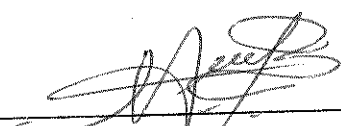


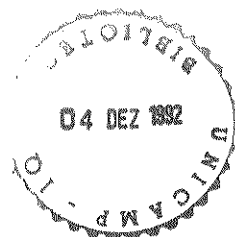
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida  
por Aparecida Pereira dos Anjos e aprovado pela Comissão  
Julgadora no dia 27 de agosto de 1992.

  
Prof. Dr. Nivaldo Baccan



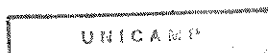
DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE MANGANÊS POR ESPEC-  
TROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA APÓS PRÉ-  
-CONCENTRAÇÃO SELETIVA EM COLUNA CONTENDO  
I-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL IPANI ADSOR-  
VIDO EM NAFTALENO MICROCRISTALINO  
APARECIDA PEREIRA DOS ANJOS  
*Tese de Mestrado*



ORIENTADOR: PROF. DR. NIVALDO BACCAN

CAMPINAS - S.P.

- 1992 -



## CURRICULUM VITAE

Nome: APARECIDA PEREIRA DOS ANJOS

Data de nascimento: 27 de agosto de 1963

Filiação: José Pereira dos Anjos e Maria Alves dos Anjos

Escolaridade: Pós-Graduação: Universidade Estadual de Campinas

UNICAMP

Curso: Mestrado em Química Analítica

Graduação: Universidade Estadual de Campinas

UNICAMP

Curso: Química

Participação em Congressos: VI ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica - setembro de 1991 - Araraquara - SP

13ª SBQ - maio de 1990 - Caxambú-MG.

Até o pardal encontrou casa  
e a andorinha ninho para si;  
eu encontrei teus altares  
Senhor...

Salmos 84

À minha querida mãe, Maria.

À memória de meu pai, José.

Dedico

Lorena, Patrício e Nívia...

amigos do coração e companheiros  
de todas as horas; com vocês di-  
vido essa vitória!

## AGRADECIMENTOS

- À direção do Instituto de Química da Unicamp pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho.

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

- Ao Prof. Dr. Nivaldo Baccan pela sua orientação e dedicação durante todo este trabalho.

- Às Prof.<sup>as</sup> Bell e Solange pelas valiosas sugestões e críticas, além da amizade, é claro!

- Ao Prof. Dr. Roy E. Bruns pela correção do "Abstract".

- Ao meu namorado Marcelo, pelo seu amor e dedicação.

- Aos amigos: Marquinho, Jarbas, Dri, Beth, Fred, Rosa, Elias, Conceição, Anderson, Dena, Ileana, Roney, Cláudio, Sebastião, Noêmia, Sônia, Mônica e Ivânio.

- Aos funcionários do Instituto de Química da Unicamp, em especial ao Paulo, Billy e Fontana, pela grande ajuda demonstrada no decorrer deste trabalho.

- À Sílvia pelo excelente trabalho datilográfico e à Normélia pelo trabalho de impressão e montagem final desta tese.

- Aos membros da Comissão Examinadora deste trabalho, de quem aguardo críticas e sugestões.

Além dessas, muitas outras pessoas contribuíram para a realização deste trabalho. Agradeço a todos, mesmo àqueles cujos nomes não estão escritos aqui.

# CONTEÚDO

	PÁGINA
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	x
<b>CAPÍTULO I</b>	
Apresentação: I.1. Introdução.....	01
I.2. Objetivos.....	02
<b>CAPÍTULO II</b>	
Revisão Bibliográfica.....	03
II.1. Manganês.....	03
II.1.1. Ocorrência.....	03
II.1.2. Essencialidade/Toxidez.....	04
II.1.3. Utilização.....	04
II.1.4. Métodos para Determinação de Manganês..	05
II.2. PAN.....	05
II.2.1. Considerações Gerais.....	05
II.2.2. PAN como Reagente Analítico.....	09
II.3. Extração Líquido-Sólido.....	11
<b>CAPÍTULO III</b>	
Parte Experimental.....	16
III.1. Reagentes/Solução.....	16
III.2. Preparação da Mistura 3% PAN-Naftaleno (m/m)..	17
III.3. Sistema para Extração Líquido-Sólido.....	19

III.4. Preparação das Colunas.....	19
III.5. Estudo dos Parâmetros Envolvidos na Extração..	21
III.5.1. Estudo do Efeito da Acidez.....	21
III.5.2. Estudo da vazão.....	21
III.5.3. Determinação da Capacidade da Coluna.	22
III.5.4. Estudo do Efeito do Volume de Fase Aquosa.....	22
III.5.5. Estudo dos Interferentes/Mascarantes.	23
III.5.5.a. Cátions.....	23
III.5.5.b. Ânions.....	23
III.5.5.c. Mascarante.....	24
III.6. Amostras.....	24
III.6.1. Águas Naturais.....	24
III.6.2. Urina.....	25
III.6.3. Vidro.....	25

#### CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão.....	27
IV.1. Eficiência da Impregnação do PAN no Naftaleno..	27
IV.2. Sistema para Extração Líquido-Sólido.....	28
IV.3. Solventes para o Sistema Mn-PAN/Naftaleno.....	30
IV.4. Efeito da vazão.....	31
IV.5. Efeito da acidez.....	32
IV.6. Efeito do Agente Redutor.....	35
IV.7. Efeito do Volume de Fase Aquosa.....	35
IV.8. Capacidade da Coluna.....	37
IV.9. Interferentes/Mascarantes.....	38

IV.10. Verificação da Exatidão do Método.....	43
IV.11. Amostras.....	44
<b>CAPÍTULO V</b>	
Conclusões.....	46
<b>APÊNDICES</b>	
A - Soluções-Estoque dos Interferentes.....	48
B - Condições de Análise para E.A.A.....	50
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>51</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

PÁGINA

Figura II.1. Equilíbrio ácido-base do PAN.....	07
Figura II.2. Íons Metálicos que reagem com PAN formando com- plexos coloridos.....	08
Figura II.3. Estrutura do complexo metal-PAN na razão mo- lar 1:1 metal:ligante.....	09
Figura II.4. Estrutura do complexo metal-PAN na razão mo- lar 1:2 metal:ligante.....	09
Figura III.1. Preparação da mistura PAN-naftaleno.....	18
Figura III.2. Sistema para extração líquido-sólido.....	20
Figura IV.1. Curva de calibração para PAN em MIBC.....	28
Figura IV.2. Extração do Mn(II) em função do pH da solução aquosa.....	34



## ÍNDICE DE TABELAS

	PÁGINA
Tabela II.1. Métodos para determinação de Manganês.....	06
Tabela II.2. Extração líquido-sólido em coluna; Suporte: Naftaleno.....	15
Tabela IV.1. Efeito da variação do pH da solução aquosa na % de extração do Mn(II).....	33
Tabela IV.2. Efeito do volume de fase aquosa na % de ex- tração do Mn(II).....	36
Tabela IV.3. Capacidade da Coluna.....	38
Tabela IV.4. Extração de metais com PAN.....	39
Tabela IV.5. Efeito dos íons metálicos interferentes na ex- tração do Mn(II).....	40
Tabela IV.6. Efeito de uma mistura de interferentes na ex- tração do Mn(II).....	41
Tabela IV.7. Efeito da concentração de cianeto na extração do Mn(II).....	42
Tabela IV.8. Efeito de ânions na extração do Mn(II).....	43
Tabela IV.9. Teor de manganês em urina.....	44
Tabela IV.10. Teor de manganês em vidro.....	44
Tabela IV.11. Teor de manganês em águas naturais.....	45

## RESUMO

A grande diversidade de métodos para a determinação de manganês a nível de traços em diferentes matrizes, reflete a importância deste elemento. Um dos métodos mais usados é a espectrofotometria de absorção atômica, geralmente precedida por uma etapa de pré-concentração.

Entre os vários métodos para pré-concentração de metais-traços, a adsorção de reagentes orgânicos em suportes sólidos tem sido bastante usada. Nestes casos a determinação é feita após a eluição do metal com um solvente adequado.

Neste trabalho é desenvolvido um sistema para pré-concentração de traços de manganês, utilizando 1-(2-Piridilazo)-2-Naftol (PAN) adsorvido em naftaleno microcristalino numa proporção 3% (massa/massa). A mistura complexante (200 mg) é colocada numa coluna de vidro (15 cm x 0,4 cm d.i.) e condicionada com solução tampão  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  (pH 9,5). A solução aquosa, contendo o manganês, é tratada com tartarato de sódio e potássio, para evitar a hidrólise de outros íons, hidroxilamina para evitar a oxidação do Mn(II) para Mn(III) e em seguida tamponada em pH 9,5. Esta solução é eluída através da coluna onde o Mn(II) é retido. O conteúdo da coluna (Mn(II)-PAN/naftaleno) é lavado com água desionizada e dissolvido em 10,0 mL de dimetilformamida. Finalmente, o manganês é determinado por espectrofotometria de absorção atômica numa chama de ar/acetileno. Uma quantidade de 1  $\mu\text{g}$  de manganês pode ser concentrado a partir de até 200 mL de solução aquosa, permitindo a determinação desse elemento, em águas, numa concentração de 5  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A exatidão do método foi avaliada usando amostras certificadas de urina e vidro. Amostras reais de águas da região de Campinas tam

bêm foram analisadas e os resultados concordaram satisfatoriamente com as medidas diretas por absorção atômica em forno de grafite.

**Autora:** Aparecida Pereira dos Anjos

**Orientador:** Prof. Dr. Nivaldo Baccan

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Tese de Mestrado - 1992

## ABSTRACT

The great diversity of methods concerning the determination of trace levels of manganese, in different matrices, demonstrates the importance of this element. One of the most common methods is that based on atomic absorption spectrophotometry, usually performed after a preconcentration step.

Among several preconcentration techniques of trace metals, the adsorption of organic reagents onto solid supports has been frequently used. In these cases, the determination is performed after the metal elution by a suitable solvent.

In this work, a new system for preconcentration of trace manganese is proposed. The system employs a 3% (w/w) 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol (PAN), adsorbed on microcrystalline naphthalene. 200 mg of this complexing mixture is placed in a glass column (15 cm x 0.4 cm i.d.) and conditioned with a  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  buffer solution (pH = 9.5). The aqueous sample, containing manganese, is treated with sodium potassium tartrate solution, to avoid hydrolyses of other ions, then with hydroxylamine, to prevent the oxidation of Mn(II) to Mn(III) and finally with buffer solution at pH 9.5. Then this resulting solution is passed through the column where the Mn(II) is retained. The column is first washed with deionized water and then with 10,0 mL dimethylformamide to dissolve the Mn(II)-PAN/naphthalene complex. Finally the manganese is determined by air-acetylene flame atomic absorption spectrophotometry. About 1  $\mu\text{g}$  of manganese can be concentrated from 200 mL of aqueous in samples, where its concentration is as low as 5  $\mu\text{g L}^{-1}$ . The accuracy was ascertained using certified samples of urine and glass. Water samples of the Campinas region were anal-

alyzed and the results are in good agreement with those obtained by the graphite furnace atomic absorption spectrophotometry.

**Author:** Aparecida Pereira dos Anjos

**Supervisor:** Prof. Dr. Nivaldo Baccan

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

# CAPÍTULO I

## APRESENTAÇÃO

### I.1. Introdução

Embora alguns metais sejam essenciais para a vida, todos são tóxicos em concentrações suficientemente altas e, para alguns, a diferença entre a concentração em que são tóxicos ou essenciais é pequena (1).

Em águas naturais alguns metais estão presentes a nível de traços (concentrações menores que 1 mg/L (2)); mesmo assim podem causar danos que levam ao comprometimento de toda a biota (3).

Em vista desse problema, muitos esforços têm sido feitos a fim de desenvolver e aperfeiçoar métodos para análise de traços de metais em águas.

Dentre os vários métodos existentes para análise de metais traços, a espectrometria de absorção atômica, desenvolvida por Walsh (4), é um dos mais úteis, principalmente devido a sua pouca suscetibilidade a interferências (5).

Embora as técnicas instrumentais de análise sejam cada vez mais sofisticadas, oferecendo limites de detecção muito baixos, muitas vezes se faz necessária a utilização de etapas preliminares de concentração.

Dentre as várias técnicas de pré-concentração disponíveis, a adsorção numa fase sólida tem sido uma das mais empregadas. É comum a utilização de adsorventes do tipo sílica gel (6), sílica em fase ligada C-18 (7), pérolas de vidro silanizadas (8) e suportes do tipo XAD-4 (9) e XAD-2 (10), dentre outros.

O uso desses métodos é baseado na imobilização de agentes complexantes na fase sólida para pré-concentrar íons metálicos.

A eficiência da maioria desses sistemas fica muitas vezes comprometida por fatores como: excessiva lentidão na preparação, necessidade de um controle rígido das condições e a demora no processo de dessorção do íon metálico por eluição (11).

## I.2. Objetivos

Neste trabalho propõe-se um método para pré-concentração de metais a nível de traços, usando uma mini-coluna de vidro contendo 1-(2-Piridilazo)-2-Naftol immobilizado em naftaleno microcristalino. O método é direcionado para pré-concentração de traços de manganês em águas naturais e determinação por absorção atômica.

## CAPÍTULO II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### II.1. Manganês

##### II.1.1. Ocorrência

Manganês, nome que deriva do latim "magnes" foi descoberto por Gahn em 1774; constitui cerca de 0,085% da crosta terrestre sendo o 12º elemento mais abundante (12).

