

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE COBALTO UTILIZANDO RESINA
AMBERLYST A-26 MODIFICADA COM MORFOLINADITIOCARBAMATO
DE AMÔNIO E DETERMINAÇÃO POR ESPECTROMETRIA
DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ROSEMARY DIAS GOI



ORIENTADORA : PROF^a Dr^a SOLANGE CADORE

Campinas

1998

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

G56p Goi. Rosemary Dias
Pré-concentração de cobalto utilizando resina Amberlyst A-26 modificada com morfolinaditiocarbamato de amônio e de terminação por espectrometria de absorção atômica / Rosemary Dias Goi. - Campinas, [SP : s.n.], 1998.

Orientadora: Solange Cadore.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

I.* Coluna. 2.*Traços. 3.*Absorção atômica com chama.
I. Cadore, Solange. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Goi, Rosemary Dias

UNIDADE	<u>IQ</u>
N.º CHAMADA:	<u>T/UNICAMP</u>
	<u>G56p</u>
V.	Es.
T. MBO BC/	<u>35965</u>
PRON.	<u>395/98</u>
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	<u>R\$ 11,00</u>
DATA	<u>19/11/98</u>
N.º CPD	<u>01100229300-9</u>

Pre-concentração de cobalto utilizando resina Amberlyst A-26 modificada com morfolinaditiocarbamato de amônio e de terminação por espectrometria de absorção atômica / Rosemary Dias Goi. - Campinas, [SP : s.n.], 1998. (35965/98)

*Ao meu pai , por ter-me concedido
o sonho deste momento.
Milton Goi (in memoriam)*

*Às minhas mães Elza e Mercedes,
todo o meu amor.*

AGRADECIMENTOS

À Profa Dra Solange Cadore pela sua orientação e compreensão nos momentos difíceis desta trajetória.

Ao Prof Dr Nivaldo Baccan por todo seu apoio e amizade.

À Profa Dra Maria Izabel Maretti Silveira Bueno por todo o carinho recebido no decorrer destes anos.

Aos amigos de laboratório Adélia, Aloísia, Antenor, Bete, Beth, Billy, Cida, Clarisse, Daniela, Douglas, Fernando, Fernando Schmidt, Helena, Jefferson, Larisse, Lorena, Luciana, Maria, Melissa, Noemi, Paulo, Regina, Renato, Rosângela, Simone, Vilarinho e Viviane pela agradável convivência.

As amigas de graduação Adriana, Bete e Tamie pela amizade desses últimos anos.

Aos amigos Cássia, Elcy e Sergio pela amizade e apoio.

Aos meus irmãos Wilson e Rosângela pelo incentivo.

Ao Éder e ao Prof Dr Francisco Krug pela análise concedida.

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

À diretoria e aos funcionários do Instituto de Química por todo apoio recebido.

ÍNDICE**ÍNDICE DE FIGURAS****ÍNDICE DE TABELAS**

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
I- OBJETIVO	1
II- INTRODUÇÃO	2
II.1- Cobalto	2
II.1.1- Ocorrência	2
II.1.2- Essencialidade e Toxidez	3
II.1.3- Utilização	4
II.1.4- Determinação de Cobalto	4
II.2- Pré-Concentração	6
II.2.1- Considerações Gerais	6
II.2.2- Extração Líquido-Sólido	10
II.2.3- Troca Iônica	12
II.2.4- Resinas Modificadas	14
II.3- Ditiocarbamatos	18

III- PARTE EXPERIMENTAL	22
III.1- Reagentes e Soluções	22
III.2- Instrumentação	23
III.3- Síntese de Morfolinaditiocarbamato de Amônio	24
III.4- Síntese do Dimetilglioximato de Sódio	24
III.5- Configuração do Sistema de Pré-Concentração para o Cobalto	25
III.6- Procedimento Básico para a Preparação das Colunas	26
- Procedimento Analítico para o Uso das Colunas	26
III.7- Procedimento Realizado no Estudo dos Parâmetros Envolvidos na Extração do Íon Cobalto	28
III.7.1- Escolha do Suporte Sólido	28
III.7.2- Modificação da Resina Amberlyst A-26 com Morfolinaditiocarbamato de Amônio	28
III.7.3- Escolha do Eluente	29
III.7.4- Estudo do Efeito da Acidez	29
III.7.5- Escolha do Tampão	30
III.7.6- Estudo da Vazão da Amostra	30
III.7.7- Estudo da Vazão do Eluente	30
III.7.8- Estudo da Variação do Volume da Amostra	31
III.7.9- Estudo da Variação do Volume do Eluente	31
III.7.10- Estudo da Retenção Mínima de Íons Cobalto na Coluna	31
III.7.11- Estudo de um Agente Redutor na Complexação do Íon Cobalto	31
III.7.12- Efeito de um Agente Oxidante na Complexação do Íon Cobalto	32

III.7.13-	Estudo dos Efeitos de Agentes que Previnem a Hidrólise	32
III.7.14-	Capacidade da Coluna em Reter Íons Cobalto	32
III.7.15-	Estudo dos Interferentes	33
III.7.15.1-	Interferência dos Cátions	33
III.7.15.2-	Interferência dos Ânions	34
III.7.16-	Estudo de Mascaramentos	34
III.7.17-	Amostras	35
 IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO		37
IV.1-	Escolha do Suporte Sólido	37
IV.2-	Eficiência da Modificação da Resina Amberlyst A-26 com Morfolinaditiocarbamato de Amônio	38
IV.3-	Escolha do Eluente	40
IV.4-	Estudo do Efeito da Acidez	41
IV.5-	Escolha da Solução Tampão	44
IV.6-	Estudo da Vazão da Amostra	44
IV.7-	Estudo da Vazão do Eluente	45
IV.8-	Estudo da Variação do Volume da Amostra	46
IV.9-	Estudo da Variação do Volume do Eluente	47
IV.10-	Estudo da Retenção Mínima de Íons Cobalto na Coluna	48
IV.11-	Estudo de um Agente Redutor na Complexação do Íon Cobalto	49
IV.12-	Efeito de um Agente Oxidante na Complexação do Íon Cobalto	51
IV.13-	Efeito de Agentes que Previnem Hidrólise	53
IV.14-	Reutilização da Coluna	54
IV.15-	Capacidade da Coluna	54

IV.16- Estudo dos Interferentes	56
IV.16.1- Interferência dos Cátions	56
IV.16.2- Estudo da Reutilização da Coluna na Presença dos Cátions Interferentes	61
IV.16.3- Interferência dos Ânions	62
IV.17- Estudo de Mascarantes	63
IV.18- Amostras	66
V- CONCLUSÃO	69
Sugestões para Trabalhos Futuros	71
VI- APÊNDICE	72
APÊNDICE A	72
APÊNDICE B	76
VII- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

Índice de Figuras

Figura 1-	Representação da Estrutura Química de uma Resina Catiônica	13
Figura 2-	Representação da Estrutura Química de uma Resina Aniônica	14
Figura 3-	Representação Química da Síntese da Resina do Ácido Iminodiacético	15
Figura 4-	Modificação da Resina Amberlyst A-26 com Morfolinaditiocarbamato de Amônio	17
Figura 5-	Estruturas Ressonantes dos Compostos de Ditiocarbamatos	19
Figura 6-	a) Formação de Dissulfeto de Carbono a partir de um Ditiocarbamato b) Formação de Sulfeto de Hidrogênio a partir de um Ditiocarbamato	20
Figura 7-	Configuração do Sistema para a Extração Líquido-Sólido	25
Figura 8 -	Fluxograma do Procedimento Experimental	27
Figura 9-	Espectro UV-visível de Morfolinaditiocarbamato de Amônio em Água	39
Figura 10-	Curva de Calibração para Morfolinaditiocarbamato de Amônio em Água	39
Figura 11-	Efeito do pH na Determinação do Íon Cobalto	42

Índice de Tabelas

Tabela 1-	Concentração de Cobalto nos Tecidos e Fluidos do Corpo Humano	3
Tabela 2-	Determinação de Cobalto Utilizando Diferentes Agentes Complexantes	5
Tabela 3-	Classificação dos Métodos pelo Estado das Fases do Sistema Durante a Pré-Concentração e pelo Estado Final do Concentrado	7
Tabela 4-	Determinação de Íons Metálicos Utilizando Métodos de Pré-Concentração	8
Tabela 5-	Determinação de Íons Metálicos Utilizando a Extração Líquido-Sólido	11
Tabela 6-	Valores de pKa de Ácidos de Ditiocarbamatos Derivados de Alguns Compostos, em Soluções Aquosas	20
Tabela 7-	Recuperação do Íon Cobalto Utilizando Diferentes Suportes Modificados	37
Tabela 8-	Eficiência da Modificação da Resina com o Agente Complexante	39
Tabela 9-	Estudo da Escolha do Eluente para a Eluição do Complexo $\text{Co}(\text{MDTC})_3$	40
Tabela 10-	Efeito da Variação do pH da Solução na Extração do Íon Cobalto	43
Tabela 11-	Estudo da Vazão da Amostra na Recuperação do Íon Cobalto	44
Tabela 12-	Estudo da Vazão do Eluente na Recuperação do Íon Cobalto	45
Tabela 13-	Estudo da Variação do Volume da Amostra na Recuperação do Íon Cobalto	46

Tabela 14-	Estudo da Variação do Volume de Etanol	47
Tabela 15-	Estudo da Retenção Mínima de Íons Co Utilizando Sistema de Pré-Concentração	48
Tabela 16-	Efeito da Presença de Cloridrato de Hidroxilamina na Recuperação do Íon Cobalto	50
Tabela 17-	Efeito da Presença de Ácido Ascórbico na Recuperação do Íon Cobalto	51
Tabela 18-	Efeito do Citrato de Sódio e Tartarato de Amônio na Determinação do Íon Cobalto	53
Tabela 19-	Estudo da Capacidade da Coluna	55
Tabela 20-	Estudo da Interferência de Mn, Al, Bi e Fe na Recuperação do Íon Cobalto	57
Tabela 21-	Estudo da Interferência do Cátion Zinco	57
Tabela 22-	Estudo da Interferência do Cátion Chumbo	58
Tabela 23-	Estudo da Interferência do Cátion Cádmio	58
Tabela 24-	Estudo da Interferência do Cátion Níquel	59
Tabela 25-	Estudo da Interferência do Cátion Cobre	59
Tabela 26-	Estudo da Recuperação do Íon Cobre na Presença do Íon Cobalto	60
Tabela 27-	Estudo da Interferência dos Ânions	62
Tabela 28-	Efeito da Concentração de Dimetilglioximato de Sódio na Recuperação do Íon Co na Presença de Ni	63
Tabela 29-	Efeito da Concentração de Fluoreto de Amônio na Recuperação do Íon Co na Presença de Ni	64
Tabela 30-	Recuperação do Íon Cobalto na Presença de Cádmio e Iodeto de Potássio	65
Tabela 31-	Estudo da Recuperação do Íon Cobalto da Amostra de Água da Lagoa da Unicamp	66

Tabela 32-	Estudo da Recuperação do Íon Cobalto da Amostra de Água da Estação de Tratamento de São José do Rio Preto	67
Tabela 33-	Estudo da Recuperação do Íon Cobalto da Amostra de Água da Lagoa da Unicamp Utilizando a Técnica GFAAS	68

RESUMO

"PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE COBALTO UTILIZANDO RESINA AMBERLYST A-26 MODIFICADA COM MORFOLINADITIOCARBAMATO DE AMÔNIO E DETERMINAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA"

Autora: Rosemary Dias Goi

Orientadora: Solange Cadore

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Tese de Mestrado - 1998

Foi desenvolvido um sistema para pré-concentração de traços de cobalto, utilizando uma coluna de vidro preenchida com resina Amberlyst A-26 modificada com morfolinaditiocarbamato de amônio. A determinação do elemento foi feita por espectrometria de absorção atômica, com chama.

No processo de otimização das variáveis do sistema de pré-concentração para cobalto encontrou-se: quantidade de resina modificada (1,30 g), porcentagem do agente complexante na resina (6% (m/m)), eluente (etanol), pH de complexação (5,5), solução tampão (ácido acético/acetato de amônio), agente para evitar a hidrólise (tartarato de amônio), vazão da amostra e do eluente ($0,3 \text{ mL min}^{-1}$), capacidade de saturação da coluna, para o uso de 1,30 g de resina modificada a 6% (m/m) ($1200 \mu\text{g}$ de cobalto), variação do volume da amostra de 50 mL a 400 mL (a recuperação do elemento foi quantitativa para o uso de até 250 mL de solução).

Foram feitos estudos da recuperação do cobalto em amostras que contêm o elemento em concentrações menores que $0,15 \mu\text{g mL}^{-1}$, e sua recuperação foi quantitativa até a concentração de $0,025 \mu\text{g mL}^{-1}$ para 200 mL de solução. Os estudos da interferência de cátions (Bi, Ni, Cd, Pb, Cu, Fe, Mn e Zn) e de ânions (oxalato, cloreto, fluoreto, iodeto, fosfato e sulfato) mostraram que apenas Ni, Cd e oxalato afetam a recuperação de cobalto. Os estudos foram realizados utilizando-se

30 μg de cobalto, 0,4 mL de tartarato de amônio a 2,5 % (m/v) e 5 mL de solução tampão, para volumes de até 400 mL solução.

O sistema de pré-concentração utilizado é simples, de fácil manuseio e foi aplicado com sucesso na determinação de cobalto em amostras de águas naturais.

ABSTRACT

“Preconcentration of Cobalt Using Amberlyst A-26 Resin Modified with Ammonium Morpholinedithiocarbamate and Determination by Atomic Absorption Spectrometry”

Rosemary Dias Goi and Solange Cadore

Instituto de Química- Universidade Estadual de Campinas-Campinas, SP, Brazil

A preconcentration system for cobalt traces using a glass column packed with Amberlyst A-26 resin modified with ammonium morpholinedithiocarbamate was developed. The metal was quantitatively retained and determined by flame atomic absorption spectrometry after elution. The following variables, involved in the preconcentration system were optimized: amount of modified resin (1.30 g); percentage of complexing agent impregnated on the resin (6% (m/m)); eluent (ethanol); pH of complexation (5.5); buffer solution (acetic acid/ammonium acetate); agent to avoid hydrolysis (ammonium tartarate), flow-rate of sample and eluent (0.3 mL min^{-1}); capacity of the column for 1.30 g of the modified resin ($1200 \text{ } \mu\text{g}$ of cobalt); determination of sample volume passing through the column (the recovery of Co was quantitative up to 250 mL of solution).

Samples with cobalt concentration smaller than $0.15 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ have been investigated, by using a 200 mL sample and quantitative recovery for $0.025 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ was obtained.

The effect of foreign ions was studied and only nickel and cadmium showed interference for the cobalt determination.

All studies have been done using $30 \text{ } \mu\text{g}$ of cobalt, 0.4 mL of ammonium tartarate 2.5 % (m/v) and 5 mL of buffer solution, for volumes up to 400 mL of solution.

The developed preconcentration system was simple, low cost, easy to handle and successfully applied to the determination of cobalt in natural waters.

I- OBJETIVO

Este trabalho teve por objetivo a otimização das variáveis de um sistema de pré-concentração para cobalto, utilizando morfolinaditiocarbamato de amônio imobilizado em resina trocadora aniônica macroporosa do tipo Amberlyst A-26, bem como a sua utilização em amostras que contêm o elemento em concentrações ao nível de traços. A determinação quantitativa foi feita por espectrometria de absorção atômica com chama.

II- INTRODUÇÃO

II.1- Cobalto

II.1.1- Ocorrência

O cobalto ocorre na natureza, em diferentes formas e em pequenas quantidades, constituindo aproximadamente 0,001% da crosta terrestre (1).

O cobalto em seus compostos apresenta-se, basicamente, nos estados de oxidações +2 e +3. Em soluções aquosas, tanto ácidas quanto básicas, o estado de oxidação mais estável do cobalto livre é o +2 (2); o íon cobalto na forma complexada, com a maioria dos ligantes, é encontrado, geralmente, no estado de oxidação + 3 (3). O íon Co^{+3} hidratado é um agente de oxidação muito poderoso, que pode até mesmo oxidar a água, liberando gás oxigênio e formando o íon Co^{+2} ; conseqüentemente, só os compostos que geram uma concentração muito baixa do íon Co^{+3} em solução, como os sais insolúveis e complexos solúveis com uma constante de estabilidade muito elevada, são estáveis na presença de água (2).

Como mineral, é encontrado na forma de óxidos, arsenitos e sulfetos. O mineral cobalto está comumente associado aos minérios de ferro, prata, cobre, bismuto, manganês, níquel, zinco e antimônio (4). É possível encontrá-lo no solo em concentrações que variam de 0,1 a 40 $\mu\text{g g}^{-1}$ de solo (5), em águas naturais ($<10,0 \mu\text{g L}^{-1}$) e em água potável ($< 5,0 \mu\text{g L}^{-1}$) (6). No ar, seus níveis de concentração variam de 0,3 a 23 ng m^{-3} (7) e em água de mar, de 0,1 a 0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ (5).

II.1.2- Essencialidade e Toxidez

O cobalto é um componente fundamental da vitamina B₁₂ (Cianocobalamina). Dessa forma, é considerado elemento essencial para o ser humano (4). A vitamina B₁₂ é uma coenzima que participa de vários processos biológicos e principalmente na formação dos glóbulos vermelhos (8). O cobalto também participa na formação da hemoglobina e na síntese do DNA. A falta desse elemento pode provocar anemia (7).

A distribuição da quantidade de cobalto no corpo humano é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1- Concentração de Cobalto nos Tecidos e Fluidos do Corpo Humano (9).

Amostra	Concentração
Sangue	0,1 - 1,2 $\mu\text{g L}^{-1}$
Eritrócitos	0,59 ng g^{-1}
Fezes	18 - 25 $\mu\text{g dia}^{-1}$
Cabelo	0,07 $\mu\text{g g}^{-1}$
Rim	4,8 ng g^{-1}
Fígado	0,013 - 0,15 $\mu\text{g g}^{-1}$
Pulmão	1,6 ng g^{-1}
Leite	1,3- 3,0 ng g^{-1}
Placenta	23 ng g^{-1}
Plasma ou soro	0,108 $\mu\text{g L}^{-1}$
Saliva	70 $\mu\text{g L}^{-1}$
Pele	49 ng g^{-1}
Suor	17 $\mu\text{g dia}^{-1}$
Dente (dentina)	1,11 $\mu\text{g g}^{-1}$
Urina	0,4 $\mu\text{g L}^{-1}$

Quanto à toxicidade, alguns estudos feitos com pacientes que ingeriram doses acima de 500 mg de cloreto de cobalto tiveram problemas cardíacos, de tireóide e pulmonares (8).

