexing agents, particularly azo-compounds containing sulphonic groups, when sorbed on ion-exchange resins, are extremely useful in the separation of metals, acting as a chelating resin capable of sequestering metal ions from aqueous solutions.

In this work we describe the properties of chelating resins prepared by modifying a macroporous resin Amberlyst A-26 with Eriochrome Red B or Eriochrome Blue Black R. These reagents should provide useful separations of those metals ions that differ sufficiently in their affinity for the donor oxygen atoms of the ligand. The distribution of the metals ions Zn (II), Ni (II) and Co (II) under different experimental conditions was studied. It was found from the preliminary results that Eriochrome Red B was a very satisfactory agent for the pre-concentration of zinc in aqueous solutions, when immobilized on Amberlyst A-26 with subsequent determination by flame atomic absorption spectrometry. The results showed a

recovery factor greater than 99% from an aqueous solution sample with volume of 650,0 mL, providing a high concentration factor of 65 and allowing the determination of zinc in water at a concentration of 5 ng mL^{-1} .

This procedure was used for the analysis of natural water and treated industrial effluents. The results were in complete agreement with the polarographic method using differential pulse anodic stripping voltammetry and with the standard addition method.

INTRODUÇÃO

I - INTRODUÇÃO

I.1 - INTRODUÇÃO GERAL

A necessidade da quantificação de elementos e compostos em concentrações cada vez mais baixas está relacionada com os problemas que a humanidade enfrenta neste final de século. Materiais com composições bem definidas e pureza rigorosamente controlada são requisitos da atual tecnologia. Os estudos de problemas ambientais, biológicos, geológicos, têm revelado uma tal complexidade, que requerem determinações não só do conteúdo do elemento mas também de suas espécies e transformações. Apesar do grande avanço tecnológico, as indústrias de equipamentos analíticos utilizando princípios físicos tem colocado no mercado instrumentos cada vez mais sofisticados, oferecendo limites de detecção muito baixos, porém muitas vezes se faz necessário a realização de etapas preliminares, de tal modo a concentrar o elemento de interesse e sempre que possível, separá-lo dos macro-constituintes da matriz.

Alguns metais estão presentes em águas naturais a nível de traços [1], necessitando assim do desenvolvimento e aperfeiçoamento de métodos para determinação de traços de metais nestas matrizes. A análise exata destas matrizes é uma das mais difícil e complicada tarefa [2]. Separação e pré-concentração são problemas importantes na determinação de traços [3].

Dentre as várias técnicas existentes, o impacto do desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica por Walsh [4,5] no campo da determinação de traços de metais, pode ser enfatizado considerando-se fundamentalmente a combinação de atributos de relevância analítica, como sensibilidade, especificidade, precisão, versatilidade e pouca susceptibilidade a interferências [6], facilidade relativa de operação

e instrumentação comparativamente de baixo custo. Habilitando a técnica com amplas possibilidades de determinação de elementos em múltiplas matrizes nos mais distintos interesses.

Um problema de importância relevante nos métodos analíticos é a seletividade, particularmente em baixos limites de detecção, onde interferentes em potencial podem estar presentes em concentrações mais elevadas do que o íon de interesse. Assim, visando melhorar a seletividade e a sensibilidade dos sistemas analíticos de detecção, são utilizados métodos convencionais de pré-concentração [7, 8].

As primeiras observações referentes à troca iônica, foram feitas em 1850 [9] por químicos especializados em solos, que descobriram nas primeiras décadas deste século, a capacidade desses em remover íons NH_4^+ de soluções que os atravessavam, substituindo-os por uma quantidade equivalente de íons Ca^{2+} . A partir destas observações, várias tentativas foram feitas no sentido de produzir trocadores inorgânicos mais apropriados [10].

Em 1917, em trabalhos desenvolvidos por Folin e Bell a literatura registra uma das primeiras tentativas do emprego da troca iônica para resolver problemas analíticos de investigação bioquímica, descrevendo a utilização deste método para a determinação do teor de amônio na urina [11].

O início de uma moderna tecnologia de troca iônica, ocorreu, em 1935, com o uso de polímeros orgânicos sintéticos, passando a constituir um meio químico de extraordinário valor em processos analíticos. Posteriormente, um notável avanço nas resinas trocadoras de íons ocorreu em 1942, quando D'alelio sintetizou resinas com base no estireno cruzado com divinilbenzeno, produzindo a primeira resina monofuncional fortemente ácida [12]. A partir de então novas resinas de diferentes tipos foram sintetizadas [13].

Tanto substâncias naturais (por exemplo: certas argilas) como as artificiais possuem propriedades de troca iônica; mas, para fins analíticos, têm interesse principalmente os trocadores iônicos orgânicos sintéticos. Apesar de que atualmente,

quando se fala em troca de íons, refere-se geralmente aos produtos sintéticos de elevado poder de troca iônica. Estes, são constituídos por uma estrutura de macromoléculas de massa molecular elevada, por exemplo: copolímeros estireno-divinilbenzeno ou por polímeros acrílicos ou metacrílicos, estrutura essa que assegura a insolubilidade das resinas na água, e age como suporte dos grupos funcionais que determina as propriedades das resinas [14].

Esta estrutura macromolecular produz simultaneamente a resina, características mecânicas de resistência aos choques, ao atrito e a compressão, características elásticas e de resistência química e térmica, a fim de que possa resistir aos estímulos a que fica submetida durante o uso.

A estrutura polimérica serve também de suporte a grupos funcionais caracteristicamente ionizáveis. Esses grupos ionizam-se por dissolução eletrolítica e a natureza dos radicais residuais confere às várias propriedades peculiares que as diferenciam entre si e as tornam próprias para determinada aplicação em vez de outra.

As resinas sintéticas são sólidos formados por uma matriz com grupos ionizáveis quimicamente ligados a sua estrutura.

As principais características que diferenciam entre si os tipos de resina de troca iônica são essencialmente: o tipo do grupo funcional característico e a natureza do íon móvel.

A copolimerização do estireno e divinilbenzeno, seguida da sulfonação, resulta na formação de resinas de troca iônica fortemente ácida, enquanto que a copolimerização do estireno e divinilbenzeno seguida da clorometilação e interação com uma amina terciária, produz resinas de troca iônica fortemente básicas [15] cujas estruturas são mostradas nas Figuras 1 e 2 respectivamente.

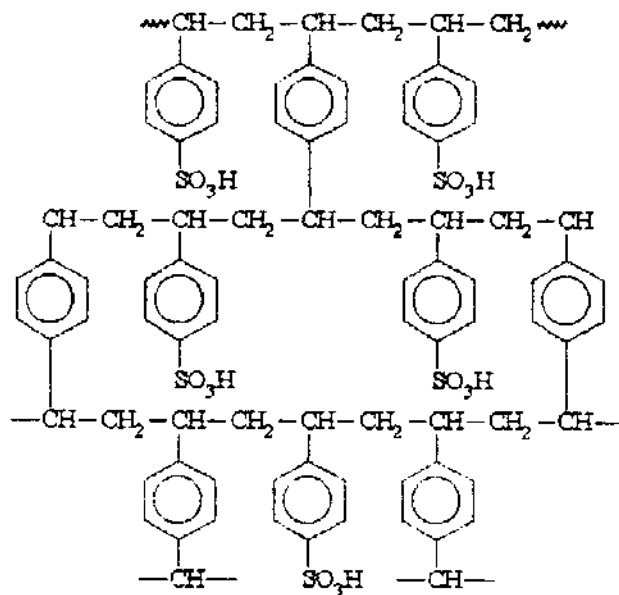


Figura 1 - Resina de Troca Iônica Fortemente Ácida

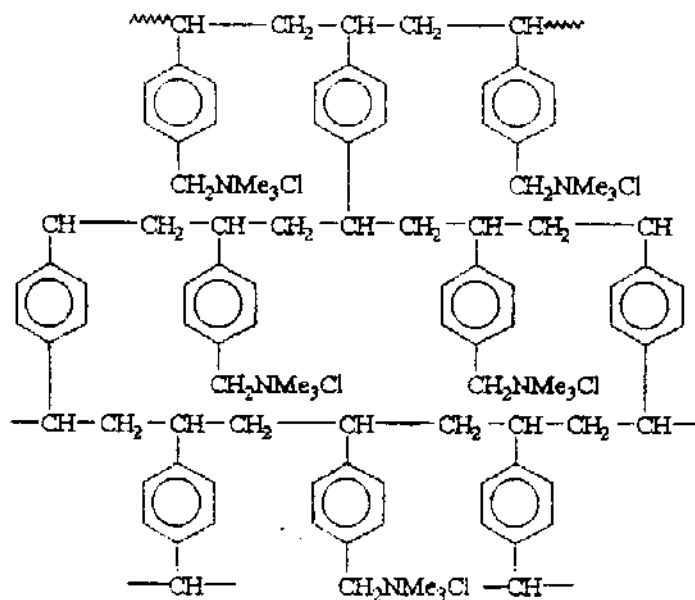


Figura 2 - Resina de Troca Iônica Fortemente Básica

Como pode ser observado em ambos os casos, a primeira parte do grupo é fixada ao esqueleto da resina por uma ligação covalente, formando junto com o esqueleto um certo tipo de macroíon. Íons de cargas opostas são ligados ao macroíon por forças eletrostáticas, sendo denominados de contra-íons. Estes contra-íons fazem parte do grupo funcional e podem ser trocados por uma quantidade equivalente de vários íons, satisfazendo assim o princípio da eletroneutralidade [16]. Troca iônica tem sido muito usada para a pré-concentração de elementos traços, estudos de especiação em misturas complexas, remoção de componentes interferentes em solução e separação de íons [17,18].

A capacidade de troca e a seletividade são as principais características de uma resina, sendo a capacidade de troca expressa como uma medida da quantidade máxima de contra-íons a serem trocados, enquanto que a seletividade está relacionada com a natureza do grupo funcional, com o grau de ligações cruzadas e com a capacidade de troca, etc [14].

Vários fatores estão envolvidos nos processos de troca iônica, dentre eles destacam-se o tamanho das partículas, o tipo de troca, a vazão e o pH. Admite-se que a velocidade de troca depende da estrutura química da resina enquanto que a cinética de troca é dependente da estrutura física [19].

L2 - OBJETIVOS DA PESQUISA

O propósito do nosso trabalho foi de desenvolver uma metodologia, para pré-concentração de traços de metais, usando agentes complexantes sulfonados particularmente o ERB [sal sódico do ácido 1 - (3 - metil - 5 - oxo - fenil - 2 - pirazolinil - 4 - azo) - 2 - naftol - 4 - sulfônico] e o EBBR [sal sódico do ácido 1 - (2 -hidroxi - 1 - naftilazo) - 2 - naftol - 4 - sulfônico] como modificadores da resina de troca aniônica macroporosa Amberlyst A-26.

Neste estudo se visa encontrar condições ideais de imobilização dos agentes complexantes sobre a resina e caracterizar como os parâmetros envolvidos no sistema operacional influenciam na determinação dos metais, proporcionando melhores rendimentos e seletividade.

Os parâmetros envolvidos no sistema operacional são:

- quantidade de resina e imobilização
- diâmetro interno das colunas
- eluentes e suas concentrações
- variação do pH
- variação da vazão da solução aquosa e do eluente
- capacidade da coluna
- volume de solução aquosa
- interferências
- salinidade/ NaCl

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - Interesse para a Determinação de Zinco

A necessidade de determinar com precisão e exatidão quantidades cada vez menores de algumas espécies químicas, surge como resposta ao fato destas espécies apresentarem, em baixas concentrações, caráter tóxico ou essencial, podendo passar de uma a outra categoria numa faixa estreita de concentração [20]. Daí a importância da determinação de zinco tanto nas fontes de águas, alimentos, plantas como também nos diferentes tecidos e fluidos biológicos que podem evidenciar deficiências ou intoxicações [21].

A presença de alguns metais em águas, em concentrações baixas, pode ser benéfica para microorganismos e plantas, porém em concentrações mais elevadas, esses metais podem tornar-se pernicioso para os organismos vivos, pela sua introdução na cadeia alimentar [21].

Ao longo dos últimos cem anos, o homem vem provocando na superfície da terra transformações cuja velocidade e extensão não tem precedentes. Entre elas, as que acarretam maior risco para o futuro da espécie humana e o da própria vida, relacionam-se com a química das águas e da atmosfera. O desenvolvimento industrial acelerado, a explosão demográfica, o desflorestamento e o próprio cultivo da terra, são alguns exemplos de atividades antrópicas, que resultam invariavelmente em agressões ao ambiente [22].

Para os traços de metais em águas, as concentrações e as distribuições das espécies é uma função da origem (fonte), processo de transporte e processo de remoção (sedimentação). Como as águas naturais são sistemas dinâmicos, processos de transformação podem ocorrer devido as mudanças nas condições físicas (temperatura) e químicas (interações com substâncias húmicas) [1].

Devido as baixas concentrações e a presença de diferentes espécies de elementos traços, especialmente os metais multivalentes em águas naturais não estão distribuídos homogeneamente [7]. Portanto, grandes volumes de amostra são geralmente requerido nas etapas de pré-concentração.

II.1.1 - Ocorrência e Usos

O zinco ocorre na crosta terrestre numa concentração de $132 \mu\text{g mL}^{-1}$ como esfalerita (ZnFeS), blenda (ZnS), calamina (ZnCO_3) e willemita (Zn_2SiO_4) [23].

O zinco e seus compostos são usados em:

- produção de ligas (bronze e latão);
- anticorrosão em produtos de aço e ferro (partes automobilísticas e canos de sistema de abastecimento de águas);
- indústria de borracha e têxtil;
- fabricação de vidros e cerâmicas;
- reagentes químicos.

O ZnO é um dos compostos mais importante e é requerido para pintura e na fabricação de outros utensílios como papel de fotocópias, produtos agrícolas, produtos medicinais e cosméticos [24,25].

II.1.2 - Essencialidade e Toxicidade

Os problemas associados à essencialidade e à toxicidade dos elementos químicos foram objeto, em anos recentes, de acrescida atenção e estudo, levando a desenvolvimentos consideráveis na compreensão da função biológica de muitos elementos, embora há muito fôssem conhecidas diversas propriedades e efeitos de alguns metais com aplicações práticas nas áreas da produção agrícola, animal e também da saúde humana [26].

A descoberta da essencialidade do zinco foi em 1934 pelos pesquisadores Todd,

Elvehjem e Hart [27]; é considerado um dos elementos mais importantes e está extensamente distribuído em nosso organismo. A quantidade total encontrada no corpo humano está numa faixa de 1,4 a 2,3 mg [28] e este foi encontrado associado a proteínas e enzimas no organismo, participando em mais de 160 enzimas como catalizador, além de afetar diversos hormônios principalmente da esfera sexual [29].

Dentre as várias enzimas incluem-se as fosfatase (liberação de energia), desidrogenases e aldolases (metabolismo de glicídios) e peptidase (metabolismo de proteínas), etc [23].

Os principais efeitos do zinco [28,30] em nosso organismo são:

- é vital para síntese das proteínas;
- é essencial para o processo de divisão celular;
- está envolvido como hormônio do crescimento e acuidade mental;
- melhora nosso poder imunológico;
- ajuda evitar a hipertrofia da próstata;
- ajuda na formação do colágeno da pele e contra o seu envelhecimento prematuro.

Potencialmente o zinco não é tóxico, exceto quando ingerido em excesso ou quando o alimento esteve guardado em latas galvanizadas. Não é recomendável usar doses superiores a 150 mg [30]

Deficiência de zinco pode estar associada a manifestações clínicas possivelmente a hipertrofia da próstata (crescimento não canceroso da glândula), arteriosclerose e crescimento retardado [30].

II.1.3 - Métodos para Determinação de Zinco

Nota-se na literatura a grande variedade de métodos para a determinação de zinco a nível de traços em diversas matrizes [31], refletindo assim, a sua importância.

Os métodos mais usados são o da ditizona e o do zincon [32].

