

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

*Este exemplar corresponde à redação final da Tese,
defendida pela autora e aprovada pela comissão julgadora
em 3 de março de 1995.*

*Prof. Dr. Nivaldo Baccan
Campinas, 30 de março de 1995*

**DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO, ZINCO E COBALTO EM AMOSTRAS
AMBIENTAIS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA,
APÓS PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-SÓLIDO UTILIZANDO
NAFTALENO MODIFICADO COM PAN**

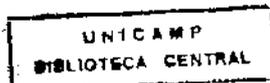


LORENA DEL PILAR CORNEJO PONCE
Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. NIVALDO BACCAN



Campinas-S.P.
1995



Cm.00073505.1

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	
V.	Ex
TOMBO BC/	25236
PROC.	433/95
C	<input type="checkbox"/> D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	08/28/95
N.º CPD	

Cornejo Ponce, Lorena Del Pila
I

Determinação de cádmio, zinco
e cobalto em amostras ambientais
is por espectrometria de absor-
T/UNICAMP/C814d
DEVOLVER NOME LEIT. (25236/95)

*" A ciência será sempre uma busca,
jamaís um descobrimento real. É
uma viagem, nunca uma chegada "*

Karl Popper

*A Sebastián, por su amor, paciencia, comprensión,
y apoyo en los momentos mas difíciles. En especial
te dedico esta victoria*

*A Leyla, Loreto, Alberto, Camila y Tomás
por el cariño de siempre,*

*A Leyla y Guillermo, mis queridos padres.
Con su orientación, dedicación, confianza
y gran amor ayudaron a alcanzar tan
soñado ideal,*

*A Cida, Solange y Patricio,
por lo que significa la sincera
amistad, por todas las horas
de apoyo... este triunfo es de
Uds. también.*

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), em especial à Diretoria do Instituto de Química, pela oportunidade e facilidades concedidas para a realização deste trabalho;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos concedida;

Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química da UNICAMP, que direta ou indiretamente ajudaram no decorrer deste trabalho. Em especial, pela ajuda em todo momento, aos amigos Cláudia, Paulo, Billy e Fontana;

Aos amigos que não são citados nominalmente, mas que contribuíram com o seu incentivo para a conclusão deste trabalho, em especial pelo apoio e excelente convivência: Sandra, Izabel Maretti, e Érika.

A Yara pelo trabalho de impressão e encadernação;

Em especial, agradeço ao Prof. Dr. Nivaldo Baccan pela orientação, dedicação e amizade brindada no decorrer deste trabalho.

Agradeço a Deus, acima de tudo, por me dar saúde e forças, necessárias para culminar esta importante etapa de minha vida.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
II.1 - Extração Líquido-Sólido	04
II.2 - PAN [1-(2-piridilazo)-2 naftol]	10
II.3 - Metais Estudados	15
II.3.1 - Cádmio	15
II.3.2 - Zinco	18
II.3.3 - Cobalto	20
II.4 - Métodos Analíticos para Cádmio, Zinco e Cobalto	21
III - PARTE EXPERIMENTAL	23
III.1 - Reagentes e Soluções Padrão	23
III.2 - Material e Instrumentos Utilizados	26
III.3 - Procedimento Experimental	28
III.3.1 - Metodologia de Extração	28

III.3.1.1 - Preparação da Mistura PAN-Naftaleno	28
III.3.1.2 - Preparação das Colunas e Procedimento de Extração	29
III.3.2 - Estudo do Efeito do pH na Eficiência da Extração	32
III.3.3 - Estudo do Efeito do Volume da Fase Aquosa na Extração de Cd (II), Zn (II) e Co (II)	32
III.3.4 - Determinação da Capacidade da Coluna para Cd (II), Zn (II) e Co (II)	32
III.3.5 - Estudos da Pré-Concentração de Traços de Cd (II), Zn (II) e Co (II). (Retenção Mínima)	33
III.3.6 - Estudo dos Interferentes	33
III.3.6.1 - Ânions	33
III.3.6.2 - Cátions	33
III.3.6.2.1 - Efeito dos Íons Metálicos Efetivamente Interferentes na Extração de Cd (II), Zn (II) e Co (II)	34
III.3.7 - Estudo de Mascaramentos	34
III.3.7.1 - Efeito dos Mascaramentos na Extração dos Metais na Presença de Interferentes	35
III.3.8 - Amostras	35
 IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES	 38
IV.1 - Influência do pH na Extração de Cádmio, Zinco e Cobalto com Mistura PAN-Naftaleno	38
IV.2 - Estudo da Capacidade da Coluna	49
IV.2.1 - Estudo do Efeito do Volume de Fase Aquosa	49
IV.2.2 - Determinação da Capacidade da Coluna	52

IV.2.3 - Estudo da Pré-Concentração de Traços de Cd (II), Zn (II) e Co (II)	55
IV.2.4 - Estudo dos Interferentes	58
IV.2.4.1 - Ânions	58
IV.2.4.2 - Cátions	59
IV.2.4.3 - Efeito dos Íons Metálicos Efetivamente Interferentes na Extração	61
IV.2.4.4 - Estudo de Mascarantes	64
IV.2.5 - Amostras	68
IV.2.6 - Estudo de Outras Misturas Extratoras	74
V - CONCLUSÕES	82
Sugestão para estudos futuros	84
APÊNDICE	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Formas químicas envolvidas no equilíbrio ácido - base do reagente ...	11
Figura 2 - Representação do equilíbrio ácido - base do reagente	11
Figura 3 - Elementos que reagem com PAN formando complexos coloridos	12
Figura 4 - Curvas de complexação de PAN com íons metálicos diversos	13
Figura 5 - Coluna utilizada nos procedimentos de extração líquido - sólido	27
Figura 6 - Diagrama de blocos do processo de preparação da mistura PAN- Naftaleno	30
Figura 7 - Diagrama de blocos representativo da metodologia de trabalho	31
Figura 8 - Efeito do pH na extração de cádmio	42
Figura 9 - Efeito do pH na extração de zinco	43
Figura 10 - Efeito do pH na extração de cobalto (III)	45
Figura 11 - Efeito do pH na extração de cobalto (II)	46

**Figura 12 - Efeito do pH na extração de cádmio utilizando mercapto-
benzotiazol como complexante 79**

**Figura 13 - Efeito do pH na extração de zinco utilizando mercaptobenzotiazol
como complexante 81**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Determinação de elementos metálicos utilizando pré-concentração com adsorventes diversos	06
Tabela 2 - Determinação de íons metálicos utilizando pré-concentração com naftaleno	08
Tabela 3 - Determinação de íons metálicos utilizando pré-concentração em coluna com naftaleno modificado	09
Tabela 4 - Reação dos íons metálicos com PAN na presença dos agentes mascarantes indicados	14
Tabela 5 - Determinação de traços de Cd, Zn e Co	22
Tabela 6 - Efeito do pH na extração de cádmio	40
Tabela 7 - Efeito de pH na extração de zinco	41
Tabela 8 - Efeito de pH na extração de cobalto (II)	48
Tabela 9 - Efeito do volume da fase aquosa na extração de cádmio	51

Tabela 10 - Efeito do volume da fase aquosa na extração de zinco	51
Tabela 11 - Efeito do volume da fase aquosa na extração de cobalto	52
Tabela 12 - Capacidade de extração de cádmio da coluna	53
Tabela 13 - Capacidade de extração de zinco da coluna	54
Tabela 14 - Capacidade de extração de cobalto da coluna	54
Tabela 15 - Estudo da pré-concentração de traços de cádmio	56
Tabela 16 - Estudo da pré-concentração de traços de zinco	57
Tabela 17 - Estudo da pré-concentração de traços de cobalto	58
Tabela 18 - Efeito de ânions na extração de Cd (II), Zn (II) e Co (II)	59
Tabela 19 - Extração líquido-líquido de complexos metálicos de PAN	60
Tabela 20 - Efeito de diversos íons metálicos interferentes na extração de Cd (II), Zn (II) e Co (II)	61
Tabela 21 - Efeito dos íons metálicos interferentes na extração de Cd (II) e Zn (II)	62
Tabela 22 - Efeito dos íons metálicos interferentes na extração de Co (II)	63

Tabela 23 - Efeito dos mascarantes na recuperação de Cd (II), Zn (II) e Co (II)	65
Tabela 24 - Efeito dos mascarantes na extração de Cd (II) e Zn (II) na presença de interferentes	66
Tabela 25 - Efeito dos mascarantes na extração de Co (II)na presença de interferentes	67
Tabela 26 - Estudo da recuperação de cádmio em amostras de água, pelo método PAN-Naftaleno / HCl-DMF	69
Tabela 27 - Teor de cádmio em amostras de água de mar, com ou sem dopagem.....	69
Tabela 28 - Teor de cádmio em amostras de efluentes industriais.....	70
Tabela 29 - Teor de zinco em amostras aquosas naturais pelo método proposto	71
Tabela 30 - Teor de zinco em amostras de água de mar, com ou sem dopagem.....	72
Tabela 31 - Teor de cobalto em amostras de águas naturais, pelo método proposto com ou sem dopagem.....	73
Tabela 32 - Teor de cobalto em amostras de água de mar, com ou sem dopagem	74

Tabela 33 - Impregnação e extração com complexantes diversos 76

**Tabela 34 - Efeito do pH na extração de cádmio utilizando mercaptobenzotiazol
como complexante 78**

RESUMO

No presente trabalho descreve-se um procedimento de extração Líquido-Sólido para **Cádmio, Zinco e Cobalto**, utilizando como fase sólida **naftaleno** impregnado com **1-(2-piridilazo)-2-naftol**, seguido de determinação através de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.

O procedimento mostra-se **econômico, rápido e eficiente**, permitindo uma completa recuperação dos elementos estudados a partir de volumes relativamente grandes de solução aquosa (tipicamente, 300-400 mL). Este fato permite a obtenção de significativos fatores de concentração (tipicamente, 30-40 vezes), o que implicam a possibilidade de determinar concentrações muito baixas dos elementos de interesse (da ordem de décimos de ppb).

Na sua forma otimizada, a técnica foi aplicada na determinação de Cd, Zn e Co em amostras aquosas de origem ambiental e industrial: água de rio, mar, lagoas naturais e efluentes industriais. Os resultados obtidos mostram-se bastante coerentes com os conseguidos através de outras técnicas de comparação (ex. espectrometria de absorção atômica com chama e, eventualmente, forno de grafite), não existindo diferenças significativas.

A modo de conclusão, é possível observar que a metodologia proposta apresenta uma sensibilidade analítica compatível com análise de traços metálicos, fato de bastante importância em função da necessidade existente para determinar estas espécies químicas em baixas concentrações, devido à sua reconhecida toxicidade biológica.

ABSTRACT

In the present work we describe a new procedure for the liquid-solid extraction of cadmium, zinc and cobalt, using microcrystalline naphthalene impregnated with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and flame atomic absorption spectrometry for the determination.

The proposed method is economical, rapid and efficient, allowing an excellent recovery of these elements even from aqueous solutions with volumes of 300-400 mL, providing conditions for trace determination of Cd, Zn and Co. Under optimized conditions, this method was applied to the determination of Cd, Zn and Co in industrial and environmental aqueous samples: river water, seawater, natural lakes and industrial effluents.

Comparable results and statistical agreement are observed by comparing the recoveries of this procedure in the presence of interfering elements, by spiking the samples or with direct determination by flame atomic absorption, when possible, or even with graphite furnace atomic absorption, obtaining good comparisons.

In conclusion, this method for collection of these elements is advantageous in its selectivity, simplicity and the stability of the reaction products on the column for preconcentration prior to atomic absorption determination.

I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Existem muitas espécies químicas, presentes no meio ambiente, que em baixas concentrações apresentam caráter tóxico ou essencial. Neste fato fundamenta-se a necessidade de determinar concentrações cada vez menores destas espécies, algumas das quais podem se apresentar como grandes poluentes ambientais.

Atualmente existe no mundo científico uma enorme preocupação com o meio ambiente, principalmente no que diz respeito a conservação e proteção. A composição química dos diversos ambientes aquáticos está sendo constantemente alterada por fenômenos da natureza e, numa maior extensão, por ação direta das atividades humanas. A revolução industrial verificada nos últimos tempos propiciou o surgimento de um dos maiores dramas da era moderna, a poluição antropogênica. Especialistas reportam a descarga de aproximadamente um milhão de poluentes diferentes, industriais e domésticos, nos cursos de águas naturais / 1,2 /. O fenômeno de poluição ambiental não tem ocasionado somente acúmulo de resíduos em fontes principais, como água e solo, mas também vem-se propagando para todo tipo de consumidores.

Dentre os muitos tipos de agentes contaminantes, destacam-se os elementos traço, espécies inorgânicas que geralmente ocorrem em baixas concentrações nos sistemas biológicos e naturais. Alguns destes elementos executam, em baixas concentrações, importantes funções no organismo humano, sendo considerados essenciais. Existem outros, no entanto, que apresentam caráter não essencial e mostram acentuados efeitos tóxicos / 3 /.

A preocupação por determinar traços de elementos prejudiciais para os seres vivos e a rápida evolução tecnológica verificada nas últimas décadas vem motivando o desenvolvimento de muitas técnicas de análise química, as quais mostram-se cada vez mais sofisticadas e eficientes.

A **Espectrometria de Absorção Atômica** desenvolvida por Walsh / 4 / em 1955, por exemplo, é uma técnica de grande utilidade na determinação de metais traço, em função de vantajosas características como: rapidez, versatilidade, sensibilidade, simplicidade operacional, etc. Embora a técnica tenha sido desenvolvida há quarenta anos, inúmeras modificações e melhoras são realizadas dia a dia, o que tem propiciado a transformação da técnica numa ferramenta das mais utilizadas no universo científico atual.

Mesmo que estas técnicas apresentem melhora significativa na seletividade e sensibilidade, é comum numa rotina de análise química a realização de operações preliminares que permitam concentrar o elemento de interesse e, sempre que possível, separá-lo dos interferentes presentes na matriz.

Dentro deste contexto, destacam-se as clássicas técnicas de extração líquido-líquido e líquido-sólido, utilizadas com bastante sucesso desde algum tempo. Atualmente resulta bastante comum, para a pré-concentração de íons metálicos, a utilização de sistemas de extração líquido-sólido baseados na utilização de diversas fases sólidas modificadas com diferentes agentes complexantes. Embora a variedade destas fases sólidas seja bastante grande (ex.: resinas de troca iônica, sílica gel, poliuretanos, pérolas de vidro silanizadas, etc. / 5 /), tem-se verificado, nos últimos anos, uma intensa utilização de agentes complexantes imobilizados em naftaleno microcristalino. Este tipo de fase sólida tem sido muito utilizado em procedimentos de extração líquido-sólido, para a determinação de traços e ultra-traços metálicos em rotinas de análise ambiental, devido a fatores como: simplicidade operacional, grande eficiência de recuperação, boa reprodutibilidade e economia, este último em função da utilização de pequenas massas de fase sólida e do preço acessível do naftaleno.

Neste trabalho está sendo proposto um procedimento que combina a técnica de pré-concentração, em que o metal a nível de traço é seletivamente retido numa coluna de vidro que contém 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) impregnado em naftaleno, com subsequente determinação do metal, previamente dissolvido num solvente orgânico adequado, através de espectrometria de absorção atômica com chama.

Os principais objetivos deste trabalho são:

1 - Avaliar o comportamento de três metais de reconhecida importância no âmbito da química ambiental, com respeito à extração líquido-sólido, utilizando um sistema de extração em coluna constituído por PAN impregnado em naftaleno microcristalino e dimetilformamida (DMF) como solvente. Este estudo implica na avaliação de parâmetros do tipo:

- pH
- Volume de amostra (fase aquosa)
- Capacidade da coluna
- Capacidade de Pré-concentração (Retenção Mínima)
- Interferentes (Ânions e Cátions)
- Mascaramentos

2 - Verificar a possibilidade de se utilizar outros agentes complexantes (ex.: ditizona, tenoiltrifluoroacetona, difenilcarbazida, α -nitro- β -naftol e mercaptobenzotiazol) e testar a sua eficiência através da elaboração de curvas de extração (% de extração vs pH).

3 - Finalmente, aplicar a técnica na sua forma otimizada, visando a determinação de Cádmio, Zinco e Cobalto em amostras aquosas de origem ambiental.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-SÓLIDO

No decorrer dos últimos anos, o nosso planeta vem sendo sistematicamente agredido por processos de contaminação, seja por uma série de fenômenos naturais ou pelas atividades antropogênicas, cada vez mais sofisticadas. Existe, por este motivo, uma grande necessidade de prevenir todo tipo de contaminação, controlando-se continuamente as diferentes fontes de alimentação, especialmente a água, que sempre foi parte vital para a existência do homem. A água representa um recurso natural da maior importância, mostrando-se como parte integral da vida, em função das suas múltiplas utilidades (ex.: consumo, agricultura, indústria, recreação, etc.) / 6 /.

Na maioria dos casos, a análise deste tipo de amostra, onde os íons metálicos encontram-se a nível de traço, implica na necessidade de utilizar técnicas de pré-concentração. Estas técnicas correspondem a operações, através das quais a razão de concentração entre o elemento de interesse e os macroconstituintes da matriz, aumenta / 7 /.

Existem muitas técnicas utilizadas com o propósito de pré-concentrar espécies de interesse. Dentre as mais comuns tem-se: coprecipitação, cocristalização, evaporação, concentração eletrolítica, quelação-extração por solventes, troca iônica, etc / 5 /. Todos estes procedimentos têm sido universal e intensamente utilizados com o propósito de aumentar a concentração da espécie

química de interesse analítico, permitindo a sua determinação através de técnicas analíticas disponíveis e compatíveis com os níveis de concentração atingidos. Como vantagem adicional, as técnicas de pré-concentração permitem reduzir os efeitos de matriz, devido a que na maioria dos casos as espécies de interesse são separadas dos constituintes majoritários presentes nela.

Embora as técnicas de pré-concentração costumem facilitar a determinação de espécies presentes em baixa concentração, provocando melhora no limite de detecção e na exatidão dos resultados, existem algumas desvantagens associadas à necessidade de realizar operações adicionais. Estas desvantagens estão representadas por aumento do tempo de análise, riscos de contaminação ou perda dos elementos traço de interesse.

Dentro da grande variedade de métodos de separação e/ou pré-concentração existentes, a extração por solventes (extração líquido-líquido) ocupa um lugar de destaque. Trata-se de uma técnica simples e rápida que apresenta vasta aplicabilidade e poucos riscos de contaminação, motivos pelos quais tem sido amplamente utilizada desde o começo do século / 8,9 /, constituindo-se num recurso de grande importância na determinação de espécies a níveis de traço. Uma outra vantagem, que tem sido relevante para a aplicabilidade desta técnica, está constituída pelas favoráveis características de combustão apresentadas pelos solventes comumente utilizados / 10 /. Este fato permite importantes aumentos de sensibilidade em rotinas analíticas que combinam, por exemplo, espectrometria de absorção atômica com chama com procedimentos de extração que envolvam transferência de solutos para uma fase orgânica conveniente (ex: metilisobutilcetona, dimetilformamida, etc.). Place / 11 /, entre outros, demonstrou a conveniência de utilizar dimetilformamida na determinação de muitos elementos metálicos através de espectrometria de absorção atômica, conveniência que se traduz em significativa melhora da sensibilidade analítica.

Recentemente, tem-se verificado um importante aumento na utilização de métodos de pré-concentração baseados em procedimentos de extração líquido-sólido, devido fundamentalmente a dois fatores : desenvolvimento de sistemas

adsorventes cada vez mais seletivos e facilidades para manipulação e processamento de fases sólidas. O primeiro fator está representado, principalmente, pela utilização de fases sólidas constituídas por adsorventes clássicos (ex.: sílica, alumina, carvão ativado, resinas de troca iônica, etc.) modificados com agentes complexantes diversos, enquanto que o segundo fator se relaciona com a grande gama de possibilidades de análise que a fase sólida permite (ex.: eluição, dissolução ou análise direta em fase sólida). Na tabela 1 são apresentados alguns exemplos de determinação dos metais traço de interesse, com utilização de técnicas de extração líquido-sólido e diversos tipos de adsorventes.

Tabela 1 - Determinação de elementos metálicos utilizando pré-concentração com adsorventes diversos

Elemento	Amostra	Determinação	Adsorvente	Ref.
Cd, Pb, Zn	Metal	AES*	Carvão ativado	12
Cd, Pb	Água de rio	AAS**	Resina Amberlyst A-26	13
Co	Águas naturais	Colorimetria	Espuma de poliuretano	14
Cu, Cd	Água de mar	AAS	Silicas modificadas	15
Cd, Cu, Zn, Pb	Águas naturais	AAS	2- mercaptobenzotiazol suportado em sílica gel	16

*AES: Espectrometria de emissão atômica

**AAS: Espectrometria de absorção atômica

Dentre o grande número de adsorventes modificados utilizados atualmente destaca-se o naftaleno, reagente relativamente barato que apresenta grande capacidade de impregnação com diversos agentes complexantes (tabelas 2 e 3).

