



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



---

**POTENCIALIDADES DO VERMELHO DE ALIZARINA S IMPREGNADO EM  
RESINAS PARA SEPARAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE  
Cu, Zn e Mn EM MATRIZES SALINAS**

***ANÍBAL DE FREITAS SANTOS JÚNIOR***

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria das Graças Andrade Korn**

**Co-orientador: Prof. Dr Antônio Celso Spínola Costa**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Analítica

Salvador – Bahia – Brasil

Abril/2001

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por me conceder o dom da existência e guiar os passos da minha vida.

A meus pais, pela preocupação em sempre me oferecer educação, minha irmã e minha família.

Ao Prof. Dr. Mauro Korn, pela oportunidade de iniciar atividades de pesquisa.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria das Graças A. Korn, pela confiança e orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Celso Spínola Costa, pela co-orientação, sugestões e apoio.

A Nívia Silva, aluna de Iniciação Científica, que muito colaborou na execução deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Grupo de Pesquisa em Química Analítica, pelas opiniões, colaboração e compreensão, especialmente Helena Valli, Márcia Bispo, Laudicéia Machado e Adriana Ferreira.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química da UFBA, especialmente ao Prof. Miguel Fascio e o funcionário Rosemário Cerqueira.

A Rohm and Haas Company pelas informações técnicas sobre as resinas.

Ao CNPq, pela ajuda financeira durante o curso.

## **ÍNDICE**

## ***Página***

1. Introdução	1
1.1. Detecção de micro-quantidades de metais	3
1.2. Considerações Gerais: Matrizes Salinas	5
1.3. Extração em Fase Sólida	6
1.4. Resinas Macroreticulares Não polares	8
1.5. Resinas de Troca Aniônica	10
1.6. Vermelho de Alizarina S (VAS)	12
1.6.1. Uso do VAS como reagente em Volumetrias	15
1.6.2. Uso do VAS como reagente espectrofotométrico	15
1.6.3. Uso do VAS na pré-concentração de cátions metálicos	17
1.6.4. Outras aplicações do VAS	18
2. Objetivos do trabalho	20
3. Parte Experimental: Materiais e Métodos	21
3.1. Vidraria	21
3.2. Material Plástico	21
3.3. Papel de Filtro Quantitativo	21
3.4. Reagentes Utilizados	21
3.5. Soluções Utilizadas	22
3.6. Equipamentos e Acessórios	25
3.6.1. Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS)	25
4. Desenvolvimento Experimental	28
4.1. Testes Preliminares	28

4.2.	Ativação das Resinas	30
4.3.	Impregnação da Resina com VAS	30
4.4.	Estudo do efeito do pH	31
4.5.	Estudo da Eficiência das Resinas Amberlite XAD-7 e Dowex 1X8-50 sem VAS	33
4.6.	Estudo do Tempo de Complexação	34
4.7.	Estudo de Eluente	37
	4.7.1. Concentração e Natureza dos eluentes	37
	4.7.2. Quantidade de Eluente	42
4.8.	Estudo da quantidade de VAS impregnado nos suportes sólidos	44
4.9.	Caracterização do Reagente e Fases Sólidas	47
4.10.	Estudo da Capacidade das Fases Sólidas	49
4.11.	Estudo da Quantidade de Fase Sólida / Retenção dos Metais	51
4.12.	Estudo de Interferentes	52
4.13.	Testes de Pré-concentração	57
	4.13.1. Volume de Amostra	57
	4.13.2. Reutilização das Fases Sólidas	59
4.14.	Limites de Detecção e Quantificação dos Métodos	60
4.15.	Precisão do Método	61
4.16.	Protocolo Analítico	62
5.	Aplicações	64
5.1.	Determinação de Metais em Solução Fisiológica	64
5.2.	Determinação de Metais em Água do Mar	65
6.	Considerações Finais	67
7.	Conclusões	69
8.	Referências Bibliográficas	71

## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 01. Estrutura de polimerização das resinas XAD com base no estireno-divinilbenzeno

Figura 02. Estrutura da resina aniônica Dowex 1X8-50

Figura 03. Fórmula estrutural do Reagente Vermelho de Alizarina S

Figura 04. Estrutura do VAS em relação à variação de pH

Figura 05. Curva Analítica de calibração para Mn empregando FAAS

Figura 06. Curva Analítica de calibração para Cu empregando FAAS

Figura 07. Curva Analítica de calibração para Zn empregando FAAS

Figura 08. Metodologia empregada para retenção e eluição quantitativa dos metais com diferentes fases sólidas

**Figura 09. Variação do percentual de recuperação com o pH- fase sólida “XAD-7/VAS”**

Figura 10. Variação do percentual de recuperação com o pH- fase sólida “Dowex 1X8 - 50/VAS”

Figura 11. Percentual de recuperação em função do tempo de contato entre a amostra e fase sólida “XAD-7/VAS”

Figura 12. Percentual de recuperação em função do tempo de contato entre a amostra e fase sólida “Dowex 1X8-50/VAS”

Figura 13. Percentual de recuperação na extração com HNO<sub>3</sub> em diversas concentrações - fase sólida “XAD-7/VAS”

Figura 14. Percentual de recuperação na extração com HCl em diversas concentrações - fase sólida "XAD-7/VAS"

Figura 15. Percentual de recuperação na extração com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em diversas concentrações - fase sólida "XAD-7/VAS"

Figura 16. Percentual de recuperação na extração com HNO<sub>3</sub> em diversas concentrações - fase sólida "Dowex-1X8-50/VAS"

Figura 17. Percentual de recuperação na extração com HCl em diversas concentrações - fase sólida "Dowex-1X8-50/VAS"

Figura 18. Percentual de recuperação na extração com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em diversas concentrações - fase sólida "Dowex-1X8-50/VAS"

Figura 19. Percentual de recuperação na extração com HNO<sub>3</sub> 3 mol.L<sup>-1</sup> em diferentes volumes de eluente - fase sólida "XAD-7/VAS"

Figura 20. Percentual de recuperação na extração com HNO<sub>3</sub> 2 mol.L<sup>-1</sup> em diferentes volumes de eluente - fase sólida "Dowex 1X8-50/VAS"

Figura 21. Efeito da quantidade de VAS impregnado em Amberlite XAD-7

Figura 22. Efeito da quantidade de VAS impregnado em Dowex 1X8-50

Figura 23. Espectro de Infravermelho do Reagente Vermelho de Alizarina S

Figura 24. Espectro de Infravermelho da Fase sólida "XAD- 7/VAS"

Figura 25. Espectro de Infravermelho da Fase sólida “Dowex 1X8 - 50/VAS”

Figura 26. Capacidade de sorção do sistema “XAD- 7/VAS” para os íons metálicos Mn, Zn e Cu

Figura 27. Capacidade de sorção do sistema “Dowex 1X8-50/VAS” para os íons metálicos Mn, Zn e Cu

Figura 28. Estudo da quantidade de fase sólida “XAD- 7/VAS” para reter 50 µg de Mn, Zn e Cu

Figura 29. Estudo da quantidade de fase sólida “Dowex 1X8-50/VAS” para reter 50 µg de Mn, Zn e Cu

Figura 30. Variação do percentual de recuperação dos metais com o volume total de solução – fase sólida “XAD-7/VAS”

Figura 31. Variação do percentual de recuperação dos metais com o volume total de solução – fase sólida “Dowex 1X8-50/VAS”

Figura 32. Fluxograma do Protocolo Analítico sugerido para o sistema “XAD-7/VAS”

Figura 33. Fluxograma do Protocolo Analítico sugerido para o sistema “Dowex 1X8-50/VAS”

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 01. Propriedades da resina Amberlite XAD-7

Tabela 02. Propriedades gerais dos ácidos utilizados no trabalho

Tabela 03. Condições de operação do Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama Ar/Acetileno (FAAS)

Tabela 04. Limites de detecção e quantificação Instrumental e Faixa Ótima de Trabalho do FAAS