Trata-se de uma espécie química considerada essencial para animais e plantas. Encontra-se a nível de traços na maioria dos organismos vivos e geralmente em concentrações elevadas nos materiais geológicos (13).

Em águas naturais o manganês é encontrado em baixas concentrações (0,05 a 2 mg/L) em vários estados de oxidação, nas formas solúvel e insolúvel. As espécies Mn(II) solúveis são encontradas quase que exclusivamente como  $Mn^{2+}$  (aq), a menos que as concentrações de bicarbonato e/ou sulfato sejam extremamente elevadas, ou onde ocorra complexação por ligantes orgânicos. A especiação dos estados Mn(III) e Mn(IV) em águas naturais é pouco conhecida. Esses estados de oxidação não são estáveis em soluções aquosas, a não ser em complexos ou sais inorgânicos. Existem ligantes orgânicos que podem estabilizar ambas as espécies Mn(III) e Mn(IV). As formas inorgânicas insolúveis de Mn(II) ocorrem pela adsorção de  $Mn^{2+}$  (aq) em outros materiais insolúveis. Mn(III) insolúvel existe em  $Mn_3O_4$ , e, Mn(IV) em diferentes formas de dióxido de Manganês (14).



Para a água potável, de acordo com a Organização Mundial de Saúde, o limite de manganês é de até 100 µg/L. Contudo, em muitos lugares se considera que 50 µg/L podem causar problemas em sistemas de circulação de água. Esses problemas estão relacionados ao escurecimento da água devido à formação de depósitos de  $MnO_2$  nos encanamentos (15).

### II.1.2. Essencialidade/Toxidez

O manganês é um elemento essencial para o homem. Sob condições normais esse elemento possui uma função importante na formação dos ossos e tecidos, na reprodução e no metabolismo dos carboidratos e lipídios. A quantidade total encontrada no corpo humano está numa faixa entre 10 e 20 mg (16).

A deficiência do manganês pode estar associada a manifestações clínicas, como distúrbios no metabolismo da glucose e no sistema nervoso central (17), além de causar anormalidades no sistema ósseo (16).

Quanto à toxidez, o principal problema está relacionado com exposição excessiva a ambientes contaminados com poeira contendo esse metal (12).

### II.1.3. Utilização

O manganês, juntamente com seus compostos orgânicos e inorgânicos, são bastante utilizados na produção de aços e ligas (ferromanganês, silicomanganês e ligas com alumínio e cobre), em anticorrosivo metálico, em pigmentos, na indústria química como agente oxidante, na produção de borracha, como catalisadores a

baixas temperaturas e inibidores de reações de polimerização, como aditivo em combustíveis, na indústria têxtil e como microfertilizante (16).

#### II.1.4. Métodos para Determinação de Manganês

Devido a importância do manganês sob o aspecto ambiental, existem diversos métodos para determinação desse elemento em diversas matrizes.

As técnicas utilizadas variam de acordo com os níveis de concentração encontrados.

Para efeito de ilustração, a Tabela II.1 reúne alguns métodos descritos na literatura para determinação de manganês em amostras ambientais e biológicas.

#### II.2. PAN

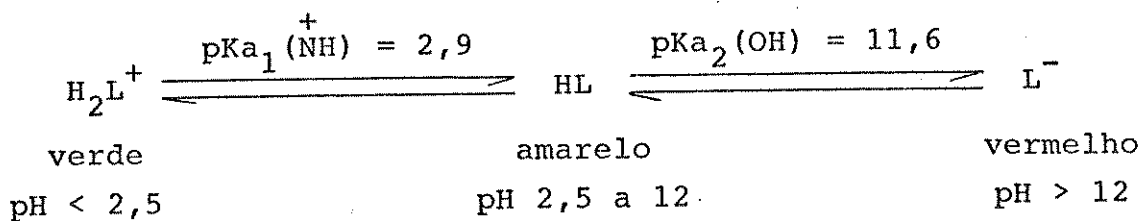
##### II.2.1. Considerações Gerais

O 1-(2-Piridilazo)-2-Naftol, PAN, é um sólido alaranjado, possui ponto de fusão entre 140 e 142°C e é muito estável no estado sólido, podendo ser estocado por muitos anos em frasco escuro. É um reagente pouco solúvel em água e em soluções ácidas, mas solúvel em soluções fortemente alcalinas e em solventes orgânicos (24).

O equilíbrio ácido-base do reagente pode ser representado através das seguintes equações:

Tabela II.1. Métodos para determinação de manganês.

Técnica	Matriz	Tratamento da Amostra	Faixa de Detecção	Referência
Espectrofotometria U.V. visível	Água	Triton X-100, KCN e 1-(2-Piridilazo)-2-Naftol (PAN)	5-20 µg/mL	18
Espectrofotometria de Absorção Atômica (Chama)	Urina	Digestão $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4$ Extração com MIBC - Cupferron	2,0 - 4,2 µg/L	19
(Forno de Grafite)		Digestão $\text{HNO}_3$	1,6 - 4,0 µg/L	17
(Chama)	Água Potável	Extração com MIBC-Pentametileno Ditiocarbamato	2,0 - 250 µg/L	5
Análise por Ativação de Nêutrons	Tecido do Fígado	Liofilização	1,92 - 4,68 µg/g	20
	Fluidos biológicos	-	16-18 ng/mL	21
Análise por Injeção em Fluxo e Detecção por Quimiluminescência	Água de mar	Pré-concentração em coluna contendo 8-Hidroxiquinolina imobilizada em Frac togel	1 - 10 nM	22
Eletrodo Ion-Seletivo	Soluções Aquosas	Nenhum	0,5-5 µg/mL	23
Voltametria de Redissolução Catódica	Águas naturais	Acidificação	0,4-60 µg/L	14



As três formas químicas envolvidas no comportamento ácido-base são mostradas na Figura II.1.

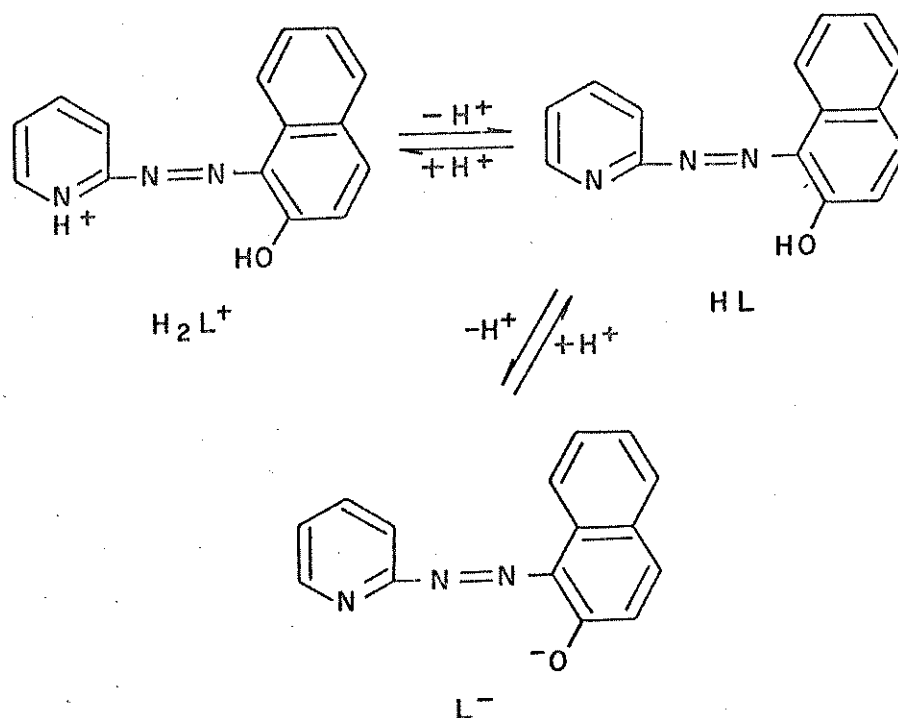


Figura II.1. Equilíbrio ácido-base do PAN (25).

O PAN reage com muitos íons metálicos, formando complexos coloridos e insolúveis em água. Esses complexos podem ser extraídos com vários solventes orgânicos, entre eles, clorofórmio,

1-pentanol, benzeno, tetracloreto de carbono e éter. Alguns são solúveis em solventes miscíveis em água.

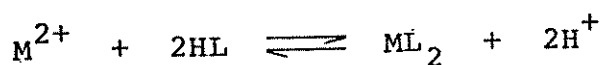
Os complexos formados por esse reagente, com exceção de Pd(II) [verde], Co(III) [verde], Fe(III) [vermelho escuro] e V(V) [púrpura], são de cor violeta (25).

A Figura II.2 mostra os elementos que reagem com PAN.

Período	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															
Lanthanide series		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actinide series		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf							

Figura II.2. Íons metálicos que reagem com PAN formando complexos coloridos (25).

As reações entre os íons metálicos e o PAN geralmente ocorrem numa faixa de pH entre 2,5 e 12, na qual o reagente está na forma neutra (25). Geralmente a razão molar metal: ligante é de 1:1 ou 1:2 (25). A reação de complexação para um metal bivalente pode ser representada pelo seguinte equilíbrio:



onde M é o metal e HL é a forma neutra do PAN (26).

As estruturas dos complexos formados através da reação com PAN são mostradas nas Figuras II.3 e II.4 (25).

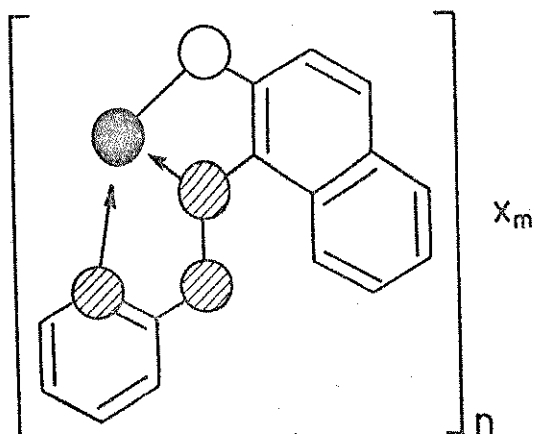


Figura II.3. Estrutura do complexo metal-PAN na razão molar 1:1 metal:ligante. Metal: PAN 1:1; onde  $n=1$  ou  $2$ ;  $m=0, 1$  ou  $2$  e X um ânion univalente ou bivalente.

● metal; O oxigênio; ◐ ni  
trogênio.

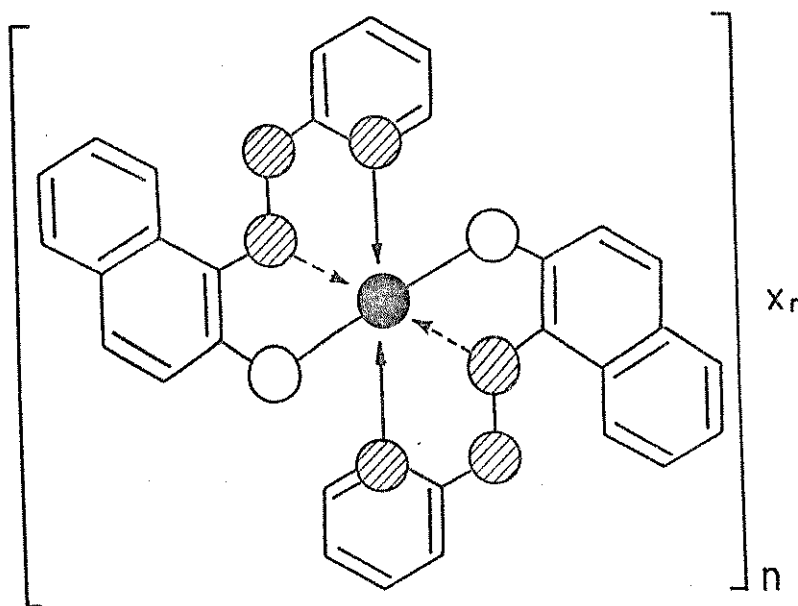


Figura II.4. Estrutura do complexo metal-PAN na razão molar 1:2 metal:ligante. Metal: Pan 1:2; onde  $n=1$ ;  $m=0$  ou  $1$ ; e X um ânion univalente ou bivalente.

● metal; O oxigênio; ◐ nitrogênio.

### II.2.2. PAN como Reagente Analítico

Anderson e Nickless (27) relataram que a primeira síntese do PAN foi realizada por Tschitschibabin em 1916, através do acoplamento de 2-piridilazotato de sódio com  $\beta$ -naftol, em etanol,

sob atmosfera de gás carbônico.

Segundo Cheng e Bray (28) Liu, em 1951, estudou a reação entre PAN e metais pesados. Contudo, a primeira grande publicação, sugerindo o PAN como reagente analítico, foi feita por Cheng e Bray (28) em 1955. Esses autores utilizaram PAN como indicador complexométrico em titulações com ácido etilenodiamenotetracético (EDTA), observando que os complexos metal-PAN podiam ser extraídos em solventes orgânicos.

A partir dos estudos de Cheng e Bray (28), muitos trabalhos foram desenvolvidos usando PAN como complexante em determinações espectrofotométricas de metais. Gill e colaboradores (29) em 1958, fizeram determinação de urânio; Goldstein (30) determinou cobalto e Staten e Huffman (31) determinaram vanádio.

Em 1960, Shibata (32) realizou estudos sobre o comportamento de alguns complexos metálicos com PAN, em extração com solventes. Nesses estudos verificou-se que PAN é um reagente colorimétrico muito sensível e seletivo para manganês (II), índio, gálio, zinco, níquel, mercúrio e ferro (III), quando se faz um controle adequado do pH.