O uso de naftaleno em procedimentos de extração teve início em 1969, data em que Fujinaga e colaboradores / 17 / desenvolveram um método de extração líquido-líquido seguido de separação líquido-sólido. Utilizando como solvente substâncias de baixo ponto de fusão (ex.: naftaleno e bifenilo), os autores estudaram a extração de complexos extraíveis em altas temperaturas (acetilacetatos e oxinatos), processando a extração à temperatura de fusão (aprox. 60°C) e realizando a separação de fases à temperatura ambiente. A massa sólida, que contém as espécies de interesse, é dissolvida num solvente adequado e analisada através de espectrometria de absorção atômica ou espectrofotometria UV-VIS.

Com o propósito de estender a aplicabilidade deste sistema de extração para íons metálicos que formam complexos termicamente instáveis, Satake e colaboradores / 18 / desenvolveram, em 1978, uma nova metodologia de extração baseada na adsorção de complexos metálicos em naftaleno microcristalino. Neste método, à volumes relativamente grandes de solução aquosa do íon metálico de interesse são adicionados o agente extrator adequado e uma solução de naftaleno num solvente miscível na solução aquosa de trabalho, tipicamente acetona. Nestas condições o naftaleno cristaliza, adsorvendo o complexo antes formado. A pequena massa de adsorvente (cerca de 400 mg) é filtrada, seca e dissolvida num solvente orgânico apropriado e determinada através de técnica instrumental adequada. Esta técnica tem sido extensamente utilizada, mostrando grande utilidade na extração de complexos de baixa solubilidade em solventes orgânicos, complexos lentamente extraídos em sistemas de solventes e complexos termicamente instáveis. Recentes e importantes aplicações são apresentadas na tabela 2.

Satake e colaboradores / 19 /, visando resolver alguns inconvenientes associados ao sistema descrito acima, principalmente a dificuldade de manipular pequenas quantidades de naftaleno sem provocar perdas de material, desenvolveram um sistema de extração em coluna, utilizando fases sólidas constituídas por naftaleno modificado com agentes complexantes diversos. Esta mistura extratora, preparada por coprecipitação, é colocada no interior da coluna,

geralmente um funil com haste de 150 mm de comprimento e 7 mm de diâmetro interno, através da qual é passada a solução aquosa que contém os elementos de interesse. A pequena massa de adsorvente (normalmente 400 mg), que contém as espécies retidas por complexação, é finalmente dissolvida e analisada através de técnicas instrumentais adequadas.

Tabela 2 - Determinação de íons metálicos utilizando pré-concentração com naftaleno

ÍON METÁLICO	COMPLEXANTE	ADSORVENTE	DETERMINAÇÃO	REF.
Cu (II)	1,4-dihidroxi-antraquinona	naftaleno	AAS	20
Zn (II), Cd (II)	piperidinditiocarbamato	naftaleno	colorimétrica	21
Fe (III)	tenoiktrifluoroacetona	naftaleno	colorimétrica	22
Fe (III)	9,10-fenantrenoquinona monoxinato	naftaleno	colorimétrica	23
Ga (III), In (III)	PAN	naftaleno	AAS	24
Lantanídeos	PAN	naftaleno	colorimétrica	25
Bi (III)	2-mercaptobenzotiazol	naftaleno	AAS	26
Bi (III)	NMTFFT [*]	naftaleno	colorimétrica	27
Nb (V)	NMTFFC ^{**}	1,4-diclorobenzeno	colorimétrica	28
Cu (II)	tetraidrofurfurixantato	naftaleno	colorimétrica	29
Lantanídeos	PAN	naftaleno	fluorescência de raio-x	30
Ni (II)	nioxima	naftaleno	AAS	31
Mg (II)	oxina	naftaleno	colorimétrica	32
Pd (III)	dioxima	naftaleno	AAS	33
Pd (II)	acenaftenoquinona 2-mercaptobenzotiazol	naftaleno	AAS	34

^{*}NMTFFT: 1-naftilmetiltrifenilfosfoniotetraiodo

^{**}NMTFFC: cloreto de 1-naftilmetiltrifenilfosfônio

De modo geral, o método mostra-se simples, rápido, econômico e seletivo; a seletividade é função da natureza dos complexantes, do controle de pH e da utilização de mascarantes.

Na tabela 3 apresenta-se algumas aplicações da metodologia de extração acima descrita.

Tabela 3 - Determinação de íons metálicos utilizando pré-concentração em coluna com naftaleno modificado

ÍON METÁLICO	COMPLEXANTE	MATRIZ	REF.
Cu (II)	ácido 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfônico e tetradecildimetilbenzilamonio cloreto	lígas	35
Cu (II)	2-mercaptoberzotiazol	águas naturais	19
Cu (II)	2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina-tetrafenilborato	águas naturais	36
Cu (II)	9,10-fenantrenoquinonamoxima	lígas, bebidas e rejeitos industriais	37
Cu (II)	1,10-fenantrolina e tetrafenilborato	águas naturais	38
Ag (I)	1,10-fenantrolina e tetrafenilborato	lígas	39
Ni (II)	dimetilgloxima e acenaftenoquinonadioxima	águas naturais	40
Ni (II)	fenantrenoquinonadioxima	biológicas	41
Pd (III)	fenantrenoquinonadioxima	amostras sintéticas	42
Pd (III)	dimetilgloxima e acenaftenoquinonadioxima	materiais complexos	43
Co (II)	ácido 2-nitroso-1-naftol-4-sulfônico e tetradecildimetilbenzilamônio	lígas	44
Co (II)	tiocianato de tetradecildimetilbenzilamônio	aços	45
Co (II)	2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol e tetrafenilborato de amônio	lígas e aços	46
Fe (III)	1,2-dihidroxibenzeno-3,5-dissulfonato e benzildimetiltetradecilamônio	materiais de referência	47
Fe (III)	1,10-fenantrolina e tetrafenilborato	água de mar, lígas	48
Fe (III)	2,4,6-tri-2-piridinil-1,3,5-triazina-tetrafenilborato	águas naturais	49
Fe (III)	1-nitroso-2-naftol-3,6- dissulfonato e perclorato- benzildimetiltetradecilamônio	lígas e amostras biológicas	50
Tl (I)	1,10-fenantrolina e tetrafenilborato	amostras sintéticas	51

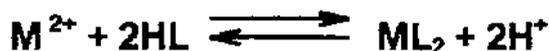
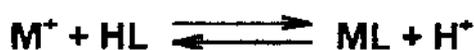
II.2 - PAN [1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL]

PAN [1-(2-piridilazo)-2-naftol] , de acordo com Cheng and Bray / 52 / foi sintetizado por Tschitschibabin entre 1915 e 1918, acoplando 2-piridilazotato de sódio com β -naftol em álcool absoluto e em atmosfera de gás carbônico.

O reagente apresenta-se como um composto sólido alaranjado, de massa molecular $249,28 \text{ g mol}^{-1}$ e ponto de fusão entre 140 e $142 \text{ }^\circ\text{C}$. PAN é um reagente bastante estável no estado sólido e praticamente insolúvel em água, ácidos diluídos e soluções alcalinas; no entanto , é bastante solúvel em solventes orgânicos, onde mantém uma coloração amarelada, e em soluções fortemente ácidas ou alcalinas / 53,54,55 /.

PAN pode-se apresentar nas três formas químicas mostradas na figura 1, envolvidas no comportamento ácido-base, sendo que a presença de cada espécie é uma função do pH / 54,55 /.

As reações entre o reagente e os íons metálicos ocorrem numa faixa de pH compreendida entre 2,5 e 12, na qual o reagente encontra-se presente basicamente na forma neutra (figura 2). A razão molar metal:ligante apresentada pelos complexos metálicos de PAN é tipicamente 1:1 e 1:2. Uma representação da reação de complexação, envolvendo estas duas razões molares, é mostrada nos equilíbrios seguintes / 56,57,58 / :



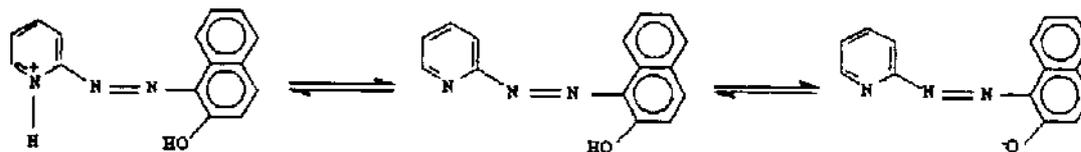
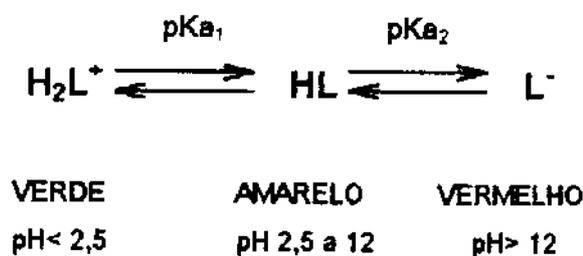


Figura 1 - Formas químicas envolvidas no equilíbrio ácido-base do reagente / 54,55 /



$$\text{pKa}_1: 2,9 \ ; \ \text{pKa}_2: 11,6$$

Figura 2 - Representação do equilíbrio ácido-base do reagente / 53,55 /

A aplicação analítica do PAN tem sido extensamente estudada, pois reage com muitos íons metálicos, (figura 3), formando complexos intensamente coloridos. Estes complexos são insolúveis em água e solúveis (extraíveis) em vários solventes orgânicos (ex.: clorofórmio, benzeno, tetracloreto de carbono e 1-pentanol) e em solventes miscíveis com água (ex.: acetona, etanol, dioxano e dimetilformamida) / 53,54,57 /. A maioria dos complexos formados com o reagente são violeta avermelhados, com exceção de alguns poucos elementos que apresentam outras cores, por exemplo : Co (III), verde / 55 /.

Cheng e Bray / 52 / , em 1955, propuseram o uso de PAN como reagente analítico, dando início a uma série de estudos que tem como objetivo a sua utilização em diferentes de técnicas analíticas. Destacam-se, neste sentido, as

observações reportadas por Anderson e Nickels / 55 /, as quais mostram a potencialidade do reagente para aplicação em técnicas cromatográficas, espectrofotométricas, de titulação complexométrica e de extração por solventes.

P	A							8	B									
	1	2	3	4	5	6	7		1	2	3	4	5	6	7	8		
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	A		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac															
Lantanídeos		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actinídeos		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf							

Figura 3 - Elementos que reagem com PAN formando complexos coloridos
/ 53,54 /

Uma das principais características do reagente, baixa solubilidade, permite a sua utilização em técnicas espectrofotométricas, mediante extração dos quelatos metálicos em solventes orgânicos apropriados / 52,59 /. É importante salientar que parâmetros como temperatura, natureza do solvente orgânico e pH da solução aquosa são de grande importância na formação e extração dos quelatos, podendo, portanto, modificar sensivelmente a especificidade da extração. Shibata / 60 / em 1961, realizou estudos utilizando o reagente na técnica de extração por solventes, reportando que mediante controle adequado de pH, o reagente colorimétrico pode apresentar-se muito sensível e seletivo para uma série de metais.

Puschel / 61 / em 1969, introduziu o uso de PAN em rotinas de pré-concentração utilizando-o na forma de reagente precipitante. Watanabe / 62 / em 1972, utilizou esta técnica de pré-concentração para a determinação de metais através de espectrometria de fluorescência de raio-X. A partir desta data diversos

trabalhos têm sido realizados utilizando este reagente / 63, 64, 65,66 /, recorrendo a modernas técnicas instrumentais.

Existe, atualmente, uma tendência universal pela utilização de técnicas de pré-concentração baseadas nos princípios da extração líquido-sólido. No que diz respeito à análise de Ions metálicos, resulta bastante comum a utilização de fases sólidas constituídas por diversos agentes complexantes, imobilizados em diversos suportes (ex.: pérolas de vidro silanizadas, sílica gel, espuma de poliuretano, óxidos e hidróxidos metálicos, carvão ativado, celulose, etc.). PAN tem-se mostrado um reagente bastante atrativo para este tipo de procedimento, sendo extensamente utilizado como modificador de fases sólidas do tipo: resinas de troca iônica, sílica gel, sílica C-18, etc / 67,68 /.

Como visto, a grande versatilidade apresentada pelo reagente como agente extrator de Ions metálicos tem propiciado a realização de muitos estudos de separação através de extração líquido-líquido. Estes estudos mostram que a pouca seletividade apresentada pelas reações de complexação com PAN (figura 4) / 54,60 / pode ser bastante melhorada controlando-se o pH da solução aquosa, realizando-se uma boa escolha de solvente e recorrendo-se à utilização de agentes mascarantes adequados (tabela 4).

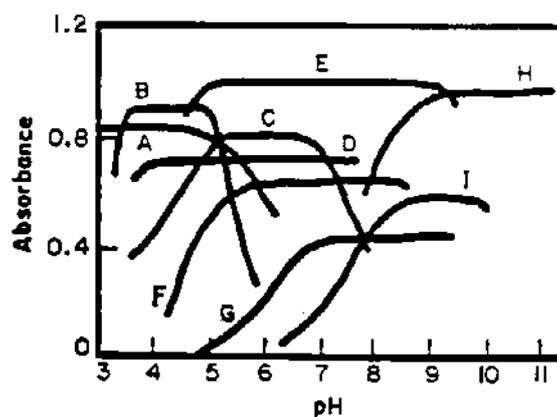


Figura 4 - Curvas de complexação de PAN com Ions metálicos diversos

A: Pd; B: Ga; C: In; D: Fe; E: Ni; F: Zn; G: Hg; H: Mn; I: Cd

Tabela 4 - Reação dos íons metálicos com PAN na presença dos agentes mascarantes indicados / 53,54 /

ÍON METÁLICO	KCN	CITRATO	FLUORETO	EDTA
Ag (I)		+		-
Bi (III)	+	-	-	-
Cd (II)	-	+	+	-
Ce (III)	+			-
Co (II)	-	+	+	-
Cu (II)	-	+		-
Fe (III)	-	-	-	-
Ga (III)		-	-	-
Hg (III)	-	+	+	-
In (III)	+	+	+	-
La (III)	+			-
Mn (II)	+	+	+	-
Ni (II)	-	+	+	-
Pb (II)	+	-	-	-
Pd (II)		-		
Pt (IV)		-		
UO ₂ ²⁺	+		-	+
Yt (III)	+	+	-	-
Zn (II)	-	+	+	-

+ indica que ocorre reação

- indica que o íon metálico é mascarado

Os trabalhos realizados através da clássica técnica de extração líquido-líquido / 54 /, mostram que cádmio (II) reage com PAN na faixa de pH compreendida entre 8,7 e 10, formando um complexo vermelho extraível em clorofórmio. Níquel, cobre, manganês e ferro interferem, devendo ser mascarados com cianeto.

Zinco (II) forma, entre pH 5 e 10, um complexo vermelho que pode ser extraído em clorofórmio. Interferências de níquel, cobre, cobalto e ferro são minimizadas por mascaramento com cianeto.

Cobalto (II) forma um complexo vermelho, que pode ser extraído em clorofórmio entre pH 4 e 7. O complexo oxida gradualmente na presença de ar, tomando-se verde [Cobalto (III)].

Cobalto (III) forma um complexo verde entre pH 3 e 6, o qual pode ser extraído em clorofórmio.

II.3 - METAIS ESTUDADOS

A necessidade de determinar concentrações cada vez menores de algumas espécies químicas surge como resposta ao fato destas espécies apresentarem, em baixas concentrações, caráter tóxico ou essencial, sendo que ambas as categorias costumam estar separadas por uma tênue diferença de concentração. Este fato é especialmente importante quando as espécies envolvidas fazem parte da família denominada **metais pesados** / 69 /.

II.3.1 - CÁDMIO

Cádmio, elemento metálico considerado raro na natureza (tal como prata e mercúrio), segundo Snell and Etre / 70 / foi descoberto por Friedrich Strohmeyer em 1817, em estudos envolvendo fundição de minérios que contém zinco. Cádmio é obtido como subproduto nos processos de produção de zinco a partir de minérios de zinco, chumbo ou cobre / 3 /.

A ocorrência de cádmio está a tal ponto relacionada com zinco que o seu nome deriva de uma antiga palavra grega utilizada para identificar o óxido de zinco

(*kadmela*) / 71 /. Do mesmo modo, os ciclos que envolvem a participação de cádmio são muito semelhantes aos análogos de zinco, devido a que tanto os minérios como os fluxos antropogênicos de zinco contêm quantidades de cádmio.

Do ponto de vista químico, a sua semelhança também é observada. Trata-se de elementos que pertencem ao mesmo grupo e que apresentam arranjos eletrônicos similares na maior parte das camadas eletrônicas externas, características estas que se traduzem em grande semelhança de propriedades químicas / 72 /.

Este elemento não é encontrado na forma de metal livre. Aparentemente o mineral mais conhecido o contém na forma de sulfeto (*CdS*, *Greenockite*), acompanhando sempre, em pequenas proporções, ao *ZnS* em minérios como a *Sphalerite* / 70,73 /.

Cádmio ocorre naturalmente no meio ambiente como resultado de emissões vulcânicas e como produto da decomposição vegetal. Estima-se que a sua concentração na crosta terrestre alcança valores próximos a $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$, enquanto que nos oceanos o valor costuma ser significativamente menor (aproximadamente $0,11 \mu\text{g L}^{-1}$). O seu ciclo natural pode ser alterado por fatores ainda não totalmente esclarecidos; provavelmente os fatores mais significativos estão constituídos por poluição geoquímica natural e atividades humanas. Dentro das fontes antropogênicas destacam-se as atividades de mineração, principalmente a produção de metais não ferrosos, a incineração de resíduos como plásticos e pigmentos contendo cádmio, a combustão de gasolina, carvão e óleos, as atividades metalúrgicas e de eletroplastia e a fabricação e utilização de fertilizantes fosfatados, etc. Com respeito a esta última fonte, verificou-se que a utilização deste tipo de insumo que, geralmente, contém teores de cádmio acima de $9 \mu\text{g g}^{-1}$, resulta na obtenção de vegetais e grãos com teores de cádmio de até $36 \mu\text{g g}^{-1}$, valor bastante diferente do teor normal de cádmio no solo, que não costuma ultrapassar o valor de $1 \mu\text{g g}^{-1}$ / 70,72,73 /.

Além destas, existem muitas outras fontes potenciais de contaminação por cádmio, fundamentalmente devido à grande quantidade de sais inorgânicos de

cádmio utilizados na indústria química. Entre outros usos industriais tem-se: catálise de reações químicas, síntese de cetonas, estabilização de PVC para uso eletrônico, galvanoplastia, fabricação de baterias, etc / 3,70,72,73,74,75 /.

Ao contrário de zinco e cobalto, cádmio é um elemento considerado **não essencial e altamente tóxico**. A sua ação tóxica é comparável com a de arsênico e mercúrio, no entanto, estima-se que o seu potencial letal é maior que para qualquer outro elemento metálico / 70 /.

Em 1867, foram descritos os sintomas produzidos pelo cádmio no ser humano, reconhecendo sua acentuada toxicidade / 74 /. A inalação de pó ou vapores produzem dor de cabeça, sensação de garganta seca, tosse, vômito, irritabilidade, extrema perturbação e tontura.

Cádmio é um metal que se acumula nos tecidos humanos em função da sua afinidade por ligantes funcionais como: grupos sulfidril, hidroxilo, carboxilo, fosfatilo, cistenilo e histidilo, o que, junto à interação e competição com outros elementos que apresentam funções essenciais (ex.: Zn, Cu e Fe), pode provocar inibição de importantes funções enzimáticas / 3 /.

Em função destas características prejudiciais, resulta fundamental limitar a concentração desta espécie nas fontes de consumo humano. Autoridades Internacionais consideram que a água potável, por exemplo, não deve conter teores de cádmio superiores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ / 3,73 /.

O processo de biomagnificação de cádmio foi demonstrado através de uns poucos trabalhos de investigação. Entre os mais importantes conta-se o trabalho que demonstrou a transmissão progressiva de cádmio entre animais produtores e consumidores / 74 /, além da sua acumulação em plantas e organismos aquáticos. A bioacumulação depende basicamente de dois processos competitivos, absorção e depuração, os quais são uma função de fatores como: forma físico-química do metal, presença de outros metais, pH, temperatura, salinidade, capacidade de troca iônica dos solos, capacidade de absorção das espécies vegetais existentes, etc.

Em amostras aquosas naturais, cádmio apresenta-se no estado de oxidação bivalente, geralmente complexado com amônia, cloreto, bissulfito e íon hidroxila.

II.3.2 - ZINCO

O zinco é um elemento metálico utilizado desde a antiguidade na fabricação de utensílios domésticos (ano 1500 ac.), embora o seu isolamento e identificação / 71 / tenham sido realizadas apenas em 1746.

O elemento é encontrado na natureza na forma de sulfeto (**ZnS, Sphalerte ou Blenda**), principal mineral de interesse comercial. Os minerais restantes provavelmente devem ter sido formados por oxidação dos sulfetos e representam fontes pouco significativas de zinco / 70 /.

Zinco é amplamente distribuído na natureza, estando presente em quase todas as rochas ígneas, principalmente como substituto de ferro. Na crosta terrestre, este elemento apresenta-se comumente em teores próximos a $70 \mu\text{g g}^{-1}$, nos oceanos, em concentrações bastante menores ($11 \mu\text{g L}^{-1}$) / 72 /.

Cádmio, uma impureza comum nos minérios de zinco, apresenta-se tipicamente em concentrações próximas a 0,3 % / 70 /.