Tabela 05. Eficiência das Resinas Amberlite XAD-7 e Dowex 1X8-50, sem VAS, na retenção quantitativa de Mn, Cu e Zn

Tabela 06. Efeito da presença de NaCl 15 e 30% (m/v) sobre a extração quantitativa de Mn, Cu e Zn utilizando o sistema "XAD-7/VAS"

Tabela 07. Efeito da presença de eletrólitos na retenção quantitativa de Mn nos sistemas "XAD-7/VAS" e "Dowex 1X8-50/VAS"

Tabela 08. Efeito da presença de eletrólitos na retenção quantitativa de Zn nos sistemas "XAD-7/VAS" e "Dowex 1X8-50/VAS"

Tabela 09. Efeito da presença de eletrólitos na retenção quantitativa de Cu nos sistemas "XAD-7/VAS" e "Dowex 1X8-50/VAS"

Tabela 10. Valores de Limite de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) para o sistema "XAD-7/VAS empregando FAAS"

Tabela 11. Valores de Limite de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) para o sistema "Dowex 1X8-50/VAS" empregando FAAS



Tabela 12. Precisão dos Métodos propostos calculada para 10 ensaios empregando FAAS

Tabela 13. Comparação das Metodologias para determinação de  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  em Solução Fisiológica

Tabela 14. Comparação das Metodologias para determinação de  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  em Água do Mar

Tabela 15 . Teores máximos das substâncias potencialmente prejudiciais ao homem estabelecidos pelo CONAMA

Tabela 16. Comparação das variáveis otimizadas para os sistemas propostos

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

OMS: Organização Mundial de Saúde

VAS: Vermelho de Alizarina S

ALZ: Vermelho de Alizarina

Mn-SOD: manganês superóxido dismutase

DNA: Ácido Desoxorribonucléico

RNA: Ácido Ribonucléico

FAAS: Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama

ETAAS: Espectrômetro de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica

ICP-OES: Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

EDTA: Ácido etileno diaminotetra-acético

FIA: Análise por Injeção em Fluxo

FTIR: Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier

FS: Fase Sólida

GPQA: Grupo de Pesquisa em Química Analítica da Universidade Federal da Bahia

XAD-7/VAS: Resina Amberlite XAD-7 impregnada com Vermelho de Alizarina S

Dowex 1X8-50/VAS: Resina Dowex 1X8-50 impregnada com Vermelho de Alizarina S

LD: Limite de Detecção

LQ: Limite de Quantificação

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

## **RESUMO**

A determinação de elementos traços por Espectrometria de Absorção Atômica

com atomização por chama (FAAS) em matrizes com alto teor salino, tais como água do mar e salmouras, é limitada devido a vários fatores, principalmente a baixa concentração dos metais e a alta concentração de eletrólitos. Portanto, procedimentos de separação e pré-concentração são necessários. O objetivo deste trabalho foi avaliar as potencialidades de duas fases sólidas obtidas por impregnação de uma resina não-iônica Amberlite XAD-7 e uma resina aniônica Dowex 1X8-50 com o reagente Vermelho de Alizarina S para separação e pré-concentração de manganês, cobre e zinco em matrizes salinas. Vários parâmetros experimentais foram estudados tais como pH, tempo de agitação, capacidade de sorção, natureza e concentração de eluente e efeito de concomitantes.

Para o sistema XAD-7/VAS, Mn, Cu e Zn são quantitativamente retidos, na faixa de pH de 8,5 a 10,0, para uma massa de 0,50 g da fase sólida, após 5 minutos de agitação mecânica e uma massa total de até 200 µg de cada metal. Os elementos são eluídos com 5 mL de HNO<sub>3</sub> 3 mol.L<sup>-1</sup>, com recuperação ≥ 95%, obtendo-se fator de pré-concentração de até 50 vezes para Zn e de 10 vezes para Mn e Cu. Para o sistema Dowex 1X8-50/VAS, Cu e Mn foram quantitativamente retidos, na faixa de pH de 8,1 a 9,0 e Zn em pH 8,1, usando uma massa de 0,75 g da fase sólida, após 90 minutos de agitação mecânica e uma massa total de até 50 µg de cada metal. Os elementos são eluídos com 20 mL de HNO<sub>3</sub> 2 mol.L<sup>-1</sup>, obtendo-se fator de pré-concentração de até 5 vezes para Cu e Zn.

As metodologias propostas foram aplicadas na determinação de Mn, Cu e Zn em solução fisiológica e água do mar, da cidade de Salvador/BA. Testes de recuperação com adição de 5 µg dos metais às amostras revelaram eficiência no que diz respeito à exatidão e a precisão dos procedimentos propostos, com retenção quantitativa maior ou igual a 95%.

### **ABSTRACT**

The flame atomic absorption spectrometric (FAAS) determination of trace metal ions in high saline samples, such as seawater and brine, is difficult due to various

factors, particularly the low level of metal content and the high salt content of the matrix. Thus, trace determination in saline solutions always needs a prior separation and preconcentration methods. The aim of this work was to explore the possibility of the application of a chelating resin obtained by modification of Amberlite XAD-7 and an anion-exchanger Dowex 1X8–50 with Alizarin Red S for manganese, copper and zinc separation and preconcentration in saline matrices. In order to obtain quantitative recoveries of metal ions, various experimental parameters such as pH, shaking time, sample volume, amounts of solid phase, effects of concomitants, capacity and cations desorptions from solid phases were optimized.

For the XAD-7/VAS system, Mn, Cu and Zn were quantitatively retained, in the pH range 8.5-10.0, by using 0.50 g of solid phase, stirring time of five minutes and a total mass up to 200  $\mu\text{g}$  of each cation. The sorbed elements were subsequently eluted with 5 mL of 3 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>, with recovering over 95%, and a fifty-fold preconcentration factor for Zn and a ten-fold preconcentration factor for Mn and Cu was obtained. For Dowex 1X8–50/VAS system, Cu and Mn were quantitatively retained in the pH range 8.1 to 9.0, and Zn pH 8.1, by using 0.75 g of solid phase, ninety minutes of stirring time and a total mass up to 50  $\mu\text{g}$  of each cation. The sorbed elements were subsequently eluted with 20 mL of 2 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>, and a five-fold preconcentration factor to Cu and Zn was obtained.

The procedures were used to the determination of Mn, Cu and Zn in physiologic solutions and seawater samples, from Salvador-Bahia. The analyte addition technique was used and the recoveries obtained revealed that the proposed procedure shows good accuracy and precision.

## 1. Introdução

O crescente avanço tecnológico, nos diversos setores da ciência, implica no desenvolvimento de metodologias analíticas mais eficientes. A necessidade de se realizar dosagens de um número cada vez maior de elementos, em baixos níveis de concentração (0,0001 – 0,01%) [1], em matrizes complexas, exige um comportamento crítico e técnico do químico analítico, pois é necessário avaliar as potencialidades de reagentes e técnicas de análise a fim de que sejam compatíveis com a qualidade e exigências da mesma. Portanto, este profissional torna-se responsável direto pela demanda de análises de boa exatidão e precisão, num curto espaço de tempo.

A busca por novas metodologias analíticas proporciona uma ampliação do conhecimento, uma vez que a Química Analítica interage com outros campos do conhecimento, dentre os quais pode-se destacar: a Química Ambiental, na determinação de metais pesados em águas naturais e água do mar e a Química Clínica, na determinação de metais essenciais e tóxicos<sup>[2-5]</sup> em fluidos biológicos, em baixos níveis de concentração, colaborando para a elucidação da atividade metabólica e das funções dos elementos no corpo humano.