II.1.3- Utilização

O cobalto e seus compostos são usados em pigmentos de tintas, cerâmica e de vidro, em ligas com alto ponto de fusão e alta resistência à oxidação, em ligas magnéticas, em tecnologia nuclear, em cervejas como estabilizantes de espuma, como catalisadores de reações em indústrias petroquímicas e como aditivo agrícola (4,7,8).

II.1.4 - Determinação de Cobalto

Existem diversas técnicas de análise que podem ser utilizadas para a determinação de cobalto em diferentes matrizes, como por exemplo, espectrometria de absorção atômica, fluorescência de raios-X, espectrometria de emissão atômica, espectrofotometria do UV-visível e polarografia. Em função das necessidades atuais, que exigem a determinação de uma espécie química em níveis de concentração cada vez menores, estas técnicas podem estar combinadas com diversos métodos de pré-concentração como troca iônica, deposição eletrolítica, extração por solventes, sorção e outros. Considerando que toda técnica analítica e todo método de pré-concentração possuem suas limitações, a escolha da técnica e do método dependerá principalmente do tipo de amostra, da concentração do analito e do sistema de detecção.

Os reagentes mais usados na determinação de cobalto são: dimetilglioxima, ditizona, 8-hidroxiquinolina, 1-nitroso-2-naftol, dietilditiocarbamato, sal R-nitroso, 3-metoxi-2-nitrofenol, tiron, alaranjado de xilenol, 1-(2-piridilazo)-2-naftol (10,11). Muitos desses reagentes são utilizados também em métodos de pré-concentração.

A Tabela 2 apresenta alguns agentes complexantes utilizados na determinação de cobalto em diferentes amostras.

Tabela 2: Determinação de Cobalto Utilizando Diferentes Agentes Complexantes.

Matriz	Complexante	Determinação	Referência
Água	2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol	Espectrofotometria UV-Vis	12
Aço	2-(2-benzotiazolilazo)-2-p-cresol	Espectrofotometria UV-VIS	13
Remédios	piridoxal 4-feniltiosemicarbazona	Espectrofotometria UV-VIS	14
Água	Ferrozina	Espectrofotometria UV-VIS	15
Aço	4-(2-piridilazo)resorcinol	Espectrofotometria UV-VIS	16,17
Remédios Aço Água	2-(2-benzotiazolilazo)-5-dimetilaminofenol	Espectrofotometria UV-VIS	18
Material biológico	Sal R-nitroso	AAS	19

AAS: *Espectrometria de Absorção Atômica*

II.2- PRÉ-CONCENTRAÇÃO

II.2.1- Considerações Gerais

Com o passar dos anos a preocupação em determinar quantidades de elementos-traços, em diversos tipos de amostras, tem aumentado. Os elementos que se encontram ao nível de traços, são aqueles que estão em concentrações inferiores a 1 mg L^{-1} (20).

A baixa concentração do elemento de interesse dificulta a sua determinação, dependendo do instrumento disponível. Assim, muitas vezes são necessários procedimentos de pré-concentração da espécie de interesse, antes da sua determinação quantitativa (21,22). Com isto, novos métodos de análise são frequentemente desenvolvidos ou aperfeiçoados, visando limites de detecção cada vez menores.

A pré-concentração é um método na qual a razão da concentração dos elementos-traços em relação à concentração dos macrocomponentes é aumentada, não necessariamente através da separação dos componentes (23). Esta pode ser aplicada em combinação com outras técnicas analíticas de determinação, tais como: Espectrometria de Emissão Atômica, Fluorescência de Raios-X, Espectrometria de Absorção Atômica e Espectrometria na região do UV-Visível, entre outras (24).

A pré-concentração tem por objetivos aumentar o sinal analítico, fazer a especiação do elemento de interesse e, quando necessário, separar os macro-constituintes da matriz que podem interferir na determinação do analito. Porém, existem algumas desvantagens na sua utilização, uma vez que uma nova etapa é acrescentada e esta pode levar à perdas do analito ou à contaminação da amostra (23).

Os métodos de pré-concentração usualmente utilizados são: precipitação, co-precipitação, cristalização, volatilização, troca-iônica, extração por solventes, filtração, eletrodeposição, eletroforese e emulsão com membranas líquidas (25-30).

A Tabela 3 apresenta alguns métodos de pré-concentração, classificados de acordo com o número e a natureza das fases envolvidas no processo de separação.

Tabela 3: Classificação dos Métodos pelo Estado das Fases do Sistema Durante a Pré-Concentração e pelo Estado Final do Concentrado (23).

Estado das fases do sistema de pré-concentração	Estado final do concentrado	Método de pré-concentração
Líquido-líquido	Líquido	Extração líquido-líquido
Líquido-sólido	Sólido	Precipitação Co-precipitação Sorção Eletrodeposição Filtração Flotação Cristalização
Líquido-gás	Líquido ou gás Líquido ou sólido	Evaporação Sorção
Sólido-gás	Sólido Sólido ou gás Sólido ou líquido	Filtração de gases Sublimação Sorção
Líquido	Líquido	Eletroforese Eletrodifusão
Gás	Gás	Termodifusão
Líquido-líquido-líquido	Líquido	Extração em três fases

O processo de seleção do método de pré-concentração adequado para uma determinada análise depende de vários fatores (23) :

- * Dos constituintes da amostra e dos elementos-traços a serem analisados;
- * Da especificidade ou seletividade da operação;
- * Da velocidade do processo;
- * Da simplicidade do método e da disponibilidade do equipamento;
- * Da necessidade de garantir condições de trabalho seguras.

A Tabela 4 apresenta alguns métodos de pré-concentração e técnicas de determinação quantitativa da espécie de interesse para diferentes amostras.

Tabela 4: Determinação de Íons Metálicos Utilizando Métodos de Pré-Concentração.

Elementos	Matriz	Método de pré-concentração	Técnica de determinação	Referência
Pb	ovo	sorção	FAAS	31
Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Ni, Pb, Tl, Yb, Zn	material biológico	sorção	FAAS GFAAS ICP-AES	32
Cu, Cd, Co, Ni, Zn	água	membrana líquida	GFAAS FAAS	26

Cu, Cd, Pb, Mn	água	troca iônica	GFAAS	33
Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn	água	membrana líquida	GFAAS FAAS	25
Co	amostras biológicas	extração	ICP-AES	34
Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	água	troca-iônica	colorimétrica TXRF FAAS	35
Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Ni, Ag, Zn	água	extração com solvente	FAAS	29
Ag	amostras geológicas	co-precipitação	FAAS	36
Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn	água	co-precipitação	ICP-AES	37

FAAS : Espectrometria de Absorção Atômica com chama

GFAAS: Espectrometria de Absorção Atômica com forno de grafite

ICP-AES: Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido

TXRF: Fluorescência de Raios-X de Reflexão Total

II.2.2- Extração Líquido-Sólido

Em química analítica a extração líquido-líquido é o método de separação mais popular, devido à sua simplicidade e sua aplicabilidade para a determinação de traços e macro quantidades de íons metálicos. Porém, a extração líquido-líquido pode consumir um tempo bastante grande para que o equilíbrio químico seja estabelecido entre as fases (38). Em muitos casos, ela é incompleta devido à baixa solubilidade dos complexos metálicos em solventes orgânicos. Em outros, a operação é completada com o uso de três extrações, porém o volume de solvente utilizado é grande, acarretando em uma diminuição da sensibilidade do método (30).

Há tempos que a extração líquido-líquido vem cedendo espaço para a extração líquido-sólido. As origens e os princípios que fundamentam o processo de extração líquido-sólido são muito antigos e confundem-se com as origens e princípios do processo de cromatografia de adsorção. Este método de extração consiste na transferência da espécie de interesse presente na amostra em fase líquida para uma fase sólida. A fase sólida pode ser: resina de troca-iônica, sílica, membrana de celulose, carvão ativado, pérolas de vidro silanizadas, entre outras. Estes suportes sólidos são comumente modificados com agentes complexantes, como por exemplo: 8-hidroxiquinolina, ditiocarbamatos, xantatos, β -dicetonas, organofosforados, aminas de alto peso molecular e outros (39).

A Tabela 5 apresenta alguns suportes sólidos utilizados na extração líquido-sólido.

É importante destacar que procedimentos de extração líquido-sólido, que utilizam as fases sólidas antes mencionadas, proporcionam métodos analíticos muito sensíveis quando combinados com técnicas de determinação instrumentais, tais como: espectrometria de absorção atômica com chama e forno de grafite, espectrometria de emissão atômica com chama e plasma, espectrofotometria de absorção UV- visível, etc.

Tabela 5: Determinação de Íons Metálicos Utilizando a Extração Líquido-Sólido.

Elemento	Matriz	Suporte Sólido	Complexante	Determinação	Referência
Cd, Zn e Co	Água	Naftaleno	*PAN	FAAS	40
Mn	Água	Naftaleno	*PAN	FAAS	41
Cd, Pb Hg	Água	Silica	Fosfato de zircônio Propil imidazol	EDXRF	42
Zn	Água	Amberlyst A-26	<i>Eriochrome Red B</i>	FAAS Espectrofotometria	43
Cu, Bi, Fe	Água	Naftaleno	Morfolinaditio -carbamato	UV-VIS	44
Co, Ni	Água	Silica gel	3- (trimetoxisilil) -1- propanotiol	GFAAS	45

*EDXFR: Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva

*PAN: 1-(2-piridilazo)-2-naftol

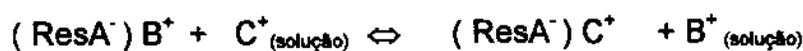
II.2.3- Troca Iônica

Os trocadores iônicos são amplamente utilizados na determinação de elementos traços, devido à facilidade de manuseá-los e a sua seletividade por certos íons (46, 47). Certos minerais e resinas em contato com soluções aquosas exibem propriedades de trocadores de íons com a solução (48). Porém, para fins analíticos os trocadores iônicos orgânicos são os mais utilizados, embora alguns materiais inorgânicos como, por exemplo, os zeólitos e o 12-molibdofosfato de amônio, que possuem aplicações especiais (49), também o sejam.

Os trocadores iônicos orgânicos são polímeros de elevado peso molecular que possuem uma parte iônica na extremidade da cadeia polimérica. Esta parte iônica pode ser positiva ou negativa. O polímero iônico é considerado como sendo um macro-íon, cuja carga é neutralizada por um contra-íon de carga oposta. O macro-íon deve ser não-móvel, possuir uma estrutura molecular aberta, permeável, insolúvel em água e em solventes orgânicos. O contra-íon deve ser relativamente pequeno e de fácil permutação com os íons presentes na solução. Geralmente os contra-íons são íons Cl^- , H^+ , Na^+ e OH^- .

As resinas trocadoras de íons são classificadas como sendo catiônicas ou aniônicas.

As resinas catiônicas são aquelas em que o macro-íon possui carga negativa e os íons permutáveis são cátions.



Se as condições experimentais forem tais que o equilíbrio químico seja deslocado da esquerda para a direita, o íon C^+ estará completamente fixado na resina de troca catiônica (49).

As resinas catiônicas geralmente possuem grupos sulfônicos, carboxílicos ou fenólicos, que são introduzidos por reações químicas nos anéis aromáticos do poliestireno. A Figura 1 apresenta um exemplo de resina catiônica.

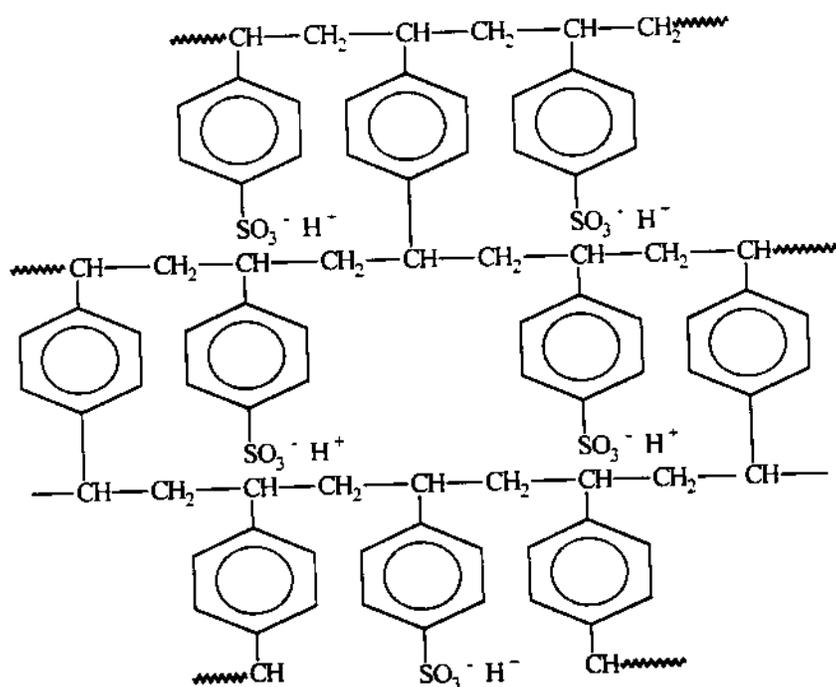


Figura 1: Representação da Estrutura Química de uma Resina Catiônica (50).

As resinas aniônicas contêm ânions livres que podem ser permutados por ânions da solução.



Estas resinas possuem grupos funcionais com carga positiva na cadeia polimérica. Tais grupos funcionais são geralmente aminas (ou amônio quartenário). A Figura 2 apresenta um exemplo de resina aniônica.

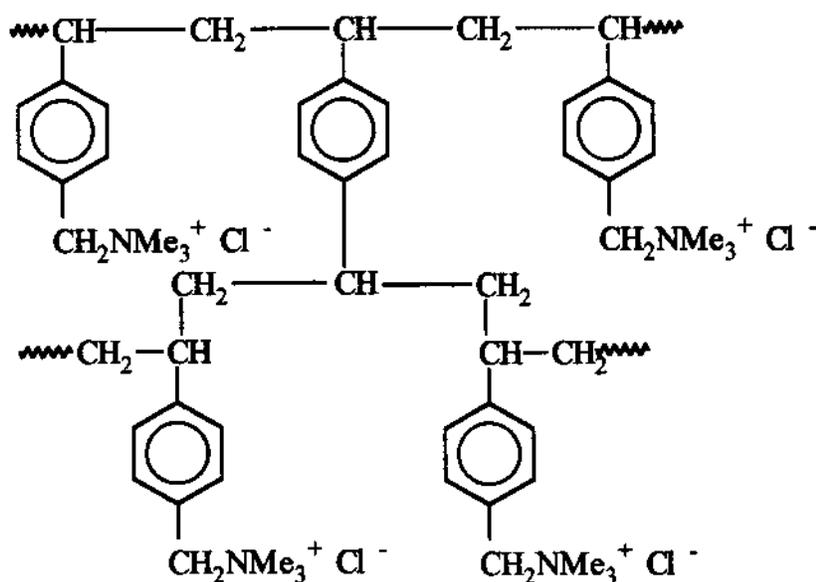


Figura 2: Representação da Estrutura Química de uma Resina Aniônica (51,52).

II.2.4- Resinas Modificadas

Muitas resinas modificadas têm sido preparadas e empregadas para diversos estudos de pré-concentração, para separação e/ou para determinação analítica de componentes químicos presentes em solução (53). Estas resinas apresentam uma grande seletividade quando comparadas com os trocadores iônicos convencionais (49) e também apresentam uma grande capacidade de sorção, especialmente para metais pesados presentes em águas (22), podendo ser utilizadas em técnicas "off-line" e "on-line" (53).

A afinidade de um dado íon metálico por uma resina modificada depende principalmente da natureza do grupamento quelante e do comportamento seletivo da resina modificada, baseando-se nas diferentes estabilidades dos complexos metálicos formados, sob diferentes condições de pH (49).

O uso de resinas modificadas na pré-concentração de traços de metais apresenta algumas vantagens:

- 1) Uma resina pode servir de suporte para vários tipos de agentes quelantes;
- 2) Utilizando apropriadamente uma resina, um agente quelante e as melhores condições experimentais, é possível obter a seletividade desejada para um certo íon metálico ou para um grupo de íons metálicos;
- 3) O reagente complexante, em geral, pode ser deslocado para fora da resina e facilmente recuperado;
- 4) Boa estabilidade;
- 5) Alta capacidade de reter íons metálicos.

As resinas modificadas podem ser do tipo quelante quimicamente modificada, não iônica e de troca iônica quelante.

As resinas quelantes quimicamente modificadas são aquelas em que vários grupos quelantes (ácido imidoacético, dimetilglioxima e outros) são incorporados à sua matriz polimérica, por ligações covalentes, através de reações químicas, basicamente, com o estireno divinilbenzeno clorometilado. Como exemplo, a Figura 3 representa a obtenção da resina do ácido iminodiacético. O estireno-divinilbenzeno clorometilado, sofre uma reação de aminação e é, depois, tratado com ácido monocloroacético.

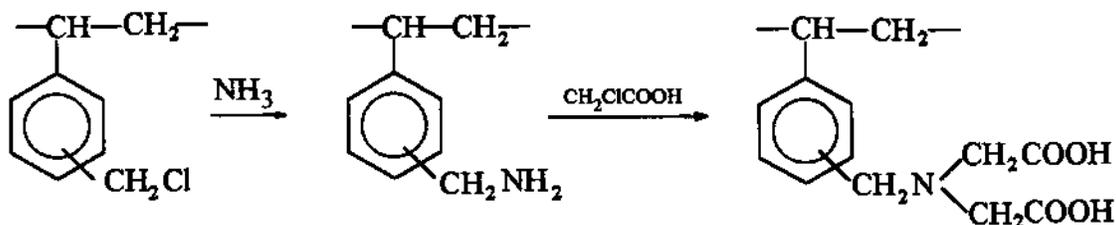


Figura 3: Representação Química da Síntese da Resina do Ácido Iminodiacético (54).

A literatura descreve vários trabalhos em que outras reações químicas incorporam agentes quelantes na matriz polimérica (21,22) .

Nas resinas não-iônicas os agentes complexantes ficam ocluídos nos poros das resinas e o fenômeno que ocorre é a adsorção. As resinas mais utilizadas são: Amberlite XAD-2, Amberlite XAD-4 e Amberlite XAD-7 (55). Os agentes complexantes podem ser vários como, por exemplo, o alaranjado de xilenol, PAN [1-(2-piridilazo)-2-naftol], oxinas, PAR (piridilazo-resorcinol) e outros.