Zinco e seus compostos são utilizados na produção de bronze, borracha, tecidos, vidros, cerâmicas, pesticidas, tintas anticorrosivas e outros produtos de ferro / 3 /.

Este elemento é considerado **essencial** no metabolismo de plantas, animais e seres humanos, sendo que a sua deficiência é reconhecida como causa de muitas doenças, as quais se manifestam comumente na forma de imaturidade sexual, decréscimo da fertilidade, alteração no desenvolvimento de ossos, anemia e problemas associados com a integridade da pele.

Corresponde ao zinco um papel fundamental em processos de reparação de tecidos, divisão celular, estabilidade e integridade de macromoléculas,

principalmente compostos associados a membranas biológicas, crescimento, desenvolvimento e funcionamento de órgãos reprodutores e, talvez o mais importante, na constituição de enzimas vitais para o metabolismo. Estima-se que zinco, em virtude da sua capacidade para complexar com grupos fosfato, tiol, etc., participa da estruturação de proteínas, hormônios e enzimas, intervindo numa grande variedade de processos bioquímicos que tem como objetivo a síntese de proteínas, vitaminas, carboidratos e o metabolismo de RNA, DNA, lipídios, etc / 3,76 /.

Zinco é um elemento considerado não tóxico, no entanto, existe um certo risco associado, em função da toxicidade de ânions (ex.:CN⁻) ou outras impurezas tóxicas comumente presentes (ex.:Pb e Cd) / 70 /.

Há um tipo de sinergismo que aumenta a toxicidade de zinco quando na presença de cádmio; geralmente este tipo de toxicidade manifesta-se na forma de arteriosclerose / 3, 76 /.

Existem apenas duas situações que podem fazer com que zinco se transforme num elemento tóxico. Primeiro, quando sobrepassa a concentração de 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$; segundo, quando inalado na forma de "fumaça de óxido". Em ambos os casos podem observar-se sintomas como diarreia, vômitos e febre, quadro de fácil recuperação que não provoca danos permanentes, devido a que zinco não apresenta efeito acumulativo / 3,70,76 /.

O antagonismo de Zn e Cd, derivado da competitividade por sítios ativos do tipo tiol, faz com que episódios de contaminação por cádmio possam ser tratados através da ingestão de dietas ricas em zinco / 3 /.

Recomenda-se, como limite de concentração de zinco em água potável, o valor de 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$; concentrações maiores transmitem à água sabores desagradáveis. Resulta bastante comum em lugares onde a rede de distribuição está formada por tubos galvanizados, encontrar valores de concentração de zinco próximos a 2100 $\mu\text{g L}^{-1}$ / 73 /.

Em águas naturais não é comum encontrar concentrações significativas de zinco solúvel.

II.3.3 - COBALTO

Cobalto (do alemão **kobold**: duende subterrâneo) é um elemento metálico que, mesmo sem ser muito abundante, é bastante comum na crosta terrestre / 71 / (concentração aproximada no solo: 0,1 a 40 $\mu\text{g g}^{-1}$, em água de mar: 0,1 a 0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$). A sua presença é comum em rochas ígneas, águas, meteoritos, carvão, solos, plantas, animais e até na atmosfera solar.

Os minérios de cobalto, tipicamente sulfetos (**Carrollite** e **Linnaeite**), arsenitos e compostos oxidados, costumam conter baixas concentrações do elemento, sempre associado com outros metais / 70,75 /.

Durante muito tempo este elemento foi intensamente utilizado para dar coloração azul a vidros e cerâmicas, sendo atualmente bastante comum a sua utilização na manufactura de ligas com alto ponto de fusão e resistentes à oxidação, produção de metal duro, pigmentos, vidros, fertilizantes, na indústria de petróleo e química, como catalisador, e na área médica como fonte de radiação (**Co-60**) / 3,70,71 /.

Cobalto apresenta carácter **essencial** em níveis de ultra-traço, devido a que constitui componente fundamental da vitamina B-12 (**Cianocobalamina**). Outras importantes funções associadas a este elemento metálico são: participação na formação de hemoglobina, síntese de DNA e participação em processos metabólicos / 3 /.

A principal fonte de cobalto para os animais está representada pelas plantas e algas marinhas, para as quais o elemento mostra-se como importante nutriente. Estados de deficiência costumam estar relacionados com baixo teor de cobalto no solo.

Problemas de saúde associados a contaminação por cobalto não são conhecidos, enquanto que exposição ocupacional ocorre durante a produção de metais, ligas e compostos e no processamento de metais duros.

Em águas naturais, cobalto encontra-se em teores menores que 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo que na água potável a sua concentração é algo menor (até 5 $\mu\text{g L}^{-1}$) / 70 /.

O elemento apresenta-se basicamente nos estados de oxidação (II) e (III), dos quais o estado bivalente mostra-se mais estável em soluções aquosas.

II.4 - MÉTODOS ANALÍTICOS PARA CÁDMIO, ZINCO E COBALTO

Existe uma grande variedade de métodos analíticos desenvolvidos para a determinação de traços destes elementos, de tanta importância no âmbito da química ambiental. Dentro deste contexto, é bastante usual a utilização de diversos métodos de pré-concentração (evaporação, osmose, quelação e extração por solventes, flotação, coprecipitação e cocrystalização, troca iônica, retenção em suportes sólidos modificados, deposição eletroquímica, etc.) / 7,77,78,79,80 /, associados a técnicas instrumentais modernas (tipicamente, espectrofotometria, espectrometria de emissão atômica de chama e plasma, espectrometria de absorção atômica com chama e forno, métodos eletroquímicos, cromatografia líquida, espectrometria de massas, etc.) / 81 /. Como cada técnica analítica instrumental apresenta sensibilidade característica e está sujeita a interferências que lhe são particulares, a escolha da melhor metodologia de análise está subordinada, logicamente, ao tipo de matriz analisada e à concentração do elemento de interesse. Deste último fator depende, também, o tipo de metodologia de pré-concentração que deve ser utilizado.

Na tabela 5 apresenta-se um resumo de algumas técnicas analíticas utilizadas na determinação destes elementos metálicos, em diferentes tipos de amostras ambientais e biológicas.

Tabela 5 - Determinação de traços de Cd, Zn e Co

ELEMENTO	MATRIZ	DETERMINAÇÃO	LIMITE DE DETECÇÃO ($\mu\text{g L}^{-1}$)	REF.
Cd	águas naturais água potável	Polarografia, ex. líquido-sólido, Quinolína-8-ol	700	82
Cd e Zn	águas naturais água potável	ICP-AES, ex. líquido-sólido, Chelex-100	Cd: 0,02 Zn: 0,03	83
Cd	padrão de ref. de água	AAS, ex. líquido-sólido, on-line, sílica C ₁₈	0,3	84
Cd	água de mar	ETA-AAS, ex. líquido-sólido, Kelex 100-C ₁₈	0,0034	85
Cd e Zn	águas naturais	XRFE, precipitação, DDTC ou PAN	Cd: 1,2 Zn: 1,2	61
Cd	urina	ETA-AAS	0,1	86
Cd	estanho	ETA-AAS	0,075	87
Cd, Zn e Co	água sintética	FIA-HPLC, pré-concentração Chelex-100	Cd: 2,3 Zn: 4,2 Co: 6,6	88
Cd, Zn e Co	água potável	AAS, pré-concentração com membrana líquida	-	89
Cd e Zn	água potável	Eletrodo de pasta de carbono modificado com Amerbite IRC718	Cd: 3,2 Zn: 7,1	90
Cd e Co	águas naturais	FIA-ICP-MS, pré-oncentração: SO ₃ -oxina CM-celulose	10	91
Cd e Co	amostras de reagentes analíticos	AAS ou ICP-AES, espuma de poliuretano / HMDC	-	92

ICP: Plasma Inductivamente Acoplado; **ETA:** Atomização Eletro-Térmica (Forno de Grafite);
XRFE: Espectrometria de Fluorescência de Raios-X; **FIA-HPLC:** Cromatografia Líquida de Alta
Eficiência e Análise por Injeção em Fluxo; **MS:** Espectrometria de Massas

III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1- REAGENTES E SOLUÇÕES PADRÃO

Soluções padrão:

Solução padrão de Cobalto foi preparada a partir de nitrato de cobalto hexahidratado (J.T. Baker) ou cobalto metálico (99,9 %, J.T. Baker). No primeiro caso, a solução foi preparada por dissolução direta do sal em HNO_3 1:1 (v/v) e padronizada complexometricamente, utilizando EDTA e murexida / 93 /. No segundo caso, o cobalto metálico foi dissolvido a quente em HNO_3 6 mol L^{-1} .

Solução padrão de Zinco foi preparada a partir de zinco metálico (99,9%, Mallinckrodt). A dissolução foi realizada com HNO_3 2:1 (v/v) e aquecimento em banho maria.

Solução padrão de Cádmio foi preparada a partir de cádmio metálico (99,9 %, J.T. Baker). O metal foi dissolvido em HCl 1:1 (v/v), também com aquecimento.

Reagentes:

Dimetilformamida / DMF (Nuclear), PAN, naftaleno e mercaptobenzotiazol (Carlo Erba), tenoiltrifluoroacetona / HTTA (Aldrich), α -nitroso- β -naftol, ditizona, difenilcarbazida e acetona (Merck) foram utilizados sem purificação prévia.

Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas utilizando-se água desionizada com resistividade entre 17 e 18 $M\Omega\text{ cm}^{-1}$.

Ácidos, bases e sais utilizados neste trabalho, foram de grau analítico P.A.

Para lavagem de materiais de vidro utilizou-se acetona comercial e ácido nítrico 10 %.

Soluções estoque de interferentes:

Solução estoque de Ferro foi preparada a partir de fio de ferro (99,9 %, J.T. Baker), cuja camada de óxido depositada na superfície foi removida com uma lixa fina para metal. Posteriormente, lavou-se com água desionizada e secou-se com acetona. A dissolução foi feita com HNO_3 2:1 (v/v) e aquecimento em banho-maria.

Solução estoque de Cobre foi preparada a partir de cobre metálico em lâminas (99,8 %, Carlo Erba). O procedimento foi idêntico ao utilizado na preparação da solução de ferro.

Solução estoque de Chumbo foi preparada a partir de chumbo metálico granulado (99,5 %, J.T. Baker). A dissolução foi realizada com HNO_3 diluído, para se evitar o processo de passivação que acontece com solução ácida mais concentrada.

Solução estoque de Níquel foi preparada a partir de níquel metálico em pó, (99,99 %, Johnson Matthey & Co; Limited). O procedimento foi idêntico ao utilizado para a preparação da solução de ferro.

Solução estoque de Mercúrio foi preparada a partir de HgCl_2 (Merck). O procedimento foi idêntico ao utilizado para a preparação da solução de cádmio.

Solução estoque de Manganês foi preparada a partir de manganês metálico (99,8 %, Riedel-De-Haen). A dissolução foi realizada com HCl concentrado.

Os interferentes aniônicos foram preparados em concentração de $1000\ \mu\text{g mL}^{-1}$, a partir dos sais indicados a seguir:

Na_2SO_4 , Riedel-De-Haen.

NaNO_3 , Fisher Cientific Company.

NaF , Mallinckrodt.

KCl, Reagen.

NaCN , Vetec.

Soluções-Tampão

Tampão de Bifosfato de Potássio - Hidróxido de sódio, foi preparado misturando-se 30 mL de uma solução de NaOH (Nuclear) 0,1 M com 50 mL de uma solução de KH_2PO_4 (Cinética Química) 0,1 M e completando-se o volume até 250 mL com água desionizada. Esta solução-tampão foi utilizada nos estudos de extração envolvendo Zn (pH 7,0 - 7,1).

Tampão de Amônia - Cloreto de Amônio, foi preparado misturando-se 2,5 mL de NH_4OH (Vetec) 2 M e 22,5 mL de NH_4Cl (Vetec) 2 M, completando-se o volume até 250 mL com água desionizada. Esta solução tampão foi utilizada nos estudos de extração envolvendo Cd e Co (pH 8,4 - 8,5).

Soluções diversas

Solução de Tartarato de Amônio (Vetec) 5 %, preparada dissolvendo-se 5 g do sal em água desionizada e completando-se até 100 mL.

Solução de Cloridrato de Hidroxilamina (Merck) 10 %, preparada dissolvendo-se 10 g do reagente em água desionizada, ajustando o pH no valor 7,0 com solução de KOH a 20 % e completando-se o volume para 100 mL.

Solução de Ácido Ascórbico (Synth) 10 %, solução preparada dissolvendo-se 10 g do ácido em água desionizada e completando-se até 100 mL.

Solução de Periodato de Potássio (Carlo Erba) 0,5 %, solução preparada dissolvendo-se 0,5 g do reagente em água desionizada e completando-se até 100 mL.

III.2 - MATERIAL E INSTRUMENTOS UTILIZADOS

Medições de pH foram realizadas num pHmetro Procyon, equipado com eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado.

A quantificação das espécies estudadas foi realizada num Espectrômetro de Absorção Atômica Perkin-Elmer, modelo 5000, com lâmpada de cátodo oco para Cd, Zn, e Co, usando-se como corretor de fundo uma lâmpada de deutério.

A estocagem de soluções padrão foi realizada em frascos de polietileno, enquanto que a mistura PAN-naftaleno foi estocada em frascos de vidro cor ambar.

As colunas foram construídas com vidro, apresentando 4 mm de diâmetro interno na parte mais estreita e 25 cm de comprimento (figura 5).

As peneiras de nylon (Incotela), utilizadas para peneirar a mistura PAN-naftaleno, foram de 100 e 200 mesh.

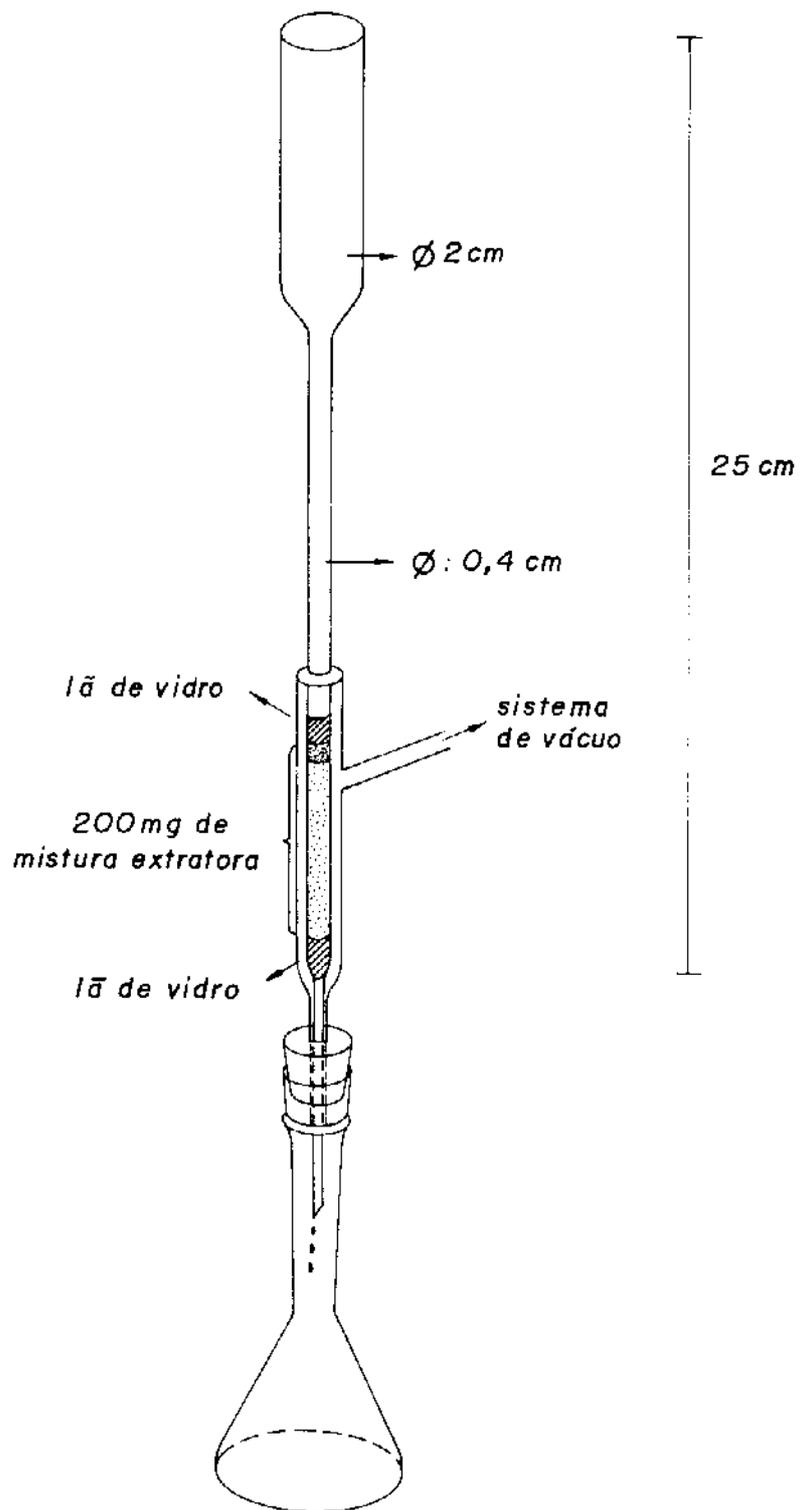


Figura 5 - Coluna utilizada nos procedimentos de extração líquido-sólido

III.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.3.1- METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO

III.3.1.1- PREPARAÇÃO DA MISTURA PAN - NAFTALENO

10,0 g de naftaleno cristalizado e 0,3 g de PAN foram misturados e completamente dissolvidos em 50 mL de acetona. A solução foi transferida rapidamente para um béquer contendo 500 mL de água desionizada a 50 °C sob forte agitação (agitação mantida constante durante aproximadamente 6 hs.), provocando-se a cristalização quase imediata do naftaleno. Visualmente observa-se que em menos de 10 minutos produz-se a adsorção do reagente no naftaleno. Depois de completado o tempo de agitação, a mistura coprecipitada é filtrada por sucção, lavada com água desionizada e seca ao ar livre por 24 hs. . A mistura é peneirada, com o propósito de homogeneizar a granulometria, e finalmente estocada em frascos de vidro cor ambar.

O rendimento do processo, calculado em função das quantidades tomadas e produzidas, é aproximadamente 90% em relação ao naftaleno.

Para determinar a eficiência do processo de impregnação, Anjos / 94 /, quantificou o teor de PAN que permaneceu na fase aquosa, após filtração da mistura. Para tal efeito, extraiu-se o PAN com metilisobutilcetona e quantificou-se através de espectrofotometria UV-VIS. A partir de uma curva de calibração determinou-se a concentração de PAN nesta fração. O resultado encontrado, mostrou uma eficiência de impregnação superior a 99%.

O diagrama de blocos apresentado na figura 6, resume a preparação da mistura PAN - Naftaleno.

A preparação de outras misturas, constituídas por naftaleno e complexantes como tenoiltrifluoracetona, ditizona, difenilcarbazida e mercaptobenzotiazol, etc, foi

realizada nas mesmas condições descritas, introduzindo pequenas modificações quando necessário (concentração de complexante, volume e acidez da solução aquosa para cristalização e proporção de acetona).

III.3.1.2 - PREPARAÇÃO DAS COLUNAS E PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO

As colunas foram preenchidas com 0,2 g da mistura previamente peneirada, e o sistema montado conforme mostrado na figura 5.

O extrator foi condicionado com aproximadamente 5 mL de água desionizada, cujo pH foi ajustado nos valores desejados com soluções diluídas de HNO_3 e NH_4OH .

Aliquotas de solução padrão são tomadas em béquer de 150 mL, adicionado 1 mL de tartarato de amônio, 2 mL de cloridrato de hidroxilamina 10% / 95,96,97 / e diluídas até 50 mL com água desionizada. O pH foi ajustado nos valores desejados, também com soluções diluídas de HNO_3 e NH_4OH . A solução foi finalmente passada através da coluna com vazão constante.

As fases aquosas escoadas foram separadas e o conteúdo da coluna foi lavado com a solução de pH definido. Após um tempo sob sucção com trompa de água, o conteúdo seco da coluna foi dissolvido no solvente adequado, DMF, e levado a um volume adequado e quantificado diretamente por espectrometria de absorção atômica. A solução foi aspirada para uma chama de ar-acetileno e as medidas realizadas a 228,8 nm para Cd, 213,9 nm para Zn e 240,7 nm para Co, contra um branco contendo todos reagentes utilizado no procedimento. Os padrões foram preparados usando o mesmo solvente e adicionando-se quantidades equivalentes de PAN.

Uma importante característica apresentada pelo sistema proposto está representada pela possibilidade de estocar as colunas, após realizar o processo de extração, de maneira que a dissolução do seu conteúdo e a determinação do elemento estudado seja realizada quando a disponibilidade do aparelho o permita.