Os elementos químicos estão classificados de acordo com sua importância no organismo humano em: elementos essenciais (definidos, no homem, como aquele que tem massa menor que 0,01% da massa corpórea e que, em concentrações elevadas, podem atuar como tóxicos) - necessários às funções fisiológicas; terapêuticos (presentes em caso de ingestão de drogas, inalação ou tratamentos com os mesmos) e não essenciais ou tóxicos- presentes em caso de exposição ocupacional ou outras vias<sup>[6]</sup>. Logo, evidencia-se a importância do desenvolvimento de metodologias, visando à análise de traços, ou seja, a determinação de analitos em níveis de concentração entre 1 µg/L e 1µg/mL<sup>[1]</sup>.

Elementos traços essenciais são necessários, não somente para ótima função do organismo dos mamíferos, para crescimento, cicatrização e atividade de muitos processos metabólicos, como também, para a própria vida<sup>[7,8]</sup>.

O manganês é constituinte essencial do corpo humano uma vez que está envolvido na ativação de enzimas e na formação de ossos e cartilagens. Sua deficiência pode causar distúrbios no metabolismo, caracterizados por ossos e cartilagens frágeis, degeneração dos discos espinhais, problemas com a audição (diminuição), arritmias cardíacas, esquizofrenia, epilepsia, câncer, diminuição da fertilidade, diminuição do crescimento e prejuízo para as funções cerebrais. Porém, no caso de elevados índices de manganês, do ponto de vista toxicológico<sup>[9,10]</sup>, deve-se suspeitar de exposição ocupacional (resistências elétricas, metalurgia, mineração, etc.), caracterizando seu potencial tóxico. Alguns sintomas podem ser relatados pelo excesso de Mn: anorexia, fraqueza, apatia, “loucura mangânica”, manias, comportamento violento, tremores simulando Parkinson e depressão. Nestes casos pode ocorrer a destruição da Mn-SOD, levando ao aumento do mineral nos cabelos.

A importância do zinco na nutrição humana tem sido reportada desde 1934<sup>[11,12]</sup>, o qual é considerado um elemento traço essencial para o homem, pois está associado à produção de insulina, é componente de mais de 90 enzimas relacionadas com catálise ácido – base e está relacionado com a síntese do DNA e RNA. A deficiência deste metal no organismo, pode provocar retardo no crescimento das crianças, falta de apetite, lesões de pele, alopecia, dificuldades de cicatrização etc. O zinco é geralmente encontrado na natureza como sulfeto, que é um composto relativamente atóxico, porém  $ZnCl_2$  causa necrose de tecidos e a inalação de vapores de óxidos de Zn resulta em pneumonia química que pode ser fatal. A ingestão de grandes quantidades deste metal resulta em febre, náuseas, vômitos e diarreia.

A utilização do cobre pelo homem é datada dos tempos pré-históricos. Atualmente, é muito empregado em ligas, canos, fios elétricos e radiadores de automóveis e seus óxidos e sulfatos de cobre são usados em pesticidas, algicidas e fungicidas. Sua essencialidade para o corpo humano data de 1921<sup>[8]</sup>, quando Badansky identificou o cobre no cérebro humano e, a partir daí, foram estabelecidas as principais funções das biomoléculas contendo cobre, que é o transporte de elétrons e oxigênio, como componente de enzimas para reações redox e seu envolvimento na mobilização de ferro para a síntese de hemoglobina. Sua deficiência no organismo caracteriza-se por manifestações como anemia, defeitos na formação do tecido conectivo, queratinização e pigmentação deficientes. A ingestão de mais de 15 mg do elemento é prejudicial ao organismo e o efeito nocivo mais pronunciado do excesso de cobre é a doença de Wilson, caracterizada pela falta de coordenação, ataxia e deteriorização mental progressiva. Além disso, são relatados vômitos, necrose hepática, cirrose e crises hemolíticas.

### **1.1. Detecção de micro-quantidades de metais**

A necessidade de análise de metais torna-se relevante, principalmente no que se refere à saúde humana e ao meio ambiente, pois os elementos químicos foram indubitavelmente usados pelos primeiros organismos vivos como catalisadores para reações bioquímicas simples, para estrutura e construção de moléculas orgânicas<sup>[2]</sup>. Apesar de alguns casos terem sido reconhecidos há muitos anos (ferro, no século XVII e iodo, no século XIX), a história da descoberta da essencialidade de certos elementos químicos, é relativamente recente<sup>[11]</sup>. Essa descoberta está intimamente associada ao desenvolvimento de métodos analíticos apropriados à detecção de micro-quantidades desses elementos, bem como a possibilidade de preparação de dietas alimentares isentas dos mesmos, a fim de se poder averiguar os efeitos da sua carência<sup>[7]</sup>.



Os métodos gravimétricos e volumétricos de análise, apesar de apresentarem boa exatidão e precisão, não têm sensibilidade adequada para a determinação de analitos em níveis de  $\mu\text{g/mL}$  e  $\text{ng/L}$ . A utilização de reagentes orgânicos, para a dosagem espectrofotométrica de traços, ampliou a possibilidade destas análises, em diferentes amostras, pela sua economia, confiabilidade e eficiência, porém sua aplicação direta é limitada pela sensibilidade e seletividade dos reagentes disponíveis.

As técnicas espectrométricas de absorção e emissão, tais como, FAAS, ETAAS, e ICP-OES são bastante usadas no campo de análises de metais traços, pela alta sensibilidade, versatilidade, análise multielementar, robustez e rapidez na análise. Apesar dos níveis de detecção terem diminuído substancialmente, nos equipamentos atuais, problemas específicos ainda persistem, uma vez que outros constituintes de uma matriz complexa podem interferir na análise, resultando num problema analítico.

A Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) é um método bastante empregado para determinação de metais, em matrizes diversas, devido a sua simplicidade e custo relativamente baixo. Entretanto, a análise de elementos traços, em matrizes com alto teor salino, é limitada devido a problemas causados pela alta concentração de eletrólitos, dentre os quais destacam-se: entupimento do capilar, o que dificulta a introdução direta dessas soluções no seu sistema de alimentação, alterações no processo de nebulização, como também, espalhamento da radiação, resultando no aumento da radiação de fundo, o que leva a uma baixa sensibilidade e precisão. Portanto, procedimentos de separação e pré-concentração são necessários antes da aplicação desta técnica analítica, neste tipo de matriz, a fim de reduzir os possíveis erros.

## **1.2. Considerações Gerais: Matrizes Salinas**

A utilização de soluções com variado teor salino pelo homem é indispensável às atividades industriais e fisiológicas. A produção de soda e produtos clorados, por indústrias localizadas no eixo Bahia –Sergipe – Alagoas e a exploração das centenas de quilômetros de litoral brasileiro fez com que o interesse pelo NaCl aumentasse consideravelmente. A determinação de metais em matrizes salinas é relevante, pois a presença de metais tóxicos deve ser controlada.

O uso de solução de cloreto de sódio 0,9% como solução fisiológica é universal, visto que reflete a composição dos fluidos do corpo humano, garantindo um meio isotônico para o funcionamento do metabolismo. Por conseguinte, essas soluções são utilizadas em concentrados de diálise. A determinação de metais nesta matriz é clinicamente importante visto que podem complicar o estado de pacientes crônicos em tratamento em hemodiálise. As principais fontes de contaminação são a água e os sais utilizados para preparação destas soluções<sup>[15]</sup>.

A análise de elementos traços dissolvidos em águas naturais constitui um problema da atualidade e de interesse dentro do campo ambiental, uma vez que os índices destes metais são controlados pela legislação vigente do país e pela OMS<sup>[16]</sup>. Porém, esta análise se torna complexa visto que a concentração destes analitos é baixa e, além disso, tem-se pouca informação sobre a participação e potencial tóxico destes metais no metabolismo dos organismos aquáticos. Portanto, é necessário controlar os índices de substâncias presentes nos lagos e oceanos, assim como nos descartes dos resíduos industriais com teores elevados de metais tóxicos que polui o ambiente. A análise de soluções salinas para a determinação de elementos traços é geralmente restrita a águas do mar contendo em torno de 3,0% de NaCl<sup>[17]</sup>, pois constitui uma matriz de grande interesse nas áreas ambiental e saúde.