Nas resinas de troca-iônica quelantes (aniônica ou catiônica) o agente quelante fica "preso" na resina através de interações eletrostáticas e também pela ocupação dos poros das mesmas, no caso das resinas porosas. Neste trabalho fez-se uso da resina Amberlyst A-26 modificada com morfolinaditiocarbamato de amônio, cuja modificação é feita através de interações eletrostáticas e pela ocupação dos poros da resina.

A Figura 4 representa a modificação da resina Amberlyst A-26 com morfolinaditiocarbamato de amônio.

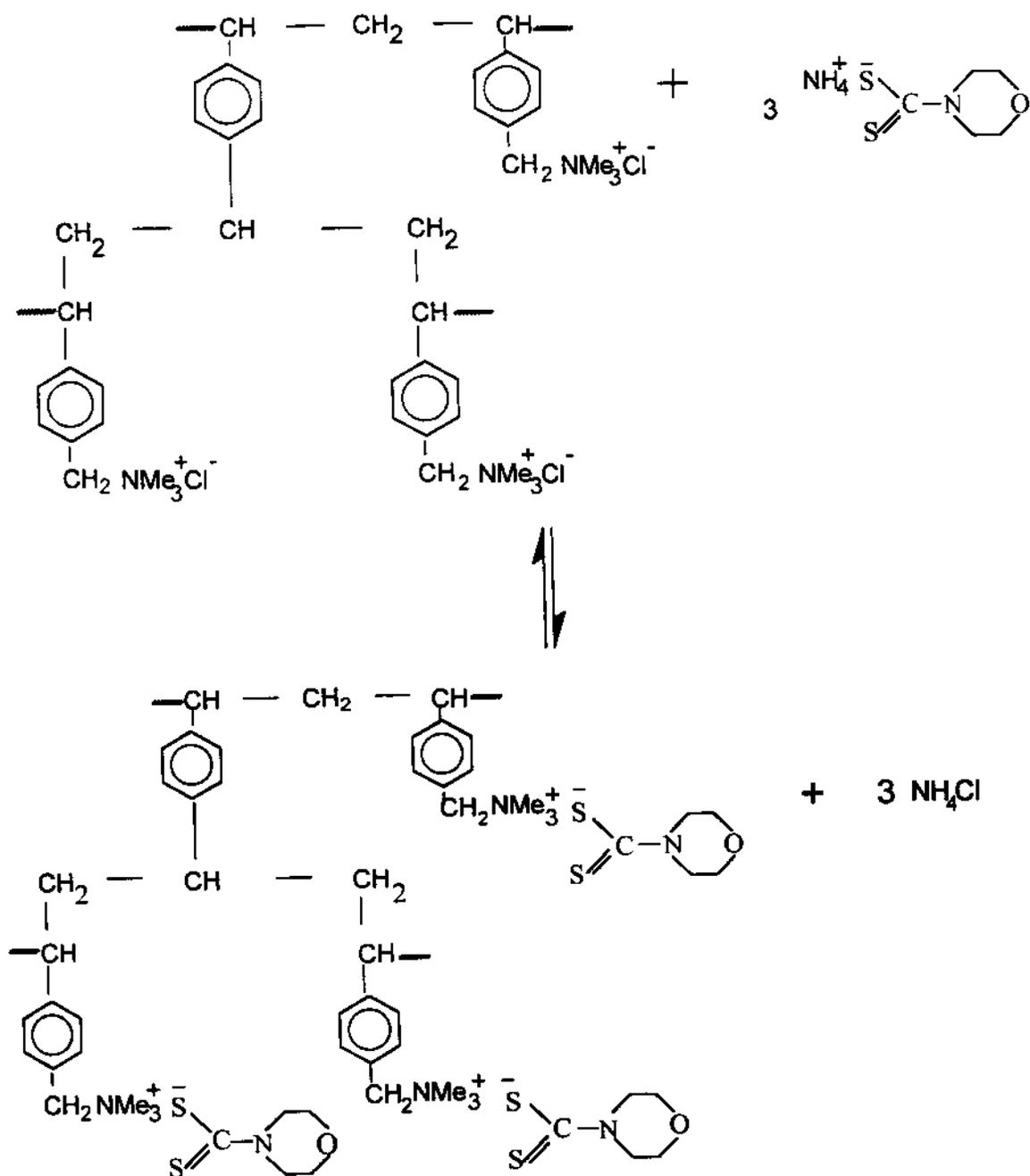


Figura 4: Modificação da Resina Amberlyst A-26 com Morfolinaditiocarbamato de Amônio.

Alguns trabalhos utilizando resina Amberlyst A-26 modificada foram desenvolvidos por Brajter et al. (56-60) empregando a modificação com alaranjado de xilenol, thoron e ANS (ácido 8-aminonaftaleno-2-sulfônico) na determinação de vários íons metálicos e por Macêdo (43) com resina modificada com *Eriochrome Red B* na determinação de traços de zinco.

II.3- Ditiocarbamatos

Os ditiocarbamatos são utilizados como fungicidas na agricultura, como aceleradores de vulcanização na indústria de borracha (61-63) e também na determinação de várias espécies metálicas, combinadas com várias técnicas analíticas, tais como: espectrométricas, eletroanalíticas, radioquímicas, volumétricas e termoanalíticas (64-68).

Os ditiocarbamatos são compostos com fórmula molecular geral $RR'NCSS^-$, onde R e R' podem ser diferentes radicais. Os vários substituintes orgânicos podem determinar algumas propriedades analíticas dos complexos formados, mas não influenciam significativamente na ligação metal-enxofre. O maior interesse analítico é pelos ditiocarbamatos dissustituídos. Os monossustituídos são menos utilizados, devido a sua tendência à decomposição e formação de sulfeto de hidrogênio (69).

Os ditiocarbamatos reagem com muitos íons metálicos, originando complexos coloridos, a maioria deles insolúvel em água. As propriedades de complexação dos ditiocarbamatos estão diretamente relacionadas com a presença de dois átomos de enxofre, que são doadores de elétrons, os quais determinam a natureza das ligações com os metais.

A estrutura dos ditiocarbamatos pode ser representada por diferentes formas ressonantes, como mostra a Figura 5, as quais influenciam as propriedades físicas e químicas dos complexos formados.

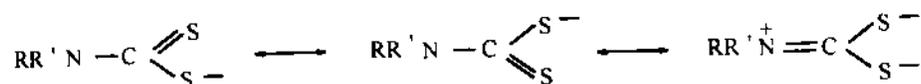


Figura 5: Estruturas Ressonantes dos Compostos de Ditiocarbamatos (70,71).

Vários ditiocarbamatos foram sintetizados e caracterizados por Klopping et al. (72) e por Aravamudan et al. (73).

Muitos dos complexos de ditiocarbamatos podem ser representados pela fórmula $\text{M}(\text{DTC})_n$, onde:

M = metal

DTC = ditiocarbamato

n = carga do íon metálico

A composição $\text{M}(\text{DTC})_n$ foi estabelecida por vários estudos (73-75) e confirmada por volumetria e gravimetria.

Uma das propriedades dos íons ditiocarbamatos é a sua protonação em meio ácido e, conseqüentemente, a formação de dissulfeto de carbono e sulfeto de hidrogênio, em menor quantidade. As reações envolvidas no processo descrito são mostradas na Figura 6.

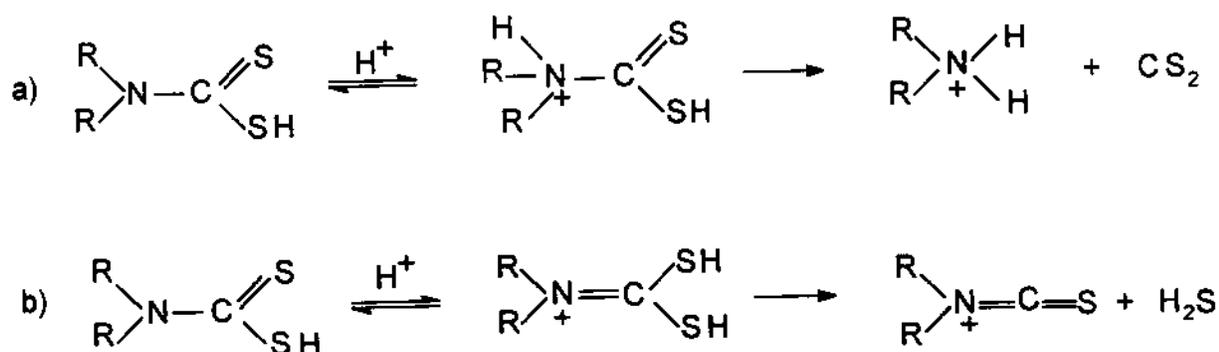


Figura 6: a) Formação de Dissulfeto de Carbono a partir de um Ditiocarbamato. b) Formação de Sulfeto de Hidrogênio a partir de um Ditiocarbamato (76,77).

As reações acima ocorrem quando o pH é mais baixo que o valor do pKa do ácido derivado do ditiocarbamato (69). O caso *b* ocorre quando o pKa_(NH) é muito baixo e resulta na protonação do átomo de enxofre em preferência ao átomo de nitrogênio (77). Na Tabela 6, descrevem-se os valores de pKa de alguns ácidos de ditiocarbamatos em soluções aquosas.

Tabela 6: Valores de pKa de Ácidos de Ditiocarbamatos Derivados de Alguns Compostos, em Soluções Aquosas (69).

Ácidos derivados a partir da	pKa
Dimetilamina	3,66
Dietilamina	4,04
Di-n-propilamina	4,79
Di-n-butilamina	5,19
Pirrolidina	2,95
Morfolina	5,19

Os ditiocarbamatos mais utilizados em química analítica são os derivados do dietil, dimetil, pirrolidina, dimetilamina e piperidina.

Dependendo dos substituintes dos ditiocarbamatos os complexos podem possuir diferentes propriedades analíticas. Assim, Hulanicki (69) dividiu os ditiocarbamatos em três grupos :

i) Ditiocarbamatos com substituintes hidrofóbicos, cujos complexos são insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos.

ii) Ditiocarbamatos com grupos hidrofílicos como, por exemplo, OH^- ou COOH , que formam complexos metálicos que são solúveis em água e insolúveis em solventes orgânicos.

iii) Ditiocarbamatos contendo dois grupos CS_2^- , cujos compostos formam quelantes poliméricos e insolúveis em todos os solventes.

O primeiro grupo inclui um grande número de compostos de ditiocarbamatos-derivados com aplicações analíticas, tais como: dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, dibenzilamina, tiazina e morfolina. Os compostos deste grupo são bastante aplicados em determinações colorimétricas, pois os complexos metálicos formados absorvem luz numa ampla faixa espectral, podendo ser utilizados em amostras que contêm vários metais.

O segundo grupo dos ditiocarbamatos, que possuem substituintes hidrofílicos, não foram muito estudados. A presença dos grupos OH^- ou COOH na estrutura do agente complexante favorece a formação de complexos metálicos que são solúveis em água e insolúveis na maioria dos solventes orgânicos. Devido aos fatores estéricos e às fracas propriedades complexantes dos grupos OH^- e COOH , os complexos metálicos formados apresentam propriedades e estruturas similares às do primeiro grupo (69). Bode et al. (69) estudaram os compostos pirrolidina-2-carboxilditiocarbamato e N-metilglucosaminaditiocarbamato e Hulanicki et al. (78) estudaram o bis(carboximetil)ditiocarbamato.

O terceiro grupo dos ditiocarbamatos é basicamente representado pelos derivados da piperazina, contendo dois grupos de CS_2^- . Estes compostos formam polímeros com uma cadeia menor ou igual a dez membros (69).

III-PARTE EXPERIMENTAL

III.1- Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água desionizada (desionizador Millipore) e com reagentes de alto grau analítico. Estas soluções foram armazenadas em frascos de polietileno.

A partir das soluções estoques foram preparadas outras soluções mais diluídas, quando necessário.

A resina utilizada foi a Amberlyst A-26 (Aldrich), macroporosa, fortemente básica e na forma de cloreto, cujo tamanho dos grânulos é de 20 a 50 mesh.

Toda vidraria volumétrica foi aferida com água desionizada, levando em conta a temperatura ambiente e a respectiva densidade da água.

- Solução Padrão de Cobalto ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$)

Foi preparada a partir de 1,0000 g de cobalto metálico (Baker), dissolvido com 5 mL de ácido nítrico concentrado (Merck) e 20 mL de água desionizada, aquecendo até dissolver todo o conteúdo. O volume foi completado para 1000,0 mL com solução de ácido nítrico 0,1 % (v/v).

- Solução-Tampão de Ácido Acético/Acetato de Amônio

Foram misturados 4,8 mL de solução de ácido acético (Carlo Erba) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ com 45,1 mL de solução de acetato de amônio (Cinética Química) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e diluídos para 100,0 mL, com água desionizada.

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

Foram dissolvidos 10,0 g de cloridrato de hidroxilamina (Vetec) em água desionizada, neutralizando o pH com solução NH_4OH (Merck) a 20% e o volume foi completado para 100,0 mL com água desionizada.

- Solução de Tartarato de Amônio 2,5% (m/v)

Foram dissolvidos 2,5 g de tartarato de amônio (Vetec) em água desionizada e o volume foi completado para 100,0 mL com água desionizada.

- Solução de Citrato de Sódio 2,5 % (m/v)

Foram dissolvidos 2,5 g de citrato de sódio (Carlo Erba) em água desionizada e o volume foi completado para 100,0 mL com água desionizada.

III.2 - Instrumentação

A determinação quantitativa dos íons cobalto foi feita num Espectrômetro de Absorção Atômica, com chama, modelo 5000, da Perkin Elmer. As condições utilizadas foram:

Chama: ar-acetileno;
Lâmpada: catodo ôco de cobalto;
Fenda: 0,2 nm;
Comprimento de onda: 240,7 nm;
Corretor de fundo: lâmpada de deutério;
Tempo de leitura: 1 s;
Média de três leituras;
Vazão de aspiração da amostra: 7 mL min⁻¹.

As medidas de pH foram feitas com um pHmetro Procyon, com eletrodo combinado de vidro-calomelano saturado.

Os espectros de UV-Visível foram obtidos a partir de um Espectrômetro DMS 100, da Intralab.

Utilizou-se a balança analítica Fisher Scientific, modelo 250.

Utilizou-se uma micropipeta de 100 μ L, Eppendorf Standard Pipette 3130.

III.3- Síntese de Morfolinaditiocarbamato de Amônio (71,73,79)

O produto foi obtido a partir da reação entre 21 mL de dissulfeto de carbono (Merck) e 20 mL de morfolina (Merck), com 100,0 mL de álcool etílico (Merck) e 30 mL de hidróxido de amônio (Merck), a 0 ° C, e sob constante agitação. O precipitado foi filtrado e lavado com álcool etílico gelado e em seguida foi recristalizado com álcool etílico, em banho-maria brando.

III.4- Síntese do Dimetilgloximato de Sódio

Dissoolveu-se 2 g de dimetilgloxima (Baker) em 150 mL de álcool etílico (Merck) 99 % (v/v) e em seguida adicionou-se 1,5 g de hidróxido de sódio (Merck). O meio reacional foi mantido sob constante agitação e à temperatura ambiente. O precipitado branco formado foi filtrado e lavado com álcool etílico 99% (v/v), gelado e, a seguir, colocado num dessecador até a secagem completa.

III.5- Configuração do Sistema de Pré-Concentração para o Cobalto

A coluna utilizada neste trabalho foi confeccionada com vidro tipo borossilicato e adaptada com torneira de politetrafluoroetileno. Esta coluna foi utilizada por Macêdo (43) e está representada na Figura 7. Uma outra coluna similar a esta, encontra-se na norma da ASTM (80).

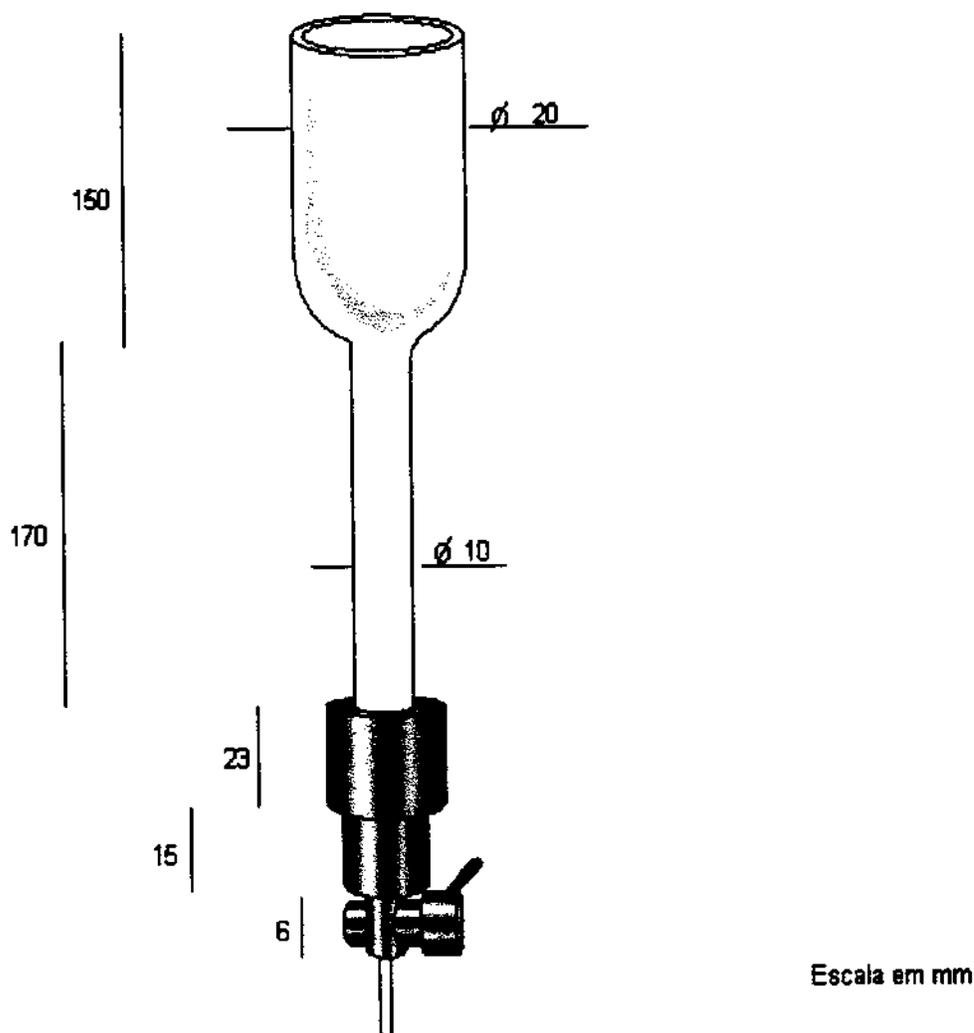


Figura 7: Configuração do Sistema para a Extração Líquido-Sólido.