Betteridge e Fernando (33), em 1963, estudaram as constantes de formação e o equilíbrio de distribuição dos complexos metal-PAN em extração com solventes.

Nas décadas de 60 e 70 vários trabalhos foram publicados mostrando a importância do PAN como reagente analítico para a determinação de metais (32, 34, 35 - 42).

Recentemente o PAN tem sido bastante usado para a determinação de metais a nível de traços, imobilizado em resinas de troca iônica (43), impregnado em suportes sólidos (7, 44) e em substâncias como espumas de poliuretana (45, 46).

### II.3. Extração Líquido-Sólido

Dentre as várias técnicas existentes para pré-concentração e determinação de metais a nível de traços, a extração líquido-líquido é uma das mais utilizadas (47, 48). Contudo, essa técnica apresenta pouca eficiência nos casos em que o equilíbrio de distribuição entre as fases requer um tempo muito longo e naqueles em que o complexo formado possui baixa solubilidade no solvente orgânico a temperatura ambiente (49).

Para superar esses problemas, Fujinaga e colaboradores (50), em 1969, propuseram um método baseado em extração líquido-líquido em temperatura elevada, seguida por uma separação líquido-sólido a temperatura ambiente. A solução contendo o metal é tamponada no pH para máxima complexação. O reagente complexante e o suporte sólido (difênil) são misturados, fundidos, secos e essa mistura separada em porções. Uma porção dessa mistura é então adicionada à solução aquecida contendo o metal. O sistema é agitado e depois deixado em repouso até atingir a temperatura ambiente. A fase orgânica líquida, ou seja, o sólido fundido, dissolve o complexo metálico e, com o resfriamento se solidifica. O sólido formado é separado da fase aquosa e dissolvido num solvente orgânico adequado para a quantificação do metal (50).

Fujinaga e Satake, dentre outros, fizeram vários estudos com o novo método para determinação de traços de metais, usando como suporte sólido, além do difênil, o naftaleno (51 e 52).

Em 1972, esse mesmo grupo de pesquisadores fez uma modificação no método; o suporte sólido (tipicamente naftaleno) é adicionado à solução contendo o metal e o complexante. A mistura é aquecida até a fusão do sólido, agitada e deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente. Seguindo-se, então, o mesmo



procedimento do método original (51).

Puri e colaboradores (53), em 1987, publicaram uma revisão sobre esse método, mostrando suas aplicações para diversos complexos metálicos.

A grande vantagem desse método é que, geralmente, os complexos insolúveis em água são rápida e quantitativamente extraídos em naftaleno fundido e assim, traços de metais podem ser determinados com grande exatidão. A distribuição de equilíbrio entre as fases é atingida rapidamente e os complexos são "transferidos" simplesmente pelo contato com o naftaleno fundido (51).

Apesar dessa vantagem, o método possui alguns inconvenientes. Ele não pode ser aplicado na extração de metais que formam complexos termicamente instáveis e, além disso, o tempo gasto para a separação e secagem da fase sólida após a extração é muito longo.

Visando superar esses problemas, em 1978, Satake e colaboradores (54) desenvolveram um novo método baseado na adsorção do complexo metálico em naftaleno cristalino.

Com esse novo sistema, muitos complexos metálicos podem ser facilmente coletados numa pequena quantidade de naftaleno, depois de uma rigorosa agitação a temperatura ambiente (54).

Nesse método, uma solução de naftaleno em acetona é adicionada à solução contendo o metal e o complexante, sob forte agitação. O precipitado formado, contendo o complexo metálico adsorvido em naftaleno (cerca de 400 mg), é filtrado, lavado com água e seco. Em seguida, é dissolvido num solvente orgânico adequado e a concentração do metal é quantificada (54).

A partir dessa modificação do método proposto por Fujinaga, muitos trabalhos foram realizados para vários tipos de complexos, especialmente útil para aqueles com baixa solubilidade

em solventes orgânicos, como é o caso dos complexos de 1,10-fenantrolina-tetrafenilborato de ferro (II) (55); aqueles que são lentamente extraídos como os complexos de ferro com 2-tenoil-trifluoroacetona (56) e complexos termicamente instáveis, por exemplo o complexo de paládio com 2-mercaptobenzoimidazol (57).

Além disso, muitos estudos foram realizados utilizando naftaleno cristalino como fase sólida. Assim, níquel foi determinado pela adsorção de seus complexos furildioxima (54); cobre(I) com 2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina e tetrafenilborato (58); cobalto com dioximato acenaftenequinona (59) e 4'-(p-metoxifenil)-2,2'-6'-2'-terpiridina e tetrafenilborato (60); bismuto com 2-mercaptobenzotiazol (61); níquel com nioxima (62); magnésio com oxina (63); paládio com dioxima acenaftenoquinona (64) e cobre(I) com 3-(2-piridil)-5-6-difenil-1,2,4-triazina e tetrafenil borato (65).

Em 1986, Satake, Puri e Usami (66) apontaram alguns problemas do método com naftaleno cristalino. O principal deles era a filtração de uma quantidade tão pequena da mistura (cerca de 400 mg) com naftaleno, já que seu manuseio poderia provocar erros na determinação. Então, propuseram um método no qual a mistura complexante-naftaleno, previamente preparada por co-precipitação, é colocada numa coluna de vidro de 150 mm de comprimento e 7 mm de diâmetro interno (66).

A solução aquosa, tamponada no pH para máxima complexação, contendo o metal, é passada através da coluna e o íon metálico é quantitativamente retido. Depois da coluna ser lavada, a mistura complexo metálico-naftaleno é dissolvida num solvente orgânico apropriado e a concentração do metal é determinada (66), geralmente por espectrofotometria UV-visível.

Esse método é mais simples, rápido, sensível e altamen

te econômico. O metal é pré-concentrado numa pequena quantidade de adsorvente a partir de um grande volume de fase aquosa. A preparação é mais simples quando comparada a outros métodos que utilizam reagentes imobilizados. Essas vantagens têm levado à realização de muitos trabalhos utilizando o método. Na Tabela II.2 são citados alguns desses trabalhos e pode ser verificada sua aplicação para diversos complexantes e metais.

Tabela II.2. Extração líquido-sólido em coluna; Suporte: Naftaleno.

Metal	Complexante	Referência
Cobre	2-Mercaptobenzotiazol	66
	1,10-Fenantrolina e Tetrafenilborato	48
	2,4,6-Tri(2-Piridil)-1,3,5-Triazina-Tetrafenilborato	67
	9,10-Fenantrenoquinona monoxima	68
Ferro	1,10-Fenantrolina e Tetrafenilborato	69
	2,4,6-Tri-2-Piridinil-1,3,5-Triazina-Tetrafenilborato	70
	1-Nitroso-2-Naftol-3,6-disulfonato e Perclo <sub>4</sub> -Benzildimetiltetradecilamonio	11
Níquel	Dimetilglioxima e Dioxima Acenaften quinona	71
	Fenantrenoquinonadioxima	72
Tálio	1,10-Fenantrolina e Tetrafenilborato	73
Paládio	Fenantrenoquinonadioxima	74
	Dimetilglioxima e Acenaftenquinona	75
Prata	1,10-Fenantrolina e Tetrafenilborato	76
Cobalto	Tiocianato de Tetradecildimetilbenzilamonio	77

## CAPÍTULO III

### PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1. Reagentes/Soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico, em água desionizada a uma resistividade de  $18 \text{ M } \Omega\text{cm}^{-1}$ . A estocagem das soluções foi feita em frascos de polietileno.

##### Solução-Padrão de Manganês

A solução padrão estoque, de  $1000 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ , foi preparada dissolvendo-se  $1,0018 \text{ g}$  de manganês metálico (RIEDEL-DE-HAEN 99,9%) em  $50 \text{ mL}$  de HCl (VETEC) e diluindo-se para  $1000,0 \text{ mL}$  com água desionizada. Soluções diluídas foram preparadas, a partir da solução-estoque, utilizando-se microbureta de vidro.

##### Solução-Tampão Amônia/Cloreto de Amônio pH 9,5

Foram dissolvidos  $10,5 \text{ g}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (VETEC) em água, adicionados  $60,0 \text{ mL}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado (VETEC), completando-se o volume para  $500,0 \text{ mL}$  com água desionizada.

##### Solução de Cloridrato de Hidroxilamina 10% (massa/volume)

Foram dissolvidos  $16,7 \text{ g}$  de Cloridrato de Hidroxilamina (VETEC) em água desionizada, neutralizando o pH com solução de KOH (ECIBRA) a 20%, e completando-se o volume para  $100,0 \text{ mL}$ .

## Soluções de íons interferentes

Foram preparadas soluções-estoque dos cátions Cd(II), Ni(II), Zn(II), Hg(II), Pb(II) e Co(II) e dos ânions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{Cl}^-$  para o estudo de interferentes.

Os procedimentos para o preparo dessas soluções encontram-se no Apêndice A.

### III.2. Preparação da Mistura 3% PAN-Naftaleno (massa/massa)

10,0 g de Naftaleno (CARLO ERBA) e 0,3 g de PAN (CARLO ERBA) foram completamente dissolvidos em 50 mL de acetona (MERCK). Essa solução foi rapidamente transferida para um bêquer contendo 200 mL de água desionizada a 50°C, sob forte agitação. A agitação foi mantida constante durante aproximadamente 6 horas, sem aquecimento.

Naftaleno co-precipitado com PAN foi filtrado por sucção, lavado com água desionizada e seco ao ar. O rendimento desse processo foi de 90%.

A mistura PAN-Naftaleno foi peneirada, utilizando-se peneiras de nylon (INCOTELA) de 100 e 200 mesh, que definem o intervalo de granulação do material usado neste estudo.

A eficiência do processo de impregnação foi determinada quantificando-se o teor de PAN que permaneceu na fase aquosa, separada por filtração. Para tal, extraiu-se o PAN com metil-isobutil-cetona (RHODIA) e quantificou-se o complexante através de espectrofotometria de UV-visível (Espectrofotômetro DMS 100 - INTRALAB; cubetas de quartzo - 1 cm). A concentração foi determinada a partir da curva de calibração mostrada na Figura IV.1.

A Figura III.1 resume o processo da preparação da mis-

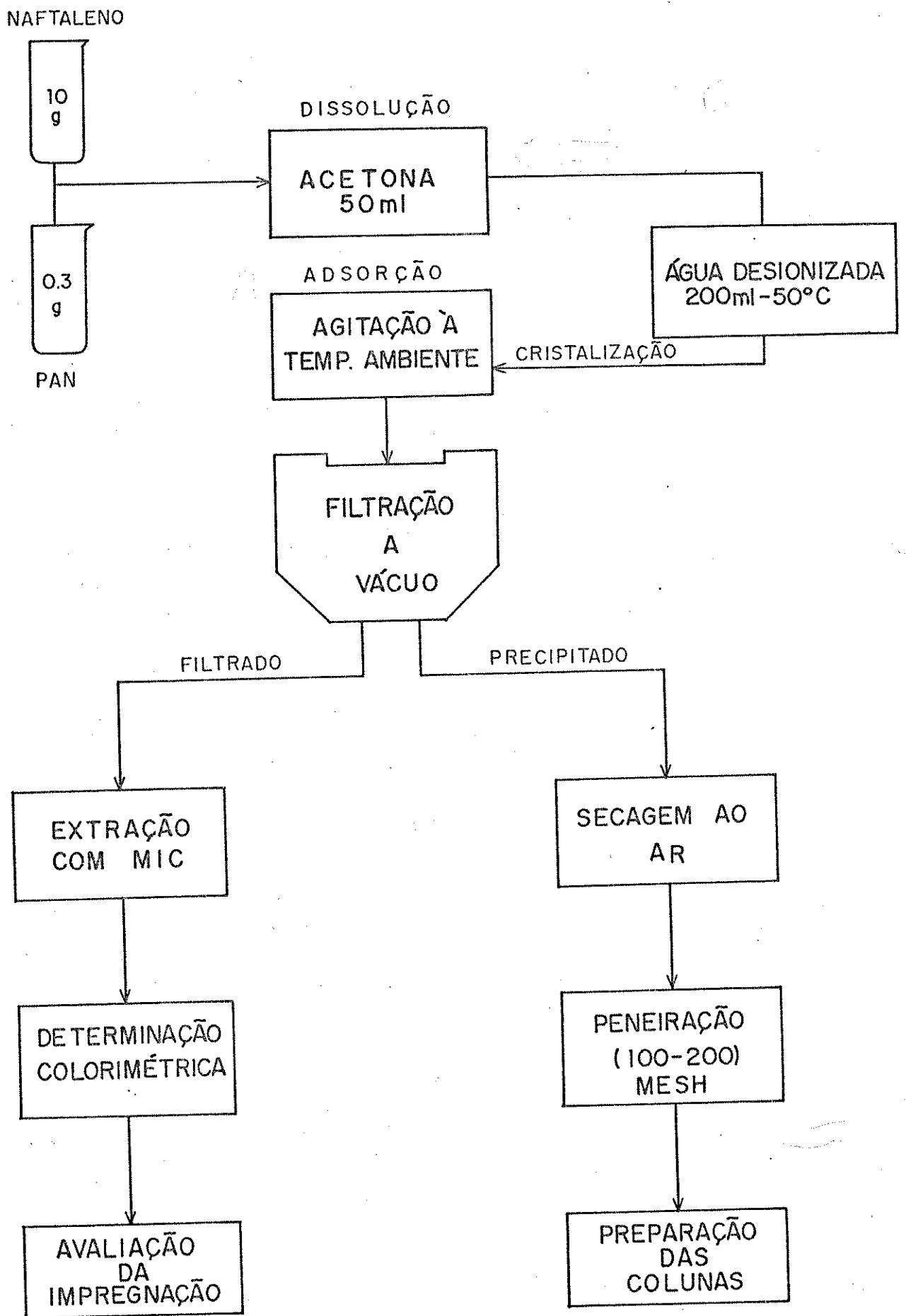


Figura III.1. Preparação da mistura PAN-Naftaleno.

tura complexante PAN-Naftaleno.