A literatura apresenta algumas propostas visando a determinação de microquantidades de Zn<sup>[18]</sup>, em águas naturais, através de um método espectrofotométrico e troca iônica, baseando-se na medida da absorvância da fase resina após sorção das amostras. Para Cu<sup>[19]</sup>, foi proposta uma metodologia para determinação da fração tóxica do metal, em águas naturais, que é o Cu<sup>+2</sup> livre, através de hidróxido de alumínio adsorvido sobre uma resina de troca catiônica.

A determinação de manganês em águas é de grande interesse<sup>[16,20,21]</sup> pois é objeto de estudo na área ocupacional, pela sua toxicidade. É um elemento freqüente em águas subterrâneas e naturais, principalmente pelo descarte industrial de fábricas de pilhas, vidros, tintas, corantes e materiais cerâmicos. Em oceanos e águas frescas, Mn é encontrado como íon livre e sob a forma de dióxido de manganês.

### **1.3. Extração em Fase Sólida**

Diversas técnicas de separação têm sido aplicadas no pré-tratamento de amostras, dentre elas destacam-se a extração sólido-líquido, a extração líquido-líquido, coprecipitação, etc. A utilização da extração sólido-líquido ou extração em fase sólida tem sido amplamente difundida nas atividades de pesquisa<sup>[13,14,22]</sup>, e se baseia no uso de suportes sólidos modificados por agentes complexantes, com aplicações em processos em coluna e em batelada. Boa seletividade e sensibilidade frente ao analito de interesse devem ser características do reagente orgânico, assim como sua solubilidade em água.

Um procedimento de separação é necessário quando:

- A presença de grande quantidade dos outros componentes da amostra provoca alterações na detecção do analito (efeito de matriz);
- Ocorre interferência interelementar;
- Vulnerabilidade dos equipamentos aos possíveis danos gerados pelos constituintes da amostra;
- A determinação não é suficientemente seletiva;

- A determinação não é suficientemente sensível (pré-concentração);
- Deseja-se fazer especiação de elementos em sistemas químicos;

O uso de suportes sólidos para determinações qualitativas e quantitativas cresceu bastante na Química Analítica. Uma das primeiras aplicações utilizando a combinação entre reagente orgânico e suporte sólido foi o uso de papel indicador para determinação do pH em soluções aquosas, suspensões e emulsões.

A separação seletiva e a pré-concentração de traços de metais em soluções aquosas têm sido extensivamente investigadas com um grande número de materiais<sup>[23]</sup>. Os trocadores iônicos<sup>[24]</sup> podem ser considerados os primeiros suportes sólidos utilizados em propósitos analíticos, porém, a pouca seletividade levou ao desenvolvimento das resinas quelantes, constituindo o primeiro grupo de suportes utilizados nessa técnica analítica. Essas resinas contêm sobre sua superfície grupos ionogênicos quelantes ou complexantes capazes de formar quelatos com íons em solução<sup>[25]</sup>. Apesar da sua melhor seletividade frente às resinas de troca catiônica e aniônica, seu uso é limitado pelas dificuldades de síntese e alto custo. Atualmente, os suportes mais utilizados para a imobilização de reagentes orgânicos têm sido as resinas não-iônicas (XADs) e de troca aniônica (Dowex 1X8, Amberlyst A-26, etc.) e outros adsorventes inertes, tais como celulose, sílica-gel, espumas de poliuretano, carvão ativado e alumina.

A imobilização do reagente orgânico pode ocorrer por troca iônica, por adsorção física ou por superposição de ambos os fenômenos. Quando um composto que possui grupos iônicos na sua molécula entra em contato com uma resina aniônica, a retenção deste composto sobre a resina ocorre por meio de um processo de troca entre os grupos iônicos do composto sobre os grupos funcionais da resina. Se um composto não possui grupos iônicos na sua molécula, ele pode ser retido sobre uma resina por adsorção física, nas resinas não-iônicas<sup>[23]</sup>.

Independente do mecanismo de obtenção da fase sólida, deve-se preservar as propriedades quelantes do reagente uma vez que o mesmo reagirá com vários metais formando complexos entre o reagente orgânico immobilizado e o íon metálico em solução. O uso de resinas modificadas apresenta uma série de vantagens<sup>[13,23]</sup>: facilidade de se variar o reagente orgânico impregnado na resina, re-utilização da resina impregnada, boa estabilidade, grande capacidade para íons metálicos e flexibilidade de condições de trabalho.

A seletividade de resinas de troca iônica para íons metálicos pode ser aumentada por impregnação com agentes complexantes aromáticos com grupos sulfônicos<sup>[26,27]</sup>. Estes compostos são muito úteis na separação de íons metálicos sobre resinas fortemente básicas de troca aniônica. Baseando-se neste fato, foi importante estudar as potencialidades do reagente VAS impregnado sobre Dowex 1X8-50.

#### **1.4. Resinas Macroreticulares Não Polares**

Resinas não polares operam pela formação de vários tipos de ligações físicas com a substância adsorvida. O primeiro adsorvente macroreticular não polar fabricado foi Amberlite XAD-1<sup>[28]</sup>. Essas resinas, denominadas XAD, apresentam-se como polímeros adsorventes, com a união de unidades de divinilbenzeno e outras cadeias, como se verifica na figura 01. Atualmente, existe uma grande diversidade de resinas XAD no mercado, tendo como variante o grau de porosidade (grau de ligações cruzadas), determinado pela quantidade de divinilbenzeno presente na mistura polimerizante<sup>[29]</sup>. Um grande número de artigos é encontrado na literatura utilizando resinas XAD<sup>[30-34]</sup>.

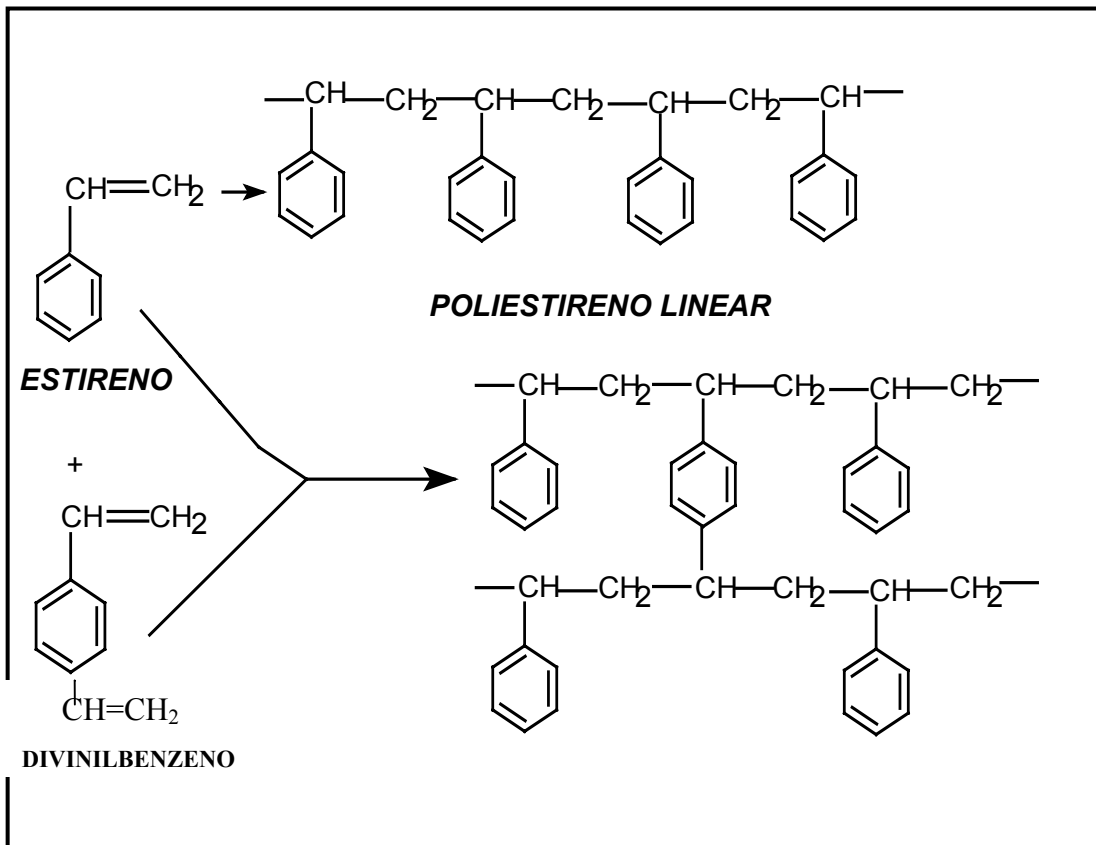


Figura 01. Estrutura de polimerização das resinas XAD com base no estireno-divinilbenzeno