III.6- Procedimento Básico para a Preparação das Colunas

Num béquer contendo 10 mL de água desionizada, colocou-se 1,00 g ou 1,30 g (conforme o estudo) de resina modificada com morfolinaditiocarbamato de amônio, cuja modificação encontra-se descrita no item III.7.2. Com o auxílio de um bastão de vidro, a resina foi empacotada na coluna. Colocou-se lã de vidro na parte superior da coluna empacotada, até obter uma altura de 1,5 cm.

- Procedimento Analítico para o Uso das Colunas

Pela coluna passou-se uma solução contendo 30 µg de íons cobalto, 5,0 mL de solução-tampão de ácido acético/acetado de amônio em pH 5,5, num volume total de 50 mL de solução. Antes da adição da solução tampão, o pH da solução foi ajustado para 5,5 com ácido nítrico e hidróxido de amônio diluídos. A vazão utilizada para a complexação do íon metálico foi de 0,3 mL de amostra min⁻¹.

A solução coletada na parte inferior da coluna, num béquer, foi denominada de *fase aquosa*. Esta solução foi acidificada com 2 mL de ácido nítrico concentrado e levada à quase secura numa chapa de aquecimento, sob evaporação lenta. A seguir foi transferida para um balão volumétrico de 10,0 mL e o volume foi completado com ácido nítrico 1% (v/v).

O complexo [Co(MDTC)₃]⁻ formado na parte superior da coluna, na forma de um anel de coloração verde, foi eluído com álcool etílico para um balão volumétrico de 25,0 mL. A solução obtida foi denominada de *fase orgânica*. A vazão de eluição do complexo foi de 0,3 mL min⁻¹.

A quantificação dos íons cobalto nas fases aquosa e orgânica foi feita num espectômetro de absorção atômica, com chama. Todos os testes foram feitos, pelo menos, em duplicata.

*[Co(MDTC)₃]⁻ = morfolinaditiocarbamato de cobalto

A Figura 8 mostra um fluxograma do procedimento experimental realizado neste trabalho.

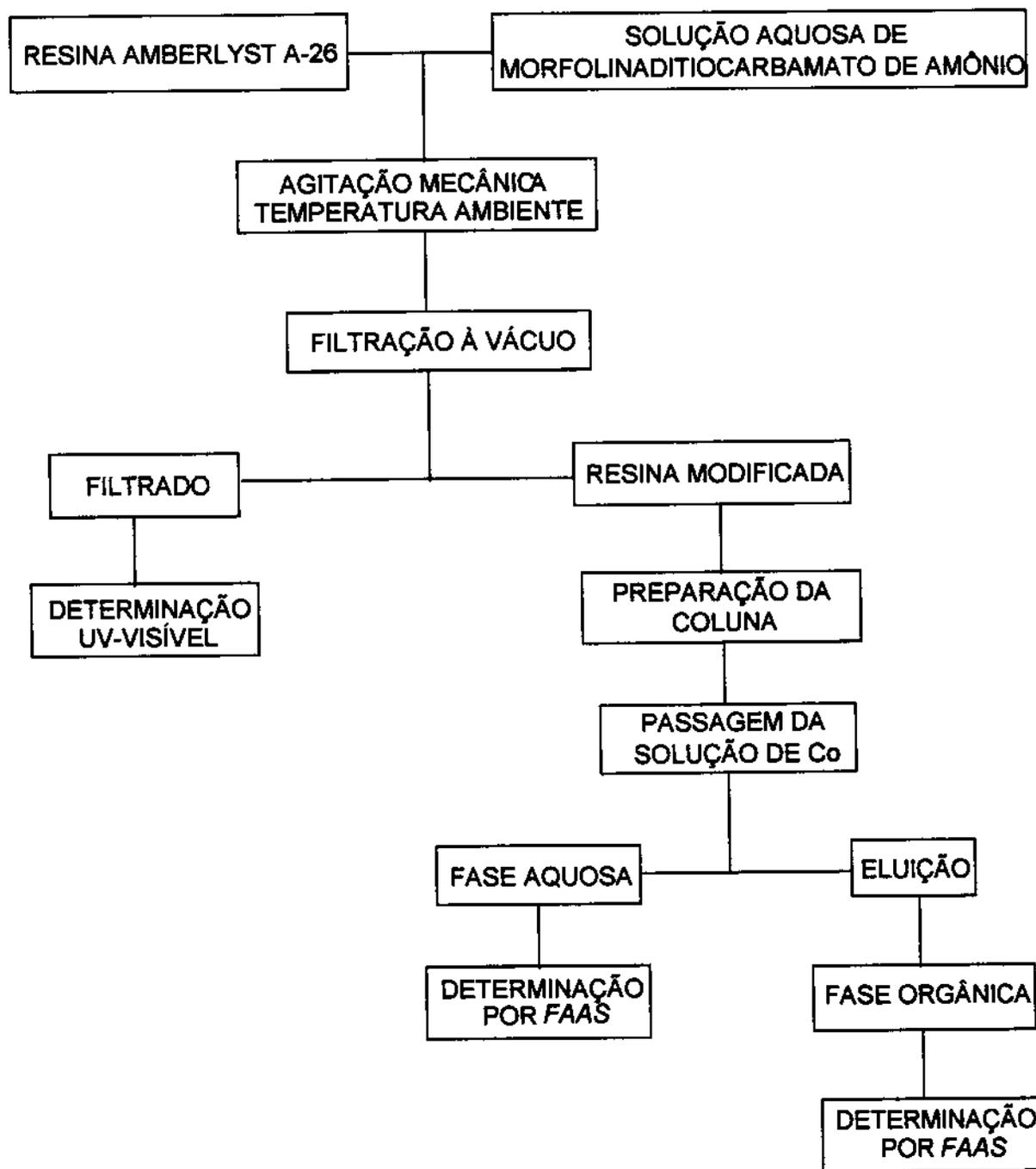


Figura 8: Fluxograma do Procedimento Experimental.

III.7- Procedimento Experimental Realizado no Estudo dos Parâmetros Envolvidos na Extração do Íon Cobalto.

III.7.1- Escolha do Suporte Sólido

Os suportes estudados foram sílica gel (35-75 mesh, Kieselgel 60, Merck), resina XAD-4 (20-60 mesh, não polar, de diâmetro de 40 Å, Sigma) e a resina Amberlyst A-26 (macroporosa, aniônica, fortemente básica, Aldrich).

Colocou-se cada suporte sólido em contato com morfolinaditiocarbamato de amônio, com uma quantidade correspondente a 6% (m/m) do agente complexante. A mistura ficou sob agitação lenta por 24 horas e, depois, os suportes modificados foram filtrados. Em diferentes colunas, colocou-se 1,00 g de cada suporte sólido modificado, depois seguiu-se o procedimento experimental descrito no item III.6, exceto pelo valor de pH utilizado, que neste caso foi 8,0.

III.7.2- Modificação da Resina Amberlyst A-26 com Morfolinaditiocarbamato de Amônio.

A modificação foi feita em um béquer que continha a resina e o reagente nas concentrações de 2, 4 e 6% (m/m) de morfolinaditiocarbamato de amônio, sob lenta agitação, durante 12 horas, e em meio aquoso. Em seguida, filtrou-se a resina modificada, lavando-a com água desionizada. Para cada 10 g de resina modificada usou-se 500 mL de água desionizada.

Para determinar o grau da eficiência da modificação, foram feitas medidas de absorvância da solução aquosa, proveniente da filtração, num espectrofotômetro de UV-visível no comprimento de onda de 284 nm, característico do reagente complexante.

III.7.3- Escolha do Eluente

Trabalhou-se com 1,00 g de resina modificada a 6% (m/m). Condicionou-se a coluna com 5 mL de solução aquosa em pH 8,0, ajustado com ácido nítrico e de hidróxido de amônio diluídos.

Passou-se pela coluna uma solução contendo 30 µg de íons cobalto, num volume de 50,0 mL de solução, em pH 8,0, ajustado com ácido nítrico e hidróxido de amônio diluídos. Eluiu-se o complexo formado com álcool etílico (Merck), ou dimetilformamida (Nuclear), ou solução 1,0 mol L⁻¹ de HCl (Merck) em álcool etílico ou solução 1,0 mol L⁻¹ de HCL em dimetilformamida. A solução eluída foi coletada num balão volumétrico de 25,0 mL. Utilizou-se a vazão de 0,3 mL min⁻¹ para a passagem da amostra e a eluição do complexo.

III.7.4- Estudo do Efeito da Acidez

Foram preparadas soluções aquosas com o pH variando entre 1,0 e 10,0, com soluções diluídas de ácido nítrico e de hidróxido de amônio.

Trabalhou-se com 1,00 g de resina com modificação de 6% (m/m). Condicionou-se a coluna com 5,0 mL de solução no pH de trabalho, ajustado com soluções diluídas de ácido nítrico e de hidróxido de amônio. Passou-se pela coluna soluções contendo 30 µg de íons cobalto, num volume de 50,0 mL de solução. O pH da solução foi ajustado no valor de trabalho, com soluções diluídas de ácido nítrico e de hidróxido de amônio. Eluiu-se o complexo com 25,0 mL de álcool etílico. Utilizou-se a vazão de 0,3 mL min⁻¹ para a passagem da amostra e a eluição do complexo.

III.7.5- Escolha do Tampão

O procedimento utilizado na escolha do tampão foi o mesmo descrito no item III.6, exceto pela utilização de 5,0 mL de soluções-tampão de ácido acético/acetato de sódio e de ácido acético/acetato de amônio, ambos em pH 5,5.

III.7.6- Estudo da Vazão da Amostra

Trabalhou-se com 1,30 g de resina com modificação de 6% (m/m) do agente complexante. Passou-se pela coluna soluções contendo 30 μg de íons cobalto, 5,0 mL de solução-tampão de ácido acético/acetato de amônio em pH 5,5, num volume total de 100 mL de solução. Eluiu-se o complexo com 25,0 mL de álcool etílico, com uma vazão de 0,3 mL min^{-1} . As vazões estudadas para a passagem das amostras variaram de 0,3 mL min^{-1} a 1,0 mL min^{-1} .

III.7.7- Estudo da Vazão do Eluente

Trabalhou-se com 1,30 g de resina com modificação de 6% (m/m) do agente complexante, 30 μg de íons cobalto, 5,0 mL de solução-tampão de ácido acético/acetato de amônio em pH 5,5, num volume total de 50 mL de solução. A vazão da amostra foi de 0,3 mL min^{-1} . Eluiu-se o complexo com 25,0 mL de álcool etílico. Foram estudadas vazões para a eluição do complexo no intervalo de 0,3 mL min^{-1} a 1,0 mL min^{-1} .

III.7.8- Estudo da Variação do Volume da Amostra

Utilizou-se 1,30 g de resina modificada a 6% (m/m) do complexante, 30 µg de íons cobalto, 5,0 mL de solução-tampão de ácido acético/acetato de amônio. Eluiu-se o complexo formado com 25,0 mL de álcool etílico. As vazões utilizadas foram de 0,3 mL min⁻¹. O volume da amostra variou de 50 mL a 400 mL.

III.7.9- Estudo da Variação do Volume do Eluente

Utilizou-se 1,30 g de resina modificada a 6% (m/m) do complexante, 5,0 mL de solução-tampão de ácido acético/acetato de amônio, 30 µg de íons cobalto, num volume total de 50,0 mL de solução. O volume do eluente (álcool etílico) estudado foi de 10,0 mL e de 25,0 mL. As vazões utilizadas foram de 0,3 mL min⁻¹.

III.7.10- Estudo da Retenção Mínima de Íons Cobalto na Coluna

Utilizou-se 1,30 g de resina modificada a 6% (m/m) do complexante, 5,0 mL de solução-tampão de ácido acético/acetato de amônio, num volume total de 200 mL de solução. Variou-se a quantidade de íons cobalto de 0,5 µg a 30 µg. As vazões utilizadas foram de 0,3 mL min⁻¹.

III.7.11- Estudo de um Agente Redutor na Complexação do Íon Cobalto

Numa solução contendo 30 µg de íons cobalto foi adicionado 1,0 e 2,0 mL de cloridrato de hidroxilamina a 10 % (m/v) ou ácido ascórbico para uma quantidade de 20, 40, 80 e 160 % de excesso do ácido em relação a estequiometria da reação.

O procedimento experimental utilizado foi o mesmo descrito no item III.6, com o uso de 1,30 g de resina modificada.

III.7.12- Efeito de um Agente Oxidante na Complexação do Íon Cobalto

Em um béquer colocou-se 30 µg de íons cobalto, 2,5 mL de hidróxido de amônio concentrado, 20 mL de água desionizada e durante um período de 3 horas gotejou-se água oxigenada 30 volumes até a adição total de 20 mL. Aqueceu-se a solução brandamente por 4 horas. Quando a solução atingiu a temperatura ambiente, o pH da solução foi ajustado para 5,5 e depois seguiu-se o procedimento descrito no item III.6.

III.7.13- Estudo dos Efeitos de Agentes que Previnem a Hidrólise

As condições utilizadas foram as mesmas descritas no item III.6, exceto pela adição de citrato de sódio 2,5 % (m/v) e tartarato de amônio 2,5 % (m/v), com volumes que variaram de 0,4 mL a 2,0 mL.

III.7.14- Capacidade da Coluna em Reter Íons Cobalto

Utilizou-se 1,30 g de resina modificada com 6% (m/m) do complexante. Foram preparadas soluções contendo quantidades crescentes de íons cobalto, entre 1200 µg a 9469 µg, com 5,0 mL de solução-tampão de ácido acético/acetato de amônio, num volume total de 100 mL de solução. Eluiu-se o complexo com 50,0 mL de ácido nítrico 3 mol L⁻¹.

III.7.15- Estudo dos Interferentes

III.7.15.1- Interferências dos Cátions

Para avaliar as interferências dos cátions na extração do íon cobalto, foram preparadas soluções contendo quantidades crescentes do íon metálico interferente (Fe, Cu, Pb, Ni, Cd, Mn, Bi, Zn) entre 50 μg e 1000 μg , e 30 μg de íons cobalto, em 50 mL de solução. Adicionou-se na solução 0,4 mL de tartarato de amônio 2,5 % (m/v), para prevenir a hidrólise de algum íon metálico interferente. Eluiu-se os complexos com 25,0 mL de álcool etílico.

Para verificar o grau de interferência conjunta dos cátions estudados, contidos numa mesma amostra, foram preparadas soluções contendo 30 μg Co, 500 μg de Mn, Bi, Fe, Cu e Zn, 200 μg de Pb e 100 μg de Cd e Ni, com 2,0 mL de tartarato de amônio a 2,5 % (m/v), num volume total de 100 mL de solução. Também foram preparadas outras soluções contendo 30 μg de Co e 100 μg dos mesmos interferentes utilizados no estudo anterior, juntamente com 1,0 mL de tartarato de amônio a 2,5 % (m/v). A eluição dos complexos foi feita com 25,0 mL de álcool etílico.

Estudo da reutilização da coluna na presença dos cátions interferentes

Utilizou-se 30 μg de Co, Cd e Ni, 100 μg de Pb, Bi, Fe, Cu, Zn, e Mn, 1,0 mL de tartarato de amônio a 2,5 % (m/v), e 5,0 mL de solução tampão, num volume de 100 mL de solução. Os complexos formados foram eluídos com 25,0 mL de álcool etílico. Este procedimento foi realizado por três vezes.

III.7.15.2- Interferência dos Ânions

Além de verificar a interferência dos cátions, também foi feito o estudo da interferência dos ânions (oxalato, fosfato, sulfato, cloreto, iodeto, fluoreto) na recuperação do íon cobalto. Para isto foram preparadas soluções contendo 30 µg de íons cobalto e 700 µg a 1000 µg de cada ânion interferente, de forma individual, num volume de 50,0 mL de solução. A eluição do complexo foi feita com 25,0 mL de álcool etílico.

Também foi estudado o efeito de todos estes ânions numa mesma solução. Utilizou-se 1000 µg de fosfato, sulfato, cloreto, fluoreto e 700 µg de oxalato, num volume total de 50 mL de solução.

O preparo das soluções de interferentes (cátions e ânions) encontra-se descrito no Apêndice A.

III.7.16- Estudo de Mascarantes

Na tentativa de eliminar as interferências de níquel e de cádmio utilizou-se dimetilglioximato de sódio, fluoreto de amônio e iodeto de potássio, respectivamente, conforme descrito a seguir:

Para interferência de níquel

a) Utilizando-se 1,30 g de resina modificada foram preparadas colunas contendo 30 µg de íons cobalto, 5,0 mL de solução-tampão de ácido acético/acetato de amônio, 0,4 mL de tartarato de amônio 2,5% (m/v) e quantidades crescentes de íons níquel (100, 200, 300, 500 e 700 µg) e de dimetilglioximato de sódio (140, 280, 410, 680, e 950 µg, respectivamente). O volume total de cada solução foi de 100 mL.

b) Utilizando-se 1,30 g de resina modificada foram preparadas colunas contendo 30 μg de íons cobalto, 5,0 mL de solução-tampão de ácido acético/acetato de amônio, 0,4 mL de tartarato de amônio 2,5% (m/v) e 100 μg de íons níquel, com 2520 μg e 5040 μg de fluoreto de amônio ou 200 μg de íons níquel, com 10080 μg de fluoreto de amônio. O volume total de cada solução foi de 100 mL.

Para a interferência de cádmio

a) Foram preparadas soluções contendo 30 μg íons cobalto e 916 μg , 1570 μg ou 3140 μg de iodeto de potássio, com 5,0 mL de solução-tampão de ácido acético/acetato de amônio, 0,4 mL de tartarato de amônio 2,5 % (m/v), num volume total de 100 mL. Utilizou-se 1,30 g de resina modificada.

b) Em colunas contendo 1,30 g de resina modificada foram introduzidas soluções contendo 30 μg de íons cobalto, 5,0 mL de solução-tampão de ácido acético/acetato de amônio, 0,4 mL de tartarato de amônio 2,5 % (m/v) e quantidades variáveis de cádmio (300, 500 e 1000 μg) e de iodeto de potássio (916, 1570 e 3140 μg , respectivamente. Para 500 μg de cádmio usou-se também 6280 μg de iodeto de potássio). O volume final das soluções foi de 100 mL.