Muitos procedimentos para pré-concentração de zinco em águas têm sido desenvolvido em combinações com Espectrometria de Absorção Atômica, Fluorescência de Raio X, Emissão Atômica. Dentre estes procedimentos [33,34] destacamos o uso de:

- resinas quelantes [18]
- extração com pirrolidina ditiocarbamato de amônio (APDC) [35]
- precipitação com dietilditiocarbamato de sódio (Na-DDTC) [36,37]
- sílica gel com bisditiocarbamato imobilizado [38]
- co-cristalização com 1-(2-piridilazo) - 2 naftol (PAN) [39]
- eletrodeposição [40]

II.2 - Considerações Gerais dos Agentes Complexantes Sulfonados

Muitos são os cientistas que estudam como vários compostos orgânicos reagem com íons metálicos, e a natureza da relação entre a estrutura da molécula orgânica e a sua reação com os íons metálicos, resultando assim, novos reagentes analíticos [41].

A separação de um ou mais íons inorgânicos de misturas pode ser feita com auxílio de reagentes orgânicos, que com eles formem compostos pouco solúveis e frequentemente coloridos. Estes compostos têm geralmente, pesos moleculares elevados, de modo que pequeníssimas quantidades dos íons metálicos formem complexos. O reagente orgânico ideal deverá ser quimicamente estável e seletivo para determinarmos íons metálicos. Isto só é conseguido em pouquíssimos casos; o mais comum é utilizar reagentes orgânicos que reajam com um grupo de íons metálicos e fazendo-se um controle rigoroso das condições experimentais tornar possível complexar apenas um dos íons metálicos.

As propriedades do complexo metálico formado podem determinar se o ligante orgânico é adequado ou não para concentrar o íon de interesse.

Muitos são os reagentes de considerável interesse em estudos, particularmente os agentes complexantes sulfonados. Alguns destes compostos permitem o desenvolvimento

de métodos altamente sensíveis e seletivos para a análise de uma variedade de materiais, necessitando para isso uma instrumentação muito simples [42].

A escolha de um reagente adequado para uma aplicação analítica pode ser considerado um desafio dentro da química analítica.

Numerosos compostos orgânicos têm sido propostos para uso como agentes complexantes [41].

Apenas dois foram estudados no desenvolvimento deste trabalho:

- O **Eriochrome Red B**: esta substância é o [sal sódico do ácido 1- (3 - metil - 5 - oxo - fenil - 2 - pirazolinil - 4 - azo) - 2 - naftol - 4 - sulfônico], tem a referência do índice de cor, [C.I. 18760], apresenta-se como um pó vermelho marrom (p.f > 300 ° C), cuja solubilidade em água é de 0,04% (m/v) sendo estável no estado só lido [41,43].

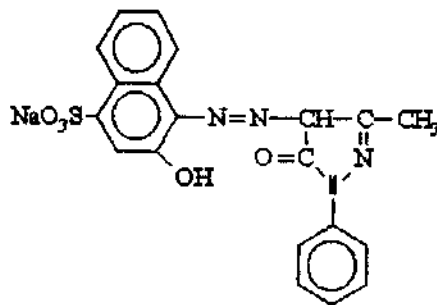


Figura 3 - Estrutura da Molécula do Eriochrome Red B

- O **Eriochrome Blue Black R**: esta substância é o [sal sódico do ácido 1- (2 - hidroxil - 1 - naftilazo) - 2 - naftol - 4 - sulfônico], tem a referência do índice de cor [C.I. 15705], apresenta-se como um pó vermelho marrom (p.f > 300 ° C), cuja solubilidade em água é de 0,07% (m/v) sendo estável no estado sólido [41,43].

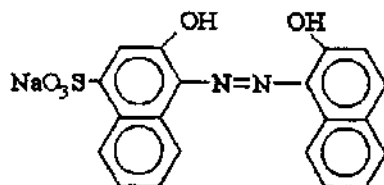


Figura 4 - Estrutura da Molécula do Eriochrome Blue Black R

II.3 - Resinas de Troca Iônica Quelantes

O avanço das técnicas de modificação de superfície de resinas nas últimas décadas, tem proporcionado a aplicação das mesmas para inúmeras finalidades analíticas.

O uso desses métodos são baseados na imobilização de agentes complexantes na resina de troca iônica comum para concentrar íons metálicos. A técnica de pré-concentração consiste em passar um grande volume de solução através da resina quelante, para fixar os constituintes metálicos de interesse, em seguida estes são removidos da resina por eluição com um pequeno volume de uma solução apropriada, obtendo-se assim fatores de concentração relativamente alto.

Estas resinas quelantes combina dois processos analíticos bem conhecidos: troca iônica e reações de complexação. A combinação dos dois processos em um só sistema simples é uma inovação que estendeu-se rapidamente ao conhecimento fundamental sobre troca iônica e suas aplicações [44].

O uso de agentes complexantes em solução para aumentar a eficiência da separação entre misturas de cátions, usando-se as resinas trocadoras de íons convencionais, está bem estabelecido [18].

Um modo alternativo de aplicação da formação de complexos é o uso das resinas quelantes, que são trocadoras de íons em que vários grupamentos quelantes são incorporados

e presos à matriz do polímero estireno-divinilbenzeno. Estas tem ganhado muita atenção, e altos fatores de concentrações são obtidos com ajuda destes agentes complexantes sendo muito usadas nas análises de amostras ambientais, particularmente em águas naturais [45].

Uma característica importante dos trocadores iônicos quelantes é a sua maior seletividade em comparação com os tipos convencionais de trocadores iônicos. A afinidade de um dado íon metálico por uma certa resina quelante depende principalmente da natureza do grupamento quelante e o comportamento seletivo da resina baseia-se nas diferentes estabilidades dos complexos metálicos formados sobre a resina, sob diferentes condições de pH [42].

Segundo a literatura a energia de ligação nesses trocadores iônicos quelantes é da ordem de 15 a 25 KJ mol⁻¹ enquanto que nas resinas trocadoras iônicas comuns a força da ligação eletrostática é de apenas 2 a 3 KJ mol⁻¹ [44].

O processo de troca numa resina quelante é geralmente mais lento do que num trocador iônico de tipo comum e a velocidade é controlada por um mecanismo de difusão de partículas [44].

Agentes complexantes aromáticos contendo grupos ácidos sulfônicos são particularmente úteis na separação de íons metálicos na resina de troca aniônica, como mostrado [46-48] e confirmado na literatura [49-51]. Estes compostos têm alta afinidade por troca aniônica como uma consequência de suas estruturas e quando retidos na resina de troca transforma numa troca seletiva, dependendo da seletividade dos grupos analíticos funcionais do ligante [52].

É bem conhecido que as resinas quelantes foram reconhecidas como sendo potencialmente proveitosas para a separação seletiva dos íons metálicos. De ante mão o uso de resinas quelantes são limitadas por dificuldades em suas sínteses e alto custo [53].

Numerosos procedimentos têm sido estudados e modificados para melhores aprimoramento de metodologias [54-66], usando vários agentes complexantes em diversos

tipos de suporte, têm sido propostos.

Burba, em 1991 [42] realizou estudos para determinação de metais a nível de traços, usando vários agentes complexantes, dentre eles o Eriochrome Red B (ERB) e o Eriochrome Blue Black R (EBBR) imobilizados na resina Lewatit MP 5080, ficou bem estabelecido como um método analítico bastante versátil. Nestes estudos verificou-se que o ERB é um reagente mais seletivo para Zn (II), Cu (II) e Fe (II), e o EBBR seletivo para Cu (II), Fe (II) e Ni (II).

Vários trabalhos desenvolvidos pela Krystina Brajter e colaboradores [52, 67-69] usando reagentes orgânicos aromáticos de derivados sulfônicos, foram dedicados a preparação e examinação das propriedades dos adsorventes, obtidos pela imobilização, usando como suporte a resina de troca aniônica macroporosa Amberlyst A-26 para separação e pré-concentração de traços metálicos.

Esses pesquisadores imobilizaram Tiron, Alaranjado de Xilenol, SPANDS + RNS e Thoron na referida resina, verificou-se que: Tiron é um reagente usado para separação de metais como: Ni (II), Co (II), Zn (II), Cr (II), Cd (II), Ti (IV), Mn (II), In (III), Fe (III), Pb (II), Al (III), V (V), Ag (I), Zr (IV) e Bi (III); o Alaranjado de Xilenol para separação de íons metálicos de propriedades similares como: $Al^{3+} - In^{3+}$, $Ga^{3+} - In^{3+}$, $Cu^{2+} - Mn^{2+}$. A SPANDS + RNS, para separação de Cd (II), Pb (II), Cu (II), Co (II), Fe (III) e Ni (II). Já usando o Thoron na presença do Trien esta resina torna-se seletiva para o Fe (III) como contra-íon; este método foi aplicado em amostras de latão e em águas naturais. Todas estas resinas quelantes estudadas são de uso favoráveis dentro dos parâmetros ótimos encontrados.

Resina de troca aniônica macroreticular é convenientemente usada com agentes complexantes aromáticos de alto peso molecular [52].

A imobilização de substâncias têm sido amplamente usada em modernos procedimentos analíticos e vem sendo objetivo de contínuo aprimoramento, particularmente no que diz respeito a materiais e instrumentação, resultando em análises sensíveis,

eficientes e reprodutíveis [70-72].

Esses trabalhos citados são referência para estudarmos e analisarmos a possibilidade de imobilização do ERB e EBBR na resina de troca aniônica macroporosa Amberlyst A-26 para uma separação seletiva e quantitativa de alguns íons metálicos em solução aquosa. E os motivos que levam a imobilização destes agentes complexantes são obtenção de vantagens operacionais sobre a resina, facilitando a separação dos metais do meio reacional e possibilidade de alterar tanto propriedades físicas como químicas destes materiais, aumentando sua eficiência e seletividade.

A resina de troca aniônica Amberlyst A-26 é um polímero que contém grupamentos amônio quaternários como parte integral do retículo do polímero e uma quantidade equivalente de ânions cloreto, como representado na Figura 5.

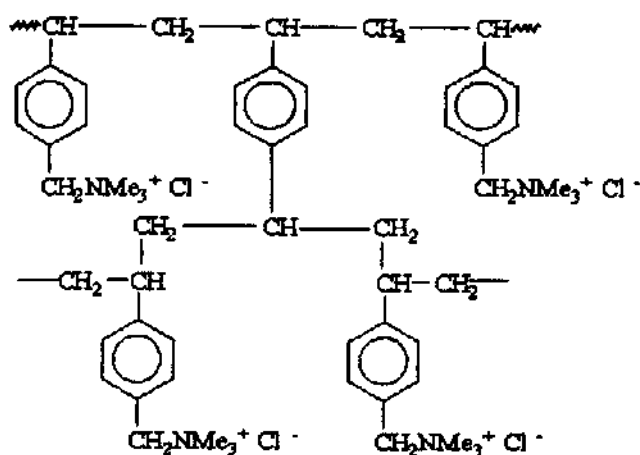


Figura 5 - Representação dos Grupos Amônio Quaternários e Ânions Cloreto na Superfície da Amberlyst A-26

Os íons cloreto são passíveis de sofrerem troca iônica, possibilitando assim a imobilização de diversos grupos funcionais em sua superfície.

O esquema para a imobilização neste tipo de resina pode ser representado como mostra a Figura 6.

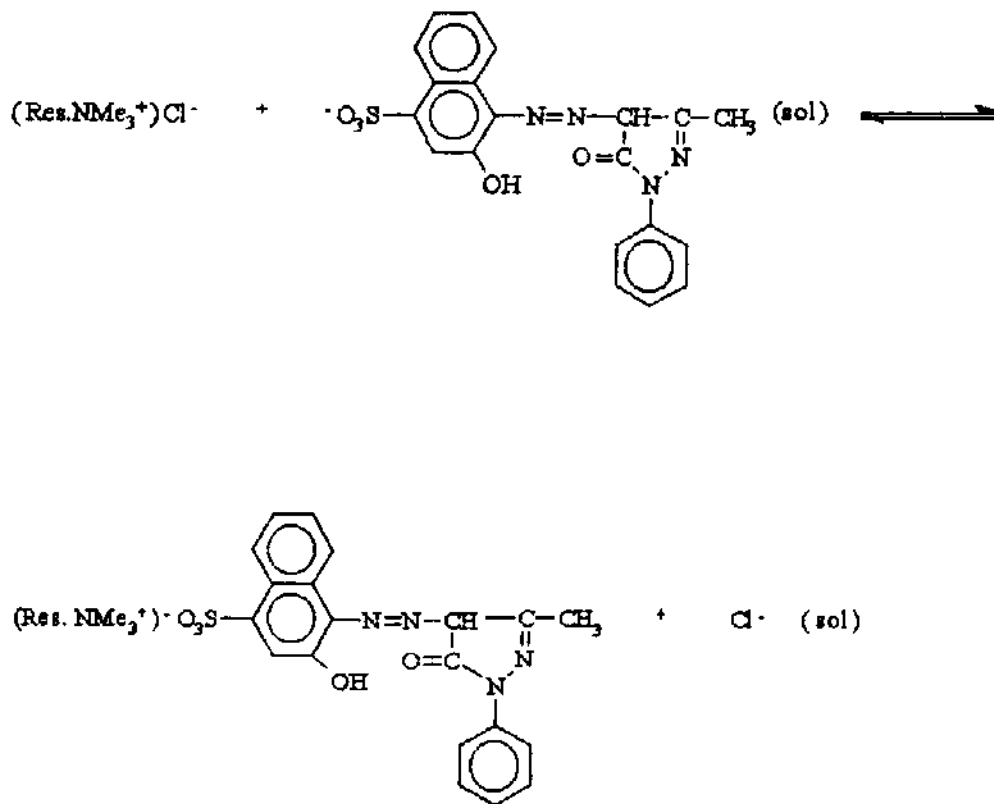


Figura 6 - Representação da Resina Quelante

Muitos agentes quelantes são ligados à resina de troca aniônica por seus grupos ácidos sulfônicos [55] e também adsorvidos pela resina por algumas interações físicas [48].

MATERIAIS E MÉTODOS

III - MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - Instrumentação

- Os espectros foram feitos num Espectrofotômetro DMS 100 - Intralab com celas de quartzo de 1,0 cm de comprimento ótico.

- Espectrômetro de Absorção Atômica, modelo 5000, Perkin Elmer com chama ar/acetileno foi empregado para quantificação do zinco, níquel e cobalto.

- Polarógrafo EG & G PAR, modelo 264 - A, um eletrodo de gota estática de mercúrio EG & PAR, modelo 303 - A e um registrador do tipo X-Y EG & G PAR, modelo RE 0089 .

- As medidas de pH foram feitas num Potenciômetro Procyon, equipado com eletrodo combinado de vidro calomelano saturado.

- Balança Analítica Fisher Scientific, Modelo A-250

- Os volumes das soluções padrão foram transferidos com uma micro-bureta da Gilmont de 0,2 mL.

- Os materiais de vidro, tais como pipetas e buretas utilizadas para transferência de volume, foram aferidos em temperatura de 25 ° C, com base na densidade da água.

III.2 - Reagentes e Soluções

- Eriochrome Red B de procedência Aldrich Chemical

- Eriochrome Blue Black R de procedência J. T. Baker

- Amberlyst A-26 de procedência Merck, resina macroporosa (20-50 mesh) de troca aniônica fortemente básica em forma cloreto e tamanho de partículas (0,3 - 0,9 mm).

- Solução Tampão Amônia / Cloreto de Amônio pH 8,5

Um volume de 5,0 mL de uma solução de NH_4OH (VETEC) 2 mol L^{-1} foi adicionado a 45,0 mL de uma solução de NH_4Cl (VETEC) 2 mol L^{-1} completando-se com água desionizada para um volume de 500,0 mL.

- Solução de Tartarato de Amônio 5% (m / v)

Foram dissolvidos 8,5 g de tartarato de amônio (VETEC) em água desionizada e completando-se o volume para 100,0 mL.