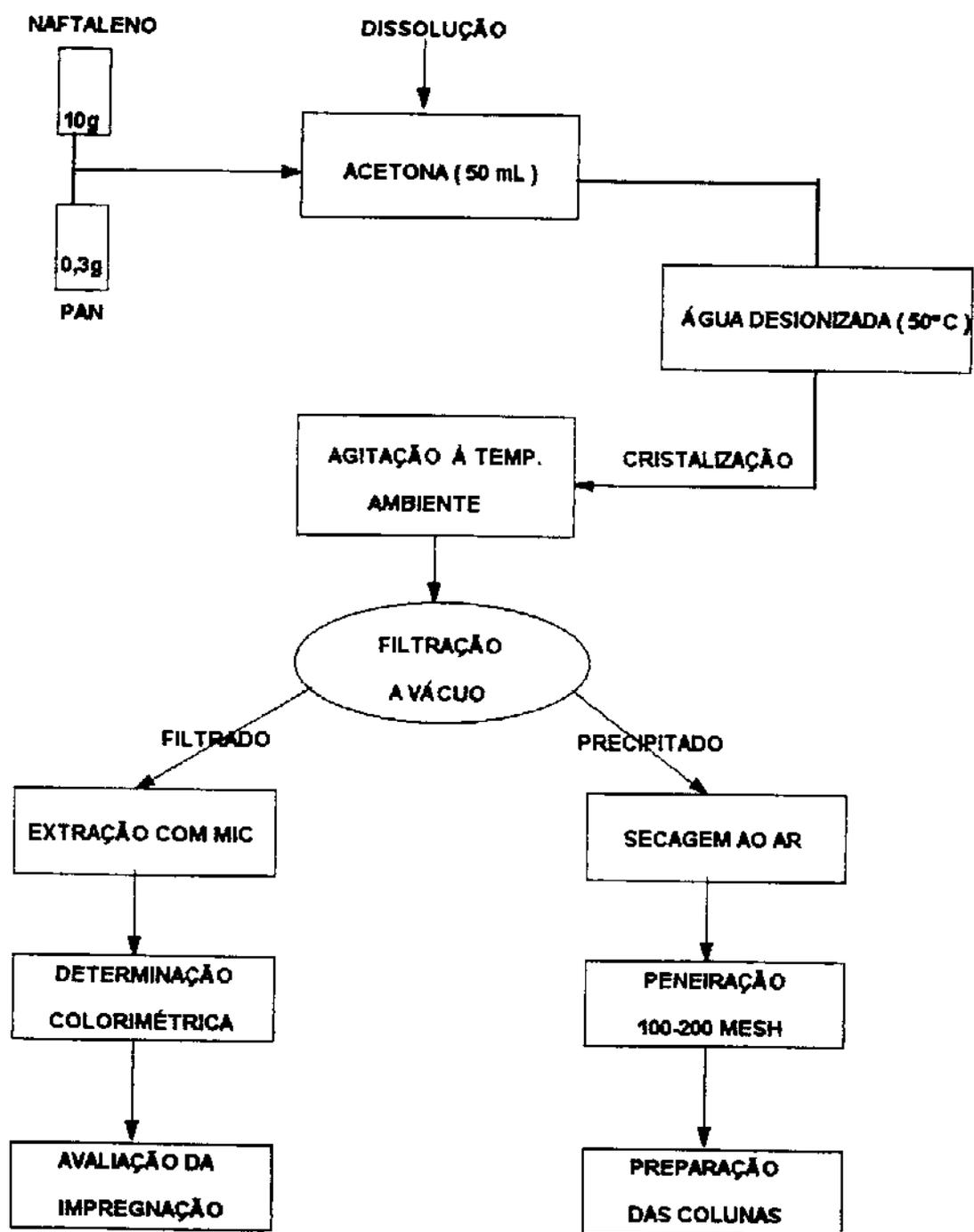


Figura 6 - Diagrama de blocos do processo de preparação da mistura PAN-Naftaleno

Com o propósito de se obter o balanço de massas, as fases aquosas foram aciduladas com HNO_3 concentrado e levadas à semi-secura em chapa de aquecimento. O resíduo, dissolvido em água desionizada ou HNO_3 0,2 % conforme ao metal sob estudo, foi analisado também por espectrometria de absorção atômica. Um diagrama que representa a metodologia de trabalho é apresentado na figura 7.

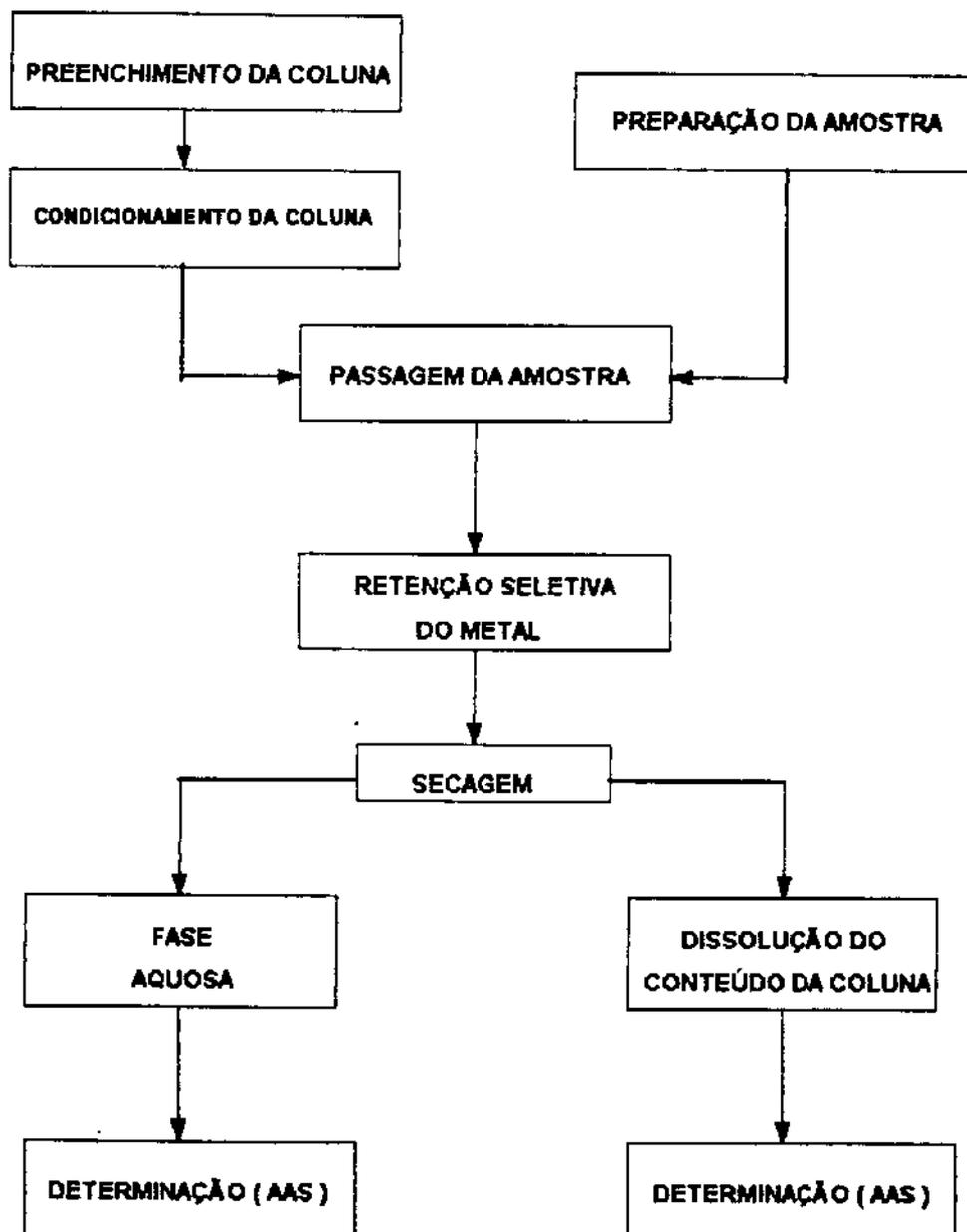


Figura 7 - Diagrama de blocos representativo da metodologia de trabalho

III.3.2 - ESTUDO DO EFEITO DO pH NA EFICIÊNCIA DA EXTRAÇÃO

Soluções aquosas contendo 30 µg do elemento de interesse foram ajustadas em valores desejados de pH (valores pré-determinados em função de antecedentes bibliográficos de extração líquido-líquido), utilizando-se soluções diluídas de HNO₃ e NH₄OH. As colunas foram condicionadas nestes valores de pH e o procedimento de extração aplicado conforme explicado anteriormente (III.1.2).

Após se estudar o efeito do pH na extração dos metais, escolheu-se para cada elemento um pH de trabalho correspondente à máxima extração, o qual foi conseguido utilizando-se soluções-tampão adequadas.

III.3.3 - ESTUDO DO EFEITO DO VOLUME DA FASE AQUOSA NA EXTRAÇÃO DE Cd (II), Zn (II) E Co (II)

Para realizar este estudo foram preparadas soluções contendo 30 µg dos metais de interesse, variando-se o volume da fase aquosa entre 50 e 400 mL. Soluções de hidroxilamina, tartarato e tampão foram adicionadas para condicionamento do meio.

III.3.4 - DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DA COLUNA PARA Cd (II), Zn (II) E Co (II)

Soluções contendo quantidades crescentes de cádmio, zinco e cobalto, foram preparadas em 100 mL de água, adicionando-se soluções de tartarato de amônio e cloridrato de hidroxilamina. O pH utilizado nestes estudos é o de máxima extração e foi acertado utilizando-se soluções-tampão adequadas.

Após aplicação do procedimento de extração o conteúdo da coluna é dissolvido em 25 ou 50 mL de dimetilformamida, e, dependendo do elemento,

realizaram-se posteriormente as diluições necessárias para determinação do metal diretamente na fase orgânica através de espectrometria de absorção atômica.

III.3.5 - ESTUDOS DA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE TRAÇOS DE Cd (II), Zn (II) E Co (III). (RETENÇÃO MÍNIMA)

Para verificar a quantidade mínima de metal que a coluna é capaz de reter, nas condições de trabalho, foram preparadas soluções variando-se as quantidades do metal entre 0,5 e 30 μg e o volume da fase aquosa entre 100 e 400 mL. No caso de cobalto, os estudos foram realizados utilizando-se somente as quantidades mínimas e máximas do intervalo estudado para os outros metais.

III.3.6 - ESTUDO DOS INTERFERENTES

III.3.6.1 - ÂNIONS

Para avaliar a interferência de ânions na extração dos elementos de interesse no sistema em estudo, foram preparadas soluções de 100 mL contendo 10 mg de cada ânion (fluoreto, nitrato, sulfato, cloreto e cianeto) e 30 μg de cada metal.

III.3.6.2 - CÁTIONS

No estudo da interferência dos cátions foram preparadas soluções de 100 mL contendo 30 μg do metal de interesse e quantidades crescentes do interferente, tipicamente entre 600 e 2400 μg . Baseando-se na estequiometria da reação metal-PAN calculou-se a quantidade necessária para a saturação da coluna

e com base neste antecedente estimou-se o valor máximo de interferente que o sistema poderia suportar.

Além disso, foi verificado o efeito de uma mistura de interferentes na extração de cádmio, zinco e cobalto, preparando-se soluções de 100 mL constituídas por 200 µg de cada metal interferente e 30 µg das espécies em estudo.

III.3.6.2.1 - EFEITOS DOS ÍONS METÁLICOS EFETIVAMENTE INTERFERENTES NA EXTRAÇÃO DE Cd (II), Zn (II) E Co (II)

Para avaliar a concentração máxima permissível de cada interferente, na recuperação total de 30 µg de cádmio, zinco e cobalto, preparam-se soluções de 100 mL contendo, além do elemento de interesse, quantidades decrescentes do interferente. Estas soluções foram submetidas ao mesmo procedimento de extração descrito anteriormente.

III.3.7 - ESTUDO DE MASCARANTES

Os mascarantes foram escolhidos com base em antecedentes bibliográficos e avaliados em função do efeito produzido na recuperação dos elementos de interesse. Para realizar este estudo foram preparadas soluções de 100 mL contendo 30 µg do elemento de interesse e 0,1 mmol dos mascarantes (EDTA, KI, NaCN e Na₂S₂O₃), quantidades tipicamente utilizadas em procedimentos de extração líquido-líquido envolvendo quantidades do elemento de interesse que vão de 2 a 60 µg / 54 /.

III.3.7.1 - EFEITO DOS MASCARANTES NA EXTRAÇÃO DOS METAIS NA PRESENÇA DE INTERFERENTES

Para avaliar o comportamento dos mascarantes na extração do metal em estudo, na presença dos íons interferentes, foram preparadas soluções aquosas contendo 30 µg do metal, uma quantidade excessiva de mascarante e uma quantidade suficiente de íons interferentes capaz de influenciar a extração.

III.3.8 - AMOSTRAS

- Águas Naturais (Lagoas Unicamp e Taquaral, e Água de Mar)

As amostras de água, recolhidas sempre de 2 pontos diferentes do local, foram coletadas em frascos de polietileno previamente lavados com ácido nítrico e água desionizada. No momento da amostragem, os frascos foram previamente lavados 3 vezes com a água do lugar de interesse. Adicionou-se 2 mL de HNO₃ concentrado por cada litro de água coletada, com a finalidade de mantê-las num meio ácido, mais favorável para evitar perdas de material por ocorrência de reações de hidrólise, precipitação ou adsorção nas paredes do recipiente / 98, 99 /.

As amostras sempre apresentam muita sujeira e bastante material particulado em suspensão, portanto, em função do nosso interesse estar centrado na determinação da fração solúvel, se fez necessário filtrar, primeiro em papel quantitativo (Whatman-40) e posteriormente utilizando um sistema de filtração em membranas de celulose (porosidade 0,45 µm, "Millipore Type HA ").

Com a finalidade de obter informação sobre a quantidade aproximada do metal contido na amostra, realizaram-se, quando possível, leituras diretas da amostra no espectrômetro de absorção atômica utilizando-se a técnica de forno de grafite e, eventualmente, a técnica de chama. Os resultados obtidos através desta avaliação preliminar, valores aproximados em função de se trabalhar com

concentrações muito próximas ao limite da determinação, permitem calcular o volume de amostra necessário para a obtenção de resultados adequados, e proporcionam as informações necessárias para discernir entre as várias possibilidades de análise existentes (adição padrão, dopagem, etc.)

O procedimento subsequente corresponde ao usualmente utilizado em todo o decorrer do trabalho, isto é, adicionam-se solução de tartarato de amônio, hidroxilamina, mascarante e tampão no pH de máxima extração (se for necessário ajusta-se o pH com soluções diluídas de HNO_3 e NH_4OH). Finalmente as amostras são passadas pela coluna e a quantificação dos metais é realizada por absorção atômica.

No caso particular de cádmio, os resultados obtidos por aplicação do método proposto foram comparados com os obtidos por medida direta em forno de grafite, utilizando-se solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,2 % e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 4 % como modificadores de matriz. Os padrões, neste caso, foram preparados diretamente em ácido nítrico 0,2 %.

As amostras contendo zinco não foram avaliadas por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, devido à dificuldade de se obter boas condições de medição, em função da significativa contaminação que provém da superfície do tubo de grafite.

No caso específico de água de mar, as amostras foram coletadas no litoral paulista (Peruíbe-Santos), e armazenadas por 2 meses, sem adição de qualquer agente de preservação. Estas amostras correspondem a água destinada ao abastecimento de aquários. No momento em que a amostra foi recebida, adicionou-se HNO_3 em quantidade suficiente para proporcionar uma concentração final de 0,2 %.

- Água de consumo

Amostras de água de consumo foram tomadas diretamente da torneira, na rede de distribuição que abastece à UNICAMP. A amostragem foi realizada no momento da determinação, portanto, nenhuma medida de conservação foi utilizada.

- Água residual

Estas amostras correspondem a efluentes industriais tratados provenientes de uma indústria de galvanoplastia (fabricação de móveis de aço). No momento da amostragem, a amostra foi filtrada e acidulada (concentração final de HNO_3 , 0,2%).

Todas as amostras mencionadas foram analisadas em triplicata pelo procedimento proposto.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 - INFLUÊNCIA DO pH NA EXTRAÇÃO DE CÁDMIO, ZINCO E COBALTO COM MISTURA PAN - NAFTALENO

A acidez da fase aquosa se constitui como um dos parâmetros de maior importância nos procedimentos de extração, pois apresenta um papel fundamental na distribuição de solutos e nas reações de complexação que envolvem a participação de agentes complexantes com propriedades ácido-base. Desta maneira, o estudo do efeito da acidez na recuperação de espécies de interesse costuma ser o primeiro parâmetro avaliado no estabelecimento de qualquer rotina de separação ou pré-concentração. Tal estudo consiste simplesmente na elaboração de curvas de extração (% extração versus pH).

A escolha de um solvente adequado constitui-se como um dos parâmetros de maior importância na metodologia proposta. A principal característica desejável se relaciona com a capacidade que o solvente deve apresentar para dissolver todo o conteúdo da coluna, utilizando-se pequenos volumes. Como mencionado anteriormente, aumentar a eficiência nos processos de queima quando realizam-se as medidas por absorção atômica com chama, também corresponde a uma propriedade desejável no solvente utilizado.

Satake e colaboradores / 36 / costumam utilizar uma mistura de DMF e butilamina como solvente na dissolução do conteúdo da coluna; Anjos / 94 /, por outro lado, conseguiu recuperação total de manganês utilizando somente DMF. Testes preliminares envolvendo extração de cádmio permitiram observar extração

parcial e valores não coerentes de balanço de massa. Este fato nos fez pensar na possibilidade de perdas de material na etapa de dissolução do conteúdo da coluna, perda esta que poderia provir da retenção de parte do íon metálico na lã de vidro utilizada na preparação das colunas (figura 5).

Para verificar se comentada perda de material é devida a ineficiência do solvente puro, testou-se a influência de butilamina e de diversos ácidos (em várias concentrações), misturados ao solvente, na recuperação dos elementos de interesse, encontrando-se que a utilização de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em DMF proporciona recuperação completa de Cd e Zn, enquanto que para Co é necessária a utilização de concentrações mais altas, tipicamente HCl 1 mol L^{-1} .

Utilizando-se estes solventes modificados, estudou-se o efeito do pH na extração dos metais de interesse numa faixa compreendida entre pH 5,0 e 11,0. A escolha desta faixa de pH leva em consideração os resultados obtidos nos estudos realizados através de extração líquido - líquido, resumidos e discutidos por Shibata / 60 /.

Nas tabelas 6 e 7 encontram-se os resultados conseguidos para Cd e Zn, respectivamente. Estes resultados, obtidos por análise em duplicata, são apresentados na forma de curvas de extração nas figuras 8 e 9.

Estes resultados mostram-se concordantes com os antecedentes bibliográficos citados acima (Cd: 8,7 - 10 ; Zn: 5 - 10), observando-se máximos de extração em análogas faixas de pH. O cádmio é quantitativamente extraído entre pH 8,3 e 9,0, enquanto que a extração de Zn mostra-se completa entre pH 6,3 e 8,2.

O pH de trabalho, escolhido com base nos resultados anteriores, é 8,5 para Cd e 7,0 - 7,1 para Zn, valores conseguidos com a utilização de soluções-tampão de $\text{NH}_4\text{OH} / \text{NH}_4\text{Cl}$ e $\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{NaOH}$, respectivamente.

Comparando-se os resultados apresentados nas figuras 8 e 9, pode-se observar que a separação de Cd e Zn pode ser realizada aplicando-se o processo de extração em pH 6,5. Nestas condições a extração de Zn é quantitativa enquanto que a recuperação de Cd é pouco significativa. Embora não seja objetivo deste

trabalho, realizou-se uma determinação para verificar a veracidade de tal observação, encontrando-se que a aplicação da metodologia de separação em pH 6,5 permite uma separação quase completa de uma mistura constituída por 30 μg de cada metal (Zn: extração superior a 99%, Cd: extração inferior a 1,0 %).

Observa-se nestes resultados que a extração de cádmio se reduz de 4%, quando separado (vide tabela 6) e a menos de 1%, quando misturado com zinco. Um fenômeno deste tipo pode ser convenientemente explicado em função da competitividade dos íons metálicos pelo complexante retido no naftaleno.