III.7.17- Amostras

Foram coletadas amostras de água da superfície da Lagoa da Unicamp e do reservatório de tratamento de água pública de São José do Rio Preto. As amostras foram armazenadas em frascos de polietileno, acidificadas com ácido nítrico concentrado até o pH 2 (81) e filtradas com membranas de acetato de celulose de porosidade de 0,45 μm (mилipore Type HA).

Às amostras foram adicionadas quantidades crescentes de íons cobalto variando entre 0 μg e 30 μg . No preparo dessas soluções, utilizou-se 0,4 mL de

tartarato de amônio 2,5 % (m/v), 5 mL de solução tampão de ácido acético/acetato de amônio, para um volume total de 100 mL de solução.

Os resultados obtidos para a determinação de íons cobalto na amostra da Lagoa da Unicamp, utilizando o sistema em estudo, foram comparados com os obtidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS). O equipamento utilizado, bem como as condições utilizadas para a análise encontram-se no apêndice B.

IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1- Escolha do Suporte Sólido

Visando a escolha do melhor suporte sólido para a pré-concentração do íon cobalto, foram feitos testes com sílica gel (não polar), resinas Amberlyst A-26 (polar) e XAD-4 (não polar), modificados com morfolinaditiocarbamato de amônio. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Recuperação do Íon Cobalto Utilizando Diferentes Suportes Modificados.

Condições: $M_{Co} = 30 \mu\text{g}$; $M_{Resina} = 1,00 \text{ g}$; $\text{pH} = 8,0$; volume de solução= 50 mL; volume de etanol= 25,0 mL.

Suportes sólidos	% Recuperação do íon cobalto
XAD-4	10
Amberlyst A-26	54
Sílica Gel	20

A resina Amberlyst A-26 foi o suporte sólido que apresentou o melhor resultado analítico, devido ao tipo de imobilização utilizada e, também por esta ser uma resina de troca-iônica e macroporosa, o que proporcionou uma maior interação entre o agente complexante e o suporte. Provavelmente, o mecanismo da modificação da resina Amberlyst A-26 se deu, principalmente, por absorção (interação eletrostática entre a resina e o complexante) e adsorção em menor grau (oclusão do complexante no poro da resina). No caso da sílica gel e da resina XAD-4 a interação do ligante com o adsorvente é sempre menos efetiva do que no

caso de resinas polares (resinas quelantes), já que o processo que ocorre é somente o de adsorção.

A resina XAD-4 foi a que apresentou maior dificuldade em ser manuseada e a que proporcionou o pior resultado analítico.

A partir dos resultados obtidos, resolveu-se utilizar a resina Amberlyst A-26 como suporte do agente complexante.

IV.2- Eficiência da Modificação da Resina Amberlyst A-26 com Morfolinaditiocarbamato de Amônio

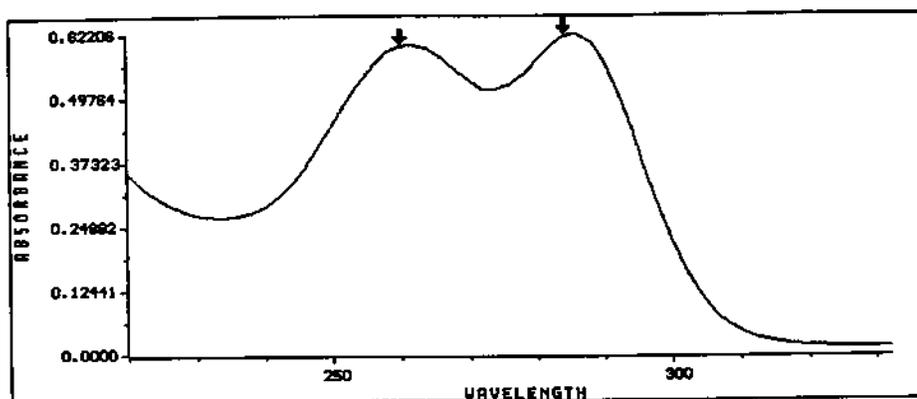
Escolhido o suporte, foi feito um estudo para verificar a eficiência da interação do composto morfolinaditiocarbamato de amônio com a resina Amberlyst A-26. O mecanismo de sorção, a capacidade de troca aniônica entre a resina e o agente complexante, é mostrado na Figura 4, item II.2.4.

As concentrações utilizadas neste estudo foram de 2 %, 4% e 6 % (m/m) do complexante, em relação à massa total. Foram feitas medidas de absorbância do filtrado, proveniente da lavagem da resina, num espectrofotômetro de UV-visível, no comprimento de onda de 284 nm, característico do agente complexante. As Figuras 9 e 10 mostram, respectivamente, a varredura do espectro de UV-visível do complexante e a curva de calibração obtida para o agente complexante em água, usados para determinar a quantidade do complexante sorvido na resina. As determinações foram realizadas em duplicata e o coeficiente de correlação para a curva foi de 0,99969.

Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 8, mostram que a interação do complexante com a resina foi eficiente para todas as concentrações percentuais utilizadas. Dessa maneira, escolheu-se trabalhar com a modificação de 6 % (m/m), em função da possibilidade da reutilização de uma mesma coluna, para diferentes amostras, aumentando, assim, a versatilidade deste estudo e, também, devido a presença de possíveis interferentes catiônicos que possam estar contidos na amostra, os quais podem competir pelos sítios ativos do complexante.

Tabela 8: Eficiência da Modificação da Resina com o Agente Complexante.
 $\lambda=284$ nm

% do Complexante adicionado (m/m)	% do Complexante sorvido (m/m)
2	99
4	99
6	98



Cubeta = 1 cm, $C = 4,56 \cdot 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$

Figura 9: Espectro UV-visível de Morfolinaditiocarbamato de Amônio em Água.

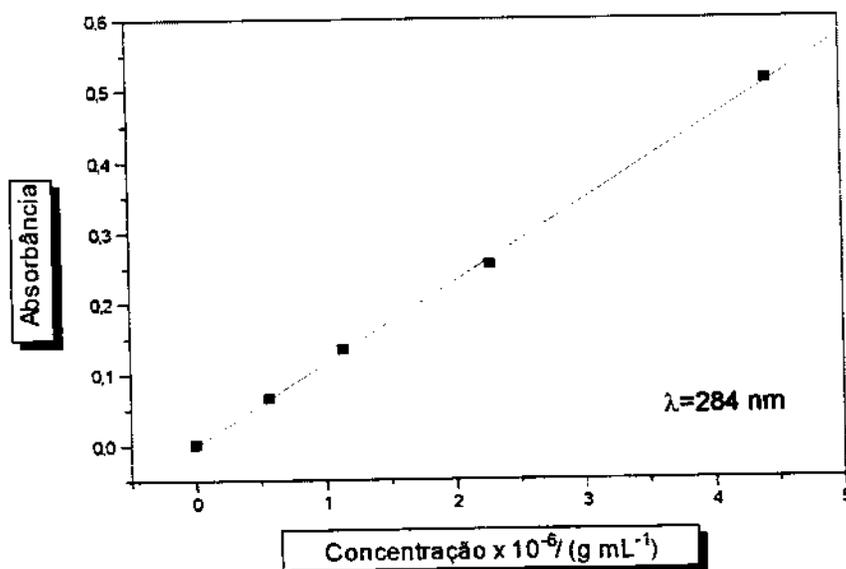


Figura 10: Curva de Calibração para Morfolinaditiocarbamato de Amônio em Água.

IV.3- Escolha do Eluente

Esta etapa consistiu na escolha de um solvente capaz de extrair quantitativamente o complexo da coluna e produzir um sinal analítico adequado no espectrômetro de absorção atômica com chama.

A escolha dos eluentes foi baseada na capacidade destes em solubilizar o complexo $\text{Co}(\text{MDTC})_3$, conforme relata a literatura (70). Os eluentes escolhidos para o estudo foram : álcool etílico, dimetilformamida (DMF), HCl 1 mol L⁻¹ em álcool etílico e HCl 1 mol L⁻¹ em dimetilformamida. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Estudo da Escolha do Eluente para a Eluição do Complexo $\text{Co}(\text{MDTC})_3$.

Condições: $M_{\text{Co}} = 30 \mu\text{g}$; pH = 8,0; $M_{\text{Resina}} = 1,00 \text{ g}$;
volume da solução = 50 mL; volume do eluente = 25,0 mL.

Eluentes	% de Co na fase orgânica
Etanol	44,7
HCl 1 mol L ⁻¹ + Etanol	46,0
DMF	43,3
HCl 1 mol L ⁻¹ + DMF	45,7

O melhor sinal analítico obtido foi com HCl 1 mol L⁻¹ em álcool etílico, o qual não diferiu muito do valor obtido só com álcool etílico e HCl 1 mol em DMF. Resolveu-se trabalhar somente com álcool etílico, uma vez que este solvente apresenta algumas vantagens : na ausência de ácido o MDTC não se decompõe em CS_2 ; o álcool etílico é fácil de evaporar e apresenta ótima combustão aumentando, assim, o sinal analítico obtido no espectrômetro de absorção atômica com chama;

isto ocorre devido à presença de um novo combustível na composição da chama. A principal vantagem, porém, é que o MDTC é pouco solúvel em álcool etílico e o complexo $\text{Co}(\text{MDTC})_3$ mostrou-se solúvel, facilitando a reutilização da coluna.

O uso de um ácido decompõe o ditiocarbamato. Já a eluição com etanol ocorre da seguinte forma: o etanol desprende os íons MDTC^{-1} da resina para complexarem novamente com os íons cobalto.

O sinal analítico obtido na presença de ácido em DMF foi semelhante ao valor obtido com etanol, porém o uso do etanol é mais viável, uma vez que é mais barato e menos tóxico. Dessa maneira, escolheu-se o etanol como eluente.

IV.4- Estudo do Efeito da Acidez

O estudo do pH da solução a ser analisada é um dos principais parâmetros na retenção do elemento de interesse na resina modificada, devido às propriedades ácido-base do agente complexante. Com este parâmetro é possível avaliar a seletividade do método perante os diferentes íons metálicos interferentes, devido às diferenças de estabilidades dos respectivos complexos.

Neste estudo, o efeito do pH na formação do complexo foi investigado no intervalo de 1,0 a 10,0 com a finalidade de determinar o meio mais adequado para a complexação do íon cobalto. Os resultados obtidos mostraram que a melhor faixa de pH encontra-se entre 4,0 e 6,0, onde a recuperação do íon cobalto foi quantitativa (Figura 11 e a Tabela 10).

Com base nos resultados obtidos, o pH escolhido para a continuidade deste trabalho foi de 5,5.

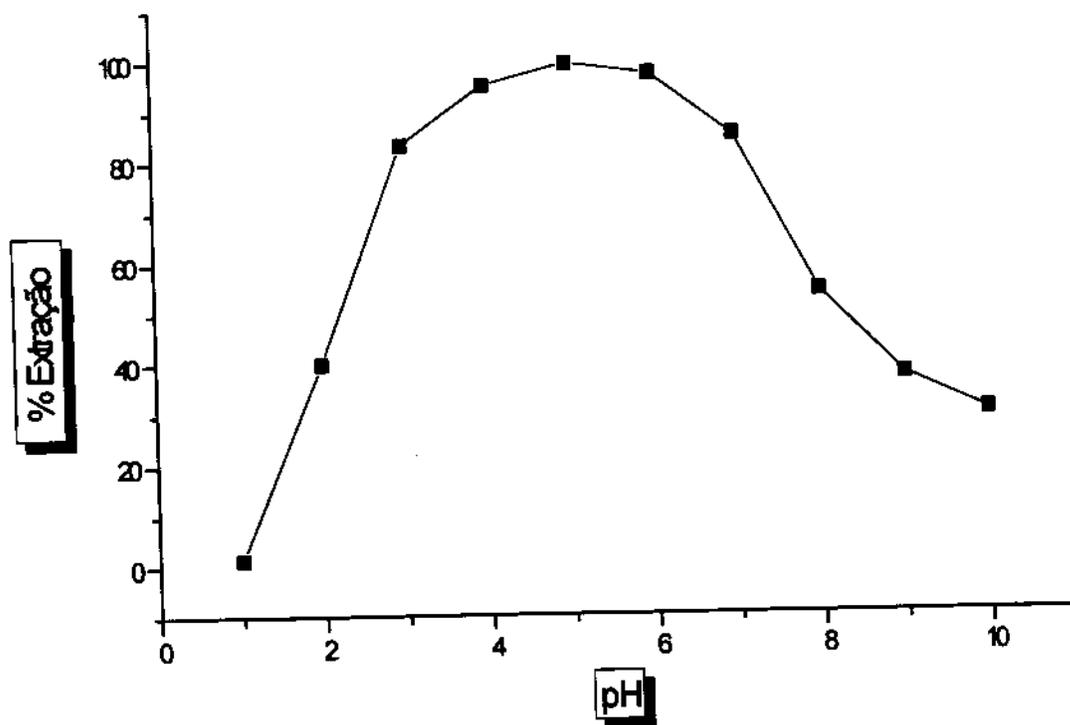


Figura 11: Efeito do pH na Determinação do Íon Cobalto
(Eletrodo combinado de vidro-calomelano saturado)

Tabela 10: Efeito da Variação do pH da Solução na Extração do Íon Cobalto.

Condições: $M_{Co} = 30 \mu\text{g}$; $M_{Resina} = 1,00 \text{ g}$; volume da solução = 50 mL;
volume de etanol = 25,0 mL .

pH	% de Extração de íon cobalto
1	1,3
2	40,0
3	83,3
4	95,0
5	99,2
6	97,2
7	80,0
8	54,0
9	37,3
10	30,0

De acordo com a literatura (69), quando se utiliza pH muito ácido pode ocorrer a decomposição do ditiocarbamato, com a formação de H_2S e CS_2 . Visualmente este efeito não foi verificado mas, por outro lado, em pH acima de 8,0 observou-se que a resina da coluna escurecia, devido à formação de hidróxido de cobalto.

IV.5- Escolha da Solução Tampão

Uma vez estabelecida a faixa de pH de melhor complexação do íon cobalto, foram feitos testes com soluções-tampão de ácido acético/acetato de sódio e de ácido acético/acetato de amônio, ambos em pH 5,5, a fim de determinar a solução mais adequada para este trabalho. O comportamento dos dois tampões foi semelhante e a recuperação do íon metálico foi quantitativa, para ambos. Porém, escolheu-se trabalhar com o tampão de ácido acético/acetato de amônio, uma vez que o íon amônio é o mesmo contra-íon do agente complexante.

IV.6- Estudo da Vazão da Amostra

A eficiência da formação do complexo $\text{Co}(\text{MDTC})_3$ depende da interação entre o metal e o reagente complexante, como resultado do tempo de contato entre eles. Essa interação, por sua vez, é afetada pela vazão com que a amostra percorre a coluna. Para que se pudesse conhecer a extensão desse efeito realizou-se um estudo onde a solução contendo a espécie de interesse foi introduzida na coluna utilizando diferentes vazões (Tabela 11).

Tabela 11: Estudo da Vazão da Amostra na Recuperação do Íon Cobalto.

Condições: $M_{\text{Co}} = 30 \mu\text{g}$; $M_{\text{Resina}} = 1,30 \text{ g}$; volume da solução = 100 mL; volume de etanol = 25,0 mL, volume do tampão = 5,0 mL; pH = 5,5.

Vazão/ mL min ⁻¹	% de Co extraído
0,3	99,0
0,5	98,0
1,0	90,0

Verificou-se, a partir dos dados obtidos, que quanto maior a vazão menor foi o sinal analítico, pois a probabilidade de interação metal/ligante é menor. Quando utilizou-se a vazão de 1 mL min^{-1} não houve a formação nítida do anel verde, característico do complexo, no topo da coluna, mas observou-se que o complexo formou-se ao longo de toda sua extensão. Para garantir a extração quantitativa do íon cobalto utilizou-se a vazão de $0,3 \text{ mL min}^{-1}$.

IV.7- Estudo da Vazão do Eluente

Esta etapa do trabalho consistiu em avaliar a capacidade do eluente em solubilizar o complexo $\text{Co}(\text{MDTC})_3$ perante as diferentes vazões de álcool etílico utilizadas. Para isso vazões de $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ à $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ foram estudadas e os valores obtidos estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Estudo da Vazão do Eluente na Recuperação do Íon Cobalto.

Condições: $M_{\text{Co}} = 30 \text{ } \mu\text{g}$; $M_{\text{Resina}} = 1,30 \text{ g}$; volume do tampão = $5,0 \text{ mL}$; $\text{pH} = 5,5$; volume da solução = 50 mL ; volume de etanol = $25,0 \text{ mL}$.

Vazão/ mL min^{-1}	% de Co extraído
0,3	99,0
0,5	99,0
1,0	88,0

A partir dos resultados obtidos, verificou-se que a recuperação do íon cobalto foi quantitativa quando foram utilizadas vazões de até $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. Para a vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ a dissolução do complexo não foi efetiva, a espécie de interesse não foi deslocada totalmente da fase adsorvente e a sua recuperação foi menor. A

fim de garantir uma total dissolução do complexo, utilizou-se a vazão de $0,3 \text{ mL min}^{-1}$.

IV.8- Estudo da Variação do Volume da Amostra

O efeito da variação do volume da amostra foi investigado, onde a massa de cobalto ($30 \mu\text{g}$) permaneceu constante e o volume da solução foi alterado de maneira crescente de 50 mL até 400 mL . De acordo com os resultados mostrados na Tabela 13, verificou-se que o sinal analítico diminuiu à medida que o volume da amostra aumentou. A partir de 250 mL ($30 \mu\text{g}/250 \text{ mL}$) os resultados não foram quantitativos. Observou-se, ainda, que quanto maior o volume de amostra utilizado, menor foi a definição do anel verde que é formado no topo da coluna, isto ocorreu, provavelmente, devido ao arraste do complexante, que estava ocluído no poro da resina, pela solução. Dessa maneira, a formação do complexo se deu por toda a extensão da coluna, não ficando na forma de um anel.

Tabela 13: Estudo da Variação do Volume da Amostra na Recuperação do Íon Cobalto.