### III.3. Sistema para Extração Líquido-Sólido

No início do trabalho foram utilizadas colunas de vidro adaptadas com torneiras PTFE (politetrafluoroetileno), desenvolvidas por Andrade e Collins (78). Contudo, para as condições em que este trabalho foi realizado, esse sistema não foi satisfatório.

O sistema representado pela Figura III.2 foi desenvolvido durante este trabalho, sendo eficiente para a realização de todos os testes.

### III.4. Preparação das Colunas

As colunas foram preenchidas com 200 mg da mistura PAN-naftaleno e o sistema foi montado conforme Figura III.2.

A mistura complexante foi então condicionada com solução tampão pH 9,5 (exceto no estudo da acidez) e a solução aquosa contendo 30 µg de manganês, 1 mL de solução de tartarato de sódio e potássio 5%, 2 mL de solução de hidroxilamina 10% e 10 mL de solução tampão pH 9,5, foi passada através da coluna sob sucção. Em seguida, o conteúdo da coluna foi lavado com água desionizada e seca.

O conteúdo da coluna foi dissolvido em dimetilformamida (NUCLEAR) de modo a obter um volume final de 10,0 mL. Essa solução foi aspirada para uma chama de ar/acetileno e as medidas feitas a 279,5 nm contra um branco de reagentes. Os padrões foram preparados em dimetilformamida (DMF) e as medidas realizadas no Es



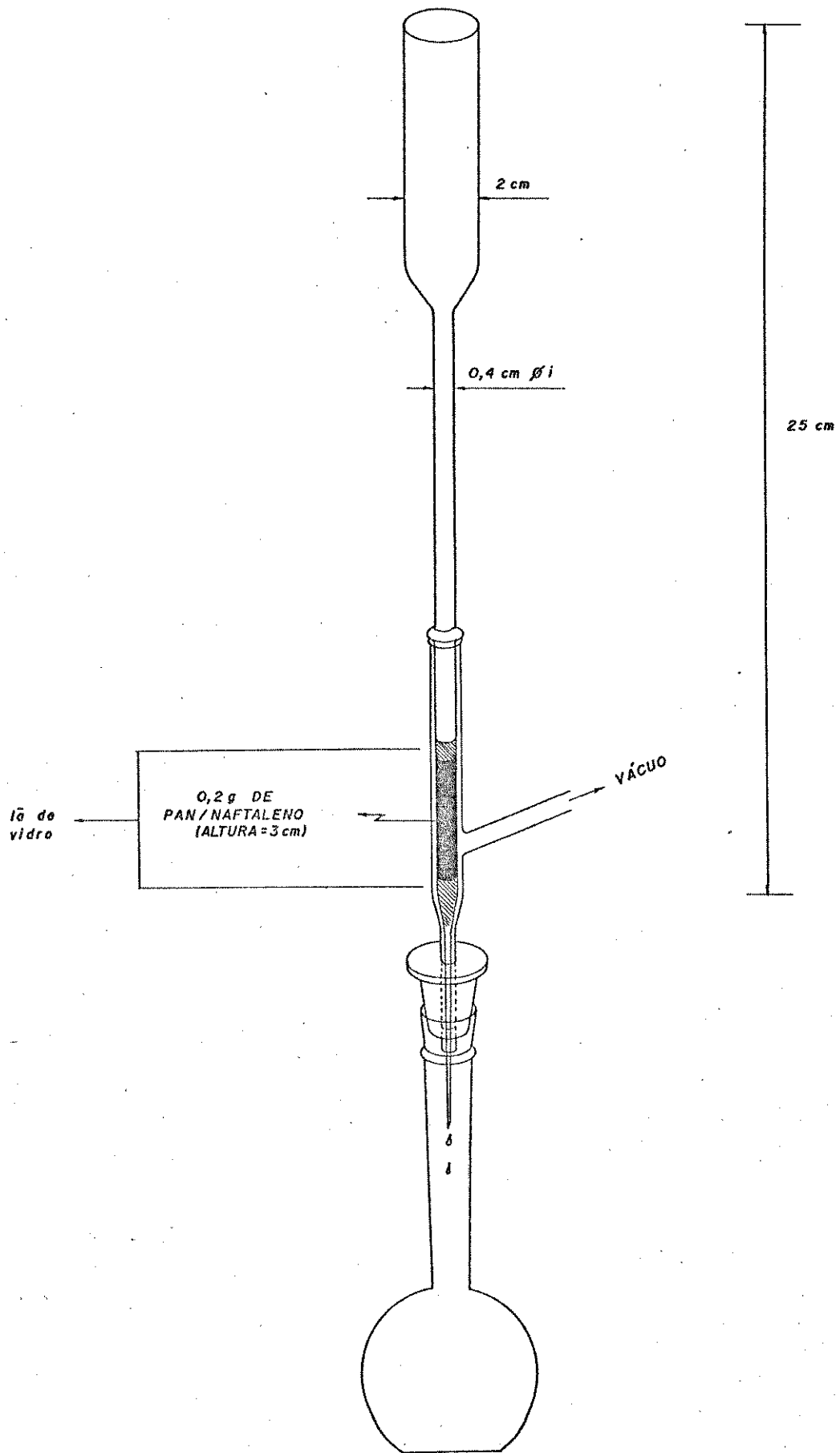


Figura III.2. Sistema para extração líquido-sólido.

pectrofotômetro de Absorção Atômica (PERKIN-ELMER modelo 5000 com lâmpada de cátodo-oco para Mn), usando-se para corretor de fundo uma lâmpada de Deutério.

Para se obter o balanço de massa da operação, a fase aquosa foi digerida com  $\text{HNO}_3$  concentrado (NUCLEAR), o resíduo diluído a 10,0 mL com água desionizada e a concentração de manganês determinada por absorção atômica.

O procedimento descrito neste item foi realizado em duplicata, para todos os testes. As modificações, quando necessárias, constam na descrição de cada teste.

As condições para as análises no Aparelho de Absorção Atômica e as curvas de calibração encontram-se no Apêndice B.

### III.5. Estudo dos Parâmetros Envolvidos na Extração

#### III.5.1. Estudo do Efeito da Acidez

Foram preparadas soluções aquosas com pH variando entre 7,5 e 11,3, utilizando-se soluções diluídas de ácido nítrico e hidróxido de amônio. O procedimento a seguir foi conforme descrito no item III.4, sendo que o condicionamento das colunas foi feito com as soluções a diferentes valores de pH.

Os resultados estão apresentados na Figura IV.2 e Tabela IV.1.

#### III.5.2. Estudo da Vazão

Inicialmente variou-se o diâmetro interno da coluna. Foram utilizadas colunas de 4, 6 e 8 mm, submetidas ao mesmo sistema

tema de vácuo para estudar a eficiência da extração para cada sistema.

Numa segunda etapa, foi verificado o efeito na variação da vazão para colunas de 4 mm de diâmetro interno. Para se conseguir diferentes vazões, um menor número de colunas foi monitorado por uma trompa de vácuo e procedeu-se a uma reavaliação da eficiência da extração para esse sistema.

Os resultados obtidos para este estudo estão discutidos no item IV.4.

### III.5.3. Determinação da Capacidade da Coluna

Foram preparadas soluções contendo quantidades crescentes de manganês, entre 50 e 500  $\mu\text{g}$ , em 100 mL de água. Foram adicionados soluções de tartarato e de hidroxilamina em quantidades proporcionais as de manganês.

Os conteúdos das colunas foram dissolvidos em 10,0 mL de dimetilformamida e posteriormente feitas as diluições necessárias para se fazer a leitura no aparelho de medição.

Os resultados estão apresentados na Tabela IV.3.

### III.5.4. Estudo do Efeito do Volume de Fase Aquosa

Para verificar o efeito do volume da fase aquosa na extração do manganês foram feitos testes variando-se a quantidade de manganês, entre 1 e 30  $\mu\text{g}$  e o volume de solução, entre 50 e 500 mL.

As quantidades de solução tampão, tartarato e hidroxilamina foram colocadas de acordo com a concentração de manganês.

Os resultados desses testes estão apresentados na Tabela IV.2.

### III.5.5. Estudo dos Interferentes/Mascarantes

#### III.5.5.a. Cátions

Foram estudados os seguintes cátions: Cd(II); Ni(II); Zn(II); Hg(II); Co(II) e Pb(II).

Para esse estudo, quantidades crescentes do íon metálico interferente, entre 50 e 2400 µg, foram adicionados a 100 mL de solução contendo 30 µg de manganês. O valor máximo da quantidade de interferente utilizada foi definido de acordo com a quantidade necessária para saturação da coluna (calculada de acordo com a estequiometria da reação metal-PAN).

Para verificar o efeito de uma mistura de interferentes na extração de manganês foram preparadas soluções contendo 30 µg de manganês e 50 µg de cada íon interferente.

Finalmente, foi preparada uma solução contendo 30 µg de manganês, 100 µg de zinco e 200 µg de cobalto, considerando-se que esses dois metais apresentaram interferência na extração do manganês.

Os resultados estão apresentados na Tabela IV.5 e IV.6.

#### III.5.5.b. Ânions

Também foi avaliada a interferência de ânions na extração do manganês no sistema PAN-naftaleno. Para isso foram preparadas soluções contendo 30 µg de manganês e 10 mg de cada um dos ânions fluoreto, nitrato, sulfato e cloreto.

Os resultados estão apresentados na Tabela IV.8.

### III.5.5.c. Mascarante

Inicialmente foram preparadas soluções contendo 30 µg de manganês e quantidades crescentes de cianeto, entre 25 e 150 mg, em 100 mL de água, para avaliar o efeito desse mascarante na extração do manganês.

Os resultados desses testes estão apresentados na Tabela IV.7.

### III.6. Amostras

#### III.6.1. Águas Naturais

Amostras da Lagoa da Unicamp (2 pontos diferentes) e da Lagoa do Taquaral foram coletadas em frascos de polietileno e acidificados com  $\text{HNO}_3$  concentrado até pH 2 (79).

Imediatamente após a coleta, as amostras foram filtradas em membranas de celulose de porosidade 0,45 µm ("millipore Type HA").

A 100,0 mL das águas da Lagoa da Unicamp e 200,0 mL da água da Lagoa do Taquaral foram adicionados 0,3 mL de solução de tartarato 5%, 0,6 mL de solução de hidroxilamina e 10 ml de solução tampão pH 9,5. Essas soluções foram passadas pelas colunas e a concentração de manganês foi determinada.

Para comparação de resultados foi determinada a concentração de manganês por medida direta em forno de grafite, utilizando-se solução de nitrato de magnésio como modificador de matriz e padrões preparados em  $\text{HNO}_3$  0,2% (79).

Os resultados estão apresentados na Tabela IV.11.

### III.6.2. Urina

A amostra de urina padrão (SRM 2670, "National Institute of Standards & Technology") foi reconstituída com 20,00 mL de água desionizada. Após a homogeneização da solução foram retiradas alíquotas de 10,00 mL. Cada alíquota foi transferida para um bēquer de 50 mL ao qual foram adicionados 5 mL de ácido nítrico concentrado, segundo descrito por Watanabe (17) e colaboradores. Aqueceu-se a uma temperatura entre 100 e 120°C até quase secura, fazendo-se o acompanhamento com um branco. A seguir, foi adicionado 1 mL de ácido nítrico concentrado e repetiu-se o processo. Em seguida, foram adicionadas algumas gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (REAGEN) e aquecido. O resíduo foi dissolvido em água desionizada, neutralizado e então foram adicionados 0,3 mL de solução de tartarato 5%, 0,6 mL de solução de hidroxilamina 10% e 10 mL de solução tampão pH 9,5. A concentração de manganês foi determinada e os resultados, comparados ao valor certificado, são apresentados na Tabela IV.9.

### III.6.3. Vidro

As amostras de vidro certificadas (SRM 610 e SRM 612, "National Institute of Standards & Technology") foram trituradas em cápsulas de ágata. Diferentes massas foram transferidas para cadinho de PTFE (politetrafluoroetileno) e tratadas com mistura HF (VETEC)/HNO<sub>3</sub> (5:10 v/v), segundo procedimento descrito por Wels (80). Foi feito o acompanhamento com um branco. O resíduo obtido após dois tratamentos foi dissolvido com ácido nítrico diluído e neutralizado com solução de hidróxido de amônio diluído. Finalmente, foi adicionado 1 mL de solução de tartarato 5%, 2 mL

de solução de hidroxilamina 10% e 10 mL de solução tampão pH 9,5. A concentração de manganês foi determinada e os resultados, comparados com os valores certificados, estão na Tabela IV.10.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### IV.1. Eficiência da Impregnação do PAN no Naftaleno

Desde os testes preliminares verificou-se que o PAN é facilmente adsorvido no naftaleno. A adsorção se processa no momento em que a solução de PAN e naftaleno em acetona é adicionada, sob agitação, a 200 mL de água (Figura III.1).