Tabela 6 - Efeito do pH na extração de cádmio

Cádmio: 30 μg
 Mistura: PAN-Naftaleno 3% (m / m)
 Coluna: 200 mg de mistura extratora
 Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ em DMF

pH	% DE CÁDMIO EXTRAÍDO
6,0	1,7
6,5	4,0
7,0	36,0
7,3	80,0
7,5	90,0
8,0	99,0
8,3	>99
8,5	>99
8,7	>99
9,0	>99
9,5	95,0
10,0	88,0
10,5	84,0
11,0	83,0

Tabela 7 - Efeito do pH na extração de zinco

Zinco: 30 μg

Mistura: PAN-Naftaleno 3% (m/m)

Coluna: 200 mg de mistura extratora

Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ em DMF

pH	% DE ZINCO EXTRAÍDO
5,0	6,0
5,5	27,0
6,0	98,0
6,3	>99
6,7	>99
7,0	>99
7,5	>99
7,7	>99
8,0	>99
8,2	>99
8,7	94,0
9,5	79,0
10,0	72,0

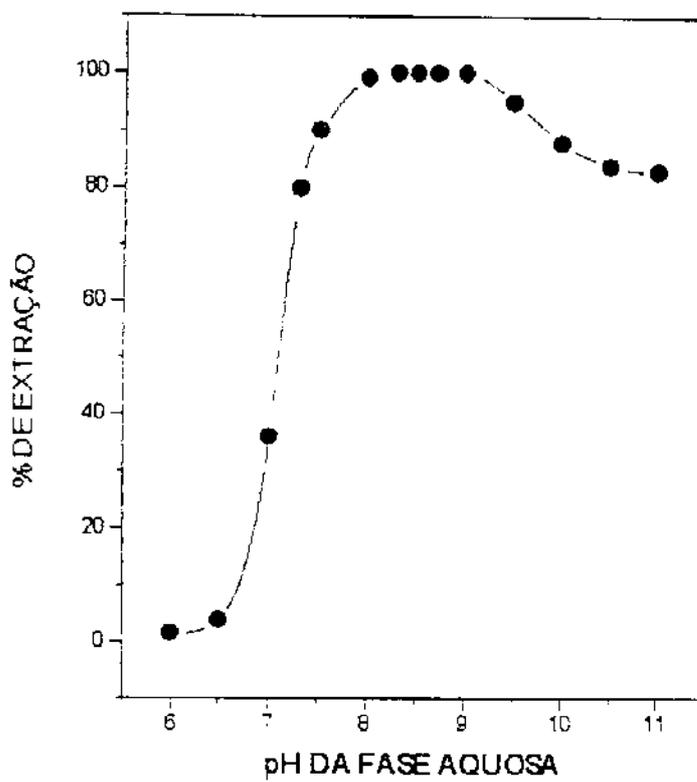


Figura 8 - Efeito do pH na extração de cádmio

Cádmio: 30 μg

Mistura: PAN-Naftaleno 3 % (m / m)

Coluna: 200 mg de mistura extratora

Solvente: HCL 0,5 mol L⁻¹ em DMF

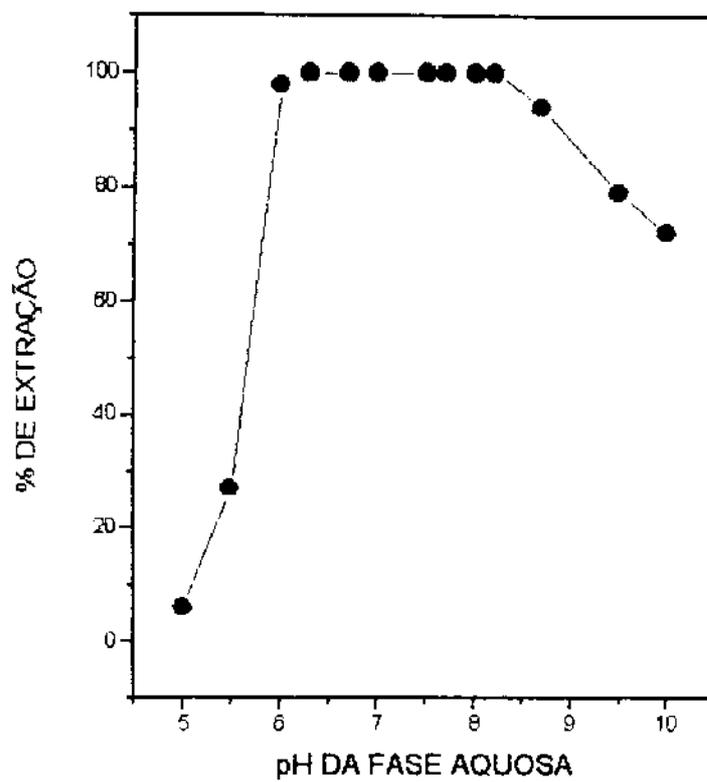


Figura 9 - Efeito do pH na extração de zinco

Zinco: 30 μg

Mistura: PAN-Naftaleno 3 % (m / m)

Coluna: 200 mg de mistura extratora

Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ em DMF

Das três espécies metálicas estudadas, apenas cobalto apresenta dois estados de valência que costumam coexistir (II e III). Para verificar qual destas formas apresenta melhor comportamento para com o sistema PAN - Naftaleno, investigou-se o efeito do pH na recuperação das espécies $\text{Co} (\text{II})$ e $\text{Co} (\text{III})$. Utilizou-se tartarato de amônio para impedir a hidrólise das espécies metálicas e ácido ascórbico ou hidroxilamina para manter o cobalto na sua forma reduzida. Embora o cobalto (II) seja oxidado parcialmente a $\text{Co} (\text{III})$ até pelo oxigênio ambiental, a forma oxidada foi mantida pela presença de periodato de potássio.

Nos trabalhos de extração envolvendo $\text{Co} (\text{III})$ verificaram-se algumas anomalias não registradas até aquele momento. Em primeiro lugar, o metal não é extraído na forma de um bem definido anel de complexação, como é usual, mas espalha-se atingindo todo o conteúdo da coluna. Por outro lado, nos estudos preliminares não foi possível conseguir extrações superiores a 95 %, observando-se também uma queda brusca da extração a partir do pH 10,5 (vide figura 10), devido provavelmente a problemas de hidrólise.

Para resolver esses problemas realizaram-se estudos adicionais, utilizando-se vazões menores (parâmetro controlado de maneira semi-quantitativa) e mistura complexante com impregnação maior (6 %).

Utilizando-se mistura extratora com impregnação de 6 % observou-se importante aumento da extração em valores baixos de pH, assim como grande melhora na eficiência da extração em pH maior que 10, atingindo-se um máximo de extração (97%) na faixa de pH compreendida entre 8,5 e 11 (vide figura 10). Realizando-se o processo de extração da forma usual (mistura 3 %) e utilizando-se vazões menores (tipicamente $0,5 \text{ mL min}^{-1}$), o problema de hidrólise persiste em altos valores de pH, contudo, a recuperação de $\text{Co} (\text{III})$ aumenta para 97 %.

Em ambos os casos a extração apresenta-se da maneira usual, visualizando-se o anel de complexação que é característico.

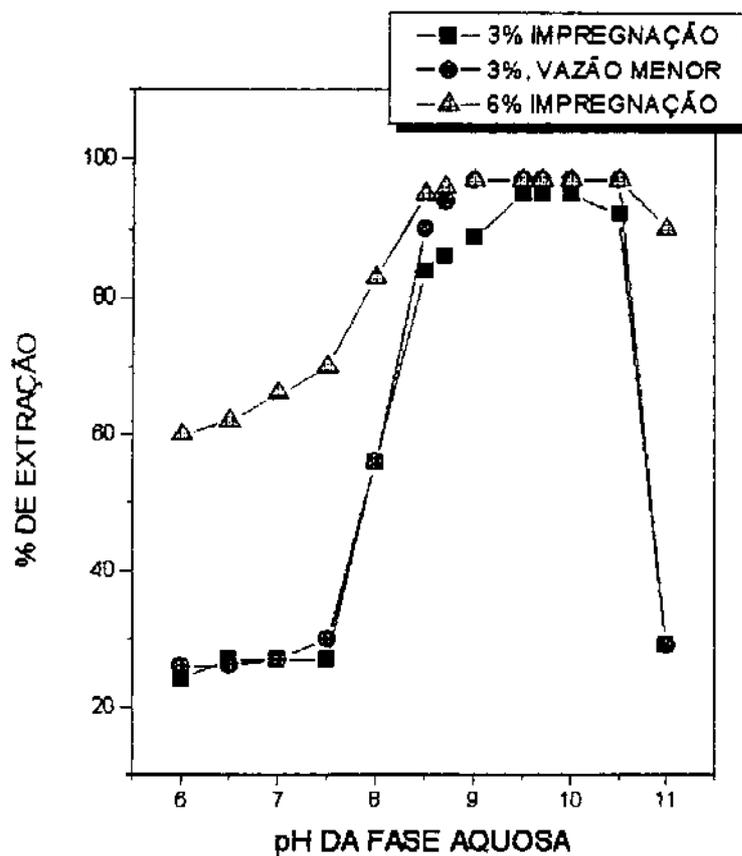


Figura 10 - Efeito do pH na extração de cobalto (III)

Cobalto: 30 μg

Coluna: 200 mg de mistura extratora

Solvente: HCl 1,0 mol L⁻¹ em DMF

Vazão normal: aprox. 1 mL min⁻¹

Vazão menor: 0,5 mL min⁻¹

Nos estudos envolvendo $\text{Co}(\text{II})$, obteve-se os resultados apresentados na figura 11. Pode-se observar que na faixa de pH compreendida entre 7,5 e 8,7 a extração é completa, enquanto que em valores de pH superiores a 9,0 verifica-se uma notória queda na eficiência de recuperação.

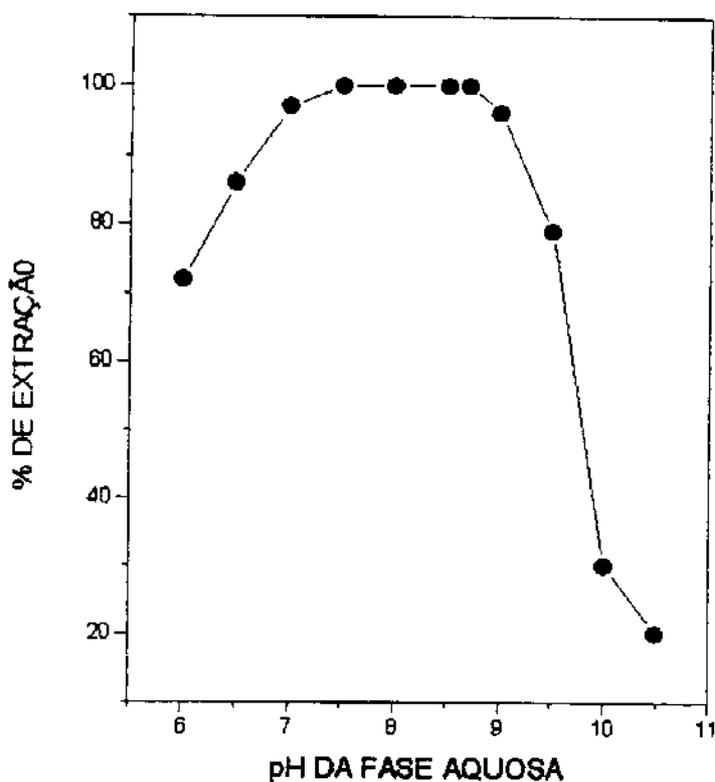


Figura 11 - Efeito do pH na extração de cobalto (II)

Cobalto: 30 μg

Mistura: PAN-Naftaleno 3 % (m / m)

Coluna: 200 mg de mistura extratora

Solvente: HCl 1,0 mol L^{-1} em DMF

Uma possível explicação para este último fato, tal como no caso de Co (III), poderia vir da hidrólise da espécie metálica em valores altos de pH, mesmo na presença de grandes quantidades de tartarato de amônio, ou na ocorrência de reações paralelas de formação de amino ou cloro-complexos. A primeira explicação mostra-se mais coerente, em função das soluções tomarem-se um pouco turvas e amareladas após a adição de base.

Em primeira aproximação pensou-se que a adição de ácido ascórbico, utilizado para forçar a redução de cobalto, tivesse provocado uma diminuição muito radical do pH o que obrigou à utilização de quantidades muito grandes de base para acertar o pH nos valores desejados. Assim sendo, realizou-se um estudo posterior utilizando hidroxilamina, obtendo-se resultados poucos satisfatórios.

Como visto anteriormente, a extração de Co (III) não atinge valores superiores a 97 %, enquanto que para Co (II) foi possível conseguir extrações completas. Por este motivo, todas as determinações de cobalto realizar-se-ão com esta última espécie, utilizando-se o pH de trabalho de 8,4 (tampão: $\text{NH}_4\text{OH} / \text{NH}_4\text{Cl}$).

Os resultados conseguidos no estudo envolvendo cobalto (II) são resumidamente apresentados na tabela 8.

É importante salientar que, ao longo das experiências desenvolvidas, foi possível verificar certos efeitos cinéticos que fazem com que os processos de extração apresentem-se significativamente diferentes para espécies metálicas também diferentes. Cádmio e zinco, por exemplo, mostram uma cinética rápida, que se caracteriza por formação quase instantânea do anel de complexação no interior da coluna. Isto é, o reagente impregnado muda rapidamente de cor quando em contato com a solução contendo o metal (alaranjado \rightarrow violeta). Cobalto (II), por outro lado, mostra características que fazem supor uma cinética lenta, verificando-se espalhamento ao longo da coluna quando utilizam-se vazões normais. Extrações eficientes, caracterizadas pela formação do anel de complexação, somente são observadas quando o procedimento é realizado com vazões significativamente menores.

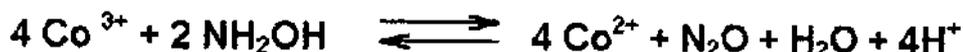
Tabela 8 - Efeito do pH na extração de cobalto (II)

Cobalto: 30 μg
 Mistura: PAN-Naftaleno 3% (m / m)
 Coluna: 200 mg de mistura extratora
 Solvente: HCl 1,0 mol L⁻¹ em DMF

pH	% DE COBALTO EXTRAÍDO
6,0	72,0
6,5	86,0
7,0	97,0
7,5	>99
8,0	>99
8,5	>99
8,7	>99
9,0	96,0
9,5	79,0
10,0	30,0
10,5	20,0

A utilização de aditivos auxiliares (hidroxilamina, tartarato, ácido ascórbico e periodato), embora não seja necessária para todos os elementos estudados, se constitui como rotineira, visando o estabelecimento de uma metodologia padrão que possa ser aplicada em amostras reais onde sua presença seja necessária. Neste sentido, comprovou-se que a adição destes reagentes não provoca alterações na recuperação dos elementos estudados.

Hidroxilamina, útil para manter espécies metálicas na sua forma reduzida / 95,96,97 / [ex.: Co (II) e Cd (II)], reage de acordo com a equação mostrada abaixo / 100 /:



O tartarato, utilizado para evitar a hidrólise das espécies de interesse, resulta útil para mascarar outros íons hidrolisáveis (ex.: Al, Bi, Cu, Fe, etc.).

IV. 2 - ESTUDO DA CAPACIDADE DA COLUNA

Um dos principais parâmetros envolvidos na metodologia, a capacidade da coluna, foi avaliado usando-se dois critérios. Em primeiro lugar, capacidade em termos de volume de fase aquosa que é possível passar através da coluna e posteriormente em termos de quantidade de soluto que é possível reter na coluna.

IV. 2.1 - ESTUDO DO EFEITO DO VOLUME DE FASE AQUOSA

Soluções de até 400 mL de água contendo 30 µg de Cd, Zn ou Co (estudo feito separadamente) foram utilizadas no estudo, comprovando-se para Cd a viabilidade de se utilizar volumes de até 300 mL sem afetar a eficiência do processo de extração (tabela 9). Para Co e Zn consegue-se resultados similares utilizando-se volumes de até 400 mL (tabelas 10 e 11). Volumes superiores a 400 mL não foram testados, já que estudos anteriores / 94 / demonstraram que a utilização de 500 mL implica na obtenção de resultados não satisfatórios. Existe uma importante restrição prática representada pela significativa diminuição da vazão quando se utilizam volumes superiores a 400 mL, pois neste caso produz-se

uma acentuada compactação da coluna o que dificulta significativamente a passagem da solução. Trabalhando-se com volumes de amostra desta magnitude, o tempo requerido de análise é significativamente maior. Por estes motivos fixou-se, para todos os estudos posteriores, um volume de fase aquosa de 100 mL, volume que permite uma recuperação total dos íons metálicos e que não apresenta problemas deste tipo.

Convém salientar que, ao contrário da maioria dos trabalhos publicados envolvendo metodologias deste tipo (nos quais a vazão é controlada por gravidade) / 36 /, neste trabalho o controle de vazão é realizado por sucção, utilizando-se trompa de água. Neste tipo de sistema, a pressão de sucção pode ser controlada utilizando-se diferentes trompas ou controlando-se a abertura das torneiras. O sistema permite um controle aproximado de vazão, o que permitiu que o procedimento de extração ocorresse, em todos os casos, com valores entre 0,75 e 1,0 mL min⁻¹.

Com relação aos resultados obtidos no estudo deste parametro, é interessante ressaltar que utilizando um volume máximo de 400 mL e um volume final de 10 mL, obtém-se um fator de concentração de 40 vezes. Se considerarmos que a concentração mínima de medição (concentração que produz 1 % de absorção) é 0,028 µg mL⁻¹ para cádmio, pode-se calcular uma concentração mínima de trabalho de 0,70 µg L⁻¹. Utilizando os mesmos critérios para zinco e cobalto (0,018 e 0,120 µg mL⁻¹, respectivamente), obtiveram-se os valores de 0,45 e 3,00 µg L⁻¹, respectivamente, fato que demonstra claramente a grande sensibilidade da técnica e a grande aplicabilidade para amostras contendo metais a nível de traços.

É importante salientar que escolheu-se o volume de 10 mL de DMF para permitir que os 30 µg de metal utilizado nestes estudos proporcionassem uma concentração final compatível com a faixa de trabalho do aparelho utilizado. A utilização de volumes ainda menores, por exemplo, 5 mL, permite uma eficiente dissolução do conteúdo da coluna, o que representa importantes ganhos adicionais na detecção.

Tabela 9 - Efeito do volume da fase aquosa na extração de cádmio

Cádmio: 30 μg
 Mistura: PAN-Naftaleno 3% (m / m)
 Coluna: 200 mg de mistura extratora
 Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ em DMF

VOLUME DA FASE AQUOSA (mL)	CÁDMIO (II) ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	CÁDMIO (II) EXTRAÍDO (%)
50	0,60	>99
100	0,30	>99
150	0,20	>99
200	0,15	>99
250	0,12	>99
300	0,10	>99
400	0,08	98

Tabela 10 - Efeito do volume da fase aquosa na extração de zinco

Zinco: 30 μg
 Mistura: PAN-Naftaleno 3 % (m / m)
 Coluna: 200 mg de mistura extratora
 Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ em DMF

VOLUME DA FASE AQUOSA (mL)	ZINCO (II) ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	ZINCO (II) EXTRAÍDO (%)
50	0,60	>99
100	0,30	>99
150	0,20	>99
200	0,15	>99
250	0,12	>99
300	0,10	>99
400	0,08	>99

Tabela 11 - Efeito do volume da fase aquosa na extração de cobalto

Cobalto: 30 μg
 Mistura: PAN-Naftaleno 3 % (m / m)
 Coluna: 200 mg da mistura extratora
 Solvente: HCl 1,0 mol L⁻¹

VOLUME DA FASE AQUOSA (mL)	COBALTO (II) ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	COBALTO (II) EXTRAÍDO (%)
50	0,60	>99
100	0,30	>99
150	0,20	>99
200	0,15	>99
250	0,12	>99
300	0,10	>99
400	0,08	>99

IV. 2.2 - DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DA COLUNA

O segundo critério considerado para avaliar a capacidade da coluna consiste em determinar a quantidade de soluto capaz de produzir saturação da coluna, isto é, a quantidade máxima de metal que é possível ser retida com a quantidade de PAN presente nos 200 mg da mistura extratora. Cálculos teóricos, realizados considerando uma relação estequiométrica 1:2 (metal:ligante), permitem obter como limite máximo de retenção de soluto os valores: 1328 μg de Cd, 772 μg de Zn e 709 μg de Co.

Os resultados obtidos, e apresentados nas tabelas 12, 13 e 14, mostram que a coluna apresenta uma capacidade máxima de retenção de aproximadamente 670 μg para Cd, 580 μg para Zn e 509 μg para Co. Contudo, extrações eficientes

somente podem ser realizadas com quantidades de até 600 μg de Cd, 500 μg de Zn e de Co, valores que correspondem aproximadamente à metade da quantidade estequiométrica.

O fato da metodologia proposta permitir a recuperação total das espécies metálicas utilizando apenas o dobro da quantidade estequiométrica, constitui uma grande vantagem em relação aos procedimentos de extração líquido-líquido, que costuma utilizar excessos de 10 a 20 vezes / 54 /. Este fator torna-se de grande importância quando os procedimentos de extração envolvem a participação de agentes complexantes mais caros.

Tabela 12 - Capacidade de extração de cádmio da coluna

Mistura: PAN-Naftaleno 3% (m / m)
 Coluna: 200 mg de mistura extratora
 Volume fase aquosa: 100 mL
 Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ em DMF

CÁDMIO ADICIONADO (μg)	CÁDMIO RETIDO (μg)	CÁDMIO NA FASE AQUOSA (μg)
300	300	0
400	400	0
450	450	0
500	500	0
600	600	0
700	670	37
900	670	223

Tabela 13 - Capacidade de extração de zinco da coluna

Volume fase aquosa: 100 mL
 Mistura: PAN-Naftaleno 3 % (m / m)
 Coluna: 200 mg da mistura extratora
 Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ em DMF

ZINCO ADICIONADO (µg)	ZINCO RETIDO (µg)	ZINCO NA FASE AQUOSA (µg)
200	200	0
300	300	0
350	350	0
400	400	0
450	450	0
500	500	0
600	582	16

Tabela 14 - Capacidade de extração de cobalto da coluna

Volume fase aquosa: 100 mL
 Mistura extratora: PAN-Naftaleno 3 % (m / m)
 Coluna: 200 mg de mistura extratora
 Solvente: HCl 1,0 mol L⁻¹ em DMF

COBALTO ADICIONADO (µg)	COBALTO RETIDO (µg)	COBALTO NA FASE AQUOSA (µg)
200	200	0
250	250	0
300	303	0
400	401	0
450	451	0
500	500	0
600	507	92
700	507	190
800	509	292

IV.2.3 - ESTUDO DA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE TRAÇOS DE Cd (II), Zn (II) E Co (II)

Outro estudo realizado que teve por objetivo investigar a capacidade do sistema proposto, consistiu em determinar a quantidade mínima dos metais capaz de ser retida pela coluna. Os resultados obtidos para Cd, Zn e Co, estão apresentados na tabela 15, 16 e 17, respectivamente.