Condições: $M_{\text{Co}} = 30 \mu\text{g}$; $M_{\text{Resina}} = 1,30 \text{ g}$; volume de tampão = $5,0 \text{ mL}$;
 $\text{pH} = 5,5$; volume de etanol = $25,0 \text{ mL}$.

Volume/ mL	Conc. da solução/ $\mu\text{g mL}^{-1}$	% de Co extraído	Fator de pré- concentração (Teórico)
50	0,6	99,0	2
100	0,3	99,0	4
200	0,15	99,0	8
250	0,12	97,0	10
300	0,10	94,6	12
400	0,075	88,8	16

A Tabela 13 mostra também os valores dos fatores de pré-concentração (volume da amostra/volume do eluente). O maior volume de solução que pode ser utilizado é o de 250 mL com uma eluição de 25,0 mL de álcool etílico, obtendo-se um fator de pré-concentração do íon cobalto igual a 10. Obteve-se um fator de pré-concentração de 25, quando utilizou-se uma solução de ácido nítrico 2 mol L^{-1} , como eluente, uma vez que foi possível eluir completamente o conteúdo da coluna com 10 mL desta solução. Porém, não é conveniente utilizar uma solução de ácido nítrico como eluente, pois este ácido ataca a resina e impossibilita a sua reutilização. O uso de ácido clorídrico, por sua vez, pode levar à formação de sais, que provocam espalhamento de luz na chama e também à formação de espécies voláteis com o analito, causando uma diminuição do sinal analítico. Com a utilização de ácido sulfúrico ocorre a formação de espécies estáveis na chama, impedindo a atomização do elemento de interesse.

IV.9- Estudo da Variação do Volume do Eluente

Este estudo foi feito com a finalidade de obter-se um maior fator de pré-concentração (volume da amostra/volume do eluente) de íons cobalto. Para isso era desejável a utilização dos menores volumes possíveis de etanol. Como o complexo $\text{Co}(\text{MDTC})_3$ foi eluído para balões volumétricos, os volumes utilizados foram de 25,0 mL e 10,0 mL. O volume de 25,0 mL de etanol para a eluição de 30 μg de íons cobalto em 50 mL de solução, mostrou-se o mais adequado (Tabela 14).

Tabela 14: Estudo da Variação do Volume de Etanol.

Condições: $M_{\text{Co}} = 30 \mu\text{g}$; $M_{\text{Resina}} = 1,30 \text{ g}$; volume do tampão = 5,0 mL; pH = 5,5; volume da solução = 50,0 mL.

Volume eluído/ mL	% de Co extraído	Fator de pré-concentração (Teórico)
10,0	85,0	5
25,0	99,0	2

IV.10- Estudo da Retenção Mínima de Íons Cobalto na Coluna

Com a finalidade de investigar a capacidade do sistema proposto na determinação da quantidade mínima do metal capaz de ser retida pela coluna, fez-se o estudo da retenção mínima, obtendo-se os resultados da Tabela 15.

Tabela 15 : Estudo da Retenção Mínima de Íons Co Utilizando Sistema de Pré-Concentração.

Volume da solução = 200 mL; $M_{\text{Resina}} = 1,30$ g; volume do tampão = 5,0 mL; pH= 5,5.

Cobalto/ μg	Concentração da solução/ $\mu\text{g mL}^{-1}$	Volume de etanol/ mL	Fator de pré-concentração (Teórico)	% de Co extraído
0,5	0,0025	5	40	90
1	0,005	5	40	90
5	0,025	10	20	99
10	0,05	25	8	99
20	0,1	25	8	99
30	0,15	25	8	99

Os resultados mostrados na Tabela 15 foram satisfatórios, com recuperação de íons cobalto da ordem de 98–99 % quando o íon metálico está presente na amostra em concentrações maiores de $0,025 \mu\text{g mL}^{-1}$. É possível concluir, então, que o método proposto pode ser aplicado à amostras contendo íons cobalto nestes níveis de concentração, utilizando um volume de 200 mL da solução, eluindo com 10 mL de álcool etílico e fazendo a determinação da espécie de interesse por espectrometria de absorção atômica com chama.

IV.11- Estudo de um Agente Redutor na Complexação do Íon Cobalto

Como mencionado no item II.1.1, o íon cobalto pode ser encontrado no estado de oxidação +2 ou +3. Visando uma melhor compreensão do comportamento analítico do íon metálico em relação ao processo de complexação, tentou-se trabalhar com o íon cobalto no estado de oxidação +2. Para isto, utilizou-se cloridrato de hidroxilamina e ácido ascórbico como agentes redutores. A redução do íon metálico com o uso de cloridrato de hidroxilamina deve ocorrer conforme a reação química abaixo (82,83):



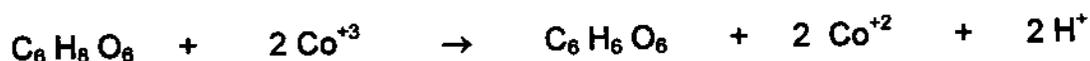
Assim, durante o preparo das soluções (item III.7.1) foi adicionada uma solução de cloridrato de hidroxilamina, porém, observou-se experimentalmente que a adição deste reagente afetou a recuperação do íon cobalto, e que este efeito aumentava com a quantidade de hidroxilamina adicionada (Tabela 16). Verificou-se também a presença de um precipitado branco tanto na fase orgânica quanto na fase aquosa, o qual é o resultado de uma reação entre o complexante e a hidroxilamina.

Tabela 16: Efeito da Presença de Cloridrato de Hidroxilamina na Recuperação do Ion Cobalto.

Condições: $M_{Co} = 30 \mu\text{g}$; $M_{Resina} = 1,30 \text{ g}$; volume da solução = 50,0 mL;
 volume do tampão = 5,0 mL; pH = 5,5; volume de etanol = 25,0 mL;
 cloridrato de hidroxilamina 10 % (m/v)

Cloridrato de hidroxilamina/ mL	% de Co extraído
0,0	100,0
1,0	90,0
2,0	82,0

Já na reação envolvida na redução do ion Co^{+3} a Co^{+2} com o ácido L-ascórbico, este é oxidado para ácido L-dehidroascórbico (84), conforme mostra a reação química representada abaixo:



Os resultados obtidos na recuperação do ion cobalto na presença de excesso de ácido ascórbico em relação à estequiometria da reação estão representados na Tabela 17. Pode-se observar que para todas as porcentagens utilizadas de ácido ascórbico a recuperação do ion cobalto foi quantitativa, tornando viável a sua utilização, quando necessário.

Também verificou-se que a presença de iodeto de potássio, que é um agente redutor comumente utilizado em metodologias analíticas, e que foi utilizado no estudo da interferência dos ânions (Item IV.16.3), não afetou a recuperação do ion cobalto. Dessa maneira, pode-se utilizar também este composto como agente redutor para a espécie de interesse.

Tabela 17 : Efeito da Presença de Ácido Ascórbico na Recuperação do Íon Cobalto.

Condições: $M_{Co} = 30 \mu\text{g}$; $M_{Resina} = 1,30 \text{ g}$; volume da solução = 50 mL;
 volume do tampão = 5,0 mL; pH = 5,5; volume de etanol = 25,0 mL.

Excesso de ácido ascórbico	% de Co extraído
20 %	99
40%	99
80%	99
160%	99

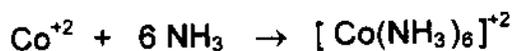
IV.12- Efeito de um Agente Oxidante na Complexação do Íon Cobalto.

Estudos registrados na literatura (73,85), mostram que os ditiocarbamatos reagem somente com o íon cobalto +2. Uma vez formado o complexo, o cobalto passa imediatamente para o estado de oxidação +3, originando o complexo de cobalto +3. Com o objetivo de avaliar o comportamento do íon Co^{+3} no sistema utilizado, fez-se o estudo da recuperação do íon cobalto, passando pela coluna uma solução contendo $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$. Como a amônia é um ligante de campo fraco, é esperado que haja a troca do ligante amônia pelo S^- da morfolinaditiocarbamato, de forma que o íon cobalto permaneça no estado de oxidação +3. Assim, seria possível verificar se o agente complexante reage com o íon Co^{+3} .

Utilizou-se a água oxigenada, ao invés de outro agente oxidante, pois após a sua decomposição não restam resíduos de compostos que possam alterar o mecanismo de complexação do íon cobalto com o complexante.

O procedimento experimental utilizado encontra-se descrito no ítem III.7.12.

As possíveis reações que ocorrem são (49):



Os resultados obtidos na recuperação do íon cobalto foram de 40 % na fase orgânica e 60 % na fase aquosa. Com base na literatura (73,85) e nas reações acima, esperava-se que não houvesse a formação do complexo $\text{Co}(\text{MDTC})_3$, mas os valores obtidos mostraram que isto deve ter ocorrido. Assim, mesmo que o mecanismo proposto não seja o predominante, pôde-se verificar que a presença de um agente oxidante afeta significativamente a recuperação do íon cobalto.

IV.13- Efeito de Agentes que Previnem Hidrólise

Algumas espécies químicas podem sofrer hidrólise facilmente, prejudicando a sua determinação quantitativa. Por isso, é comum nos trabalhos analíticos o uso de reagentes que previnem a hidrólise. Neste estudo foram usados tartarato de amônio e citrato de sódio. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Efeito do Citrato de Sódio e Tartarato de Amônio na Determinação do Íon Cobalto.

Condições: $M_{Co} = 30 \mu\text{g}$; tartarato de amônio e citrato de sódio 2,5 % (m/v); $M_{Resina} = 1,30 \text{ g}$; volume do tampão = 5,0 mL; pH = 5,5; volume da solução = 50 mL, volume de etanol = 25,0 mL.

Citrato de sódio/mL	Tartarato de amônio/ mL	% de Co extraído
0,4	-	30
1,0	-	30
2,0	-	17
-	0,4	99
-	1,0	99
-	2,0	96

Tanto o tartarato de amônio quanto o citrato de sódio evitaram que o complexo $[\text{Co}(\text{MDTC})_3]$ formado se apresentasse na forma de um anel verde no topo da coluna, observando-se a sua formação em toda a extensão da mesma. Este efeito foi mais acentuado para o citrato de sódio, o qual também mostrou-se um forte interferente no sistema. O uso de até 1 mL de tartarato de amônio não afetou a formação do anel na coluna e a recuperação do metal foi quantitativa.

IV.14- Reutilização da Coluna

Com o objetivo de aumentar a velocidade analítica do método utilizado, fez-se o estudo do reaproveitamento de uma mesma coluna. Este estudo pôde ser realizado pois a quantidade de morfolinaditiocarbamato de amônio impregnada na resina foi suficiente para várias reutilizações. Mesmo considerando as possíveis perdas, isto pôde ser considerado a partir do momento que foi realizado o estudo da capacidade da coluna (IV.15). Além disso, quando a solução contendo íons cobalto passava pela resina modificada havia a formação do anel verde (complexo $\text{Co}(\text{MDTC})_3$) na parte superior da mesma, confirmando a presença de um excesso de reagente complexante, a qual poderia ser reutilizada pela passagem de outra(s) amostra(s).

Trabalhou-se nas condições descritas no item III.6.1 e, entre a passagem de diferentes amostras, a coluna foi "lavada" com 10,0 mL de etanol e depois com 50,0 mL de água desionizada, deixando-a sem vestígios do complexo proveniente da amostra anterior.

Conforme a coluna foi sendo reutilizada, observou-se que o anel verde (complexo de cobalto) foi sendo formado cada vez mais na parte inferior da coluna. Dessa maneira, conseguiu-se reaproveitar três vezes a coluna com resultados quantitativos.

IV.15- Capacidade da Coluna

Esta etapa do trabalho teve por finalidade conhecer a capacidade da coluna em reter íons cobalto, utilizando 1,30 g de resina modificada.

A quantidade necessária de íon cobalto para saturar a coluna foi calculada baseando-se na estequiometria 1:3 do composto $\text{Co}(\text{MDTC})_3$ encontrando-se o valor teórico de 9469 μg . Assim, soluções contendo quantidades crescentes de íons

cobalto foram passadas pela coluna e os resultados estão descritos em termos da sua recuperação na Tabela 19.

Tabela 19: Estudo da Capacidade da Coluna.

Condições: Volume da solução = 100 mL; $M_{\text{Resina}} = 1,30 \text{ g}$;
volume do tampão = 5,0 mL; pH = 5,5; eluente = $\text{HNO}_3 \text{ } 3\text{mol L}^{-1}$ (50 mL).

Cobalto adicionado/ μg	Cobalto recuperado/ μg
1200	1180
1300	1240
1500	1457
9469	2688

Com base nos dados da Tabela 19, pode-se verificar que a recuperação do íon cobalto foi praticamente constante até 1500 μg , mas para 9469 μg a recuperação foi da ordem de 28,4 %. Teoricamente havia quantidade suficiente do complexante para reagir com todo íon metálico da solução, porém numa extração líquido-sólido ou líquido-líquido há a necessidade de se trabalhar com excesso do complexante, pois deve-se considerar o equilíbrio químico envolvido na reação de complexação do íon cobalto com o MDTC, cuja estequiometria é 1: 3. Além disso, como a concentração do íon cobalto era muito alta, talvez não tenha havido tempo suficiente para que a interação “íon metálico/ligante” ocorresse para uma certa quantidade de íons cobalto presentes na solução e, ainda, deve ser considerado o fator estérico envolvido, pois conforme a reação vai ocorrendo, torna-se cada vez mais difícil a aproximação do íon metálico em relação ao complexante.

Para nenhuma concentração utilizada a recuperação do íon cobalto foi total. Porém, a quantidade de íons cobalto que complexaram foi alta em relação aos

valores utilizados neste trabalho. Isto vem ao encontro do objetivo do trabalho que é utilizar um excesso do complexante em relação ao íon metálico à baixas concentrações, garantindo a complexação para todos os íons da solução e a determinação da espécie de interesse.

IV.16- Estudo dos Interferentes

IV.16.1- Interferência dos Cátions

De acordo com a literatura (86,87), diversos metais formam complexos com morfolinaditiocarbamato de amônio em pH 5,5. Assim, estudou-se o efeito dos íons Mn, Bi, Fe, Ni, Cd, Cu, Zn e Pb, cujos complexos com o reagente complexante apresentam as seguintes cores: verde para níquel, cádmio e bismuto; marrom-escuro para ferro e cobre; branco para zinco e chumbo; incolor para manganês.

Neste teste utilizaram-se quantidades dos íons interferentes superiores àquelas normalmente encontradas em águas, bem como superiores à quantidade de íons cobalto adicionada nas amostras estudadas.

A presença das espécies interferentes tornou essencial a utilização de tartarato de amônio durante a análise, principalmente no caso do ferro, uma vez que, sem sua adição, o metal hidrolisava e precipitava. Além disso, sua presença evitou a co-precipitação dos íons cobalto.

Durante a etapa de eluição com etanol observou-se que alguns complexos dissolveram mais do que outros. O complexo de cobre foi o que menos dissolveu.

Os testes feitos mostraram que Mn, Bi e Fe não interferem na determinação do íon cobalto, mesmo se utilizados em excesso. Os resultados obtidos com a adição de 1000 µg destes íons a uma solução contendo 30 µg de íons cobalto estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20: Estudo da Interferência de Mn, Al, Bi e Fe na recuperação do Íon Cobalto.

Condições: $M_{Co} = 30 \mu\text{g}$; $M_{Resina} = 1,30 \text{ g}$; volume de tampão = 5,0 mL; pH = 5,5; volume da solução = 50 mL; volume de tartarato = 0,4 mL (2,5 % (m/m)); volume de etanol = 25,0 mL.

Metali / 1000 μg	% de Co extraído
Mn	98,0
Al	99,0
Bi	99,0
Fe	99,0

Por outro lado, os íons de zinco, chumbo, cádmio e níquel mostraram um efeito significativo na recuperação do íon cobalto, como pode ser observado nas Tabelas 21-25.

Tabela 21: Estudo da Interferência do Cátion Zinco.

Condições: $M_{Co} = 30 \mu\text{g}$; $M_{Resina} = 1,30 \text{ g}$; volume de tampão = 5,0 mL; pH = 5,5; volume da solução = 50 mL; volume de tartarato = 0,4 mL (2,5 % (m/m)); volume de etanol = 25,0 mL.

Zinco/ μg	% de íons Co extraído
1000	75,0
700	75,0
500	94,0
300	96,0
100	99,0

Tabela 22: Estudo da Interferência do Cátion Chumbo.

Condições: $M_{Co} = 30 \mu\text{g}$; $M_{Resina} = 1,30 \text{ g}$; volume de tampão = 5,0 mL; pH = 5,5; volume da solução = 50 mL; volume de tartarato = 0,4 mL (2,5 % (m/m)); volume de etanol = 25,0 mL.

Chumbo/ μg	% de íons Co extraído
1000	80,0
700	87,0
500	96,0
200	97,0
50	98,0

Tabela 23: Estudo da Interferência do Cátion Cádmio.

Condições: $M_{Co} = 30 \mu\text{g}$; $M_{Resina} = 1,30 \text{ g}$; volume de tampão = 5,0 mL; pH = 5,5; volume da solução = 50 mL; volume de tartarato = 0,4 mL (2,5 % (m/m)); volume de etanol = 25,0 mL.

Cádmio/ μg	% de Co extraído
1000	64,0
700	80,8
500	82,0
300	85,6
100	99,0

Tabela 24: Estudo da Interferência do Cátion Níquel.

Condições: $M_{Co} = 30 \mu\text{g}$; $M_{Resina} = 1,30 \text{ g}$; volume de tampão = 5,0 mL; pH = 5,5; volume da solução = 50 mL; volume de tartarato = 0,4 mL (2,5 % (m/m)); volume de etanol = 25,0 mL.

Níquel/ μg	% de Co extraído
1000	24,7
700	32,7
500	45,0
300	55,8
100	92,5
50	99,0
30	99,0

O íon cobre apresentou um comportamento diferenciado em relação aos demais íons estudados (Tabela 25). A formação do seu complexo foi muito rápida mas, após a eluição da coluna com etanol, observou-se que o anel marrom-escuro

Tabela 25: Estudo da Interferência do Cátion Cobre.

Condições: $M_{Co} = 30 \mu\text{g}$; $M_{Resina} = 1,30 \text{ g}$; volume de tampão = 5,0 mL; pH = 5,5; volume da solução = 50 mL; volume de tartarato = 0,4 mL (2,5 % (m/m)); volume de etanol = 25,0 mL.