A resina Amberlite XAD-7, usada neste trabalho, é um polímero de acrílico mais divinilbenzeno não-iônico alifático com ligações cruzadas, do qual deriva suas propriedades adsorptivas, numa estrutura macroreticular apresentando-se na forma de esferas brancas insolúveis. Apresenta elevada área superficial e excelente estabilidade térmica e física. Devido a sua natureza alifática, o adsorvente polimérico, Amberlite XAD-7, pode adsorver compostos não polares de sistemas aquosos e compostos polares de solventes não polares<sup>[35]</sup>. A tabela 01 apresenta algumas características da resina Amberlite XAD-7.

**Tabela 01. Propriedades da resina Amberlite XAD-7<sup>[35]</sup>**

Características	Amberlite XAD – 7
Natureza Química	Co-polímero de acrílico + divinilbenzeno
Forma física	Esferas brancas insolúveis
Área Superficial	$\geq 400 \text{ m}^2 / \text{g}$
Porosidade	$\geq 0,5 \text{ mL} / \text{mL}$
Tamanho de Partícula	0,3 – 1,2 mm
Faixa de pH de trabalho	0,0 – 14,0
Temperatura máxima limite	150°C

A resina não iônica possui ampla aplicabilidade:

- Utilizada para remoção de compostos não-aromáticos de solventes polares;
- Recuperação de antibióticos, enzimas e proteínas (nas indústrias alimentícias e farmacêuticas);
- Remoção de poluentes orgânicos de resíduos industriais e águas subterrâneas.

Seu emprego em metodologias analíticas tem sido muito difundido<sup>[16,21,36-39]</sup>, sendo avaliada como uma resina de boa seletividade e eficiente na separação e pré-concentração de metais.

### **1.5. Resinas de Troca Aniônica**

As resinas de troca aniônica comercialmente disponíveis são formadas de co-polímeros de estireno cruzado com divinilbenzeno<sup>[29]</sup>, por clorometilação seguida por uma reação com uma amina terciária ou outro reativo apropriado, resultando num grupamento  $-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_3$  com  $\text{OH}^-$  ou  $\text{Cl}^-$ . A formação da estrutura da resina aniônica Dowex é apresentada na figura 02.

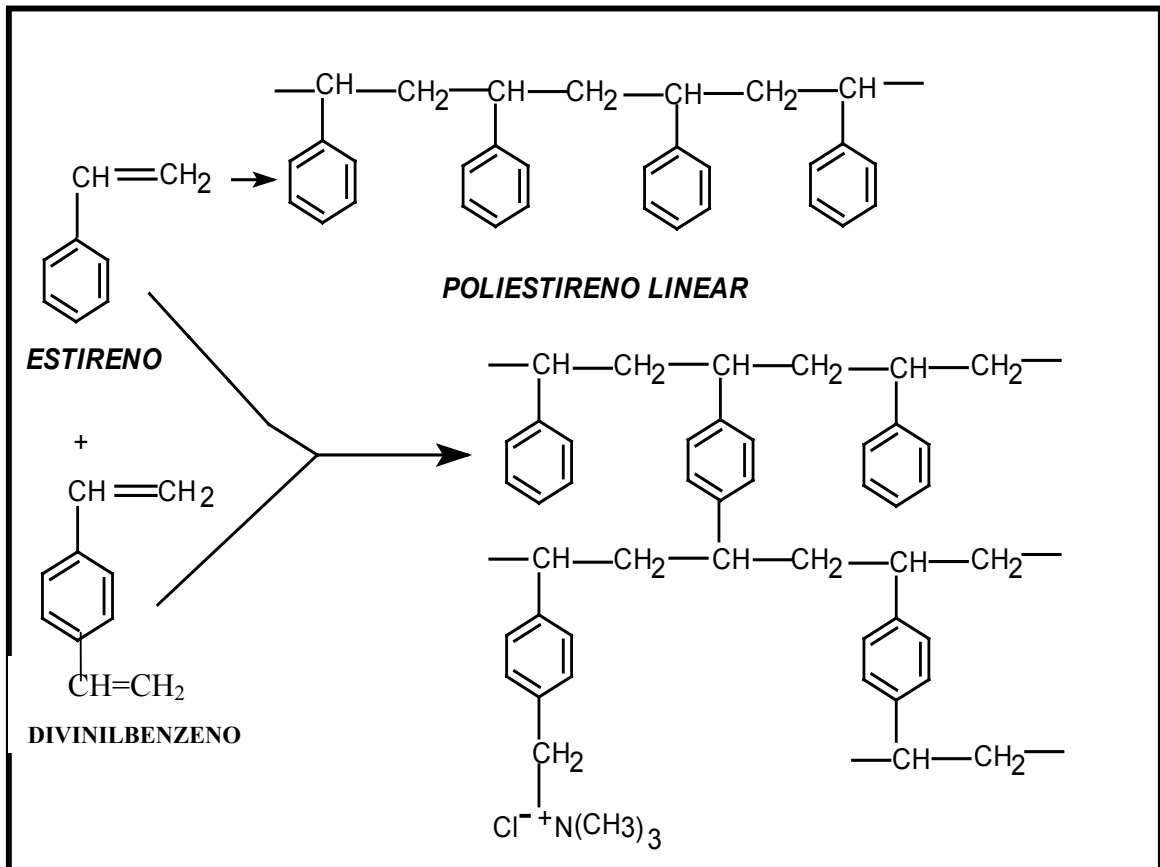


Figura 02. Estrutura da resina aniônica Dowex 1X8-50

A porosidade é selecionada conforme o propósito a que se destina, sendo comumente designada por X-1, X-2, X-12, onde o número indica a porcentagem em divinilbenzeno no polímero. A resina Dowex apresenta caráter básico e boa seletividade, opera na faixa de pH ampla (1,0 -13,0) e pode ser usada na presença de ácidos em altas concentrações. A utilização de resinas aniônicas impregnadas com reagentes orgânicos constitui uma das alternativas eficientes para separação e pré-concentração de metais em solução<sup>[13, 40]</sup>.



## **1.6. Vermelho de Alizarina S (VAS)**

O 1,2-Dihidroxiantraquinona-3- sulfonato de sódio (VAS), também denominado de Vermelho de Alizarina S, Carmina Alizarina ou Alizarina S, pertence ao grupo dos corantes hidroxiantraquinonas e é comercialmente disponível sob a forma de pó cristalino monossódico, monohidratado de coloração amarelo-alaranjado facilmente solúvel em água e etanol resultando numa solução amarela, mas insolúvel em alguns solventes orgânicos, principalmente éter. Apresenta  $pK_{a2}$  ( $\beta$ -OH) = 5,39 e  $pK_{a3}$  ( $\alpha$ -OH) = 10,72 a 25°C. A solução aquosa mostra uma absorção máxima a 420 nm (pH < 3,5) ou a 515 nm (pH > 3,5)<sup>[41]</sup>.