O mecanismo de adsorção que ocorre entre o PAN e o naftaleno não foi explorado até o presente momento. Contudo, através dos trabalhos realizados por Satake e colaboradores (Tabela II.2), verifica-se que o naftaleno é bastante eficiente como suporte para adsorção de vários tipos de complexantes.

Uma vez verificada a possibilidade de impregnação do PAN no naftaleno foram feitos testes para avaliar sua eficiência.

Verificou-se que apenas 0,4% do complexante adicionado foi encontrado na fração filtrada, o que equivale a uma eficiência de impregnação de 99,6%.

A Figura IV.1 mostra a curva de calibração obtida para PAN em metil-isobutilcetona, usada para a determinação da quantidade de PAN no filtrado. As determinações foram realizadas em triplicata e o coeficiente de correlação para a curva obtida foi de 0,9992.



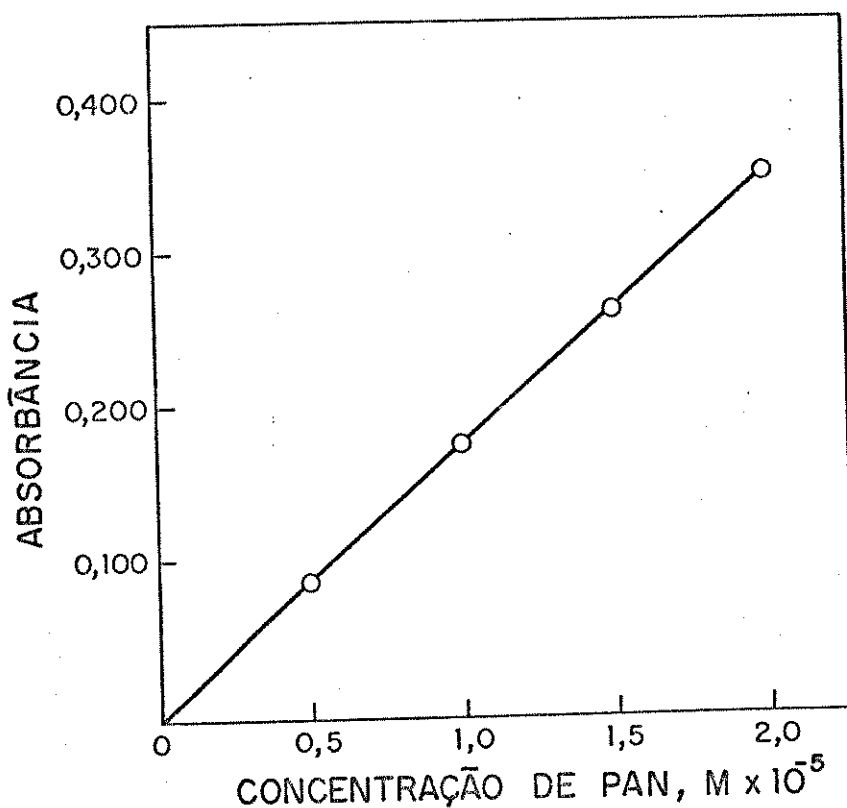


Figura IV.1. Curva de calibração para PAN em metil-isobutilcetona.

#### IV.2. Sistema para Extração Líquido-Sólido em Coluna

Inicialmente adotou-se o sistema de coluna com torneira de PTFE desenvolvido por Andrade e Collins (78). Contudo, esse sistema não apresentou eficiência, principalmente devido ao entupimento na saída da torneira, quando era feita a dissolução do conteúdo da coluna. Além disso, a preparação da coluna era mais trabalhosa.

O sistema mostrado na Figura III.2 foi desenvolvido levando-se em consideração os seguintes aspectos: rapidez, simplicidade, eficiência e sensibilidade.

Foi adotado um volume final de DMF de 10,0 mL para determinação do metal por absorção atômica, pois esse volume foi su

ficiente para dissolver de 200 a 400 mg da mistura com um excesso para transferir todo o conteúdo da coluna para o balão volumétrico.

A massa de mistura complexante foi fixada em 200 mg.

A outra etapa foi definir qual a porcentagem de PAN de naftaleno a ser utilizada para os testes. Para isso foram feitos testes com 10%, 8%, 6%, 5% e 3% de impregnação, com resultados igualmente eficientes. Uma impregnação de 3% foi escolhida, levando-se em conta economia de reagente.

A mistura complexante foi utilizada numa granulação entre 100 e 200 mesh, de modo a aumentar a área específica de contato e conseqüentemente a eficiência da pré-concentração. Além disso, nessa granulação, as partículas extremamente pequenas, que poderiam acarretar excessiva lentidão na passagem da solução, não estão presentes. São descartados também aqueles grãos que poderiam provocar a formação de "canais" através da coluna, prejudicando a eficiência da extração.

Outro parâmetro estudado foi o diâmetro interno da coluna, o qual está diretamente relacionado com a superfície de contato da mistura complexante, ou seja, o comprimento da coluna efetiva de reação. Foi verificado que a eficiência da extração diminuiu à medida que se aumentou o diâmetro da coluna, e, que a coluna de 4 mm, fornecendo uma altura de 3 cm para a mistura complexante, se mostrou a mais adequada (ver item IV.4).

Definidos estes parâmetros para a coluna, montou-se uma série com 20 sistemas conforme o apresentado na Figura III.2. o que permitia maior número de extrações simultâneas em menor tempo.

Além disso, o sistema apresentou outra vantagem; a dissolução do conteúdo da coluna não necessariamente deveria ser

feita logo após a passagem da amostra. As colunas contendo o com plexo metálico na fase sólida podiam ser armazenadas, e, a disso lução e determinação do metal podiam ser feitas de acordo com a disponibilidade do aparelho de medida.

Isso foi comprovado uma vez que foram feitos testes comparando-se os resultados obtidos para colunas armazenadas (pro tegidas da luz) e colunas processadas imediatamente. Os resulta- dos encontrados foram concordantes.

#### IV.3. Solventes para o Sistema Mn-PAN/Naftaleno

Um fator de grande importância para a técnica de absor- ção atômica é a escolha do solvente adequado. Neste estudo, a es- colha do solvente deveria levar em conta a dissolução do conteú- do da coluna e a eficiência nos processos de queima ao se reali- zar as medidas por absorção atômica em chama.

Foi testada inicialmente uma mistura DMF/butilamina 5%, muito usada em sistemas de extração com naftaleno (66). Contudo, para o sistema em estudo, apenas DMF foi suficiente para promo- ver os efeitos desejados, com as vantagens de ser mais simples, barato e produzir melhor queima do que quando misturada com buti- lamina.

Além disso, a DMF é um solvente que produz aumento na sensibilidade analítica para muitos elementos, inclusive o manga- nês, em determinações por absorção atômica. Essa propriedade foi demonstrada pelo estudo realizado por Place (81).

#### IV.4. Efeito da Vazão

Para o estudo desse parâmetro, inicialmente utilizou-se colunas de diferentes diâmetros internos (4, 6 e 8 mm) preenchidas com a mesma massa da mistura complexante. Foi verificado que as diferentes colunas, submetidas ao mesmo sistema de vácuo, apresentaram vazões bem diferentes.

Quando foi avaliada a eficiência da extração para cada coluna, verificou-se que para as colunas de 6 e 8 mm foi encontrado parte do manganês na fase aquosa, enquanto que os resultados obtidos para as colunas de 4 mm foram consistentes sob mesmas condições. Para essas colunas, a porcentagem de extração do manganês foi superior a 99% e o balanço de massa foi observado.

Considerando esses resultados, esse sistema foi adotado para a realização da segunda etapa desse estudo.

Para esse teste, variou-se a pressão de sucção utilizando-se diferentes trompas de vácuo e diferentes pressões nas torneiras. Desse modo, conseguiu-se variar a vazão nas colunas de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  a  $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ . As vazões superiores a  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$  comprometeram a extração do manganês pois pelos resultados obtidos para essas vazões observou-se uma porcentagem de extração da ordem de 70%.

No sistema em estudo não se conseguiu um controle muito rigoroso da pressão de sucção que foi feita através de trompas de vácuo, mas satisfatório se for comparado com os trabalhos de literatura, nos quais as soluções são passadas pelas colunas por efeito de gravidade (66).

Um controle rigoroso da vazão não foi possível devido a um processo de compactação que ocorre com o naftaleno, produzido durante o processo de passagem da solução pela coluna. Esse

fenômeno provocou uma diminuição progressiva na velocidade do fluxo de eluição, acarretando uma vazão não constante.

Quando se trabalhou com volumes maiores que 200 mL, esse efeito mostrou-se bastante acentuado, o que nos levou a adotar esse volume como máximo para permitir uma análise num tempo razoável.

Entretanto, foi verificado que é possível se trabalhar com volumes de até 400 mL (Tabela IV.2), comprovando que o método proposto apresentou alto grau de pré-concentração e que pode ser aplicado para análise de metais a nível de traços.

#### IV.5. Estudo do Efeito da Acidez

O pH da fase aquosa é um fator importante na distribuição de solutos com propriedades ácido-base acentuadas, conseqüentemente, a reação de complexação entre manganês e PAN é influenciada de maneira significativa por mudanças no pH.

Na extração líquido-líquido, a faixa ótima de pH para a completa formação e extração do complexo Mn(II)-PAN está entre 8,8 e 9,6 (36).

Neste estudo, o efeito do pH na formação do complexo foi investigado numa faixa de pH entre 7,5 e 11,3, considerando que metal e ligante são os mesmos, mas o meio reacional de complexação e retenção são diferentes. O sistema em estudo envolve possivelmente parâmetros cinéticos que são refletidos nos tempos de contato entre o metal e o ligante. No caso do manganês foi observado que a reação de complexação com o PAN possui uma cinética rápida, verificada pela mudança instantânea na coloração da mistura complexante de alaranjado (PAN) para violeta (Mn(II)-PAN) quando em contato com a solução contendo manganês.

A Tabela IV.1 e a Figura IV.2 apresentam os resultados obtidos para a extração do manganês no sistema PAN-naf/DMF em função do pH.

Tabela IV.1. Efeito da variação do pH da solução aquosa na % de extração do Mn(II). 3% PAN-naf: 200 mg; Mn(II): 30 µg; tartarato; hidroxilamina; volume da fase aquosa: 50 mL; DMF: 10,0 mL.

pH	Mn(II) extraído (%)	pH	Mn(II) extraído (%)
7,5	1,0	9,6	> 99
7,7	2,0	9,8	> 99
7,9	4,0	10,0	> 99
8,0	8,4	10,2	> 99
8,3	60,0	10,4	> 99
8,5	94,0	10,6	> 99
8,8	> 99	10,8	> 99
9,0	> 99	11,0	97,0
9,2	> 99	11,3	91,0
9,4	> 99		

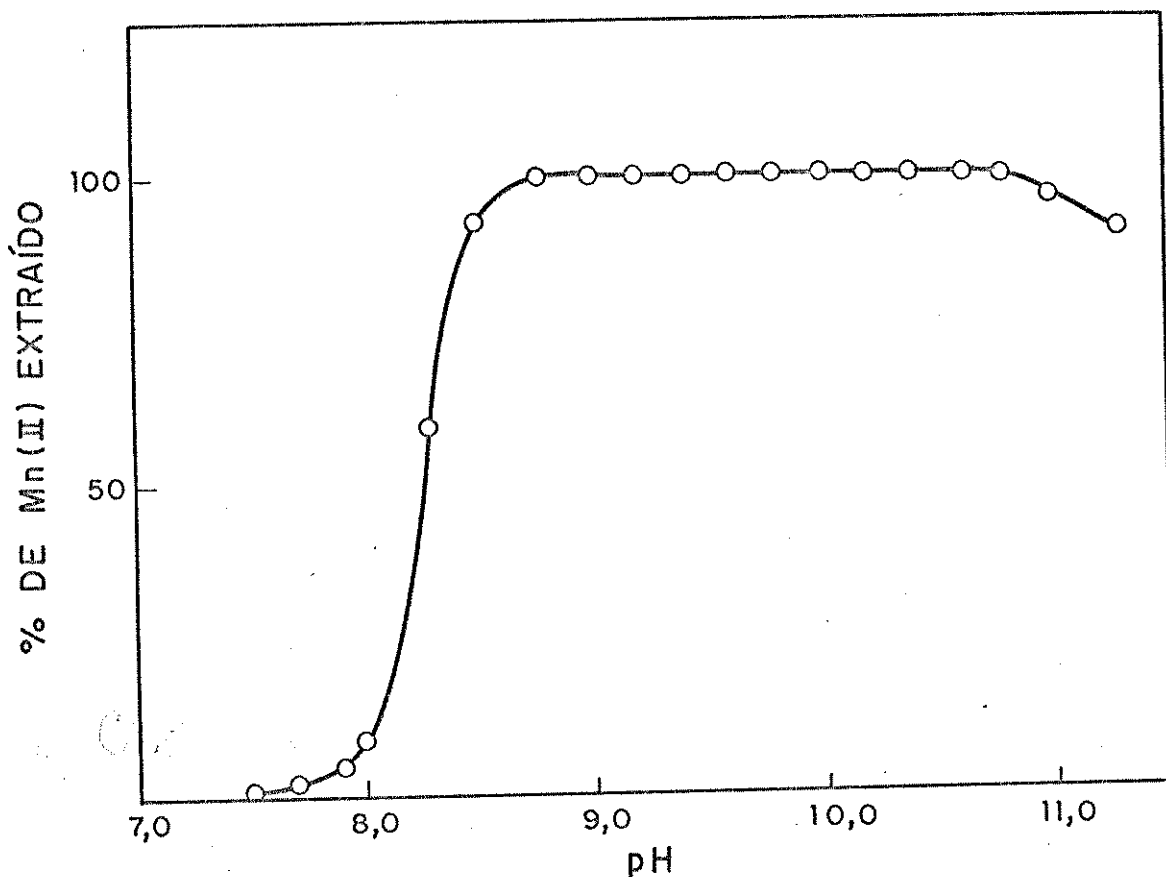


Figura IV.2. Extração de Mn(II) com PAN em função do pH da solução aquosa. 3% PAN-naf: 200 mg; Mn(II): 30 µg; tartarato; hidroxilamina; volume de fase aquosa: 50 mL; DMF: 10,0 mL.