Cobre/ μg	% de Co extraído
1000	84,0
700	87,5
500	98,0
300	98,0

do complexo de cobre permanecia aparentemente inalterado na coluna. A partir deste fato, resolveu-se quantificar os íons cobre que permaneceram na coluna, após a eluição do complexo de cobalto com etanol, e também nas fases orgânica (complexo de Co + etanol) e aquosa (solução obtida na parte inferior da coluna, após a passagem da amostra). Para extrair os íons cobre da coluna, depois da eluição do complexo de cobalto com etanol, utilizou-se 50,0 mL de solução de ácido nítrico 3 mol L^{-1} , cujo uso foi viável devido à grande quantidade da espécie na coluna uma vez que o álcool etílico não foi capaz de eluir o complexo de cobre, no momento em que ocorreu a eluição do complexo de cobalto. Entretanto, com a utilização deste ácido não foi possível a recuperação da resina. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 26, confirmando a retenção do cobre na coluna.

Tabela 26: Estudo da Recuperação do Íon Cobre na Presença do Íon Cobalto.

Eluente: HNO_3 3 mol L^{-1} (25 mL)

Cobre/ μg	% de Cu na fase orgânica	% de Cu na fase aquosa	% de Cu em HNO_3
1000	2,0	1,3	97,0
700	1,5	0,1	98,0
500	1,0	0,03	99,0
300	1,0	0,1	97,0

A partir dos valores obtidos nas Tabelas 25 e 26, propõe-se um estudo mais profundo visando uma metodologia para a separação de íons cobre dos íons cobalto, contidos numa mesma amostra.

Dentre todos os cátions estudados, os íons cádmio e níquel mostraram ser os mais fortes interferentes.

Além dos estudos realizados para cada cátion interferente com o íon cobalto, foi feito também o estudo da interferência de todos os cátions estudados, contidos numa mesma amostra. Utilizou-se 30 µg de Co, 500 µg de Mn, Bi, Fe, Cu e Zn, 200 µg de Pb e 100 µg de Ni e Cd, num volume de 100 mL de solução observando-se que nas condições descritas no ítem III.7.15.1 a recuperação do íon cobalto foi de 60 %. Devido ao baixo valor obtido, resolveu-se fazer outro estudo da interferência com todos os cátions, utilizando concentrações menores dos interferentes. Foram utilizados 30 µg de Co e 100 µg dos mesmos interferentes do estudo anterior e nas condições descritas no ítem III.7.15.1, obtendo-se, então, uma recuperação de 80 % do íon cobalto.

IV.16.2- Estudo da Reutilização da Coluna na Presença dos Cátions Interferentes.

No ítem IV.14 foi feito o estudo da reutilização da coluna, contendo somente o íon cobalto, e conseguiu-se reutilizar a mesma por três vezes. Porém, em amostras reais o íon cobalto não se encontra sozinho; dessa maneira, fez-se o estudo da reutilização da coluna contendo os cátions estudados. Utilizou-se 30 µg de Co, Cd e Ni, 100 µg de Pb, Bi, Fe, Cu, Zn e Mn, conforme descrito no ítem III.7.15.1. Nestas condições o procedimento foi realizado por três vezes e a recuperação do íon cobalto foi na ordem de 90 %, para as três extrações.

IV.16.3- Interferência dos Ânions

Além de verificar o efeito dos cátions, também foi feito o estudo da interferência dos ânions na recuperação do íon cobalto. A Tabela 27 apresenta os resultados obtidos no estudo da interferência de alguns ânions.

Tabela 27: Estudo da Interferência dos Ânions.

Condições: $M_{Co} = 30 \mu\text{g}$; $M_{Resina} = 1,30 \text{ g}$; volume de tampão = 5,0 mL; pH = 5,5; volume da solução = 50 mL; volume de tartarato = 0,4 mL (2,5 % (m/m)); volume de etanol = 25,0 mL.

Ânions/ μg	% de Co extraído
Oxalato (1000)	84,0
Oxalato (700)	98,0
Fosfato (1000)	100,0
Sulfato (1000)	100,0
Cloreto (1000)	99,0
Fluoreto(1000)	96,0
Iodeto (1000)	99,0

Com base nos dados da Tabela 27, conclui-se que a interferência dos ânions foi pouco significativa. Porém, como vários deles podem estar presentes numa mesma amostra, fez-se o estudo da interferência de todos os ânions estudados, contidos numa mesma amostra. Foram utilizadas as condições descritas no item III.6, 1000 μg de fosfato, sulfato, cloreto, fluoreto e 700 μg de oxalato e obteve-se uma recuperação de 96 % do íon cobalto. Este resultado foi considerado satisfatório.

Também foi feito o estudo da interferência dos ânions na presença dos cátions utilizados no item IV.16.2. Para isto, utilizou-se 30 µg de Co, Mn, Bi, Fe, Zn, Cu, Pb, Cd, Ni e Al juntamente com 100 µg dos ânions oxalato, cloreto, fluoreto, iodeto, fosfato e sulfato e o procedimento experimental realizado está descrito no item III.6, exceto com a utilização de 0,4 mL de tartarato de amônio e 100 mL de solução. Nestas condições a recuperação do íon cobalto foi quantitativa.

IV.17- Estudo dos Mascarantes

Dentre os íons metálicos estudados os que apresentaram interferências mais acentuadas foram os íons cádmio e os íons níquel. Na tentativa de eliminar ou, pelo menos, minimizar estas interferências, utilizou-se dimetilgloximato de sódio ou fluoreto de amônio, para níquel e iodeto de potássio, para cádmio, como agentes mascarantes.

Os resultados obtidos na extração do íon cobalto na presença do íon níquel com dimetilgloximato de sódio estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28: Efeito da Concentração de Dimetilgloximato de Sódio na Recuperação do Íon Co na Presença de Ni.

Condições: $M_{Co} = 30 \mu\text{g}$; $M_{Resina} = 1,30 \text{ g}$; volume do tampão = 5,0 mL; tartarato de amônio = 0,4 mL a 2,5 % (m/v); volume de solução = 100 mL; volume de etanol = 25 mL.

Interferente/ µg	Dimetilgloximato de sódio/ µg	% de Co extraído
0	200	94
100	140	90
200	280	71
300	410	42
500	680	20
700	950	14

Quando utilizou-se somente dimetilgloximato de sódio (200 µg) na ausência de interferente a recuperação do íon cobalto foi de 94 %, mostrando que o dimetilgloximato de sódio reagiu com 6% dos íons cobalto presentes na amostra,

não se mostrando adequado como mascarante de níquel neste sistema. Com o aumento da quantidade do interferente níquel e do dimetilglioximato de sódio a recuperação do íon metálico foi decrescendo, indicando uma preferência do íon níquel em reagir com MDTC⁻ do que com o dimetilglioximato de sódio, somada ao efeito do mascarante sobre o cobalto.

Também foram feitos testes com fluoreto de amônio como mascarante para íons níquel e os resultados obtidos estão na Tabela 29. Comparando os resultados da Tabela 24 com os da Tabela 29 pode-se concluir que a presença do fluoreto de amônio não foi significativa para o sistema utilizado.

Tabela 29: Efeito da Concentração de Fluoreto de Amônio na Recuperação do Íon Co na Presença de Ni.

Condições: $M_{Co} = 30 \mu\text{g}$; $M_{Resina} = 1,30 \text{ g}$; volume do tampão = 5,0 mL; tartarato de amônio = 0,4 mL a 2,5 % (m/v); volume de solução = 100 mL; volume de etanol = 25 mL.

Interferente/ μg	Fluoreto de amônio/ μg	% de Co extraído
100	2520	92,5
100	5040	92,0
200	10080	74,8

Assim, devido ao fato dos íons cobalto e níquel possuírem propriedades químicas bastante similares, torna-se difícil minimizar a interferência do íon níquel no sistema proposto.

Já para o estudo da recuperação do íon cobalto na ausência e na presença do íon cádmio utilizando iodeto de potássio, conforme mostra a Tabela 30, a recuperação do elemento de interesse foi mais significativa, quando comparada com a recuperação dos estudos feitos com mascarantes para os íons níquel.

Tabela 30: Recuperação do Íon Cobalto na Presença de Cádmio e Iodeto de Potássio.

Condições: $M_{Co} = 30 \mu\text{g}$; $M_{Resina} = 1,30 \text{ g}$; volume do tampão = 5,0 mL; tartarato de amônio = 0,4 mL a 2,5 % (m/v); volume de solução = 100 mL; volume de etanol = 25 mL.

Interferente/ μg	Iodeto de potássio/ μg	% de Co extraído
—	916	99,0
—	1570	99,0
—	3140	93,0
300	916	99,0
500	1570	92,0
500	3140	90,0
1000	6280	83,0

A partir dos dados obtidos da Tabela 30, pôde-se verificar que o iodeto de potássio mostrou-se um eficiente mascarante para cádmio, para uma quantidade de até 300 μg do íon interferente, na presença de 30 μg de íons cobalto.

IV.18- Amostras

Depois de ter estudado os parâmetros envolvidos na otimização do método proposto, fez-se o estudo da recuperação do íon cobalto em amostras reais, com o objetivo de avaliar a potencialidade do método desenvolvido. As amostras de água analisadas foram provenientes da Lagoa da Unicamp e da estação de tratamento de água de São José do Rio Preto.

Considerando-se que as concentrações de íon cobalto em águas são muito baixas, as amostras foram dopadas com quantidades conhecidas da espécie de interesse e, em seguida fez-se a pré-concentração. Os resultados obtidos estão nas Tabelas 31 e 32, podendo-se observar a recuperação quantitativa do íon cobalto.

Tabela 31: Estudo da Recuperação do Íon Cobalto da Amostra de Água da Lagoa da Unicamp.

Condições: $M_{\text{Resina}} = 1,30 \text{ g}$; volume da solução = 100 mL, volume de etanol = 25,0 mL; volume do tampão = 5,0 mL; tartarato de amônio = 0,4 mL a 2,5 % (m/v); técnica: espectrometria de absorção atômica com chama.

*Conc. de Co na amostra (método de adição de padrão) = $3,7 \mu\text{g L}^{-1}$

Co adicionado / μg	% de Co recuperado
5	98,0
10	98,0
20	99,0
30	99,0

* Após a etapa de pré-concentração

Tabela 32: Estudo da Recuperação do Íon Cobalto da Amostra de Água da Estação de Tratamento de São José do Rio Preto.

Condições: $M_{\text{Resina}} = 1,30 \text{ g}$; volume da solução = 100 mL, volume de etanol = 25,0 mL, volume do tampão = 5,0 mL; tartarato de amônio = 0,4 mL a 2,5 % (m/v); técnica: espectrometria de absorção atômica com chama.

*Conc. de Co na amostra (método de adição de padrão) = $2,4 \mu\text{g L}^{-1}$

Co adicionado / μg	% de Co recuperado
5	98,0
10	99,0
20	99,0
30	98,0

* Após a etapa de pré-concentração

Desta maneira, o método proposto mostrou-se eficaz e pode ser aplicado para amostras de água semelhante às analisadas.

A determinação dos íons cobalto da amostra de água da Lagoa da Unicamp foi feita também utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), visando comparar os resultados obtidos com a técnica de absorção atômica com chama. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 33.

Tabela 33: Estudo da Recuperação do Íon Cobalto da Amostra de Água da Lagoa da Unicamp utilizando a técnica GFAAS.

Condições: $M_{\text{Resina}} = 1,30 \text{ g}$; volume de amostra = 100 mL, volume de etanol = 25,0 mL, volume de tampão = 5,0 mL; tartarato de amônio = 0,4 mL a 2,5 % (m/v);

Técnica: espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.

*Conc. de Co na amostra: $3,3 \mu\text{g L}^{-1}$

Co adicionado / μg	% de Co recuperado
5	99,0
10	99,0
20	99,0

* Após a etapa de pré-concentração

Comparando os valores da Tabela 33 com os da Tabela 31 podemos observar que a técnica GFAAS reproduziu os valores obtidos pela técnica com chama.

V- CONCLUSÃO

O sistema de pré-concentração do íon cobalto proposto é bastante simples e não apresenta o inconveniente da agitação necessária na extração líquido-líquido. Por outro lado, o sistema mostrou-se lento, em função da vazão utilizada.

O suporte utilizado (resina Amberlyst A-26) é de fácil manuseio e mostrou-se eficiente para o objetivo proposto.

A preparação do complexante morfolinaditiocarbamato de amônio é simples e sua adsorção no suporte sólido foi eficiente.

O eluente conseguiu extrair quantitativamente o complexo de cobalto da coluna e sua utilização é bastante adequada na técnica de espectrometria de absorção atômica com chama.

A metodologia desenvolvida não sofreu interferência para quantidades altas dos ânions estudados. Em relação aos cátions, os que causaram maiores interferências foram o níquel e o cádmio. Convém ressaltar, entretanto, que as quantidades estudadas destas espécies são muito superiores neste estudo comparadas com a quantidade do íon cobalto, o que dificilmente será encontrado em amostras de água. A interferência de cádmio pôde ser minimizada com o uso de iodeto de potássio.

O método proposto apresenta boa sensibilidade. Amostras com concentrações na ordem de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de íon cobalto podem ser determinadas diretamente através da técnica de espectrometria de absorção atômica com chama, após a etapa de pré-concentração. Utilizando o método de adição de padrão concentrações menores podem ser determinadas.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Realizar um estudo mais profundo do comportamento oxidativo do íon cobalto na reação de complexação com morfolinaditiocarbamato de amônio, como também conhecer a estrutura espacial do complexo no sistema "resina + íon cobalto + complexante".

Fazer novos estudos visando a otimização da separação de íons cobre dos íons cobalto, numa mesma amostra, utilizando o método desenvolvido neste trabalho.

VI- APÊNDICE

APÊNDICE A

- Soluções dos Interferentes

-Solução Padrão de Níquel ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$)

Foi preparada a partir 1,0000 g de níquel metálico em pó (Baker), dissolvido com 10,0 mL de ácido nítrico concentrado (Merck) e 10 mL de água desionizada, aquecendo-a, evaporando-a até quase secar e o volume foi completado com ácido nítrico 0,1 % (v/v) para 1000 mL.

-Solução Padrão de Ferro ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$)

Foi preparada a partir de 1,0000 g de fio de ferro metálico (Baker), dissolvido com ácido nítrico (Merck) 1:2, aquecendo-a, evaporando-a até quase secar e o volume foi completado com ácido nítrico 0,1 % (v/v) para 1000 mL.

-Solução Padrão de Cobre ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$)

Foi preparada a partir de 1,0000 g de folha metálica de cobre (Baker), dissolvido com 6,0 mL de ácido nítrico concentrado (Merck) e 20 mL de água desionizada, aquecendo-a, evaporando-a até quase secar e o volume foi completado com ácido nítrico 0,1 % (v/v) para 1000 mL.

- Solução Padrão de Chumbo ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$)

Foi preparada a partir de 0,5000 g de chumbo metálico granulado (Baker), dissolvido com 20,0 mL de ácido nítrico concentrado (Merck) e 10 mL de água desionizada, aquecendo-a, evaporando-a até quase secar e o volume foi completado com ácido nítrico 0,1 % (v/v) para 500 mL.

- Solução de Cádmio ($500 \mu\text{g mL}^{-1}$)

Foi preparada a partir de 1,3712 g de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba) dissolvidos em ácido nítrico 0,1 % (v/v) e elevou-se o volume para 100,0 mL com ácido nítrico 0,1 % (v/v).

- Solução Padrão de Zinco ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$)

Foi preparada a partir de 0,5000 g de zinco metálico (Baker), dissolvido com 3,0 mL de ácido clorídrico (Merck) concentrado e 20 mL de água desionizada, aquecendo-a, evaporando-a até quase secar e o volume foi completado com ácido nítrico 0,1 % (v/v) para 500 mL.

- Solução Padrão de Bismuto ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$)

Foi preparada a partir de 0,5000 g de bismuto metálico (Baker), dissolvido em 3,0 mL de ácido clorídrico concentrado (Merck) e 1,5 mL de ácido nítrico concentrado (Merck), aquecendo-a, evaporando-a até quase secar e o volume foi completado com ácido nítrico 0,1 % (v/v) para 500 mL.

- Solução Padrão de Manganês ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$)

Foi preparada a partir de 1,0000 g de manganês metálico (Riedel-De-Häen), dissolvido com 50,0 mL de ácido clorídrico concentrado (Vetec) e 10 mL de água desionizada, aquecendo-a e evaporando-a até quase secar. O resíduo foi transferido para um balão volumétrico de 1000,0 mL e o volume foi completado com ácido nítrico 0,1% (v/v).

- Solução de Sulfato ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$)

Foi preparada dissolvendo 0,1375 g de sulfato de amônio (Ecibra) em água desionizada e completando o volume para 100,0 mL.

- Solução de Cloreto ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$)

Foi preparada dissolvendo 0,2970 g de cloreto de amônio (Reagen) em água desionizada e completando o volume para 100,0 mL.

- Solução de Oxalato ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$)

Foi preparada dissolvendo 0,1329 g de oxalato de amônio (Queel) em água desionizada e completando o volume para 100,0 mL.

- Solução de Fluoreto ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$)

Foi preparada dissolvendo 0,4952 g de $\text{KF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Merck) em água desionizada e completando o volume para 100,0 mL.

- Solução de Fosfato ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$)

Foi preparada dissolvendo 0,1390 g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Queel) em água desionizada e completando o volume para 100,0 mL.

- Solução de Iodeto ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$)

Foi preparada dissolvendo 0,1307 g de KI (Merck) em água desionizada e completando o volume para 100,0 mL.

APÊNDICE B

Condições de Análise para Espectrometria de Absorção Atômica com

Forno de Grafite (GFAAS)

Programa de aquecimento para a determinação de Cobalto por GFAAS

Step	Temp. / °C	Time Ramp / s	Hold / s
1	110	2	20
2	130	2	10
3	600	5	5
4	1400	5	20
5	2400	0	5
6	2500	1	4

Aparelho: Perkin Elmer, modelo 4100 T H G A, com aquecimento transversal;

Comprimento de onda: 242,5 nm;

Lâmpada: Catodo ôco de cobalto;

Corretor de fundo: Zeeman;

Fenda: 0,2 nm;

Volume do modificador de matriz: 10 µL de Mg (NO₃)₂ 0,1 % (v/v);

Volume da amostra: 5 µL;

Volume do eluente: 5 µL;

VII- Referências Bibliográficas

[1] - Van Loon, J. C., **“Chemical Analysis-Selected Methods of Trace Metal Analysis: Biological and Environmental Samples”**, vol. 80; A Wiley Interscience Publication John Wiley & Sons, New York, 1985.