Este reagente é resultante do aquecimento do 1,2 – Dihidroxiantraquinona (ALZ) com três partes de ácido sulfúrico fumegante, por várias horas a 100 – 150°C, seguido de neutralização com hidróxido de cálcio, convertido a sal de sódio com carbonato de sódio e evaporado até *secura* <sup>[42]</sup>.

O uso dos corantes dihidroxiantraquinônicos como reagentes analíticos foi atribuído a Atack<sup>[43]</sup>, em 1915, que descobriu que o VAS poderia ser usado para detectar alumínio na presença de outros metais e também relatou a mudança de coloração do reagente de amarelo, quando em meio ácido, para púrpura, em meio básico. King e Pruden<sup>[44]</sup>, em 1968, evidenciaram a necessidade de purificação do VAS para análise de Al em minerais.

O valor dos derivados da hidroxiantraquinona como reagentes analíticos tem sido limitado até certo ponto, pois formam “*lakes*” com quase todos os cátions, sendo fortemente coloridos dificultando diferenciar entre pequena quantidade de “*lakes*” e grande quantidade de corante. A natureza de um “*lake*” não é exatamente conhecida, mas consiste de um composto de composição indefinida, formada entre um reagente orgânico e um óxido hidratado de um metal. A combinação, neste caso, ocorre sobre a superfície de partículas coloidais do óxido, resultando na produção de uma coloração característica<sup>[45]</sup>.

Além disso, esses corantes possuem reações menos sensíveis que outros reagentes, como a ditizona, que também reage com vários íons. Por outro lado, são facilmente preparados e possuem excelentes qualidades conservantes e moderada ação seletiva.

Os corantes hidroxiantraquinônicos possuem um grupo hidroxila nas posições 1 e 2, têm um grupamento atômico similar ao encontrado na forma enólica de 1,3 dicetonas e, conseqüentemente, são capazes de formar quelatos com metais e ácidos. O grupamento sulfônico não funciona como parte da estrutura reativa da molécula, mas serve somente para aumentar a solubilidade do composto. A fórmula estrutural do reagente VAS é apresentada na figura 03.

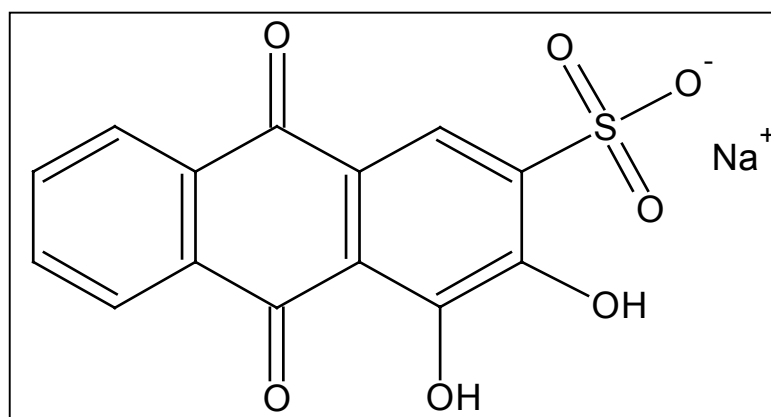
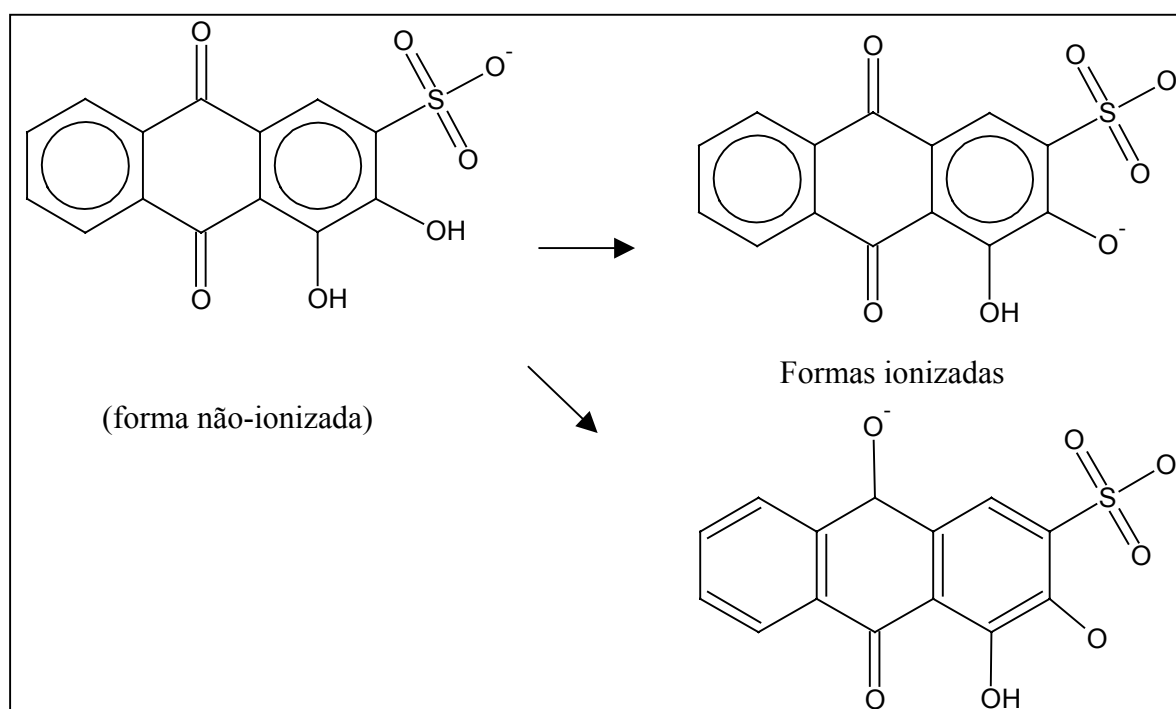


Figura 03. Fórmula estrutural do Reagente Vermelho de Alizarina S

De acordo com o potencial hidrogeniônico do meio, o VAS apresenta as formas ionizadas mostradas na figura 04.



**Figura 04. Estrutura do VAS em relação a variação de pH**

As hidroxiantraquinonas apresentam uma importante ação seletiva em algumas de suas aplicações analíticas. As reações com metal de transição e terras raras são especialmente interessantes<sup>[46]</sup>.

### **1.6.1. Uso do VAS como reagente em Volumetrias**

O reagente VAS começou a ser empregado com propósitos analíticos como reagente colorimétrico e Atack<sup>[43]</sup> em 1915, foi o pioneiro em usá-lo como reagente para estimativa colorimétrica e detecção de alumínio, baseando-se nas propriedades cromogênicas do reagente, concluindo que o VAS é útil como indicador em determinações acidimétricas.

Em 1954, Fritz e Freeland<sup>[47]</sup> propuseram um método rápido e exato para titulação de sulfato com padrão de Ba utilizando VAS, em meio alcoólico de 30-40%, como indicador de adsorção. Esta reação baseia-se na precipitação do BaSO<sub>4</sub> e na mudança de cargas do reagente decorrente do excesso de Ba no meio, o que resulta na formação de um complexo de coloração vermelha, indicando o ponto final da titulação. Os autores ainda evidenciaram que a presença do grupamento sulfônico é fundamental para que esta reação ocorra.

Em 1960, Owens e Yoe<sup>[48]</sup> compararam o uso de corantes derivados da 1,4-dihidroxi-antraquinona e derivados da quinizarina como indicadores metálicos na titulação de Th com EDTA e concluíram que o VAS proporciona uma boa titulação na faixa de pH entre 2,2 a 3,4, porém, os derivados da quinizarina oferecem uma faixa de pH mais ácida que o VAS, necessária para uma complexação mais eficiente.

Singh<sup>[49]</sup>, em 1972, verificou que este reagente forma um complexo rosa 1:1 com Cu ou Pb que pode ser decomposto facilmente por EDTA numa faixa de pH entre 5,5 e 6,0. O autor verifica que Ca pode afetar o ponto final da titulação e KF pode ser usado para mascarar Fe e Al, na determinação de Cu.