Observa-se, nesta curva de extração, que na faixa de pH entre 8,8 e 10,8 consegue-se extração quantitativa de manganês, resultados análogos aos reportados na técnica de extração líquido-líquido (36).

Com base nestes resultados foi escolhido, para a realização deste trabalho, o valor pH 9,5, obtido utilizando-se solução tampão  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ .

Para os testes seguintes utilizou-se solução de tartarato 5%, recomendado nos trabalhos de extração líquido-líquido, como mascarante para íons hidrolisáveis como Al, Bi, Cr e Fe

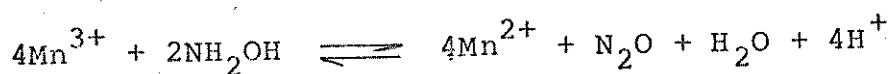
(36). Verificou-se que no sistema em estudo, esse mascarante não afeta a extração do manganês.

#### IV.6. Efeito do Agente Redutor na Extração do Manganês

As experiências realizadas por Scribner (82), Tanaka e colaboradores (83) mostraram que a oxidação atmosférica do manganês (II) para manganês (III) ocorre em meio alcalino. Stary (84) demonstrou que esse efeito pode ser evitado pela adição de hidroxilamina, obtendo-se resultados consistentes e reprodutivos.

Em muitas determinações de manganês que utilizam PAN usa-se cloridrato de hidroxilamina em excesso para evitar a oxidação do Mn(II) (36, 85-86).

A provável reação que ocorre entre a hidroxilamina e os íons  $Mn^{3+}$  está representada pela seguinte equação: (87)



#### IV.7. Efeito do Volume de Fase Aquosa

Para os estudos preliminares sobre esse efeito foram usadas soluções contendo 30  $\mu g$  de manganês em até 500 mL de água e se comprovou a viabilidade de se trabalhar com volumes de até 400 mL sem afetar a eficiência do processo de extração.

Contudo, devido às dificuldades em se trabalhar com volumes superiores a 200 mL, pois causa uma diminuição excessiva da vazão pela compactação acentuada do naftaleno, os demais testes foram realizados com volumes menores. Entretanto, é possível se trabalhar com volumes maiores, dependendo da situação encontrada,



mesmo aumentando o tempo da pré-concentração na coluna. A Tabela IV.2 apresenta os resultados obtidos para várias concentrações de manganês em função do volume de fase aquosa.

Tabela IV.2. Estudo do efeito do volume de fase aquosa na extração do Mn(II).

3% PAN-naf: 200 mg; Mn(II): 30 µg; tartarato; hidroxilamina; tampão pH 9,5; DMF: 10,0 mL.

Massa Mn(II) (µg)	Volume de Solução (mL)	% Mn(II) Retido	Concentração Mn(II) ng mL <sup>-1</sup>
1,0	100	> 99	10,0
	200	> 99	5,0
2,0	100	> 99	20,0
	200	> 99	10,0
5,0	100	> 99	50,0
	200	> 99	25,0
10,0	100	> 99	100,0
	200	> 99	50,0
20,0	100	> 99	200,0
	200	> 99	100,0
30,0	100	> 99	300,0
	200	> 99	150,0
	300	> 99	100,0
	400	> 99	75,0
	450	96	-
	500	75	-

A quantidade mínima de manganês retida na coluna foi de 1,0 µg. Considerando-se que o volume de DMF para dissolução da coluna foi fixado em 10,0 mL (item IV.2), a concentração final da solução foi de 0,1 µg mL<sup>-1</sup>. Para avaliar a precisão dessa medida no aparelho de absorção atômica foram realizados 7 experimentos nessas condições e verificou-se um desvio padrão relativo de 3,8%.

Levando-se em conta os aspectos discutidos nos itens IV.4 e IV.7, foi adotado o volume de 200 mL como suficiente para uma análise num tempo razoável, e, como pode ser observado na Tabela IV.2, com esse volume podem ser determinadas concentrações de manganês de 5 ng mL<sup>-1</sup>.

O método proposto apresenta alto fator de concentração e pode ser comparado àqueles nos quais são usados processos de eluição para dessorção do metal, sendo que neste estudo há a vantagem de se dissolver todo o conteúdo da coluna, sem a necessidade da eluição convencional.

#### IV.8. Capacidade da Coluna

Pela estequiometria da reação 1:2 Mn-PAN (25), a quantidade de PAN contida em 200 mg da mistura seria suficiente para complexar 649 µg de manganês.

Para avaliar esse parâmetro foram preparadas soluções contendo quantidades crescentes de manganês de 50 a 600 µg para verificar a quantidade que seria necessária para provocar a saturação da coluna, e com isso determinar sua capacidade.

Através dos dados da Tabela IV.3 verifica-se que a coluna tem capacidade para reter cerca de 300 µg de manganês; isso significa que a quantidade de PAN utilizada é de aproximadamente

o dobro da quantidade estequiométrica.

Tabela IV.3. Capacidade da coluna. 3% PAN-naf: 200 mg; tartarato; hidroxilamina; tampão pH 9,5; volume de fase aquosa: 100 mL; DMF: 10,0 mL.

Mn adicionado ( $\mu\text{g}$ )	Mn retido na coluna ( $\mu\text{g}$ )	Mn na fase aquosa ( $\mu\text{g}$ )
50,0	50,0	0,0
100,0	100,0	0,0
200,0	200,0	0,0
300,0	294,0	3,0
400,0	319,0	75,0
600,0	313,0	280,0

Caso se trabalhe utilizando apenas metade da capacidade da coluna, o sistema oferece uma grande vantagem sobre a extração líquido-líquido no que diz respeito à economia de reagente. Em determinações de manganês por essa técnica utilizando-se PAN, geralmente se usa cerca de 10 vezes a quantidade estequiométrica deste complexante (36).

#### IV.9. Estudo dos Interferentes/Mascarantes

O PAN reage com vários íons metálicos numa larga faixa de pH. Muitos desses íons são complexados numa faixa bem próxima àquela na qual ocorre a máxima complexação para o manganês. Estes valores podem ser observados pelos dados da Tabela IV.4.

Considerando-se estes dados, foi estudado o efeito desses íons como interferentes para o sistema desenvolvido neste tra

Tabela IV.4. Extração de metais com PAN.

Íon metálico	Faixa de pH	Solvente	Referência
Mn(II)	8 ~ 11	éter	34
Cd(II)	6 ~ 10	clorofórmio	34
Ni(II)	4 ~ 10	benzeno	34
Zn(II)	4 ~ 9	clorofórmio	34
Co(II)	1 ~ 10	clorofórmio	41
Pb(II)	5 ~ 9	clorofórmio	26
Hg(II)	5 ~ 8,5	clorofórmio	34

Os dados da Tabela IV.5 mostram os efeitos de cada íon metálico estudado na extração do manganês.

Através dos resultados obtidos foi verificado que o método é pouco sujeito ao efeito de interferentes se a coluna tiver capacidade para retê-los. Provavelmente, uma interferência mais crítica poderia ser verificada caso se trabalhasse com a técnica da espectrofotometria UV-visível para a determinação do metal. Contudo, mascarantes como cianeto e fluoreto poderiam ser empregados com sucesso (36).

Foi constatado também que o controle do pH favorece a retenção do Mn(II). Observou-se que no pH 9,5, definido para os testes, a extração de outros íons não foi quantitativa.

Os dados da Tabela IV.6 mostram que uma mistura de íons metálicos também não apresentou interferência na extração do manganês.

Tabela IV.5. Efeito dos íons metálicos interferentes na extração do Mn(II). 3% PAN-naf: 200 mg; Mn(II): 30 µg; tartarato; hidroxilamina; tampão pH 9,5; volume de fase aquosa: 100 mL; DMF: 10,0 mL.

Íon Interferente	Quantidade para Saturação da Coluna (moles L <sup>-1</sup> )	Quantidade Adicionada (µg)	Mn(II) retido (%)
Cd(II)	$5,9 \times 10^{-5}$	500	> 99
		600	> 99
		700	> 99
		900	> 99
Ni(II)	$5,9 \times 10^{-5}$	150	> 99
		300	> 99
		600	> 99
Zn(II)	$5,9 \times 10^{-5}$	150	> 99
		300	> 99
		400	80
		600	60
		900	45
Hg(II)	$1,18 \times 10^{-4}$	300	> 99
		600	> 99
		1200	> 99
		2400	> 99
Pb(II)	$1,18 \times 10^{-4}$	300	> 99
		600	> 99
		1200	> 99
Co(II)	$5,9 \times 10^{-5}$	150	> 99
		350	> 99
		600	94
		900	82

Tabela IV.6. Efeito de uma mistura de interferentes. 3% PAN-naf: 200 mg; Mn(II): 30 µg; tartarato; hidroxilamina; tampão pH 9,5; volume de fase aquosa: 100 mL, DMF: 10 mL

Mistura	Mn(II) Retido (%)
I: 50 µg de cada íon: Cd(II); Hg(II); Ni(II); Co(II); Zn(II), Pb(II)	> 99
II: 100 µg de Zn(II) e 200 µg de Co(II)	> 99

#### Efeito da concentração de cianeto na extração do manganês

Em determinações espectrofotométricas de manganês utilizando PAN como complexante, é comum o uso de cianeto como agente mascarante para vários íons metálicos como Zn(II), Cd(II) e Ni(II) (36, 42). Esses íons metálicos reagem com PAN numa faixa de pH próxima à do manganês, formando complexos que possuem a mesma coloração do complexo Mn(II)-PAN e conseqüentemente provocam interferência.

Para avaliar a possibilidade do uso de cianeto como mascarante para o método proposto, fez-se um estudo do efeito da concentração desse reagente na extração do manganês.

Os resultados obtidos (Tabela IV.7) mostram que o cianeto não afeta a extração do manganês. Esse dado é importante caso se pretenda utilizar o método para determinação espectrofotométrica no UV-visível, na qual o cianeto é bastante usado, ou mes

mo para melhorar o desempenho da pré-concentração para determinação por absorção atômica, quando a amostra contém altos teores de íons Zn(II), Cd(II) e Ni(II), particularmente em efluentes de indústria de galvanoplastia.

Tabela IV.7. Efeito da concentração de cianeto na extração de Mn(II). 3% PAN-naf: 200 mg; Mn(II): 30 µg; tartarato; hidroxilamina; tampão pH 9,5; volume de fase aquosa: 100 mL; DMF: 10,0 mL.

CN <sup>-</sup> mg L <sup>-1</sup>	Mn(II) extraído (%)
250	> 99
500	> 99
1000	> 99
1500	97

#### Interferência de ânions

Algumas amostras, antes de serem analisadas, devem sofrer ataques ácidos para destruição da matéria orgânica, dissolução de ligas metálicas e decomposição de silicatos. Alguns dos ácidos usados são HNO<sub>3</sub>, HCl, HF e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; então, se faz necessário o estudo da interferência dos respectivos ânions na determinação do elemento de interesse.

Neste trabalho avaliou-se o efeito dos ânions sulfato, cloreto, fluoreto e nitrato na extração do manganês. Os dados da Tabela IV.8 mostram que mesmo altas concentrações desses ânions não provocam interferência na extração do manganês.

Tabela IV.8. Efeito de ânions na extração do Mn(II). 3% PAN-naf; Mn(II): 30 µg; tartarato; hidroxilamina; tampão pH 9,5; volume de fase aquosa: 100 mL; DMF: 10,0 mL.

Ânion	Quantidade adicionada µg	Mn(II) extraído (%)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	10.000	> 99
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (NaNO <sub>3</sub> )	10.000	> 99
Cl <sup>-</sup> (KCl)	10.000	> 99
F <sup>-</sup> (NH <sub>4</sub> F)	10.000	98

#### IV.10. Verificação da Exatidão do Método

Definidos todos os parâmetros para a extração quantitativa de manganês pelo método aqui proposto, realizou-se a avaliação de sua exatidão. Para isso utilizou-se amostras certificadas de vidro e de urina e conseguiu-se resultados concordantes com os valores certificados (Tabelas IV.9 e IV.10).

Através dos resultados, pode-se verificar que as porcentagens de erro entre os valores artificiais e aqueles obtidos pelo método proposto são da ordem de 6%.



Tabela IV.9. Teor de manganês em urina (SRM 2670 - NIST).

Valor de referência ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Valores encontrados ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	
(0,33)	0,30	0,31

Tabela IV.10. Teor de manganês em vidro (SRM - NIST).

Amostra	Valor certificado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valores encontrados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	
SRM 610	$485 \pm 10$	478	480
SRM 612	$39,6 \pm 0,8$	40,6	41,6

#### IV.11. Amostras

Depois de avaliados todos os parâmetros envolvidos na determinação de manganês, o método proposto foi aplicado para águas de 2 lagoas da região. Considerando o baixo nível de manganês nessas águas, o método direto por determinação em absorção atômica com chama seria inviável, fazendo-se então necessária a etapa de pré-concentração.