[2] - Quagliano, J. V. and Vallarino, L. M., **“Química”**, 3^a ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1973, p. 778.

[3]- Russel, J. B., **“Química Geral”**, Mc Graw-Hill do Brasil, 1981, p. 750.

[4] - Kirk-Othmer, **“Encyclopedia of Chemical Technology”**, 3^a ed., vol. 06, A Wiley Interscience Publication John Wiley & Sons, New York, 1984, p. 481-510.

[5] - Asimov, I., **“Los Materiales del Universo”**, Editorial Hobbs-Sudamericana S. A., Buenos Aires, 1967.

[6] - Snell, F. D. and Etre, L. S., **“Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis”**, Interscience Publishers, New York, 1970.

[7] - 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.

[8] - Donaldson, J. D., **“Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry”**, 5^a ed., vol. A 7, New York, 1986, p. 281-313.

- [9] - Tsalev, D. L. and Zaprianov, Z. K., "Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice", vol. 2, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1984.
- [10] - Snell, F. D., "Photometric and Fluorometric Methods of Analysis Metals", Part I, A Wiley Interscience Publication John Wiley & Sons, New York, 1978, p. 931-1003.
- [11] - Onishi, H., "Photometric Determination of Traces of Metals", 4^a ed., vol. 3, Part II A, Wiley Interscience Publication John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [12] - Ferreira, S. L. C. and Jesus, D. S., "The Spectrophotometric and Derivate Spectrophotometric Determination of Cobalt in the Presence of Large Amounts of Nickel Using Br-PADAP", *J. Braz. Chem. Soc.*, 7 (2), (1996), 109-114.
- [13] - Carvalho, M. S.; Fraga, I. C. S.; Neto, K. C. M. and Silva Filho, E. Q., "Selective Determination of Cobalt Using Polyurethane Foam and 2-(2-benzothiazolylazo)-2-p-cresol as a Spectrophotometric Reagent", *Talanta*, 43(10), (1996), 1675-1680.
- [14] - Alonso, E. V.; Pavon, J. M. C.; Rios, A. and Valcarel, M., "Automatic Determination of Cobalt at the Submicrogram per Milliliter Level Using a Flowthrough Spectrophotometric Sensor", *Talanta*, 43 (11), (1996), 1941-1947.
- [15] - Richter, P.; Toral, M. I. and Hernandez, P., "Continuous Flow Injection Reaction/Stopped Flow Detection Using Derivative Spectrophotometry. Determination of Cobalt and Iron in Mixtures", *Anal. Lett.*, 29(6), (1996), 1013-1025.

[16] - Zhang, H., "Spectrophotometric Determination of Cobalt in Steel with PAR", *Yejin Fenxi*, 15(6), (1995), 47-48. Apud Chemistry Abstract, 124:331020.

[17] - Xu, G., "Investigation on Simultaneous Determination of Cobalt and Nickel by Dual-Color System and Dual-Wavelength Spectrophotometry", *Yejin Fenxi*, 15(3), (1995), 43-45. Apud Chemistry Abstract, 124:104915.

[18] - Miao, F.; Liu, J.; Xiu, Z.; Du, H. and Qi, D., "New Spectrophotometric Method for Determination of Cobalt with 2-(2-benzothiazolylazo)-5-Dimethylaminophenol (BTAM) in the Presence of Surfactant", *Huaxue Shiji*, 17(6), (1995), 371-373. Apud Chemistry Abstract, 124:277105.

[19] - Liu, X. and Fang, Z., "Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cobalt in Biological Materials Using a Flow-Injection System with Online Preconcentration by Ion-Pair Adsorption", *Anal. Chim. Acta*, 316(3), (1995), 329-335.

[20] - Salbre, B., "Analysis of Trace Elements and Their Physico-Chemical Forms in Natural Waters", *Mikrochim. Acta*, II, (1991), 29-37.

[21] - Leyden, D. E. and Wegscheider, W., "Preconcentration for Trace Element Determination in Aqueous Sample", *Anal. Chem.*, 53(9), (1981), 1059 (A)-1065(A).

[22] - Terada, K., "Preconcentration of Trace Elements by Sorption", *Anal. Sciences*, 7, (1991), 187-198.

[23] - Zolotov, Y. A. and Kuz'Min, N. M., "Preconcentration of Trace Elements", Wilson & Wilson's- Comprehensive Analytical Chemistry, vol. 25, Elsevier Science Publishing Company Inc., New York, 1990.

- [24] - Van-Grieken, R., "Preconcentration Methods for the Analysis of Water by X-Ray Spectrometric Techniques", *Anal. Chim. Acta*, 143, (1982), 3-34.
- [25] - Li, Y.; 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.
- [26] - Papantoni, M.; Djane, N. K.; Ndung'u, K.; Jönsson, J. A. and Mathiasson, L., "Trace Enrichment of Metals Using a Supported Liquid Membrane Technique", *Analyst*, 120, (1995), 1471-1477.
- [27] - Riley, J. P. and Taylor, D., "Chelating Resins for the Concentration of Trace Elements From Sea Water and Their Analytical Use in Conjunction with Atomic Absorption Spectrophotometry", *Anal. Chim. Acta*, 40, (1968), 479-485.
- [28] - Nickson, R. A.; Hill, S. J. and Worsfold, P. J., "Solid Phase Techniques for the Preconcentration of Trace Metals from Natural Waters", *Anal. Proc.*, 32, (1995), 387-395.
- [29] - Kinrade, J. D. and Van Loon, J. C., "Solvent Extraction for Use with Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Anal. Chem.*, 46(13), (1974), 1894-1898.
- [30] - 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.

- [31] - Guanghan, L.; Wang, X.; Jialiang, W.; Fon, S. and Ying, X. H., "Determination of Lead in Preserved Egg by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Chemically Modified Preconcentration", *Talanta*, 42(4), (1995), 557-560.
- [32] - Burba, P. and Willmer, P. G., "Multielement-Preconcentration for Atomic Spectroscopy by Sorption of Dithiocarbamate-Metal Complexes (e.g., HMDC) on Celulose Collectors", *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 329, (1987), 539- 545.
- [33] - Groschner, M. and Appriou, P., "Three-Column System for Preconcentration and Speciation Determination of Trace Metals in Natural Waters", *Anal. Chim. Acta*, 297, (1994), 369-376.
- [34] - Gomez, G. C.; Torres, A. G., Pavon, J. M. C. and Ojeda, C. B., "Determination of Cobalt in Biological Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry After Preconcentration by Extraction with 1,5-bis(di-2-pyridil methylene) thiocarbonhydrazine", *Anal. Lett.*, 28, (1995), 1181-1196.
- [35] - Burba, P., "Anion Exchangers Functionalized by Chelating Reagents (AnChel) for Preconcentration of Trace Elements: Capabilities and Limitations", *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 341, (1991), 709-715.
- [36] - Pei, S. and Fang, Z., "Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Silver in Geological Materials Using a Flow-Injection System with On-Line Preconcentration by Coprecipitation with Diethyldithiocarbamate", *Anal. Chim. Acta*, 294, (1994), 185-193.

- [37] - Zhuang, Z.; Wang, X.; Yang, P.; Yang, C. and Huang, B., "On-Line Flow Injection Cobalt-Ammonium Pyrrolidin-1-ylidithioformate Coprecipitation for Preconcentration of Trace Amounts of Metals in Waters with Simultaneous Determination by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", *J. Anal. At. Spect.*, 9, (1994), 779-784.
- [38] - Story, J. and Hladky, E., "Systematic Study of the Solvent Extraction of Metal β -Diketonates", *Anal. Chim. Acta*, 28, (1963), 227-235.
- [39] - Minczewski, J.; Chwastowska, J. and Dybczynski, R.; "Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis", Ellis Harwood Limited, New York, 1982.
- [40] - Ponce, L. D. P. C., "Determinação de Cádmio, Zinco e Cobalto em Amostras Ambientais por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, Após Procedimento de Extração Líquido-Sólido Utilizando Naftaleno Modificado com PAN", Tese de Doutorado; Unicamp, 1995.
- [41] - Anjos, A. P., "Determinação de Traços de Manganês por Espectrofotometria de Absorção Atômica Após a Pré-Concentração Seletiva em Coluna Contendo 1-(2-Piridilazo)-2-Naftol (PAN) Adsorvido em Naftaleno Microcristalino", Tese de Mestrado; Unicamp, 1992.
- [42] - Nagata, N., "Avaliação das Propriedades Pré-Concentradoras de Metais das Silicas Modificadas para Análise por Fluorescência de Raios-X", Tese de Mestrado, Unicamp, 1997.

- [43] - Macêdo, M. I. F., "Estudos Analíticos de Resinas Quelantes Usando Amberlyst A-26 Modificada com o Corante Eriochrome Red B para a Pré-Concentração de Traços de Zinco e Determinação por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama", Tese de Mestrado, Unicamp, 1995.
- [44] – Puri, B. K.; Sethi, C. L. and Kumar, A., "Spectrophotometric Determination of Copper, Bismuth and Iron After Adsorption of Their Morpholine-4-Carbodithioates on Microcrystalline Naphthalene", *Mikrochim. Acta*, 1, (1983), 361-370.
- [45] – Köklu, U.; Akman, S.; Göçer, O. and Döner, G., "Separation and Preconcentration of Cobalt and Nickel with 3-(Trimethoxysilyl)-1-Propanethiol Loaded on Silica Gel", *Anal. Lett.*, 28(2), (1995), 357-368.
- [46] – Morrison, G. H., "Trace Analysis", A Wiley Interscience Publication John Wiley & Sons, New York, 1965.
- [47] - Yoshimura, K. and Waki, H., "Ion-Exchanger Phase Absorptiometry for Trace Analysis", *Talanta*, 32(5), (1985), 345-352.
- [48] - Peters, D. G.; Hayes, J. M. and Hieftje, G. H., "Chemical Separations and Measurements Theory and Practice of Analytical Chemistry", Toronto, 1974, p. 580.
- [49] - Vogel, A. I., "Química Analítica Qualitativa", 5^a ed., Mestre Jou, São Paulo, 1981.
- [50] – Alfassi, Z. B. and Wai, C. M., "Preconcentration Techniques for Trace Elements", CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1992, p. 183.

[51] – Harland, C. E., "Ion Exchange: Theory and Practice", 2^a ed., Published by the Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994, 29.

[52] - Marhol, M., "Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Their Properties and Use in Inorganic Chemistry", Wilson & Wilson's, Comprehensive Analytical Chemistry, vol. 14, New York, 1982, 26.

[53] - Torre, M. and Marina, M. L., "The State of the Art of Ligand-Loaded Complexing Resins. Characteristics and Applications", *Critical Reviews in Anal. Chem.*, 24(5 & 6), (1994), 327- 361.

[54] - Schmuckler, G., "Chelating Resins-Their Analytical Properties and Applications", *Talanta*, 12, (1965), 281-290.

[55] - King, J. N. and Fritz, J. S., "Concentration of Metal Ions by Complexation with Sodium Bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamate and Sorption on XAD-4 Resin", *Anal. Chem.*, 57, (1985), 1016-1020.

[56] – Brajter, K. and Olbrych-Sleszynska, E., "Application of Xylenol Orange to the Separation of Metal Ions on Amberlyst A-26 Macroreticular Anion-Exchange Resin", *Talanta*, 30(5), (1983), 355-358.

[57] – Brajter, K. and Dabek-Zlotorzynska, E., "A Chelate-Forming Resin Prepared by the Modification of Anion-Exchange Resin Amberlyst A-26 with Thoron and Its Application", *Mikrochim. Acta*, 11, (1985), 179-186.

[58] - Brajter, K. and Dabek-Zlotorzynska, E., "The Application of ANS Modified Amberlyst A-26 Anion-Exchange Resin for the Preseparation of Silver Before Its Determination by Atomic Absorption Spectrometry", *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 326, (1987), 763-765.

- [59] – Brajter, K.; Olbrych-Sleszynska, E., **“Application of Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry to the Determination of Trace Amounts of Indium in Metallic Zinc and Lead”**, *Analyst*, 111, (1986), 1023-1027.
- [60] – Brajter, K. ; Dabek-Zlotorzynska, E., **“Selective Separation of Metal Ions by Use of Chelate Forming Resins Prepared by Modification of Conventional Anion Exchangers with Spands and Orange II”**, *Talanta*, 33, (1986), 149-154.
- [61] - Klopping, H. L. and Kerk, G. J. M. V. D., **“Investigations on Organic Fungicides”**, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays- Bas.*, 70, (1951), 917- 939.
- [62] - Polzonetti, G.; Preti, C. and Tosi, G., **“X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Some Co (II) Dithiocarbamates”**, *Polyhedron*, 5(12), (1986), 1969-1974.
- [63] - Verma, B. C.; Chauhan, S.; Sood, A.; Sharma, D. K. and Sidhu, H. S., **“Analytical Applications of Copper (II) and Copper (I) in Acetonitrile: Potentiometric and Spectrophotometric Determination of Dithiocarbamates”**, *Talanta*, 32(2), (1985), 139-143.
- [64] - Sturgeon, R. E.; Berman, S. S.; Desaulniers, A. and Russell, D. S., **“Pre-Concentration of Trace Metals From Sea-Water for Determination by Graphite-Furnace Atomic-Absorption Spectrometry”**, *Talanta*, 27, (1980), 85-94.
- [65] - McLeod, C. W.; Otsuki, A.; Okamoto, K.; Haraguchi, H. and Fuwa, K., **“Simultaneous Determination of Trace Metals in Sea Water Using Dithiocarbamate Pre-concentration and Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry”**, *Analyst*, 106, (1981), 419-428.

- [66] - Rao, A. L. J. and Verma, N., "Spectrophotometric Determination of Zinc Bis-Ethylenedithiocarbamate (ZINEB)", *Talanta*, 36(10), (1989), 1041-1043.
- [67] - Sastri, V. S.; Aspila, K. I. and Chakrabarti, C. L., "Studies on the Solvent Extraction of Metal Dithiocarbamates", *Canadian J. Chem.*, 47, (1969), 2320-2323.
- [68] - Magee, R. J. and Hill, J. O., "The Analytical Chemistry of Metal Dithiocarbamate Complexes", *Reviews in Anal. Chem.*, 8(1&2), (1985), 6-72.
- [69] - Hulanicki, A., "Complexation Reactions of Dithiocarbamates", *Talanta*, 14, (1967), 1371-1392.
- [70] - Preti, C.; Tosi, G. and Zannini, P., "Investigations of Chromium (III), Manganese (III), Tin (II) and Lead (II) Dithiocarbamate Complexes", *J. Molecular Structure*, 65, (1980), 283-292.
- [71] - Marcotrigiano, G.; Pellacani, G. C.; Preti, C. and Tosi, G., "Dithiocarbamate Complexes of Rhodium (III), Iridium (III), Palladium (II) and Platinum (II)", *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48(3), (1975), 1018-1020.
- [72] - Klopping, H. L. and Kerk, G. J. M. V. D., "Investigations on Organic Fungicides", *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 70, (1951), 949-961.
- [73] - Aravamudam, G.; Brown, D. H. and Venkappayya, D., "Some Metal Complexes of Morpholine-4-carbodithioate", *J. Chem. Soc. (A)*, (1971), 2744-2747.
- [74] - Morrison, G. H. and Freiser, H., "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", A Wiley Interscience Publication John Wiley & Sons, New York, 1957.

- [75] – Bobtelsky, M. and Rafailoff, R., "The Diethyldithiocarbamate of Mercury: **Composition, Structure and Analytical Application. A Heterometric Study**", *Anal. Chim. Acta*, 14, (1956), 247-252.
- [76] - Aspila, K. I.; Chakrabarti, C. L. and Sastri, V. S., "Substituent Effects on **Acid Dissociation Constants of N,N-Substituted Dithiocarbamic Acids**", *Anal. Chem.*, 45(2), (1973), 363-366.
- [77] - Aspila, K. I.; Sastri, V. S. and Chakrabarti, C. L., "Studies on the Stability of **Dithiocarbamic Acids**", *Talanta*, 16, (1969), 1099-1102.
- [78] - Hulanicki, A. and Minczewska, M., "Investigation of **Bis(Carboxymethyl)Dithiocarbamate Complexes by the Extraction Method**", *Talanta*, 14, (1967), 677- 683.
- [79] - Sakla, A. B.; Helmy, A. A.; Beyer, W. and Harhash, F. E., "Microdetermination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Hg, Pb, Bi and U in **Inorganic and Organometallic Compounds with Morpholinium Morpholine-N-Dithiocarboxylate**", *Talanta*, 26, (1979), 519-522.
- [80] - American Society For Testing and Materials, "Standard Practices for **Apparatus, Reagents, and Safety Precautions for Chemical Analysis of Metals**", Philadelphia, 1995, 27 p., ASTM, E50.
- [81] - Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E. and Trussell, R. R., "Standard Methods for **the Examination of Water and Wastewater**", 17^a ed. American Public Health Association, Washington, 1989, p.1-39.
- [82] – Kolthoff, M. I. and Sandell, E. B., "Textbook of **Quantitative Inorganic Analysis**", 3^a ed. , MacMillan Company, New York, 1967, p. 568.

- [83] - Brumblay, R. V., **"A First Course in Quantitative Analysis"**, Addison Wesley Publishing Company, London, 1970, p. 375.
- [84] - Janda, P.; Weber, J.; Dunsch, L. and Lever, A. B. P., **"Detection of Ascorbic Acid Using a Carbon Fiber Microelectrode Coated with Cobalt Tetramethylpyridoporphyrazine"**, *Anal. Chem.*, 68, (1996), 960-965.
- [85] - Fackler, J. P. and Holah, D. G., **"Sulfur Chelates. Five Coordinate Transition Metal Complexes"**, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 2, (1966), 251-255.
- [86] - Lacoste, R. J., Earing, M. H. and Wiberley, S. E., **"Colorimetric Estimation of Various Metal Derivatives of Sodium Diethyldithiocarbamate"**, *Anal. Chem.*, 23(6), (1951), 871-874.
- [87] - Wasey, A.; Bansal, R. K.; Satake, M. and Puri, B. K., **"Spectrophotometric Determination of Lead, Zinc, and Cadmium after Extraction of Their Diethyldithiocarbamate into Molten Naphthalene and Replacement by Copper"**, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 57, (1984), 980-983.