Utilizando volumes de fase aquosa de 100 e 200 mL, verificou-se completa retenção de 0,5 e 1,0 μg de cádmio, respectivamente, o que corresponde a concentrações de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Como estes volumes foram passados com relativa facilidade através da coluna, decidiu-se estender o estudo testando-se volumes de 300 e 400 mL. No primeiro caso foi possível verificar retenção completa de 0,5 μg de Cd, (equivalente a uma concentração de 1,7 $\mu\text{g L}^{-1}$) o que implica um fator de concentração de 30 vezes, utilizando-se um volume final de 10 mL. Para volumes de 400 mL comprovou-se, mais uma vez, resultados não satisfatórios. Passando-se volumes que contenham 30 μg pode-se observar retenção incompleta (98 %), enquanto que para quantidades ainda menores (5 μg) a extração do cádmio diminui consideravelmente (72 %).

No caso do zinco, os resultados conseguidos foram melhores. Verificou-se retenção total de 0,5 μg presente em um volume de 400 mL de fase aquosa, o que equivale a uma concentração de 1,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ e a um fator de concentração de 40 vezes, utilizando-se um volume de 10 mL.

No caso de cobalto, pode-se observar que utilizando-se as quantidades mínimas e máximas do mesmo intervalo de volume estudado para cádmio e zinco, obtém-se resultados análogos aos obtidos para zinco. Passando-se 400 mL de fase aquosa pela coluna, consegue-se retenção total de 0,5 μg de cobalto, o que equivale a uma concentração de 1,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ com um fator de concentração de 40 vezes, utilizando-se um volume de 10 mL.

Para verificar a precisão da metodologia proposta, trabalhando nestes níveis baixos de concentração, realizou-se um estudo de extração em quintuplicata para

soluções aquosas de $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Cd ($30 \mu\text{g}$ em 300 mL) e $0,075 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Zn e Co ($30 \mu\text{g}$ em 400 mL), obtendo-se desvios padrão relativos da ordem de 3% para ambos os casos, valor que representa uma precisão compatível com a determinação de traços.

Tabela 15 - Estudo da pré-concentração de traços de cádmio
(Retenção Mínima)

Mistura: PAN-Naftaleno 3 % (m / m)
Coluna: 200 mg de mistura extratora
Solvente: HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em DMF

VOLUME FASE AQUOSA (mL)	CÁDMIO ADICIONADO (μg)	Cd (II) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CÁDMIO EXTRAÍDO (%)
100	30,0	300	>99
100	20,0	200	>99
100	10,0	100	>99
100	5,0	50	>99
100	2,5	25	>99
100	0,5	5,0	>99
200	30,0	150	>99
200	20,0	100	>99
200	10,0	50	>99
200	5,0	25	>99
200	1,0	5,0	>99
300	30,0	100	>99
300	20,0	67	>99
300	10,0	33	>99
300	5,0	17	>99
300	2,0	6,7	>99
300	1,0	3,3	>99
300	0,5	1,7	>99
400	30,0	75	98
400	10,0	25	70
400	5,0	12,5	72

**Tabela 16 - Estudo da pré-concentração de traços de zinco
(Retenção Mínima)**

Mistura: PAN-Naftaleno 3% (m / m)
Coluna: 200 mg de mistura extratora
Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ em DMF

VOLUME FASE AQUOSA (mL)	ZINCO ADICIONADO (µg)	Zn (II) (µg L⁻¹)	ZINCO EXTRAÍDO (%)
100	30,0	300	>99
100	20,0	200	>99
100	10,0	100	>99
100	5,0	50	>99
100	2,0	20	>99
100	1,0	10	>99
100	0,5	5,0	>99
300	30,0	100	>99
300	0,5	1,7	>99
400	30,0	75	>99
400	20,0	50	>99
400	10,0	25	>99
400	5,0	12,5	>99
400	2,0	5,0	>99
400	1,0	2,5	>99
400	0,5	1,3	>99

Tabela 17 - Estudo da pré-concentração de traços de cobalto
(Retenção mínima)

Mistura: PAN-Naftaleno 3 % (m / m)
Coluna: 200 mg de mistura extratora
Solvente: HCl 1,0 mol L⁻¹ em DMF

VOLUME FASE AQUOSA (mL)	COBALTO ADICIONADO (µg)	Co (II) (µg L ⁻¹)	COBALTO EXTRAÍDO (%)
100	30,0	300	>99
100	0,5	5,0	>99
300	30,0	100	>99
300	0,5	1,5	>99
400	30,0	75	>99
400	0,5	1,3	>99

IV.2.4 - ESTUDO DOS INTERFERENTES

V.2.4.1 - ÂNIIONS

Outro parâmetro a ser estudado corresponde ao efeito que certos ânions podem produzir na extração dos Ions de interesse, ânions que comumente encontram-se presentes em amostras de origem natural ou, em outro tipo de amostras, como produto de reações de ataque químico. Os ácidos comumente utilizados na destruição da matéria orgânica, decomposição de silicatos (vidro) e dissolução de ligas metálicas são HNO₃, H₂SO₄, HCl e HF. Portanto, verificou-se o efeito de soluções aquosas destes ânions, além de cianeto na recuperação de 30 µg de cada espécie metálica estudada. Os resultados para Cd, Zn e Co,

apresentados na tabela 18, mostram que dos ânions testados, apenas cianeto provoca uma pequena diminuição na recuperação de cobalto.

Tabela 18 - Efeito de ânions na extração de Cd (II), Zn (II) e Co (II)

Metal: 30 µg

Mistura: PAN-Naftaleno 3 % (m / m)

Coluna: 200 mg da mistura extratora

Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ para Cd e Zn, e 1,0 mol L⁻¹ para Co em DMF

ÂNIONS	QUANTIDADE ADICIONADA (mmol)	METAL EXTRAÍDO (%)		
		Cd (II)	Zn (II)	Co (II)
F ⁻ (NaF)	0,53	>99	>99	>99
Cl ⁻ (KCl)	0,28	>99	>99	>99
SO ₄ ²⁻ (Na ₂ SO ₄)	0,10	>99	>99	99
NO ₃ ⁻ (NaNO ₃)	0,16	99	99	99
CN ⁻ (NaCN)	0,38	>99	99	95

Embora fosfato seja um ânion que encontra-se presente com frequência em amostras de águas naturais, não foi incluído dentro deste estudo pois a sua utilização como tampão (KH₂PO₄ / NaOH) na extração de zinco evidenciou o seu caráter não interferente.

IV.2.4.2 - CÁTIONS

Informações provenientes de estudos de extração líquido - líquido fazem supor que a extração de Cd, Zn e Co, através do sistema proposto, pode sofrer interferência de outras espécies metálicas capazes de formar complexos com PAN em faixas próximas ao pH de máxima complexação para os metais estudados (tabela 19).

Estes elementos, Fe, Cu, Hg, Pb, Ni e Mn, embora não produzam interferências na técnica de quantificação utilizada (espectrometria de absorção atômica), podem influenciar significativamente a extração, diminuindo a capacidade de retenção da coluna para os elementos de interesse, pois, ao complexar na mesma região de pH, reduzem a quantidade de complexante disponível para as espécies em questão.

Para a realização deste estudo, extrações foram feitas da maneira usual, adicionando-se na fase aquosa o respectivo interferente em quantidades suficientes para produzir saturação da coluna.

Os resultados apresentados na tabela 20 mostram que, para zinco, apenas o cobre provoca significativa queda na extração. Para Cd, a eficiência de extração é significativamente alterada por Cu, Co e Zn, enquanto que, para Co, apenas Hg e Mn não apresentam interferência.

Todo este tipo de interferência, provavelmente é devido à competitividade nas reações de formação dos respectivos complexos com PAN, mostrando-se críticos nestes níveis de concentração.

Tabela 19 - Extração líquido-líquido de complexos metálicos de PAN
/ 54,56,101 /

ÍON METÁLICO	FAIXA DE pH	SOLVENTE
Hg	5 - 8,5	clorofórmio
Cu	6 - 10	clorofórmio
Pb	5 - 9	clorofórmio
Fe	4 - 7	clorofórmio
Mn	8 - 11	éter
Ni	4 - 10	benzeno

Tabela 20 - Efeito de diversos íons metálicos interferentes na extração de Cd (II), Zn (II) e Co (II)

Metal: 30 µg
 Mistura: PAN-Naftaleno 3% (m / m)
 Coluna: 200 mg de mistura extratora
 Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ para Cd e Zn, e 1,0 mol L⁻¹ para Co em DMF

ÍON INTERFERENTE	QUANTIDADE ADICIONADA (µg)	METAL RETIDO (%)		
		Cd (II)	Zn (II)	Co (II)
Hg	2400	>99	>99	>99
Cu	1500	17	14	40
Pb	1200	>99	>99	70
Fe	900	>99	>99	70
Co	900	63	>99	-
Mn	900	>99	>99	>99
Ni	600	>99	>99	96
Cd	900	-	>99	96
Zn	900	28	-	45
mistura	200 µg *	51	>99	63

*de cada metal

IV.2.4.3. - EFEITO DOS ÍONS METÁLICOS EFETIVAMENTE INTERFERENTES NA EXTRAÇÃO

No estudo realizado com o objetivo de avaliar a concentração máxima permissível de cada interferente, para a recuperação total de Cd, Zn e Co, os

resultados indicam que, logicamente, quanto menor for a quantidade do interferente maior será a recuperação do elemento de interesse (tabelas 21 e 22).

Observa-se que a recuperação de cádmio pode ser total na presença de até 100 μg de zinco e 150 μg de cobre ou de cobalto, enquanto que para zinco a interferência de cobre se faz significativa somente acima de 150 μg .

Nos estudos envolvendo cobalto, obtém-se resultados que indicam uma recuperação total na presença de 150 μg de Cu, Pb e Zn. A interferência de ferro, permite recuperação quantitativa de cobalto na presença de, no máximo, 50 μg do interferente.

Tabela 21 - Efeito dos Ions metálicos interferentes na extração de Cd (II) e Zn (II)

Metal: 30 μg
 Mistura: PAN-Naftaleno 3 % (m / m)
 Coluna: 200 mg de mistura extratora
 Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ em DMF

INTERFERENTE	QUANTIDADE ADICIONADA (μg)	Cd (II) RETIDO (%)	Zn (II) RETIDO (%)
Cu	1000	35	23
Cu	500	83	63
Cu	300	97	98
Cu	150	>99	>99
Co	600	66	*
Co	300	98	*
Co	150	>99	*
Zn	600	44	-
Zn	300	93	-
Zn	150	99	-
Zn	100	>99	-

* Elemento não estudado porque não é interferente de zinco

Tabela 22 - Efeito dos íons metálicos interferentes na extração de Co (II)

Metal: 30 μg
 Mistura: PAN-Naftaleno 3 % (m / m)
 Coluna: 200 mg de mistura extratora
 Solvente: HCl 1,0 mol L⁻¹ em DMF

INTERFERENTE	QUANTIDADE ADICIONADA (μg)	Co (II) RETIDO (%)
Fe	150	94
Fe	100	97
Fe	50	>99
Cu	300	93
Cu	150	>99
Pb	300	93
Pb	150	>99
Zn	300	98
Zn	150	>99

Pode-se verificar, através dos resultados obtidos no estudo de interferência, que o método estudado não é afetado significativamente pelos íons metálicos que complexam em faixas próximas de pH, quando a sua concentração equivale a excessos não superiores a, aproximadamente, 5 vezes. Acima destas quantidades manifesta-se um certo grau de interferência em função da diminuição da capacidade da coluna para os elementos de interesse, fator que pode tornar-se crítico em amostras que contenham altos teores de interferentes (ex.: efluentes industriais, aços, solos, etc.).

Testes realizados com o intuito de avaliar o grau de interferência provocado por Fe e Cu na extração da espécie Co (III), mostraram resultados bastante significativos. Enquanto Co (III) é seriamente afetado por 300 µg de Cu ou Fe (extração de 18 e 20 %, respectivamente), a espécie bivalente somente apresenta interferência com concentrações significativamente maiores (tabela 22). Este fato se constitui como mais um fator que justifica a escolha da forma bivalente para estudos posteriores.

IV.2.4.4. - ESTUDO DE MASCARANTES

Identificados os interferentes metálicos que efetivamente alteram o decorrer normal da extração dos elementos de interesse, se fez necessário estudar reagentes que pudessem exercer um efeito mascarante que permitisse eliminar ou minimizar as citadas interferências. Os mascarantes foram escolhidos com base em antecedentes bibliográficos / 53,54,97 /, utilizados em concentrações similares às reportadas nestes trabalhos e avaliados, principalmente, em função do efeito produzido na recuperação dos elementos de interesse.

Os resultados, apresentados na tabela 23, indicam que dos quatro mascarantes estudados, EDTA não poderia ser utilizado, devido a que impede a extração das espécies de interesse, formando complexos mais estáveis que o agente extrator (PAN). Os mascarantes (I⁻, CN⁻ e S₂O₃⁼), não provocando alteração na recuperação dos elementos de interesse, podem ser investigados quanto a sua capacidade para diminuir o efeito dos interferentes. Através dos resultados apresentados na tabela 24, pode-se verificar um efeito satisfatório dos mascarantes na recuperação de cádmio e zinco. Embora tenha-se conseguido apenas três extrações totais, o efeito dos mascarantes nos casos restantes mostra-se claro.

Para cobalto, cujos resultados são apresentados na tabela 25, verificou-se que a adição dos mascarantes não contribui à resolução dos problemas de

interferência originados por Fe e Pb. A interferência de Zn e Cu pode ser contornada utilizando-se KI ou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para Zn e somente $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para Cu.

Embora os resultados tenham indicado que a utilização de EDTA se faz inconveniente devido a que, quando adicionado na fase aquosa antes da passagem pela coluna, inibe a complexação das espécies em estudo, foi interessante verificar seu efeito quando utilizado após a retenção dos metais, na forma de solução de lavagem. Os resultados, apresentados na tabela 25, indicam que o seu efeito não é significativo.

Tabela 23 - Efeito dos mascarantes na recuperação de Cd (II), Zn (II) e Co (II)

Metal: 30 μg
 Mistura: PAN-Naftaleno 3% (m / m)
 Coluna: 200 mg de mistura extratora
 Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ para Cd e Zn e, 1,0 mol L⁻¹ para Co em DMF

MASCARANTE (0,1 mmol)	Cd (II) RETIDO (%)	Zn (II) RETIDO (%)	Co (II) RETIDO (%)
KI	>99	>99	99
EDTA	0	0	0
NaCN	>99	>99	95
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	99	>99	99

Tabela 24 - Efeito dos mascarantes na extração de Cd (II) e Zn (II) na presença de interferentes

Metal: 30 μg

Mistura: PAN-Naftaleno 3% (m / m)

Coluna: 200 mg de mistura extratora

Mascarante: 0,1 mmol

Solvente : HCl 0,5 mol L⁻¹ para Cd e Zn e, 1,0 mol L⁻¹ para Co em DMF

METAL	INTERFERENTE	QUANTIDADE INTERFERENTE (μg)	MASCARANTE (0,1 mmol)	EXTRAÇÃO (%)
Cd	Cu	500	KI	89
Cd	Cu	300	KI	98
Cd	Cu	300	NaCN	>99
Cd	Co	300	KI	99
Cd	Co	300	NaCN	99
Cd	Zn	300	KI	95
Cd	Zn	300	NaCN	97
Zn	Cu	300	KI	>99
Zn	Cu	300	NaCN	>99

Tabela 25 - Efeito dos mascarantes na extração de Co (II) na presença de interferentes

Metá: 30 μg

Mistura: PAN-Naftaleno 3% (m / m)

Coluna: 200 mg de mistura extratora

Mascarantes: 0,0001 moles

Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ para Cd e Zn e, 1,0 mol L⁻¹ para Co em DMF

INTERFERENTE	QUANTIDADE ADICIONADA (μg)	MASCARANTES (0,1 mmol)	EXTRAÇÃO (%)
Fe	150	KI	94
Fe	150	NaCN	93
Fe	150	EDTA*	93
Fe	100	Na ₂ S ₂ O ₃	94
Cu	300	KI	94
Cu	300	NaCN	95
Cu	300	EDTA*	91
Cu	300	Na ₂ S ₂ O ₃	>99
Pb	300	KI	97
Pb	300	NaCN	93
Pb	300	Na ₂ S ₂ O ₃	96
Zn	300	KI	>99
Zn	300	NaCN	98
Zn	300	Na ₂ S ₂ O ₃	>99

* EDTA adicionado depois de passada a fase aquosa

IV.2.5 - AMOSTRAS

Estudados todos os parâmetros necessários para a obtenção de um sistema analítico otimizado, a técnica foi avaliada analisando-se amostras de águas residuais e de origem natural (água de mar e de lagoas naturais).

Considerando que o nível das espécies metálicas de interesse costuma se apresentar muito baixo neste tipo de amostras, o método direto por absorção atômica que utiliza chama não poderia ser usado, precisando-se, portanto, da realização de uma etapa de pré-concentração. Este fato mostrou-se especialmente crítico nas análises envolvendo cádmio, elemento que costuma se apresentar em concentrações inferiores ao limite de detecção da técnica espectrométrica. Por tal motivo, a realização desta análise foi levada a efeito recorrendo-se à técnica de dopagem das amostras.

Adicionando-se 1 e 2 μg de Cd para cada uma das amostras (Lagoa da Unicamp e Lagoa do Taquaral), obtiveram-se os resultados apresentados na tabela 26, os quais indicam que existe uma alta concordância entre os valores obtidos através do método proposto e AAS com forno de grafite, o que implica uma eficiente recuperação do cádmio adicionado.

Os resultados obtidos na determinação de cádmio em amostras de água de mar são apresentados na tabela 27. Observa-se nestes resultados uma completa recuperação do cádmio adicionado, o que demonstra a utilidade da técnica em amostras deste tipo. O teor de cádmio em amostras sem dopagem encontra-se abaixo do limite da determinação (mesmo que a metodologia implique um fator de concentração de 20) o que é coerente com antecedentes bibliográficos que estimam como teor normal de cádmio o valor $0,11 \mu\text{g L}^{-1}$ (72).

Tabela 26 - Estudo da recuperação de cádmio em amostras de água, pelo método PAN-Naftaleno / HCl-DMF

Amostra: 100 mL
 Mistura: PAN-Naftaleno 3 % (m / m)
 Coluna: 200 mg de mistura extratora
 Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ em DMF
 Volume final: 10 mL

AMOSTRA	Cd ADICIONADO (µg)	Cd RECUPERADO (µg)	
		MÉTODO PROPOSTO	AAS*
LAGOA UNICAMP	1,00	0,94 ± 0,02	0,96 ± 0,01
	2,00	1,96 ± 0,01	1,95 ± 0,01
LAGOA TAQUARAL	1,00	1,00 ± 0,02	1,00 ± 0,01
	2,00	1,97 ± 0,01	1,99 ± 0,01

* Determinação via Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite

Tabela 27- Teor de cádmio em amostras de água de mar, com ou sem dopagem

Amostra: 200 mL
 Mistura: PAN-Naftaleno 3 % (m / m)
 Coluna: 200 mg de mistura extratora
 Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ em DMF
 Volume final: 10 mL

Cd ADICIONADO (µg)	Cd RECUPERADO (µg)	CONCENTRAÇÃO DE Cd (II) (µg L ⁻¹)
1,00	1,00 ± 0,01	5,0
1,30	1,30 ± 0,01	6,5
1,50	1,50 ± 0,01	7,5
-	n.d*	n.d

* nd: abaixo do limite de determinação

Com a intenção de verificar a eficiência da metodologia proposta em outros tipos de matrizes complexas utilizaram-se efluentes de uma indústria metalúrgica, a qual informou que os teores de cádmio eram de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $2-3 \mu\text{g mL}^{-1}$. Os resultados obtidos, utilizando-se diluições das amostras acima mencionadas, são apresentados na tabela 28.

Tabela 28 - Teor de cádmio em amostras de efluentes industriais

Mistura: PAN-Naftaleno 3 % (m / m)
 Coluna: 200 mg de mistura extratora
 Solvente: HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em DMF

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO INFORMADA ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	DILUIÇÃO	VOLUME FINAL (mL)	CONCENTRAÇÃO ENCONTRADA ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Residual I	10	100	10	$9,8 \pm 0,2$
Residual I	10	50	25	$10,1 \pm 0,1$
Residual II	2-3	50	10	$2,2 \pm 0,1$

Observa-se nestes resultados uma boa concordância entre os valores informados e encontrados, o que revela uma boa potencialidade da técnica para ser utilizada na determinação desta espécie química presente em matrizes complexas.

O teor de zinco foi determinado em amostras de águas naturais, água de consumo e águas residuais provenientes do despejo de uma indústria de galvanoplastia. Os resultados, apresentados na tabela 29, mostram uma boa concordância com os obtidos através de medida direta por AAS com chama.