- Solução de Cloridrato de Hidroxilamina 10% (m / v)

Foram dissolvidos 16,7 g de cloridrato de hidroxilamina (VETEC) em água desionizada, neutralizando o pH com solução de KOH (ECIBRA) a 20% (m/v), e completando-se o volume para 100,0 mL.

- Todos os sais usados no preparo das soluções empregadas nos testes de interferências, bem como os ácidos foram de grau analítico.

- Todos os reagentes foram usados sem tratamento, com exceção da Amberlyst A-26 (Merck) que foi purificada pelo método descrito por Burba [42].

- Solução Padrão de Zinco

Preparada a partir de 1,0000 g de zinco metálico 99,9% (Baker) dissolvidos em 10,0 mL de HCl concentrado com 10,0 mL de água desionizada e aquecimento. O material foi transferido para balão volumétrico de 1000 mL e o volume foi completado com água desionizada.

- Solução Padrão de Níquel

Preparada a partir de 1,0000 g de níquel metálico 99,9% (Baker), dissolvido em 10,0 mL de HNO₃ concentrado com 10,0 mL de água desionizada e aquecimento. O material foi transferido para balão volumétrico de 1000 mL e o volume foi completado com água desionizada.

- Solução Padrão de Cobalto

Preparada a partir de 1,0000 g de cobalto metálico 99,9% (Baker), dissolvido em 10,0 mL de HCl com 10,0 mL de água desionizada e aquecimento. O material foi transferido para balão volumétrico de 1000 mL e o volume foi completado com água desionizada.

A partir destas soluções estoques foram feitas diluições adequadas sempre que necessário.

III.3 - Condicionamento das Amostras de Águas Naturais

Adicionamos HNO_3 concentrado até $\text{pH} \sim 2$ [32] no próprio frasco de coleta, em seguida filtramos através de uma membrana de celulose de porosidade $0,45 \mu\text{m}$ e em seguida estocamos em frasco de polietileno.

III.4 - Preparação da Resina Quelante Obtida por Modificação do Trocador Aniônico Macroporoso Amberlyst A-26 com os Agentes Complexantes Sulfonados

Uma quantidade de 30,0 g de resina Amberlyst A-26 foi transferida para um béquer contendo 400,0 mL da solução de ERB (6 e 8%) (m/v) ou EBBR (6%) (m/v) em metanol. A mistura foi agitada mecânica à temperatura ambiente por oito horas. Em seguida a resina foi filtrada, lavada com água desionizada e seca ao ar [69].

Quando os agentes complexantes foram imobilizados na resina, a sua superfície assumiu uma cor vinho uniforme, dificultando a detecção visual da formação dos complexos metálicos, sendo os mesmos de idêntica coloração.

A eficiência do processo de imobilização foi determinada quantificando-se o teor de ERB ou EBBR, que permaneceu na fase aquosa/metanol, separado por filtração. Os complexantes foram quantificados por Espectrofotometria de UV-Visível num comprimento de onda para ERB (463 nm) e para o EBBR (524 nm). A Figura 7 resume, o processo de preparação da resina quelante mostrando as várias etapas envolvidas.

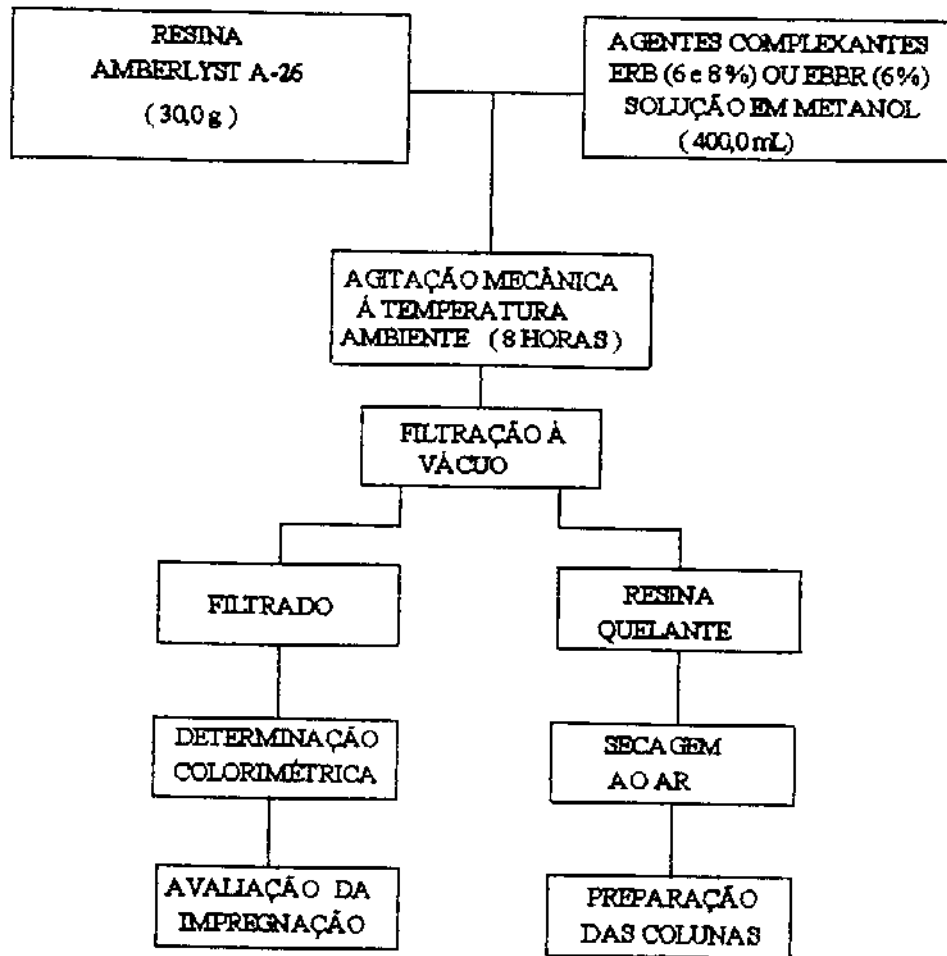


Figura 7 - Preparação da Resina Quelante

III.5 - Sistema Usado para Pré - Concentração dos Elementos

A Figura 8 mostra os componentes da torneira, e o sistema com a peça montada.

As colunas usadas no sistema para pré-concentração dos elementos são de vidro e acopladas em torneiras de politetrafluoretileno (PTFE) que foram desenvolvidas durante o trabalho. Entre as duas peças da torneira há um anel de borracha para uma melhor vedação, evitando assim vazamentos durante a sua utilização. O sistema é de construção relativamente fácil e suas dimensões são mostrada na Figura 8.

Foram montadas doze sistemas em série permitindo um maior número de extrações simultâneas em menor tempo.

III.6 - Procedimento Geral para Preparação das Colunas

Uma quantidade de 1,0 g de resina modificada (para estudo com Zn ou Ni) e 2,0 g (para o estudo com Co) é suspensa em um béquer com 5,0 mL de água desionizada, agitando cuidadosamente com o bastão e deixando em repouso por 5 minutos.

O preparo das colunas de vidro com diâmetro interno de 0,55cm e comprimento de 20 cm são providas de um disco de polietileno poroso na extremidade inferior da coluna para evitar que a resina passe pelo orifício da torneira, o sistema foi montado conforme a Figura 8.

A mistura é transferida para a coluna contendo 3/4 de água desionizada. Ao preparar a coluna deve-se evitar a formação de bolhas de ar no seu interior e compactar ao máximo a resina para que ela tenha uma maior eficiência. A resina deverá ficar sempre submersa na solução, mesmo durante a eluição da solução contendo o metal, evitando assim canaletas, onde poderá comprometer-se na eficiência do sistema. Antes da introdução da solução amostra na coluna, esta foi condicionada com 10,0 mL de solução ao pH desejado numa vazão de 0,5 mL min.⁻¹

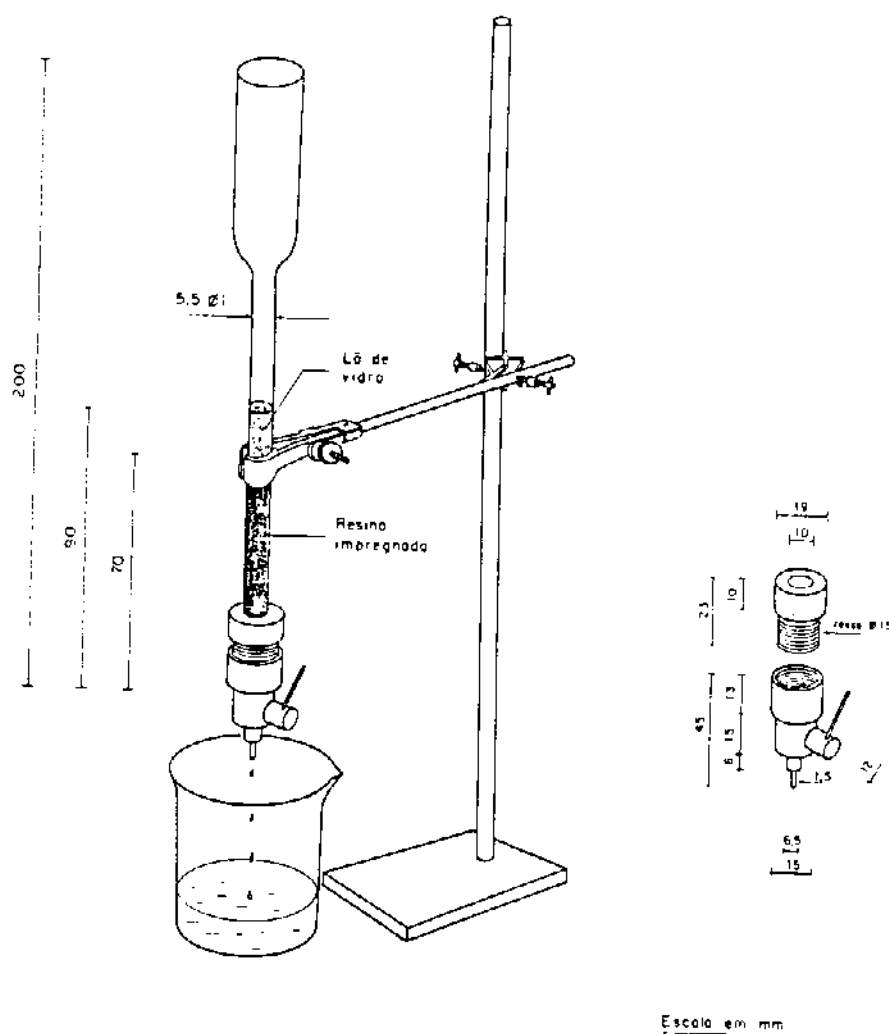


Figura 8 - Configuração do Sistema para Pré-Concentração dos Elementos

Tanto a solução amostra como o eluente devem ser aplicados com cuidado para não revolver a superfície superior da coluna. Para tal foi colocada sobre a resina uma pequena quantidade de lã de vidro, evitando assim o distúrbio da mesma.

Para uma solução contendo 30 µg do metal de interesse usou-se 1,0 mL de tartarato de amônio 5% (m/v) como mascarante para íons hidrolizáveis, para a determinação de Co (II), acrescentou 2,0 mL de hidroxilamina 10% (m/v) para evitar oxidação do metal, elevou-se o volume para 50,0 mL com água desionizada. O pH da solução foi acertado com solução de HNO₃ ou NH₄OH de 10⁻¹ mol L⁻¹ ao pH desejado. Esta solução preparada é eluída através da coluna sob ação da gravidade numa vazão de 0,5 mL min.⁻¹, posteriormente o eluente é passado pela coluna para liberação do metal numa vazão de 5,0 mL min.⁻¹

A solução eluída para liberação do metal foi aspirada para uma chama ar/acetileno e as determinações realizadas num comprimento de onda determinado para cada elemento (Apêndice B), contra um branco de reagentes. Para a obtenção do balanço de massa da operação a fase aquosa foi tratada com 4,0 mL de HNO₃ concentrado, em seguida evaporado até quase a secura e diluído com HNO₃ 2% (v/v) para um volume de 10,0 mL e suas concentrações determinadas.

A resina quelante foi usada repetidamente após a passagem de 10,0 mL de uma solução de HCl 2 mol L⁻¹ e água desionizada pela coluna respectivamente.

Os padrões foram preparados em HNO₃ 2% (v/v) e as medidas feitas no espectrômetro de absorção atômica com lâmpada de cátodo oco para o elemento desejado determinar, usando-se para corretor de fundo uma lâmpada de deutério.

Todos os testes foram realizados em duplicatas para estimar o erro experimental e as modificações quando necessária, constam na descrição de cada teste.

III.7 - Estudo dos Parâmetros Envolvidos no Sistema Operacional

III.7.1 - Efeito da Quantidade de Resina e Concentração da Solução dos Agentes Complexantes na Recuperação dos Elementos

Para estudar o efeito de qualquer parâmetro sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar os resultados dessas variações. O objetivo deste teste foi obter a concentração ótima do ligante em que os complexos sulfonados envolvidos na troca iônica são melhores distribuídos.

Para avaliação deste parâmetro foram feitos testes com massas de resina (0,5; 1,0 e 2,0 g) e com imobilização (4, 6 e 8%) (m/m) para cada quantidade de resina. Soluções de amostras foram passadas através das colunas empregando o procedimento geral da secção III.6. numa faixa pH entre 7 a 8, em 50,0 mL de solução aquosa.

Os resultados da adsorção dos elementos na resina de troca aniônica na presença dos dois agentes quelantes são mostrados na secção IV.3. nas Tabelas 1 e 2.

III.7.2 - Efeito do Diâmetro Interno das Colunas na Recuperação dos Elementos

O processo de sorção dos elementos foi estudado usando várias colunas de vidro de diâmetro interno de 0,55; 0,70 e 0,80 cm.

Uma quantidade de 1,0 g de resina quelante imobilizada com 6% (m/m) de ERB foi suspensa em 10,0 mL de água desionizada e em seguida transferida para as colunas. Soluções de amostras foram passadas através das colunas empregando o procedimento geral da secção III.6. num pH entre 7 a 8 em 50,0 mL de solução aquosa.

Na secção IV.4. na Tabela 3 estão apresentados os resultados obtidos neste estudo.

III.7.3 - Efeito dos Eluentes e das suas Concentrações na Recuperação dos Elementos

O estudo das concentrações dos eluentes foi feito usando o procedimento geral III.6. num pH entre 7 a 8, em 50,0 mL de solução aquosa. Em estudos iniciais de volumes de eluentes para eluição de íons metálicos da coluna de vidro foram determinados. Muitos ácidos fortes são efetivos na dissociação de complexos e liberação de íons metálicos livres. O HNO_3 é geralmente o reagente mais usado para remoção de espécies em resinas quelantes [18], porém outros reagentes foram também estudados.

O perfil de eluição foi determinado por coleta de 5,0 mL de alíquota subsequente como mostra a Figura 9.

A recuperação dos elementos foi estudada em ambos os sistemas, usando soluções de HCl e HNO_3 com as seguintes concentrações ($1,0$ e $2,0 \text{ mol L}^{-1}$) e $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ ($12,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mol L}^{-1}$) respectivamente e NH_4OH ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$). Para que esse processo ocorra na prática é necessário que a estabilidade dos complexos metal-ERB e metal-EBBR seja menor do que a estabilidade do complexo metal-eluyente. Se isto não acontecer o eluyente não conseguirá deslocar o metal do complexo formado com os agentes complexantes. Quando a liberação do metal for quantitativa, a porcentagem de recuperação determinada será essencialmente a medida da porcentagem de retenção.

Na secção IV.5. nas Tabelas 4 e 5 estão apresentados os resultados obtidos.