### **1.6.2. Uso do VAS como reagente espectrofotométrico**

Em trabalhos iniciais, Mukherji e Dey<sup>[50]</sup>, em 1957, realizaram um estudo espectrofotométrico do complexo formado entre soluções aquosas de VAS e CuSO<sub>4</sub> e

sugerem que  $\text{Cu}^{2+}$  restitui os dois  $\text{H}^+$  fenólicos no corante para formar o complexo. Dando continuidade aos estudos, os autores preparam várias soluções do reagente<sup>[51]</sup>, em valores variados de pH, e os espectros de absorção foram traçados. A região de absorção máxima foi 420 nm para a faixa de pH entre 1,7 a 5,7; 525 nm para pH 7,1 – 10,4 e 555 nm para pH 13,0. Foram propostas três formas ionizadas de VAS e verificaram a coloração de complexos de diferentes metais com VAS. Em 1958, os autores efetuaram um estudo mais detalhado sobre a determinação de cobre usando VAS<sup>[52]</sup> e comprovaram a formação do quelato de Cu 1:1 com o reagente, com absorção máxima em 500 nm, numa faixa de pH entre 3,2 e 7,5. A sensibilidade do reagente é 6,4  $\mu\text{g/mL}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . Foram estudadas as possíveis interferências de cátions e ânions ao sistema e definiram-se as condições adequadas para a determinação de cobre.

Parissakis e Kontoyannakos<sup>[53]</sup>, em 1963, após investigações preliminares, indicaram um método espectrofotométrico apropriado para determinação de fluoreto através da reação de íons fluoreto com o complexo colorido de Zr-VAS. Os autores realizaram um estudo exploratório sobre a natureza do complexo Zr-VAS e concluíram que este complexo é estável a certas faixas de pH, pois qualquer mudança na concentração de íons  $\text{H}^+$  causa modificação na estrutura do complexo. A faixa de pH ideal é 1,0 a 1,8 e, abaixo destes valores não se verifica formação do complexo e, acima de pH 3,0 há formação de suspensões volumosas, causando medidas irregulares.

Zittel e Florence<sup>[54]</sup>, em seus estudos sobre o complexo Zr-VAS, em 1967, realizaram um estudo voltamétrico e espectrofotométrico em que VAS é oxidado sobre a superfície de um eletrodo de grafite pirolítico e concluíram que os quelatos de Zr e VAS se formam na proporção 1:1 através dos dois oxigênios fenólicos, discordando de outros autores que indicam que o grupo quinona e os grupos  $\alpha$ -hidroxila são os únicos envolvidos na complexação.

No que se refere a estudos em que o VAS forma complexos com zinco, Govil e Banerji <sup>[55]</sup>, em 1977, determinaram microquantidades de Zn por espectrofotometria com VAS a pH 6,4 e mediram a absorção máxima do complexo 1:2 de Zn-VAS em 540nm.

A constante de estabilidade do complexo foi calculada ( $\log k$  é 7,89) e ainda relataram que Hg, Ni, Ba e Cr podem interferir no sistema.

O VAS reage com o boro formando complexo de acordo com Chimpalee e colaboradores<sup>[56]</sup>, em 1993, os quais desenvolveram um método para determinar B por espectrofluorimetria – FIA, estudando parâmetros como velocidade de fluxo, volume de amostra injetada e efeito da concentração ácida da solução de amostra.

Em 2000, Pereira e colaboradores<sup>[57]</sup> utilizaram um sistema por injeção em fluxo com um reator em fase sólida contendo fosfato de zinco (II) para a determinação de aspartame. Ocorre a reação de complexação do aspartame com o zinco (II) imobilizado no reator e o zinco liberado do reator é complexado com vermelho de alizarina S e determinado espectrofotometricamente a 540 nm.

### **1.6.3. Uso do reagente VAS na pré-concentração de cátions metálicos**

O uso de VAS como reagente para pré-concentração de cátions metálicos tem sido pouco explorado. Yasuda e Lambert<sup>[58]</sup>, em 1958, depois de estudos colorimétricos, verificaram a eficiência do VAS como complexante para tório para determinação de fluoreto. O complexo resultante foi suportado em papel de filtro e é insolúvel, estável e capaz de uma troca iônica rápida e seletiva com o íon fluoreto. Uma estrutura polimérica para o reagente e um mecanismo para a reação de troca iônica foram propostos.

Otomo e Tonosaki<sup>[59]</sup>, em 1971, utilizaram o VAS num procedimento por extração com solvente de In (III) como sal 1,3-difenilguanidina, o qual forma complexos insolúveis em água com VAS, utilizando acetato de n-butila.

Saxena e colaboradores<sup>[60]</sup>, em 1994, realizaram um estudo mais detalhado quanto a utilização e imobilização do VAS sobre a resina Amberlite XAD-2, resultando na síntese de uma resina quelante, assim como sua aplicação na pré-concentração de Pb (II), Cd (II), Zn (II) e Ni (II) empregando Espectrometria de Absorção Atômica com chama. A resina foi caracterizada por diversas técnicas, inclusive IR e reflectância e

estudaram-se diversas variáveis, dentre as quais destacam-se: estudo de pH, concentração de eluente, capacidade de sorção e limite de tolerância a sais de sódio. Os autores mostraram que os quatro metais podem ser determinados quantitativamente e discutiram a eficiência da resina frente a outros materiais usados em sistema de pré-concentração, dentre eles, a espuma de poliuretano e outras resinas quelantes.

Em estudo realizado por Nagahiro e colaboradores<sup>[61]</sup>, em 1995, um método em coluna foi estabelecido para a pré-concentração de Al (III) e Cu (II) com VAS e o par iônico cetiltrimetilamônio - perclorato suportado sobre naftaleno. Estes metais formam ânions quelatos coloridos e solúveis com VAS em meio aquoso, que, por sua vez, formam complexos ternários insolúveis em água com o adsorvente sobre a superfície inativa do naftaleno. Esses complexos são retidos numa ampla faixa de pH para Cu (5,00 a 10,00). O complexo retido na coluna é eluído com 5 mL de etanol para Cu e a absorvância medida a 529 nm com absorvidade molar de  $2,5 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . O método mostrou-se eficiente, com fator de pré-concentração de 100 vezes, aplicado a amostras de ligas metálicas, biológicas, meio ambiente e água.

#### **1.6.4. Outras aplicações do VAS**

O reagente VAS também foi empregado em outros procedimentos analíticos e metodologias de pesquisa, tais como catalisadores, análise de suas propriedades físicas e em estudos voltamétricos.

Estela e colaboradores<sup>[62]</sup>, em 1992, desenvolveram uma metodologia para determinação cinética de Mn pelo seu efeito catalítico, sobre a oxidação de VAS, por peróxido de hidrogênio. Ba causa séria interferência no método, que foi aplicado para determinação de Mn em latão, com alta exatidão e precisão.

Abd el Wahed e colaboradores<sup>[63]</sup>, em 1998, determinaram potenciométricamente parâmetros termodinâmicos que caracterizam a formação de complexos divalentes de Mn, Fe, Co, Ni e Cu com VAS. Os resultados evidenciam um processo exotérmico e o

processo de complexação foi caracterizado por FTIR.

Em 1999, Mouchrek Filho e outros<sup>[64]</sup>, empregaram o VAS como agente modificador de eletrodos em análise voltamétrica de cobre. Eles concluíram que o poder complexante do reagente está relacionado com a presença dos grupos para-quinonas e de suas hidroxilas, através dos quais os íons Cu (II) presentes em solução podem ser complexados e pré-concentrados na superfície do eletrodo e o comportamento eletroquímico pode ser estudado por voltametria cíclica.