Tabela 29 - Teor de zinco em amostras aquosas naturais pelo método proposto

Mistura: PAN-Naftaleno 3 % (m / m)
 Coluna: 200 mg de mistura extratora
 Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ em DMF
 Volume final: 10 mL

AMOSTRA	VOLUME AMOSTRA (mL)	CONCENTRAÇÃO DE Zn (II), AAS* (µg mL ⁻¹)	CONCENTRAÇÃO ENCONTRADA (µg mL ⁻¹)
LAGOA TAQUARAL	100,0	0,020	0,025 ± 0,002
LAGOA UNICAMP	100,0	0,020	0,020 ± 0,002
ÁGUA DE TORNEIRA	50,0**	0,300	0,258 ± 0,002
ÁGUA RESIDUAL I	50,0	0,120	0,121 ± 0,002
ÁGUA RESIDUAL I	100,0	0,120	0,120 ± 0,002
ÁGUA RESIDUAL II	50,0 ***	1,40	1,46 ± 0,01

* Determinação por AAS de chama (medida para referência)

** Volume final 25 mL

*** Amostra diluída 10 vezes

Determinou-se o teor de zinco em amostras de água de mar, matriz particularmente complexa em função da grande quantidade de espécies químicas presentes. Os resultados, apresentados na tabela 30, mostram uma boa recuperação do elemento presente em amostras dopadas e uma boa concordância entre os resultados obtidos com e sem dopagem. A quantidade de zinco encontrada (8,9 µg L⁻¹), mostra-se concordante com os valores considerados normais na literatura especializada (11 µg L⁻¹) / 72 /.

Tabela 30 - Teor de zinco em amostras de água de mar, com ou sem dopagem

Mistura: PAN-Naftaleno 3 % (m / m)
 Coluna: 200 mg de mistura extratore
 Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ em DMF
 Volume final: 10 mL

QUANTIDADE ADICIONADA (µg)	VOLUME AMOSTRA (mL)	QUANTIDADE ENCONTRADA (µg)	CONCENTRAÇÃO DE Zn (II) (µg L ⁻¹)
1,3	150,0	2,70 ± 0,09	18,0
1,0	150,0	2,40 ± 0,08	16,0
-	150,0	1,30 ± 0,10	8,7
-	300,0	2,70 ± 0,09	9,0

Para cobalto analisaram-se amostras naturais provenientes de rios e lagoas da região. Os resultados, apresentados na tabela 31 indicam uma boa recuperação das quantidades adicionadas e uma boa concordância entre os resultados obtidos com e sem dopagem.

Para água de mar obtiveram-se os resultados apresentados na tabela 32. Novamente observa-se uma boa recuperação nas quantidades adicionadas e boa correlação entre os resultados obtidos para amostras dopadas e não dopadas.

Tabela 31 - Teor de cobalto em amostras de águas naturais, pelo método proposto com ou sem dopagem

Mistura: PAN-Naftaleno 3 % (m / m)
 Coluna: 200 mg de mistura extratora
 Solvente: HCl 1,0 mol L⁻¹ em DMF
 Volume final: 10 mL

AMOSTRA	VOLUME AMOSTRA (mL)	QUANTIDADE ADICIONADA (µg)	QUANTIDADE ENCONTRADA (µg)	CONCENTRAÇÃO ENCONTRADA (µg L ⁻¹)
Rio Atibaia	250,0	-	0,55 ± 0,01	2,2
Lagoa Unicamp	250,0	-	0,40 ± 0,03	1,6
Lagoa Taquaral	250,0	-	0,50 ± 0,03	2,0
Rio Atibaia	100,0	2,00	2,20 ± 0,12	22,0
Lagoa Unicamp	100,0	2,00	2,15 ± 0,10	21,5
Lagoa Taquaral	100,0	2,00	2,20 ± 0,11	22,0

Tabela 32 - Teor de cobalto em amostras água de mar, com ou sem dopagem

Amostra: 200 mL
 Mistura: PAN-Naftaleno 3 % (m / m)
 Coluna: 200 mg de mistura extratora
 Solvente: HCl 1,0 mol L⁻¹ em DMF

AMOSTRA	Co ADICIONADO (µg)	Co RECUPERADO (µg)	CONCENTRAÇÃO ENCONTRADA (µg L ⁻¹)
1	1,50	1,60 ± 0,05	8,0
2	1,30	1,40 ± 0,05	7,0
3	1,00	1,01 ± 0,06	5,0
4	-	0,10 ± 0,01	0,5

A quantidade de cobalto encontrada na amostra analisada equivale a uma concentração de 0,5 µg L⁻¹, concentração concordante com os dados da literatura (0,1-0,5 µg L⁻¹) / 72 /.

IV.2.6 - ESTUDO DE OUTRAS MISTURAS EXTRATORAS

A técnica de extração líquido-sólido utilizando complexantes adsorvidos em naftaleno constitui um recurso analítico relativamente novo. Sendo assim, não existe informação concreta sobre o mecanismo de adsorção, e menos ainda do tipo de interação existente entre o naftaleno e os complexantes adsorvidos. Deste modo, os sistemas até aqui estudados (vide tabela 3) operam com complexantes cuja

compatibilidade é testada empiricamente. Contudo, o naftaleno é considerado um excelente suporte para diversos tipos de agentes complexantes.

Utilizando PAN, confirmou-se as observações reportadas por Anjos / 94 /. O complexante impregna com eficiência superior a 99 % e o processo mostra rendimentos superiores a 90 %. Com esta mistura, o processo de extração é muito eficiente, de tal modo que 30 μg do íon metálico formam um anel colorido, perfeitamente distinguível no topo da coluna.

Interessou verificar, posteriormente, a possibilidade de se utilizar outros agentes complexantes. Utilizando-se HTTA, por exemplo, verificou-se pouca eficiência no processo de impregnação do naftaleno, utilizando-se uma proporção normal de 3% e, inclusive, aumentando-se progressivamente até proporções significativamente maiores (15%). Além disso, a pouca quantidade de complexante adsorvido (observação visual) era eliminada na etapa de condicionamento da coluna.

O procedimento de impregnação foi modificado, realizando-se em meio fortemente ácido, fortemente básico e com menores quantidades de acetona, não verificando-se significativas melhoras.

Testou-se um procedimento de impregnação bastante diferente, consistindo na fusão da mistura sólida HTTA - naftaleno. Através deste sistema conseguiu-se impregnações significativamente melhores, mas, ainda assim, o complexante era novamente lavado na etapa de condicionamento.

Utilizando ditizona, conseguiu-se melhores impregnações, ainda usando menores concentrações do reagente (0,1%). A extração, no entanto, não é satisfatória, devido a não haver formação do anel característico de complexação e sim uma distribuição não uniforme do complexo, passando grande parte do elemento de interesse sem ser complexado.

Resultados similares foram encontrados utilizando α -nitroso- β -naftol (1-nitroso-2-naftol).

Com difenilcarbazida consegue-se impregnações significativas, no entanto não foi observada complexação.

Um resumo de todas estas observações encontra-se apresentado na tabela 33.

Conforme comentado anteriormente, a principal dificuldade no estabelecimento de novos sistemas de extração baseia-se na falta de informações referentes ao mecanismo de impregnação. Desta maneira, o estudo das condições de impregnação deve ser realizado caso a caso, não existindo uma rotina que possa ser utilizada para um grande número de complexantes. Embora acredite-se que reagentes como a ditizona possam proporcionar um eficiente sistema de extração, não é possível chegar a estabelecer as melhores condições de impregnação, porque trata-se de um tópico que excede os objetivos do presente trabalho.

Tabela 33 - Impregnação e extração com complexantes diversos

Metal: 30 μ g
Naftaleno: 10,0 g

COMPLEXANTE	METAL	IMPREGNAÇÃO	EXTRAÇÃO	OBSERVAÇÕES
PAN	Cd (II), Zn (II) e Co (II)	total	eficiente	anel colorido
Ditizona	Co (II), Zn (II)	significativa	deficiente	não uniforme
HTTA	Fe (II)	parcial	não extrai	eluído
difenilcarbazida	Cr (VI)	significativa	não extrai	—
α -nitroso- β -naftol	Co (II)	significativa	deficiente	não uniforme

Em função dos resultados desfavoráveis obtidos nos estudos de impregnação com complexantes até agora não utilizados neste tipo de procedimentos, optou-se por verificar o comportamento de mercaptobenzotiazol, reagente utilizado com sucesso na extração de cobre, quando utilizado na proporção de 15% / 36 /.

Com objetivo de estudar a extração de cádmio, utilizaram-se impregnações de 10, 6 e 3%. Com uma impregnação de 10 % a extração de cádmio apresenta-se quantitativa, enquanto que para as duas impregnações menores obtém-se resultados pouco satisfatórios.

Por último, testou-se a eficiência deste novo sistema de extração, realizando-se a respectiva curva de extração (% extração versus pH), apresentada na figura 12 e na tabela 34.

A faixa de pH estudada para este sistema corresponde aproximadamente à mesma utilizada nos estudos de cádmio no sistema PAN-naftaleno. Pode-se observar, comparando-se os dois sistemas, que os resultados obtidos com mercaptobenzotiazol são significativamente diferentes, observando-se, neste último caso, um considerável aumento da região de recuperação total no intervalo de pH compreendido entre 6,0-8,0.

Tabela 34 - Efeito do pH na extração de cádmio utilizando mercaptobenzotiazol como complexante

Cádmio: 30 μg

Mistura: Mercaptobenzotiazol-Naftaleno 10 % (m / m)

Coluna: 200 mg de mistura extratora

Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ em DMF

pH	% DE CÁDMIO EXTRAÍDO
5,0	11
5,5	52
5,8	92
6,0	>99
6,5	>99
7,0	>99
7,5	>99
8,0	>99
8,3	86
8,5	77
9,0	59

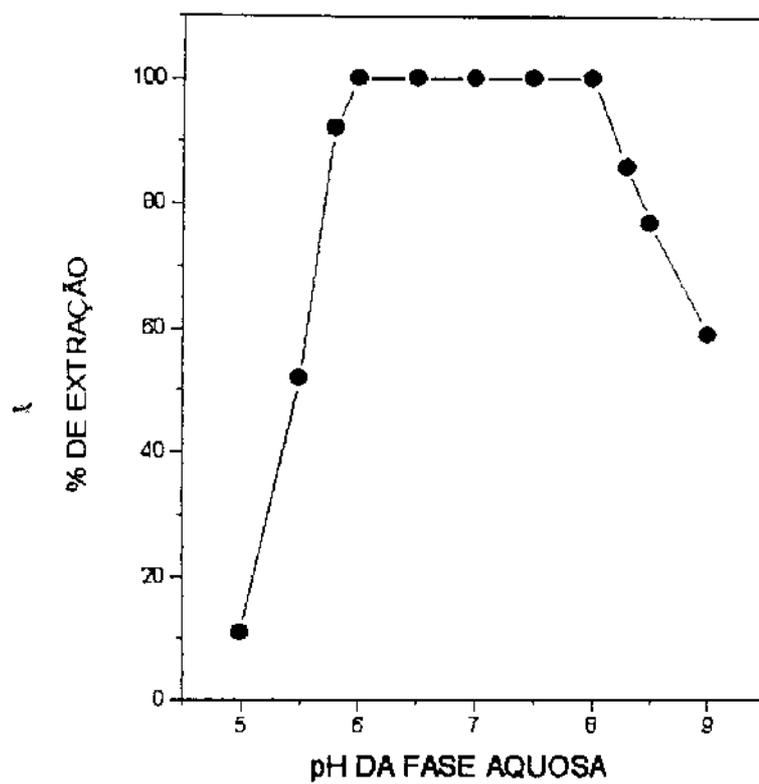


Figura 12 - Efeito do pH na extração de cádmio utilizando mercaptobenzotiazol como complexante

Cádmio: 30 μg

Mistura: Mercaptobenzotiazol-Naftaleno 10 % (m/m)

Coluna: 200 mg de mistura extratora

Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ em DMF

Estudando-se a recuperação de zinco através da realização de curvas de extração, obtiveram-se os resultados representados na figura 13.

Observa-se nesta figura que a recuperação de zinco é incompleta, apresentando um máximo de 80 %, além de uma abrupta diminuição em valores de pH superiores a 7,0. É possível que este fato deva-se a reações de hidrólise e é incoerente com os resultados obtidos na extração envolvendo PAN (figura 9); no entanto, a leve turbidez apresentada pelas amostras após ajuste de pH em valores superiores a 7,0 sugere que reações de hidrólise poderiam ser favorecidas pelo fato de mercaptobenzotiazol formar complexos de menor estabilidade que os análogos formados por PAN.

A baixa recuperação verificada também em pH inferiores a 7,0, leva a pensar num efeito de solubilização do complexante por soluções aquosas de maior acidez. Esta hipótese é reforçada pelo fato da solução aquosa eluída da coluna se mostrar opalescente e pelo fato do conteúdo da coluna perder a sua coloração amarelada clara, que é característica da mistura extratora.

Situações deste tipo, além de outros fenômenos observados quando utilizam-se outros complexantes de grande interesse analítico (ex.: difizona), abrem um interessante caminho para pesquisas futuras, dando-se continuidade aos trabalhos que pretendem avaliar a potencialidade desta metodologia proposta.

Nas extrações envolvendo mercaptobenzotiazol encontraram-se resultados que sugerem boas características do complexante para formar parte de uma metodologia de pré-concentração deste tipo. Contudo, o estabelecimento das condições ótimas de recuperação deve ser realizado através de um estudo mais aprofundado, similar ao realizado e descrito neste trabalho para o reagente PAN.

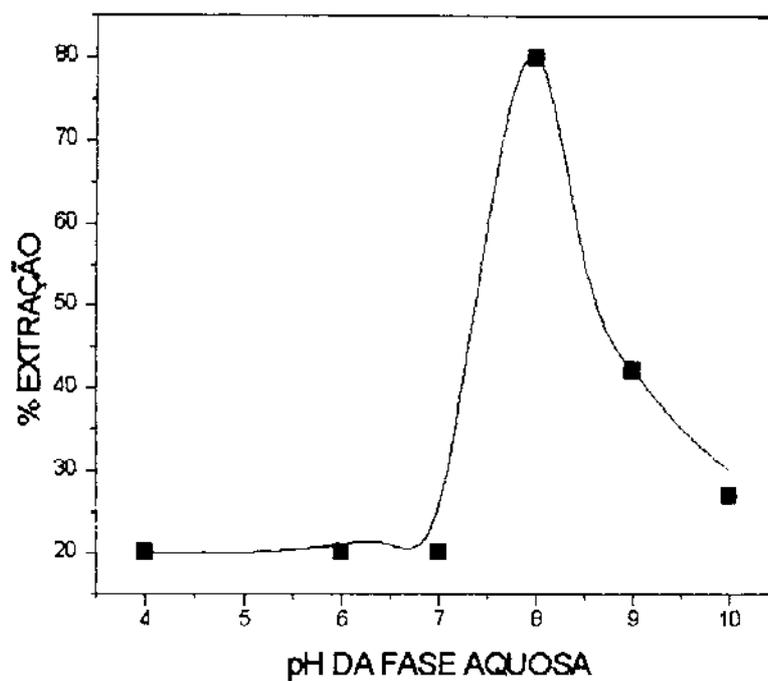


Figura 13 - Efeito do pH na extração de zinco utilizando mercaptobenzotiazol como complexante

Zinco: 30 μg

Mistura: Mercaptobenzotiazol-Naftaleno 10 % (m / m)

Coluna: 200 mg de mistura extratora

Solvente: HCl 0,5 mol L⁻¹ em DMF

V - CONCLUSÕES

- A técnica proposta constitui um procedimento que, com relativa simplicidade, rapidez e economia, permite a separação e pré-concentração de Cd (II), Zn (II) e Co (II) por reação com PAN imobilizado em naftaleno. A este respeito, é importante salientar que grande parte da simplicidade da técnica está representada pela não necessidade de eluição. O conteúdo da coluna é totalmente dissolvido, o que se traduz em ganhos de tempo e em minimização das possibilidades de perda de material.
- O método apresenta-se econômico, devido à vantagem de se utilizar pequenas quantidades da mistura extratora, a qual contém pequenas quantidades de PAN imobilizado em naftaleno, reagente considerado relativamente barato.
- A possibilidade de se utilizar grandes volumes de fase aquosa (até 300 mL para Cd e 400 mL para Zn e Co) e pequenos volumes de fase orgânica, para dissolução do conteúdo da coluna (tipicamente 10 mL), permite obter importantes graus de concentração, 30 vezes para Cd (II) e 40 vezes para Zn (II) e Co (II), o que permite que a metodologia possa ser utilizada em determinações a nível de traços e ultra-traços.
- A solução de HCl em dimetilformamida para os três metais estudados, mostra-se bastante eficiente para a total dissolução das misturas metal-PAN-naftaleno.

- A técnica sofre interferências de outras espécies metálicas capazes de formar complexos com PAN em valores de pH próximos à faixa de máxima extração dos metais em estudo. Mesmo assim, os íons metálicos que mostraram ser interferentes manifestam a sua interferência quando presentes em grande quantidade (tipicamente, $100 \mu\text{g}$), quantidades dificilmente encontradas em amostras aquosas de origem natural. Tal interferência, no entanto, diminui significativamente com a utilização de mascarantes (KI, NaCN e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).
- A metodologia pode ser aplicada com sucesso em diversas matrizes aquosas de interesse ambiental, permitindo resultados confiáveis que se caracterizam por apresentar desvios padrão relativos da ordem de 3 %.
- O limite da determinação para o método em estudo corresponde a $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$ ($0,5 \mu\text{g}$ em 300 mL) para cádmio e $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ($0,5 \mu\text{g}$ em 400 mL) para zinco e cobalto. Contudo, estima-se que o limite da determinação, calculado em função das concentrações mínimas de medição, pode atingir valores ainda mais baixos, pois a dissolução do conteúdo da coluna pode ser perfeitamente realizada com volumes inferiores a 10 mL.

Sugestão para estudos futuros

Como foi comentado anteriormente, a inexistência de um modelo que permita prever as interações entre naftaleno e complexantes diversos faz com que seja necessário a realização de estudos caso a caso. Como, em geral, os trabalhos apresentam o objetivo de aplicar as metodologias desenvolvidas, a etapa de obtenção do adsorvente se reduz a testar a impregnação em condições previamente determinadas em função de antecedentes bibliográficos. Assim, complexantes que não impregnam geralmente são descartados, em vez de estudar mais profundamente a influência dos parâmetros envolvidos.

Deste fato, surge uma interessante linha de pesquisa que consiste num estudo profundo da relação naftaleno-complexante, de modo a encontrar as condições necessárias para a preparação de misturas complexantes envolvendo importantes reagentes analíticos que não tem sido utilizados em procedimentos deste tipo em função da dificuldade de impregnação (ex.: HTTA, ditizona, etc.).

APÊNDICE

Condições analíticas para os metais em estudo por Espectrometria de Absorção Atômica

- Utilizando Chama

Corretor de fundo: lâmpada de Deutério

Composição da chama: Ar / Acetileno

Nebulização: pérola de impacto

Condições	Cádmio	Zinco	Cobalto
Corrente da lâmpada (mA)	4-8	15-20	30-40
Fenda (nm)	0,7	0,7	0,2
Comprimento de onda (nm)	228,8	213,9	240,7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- /1/ - Forstner, U. and Wittmann, G.T.W.. **Metal Pollution In the Aquatic Environment**. Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- /2/ - Salomons, W. and Forstner, U.. **Metals In the Hydrocycle**. Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- /3/ - Tsalev, D. L. and Zaprianov, Z. K.. **Atomic Absorption Spectrometry In Occupational and Environmental Health Practice**. Vol. 1, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1984.
- /4/ - Walsh, A.. **The Application of Atomic Spectra to Chemical Analysis**. *Spectrochim. Acta* 7 (1955) 108-117.
- /5/ - Leyden, D. E. and Wegscheider, W.. **Preconcentration for Trace Element Determination In Aqueous Samples**. *Anal. Chem.* 53 (1981) 1059 A -1065 A.
- /6/ - Wilson, A. L.. **The Chemical Analysis of Water**. The Society for Analytical Chemistry, London, 1974.
- /7/ - Van Griekew, R.. **Preconcentration Methods for the Analysis of Water by X-Ray Spectrometric Techniques**. *Anal. Chim. Acta* 143 (1982) 3-24.