III.7.4 - Efeito da variação do pH da Solução Aquosa na Recuperação dos Elementos

Para avaliação deste parâmetro na formação dos complexos com os elementos Zn (II), Ni (II) e Co (II) foram preparadas soluções aquosas numa faixa de pH entre 2 a 12, para ambos os sistemas, utilizando soluções de HNO_3 e NH_4OH de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. O condicionamento das colunas foram feito também com soluções a diferentes valores de pH, para encontrar condições apropriadas para a máxima complexação e retenção dos elementos.

Devido a resina conter grupos funcionais fortemente básicos, o pH da coluna é frequentemente afetado pela própria resina e pode ser trocado durante o processo de sorção, daí uma solução tampão ser usada para o condicionamento.

O procedimento geral III. 6. foi usado partindo de uma solução aquosa de 50,0 mL contendo as espécies de interesse.

Os dados estão apresentados na secção IV. 6. e nas Figuras 10 e 11 onde pode ser observado tais efeitos.

III.7.5 - Efeito da Variação da Vazão da Solução Aquosa e do Eluente no Sistema Resina / ERB na Recuperação de Zn (II)

Na avaliação deste parâmetro foi estudado diferentes vazões da solução aquosa (0,5; 1,0 e 2,0 mL min.⁻¹) e eluente (2,0; 3,0 e 5,0 mL min.⁻¹), usando o procedimento geral III.6. com pH 8,5 e 50,0 mL de solução aquosa. A vazão deve ser otimizada desde que, quando alta, pode diminuir a formação do complexo metálico [71]. Os resultados estão apresentados na secção IV.7. na Tabela 8.

III.7.6 - Efeito da Capacidade da Coluna no Sistema Resina / ERB na Recuperação de Zn (II)

Neste estudo foram preparadas soluções de concentrações crescentes de 50 a 700 µg de Zn (II), usando o procedimento geral III.6 mm pH 8,5 e 100,0mL de solução aquosa no sistema Resina / ERB. Os resultados estão mostrados na secção IV.10. na Tabela 9.

III.7.7 - Efeito do Volume de Solução Aquosa no Sistema Resina / ERB na Recuperação de Zn (II)

O efeito do volume das soluções aquosa, passada através das colunas para retenção de 20 µg Zn (II), foi investigado a 100,0; 250,0; 500,0; 600,0; 650,0; 700,0 e 800,0 mL. E com 1 e 2 µg Zn (II) em 100,0 e 200 mL de solução aquosa usando o procedimento geral III.6. mm pH 8,5. Os resultados estão apresentados na secção IV. 11. na Tabela 10.

III.7.8 - Efeito de Outros Íons no Sistema Resina/ERB na Recuperação de Zn (II)

Neste estudo foram preparadas soluções com concentrações crescentes do íon metálico interferente, {Mn(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II) e Fe(II)} na mesma proporção Metal : Interferente até a quantidade em que o interferente começa a comprometer a recuperação de zinco (II). Esses são adicionados a 100,0 mL de solução contendo 30 µg de Zn (II).

Foi feito também o estudo do efeito dos ânions (nitrato, cloreto, sulfato e fluoreto) na determinação do metal de interesse utilizando o sistema desenvolvido. Estes ânions foram avaliados preparando soluções contendo 30 µg de Zn (II) e 10.000 µg de cada um dos ânions em 100,0 mL de solução aquosa, usando o procedimento geral III.6. Os resultados obtidos neste estudo estão apresentados na secção IV.12. nas Tabelas 11 e 12.

III.7.9 - Estudo da Precisão do Método

Neste estudo foram preparadas 10 amostras de igual composição, sob condições ótimas descrita acima; ciclos de retenção e eluição com 30 µg de Zn (II) em 100,0 mL foram realizados seguindo o procedimento geral na secção III.6. Assim determinou-se a

concentração do metal eluído pela coluna contra um branco de reagentes. As recuperações são dadas na secção IV.14. na Tabela 13 para o tratamento de dados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

As variáveis foram estudadas visando a determinação dos elementos: zinco, níquel e cobalto, e os resultados foram avaliados considerando-se como os parâmetros estudados se relacionam influenciando na recuperação quantitativa dos elementos.

IV.1 - Eficiência da Imobilização dos Agentes Complexantes na Resina Amberlyst A-26

Desde os primeiros testes, soluções dos agentes complexantes (ERB ou EBBR) foram facilmente adsorvidos na resina. Com a possibilidade de imobilização foram feitos testes para avaliar sua eficiência e apenas 0,5% (m/v) do ERB e 0,4% (m/v) do EBBR foram encontrados na fração filtrada, equivalendo a uma imobilização de 99,5% (m/m) e 99,6% (m/m) respectivamente.

No Apêndice A são mostradas as curvas de calibração que foram feitas para a determinação da quantidade dos agentes complexantes no filtrado.

A capacidade de troca aniônica entre a resina e os agentes complexantes foi confirmada por titulação, pela liberação de números de moles de íons cloreto (determinado pelo método Mohr) de $4,3 \text{ mmol g}^{-1}$ de resina seca [68].

A retenção dos agentes complexantes na resina de troca aniônica pode ser explicado em termos de troca iônica (principalmente) e algumas adsorções moleculares (parcial) e estas são possivelmente devido às forças de dispersão $\pi-\pi$ surgidas da natureza aromática da resina e dos agentes complexantes [73].

O método de imobilização empregado neste trabalho mostrou-se reprodutível, além de

imobilizar quantidades suficiente na superfície da resina, como verificado na avaliação da sua eficiência.

IV.2 - Sistema Usado para Pré-Concentração dos Elementos

O sistema ilustrado na Figura 8 mostrou-se eficiente para o objetivo do trabalho, considerando-se também os seguintes aspectos: baixo custo, simplicidade, rapidez e sensibilidade.

IV.3 - Efeito da Quantidade de Resina e Concentração da Solução dos Agentes Complexantes na Recuperação dos Elementos

De acordo com os resultados dessas análises, houve diferenças marcantes de comportamento entre os dois agentes complexantes.

A retenção dos elementos estudados variaram com o aumento da massa de resina e imobilização. Para uma imobilização de 6% (m/m) de ERB em 1,0 g de resina, obteve-se rendimentos: Zn (II) ($97,7 \pm 0,4$ %), Ni (II) ($82,9 \pm 0,4$ %) e Co (II) ($32,7 \pm 0,4$ %) e somente o cobalto variou significativamente com a imobilização de 8% (m/m) em 2,0 g de resina resultando uma recuperação de Co (II) ($67,4 \pm 0,3$ %) (Tabela 1).

Com a imobilização de 6% (m/m) de EBBR em 1,0 g de resina obteve-se rendimentos: Zn (II) ($32,9 \pm 0,2$ %), Ni (II) ($97,0 \pm 0,3$ %) e Co (II) ($59,4 \pm 0,2$ %), verificando que as concentrações empregadas mostraram pequenas diferenças entre a impregnação 8% (m/m) com 2,0 g de resina para todos os elementos (Tabela 2).

A imobilização utilizada para os próximos testes foi estabelecida no sistema ERB, 6% (m/m) em 1,0g de resina para zinco e níquel e 8% (m/m) em 2,0 g de resina para o cobalto. No sistema EBBR, 6% (m/m) em 1,0 g de resina para todos os elementos.

Tabela 1 - Efeito da Quantidade de Resina e Concentração da Solução de ERB na Recuperação dos Elementos

Metal: 30 µg, Tartarato de Amônio 5% (m/v) (1,0 mL), Hidroxilamina 10% (m/v) (2,0 mL), pH 7 - 8, Vol. de Sol. Aquosa: 50,0 mL, Eluente: HNO₃ 2,0 mol L⁻¹ (25,0 mL).

Quantidade de Resina (g)	Imobilização ERB (%) (m/m)	Recuperação (%)		
		Zn (II)	Ni (II)	Co (II)
0,5	4,0	7,5 ± 0,4	5,8 ± 0,2	3,0 ± 0,3
1,0		20,0 ± 0,3	10,1 ± 0,3	5,0 ± 0,2
2,0		40,2 ± 0,4	15,9 ± 0,2	7,4 ± 0,3
0,5	6,0	52,8 ± 0,3	43,8 ± 0,4	17,9 ± 0,3
1,0		97,7 ± 0,4	82,9 ± 0,4	32,7 ± 0,4
2,0		98,0 ± 0,2	83,0 ± 0,3	34,5 ± 0,2
0,5	8,0	61,4 ± 0,3	50,1 ± 0,4	18,4 ± 0,4
1,0		97,9 ± 0,3	83,2 ± 0,3	60,1 ± 0,2
2,0		98,2 ± 0,2	83,4 ± 0,3	67,4 ± 0,3

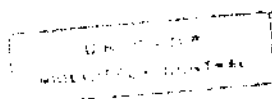


Tabela 2 - Efeito da Quantidade de Resina e Concentração da Solução de EBBR na Recuperação dos Elementos

Metal: 30 µg, Tartarato de Amônio 5% (m/v) (1,0 mL), Hidroxilamina 10% (m/v) (2,0 mL), pH 7 - 8, Vol. de Sol. Aquosa: 50,0 mL, Eluente: HNO₃ 2,0 mol L⁻¹ (25,0 mL).

Quantidade de Resina (g)	Imobilização EBBR(%) (m/m)	Recuperação (%)		
		Zn (II)	Ni (II)	Co (II)
0,5	4,0	4,9 ± 0,2	10,2 ± 0,3	5,3 ± 0,4
1,0		8,4 ± 0,3	24,2 ± 0,2	8,2 ± 0,3
2,0		12,7 ± 0,3	48,3 ± 0,4	19,1 ± 0,4
0,5	6,0	15,1 ± 0,2	50,8 ± 0,4	20,2 ± 0,2
1,0		32,9 ± 0,2	97,0 ± 0,3	59,4 ± 0,2
2,0		34,2 ± 0,3	97,3 ± 0,2	59,6 ± 0,3
0,5	8,0	29,2 ± 0,3	95,4 ± 0,4	57,1 ± 0,2
1,0		33,0 ± 0,2	97,4 ± 0,2	59,5 ± 0,3
2,0		33,1 ± 0,3	97,5 ± 0,3	59,8 ± 0,4

IV.4 - Efeito do Diâmetro Interno das Colunas na Recuperação dos Elementos

O efeito do diâmetro interno das colunas na retenção dos elementos zinco, níquel e cobalto está diretamente relacionado com a superfície de contato da resina quelante, ou seja, o comprimento da coluna efetiva de reação, pois quanto maior a distância percorrida pelo material eluído, maior é a sua distribuição dentro da coluna. Quando avaliada a eficiência da recuperação para cada elemento, verificou-se que a recuperação dos elementos diminui à medida que aumenta o diâmetro interno da coluna.

Foi usada nos experimentos subsequentes a coluna de diâmetro interno de 0,55 cm (Tabela 3).

Tabela 3 - Efeito do Diâmetro Interno das Colunas na Recuperação dos Elementos

Metal: 30 μg , Amberlyst A-26 : 1,0g {Zn (II) e Ni (II)} e 2,0g {Co (II)} ERB: 6% (m/m) {Zn (II) e Ni (II)} e 8% (m/m) {Co (II)}, Tartarato de Amônio 5% (m/v) (1,0 mL), Hidroxilamina 10% (m/v) (2,0 mL), pH 7 - 8, Vol. de Sol. Aquosa: 50,0 mL, Eluente: HNO_3 2,0 mol L^{-1} (25,0 mL).

Diâmetro Interno da Coluna (cm)	Recuperação (%)		
	Zn (II)	Ni (II)	Co (II)
0,55	97,7 \pm 0,4	82,9 \pm 0,4	67,4 \pm 0,3
0,70	90,0 \pm 0,3	74,2 \pm 0,4	38,0 \pm 0,3
0,80	84,2 \pm 0,3	69,9 \pm 0,2	24,1 \pm 0,4

IV.5 - Efeito dos Eluentes e das suas Concentrações na Recuperação dos Elementos

O estudo das concentrações dos eluentes foi feito e as recuperações dos elementos são mostradas nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 - Efeito dos Eluentes e das suas Concentrações no Sistema Resina / ERB na Recuperação dos Elementos

Metal: 30 μg , Amberlyst A-26 : 1,0g {Zn (II) e Ni (II)} e 2,0g {Co (II)} ERB: 6% (m/m) {Zn (II) e Ni (II)} e 8% (m/m) {Co (II)}, Tartarato de Amônio 5% (m/v) (1,0 mL), Hidroxilamina 10% (m/v) (2,0 mL), pH 7 - 8, Vol. de Sol. Aquosa: 50,0 mL.

Eluentes	Recuperação (%)		
	Zn (II)	Ni (II)	Co (II)
HNO ₃ 2,0 mol L ⁻¹ (25,0 mL)	97,7 ± 0,4	82,9 ± 0,4	67,4 ± 0,3
HNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ (25,0 mL)	92,1 ± 0,1	80,5 ± 0,4	30,1 ± 0,4
HCl 2,0 mol L ⁻¹ (25,0 mL)	93,4 ± 0,2	80,8 ± 0,4	34,4 ± 0,4
HCl 1,0 mol L ⁻¹ (25,0 mL)	91,2 ± 0,1	73,0 ± 0,3	28,1 ± 0,3
HCl 12,0 mol L ⁻¹ + HNO ₃ 2,0 mol L ⁻¹ (5,0 mL +20,0 mL)	-	-	65,4 ± 0,2
NH ₄ OH 2,0 mol L ⁻¹ (25,0 mL)	-	-	66,9 ± 0,2

(-) estudo não realizado.

Tabela 5 - Efeito dos Eluentes e das suas Concentrações no Sistema Resina / EBBR na Recuperação dos Elementos.

Metal: 30 μg , Amberlyst A-26 : 1,0g, EBBR: 6% (m/m), Tartarato de Amônio 5% (m/v) (1,0 mL), Hidroxilamina 10% (m/v) (2,0 mL), pH 7 - 8, Vol. de Sol. Aquosa: 50,0 mL.

Eluentes	Recuperação (%)		
	Zn (II)	Ni (II)	Co (II)
HNO ₃ 2,0 mol L ⁻¹ (25,0 mL)	32,9 ± 0,2	97,0 ± 0,3	59,4 ± 0,2
HNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ (25,0 mL)	28,4 ± 0,4	93,8 ± 0,3	42,5 ± 0,4
HCl 2,0 mol L ⁻¹ (25,0 mL)	30,8 ± 0,2	95,4 ± 0,2	58,3 ± 0,3
HCL 1,0 mol L ⁻¹ (25,0 mL)	27,2 ± 0,4	90,1 ± 0,4	49,3 ± 0,2
HCl 12,0 mol L ⁻¹ + +HNO ₃ 2,0 mol L ⁻¹ (5,0 mL + 20,0 mL)	-	-	59,0 ± 0,3
NH ₄ OH 2,0 mol L ⁻¹ (25,0 mL)	-	-	59,2 ± 0,3

(-) estudo não realizado.

Para sabermos a quantidade necessária do eluente para eluição total do metal foi feito um estudo de várias frações do eluente, até a uma quantidade em que não houvesse mais eluição deste. Tomamos como exemplo, a eluição de Zn (II) com HNO_3 ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$) no sistema Resina / ERB ilustrado na Figura 9 evidenciando que 25,0 mL é o volume suficiente para a eluição completa do metal.

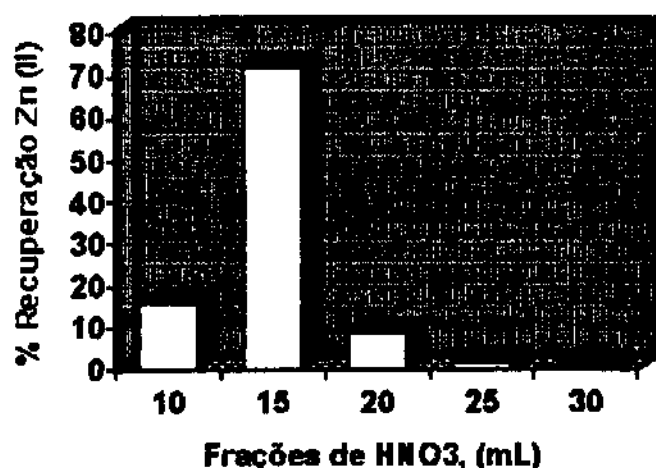


Figura 9 - Perfil de Eluições Sucessivas de Zinco (II)

Observou-se pelos resultados das Tabelas 4 e 5, que o eluente mais favorável a eluição de zinco, cobalto e níquel foi o HNO_3 ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$), obtendo-se recuperação para o Zn (II) ($97,7 \pm 0,4\%$), Co (II) ($67,4 \pm 0,3\%$) no sistema Resina/ERB e Ni (II) ($97,0 \pm 0,3\%$) no sistema Resina/EBBR.