Para efeito de comparação, foi realizada a análise dessas amostras através de medida direta por absorção atômica em forno de grafite. As condições experimentais para a análise estão

descritas no Apêndice B. Os resultados se mostraram bastante concordantes com aqueles obtidos pelo método desenvolvido.

Obteve-se um fator de concentração de 20 vezes para a água da Lagoa do Taquaral e 10 vezes para as águas da Lagoa da Unicamp, o que mostra a potencialidade do método quanto a pré-concentração.

Tabela IV.11. Teor de Mn(II) em águas naturais. 3% PAN-naf: 200 mg; tartarato; hidroxilamina; tampão pH 9,5; DMF: 10,0 mL.

Volumes de amostra: Lagoa do Taquaral: 200 mL

Lagoa da Unicamp: 100 mL

Amostra	Mn(II) ng mL <sup>-1</sup>	
	Mét. PAN-naf/DMF EAA- Chama	EAA - Forno de grafite
Água Lagoa Unicamp 1	(45 ± 3)	(47,1 ± 2,1)
Água Lagoa Unicamp 2	(97 ± 4)	(99,5 ± 1,2)
Água Lagoa Taquaral	(9,3 ± 0,5)	(9,5 ± 0,3)

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

- O naftaleno apresentou excelentes características para servir de suporte ao complexante PAN.
- A metodologia empregada para produzir a imobilização do complexante mostrou-se simples e altamente eficiente.
- O sistema de colunas para a extração líquido-sólido foi de fácil implementação e apresentou baixo custo.
- Quando realizada nas condições otimizadas, o método mostrou-se eficiente para efetuar a determinação de manganês com elevado fator de concentração.
- O método proposto apresentou as vantagens de ser econômico, pois apenas uma pequena quantidade de adsorvente (200 mg) foi necessária para pré-concentrar traços de manganês a partir de um grande volume de fase aquosa; rápido, uma vez que o conteúdo da coluna foi facilmente dissolvido em apenas 10 mL de DMF, sem a necessidade de eluição; simples e sensível.
- Foi verificado que é possível a utilização de mascarantes como cianeto e fluoreto, se necessário, sem comprometer a extração do manganês.
- O uso da dimetilformamida como solvente mostrou-se bastante conveniente, pois dissolve facilmente a mistura Mn(II)-PAN/

naftaleno e apresenta excelentes características para análise por absorção atômica.

- É importante salientar que, possíveis variações na granulação da mistura complexante (50 - 100 mesh) e no comprimento efetivo da coluna, o que implica numa maior massa do material (800 mg), poderiam melhorar a velocidade da passagem das amostras, permitindo assim a obtenção de maiores graus de concentração.

- Nas condições definidas para a realização deste trabalho (coluna com 200 mg da mistura 3% PAN-naftaleno), passando-se 200 mL solução através da coluna, o limite de detecção estimado é de  $5 \text{ ngmL}^{-1}$  com uma precisão de 3,8%.

- As porcentagens de erro entre os valores de amostras certificadas e os valores obtidos pelo método proposto são da ordem de 6%.

## APÊNDICE A

### Soluções-estoques dos Interferentes

- (1) Solução de Cd(II) . 5000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ : foram dissolvidos 1,3712 g de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (CARLO ERBA) em água desionizada e elevou-se o volume a 100,0 mL.
- (2) Solução de Hg(II) . 1100  $\mu\text{g mL}^{-1}$ : foram dissolvidos 1,4726 g de  $\text{HgCl}_2$  (MERCK) em 1000,0 mL de HCl 10%.
- (3) Solução de Ni(II) . 5000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ : foram dissolvidos 2,0240 g de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (RIEDEL) em água desionizada. Completou-se o volume para 100,0 mL.
- (4) Solução de Pb(II) . 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ : foram dissolvidos 0,1599 g de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (ECIBRA) em água desionizada e completou-se o volume para 100,0 mL.
- (5) Solução de Zn(II) . 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ : foram dissolvidos 1,0000 g de zinco metálico (BAKER) (previamente tratado com HCl 2% para eliminar possíveis contaminações na superfície) com 5 mL de HCl 6M e aquecimento. Depois de dissolvido todo o metal, a solução foi diluída com água desionizada a 1000,0 mL.
- (6) Solução de Co(II) . 1965,5  $\mu\text{g mL}^{-1}$ : foram dissolvidos 9,8765 g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (BAKER) em 6,5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e cerca de 5 mL de água desionizada. A solução foi transferida para um balão e o volume elevado a 1000,0 mL.

- (7)  $\text{SO}_4^{2-}$  . 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ : foram dissolvidos 0,1479 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (RIEDEL-DE HAEN) em água desionizada e completou-se o volume para 100,0 mL.
- (8)  $\text{NO}_3^-$  . 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ : foram dissolvidos 0,1370 g de  $\text{NaNO}_3$  (FISHER SCIENTIFIC COMPANY) em água desionizada e completou-se o volume para 100,0 mL.
- (9)  $\text{F}^-$  . 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ : foram dissolvidos 0,2232 g de NaF (MALLINCKRODT) em água desionizada e completou-se o volume para 100,0 mL.
- (10)  $\text{Cl}^-$  . 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ : foram dissolvidos 0,2123 g de KCl (REAGEN) em água desionizada e completou-se o volume para 100,0 mL.

## APÊNDICE B

### Condições da Análise para Espectrofotometria de Absorção Atômica:

#### Forno de Grafite

- $\lambda = 279,5 \text{ nm}$
- Fenda (L) = 0,2 nm

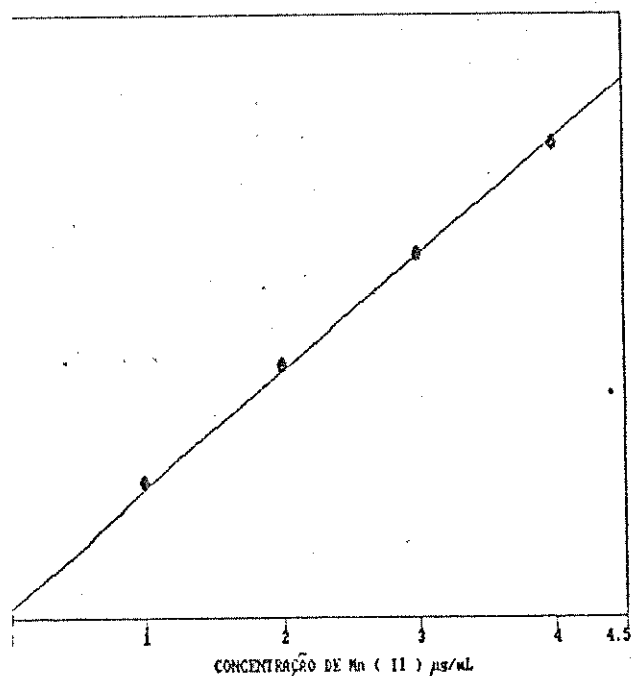
#### Programa de Atomização

Temperatura (°C)	90	130	1400	2200	2500	20
Rampa (s)	5	10	25	0	1	1
Sustentação (s)	8	20	10	4	3	20
Fluxo Ar (mL.min <sup>-1</sup> )	300	300	300	0	300	300

#### Chama

- Ar/Acetileno
- $\lambda = 279,5 \text{ nm}$
- Fenda (H) = 0,2 nm
- Corrente da lâmpada = 15 mA
- Corretor de fundo = lâmpada de Deutério

CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA Mn ( II ) EM DMF

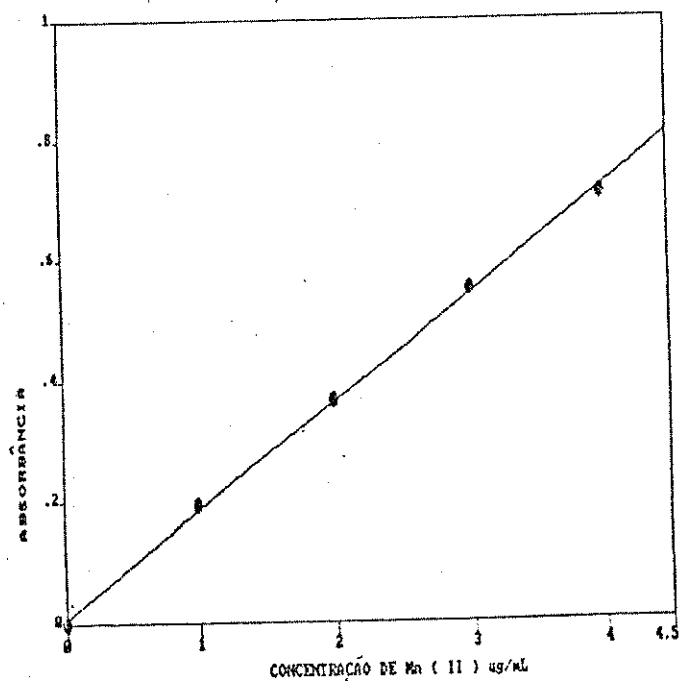


THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 -

$$( 1.240E-02 ) + ( 1.955E-01 ) * X$$

THE VARIANCE - 8.414E-05

CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA Mn ( II ) EM HNO3 8.2%



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 -

$$( 9.400E-03 ) + ( 1.774E-01 ) * X$$

THE VARIANCE - 5.984E-05

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Luoma, S.N.. "Bioavailability of Trace Metals to Aquatic Organisms - A Review". *Sci. Total Environ.*, 28(1983) 1-22.
- (2) Salbre, B.. "Analysis of Trace Elements and Their Physico-Chemical Forms in Natural Waters". *Mikrochim. Acta*, II (1991) 29-37.
- (3) Allen, H.E.; Hall, R.H. and Brisbin, T.D.. "Metal Speciation. Effects on Aquatic Toxicity". *Environ. Sci. Technol.* 14(1980) 441-443.
- (4) Walsh, A.. "The Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis". *Spectrochim. Acta*, 7 (1955) 108-117.
- (5) Babu, D.R. and Naidu, P.R.. "A Solvent Extraction - Atomic Absorption Technique for the Simultaneous Determination of Low Concentrations of Iron, Nickel, Chromium and Manganese in Drinking Water". *Talanta* 38(1991) 175-179.
- (6) Leyden, D.E. and Luttrell, G.H.. "Preconcentration of Trace Metals Using Chelating Groups Immobilized via Silylation". *Anal. Chem.* 47 (1975) 1612-1617.
- (7) Giraudi, G.; Pari, C. and Mentasti, E.. "Concentration of Trace Metals by Adsorption as PAN complexes on C<sub>18</sub>-Bonded Silica Gel". *Ann. Chim.*, 74(1984) 307-313.



- (8) Taguchi, S. and Goto, K.. "Silaned Glass Beads for the Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Cobalt with 2-(2-Pyridylazo)-5-Diethylaminophenol". *Talanta*, 27 (1980) 819-891.
- (9) Sakai, Y. and Mori, N.. "Preconcentration of Cobalt with N-(Dithiocarboxy) Sarcosine and Amberlite XAD-4 Resin". *Talanta*, 33 (1986) 161-163.
- (10) Willis, R.B. and Sangster, D.. "Extraction of Colored Complexes with Amberlite XAD-2". *Anal. Chem.*, 48 (1976) 59-62.
- (11) Miura, J.; Arima, S. and Satake, M.. "Column Chromatographic Preconcentration 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.
- (12) Snell, D. and Ettore, L.S.. "Encyclopedia of Industrial Analysis" volume 15, Interscience Publishers, Division John Wiley & Sons Inc., New York, 1972, p.447.
- (13) Chiswell, B. and Mokhtar, M.B.. "The Speciation of Manganese in Freshwaters". *Talanta*, 33 (1986) 669-677.
- (14) Labuda, J.; Vaničková, M. and Beinrohr, E.. "Determination of Dissolved Manganese in Natural Waters by Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry". *Mikrochim. Acta*. I (1989) 113-120.

- (15) Chiswell, B. and O'Halloran, K.R.. "Comparison of Three Colorimetric Methods for the Determination of Manganese in Freshwaters". *Talanta*, 38(1991) 641-647.
- (16) Tsalev, D.L. and Zaprianov, Z.K.. "Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice" volume 1, CRC Press Inc., Boca Raton, 1984, p.153.
- (17) Watanabe, T.; Nakatsuka, H.; Ohashi, M. and Ikeda, M.. "Levels of Manganese in the Urine of Female Farmers in Non-Polluted Regions in Japan". *Sci. Total Environ.*, 79 (1989) 85-93.
- (18) Chiswell, B. and Rauchle, G.. "Spectrophotometric Methods for the Determination of Manganese". *Talanta*, 37(1990) 237-259.
- (19) Ormer, D.G.V. and Purdy, W.C.. "The Determination of Manganese in Urine by Atomic Absorption Spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, 64 (1973) 93-105.
- (20) Shethy, S.S. and Turel, Z.R.. "Trace Level Determination of Manganese in Liver Tissues Employing Substoichiometric Thermal Neutron Activation". *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.* 145 (1990) 223-229.
- (21) Lavi, N.; Lux, F. and Alfassi, Z.B.. "Determination of Mg, Al, P, Cu and Mn in Biological Fluids by Neutron Activation Analysis". *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 129(1989) 93-101.