- /8/ - Morrison, G. H. and Freiser, H.. Solvent Extraction In Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, New York, 1957.**
- /9/ - Stary, J.. The Solvent Extraction of Metal Chelates. Pergamon Press Ltd., New York, 1964.**
- /10/ - Minczewski, J.; Chwastowski, J. and Dybczywki, R.. Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis. John Wiley&Sons, New York, 1982.**
- /11/ - Place, A. R.. Application of N,N-Dimethylformamide to Atomic Absorption Spectrophotometry of Organometallic Compounds. *Anal. Chem.* 49 (1977) 2122-2123.**
- /12/ - Elci Latif.. Determination of Copper, Cadmium and Lead in Zinc Metal by Preconcentration onto Activated Carbon Combined with Direct Current Arc Atomic Emission Spectrography. *Anal. Lett.* 26 (1993) 2667-2677.**
- /13/ - Singh, Ajai K. and Rita, P.. Amberlyst A-26 Resin Loaded with Pyrocatechol Violet-Preparation and Applications. Spectrophotometric Determination of Lead and Cadmium. *Microchem. J.* 43 (1991) 112-115.**
- /14/ - Braun, T. and Abras, M. N.. Spectrophotometric Determination of Traces of Cobalt In Water after Preconcentration on Reagent-Loaded Polyurethane Foams. *Anal. Chim. Acta* 119 (1980) 113-119.**
- /15/ - Akman, S.; Ince, H. and Kokcu, U.. Determination of some Trace Elements In Sea-water by Atomic Absorption Spectrometry after Concentration with Modified Silicas. *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 187-189.**

/16/ - Terada K.; Inoue, A.; Inamura, J. and Kiba, T.. 2-Mercaptobenzothiazole Supported on Silica Gel for the Chromatographic Concentration of Cadmium, Copper, Lead, and Zinc In Natural Water Samples. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1977) 1060-1065.

/17/ - Fujinaga, T.; Kuwamoto, T. and Nakayama, E.. Solid-Liquid Separation After Liquid-Liquid Extraction.. *Talanta* 16 (1969) 1225-1226.

/18/ - Satake, M.; Matsumura, Y. and Fujinaga, T.. Spectrophotometric Determination of Nickel after Separation by Adsorption of Its α - Furdioxime Complex on Naphthalene. *Talanta* 25 (1978) 718-720.

/19/ - Satake, M.; Ishida, K. Puri, B. K. and Usami, S.. Preconcentration of Copper In Water Samples with 2-Mercaptobenzothiazole on Naphthalene. *Anal. Chem.* 58 (1986) 2502-2504.

/20/ - Nagahiro, T.; Uesugi, K. and Satake, M.. Determination of Copper II by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry after Separation by Adsorption of its 1,4-Dihydroxyanthraquinone Complex onto Microcrystalline Naphthalene. *Analisis* 16 (1988) 120-123.

/21/ - Kumar, A. and Shukla, Rama K.. Spectrophotometric Determination of Zinc and Cadmium after Coprecipitation of their Piperidinedithiocarbamates onto Microcrystalline Naphthalene and Replacement with Copper. *J. Anal. Chem. USSR* 46 (1990) 221-225.

/22/ - Satake, M.; Matsumura, Y. and Mehra, Mool C.. Spectrophotometric Determination of Iron (III) after Separation by Adsorption of Its

2-Thenoyltrifluoroacetone Complex on Microcrystalline Naphthalene. *Mikrochim. Acta* 1 (1980) 455-464.

/23/ - Puri, B. K.; Wasey, A. and Katyal, M.. Spectrophotometric Determination of Iron after Separation of Its 9,10-Phenanthrenequinone Monoximate on Microcrystalline Naphthalene. *Mikrochim. Acta* 3 (1989) 17-23.

/24/ - Alfonso, N. M. and Lacomba, S. Arpadjan.. Preconcentration of Ga and In with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol on Naphthalene. *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.* 43 (1990) 53-55.

/25/ - Gao, J.; Hu, G.; Kang, J. and Bai, G.. 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol (PAN) as Extractant in Solid-Liquid Extraction of Some Trivalent Rare Earth Elements. *Talanta* 40 (1993) 195-200.

/26/ - Ishida, K.; Puri, B. K. and Satake, M.. Determination of Bismuth by Flame Atomic-Absorption Spectrophotometry after Separation by Adsorption of Its 2-Mercaptobenzothiazole Complex on Microcrystalline Naphthalene. *Talanta* 32 (1985) 207-208.

/27/ - Thorburn Burns, D. and Chimpalee, D.. Spectrophotometric Determination of Bismuth after Extraction of 1-Naphthylmethyltriphenylphosphonium tetralodobismuthate (III) with Microcrystalline Benzophenone. *Anal.Chim. Acta.* 256 (1992) 87-90.

/28/ - Thorburn Burns, D. and Chimpalee, D.. Spectrophotometric Determination of Niobium after Extraction with Thiocyanate and 1- Naphthylmethyltriphenylphosphonium Chloride into Microcrystalline 1,4-Dichlorobenzene. *Anal. Chim. Acta* 256 (1992) 307-310.

/29/ - Kumar, A. and Jain, M.. Spectrophotometric Determination of Cu after Adsorption of its Tetrahydrofurfurylxanthate by Microcrystalline Naphthalene. *J. Anal. Chem. of the USSR.* 44 (1989) 1741-1743.

/30/ - Bhagavathy, V.; Reddy, M. L. P.; Rao, P. T. and Damodaram, A. D.. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) Determination of Lanthanides after Preconcentration on 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol Modified Naphthalene. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 149 (1991) 35-40.

/31/ - Nagahiro, T.; Puri, B. K.; Katyal, M. and Satake, M.. Determination of Nickel by Flame Atomic-Absorption Spectrophotometry After Separation by Adsorption of its NiOXine Complex on Microcrystalline Naphthalene. *Talanta* 31 (1984) 1008-1009.

/32/ - Satake, M. and Mehra, M. C.. Spectrophotometric Determination of Magnesium Through Adsorption of its Oxinate Complex on Microcrystalline Naphthalene. *Analyst* 27 (1982) 182-187.

/33/ - Mehra, M. C.; Puri, B. K.; Iwasaka, K. and Satake, M.. Determination of Palladium by Atomic-absorption Spectrophotometry after Adsorption of its Acenaphthenequinone Dioxime Complex on Microcrystalline Naphthalene. *Analyst* 110 (1985) 791-793.

/34/ - Satake, M.; Kano, G.; Usami, S. and Puri, B. K.. Atomic-Absorption Spectrophotometric Determination of Palladium after Separation by Co-precipitation of its 2-Mercaptobenzimidazol Complex with Microcrystalline Naphthalene. *Ind. J. Chem.* 27A (1988) 268-270.

/35/ - Satake, M.; Lee, J. R.; Puri, B. K. and Katyal, M.. Column Preconcentration of Copper with Ion-Pair of 2-Nitroso-1-Naphthol-4-Sulfonic Acid and Tetradecyldimethylbenzylammonium Chloride Supported on Naphthalene prior to Dissolution and Copper Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analisis* 20 (1992) 49-53.

/36/ - Usami, S.; Yamada, S.; Puri, B. K. and Satake, M.. Chromatographic Preconcentration of Copper In Environmental and Biological Samples Using 2,4,6-Tris(2-Pyridyl)-1,3,5-Triazine-Tetraphenylborate-Naphthalene Adsorbent. *Mikrochim. Acta.* 1 (1989) 263-270.

/37/ - Puri, B. K. and Balani, S.. Column Chromatographic Preconcentration of Copper In Alloys and Complex Materials Using 9,10 Phenanthrene-quinonemonoxime; Alloys and Environmental Samples. *Anal. Lett.* 25 (1992) 593-606.

/38/ - Satake, M. and Kano, G.. Preconcentration of Copper with the Ion-Pair of 1,10-Phenanthroline and Tetraphenylborate on Naphthalene. *Anal. Chim. Acta* 199 (1987) 209-214.

/39/ - Usami, S.; Kijimoto, H.; Mehra, M. C. and Satake, M.. Preconcentration of Silver with the Ion-pair of 1,10-Phenanthroline and Tetraphenylborate on Naphthalene. *Asian J. Chem.* 1 (1989) 105-111.

/40/ - Satake, M.; Miura, J.; Usami, S. and Puri, B. K.. Use of Dimethylglyoxime, Acenaphthenequinone Dioxime and Mixed Ligands of Dimethylglyoxime and Acenaphthenequinone Dioxime Supported on Naphthalene for the Pre-concentration and Determination of Nickel in Alloys, Tea and Water

Samples Using Atomic Absorption Spectrometry. *Analyst* 114 (1989) 813-818.

/41/ - Satake, M.; Sugita, N. and Katyal, M.. Column Preconcentration of Nickel In Alloys and Tea Leaves with Phenanthrenequinonedioxime Supported on Naphthalene. *Ann. Chim.* 80 (1990) 385-391.

/42/ - Puri, B. K.; Satake, M.; Miura, J. and Usami, S.. Column Preconcentration of Palladium Using Phenanthrenequinonedioxime Supported on Naphthalene by Atomic Absorption Spectroscopy. *Anal. Lett.* 22 (1989) 2835-2846.

/43/ - Usami, S.; Fukami, T.; Kinoshita, E.; Puri, B. K. and Satake, M.. Column Chromatographic Preconcentration of Palladium with Dimethyl Glyoxime and Acenaphthenequinone Dioxime on Naphthalene. *Anal. Chim. Acta* 230 (1990) 17-22.

/44/ - Miura, J.; Sugita, N. and Satake, M.. Column Chromatographic Preconcentration of Cobalt in Aluminum Alloys and Steels with 2-Nitroso-1-naphthol-4-Sulfonic Acid-Tetradecyldimethylbenzylammonium Ion Pair Supported on Naphthalene. *Microchem. J.* 42 (1990) 306-313.

/45/ - Miura, J.; Arima, S. and Satake, M.. Tetradecyldimethylbenzylammonium Thiocyanate Adsorbent Supported on Naphthalene for the Preconcentration and Determination of Cobalt in Aluminium Alloys and Steels Using Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 237 (1990) 201-206.

/46/ - Satake, M.; Nagahiro, T. and Puri, B. K.. Column Preconcentration of Cobalt In Alloys and Pepperbush Using 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-

diethylaminophenol and Ammonium Tetrphenylborate Adsorbent Supported on Naphthalene with Subsequent Determination Using Atomic Absorption Spectrometry. *Analyst* 118 (1993) 85-88.

/47/ - Satake, M.; Nagahiro, T. and Puri, B. K.. Column Preconcentration of Iron (III) with an Ion Pair of 1,2-Dihydroxybenzene-3,5-Disulfonate and Benzyldimethyltetradecylammonium Ion Supported on Naphthalene Using Flame Atomic Absorption. *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 183-186.

/48/ - Nagahiro, T.; Uesugi, K. and Satake, M.. Chromatographic Pre-concentration of Iron (III) 1,10-Phenanthroline and Tetrphenylborate Supported on Naphthalene. *Analyst* 111 (1986) 1389-1391.

/49/ - Puri, B. K.; Satake, M.; Kano, G. and Usami, S.. Selective Preconcentration of Iron in Beverages and Water Samples Using 2,4,6-Triazine-Tetrphenylborate-Naphthalene Adsorbent. *Anal. Chem.* 59 (1987) 1850-1852.

/50/ - Miura, J.; Arima, S. and Satake, M.. Column Chromatographic Pre-concentration of Iron (III) in Alloys and Biological Samples with 1-Nitroso-2-Naphthol-3,6-disulphonate and Benzyldimethyltetradecylammonium-Perchlorate Adsorbent Supported on Naphthalene Using Atomic Absorption Spectrometry. *Analyst* 115 (1990) 1191-1195.

/51/ - Usami, S.; Kijimoto, H.; Puri, B. K. and Satake, M.. Preconcentration of Thallium (I) with the Ion Pair of 1,10-Phenanthroline-Tetrphenylborate Naphthalene Adsorbent. *Microchem. J.* 40 (1989) 335-340.

/52/ - Cheng, K. L. and Bray, R. H.. 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol as a Possible Analytical Reagent. *Anal. Chem.* 27 (1955) 782-785.

/53/ - Cheng, K. L.; Ueno, K. and Imamura, T.. Handbook of Organic Analytical Reagents. CRC Press Inc., Boca Raton, 1982.

/54/ - Shibata, S.. 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol (PAN) in Flaschka, H. A. and Bamard, A. J.. *Chelates in Analytical Chemistry*. vol. 4, Marcel Dekker, Inc., New York (1972) 15-107.

/55/ - Anderson, R. G. and Nickless, G.. Heterocyclic Azo Dyestuffs in Analytical Chemistry. A Review. *Analyst*, 92 (1967) 207-217.

/56/ - Qureshi, I. H. and Cheema, M. N.. Extraction Studies of the Group I B, II B and III A - V A Elements Using 1-(2-Pyridylazo) 2-Naphthol as Chelating Reagent. *J. Radioanal. Chem.* 22 (1974) 75-82.

/57/ - Cheema, M. N.; Qureshi, I. H.; Ashraf, M. and Hanif, I.. Extraction Studies of the Group VB - VIIB and VIII Elements Using 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol as Chelating Reagent. *J. Radioanal. Chem.* 35 (1977) 311-319.

/58/ - Puschel, R.; Lassner, E. and Katzengruber, K.. Selektive Spektralphotometrische Bestimmung von Eisen, Kobalt und Nickel nebeneinander mit 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 223 (1966) 414-426.

/59/ - Watanabe, H.. Spectrophotometric Determination of Cobalt with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol and Surfactantes. *Talanta* 21 (1974) 295-302.

/60/ - Shibata, S.. Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Metals with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol. *Anal. Chem. Acta* 25 (1961) 348-359.

/61/ - Puschel, R.. Anwendung Der Rontgenfluoreszenz In Der Spurenanalyse- II. Anreicherung von Spurenmetallen Durch Fallung mit 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol. *Talanta* 16 (1969) 351-358.

/62/ - Watanabe, H.; Berman, S. and Russell, D. S.. Determination of Trace Metals In Water Using X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Talanta* 19 (1972) 1363-1375.

/63/ - Krasiejko, M. and Marczenko, Z.. Separation and Spectrophotometric Determination of Trace Elements In High-Purity Cadmium. *Mikrochim. Acta* (1975) 585-596.

/64/ - Tanigawa, M.; Honjo, T. and Terada, K.. Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Cadmium In Water as Its 1- (2-Pyridylazo)-2-Naphthol Chelate by Means of Extraction Spectrophotometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 338 (1990) 919.

/65/ - Blanco, M.; Coello, J.; Iturraga, H.; Maspoch, S. and Bertran, E.. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Zinc (II) and Nickel (II) with 1- (2-Pyridylazo)-2-Naphthol. *Mikrochim. Acta* 108 (1992) 53-59.

/66/ - Pérez Pavón, J. L. and Moreno Cordero, B.. Micellar Systems In Flow Injection: Determination of Gadolinium with 1- (2-Pyridylazo)-2-Naphthol In the Presence of Triton X-100. *Analyst* 117 (1992) 215-217.

/67/ - Giraudi, G.; Pari, C. and Mentasti, E.. Concentration of Trace Metals by Adsorption as PAN Complexes on C-18 - Bonded Silica Gel. *Ann. Chim. Rome* 74 (1984) 307-313.

/68/ - Yoshimura, K.; Toshimitsu, Y. and Ohashi, S.. Ion-Exchanger Colorimetry-VI Microdetermination of Nickel in Natural Water. *Talanta* 27 (1980) 693-697.

/69/ - Luoma, S. N.. Bioavailability of Trace Metals to Aquatic Organisms - A Review. *Sci. Total Environ.* 28 (1983) 1-22.

/70/ - Snell, F. D. and Ettore, L. S.. *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*. Interscience Publishers, New York, 1970.

/71/ - Asimov, I.. *Los Materiales del Universo*. Editorial Hobbs-Sudamericana S.A. Buenos Aires, 1967.

/72/ - O'Neill, P.. *Environmental Chemistry*. Second edition, Chapman & Hall, New York, 1993.

/73/ - Minear, R. A. and Keith, L. H.. *Water Analysis. Inorganic Species*. Part I. Academic Press, Inc., Orlando, 1982.

/74/ - Robards, K. and Worsfold, P.. *Cadmium : Toxicology and analysis. A Review. Analyst* 116 (1991) 549-568.

/75/ - Hampel, C. A.. *Rare Metals Handbook*. Second Edition Robert E. Krieger Publishing Co. Inc. Huntington, 1971.

/76/ - Aylett, B. J.. The Chemistry of Zinc, Cadmium and Mercury. Pergamon Press, New York, 1973.

/77/ - Cattle, J. E.. Atomic Absorption Spectrometry. Elsevier, Amsterdam 1982.

/78/ - Mentasti, E.; Nicolotti, A.; Porta, V. and Sarzanini, C.. Comparison of Different Pre-concentration Methods for the Determination of Trace Levels of Arsenic, Cadmium, Copper, Mercury, Lead and Selenium. *Analyst* 114 (1989) 1113-1117.

/79/ - Ramesh Babu, D. and Naidu, P. R.. A Solvent Extration-Atomic Absorption Technique for the Simultaneous Determination of Low Concentrations of Iron, Nickel, Chromium and Manganese In Drinking Water. *Talanta* 38 (1991) 175-179.

/80/ - Vernon, F. and Wani, C. D.. Preconcentration Methods for Determination of Copper, Cadmium, Lead and Zinc In Waters: A Comparative Study. *Anal. Proc.* 30 (1993) 442-445.

/81/ - Salbu, B.. Analysis of Trace Elements and Their Physico-Chemical Forms In Natural Waters. *Mikrochim. Acta* 2 (1991) 29-37.

/82/ - Dubey, R. K. and Puri, B. K.. Differential-pulse Polarographic Determination of Cadmium In Various Environmental Samples After Adsorption of Its Quinolin-8-olate Complex on to Microcrystalline Naphthalene. *Analyst* 119 (1994) 141-144.

/83/ - Vermeiren, K.; Vandecasteele, C. and Dams, R.. Determination of Trace Amounts of Cadmium, Lead, Copper and Zinc in Natural Waters by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Thermospray Nebulisation, after Enrichment on Chelex-100. *Analyst* 115 (1990) 17-22.

/84/ - Fang, Z.; Gou, T. and Welz, B.. Determination of Cadmium, Lead and Copper in Water Samples by Flame Atomic-Absorption Spectrometry with Preconcentration by Flow-Injection On-Line Sorbent Extration. *Talanta* 38 (1991) 613-619.

/85/ - López García, A.; Blanco González, E. and Sanz-Medel, A.. Determination of Trace Elements in Seawater by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with and without a Preconcentration Step. *Mikrochim. Acta* 112 (1993) 19-29.

/86/ - Carlos Bruhn F. and Gladys Navarrete A.. Matrix Modification for the Direct Determination of Cadmium in Urine by Electrothermal Atomic Absortion Spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 130 (1981) 209-214.

/87/ - Takada, K. and Hirokawa, K.. Determination of Traces of Lead and Cadmium in High-Purity Tin by Polarized Zeeman Atomic-Absorption of Solid Sample in a Graphite-cup Cuvette. *Talanta* 30 (1983) 329-332.

/88/ - Richter, P.; Fernández-Romero, J. M.; Luque de Castro, M.D. and Valcárcel, M.. Integrated FIA / HPLC Method for Preconcentration and Determination of Transltion Metal Ions. *Chromatographia* 34 (1992) 445-449.

/89/ - Yongtao Li; Van Loon, J. C. and Barefoot, R. R.. Preconcentration of Trace Elements in Potable Liquids by means of a Liquid Membrane Emulsion for Flame Atomic Absorption Determination. *Fresenius J. Anal. Chem.* 345 (1993) 467-470.

/90/ - Agraz, R.; Sevilla, M. T. and Hernández, L.. Chemically Modified Electrode for Simultaneous Determination of Trace Metals and Speciation Analysis. *Anal. Chim. Acta* 273 (1993) 205-212.

/91/ - Kuang-Shie Huang and Shih-Jen Jiang.. Determination of Trace Levels of Metal Ions in Water Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after On-Line Preconcentration on SO₃-oxine CM-cellulose. *Fresenius J. Anal. Chem.* 347 (1993) 238-242.

/92/ - Alexandrova, A. and Arpadjan, S.. Determination of Trace Elements in Analytical-reagent Grade Sodium Salts by Atomic Absorption Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry After Preconcentration by Column Solid Phase Extraction. *Analyst* 118 (1993) 1309-1312.

/93/ - Schwarzenbach, G. and Irving, H.. Complexometric Titrations. Methuven and Co. Ltda., New York, 1960.

/94/ - Anjos, A. P.. Determinação de Traços de Manganês por Espectrofotometria de Absorção Atômica após Pré-Concentração Seletiva em Coluna contendo 1-(2-Piridilazo)-2-Naftol [PAN] Adsorvido em Naftaleno Microcristalino. Tese de Mestrado, Campinas, SP, UNICAMP, 1992.

/95/ - Marczenko, Z.; Kasiura, K. and Krasiejko, M.. Cation-Exchange Separation and Colorimetric Determination of Some Elements in Trace Analysis of Platinum-Rhodium (10 %) Alloys. *Mikrochim. Acta* (1969) 625-633.

/96/ - Sary, J.. Systematic Study of the Solvent Extraction of Metal Oxinates. *Anal. Chem. Acta* 28 (1963) 132-149.

/97/ - Donaldson, E. M. and Inman, W. R.. Determination of Manganese in High-Purity Niobium, Tantalum, Molybdenum and Tungsten Metals with PAN. *Talanta* 13 (1966) 489-497.

/98/ - Dean Adams, V.. *Water & Wastewater. Examination Manual*. Lewis Publishers, Inc., Chelsea, 1991.

/99/ - Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E. and Trussell, R. R.. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 17th Edition, American Public Health Association, Washington, 1989.

/100/ - Kolthoff, I. M. and Sandell, E. B.. *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. Third Edition, MacMillan Company, New York, 1967.

/101/ - Shibata, S.. Solvent Extraction Behavior of Some Metal 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol Chelates. *Anal. Chim. Acta* 23 (1960) 367-369.