Apesar do cobalto formar complexos com o cloreto e o amônio, obteve-se recuperações muito baixas em ambos os sistemas, devido provavelmente a uma incompleta eluição do metal, resultado de uma alta estabilidade do

complexo.

Na prática deve-se encontrar condições nas quais o metal seja eluído totalmente da coluna para que esta seja repetidamente usada em ciclos de retenção-eluição favorecendo assim a metodologia desenvolvida. Mediante uma escolha adequada do eluente, assim como de sua concentração, assegura-se a eluição quantitativa dos íons adsorvidos.

IV.6 - Efeito da Variação do pH da Solução Aquosa na Recuperação dos Elementos

O comportamento de todos os elementos pesquisados foram semelhantes no que diz respeito às interações com os ligantes, na faixa de valores de pH pré-estabelecidos. Com o gradativo aumento de pH os metais vão sendo mais retidos pelos sítios de ligação das moléculas do ligante e, conseqüentemente, suas concentrações em solução vão diminuindo, até um valor ou faixa de pH característico de cada elemento, que foi denominado pH de adsorção máxima.

O pH da fase aquosa é um dos parâmetros mais importante na retenção dos elementos, devido as propriedades ácido-base acentuada do ligante. Conseqüentemente, o meio reacional de complexação e retenção entre os elementos Zn (II), Ni (II) e Co (II) com os agentes complexantes são influenciados de maneira significativa por variações no pH. Com este parâmetro avaliamos a seletividade porque surgem diferenças na estabilidade do respectivo complexo com o metal. A alta afinidade da resina quelante pelo íon metálico num determinado valor de pH a torna útil para concentrar os traços do metal desejado.

As Tabelas 6 e 7 e as Figuras 10 e 11 apresentam os resultados obtidos na recuperação dos elementos nos sistemas Resina / ERB e Resina / EBBR respectivamente em função do pH.

Tabela 6 - Efeito da Variação do pH da Solução Aquosa no Sistema Resina / ERB na Recuperação dos Elementos

Metal: 30 μg , Amberlyst A-26 : 1,0 g {Zn (II) e Ni (II)} e 2,0 g {Co (II)} ERB: 6% (m/m) {Zn (II) e Ni (II)} e 8% (m/m) {Co (II)}, Tartarato de Amônio 5% (m/v) (1,0 mL), Hidroxilamina 10% (m/v) (2,0 mL), Vol. de Sol. Aquosa: 50,0 mL, Eluente: HNO_3 2,0 mol L^{-1} (25,0 mL).

pH	Recuperação (%)		
	Zn (II)	Ni (II)	Co (II)
2,0	15,0 \pm 0,4	5,2 \pm 0,3	3,0 \pm 0,3
4,0	49,7 \pm 0,3	27,6 \pm 0,4	21,0 \pm 0,4
6,0	91,7 \pm 0,3	60,8 \pm 0,2	30,0 \pm 0,4
7,0	97,7 \pm 0,2	82,9 \pm 0,1	67,4 \pm 0,3
8,0	99,4 \pm 0,1	91,0 \pm 0,3	68,0 \pm 0,3
8,5	99,8 \pm 0,2	91,2 \pm 0,3	80,1 \pm 0,4
9,0	99,5 \pm 0,1	91,4 \pm 0,3	87,8 \pm 0,4
9,5	98,8 \pm 0,3	89,4 \pm 0,4	87,7 \pm 0,4
10,0	98,5 \pm 0,4	87,0 \pm 0,4	77,0 \pm 0,3
12,0	70,1 \pm 0,3	67,8 \pm 0,5	60,4 \pm 0,2

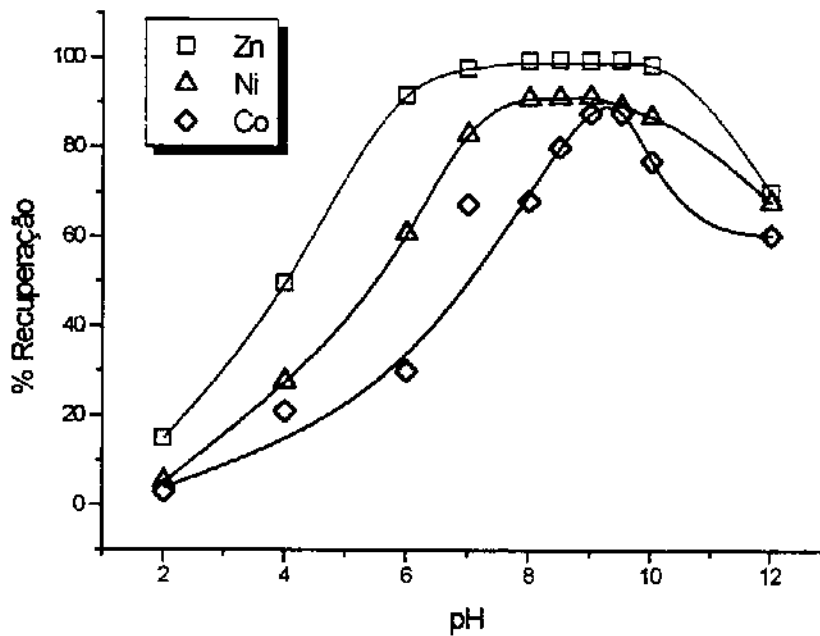


Figura 10 - Efeito da Variação do pH da Solução Aquosa no Sistema Resina/ERB na Recuperação dos Elementos

Metal: 30 μg , Amberlyst A-26: 1,0 g {Zn (II) e Ni (II)} e 2,0g {Co (II)} ERB: 6% (m/m) {Zn (II) e Ni (II)} e 8% (m/m) {Co (II)}, Tartarato de Amônio 5% (m/v) (1,0 mL), Hidroxilamina 10% (m/v) (2,0 mL), Vol. de Sol. Aquosa: 50,0 mL, Eluente: HNO_3 2,0 mol L^{-1} (25,0 mL).

Tabela 7 - Efeito da Variação do pH da Solução Aquosa no Sistema Resina EBBR na Recuperação dos Elementos

Metal: 30 µg, Amberlyst A-26 : 1,0 g, EBBR: 6% (m/m), Tartarato de Amônio 5% (m/v) (1,0 mL), Hidroxilamina 10% (m/v) (2,0 mL), Vol. de Sol. Aquosa: 50,0 mL, Eluente: HNO₃ 2,0 mol L⁻¹ (25,0 mL).

pH	Recuperação (%)		
	Zn (II)	Ni (II)	Co (II)
2,0	8,4 ± 0,4	13,4 ± 0,3	10,3 ± 0,4
4,0	18,9 ± 0,3	54,9 ± 0,3	28,4 ± 0,3
6,0	30,0 ± 0,3	90,3 ± 0,2	55,8 ± 0,2
7,0	32,9 ± 0,4	97,0 ± 0,2	59,4 ± 0,4
8,0	35,0 ± 0,4	99,7 ± 0,3	63,8 ± 0,3
8,5	70,0 ± 0,3	99,7 ± 0,4	93,9 ± 0,2
9,0	70,2 ± 0,4	99,8 ± 0,4	94,2 ± 0,2
9,5	69,9 ± 0,4	99,8 ± 0,3	94,1 ± 0,4
10,0	69,8 ± 0,3	87,4 ± 0,4	63,0 ± 0,3
12,0	60,7 ± 0,4	53,1 ± 0,3	58,4 ± 0,3

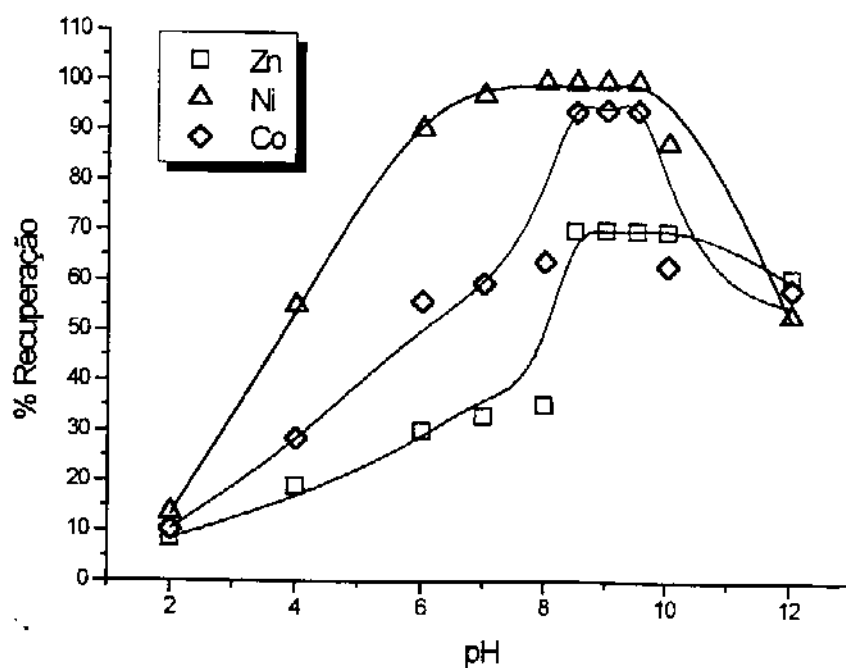


Figura 11 - Efeito da Variação do pH da Solução Aquosa no Sistema Resina/EBBR na Recuperação dos Elementos

Metal: 30 μg , Amberlyst A-26 : 1,0 g, EBBR: 6% (m/m), Tartarato de Amônio 5 % (m/v) (1,0 mL), Hidroxilamina 10% (m/v) (2,0 mL), Vol. de Sol. Aquosa: 50,0 mL, Eluente: HNO_3 2,0 mol L^{-1} (25,0 mL).

A Figura 10 mostra as curvas típicas de recuperações dos elementos no sistema ERB em função do pH da solução aquosa. Na faixa de pH entre 8 a 9 consegue-se adsorção máxima para o Zn (II) (>99%), e os demais elementos apresentaram valores de pH de adsorção máxima em pH 9 obtendo-se extração máxima de Ni (II) ($91,4 \pm 0,3\%$) e Co (II) ($87,8 \pm 0,4\%$)

A Figura 11 mostra as curva típicas de recuperações dos elementos no sistema EBBR em função do pH da solução aquosa, verificando-se uma diferença significativa para o Ni (II) (>99%) num pH entre 8 a 9,5, e uma recuperação máxima para o Co (II) ($94,2 \pm 0,2\%$) e o Zn (II) ($70,2 \pm 0,4\%$) num pH 9.

Os resultados experimentais obtidos nestes testes mostram que os dois agentes complexantes reagem diferentemente com os íons metálicos investigados sob as mesmas condições analíticas.

Para todos os metais estudados as curvas de adsorção registram um aumento significativo na quantidade retida do metal com o aumento do pH, apresentando uma queda na retenção após a região do máximo de adsorção.

Em níveis de pH baixo há competição do metal com íons OH^- dos sítios ativos das macromoléculas e com o aumento do pH esta competição vai diminuindo e os metais vão sendo mais facilmente retidos até atingir os níveis de adsorção máxima. Entretanto cada metal apresentou curvas características próprias nas interações com as moléculas do ligante. Há vários sítios de adsorção no ligante com preferências conforme a natureza do metal, tanto como as forças de adsorção, tais como adsorção iônica e pontes de hidrogênio e ainda o estado iônico do metal deverá participar do efeito.

Visando um sistema que proporcione melhores rendimentos sob condições adequadas na determinação dos elementos, foi adotado o sistema Resina / ERB para determinação de Zn (II), e o sistema Resina / EBBR para o a determinação de Ni (II).

Conhecendo melhor a relação funcional existente entre os dados obtidos, continuou-se a realização dos testes subsequentes para o elemento zinco no sistema Resina / ERB.

Fica evidente da Figura 10 que o pH é um fator fundamental na reação de

complexação na superfície da resina. Daí o uso de uma solução tampão pH 8,5 obtido com $\text{NH}_4\text{OH} / \text{NH}_4\text{Cl}$ ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$).

IV.7 - Efeito da Variação da Vazão da Solução Aquosa e do Eluente no Sistema Resina / ERB na Recuperação de Zn (II)

Um fator importante que deve ser considerado durante a formação do complexo é a cinética da reação, que se reflete no tempo de contato do íon metálico com a resina quelante. A velocidade com que se atinge o equilíbrio na formação metal-quelante depende principalmente da velocidade de formação dos quelatos metálicos que constitui o passo determinante na recuperação quantitativa do metal interessado (Tabela 8).

Tabela 8 - Efeito da Variação da Vazão da Solução Aquosa e do Eluente no Sistema Resina / ERB na Recuperação de Zn (II)

Zinco (II): $30 \mu\text{g}$, Amberlyst A-26 : $1,0 \text{ g}$ ERB: 6% (m/m), Tartarato de Amônio 5% (m/v) ($1,0 \text{ mL}$), pH 8,5, Vol. de Sol. Aquosa: $50,0 \text{ mL}$, Eluente: HNO_3 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ($25,0 \text{ mL}$).

Variação da Vazão (mL min^{-1})		Recuperação (%)
Solução Aquosa	Eluente	Zn (II)
0,5	2,0	$99,9 \pm 0,1$
	3,0	$99,9 \pm 0,1$
	5,0	$99,8 \pm 0,1$
1,0	5,0	$92,8 \pm 0,2$
2,0	5,0	$72,4 \pm 0,3$

Verificou-se que as variações de vazão da solução aquosa superior a $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ comprometem-se na recuperação quantitativa do Zn (II), devido pequenas quantidades do metal permanecerem na solução aquosa, após o processo de adsorção.

As colunas com variação de vazão da solução aquosa em $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ e variação de vazão do eluente ($2,0$; $3,0$ e $5,0 \text{ mL min}^{-1}$) foram consistentes sob mesmas condições, obtendo-se uma porcentagem para Zn (II) superior a 99% e o balanço de massa foi observado.

Considerando-se estes resultados, estas variações de vazão foram adotadas para solução amostra $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ e $5,0 \text{ mL min}^{-1}$ para eluição do metal para a realização dos outros parâmetros.

Observa-se que o efeito de interação das variáveis são significativos e daí o estudo destes em conjunto.

IV.8 - Estudo da Estabilidade do Zn (II) Adsorvido no Sistema Resina / ERB

Foi verificado a estabilidade do complexo [ERB-Zn(II)] quando isolado na coluna após a introdução da solução aquosa contendo o metal com a duração de 12, 24 e 48 horas, obtendo-se os seguintes resultados: ($99,8 \pm 0,2\%$; $99,4 \pm 0,3\%$ e $99,0 \pm 0,2$) respectivamente, indicando que o complexo pode permanecer na coluna antes da etapa de eluição com perdas negligenciáveis do metal.

IV.9 - Estudo da Vida Útil da Coluna no Processo Sorção - Dessorção no Sistema Resina / ERB

Foi feito um estudo da vida útil da coluna para avaliar quantos ciclos do processo sorção - eluição são possíveis. No final de cada processo $10,0 \text{ mL}$ de $\text{HCl } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$ era introduzido para que a coluna voltasse a sua forma original. E os seguintes

resultados foram obtidos: $(99,8 \pm 0,2\%)$; $(99,3 \pm 0,3\%)$; $(98,7 \pm 0,3\%)$ e $(82,2 \pm 0,2\%)$, indicando que a partir do quarto ciclo do processo sorção-dessorção, a coluna não mais reproduzia resultados quantitativos devido provavelmente as propriedades da superfície da resina quelante ter sofrido várias mudanças.