- (22) Chapin, T.P.; Johnson, K.S. and Coale, K.H.. "Rapid Determination of Manganese in Sea Water by Flow-Injection Analysis With Chemiluminescence Detection". *Anal. Chim. Acta*, 249 (1991) 469-478.
- (23) Karayannis, M.I. and Veltsistas, P.G.. "Kinetic Catalytic Micro-Determination of Manganese (II) Based on the Reaction of Dithionite and Chloranilate and the Use of a Chloranilate Liquid Membrane Ion - Selective Electrode". *Analyst*, 115 (1990) 741-744.
- (24) Cheng, K.L.; Ueno, K. and Imamura, T.. "Handbook of Organic Analytical Reagents". CRC, Press Inc., Boca Raton, 1982, p.185.
- (25) Flaschka, H.A. and Barnard, A.J.. "Chelates in Analytical Chemistry", volume 4, Marcel Dekker, Inc, New York, 1972, p.14.
- (26) Qureshi, I.H. and Cheema, M.N.. "Extraction Studies of the Group IB, IIB and IIIA-VA Elements Using 1-(2-Pyridylazo) 2-Naphthol as Chelating Reagent". *J. Radioanal. Chem.*, 22 (1974) 75-82.
- (27) Anderson, R.G. and Nickless, G.. "Heterocyclic Azo Dyes-tuffs in Analytical Chemistry". A Review. *Analyst*, 92 (1967) 207-217.
- (28) Cheng, K.L. and Bray, R.H.. "1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol as a Possible Analytical Reagent". *Anal. Chem.*, 27(1955) 782-785.

- (29) Gill, H.H.; Rolf, R.F. and Armstrong, G.W.. "Spectrophotometric Determination of Uranium with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol". *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1789-1790.
- (30) Goldstein, G.; Manning, D.L. and Menis, O.. "Spectrophotometric Determination of Cobalt with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol". *Anal. Chem.*, 31 (1959) 192-195.
- (31) Staten, F.W. and Huffman, E.W.D.. "Colorimetric Method for Determination of Vanadium Employing 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol". *Anal. Chem.*, 31 (1959) 2003-2007.
- (32) Shibata, S.. "Spectrophotometric Determination of Uranium with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol". *Anal. Chim. Acta.*, 22 (1960) 479-484.
- (33) Betteridge, D.; Fernando, Q. and Freiser, H.. "Solvent Extraction of Certain Transition Metal Ions with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol". A Study of Complex Formation and Distribution Equilibria. *Anal. Chem.*, 35 (1963) 294-298.
- (34) Shibata, S.. "Solvent Extraction Behavior of Some Metal-1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol Chelates". *Anal. Chim. Acta.*, 23 (1960) 367-369.
- (35) Shibata, S.. "Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Metals with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol". *Anal. Chim. Acta.*, 25 (1961) 348-359.

- (36) 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.
- (37) Corsini, A.; Yih, I.M.; Fernando, Q. and Freiser, H.. "Potentiometric Investigation of the Metal Complexes of 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol and 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol". *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1090-1093.
- (38) Püschell, R.. "Anwendung der Röntgenfluoreszenz in Der Spurenanalyse - II - Anreicherung von Spurenmetallen Durch Fällung mit 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol". *Talanta*, 16 (1969) 351-358.
- (39) Betteridge, D. and John, D.. "Pyridylazonaphthols (PANs) and Pyridylazophenols (PAPs) as Analytical Reagents". Part II. *Analyst*, 98 (1973) 390-411.
- (40) Betteridge, D. and John, D.. "Pyridylazonaphthols (PANs) and Pyridylazophenols (PAPs) as Analytical Reagents". Part I. *Analyst*, 98 (1973) 377-389.
- (41) Cheema, M.N.; Qureshi, I.H.; Asharaf, 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.
- (42) Goto, K.; Taguchi, S.; Fukue, Y.; Ohta, K. and Watanabe, H.. "Spectrophotometric Determination of Manganese with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol and a Non-Ionic Surfactant". *Talanta*, 24 (1977) 752-753.

- (43) Yoshimura, K.; Toshimitsu, Y. and Ohashi, S.. "Ion-Exchanger Colorimetry-VI Microdetermination of Nickel in Natural Water". *Talanta*, 27 (1980) 639-697.
- (44) Chwastowska, J. and Mozer, E.. "Preparation and Analytical Characterization of a Chelating Resin Coated with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol". *Talanta*, 32 (1985) 574-576.
- (45) Braun, T. and Abbas, M.N. "Spectrophotometric Determination of Traces of Cobalt in Water After Preconcentration on Reagent-Loaded Polyurethane Foams". *Anal. Chim. Acta.* 119 (1980) 113-119.
- (46) Maloney, M.P.; Moody, G.J. and Thomas, J.D.R.. "Extraction of Metals from Aqueous Solution with Polyurethane Foam". *Analyst*, 105 (1980) 1087-1097.
- (47) Minczewski, J.; Chwastowska, J. and Dybczyński, P.. "Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis". Ellis Horwood Limited, New York, 1982, p.97.
- (48) Satake, M.; Puri, B.K. and Usami, S.. "Preconcentration of Copper with the Ion-Pair of 1-10-Phenanthroline and Tetraphenylborate on Naphthalene". *Anal. Chim. Acta.*, 199 (1987) 209-214.
- (49) 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". *Analysis*, 16 (1988) 120-123.

- (50) Fujinaga, T.; Kuwamoto, T. and Nakayama, E.. "Solid-Liquid Separation After Liquid-Liquid Extraction". *Talanta*, 16 (1969) 1225-1226.
  
- (51) Fujinaga, T.; Satake, M. and Yonekubo, T.. "Analysis of Metals by Solid-Liquid Separation After Liquid-Liquid Extraction Spectrophotometric Determination of Palladium (II) by Extraction of Palladium Dimethylglyoximate with Melted Naphthalene". *Talanta*, 19 (1972) 682-692.
  
- (52) Satake, M.. "Spectrophotometric Determination of Nickel and Palladium by Extraction of Their Complexes with Molten Naphthalene". *Anal. Chim. Acta.*, 92 (1977) 423-427.
  
- (53) Puri, B.K.; Jackson, K.W. and Katyal, M.. "Analytical Applications of the Technique of Solid-Liquid Separation After Liquid-Liquid Extraction". *Microchem. J.*, 36(1987) 135-158.
  
- (54) Satake, M.; Matsumura, Y. and Fujinaga, T.. "Spectrophotometric Determination of Nickel After Separation by Adsorption of its - Furildioxime Complex on Naphthalene". *Talanta*, 25 (1978) 718-720.
  
- (55) Chang, L.F.; Satake, M.; Puri, B.K. and Bag, S.P.. "Spectrophotometric Determination of Iron (II) After Separation by Collection of its Ternary Complex with 1,10 Phenanthroline and Tetraphenylborate on Microcrystalline Naphthalene". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56(1983) 2000-2003.

- (56) Satake, M.; Matsumura, Y. and Mehra, M.C.. "Spectrophotometric Determination of Iron (III) After Separation by Adsorption of Its 2-Thenoyltrifluoroacetone Complex on Microcrystalline Naphthalene". *Mikrochim. Acta I* (1980) 455-464.
- (57) Satake, M.; Kano, G.; Usami, S. and Puri, B.K.. "Atomic-Absorption Spectrophotometric Determination of Palladium After Separation by Co-precipitation of its 2-Mercaptobenzimidazole Complex with Microcrystalline Naphthalene". *Indian J. Chem.* 27A (1988) 268-270.
- (58) Lin, J.L.; Satake, M. and Puri, B.K.. "Atomic Absorption Spectrometric Determination of Copper (I) After Adsorption of Its 2,4,6-Tri(2-Pyridyl)-1,3,5-Triazine Complex with Tetraphenylborate Anion on Microcrystalline Naphthalene". *Analyst*, 110 (1985) 1351-1356.
- (59) Satake, M.; Katyial, M. and Puri, B.K.. "Determination of Cobalt by A.A.S. After Adsorption of Its Acenaphthenequinone Dioximate on Microcrystalline Naphthalene". *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 322 (1985) 514-518.
- (60) Nagahiro, T. and Satake, M.. "Spectrophotometric Determination of Cobalt After Separation by Adsorption of Its Ternary Complex with 4'-(p-Methoxyphenyl)-2,2'-6'-2'-Terpyridine and Tetraphenylborate on to Microcrystalline Naphthalene". *Analyst*, 109 (1984) 163-165.



- (61) Ishida, K.; Puri, B.K.; Satake, M. and Mehra, M.C.. "Determination of Bismuth by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry After Separation by Adsorption of Its 2-Mercaptozothiazole Complex on Microcrystalline Naphthalene". *Talanta*, 32(1985) 207-208.
- (62) 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.
- (63) Satake, M. and Mehra, M.C.. "Spectrophotometric Determination of Magnesium Through Adsorption of Its Oxinate Complex on Microcrystalline Naphthalene". *Microchem. J.*, 27 (1982) 182-187.
- (64) 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.
- (65) Lin, J.L.; Satake, M. and Puri, B.K.. "Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Copper (I) After Separation by Adsorption of Its 3-(2-Pyridyl)-5,6-Diphenyl-1,2,4-Triazine Tetrphenulborate Ion-Associate Complex on Microcrystalline Naphthalene". *Analisis*, 13(1985) 141-144.

- (66) Satake, M.; Puri, B.K. and Usami, S.. "Preconcentration of Copper in Water Samples With 2-Mercaptobenzothiazole on Naphthalene". *Anal. Chem.*, 58 (1986) 2502-2504.
- (67) Usami, S.; Yamada, S.; Puri, B.K. and Satake, M.. "Chromatographic Preconcentration of Copper in Environmental and Biological Samples Using 2,4,6-Tri(2-Pyridyl)-1,3,5-Triazine-Tetraphenylborate-Naphthalene Adsorbent". *Mikrochim. Acta I* (1989) 263-270.
- (68) Puri, B.K. and Balani, S.. "Column Chromatographic Preconcentration of Copper in Alloys and Complex Materials Using 9,10-Phenanthrenequinone Monoxime Supported on Naphthalene". *Anal. Lett.*, 25(1992) 593-606.
- (69) Nagahiro, T.; Uesugi, K. and Satake, M.. "Chromatographic Preconcentration of Iron (III) with 1-10-Phenanthroline and Tetraphenylborate Supported on Naphthalene". *Analyst* 111 (1986) 1389-1391.
- (70) Puri, B.K.; Satake, M. and Usami, S.. "Selective Preconcentration of Iron in Beverages and Water Samples Using 2,4,6-Tri(2-Pyridinyl)-1,3,5-Triazine-Tetraphenylborate-Naphthalene Adsorbent". *Anal. Chem.*, 59 (1987) 1850-1852.
- (71) Satake, M.; Usami, S. and Puri, B.K.. "Use of Dimethylglyoxime, Acenaphthenequinone Dioxime and Mixed Ligands of Dimethylglyoxime and Acenaphthenequinone Dioxime Supported on Naphthalene for the Preconcentration and Determination

of Nickel in Alloys, Tea and Water Samples Using Atomic Absorption Spectrometry". *Analyst*, 114 (1989) 813-818.

- (72) 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.
- (73) Usami, S.; Kijimoto, H.; Puri, B.K. and Satake, M.. "Preconcentration of Thallium (I) with the Ion Pair of 1,10-Phenanthroline-Tetraphenylborate-Naphthalene Adsorbent". *Microchem. J.*, 40(1989) 335-340.
- (74) Puri, B.K.; Satake, M. and Usami, S.. "Column Preconcentration of Palladium Using Phenanthrenequinonedioxime Supported on Naphthalene by Atomic Absorption Spectroscopy". *Anal. Lett.*, 22(1989) 2835-2846.
- (75) Usami, S.; Fukami, T. and Kinoshita, E.. "Column Chromatographic Preconcentration of Palladium with Dimethyl Glyoxime and Acenaphthenequinone Dioxime on Naphthalene". *Anal. Chim. Acta*, 230 (1990) 17-22.
- (76) Usami, S.; 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.
- (77) Miura, J.; Arima, S. and Satake, M.. "Tetradecyldimethylbenzilammonium Thiocyanate Adsorbent Supported on Naph-

thalene for the Preconcentration and Determination of Cobalt in Aluminium Alloys and Steels Using Atomic Absorption Spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, 237 (1990) 201-206.

- (78) De Andrade, J.C. e Collins, K.E.. "Torneiras de PTFE para Uso Geral em Laboratório". *Química Nova*, 4(3) (1981) 89-91.
- (79) Clesceri, L.S.; Greenberg, A.E. and Trussell, R.R.. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 17<sup>th</sup> edition, American Public Health Association, Washington, 1989, p.1-39.
- (80) Welz, B. "Atomic Absorption Spectrometry", 2<sup>th</sup> Edition. VCH, Weinheim, 1985, p.416.
- (81) Place, A.R. "Application of N,N-Dimethylformamide to Atomic Absorption Spectrophotometry of Organometallic Compounds". *Anal. Chem.*, 49 (1977) 2122-2123.
- (82) Scribner, W.G.. "Influence of Metal Ions and Sample Acidity on the Determination of Manganese". *Anal. Chem.*, 32 (1960) 966-969.
- (83) Tanaka, N.; Kikuchi, Y. and Sato, Y. "Polarographic Reduction of Manganese III in Alkaline Tartrate Solution". *Talanta*, 11 (1964) 221-229.
- (84) Starý, J.. "Systematic Study of the Solvent Extraction of the Metal Oxinates". *Anal. Chim. Acta*, 28 (1963) 132-149.

- (85) Krasiejko, M. and Marczenko, Z.. "Separation and Spectrophotometric Determination of Trace Elements in High-Purity Cadmium". *Mikrochim. Acta* 1 (1975) 585-596.
- (86) 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.
- (87) Kolthoff, M.I. and Sandell, E.B.. "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis" 3<sup>th</sup> ed., MacMillan Company, New York, 1967, p.568.