IV.10 - Efeito da Capacidade da Coluna no Sistema Resina / ERB na Recuperação de Zn (II)

O efeito da capacidade da coluna na recuperação do Zn (II) foi realizado para verificar a quantidade de Zn (II) que seria necessário para saturação da coluna e daí determinar sua capacidade. Diluições foram necessárias para se fazer as leituras no espectrômetro de absorção atômica com chama.

Pelos resultados mostrados na Tabela 9, observa-se que a coluna tem capacidade para reter mediante estimativa de pelo menos 550 μg de Zn (II) sem comprometer-se na sua recuperação.

Tabela 9 - Efeito da Capacidade da Coluna no Sistema Resina / ERB na Recuperação de Zn (II)

Amberlyst A-26 : 1,0 g, ERB: 6% (m/m), Tartarato de Amônio 5% (m/v) (1,0 mL), Tampão pH 8,5, Vol. de Sol. Aquosa: 100,0 mL, Eluente: HNO_3 2,0 mol L^{-1} (25,0 mL).

Zn (II) Adicionado (μg)	Zn (II) Retido (μg)	Zn (II) Fase Aquosa (μg)
50,0	50,0 \pm 0,1	0,0
100,0	100,0 \pm 0,1	0,0
200,0	200,0 \pm 0,1	0,0
300,0	300,0 \pm 0,1	0,0
400,0	400,0 \pm 0,1	0,0
500,0	500,0 \pm 0,1	0,0
600,0	593,0 \pm 0,3	4,3 \pm 0,3
700,0	591,0 \pm 0,2	100,0 \pm 0,2

IV.11 - Efeito do Volume de Solução Aquosa no Sistema Resina/ERB na Recuperação de Zn (II)

O efeito da mudança no volume da solução aquosa passada através das colunas para retenção de 20 μg Zn (II), foi investigado para 100,0 a 800,0 mL. E para 1 e 2 μg Zn (II) foram usados em 100,0 mL e 200,0 mL de solução aquosa. Os dados da Tabela 10 indicam que há mudanças na recuperação do Zn (II) após um volume de 700,0 mL.

No presente trabalho o metal foi eluído com 10,0 mL de HNO_3 2,0 mol L^{-1} atingindo um fator de concentração de 65, a recuperação máxima de Zn (II) foi ($99,3 \pm 0,3$ %) obtida com 650,0 mL de solução aquosa, sem afetar a eficiência do processo de extração, comprovando que o método proposto pode ser aplicado na determinação de metais a nível de traços.

Tabela 10 - Efeito do Volume de Solução Aquosa no Sistema Resina/ERB na Recuperação de Zinco (II)

Amberlyst A-26 : 1,0 g ERB: 6% (m/m), Tartarato de Amônio 5% (m/v) (1,0 ml), Tampão pH 8,5, Eluente: HNO_3 2,0 mol L^{-1} (10,0 mL).

[Zn (II)] ($\mu\text{g/mL}$)	Volume de Sol. Aquosa (mL)	Zn (II) Retido (%)	Fator de Concentração
0,010	100,0	$99,6 \pm 0,1$	10
0,005	200,0	$99,2 \pm 0,1$	20
0,020	100,0	$99,4 \pm 0,2$	10
0,010	200,0	$99,2 \pm 0,2$	20
0,200	100,0	$99,8 \pm 0,1$	10
0,080	250,0	$99,7 \pm 0,1$	25
0,040	500,0	$99,7 \pm 0,2$	50
0,03 ₃	600,0	$99,5 \pm 0,2$	60
0,03 ₁	650,0	$99,3 \pm 0,2$	65
0,02 ₉	700,0	$98,1 \pm 0,4$	-
0,025	800,0	$80,4 \pm 0,3$	-

(-) não calculado devido a incompleta eluição de zinco

Convém ressaltar que um dos fatores limitantes para atingir um baixo limite de detecção, considerando como um desempenho dos métodos analíticos, é o problema da contaminação, assim minimização de contaminação é essencial na obtenção de resultados analíticos exatos e precisos.

IV.12 - Efeito de Outros Íons no Sistema Resina/ERB na Recuperação do Zinco (II)

A metodologia proposta foi usada para estudar o efeito de diversos íons sobre a porcentagem de recuperação do zinco.

As interferências nestes sistemas de um modo geral podem resultar das seguintes causas:

- O íon estranho pode reagir com o Eriochrome Red B;
- O íon estranho pode reagir com o zinco;
- O íon estranho pode reagir com um constituinte do meio da reação

O maior número das interferências vem da primeira categoria, pois o Eriochrome Red B reage com vários íons metálicos e muitos desses íons são complexados numa faixa de pH bem próxima àquela na qual ocorre a máxima complexação para o zinco. Daí o estudo do efeito desses íons como interferentes, sendo realizado mas nível de competição dos cátions pelos sítios ativos da resina quelante em relação ao Zn (II).

Muitas amostras, antes de serem analisadas, sofrem ataques ácidos para destruição de matéria orgânica, aberturas de ligas metálicas, decomposição de silicatos e etc. Os ácidos mais usados são HNO_3 , HCl , HF e H_2SO_4 , daí se faz necessário o estudo da interferência dos respectivos ânions na determinação do elemento de interesse.

Os resultados estão apresentados nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11 - Efeito de Outros Íons Metálicos no Sistema Resina / ERB na Recuperação do Zinco (II)

Zinco (II): 30 μ g, Amberlyst A-26: 1,0g, ERB: 6% (m/m), Tartarato de Amônio 5% (m/v) (1,0 mL), pH 8,5, Vol. de Sol. Aquosa: 100,0 mL, Eluente: HNO₃ 2,0 mol L⁻¹ (25,0 mL).

Íon Metálico	Quantid. Adicionada (μ g)	Zn (II) Recuperado (%)
Mn (II)	30	99,7 \pm 0,2
	900	99,7 \pm 0,2
	1200	99,5 \pm 0,3
	2100	99,5 \pm 0,2
	2400	97,4 \pm 0,3
Co (II)	30	99,6 \pm 0,1
	900	99,5 \pm 0,2
	2100	97,4 \pm 0,3
Cd (II)	30	99,5 \pm 0,3
	900	99,4 \pm 0,4
	1200	97,2 \pm 0,3
Ni (II)	30	99,4 \pm 0,4
	900	99,2 \pm 0,2
	1200	96,4 \pm 0,3
Cu (II)	30	99,2 \pm 0,4
	900	94,5 \pm 0,5
Fe (II)	30	98,2 \pm 0,3
	900	94,1 \pm 0,4

Tabela 12 - Efeito dos Ânions no Sistema Resina / ERB na Recuperação do Zinco (II)

Zinco (II): 30µg, Amberlyst A-26: 1,0 g, ERB: 6% (m/m), Tartarato de amônio 5% (m/v) (1,0 mL), Tampão pH 8,5; Vol. Sol. Aquosa: 100,0 mL, Eluente HNO₃ 2,0 mol L⁻¹ (25,0 mL).

Ânions	Adicionado como	Quantidade Adicionada (µg)	Zn (II) Recuperado (%)
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	10.000	99,6 ± 0,3
Cl ⁻	KCl	10.000	99,5 ± 0,4
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	10.000	95,2 ± 0,3
F ⁻	NH ₄ F	10.000	94,8 ± 0,2

Pelos resultados obtidos foi verificado que o método é pouco sujeito ao efeito dos ânions interferentes, pois mesmo em altas concentrações destes íons, o qual é bastante desfavorecido em amostra de águas naturais, não houve comprometimento apreciável na recuperação de zinco (II).

IV.13 - Efeito do NaCl no Sistema Resina / ERB na Recuperação de Zinco (II)

Com o intuito de aplicarmos o método desenvolvido em amostras de água de mar, foi feito um estudo do efeito do NaCl na retenção do Zn (II). Para isto foram preparadas soluções em triplicatas contendo 30 µg de Zn (II) em solução de NaCl 3,3% (m/v) e esta submetida ao procedimento geral III.6. A recuperação de Zn (II) foi muito baixa nesta solução de NaCl. Pode-se concluir que o Na⁺ é retido pelo ERB em similaridade ao que foi observado no estudo feito por Arik e Turker [2] no sistema PAN, ou possível formação do complexo ZnCl₃⁻ dificultando assim, a adsorção quantitativa do Zn(II). Foi obtido uma média de recuperação de 55,9 ± 0,4% de Zn (II); indicando que a afinidade quelante para

o Zn (II) é afetada pela alta salinidade, não favorecendo assim, a aplicação do método nestas matrizes.

IV.14 - Estudo da Precisão do Método

Como pode-se observar, os resultados obtidos e representados na Tabela 13 são bastante precisos. O tratamento dos dados analíticos do método proposto foi feito [74].

Representou-se por (x) as porcentagem do zinco (II) recuperado das eluições das colunas de cada uma das soluções, por $(x - \bar{x})$ as diferenças que existem entre cada valor de x e a média aritmética, \bar{x} , de todos eles e por $(x - \bar{x})^2$, os quadrados destas diferenças.

Tabela 13 - Tratamento dos Dados Analíticos

(x)	$(x - \bar{x})$	$(x - \bar{x})^2$
99,8	0,1	0,01
99,7	0,0	0,00
99,7	0,0	0,00
99,8	0,1	0,01
99,5	- 0,2	0,04
99,6	- 0,1	0,01
99,5	- 0,2	0,04
99,6	- 0,1	0,01
99,6	- 0,1	0,01
99,8	0,1	0,01
$\bar{x} = 99,7$		$\Sigma (x - \bar{x})^2 = 0,14$

O desvio padrão s_m , é dado pela expressão:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}} = \pm \sqrt{\frac{0,14}{9}} = \pm 0,13$$

O desvio padrão da média s_m , é dado:

$$s_m = \pm \frac{s}{\sqrt{10}} = \pm \frac{0,13}{\sqrt{10}} = \pm 0,04$$

O intervalo de confiança da média será:

$$\mu = \bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}} = 99,7 \pm 2,26 \frac{0,13}{\sqrt{10}} = 99,7 \pm 0,09$$

Onde $t = 2,26$ para $n = 10$ e 95% de confiança.

Determina-se assim que a média da população, μ , deve está entre os valores 99,61 e 99,79% com um grau de confiança de 95%.

IV.14. Estudo da Exatidão do Método

Pode ser definido um procedimento otimizado como um processo coletivo em busca de um conjunto de condições, tais que o melhor resultado de uma dada situação seja alcançado [75].

Conhecido os aspectos gerais do comportamento do sistema em relação as concentrações dos reagentes, conjuntos específicos de experimentos complementares que foram realizados para adaptação do método para a determinação de zinco a nível

de traços, estão sumarizados na Tabela 14 com as condições ótimas dos parâmetros envolvidos no sistema operacional.

Tabela 14 - Condições Ótimas do Desempenho Analítico do Método Desenvolvido

Resina Amberlyst A-26	1,0 g
Complexante: ERB	6%
Diâmetro Interno da Coluna	0,55 cm
Eluente: HNO ₃ 2 mol L ⁻¹	10,0 mL
Vazão da Solução Aquosa	0,5 mL ⁻¹
Vazão do Eluente	5,0 mL ⁻¹
pH	8,5
Sensibilidade	5,0 ng mL ⁻¹ (em 200,0 mL)
Fator de Concentração	65

Análise exata de várias amostras, especialmente a nível de traços, é uma tarefa muito difícil. E a melhor maneira de se conseguir estimar a exatidão de um procedimento é pela realização de uma análise de padrões certificados e comparar o resultado com o valor certificado. Se não temos disponível nenhum padrão certificado, ainda é possível comparar os resultados com os resultados obtidos por outros métodos de análise da mesma amostra.

Para efeito de comparação usamos o método da adição de padrão (comumente usado para checar as recuperações das análises [76]) e o método polarográfico usando a voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial (esta é fundamentalmente uma técnica de determinação de traços de metais [21]). As condições experimentais para as análises estão descritas no Apêndice C.

IV.16 - Análise de Amostras Reais

Para o estudo da aplicação do método desenvolvido, o procedimento foi usado em análise de águas das lagoas da Unicamp, do Parque do Taquaral e de Efluentes Industriais Tratados.

Considerando que as concentrações de zinco são relativamente baixa nessas águas, as análises direta por espectrometria de absorção atômica com chama são limitadas; como resultado destas limitações são necessárias usualmente etapas de pré-concentração, caracterizados por boa precisão, exatidão e simplicidade operacional, facilitando a sua aplicação à análise de rotina.

As amostras de água das lagoas foram coletadas em cinco pontos diferentes da superfície para obtermos uma melhor representabilidade da amostra no local. O condicionamento da amostra está descrito na secção III.3 .

A um volume de 350,0 mL das águas das lagoas da Unicamp, do Parque do Taquaral e 250,0 mL de água de Efluentes Industriais Tratados foram adicionado 1,0 mL de solução de tartarato de amônio 5% (m/v) e 10 mL de solução tampão pH 8,5. Estas soluções foram passadas pela coluna usando o procedimento geral da secção III.6. e a concentração do zinco determinada por espectrometria de absorção atômica com chama.

Para avaliarmos a veracidade e a potencialidade do método desenvolvido foram realizados experimentos para determinar o fator de enriquecimento, a eficiência do processo de troca iônica junto com estudos de recuperação com amostras reais e estes comparados com a voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial. Os resultados foram concordantes entre si. Os resultados das determinações de zinco mostram boa concordância entre as amostras, tanto quanto entre os métodos.

Foram obtidos fatores de concentração relativamente altos, 35 vezes para as águas das Lagoas da Unicamp, do Parque do Taquaral e 25 vezes para água de Efluentes Industriais Tratados, mostrando assim a potencialidade do método quanto a pré-concentração. Os resultados estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Determinação da Concentração de Zinco (II) em Águas

Amberlyst A -26 : 1,0g ERB: 6% (m/m), Tartarato de Amônio 5% (m/v) (1,0 mL), Tampão pH 8,5, Eluente: HNO₃ 2,0 mol L⁻¹ (10,0 mL).

Volume de Amostra: Água da Lagoa da Unicamp: 350,0 mL

Água da Lagoa do Parque do Taquaral: 350,0 mL

Água de Efluentes Industriais Tratados: 250,0 mL

Amostras de Águas	[Zn(II)] ng mL ⁻¹		
	Método Desenvolvido*	Método Polarográfico*	Método da Adição de Padrão*
Lagoa da Unicamp	13,2 ± 0,7	13,0 ± 0,4	13,1 ± 0,1
Lagoa do Parque Taquaral	15,3 ± 0,6	15,0 ± 0,2	15,4 ± 0,1
Efluentes Industriais Tratados	18,6 ± 0,6	18,4 ± 0,2	18,6 ± 0,1

* Médias de quatro determinações a nível de 95% de confiança

CONCLUSÕES

V - CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos na metodologia desenvolvida com associação da resina quelante na pré-concentração e subsequente determinação da quantidade de zinco a nível de traços por espectrometria de absorção atômica com chama conclui-se que:

Mesmo com o desenvolvimento de métodos instrumentais sensíveis, os méritos da técnica de pré-concentração são ampliados mediante o uso de novas combinações com métodos de determinação para os objetivos propostos;

Uma nova resina quelante preparada simplesmente por imobilização do Eriochrome Red B a partir de uma resina de troca iônica comum Amberlyst A-26 mostrou-se simples, estável e altamente eficiente;

O sistema de colunas usado para concentrar os elementos de interesse foi de grande simplicidade, fácil implementação e de baixo custo;

A metodologia desenvolvida para a microdeterminação de zinco em águas foi bastante viável, podendo ser determinado na presença de um grande número de ânions e cátions comumente associado com o zinco, particularmente em amostras não salinas;

Neste método, a concentração de zinco em solução aquosa pode ser reduzida a 5 ng mL^{-1} e um fator de concentração de 65 vezes é alcançado aplicado sob as condições ilustradas;

A pré-concentração de zinco no sistema Amberlyst A-26 / ERB em amostras de águas foi satisfatória, já que melhoramentos significativos em sensibilidade e seletividade, requerimentos exigidos nos métodos analíticos foram conseguidos;

O uso de resinas quelantes são simples e permite alcançar altos fatores de concentração a partir de um grande volume de amostra devido sua excelente resistência química e mecânica;

O método mostrou-se preciso, exato e sensível, concordando-se entre si os resultados dos métodos que foram comparados;

A metodologia desenvolvida não é só conveniente, mas também simples e econômica, pois somente 1,0g de resina imobilizada com 6% (m/m) de ERB é necessário, e o uso repetido desta resina quelante é possível;

Os fatos evidenciam que técnicas de pré-concentração e/ou separação não se restringem a uma simples introdução da amostra na coluna, mas limitações práticas existem, principalmente no que diz respeito ao sistema e aos parâmetros envolvidos neste;

O sucesso do método desenvolvido depende de um adequado controle dos parâmetros operacionais do sistema que interagem em conjunto com a resina quelante;

É possível a continuidade do método desenvolvido parcialmente para a pré-concentração de traços de níquel no sistema Amberlyst A-26 / EBBR já que os parâmetros ótimos estudados foram satisfatórios.

REFERÊNCIAS

VI - REFERÊNCIAS

- [1]. SALBU, B., Analysis of Trace Elements and Their Physico-Chemical Forms in Natural Waters. *Microchim. Acta*, II (1991) 29 - 37.
- [2]. ARIK, N.; TURKER, R. A., Investigation on The Preconcentration of Trace Elements on Polyacrilonitrile. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 339 (1991) 874 - 876.
- [3]. HUNT, D. T. E. & WILSON, A. L. *The Chemical Analysis of Water - General Principles and Techniques*. 2nd edition, Royal Society of Chemistry, Oxford, 1986.
- [4]. WALSH, A., The Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis. *Spectrochim. Acta*, 7 (1955) 108 - 117.
- [5]. BARBARA, J. R.; SHELTON, J. P. and WALSH, A., An Atomic - Absorption Spectrophotometer and its Application to the Analysis of Solutions *Spectrochim. Acta*, 8 (1957) 317 - 328.
- [6]. BABU, D. R. and NAIDU, P. R., A Solvent Extraction Atomic Absorption Techniques for The Simultaneous Determination of Low Concentrations of Iron, Nickel, Chromium and Manganese in Drinking Water. *Talanta*, 38 (1991) 175 - 179.
- [7]. LEYDEN, D. E.; WEGSCHEIDER, W., Preconcentration for Trace Element Determination in Aqueous Sample. *Anal. Chem.*, 53 (1981) 1059 - 1065.
- [8]. BACHMANN, K., Multielement Concentration for Trace Elements. *CRC. Crit. Rev. Anal. Chem.*, 12 (1981) 1 - 67.

- [9]. GUENTHER, W. B., *Química Quantitativa*, Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1972.
- [10]. MORRIS, C. J. O. R., *Separation Methods in Biochemistry*, Sir Isaac Pitman & Sons Ltda., London, 1964.
- [11]. FOLIN, O.; BELL, R. D., Applications of a New Reagent for the Separation of Ammonia. I. The Colorimetric Determination of Ammonia in Urine. *J. Biol. Chem.*, **29** (1917) 329 - 335.
- [12]. RIEMAN III, W. and WALTON, H. F., *Ion Exchange Analytical Chemistry*. Pergamon Press, New York, 1970.
- [13]. ZWEIG, G.; SHERMA, J. *Handbook of Chromatography*, Vol. II, CRC Press. Division of the Chemical/Rubber Co. New York, 1974.
- [14]. BRAITHWAIT, A.; SMITH, F. J., *Chomatographic Methods*, 4th edition, Chapman and Hall, London, 1982.
- [15]. BASSET, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J., *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 4th edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 1978.
- [16]. MARLTOL, M., *Ion Exchangers in Analytical Chemisty Their Properties and Use in Inorganic Chemistry*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1982.
- [17]. FIGURA, P. and MCDUFFIE, B., Determination of Labilities of Soluble Trace Metal Species in Aqueous Environmental Samples by Anodic Stripping Voltametry and Chelex Column and Batch Methods. *Anal. Chem.*, **52** (1980) 1433 - 1439.

- [18]. RILEY, J. P.; TAYLOR, D., Chelating Resins for the Concentration of Trace Elements from Sea Water and their Analytical Use in Conjunction with Atomic Absorption Spectrophotometry. *Anal. Chem. Acta*, **40** (1968) 478 - 485.
- [19]. MANTOURA, R.F.C. and RILEY, J. P., The Analytical Concentration of Humic Substances from Natural Waters. *Anal. Chim. Acta*, **101** (1975) 97 - 106.
- [20]. LUOMA, S. N., Bioavailability of Trace Metals to Aquatic Organisms - A Review *Sci. Total Environ.*, **28** (1983) 1 - 22.
- [21]. WANG, J., *Stripping Analysis Principles, Instrumentation and Applications*, VCH Publishers, Florida, 1985.
- [22]. VALKOVIC, V., *Trace Element Analysis*, Taylor & Francis Ltda, London, 1975.
- [23]. LEE, J. D., *Química Inorgânica*, 3ª edição, Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1980.
- [24]. MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S., *Heavy Metals in Natural Waters Applied Monitoring and Impact Assesment*. Springer, Verlag, New York 1984.
- [25]. SNELL, D.; and ETTRE, L. S., *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*. Vol. 19, Intercience Publishers Division John Wiley & Sons Inc., New York, 1974.
- [26]. FELCMAN, J., *Elementos Químicos Importantes para a Vida*, Rebizzi S/A. São Paulo, 1979.
- [27]. TODD, W. R.; ELVEHJEM, C. A.; HART, E. B., Zn in Nutrition of the Rat. *Am. J. Physiol.*, **107** (1934) 146 - 150.

- [28]. TSALEV, D.L.; ZAPRIANOV, Z. K., *Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice. Vol. I*, CRC Press Inc., Boca Raton, 1984.
- [29]. MARCHLIN, L. J., *Handbook of Vitamins - Nutritional, Biochemical and Clinical Aspects*. Marcel Dekker, Inc. U.S.A, 1984.
- [30]. MINDELL, E., *Guia das Vitaminas*. Editora Abril. S.A. São Paulo, 1986.
- [31]. TSALEV, D.L.; ZAPRIANOV, Z. K., *Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice. Vol. II*, CRC Press Inc., Boca Raton, 1984.
- [32]. CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; TRUSSELL, R. R., *Standard methods for the Examination of Water and Waste Water*, 17th edition, American Public Health Association, Washington, 1989.
- [33]. SMITS, J.; NELISSEN, J.; GRIEKEN, R. V., Comparison of Preconcentration Procedures for Trace Metals in Natural Waters. *Anal. Chim. Acta*, **111** (1979) 215 - 266.
- [34]. GRIEKEN, R. V., Preconcentration Methods for the Analysis of Water by X-Ray Spectrometric Techniques. *Anal. Chim. Acta*, **143** (1982) 3 - 34.
- [35]. MARCIE, F. J., X- Ray Fluorescence Determination of Trace Toxic Elements in Water. *Environ. Sci. Technol.*, **1** (1967) 164 - 166.
- [36]. LUKE, L., Determination of Trace Elements in Inorganic and Organic Materials by X-Ray Fluorescence Spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, **41** (1968) 237 - 250.

-
- [37]. WATANABE, H.; BEMAN, S.; RUSSEL, D. S., Determination of Trace Metals in Water Using X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Talanta*, **19** (1972) 1363 - 1373.
- [38]. LEYDEN, E. G. H.; LUTTRELL, A. E. S.; ANGELIS, N. J., Characterization and Application of Silylated Substrates for the Preconcentration of Cations. *Anal. Chim. Acta*, **84** (1976) 97 - 108.
- [39]. VANDERSTAPPEN, GRIEKEN, R. E. V., Co-Crystalization with 1- (2- Pyridylazo) - 2 - Naphtol and X-Ray Fluorescence, for Trace Metal Analysis of Water. *Talanta*, **25** (1978) 653 - 658.
- [40]. VASSOS, B. S.; HIRSCH, R. F.; LETTERMAN, H., X-Ray Microdetermination of Chromium, Cobalt, Copper, Mercury, Nickel and Zinc in Water Using Electrochemical Preconcentration. *Anal. Chem.*, **45** (1973) 792 - 794.
- [41]. HOLZBECHER, Z.; DIVIS, L.; KRAL, M.; SUCHA, L.; VLACIL, F., *Handbook of Organic Reagents Inorganic Analysis*, Ellis Horwood Limited, Division John Wiley & Sons Inc., New York, 1976.
- [42]. BURBA, P., Anion Exchangers Functionalized by Chelating Reagents (Anchel) for Preconcentration of Trace Elements: Capabilities and Limitations. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **341** (1991) 707 - 715.
- [43]. BISHOP, E., *Indicators*, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1972.
- [44]. SCHMUKLER, G., Chelating Resin - Their Analytical Properties and Applications. *Talanta*, **12** (1965) 281 - 290.
- [45]. CHWASTOWSKA, J.; ZMIJEWSKA, W.; STERLINSKA, E., Preparation and Analytical Properties of a Chelating Resin Loaded with Thionalide. *Anal. Chim. Acta*, **276** (1993) 265 - 270.

- [46]. BRAJTER, K., Application of Ligands with Sulphonic Groups to the Separation of Metal Ions on Strongly Basic Anion Exchangers. *J. Chromatog.*, 102 (1974) 385 - 390.
- [47]. CHIKUMA, M.; NAKAYAMA, M.; ITOH, T.; TANAKA, H., Chelate - Forming Resins Prepared by Modifications of Anion Exchange Resins. *Talanta*, 27 (1980) 807 - 810.
- [48]. NAKAYAMA, M.; ITOH, T.; CHIKUMA, M.; SAKURAI, H.; TANAKA, H., Anion - Exchange Resin Modified with Bismuthiol - II, as a New Functional Resin for the Selective Collection of Selenium (IV). *Talanta*, 31 (1984) 269 - 274.
- [49]. TANAKA, H.; CHIKUMA, M.; HARADA, A.; VEDA, T.; YUBE, S., A New Chelate Forming Resin with Dithizone Functional Group Prepared by the Conversion of an Anion - Exchange Resin. *Talanta*, 23 (1976) 489 - 491.
- [50]. LEE, K. S.; LEE, V.; LEE, D. W., Selective Separation of Metal Ions by a Chelating Agent Loaded Anion Exchanger. *Anal. Chem.*, 50 (1978) 255 - 259.
- [51]. GOING, J. E.; WESENBERG, G.; ANDREJAT, G., Preconcentration of Trace Metal Ions by Combined Complexation Anion Exchange. Part I. Cobalt, Zinc and Cadmium with 2- (3 - Sulfobenzoyl) - Pyridine - 2 - Pyridylhydrazone. *Anal. Chim. Acta*, 81 (1976) 349 - 360.
- [52]. BRAJTER, K.; ZLOTORZYNSKA, E. D., Investigations on the Usefulness of Tiron in Separation of Metal Ions on the Macroporous Anion Exchanger Amberlyst A-26. *Talanta*, 27 (1980) 19 - 24.
- [53]. NAKAYAMA, M.; CHIKUMA, M.; TANAKA, H.; TANAKA, T., Selective Collection of Selenium (IV) on Anion Exchange Resin with Azothiopyridine Disulphonic Acid. *Talanta*, 30 (1983) 455 - 458.
- [54]. TERATA, K.; HAYAKAWA, H.; SEWADA, K.; KIBA, T., Silica Gel as a Support for Inorganic Ion Exchangers for the Determination of Caesium - 137 in Natural Waters. *Talanta*, 17 (1970) 955 - 963.

- [55]. PESAVENTO, M.; PROFUMO, A.; BIESUZ, R., Sorption of Protons and Metal Ions from Aqueous Solutions by a Strong Base Anion Exchange Resin Loaded with Sulphonated Azo - Dyes. *Talanta*, **35** (1988) 431 - 437.
- [56]. AKAIWA, H.; KAWAMOTO, H.; OGURA, K., Kinetic Studies of Ion Exchange of Cobalto (II) and Nickel (II) on a Resin Loaded with 5 - Sulpho - 8 - Quinolinol. *Talanta*, **28** (1981) 337 - 339.
- [57]. NAKAYAMA, M.; CHIKUMA, M.; TANAKA, H., A Chelate Forming Resin Bearing Mercapto and Azo Groups and It's Application to The Recovery of Mercury (II). *Talanta*, **29** (1982) 503 - 506.
- [58]. CHAO, H. E.; SUZUKI, N., Adsorption Behaviour of Scandium, Ytrium, Cerium and Uranium from Xylenol Orange Solutions onto Anion Exchange Resins. *Anal. Chim. Acta*, **125** (1981) 139 - 147.
- [59]. ECCLES, H.; VERNON, F., Chelating Ion Exchangers Containig 4 - (2 - Pyridilazo - Resorcinol) as The Functional Group. *Anal. Chim. Acta*, **66** (1973) 231 - 237.
- [60]. CHIKUMA, M.; NAKAYAMA, M.; TANAKA, T.; TANAKA, H., A New Chelate Forming Resin Bearing Mercapto and Azo Group. *Talanta*, **26** (1979) 911 - 912.
- [61]. TERADA, K.; NAKAMURA, K., Preconcentration of Cobalt (II) in Natural Waters with 1 - Nitroso - 2 - Naphthol Supported on Silica Gel. *Talanta*, **28** (1981) 123 - 125.
- [62]. TERADA, K.; MORIMOTO, K.; KIBA T., Preconcentration of Silver (I), Gold (III) and Palladium (II) in Sea Water with p - Dimethylamino - benzylidenerhodanine Suported on Silica Gel. *Anal. Chim. Acta*, **116** (1980) 127 - 135.

- [63]. TURKER, A. R.; TUNÇELI, A., Preconcentration of Copper, Nickel and Zinc with Amberlite XAD - 16 Resin. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **345** (1993) 755 - 758.
- [64]. BERGE, D. G.; GOING, J. E., Preconcentration of Trace Metal Ions by Combined Complexation Anion Exchange. *Anal. Chem. Acta*, **123** (1981) 19 - 24.
- [65]. TERADA, K.; MATSUMOTO, K.; TANIGUCHI, Y., Preconcentration of Palladium (II) from Water with Thionalide Loaded on Silica Gel. *Anal. Chim. Acta*, **147** (1983) 411 - 415.
- [66]. KOCJAN, R.; PRZESZLAKOWSKI, S., Calcon Modified Silica Gel Sorbent Application to Preconcentration or Elimination of Trace Metals. *Talanta*, **39** (1992) 63 - 68.
- [67]. BRAJTER, K.; SLESZYNSKA, E. O., Application of Xylenol Orange to the Separation of Metal Ions on Amberlyst A-26 Macroreticular Anion Exchange Resin. *Talanta*, **30** (1983) 355 - 358.
- [68]. BRAJTER, K.; ZLOTORZYNSKA, E. D., A Chelate Forming Resin Prepared by the Modification of Anion Exchange Resin Amberlyst A-26 with Thoron and Its Application. *Mikrochim. Acta*, **II** (1985) 179 - 186.
- [69]. BRAJTER, K.; ZLOTORZYNSKA, E. D., Selective Separation of Metal Ions by Use of Chelate Forming Resins Prepared by Modification of Conventional Anion Exchangers with SPANDS and ORANGE II. *Talanta*, **33** (1986) 149 - 154.
- [70]. STURGEON, R. E.; BERMAN, S. S.; DESAULNIERS, A.; RUSSEL, D. S., Pre-Concentration of Trace Metals from Sea Water for Determination by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Talanta*, **27** (1980) 85 - 94.
- [71]. PAL, S. C.; WHUNG, P. Y.; LAI, R. L., Pre-Concentration Efficiency of Chelex-100 Resin for Heavy Metals in Sea Water. *Anal. Chim. Acta*, **211** (1988) 257 - 270.

- [72]. STURGEON, R. E.; BERMAN, S. S.; WILLIE, S. N., Concentration of Trace Metals from Sea Water by Complexation with 8- Hidroxyquinoline and Adsorption on C₁₈- Bonded Silica Gel. *Talanta*, **29** (1982) 167 - 171.
- [73]. BRAJTER, K.; SLESZYNSKA, E. O.; STASKIEWICZ, M., Preconcentration and Separation of Metal Ions by means of Amberlite XAD-2 Loaded with Pyrocatechol Violet. *Talanta*, **35** (1988) 65 - 67.
- [74]. BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S. e BARONE, J. S., *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Edgard Blucher, São Paulo, 1985
- [75]. BEVERIDGE, G. S. G.; SCHECHTER, R. S. O., *Optimisation - Theory and Practice*, Mc Graw - Hill, New York, 1970.
- [76]. FLORENCE, T. M.; BATLEY, G. E., Trace Metals Species in Sea - Water - I, Removal of Trace Metals From Sea Water by Chelating Resin. *Talanta*, **23** (1976) 179 - 186.

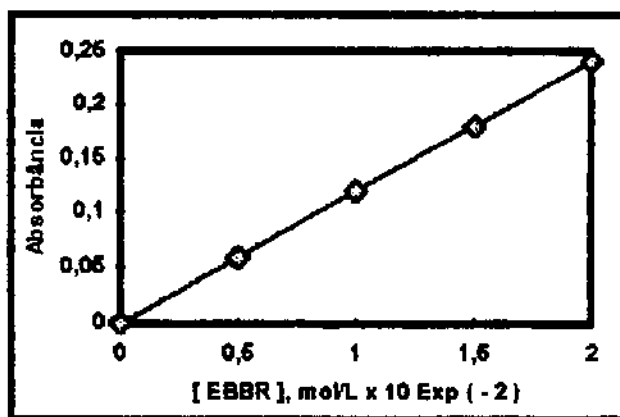
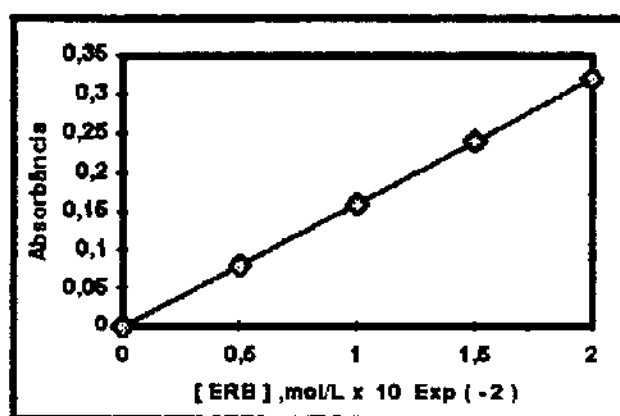
APÊNDICES

VII - APÊNDICES

APÊNDICE A

CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS AGENTES COMPLEXANTES

ERIOCHROME RED B E ERIochrome BLUE BLACK R



APÊNDICE B

**CONDIÇÕES DE ANÁLISE PARA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA
COM CHAMA**

Chama: Ar /Acetileno

Comprimento de Onda: Zinco (213,9 nm)

Níquel (232,0 nm)

Cobalto (240,7nm)

Fenda (H): 0,2 mm

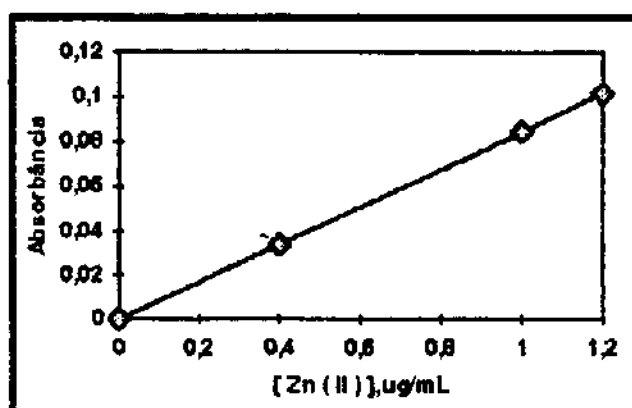
Corrente da Lâmpada: Zinco (25 mA)

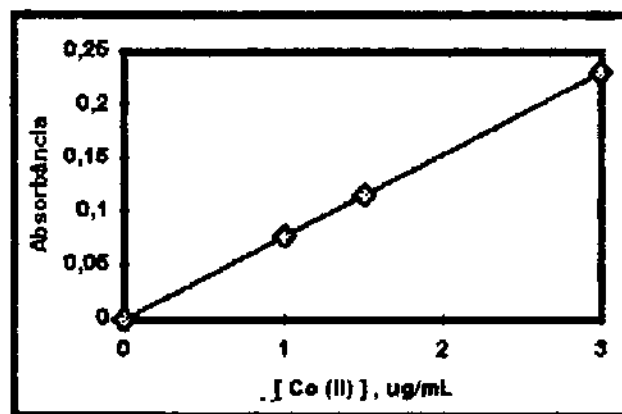
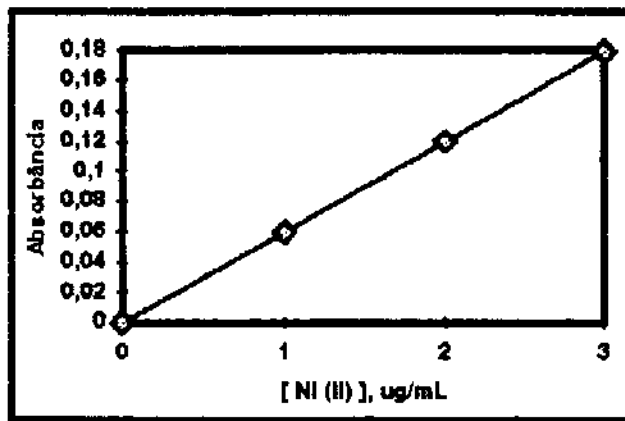
Níquel (25 mA)

Cobalto (30 mA)

Corretor de Fundo: Lâmpada de Deutério

CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS ELEMENTOS: ZINCO, NÍQUEL E COBALTO

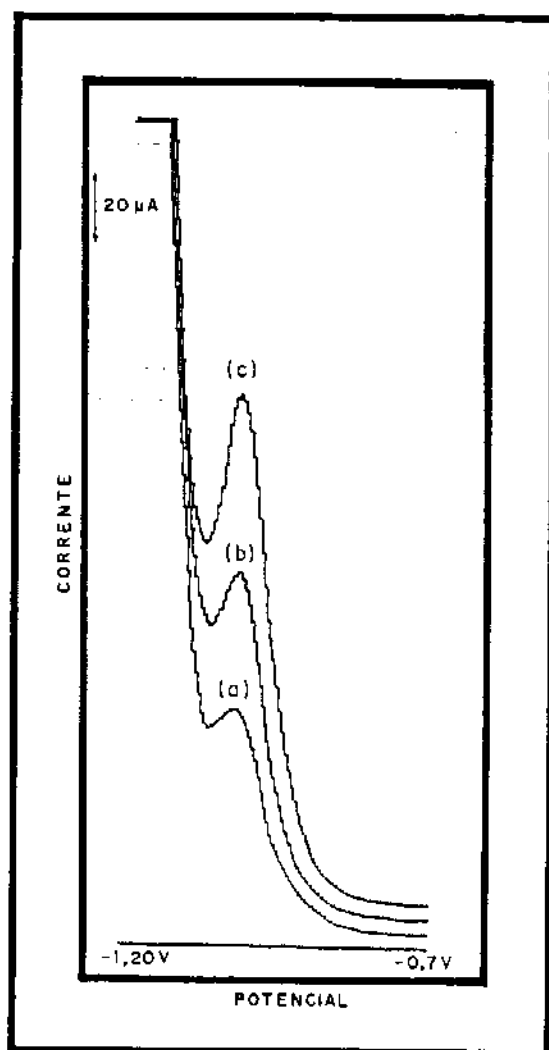




APÊNDICE C

CONDIÇÕES DE ANÁLISE PARA VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA DE PULSO DIFERENCIAL

Eletrodo de Trabalho	EGPM (gota pendente de Hg)
Eletrodo de Referência	Ag / Ag Cl (saturado com KCl)
Eletrodo Auxiliar	Pt
Área do Eletrodo de Hg	$2,20 \pm 0,5 \text{ mm}^2$
Sensibilidade	20 μA
Volume da Célula	10 mL
Intervalo de Varredura	- 1,20 V a - 0,7 V
Velocidade de Varredura	5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$
Amplitude de Pulso	50 mV
Tempo de Deposição	180 s
Tempo de Equilíbrio	15 s
Tempo de Desaeração	480 s
Eletrólito de Suporte	Ácido Cítrico 0,1 mol L^{-1} a um pH 4,0, obtido por adição de NH_4OH concentrado.

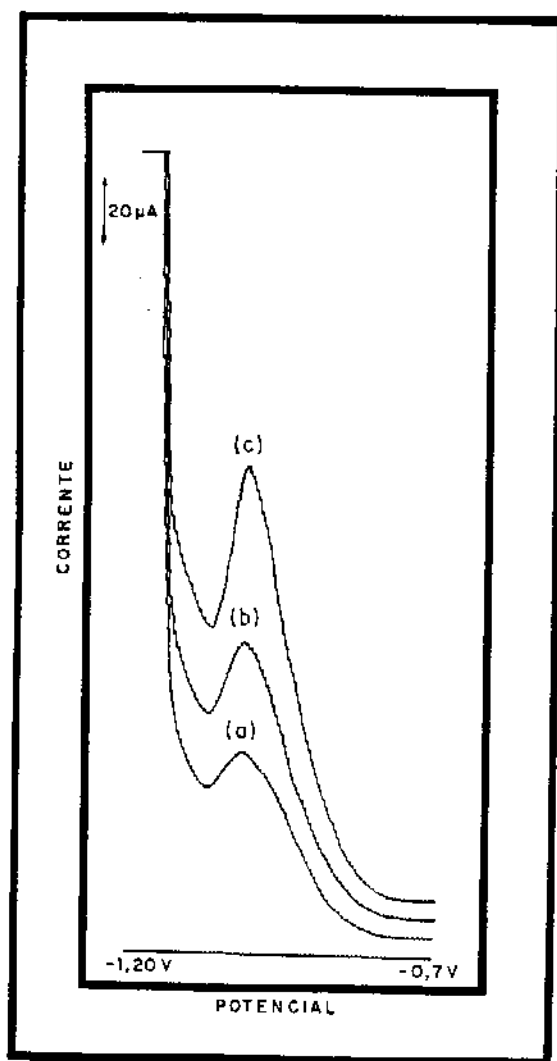


I - Voltamogramas de Pulso Diferencial em ácido cítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 4,0 (5,0 mL) para:

(a) Amostra (5,0 mL): Água da Lagoa da Unicamp

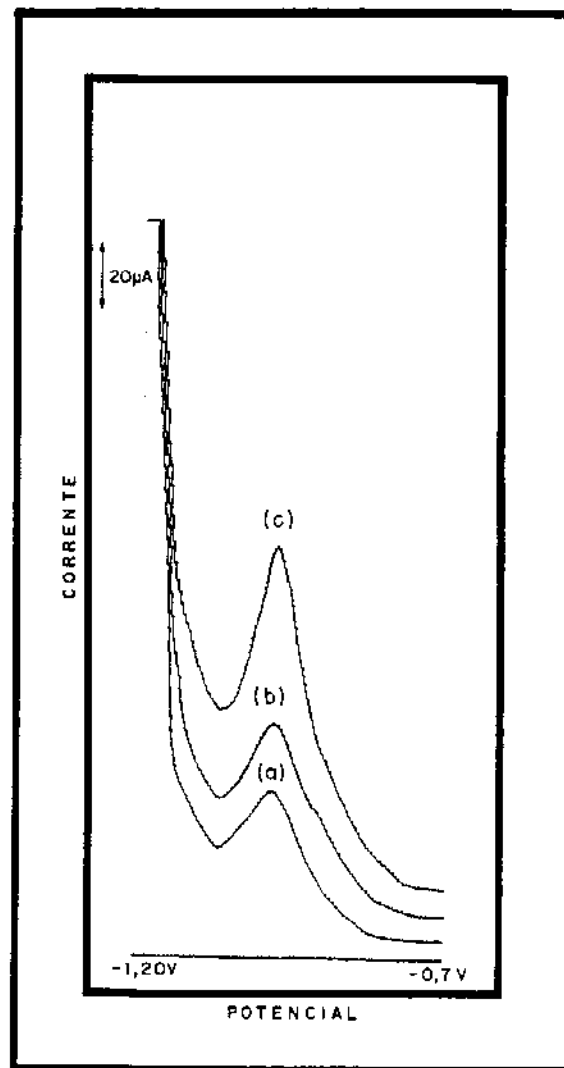
(b) Amostra na presença de 100 µL de solução padrão de zinco ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$)

(c) Amostra na presença de 200 µL de solução padrão de zinco ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$)



II - Voltamogramas de Pulso Diferencial em ácido cítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 4,0 (5,0 mL) para:

- (a) Amostra (5,0 mL): Água da Lagoa do Parque do Taquaral
- (b) Amostra na presença de 100 μL de solução padrão de zinco ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$)
- (c) Amostra na presença de 200 μL de solução padrão de zinco ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$)



III- Voltamogramas de Pulso Diferencial em ácido cítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 4,0 (5,0 mL) para:

(a) Amostra (5,0 mL): Água de Efluentes Industriais Tratados

(b) Amostra na presença de 100 µL de solução padrão de zinco (1 µg mL^{-1})

(c) Amostra na presença de 200 µL de solução padrão de zinco (1 µg mL^{-1})

APÊNDICE D

SOLUCÕES ESTOQUES DOS ÍONS INTERFERENTES

- Soluções de $1000 \mu\text{g Mn mL}^{-1}$ - foram dissolvidos 1,0018 g de manganês metálico (RIEDEL HÄEN 99,9%) em 50,0 mL de HCl (VETEC) e diluindo-se para 1000,0 mL com água desionizada.
- Solução de $5000 \mu\text{g Cd mL}^{-1}$ - foram dissolvidos 1,3712 g de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (CARLO ERBA) em água desionizada e elevou-se o volume a 100,0 mL.
- Solução de $1000 \mu\text{g Cu mL}^{-1}$ - foram dissolvidos 1,0000 g de cobre metálico (RIEDEL DE HÄEN 99,99%) em 40,0 mL de HCl (VETEC) e diluindo-se para 1000,0 mL com água desionizada.
- Solução de $1000 \mu\text{g Fe mL}^{-1}$ - foram dissolvidos 1,0000 g de ferro metálico (RIEDEL DE HÄEN 99,9%) em 50,0 mL de HCl (VETEC) e diluindo-se para 1000,0 mL com água desionizada.
- Solução de $1000 \mu\text{g NO}_3^- \text{ mL}^{-1}$ - foram dissolvidos 0,1370g de NaNO_3 (FISHER) em água desionizada e completou-se o volume para 1000,0 mL.

- Solução de $1000 \mu\text{g Cl}^- \text{ mL}^{-1}$ - foram dissolvidos 0,2123g de KCl (REAGEN) em água desionizada e completou-se o volume para 100,0 mL.
- Solução de $1000 \mu\text{g F}^- \text{ mL}^{-1}$ - foram dissolvidos 0,2232 g de NaF (MERCK) em água desionizada e completou-se o volume para 100,0 mL.
- Solução de $1000 \mu\text{g SO}_4^{2-}$ - foram dissolvidos 0,1479 g de Na_2SO_4 (RIEDEL DE HÄEN) em água desionizada e completou-se o volume para 100,0 mL.