## **2. Objetivos do trabalho**

1) Estudar as potencialidades do reagente Vermelho de Alizarina S desenvolvendo uma metodologia para separação e pré-concentração simultânea, em batelada, de Cu, Zn e Mn utilizando a técnica de extração em fase sólida “Amberlite XAD-7/VAS” , visando a determinação em matrizes salinas, empregando Espectrometria Atômica;

2) Estudar as potencialidades do reagente Vermelho de Alizarina S desenvolvendo uma metodologia para separação e pré-concentração, em batelada, de Cu, Zn e Mn utilizando a técnica de extração em fase sólida “Dowex 1X8-50/VAS”, visando a determinação em matrizes salinas, empregando Espectrometria Atômica;

3) Comparar os sistemas analíticos estudados no que diz respeito a % de recuperação e aplicabilidade, usando o método das adições de analitos;

4) Aplicar a metodologia a amostras reais (em solução fisiológica e água do mar, da cidade de Salvador/BA), de forma a estabelecer um protocolo analítico;

### **3. Parte Experimental: Materiais e método**

#### **3.1. Vidraria**

O material de vidro, antes de ser usado, foi descontaminado com ácido nítrico 10% (v/v), por 24 horas, sendo posteriormente enxaguado e lavado com porções de água deionizada MilliQ.

#### **3.2. Material Plástico**

Foram utilizados recipientes plásticos de polietileno. O material, antes de ser usado, foi descontaminado com ácido nítrico 10% (v/v), por 24 horas, sendo posteriormente enxaguado e lavado com porções de água deionizada MilliQ.

#### **3.3. Papel de Filtro Quantitativo**

Marca Framex, filtração rápida, com 0,00007% de cinzas.

#### **3.4. Reagentes Utilizados**

Amberlite XAD-7: adsorvente polimérico não iônico, da Aldrich Chemical Company, com granulometria de 20-60 mesh.

Dowex 1X8-50: resina de troca aniônica, na forma cloreto, da Aldrich Chemical Company, com granulometria de 20-50 mesh.

Vermelho de Alizarina S: 1,2-Dihydroxiantraquinona-3- sulfonato de sódio, da Merck, 360,28 g.mol<sup>-1</sup> (C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>NaO<sub>7</sub> . H<sub>2</sub>O).

Ácidos: todos os ácidos utilizados foram da Merck, p.a. (tabela 02)

**Tabela 02. Propriedades gerais dos ácidos utilizados no trabalho**

Ácido	Teor Mínimo (%)	Densidade (g.ml <sup>-1</sup> )	Peso molecular (g.mol <sup>-1</sup> )
HCl	37	1,19	36,46
HNO <sub>3</sub>	65	1,40	63,01
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95 - 97	1,84	98,80

Acetona: Marca Merck

Gás Acetileno: gás com grau comercial, marcas Aga, White Martins e Air Liquid.

### **3.5. Soluções Utilizadas**

A água utilizada para lavagem do material, preparo de soluções padrões e amostras sintéticas foi bidestilada e deionizada com um sistema MilliQ.

Todas as soluções foram preparadas com água bidestilada e deionizada:

- *Soluções Estoque de Referência 1000 mg.mL<sup>-1</sup>*

As soluções estoques dos cátions metálicos Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, 1000 µg.mL<sup>-1</sup> foram preparadas a partir das respectivas soluções contidas em ampolas Titrisol, da Merck, por diluição com água deionizada e ácido nítrico suficiente para uma concentração final de 10% de ácido. As soluções foram estocadas em frascos de polietileno previamente descontaminados.

- *Solução Multielementar de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$   $50 \mu\text{g.mL}^{-1}$*

Esta solução foi preparada a partir das soluções estoque de referência dos diversos cátions metálicos, a partir de alíquotas apropriadas e diluição necessária para preparar a solução multielementar de referência com concentração final de  $50 \mu\text{g.mL}^{-1}$ .

- *Soluções dos ácidos para estudo do tipo e concentração de eluente*

Soluções diluídas dos ácidos especificados na tabela 02 foram preparadas por diluição de quantidades apropriadas dos respectivos ácidos concentrados, com água deionizada.

- *Soluções de íons para estudo de efeito de eletrólitos*

Foram preparadas soluções em diferentes percentagens (m/v) em  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$ , a partir dos respectivos sais na forma de cloreto, e em  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , a partir dos sais de sódio, por dissolução de quantidades adequadas dos sais p.a. e diluição com água deionizada a volume apropriado.

- *Soluções Tampão*

\* *pH 3,0*

Solução tampão glicina/HCl foi preparada por mistura de 50 mL de solução de glicina  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  com 0,5 mL de solução de HCl  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ , diluída com água deionizada e o valor de pH medido em pHmetro.

*\* pH 5,0*

Solução tampão 1 mol.L<sup>-1</sup> de NaCH<sub>3</sub>COO/CH<sub>3</sub>COOH foi preparada por adição de quantidade adequada de solução de acetato de sódio a 500 mL de solução de ácido acético 1 mol.L<sup>-1</sup>.

*\* pH 6,0*

Solução tampão 1 mol.L<sup>-1</sup> de Ácido Cítrico / Citrato de sódio foi preparada por adição de 100 mL de solução de citrato de sódio 1 mol.L<sup>-1</sup> a 500 mL de solução de ácido cítrico 1 mol.L<sup>-1</sup>.

*\* pH 7,0 a 8,0*

Solução tampão 1 mol.L<sup>-1</sup> de Tris/HCl foi preparada por adição de 50 mL de solução 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de Tris com quantidade suficiente de HCl diluído, de acordo com o valor de pH desejado.

*\* pH 8,5 a 10,0*

Solução tampão 1 mol.L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>3</sub> foi preparada por dissolução de quantidade adequada de sal em água com 500 mL de solução de amônia e levada a 1000 mL de solução e ajustado até o valor de pH de trabalho com solução de ácido clorídrico ou solução de hidróxido de amônio 2 mol.L<sup>-1</sup>.

*- Solução Fisiológica*

As soluções fisiológicas utilizadas durante a realização do trabalho foram adquiridas em farmácias comerciais da cidade de Salvador.

### **3.6. Equipamentos e Acessórios**

Durante os experimentos foram utilizados os equipamentos e acessórios:

- Agitador Mecânico, marca Ética com capacidade para 16 recipientes;
- Agitador Magnético, marca FANEM;
- Micropipetas e ponteyras, marca Brand, com capacidade para 10-100  $\mu\text{L}$  e 100-1000  $\mu\text{L}$ ;
- pHMetro digital, marca Digimed, precisão 0,01 na medida do valor de pH, acoplado a um eletrodo de vidro combinado, com sistema de referência prata/cloreto de prata;
- Balança semi-analítica, prato externo, marca Scaltec, precisão 0,05 gramas;
- Balança Analítica, marca sartorius, modelo BP110S, precisão de 0,1 mg;
- Bomba a vácuo, marca FANEM Ltda;
- Espectrômetro de Absorção Atômica com chama (FAAS), marca Varian, modelo 220, com corretor de *background* de lâmpada de deutério e lâmpadas de cátodo oco de zinco, cobre e manganês e chama ar/acetileno;
- Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier, modelo JASCO, VALOR III;

#### **3.6.1. Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS)**

As medidas foram efetuadas utilizando o FAAS, com especificações contidas nas tabelas 03 e 04. As soluções de referência utilizadas na curva analítica, para calibração do aparelho, foram obtidas tomando-se alíquotas da solução multielementar com concentração de 50  $\mu\text{g/mL}$  de cada metal. Foram diluídas a volume definidos de acordo com a concentração de  $\text{HNO}_3$ /água deionizada utilizados na recuperação dos metais da fase sólida.

A curva analítica de calibração foi construída com 5 valores distintos de concentração, abrangendo a faixa de concentração esperadas para as amostras, e apresentando um comportamento linear, como se pode observar na figuras 05, 06 e 07.

**Tabela 03. Condições de operação do Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama Ar/Acetileno (FAAS)**

Parâmetro	Cu	Zn	Mn
Comprimento de onda (nm)	324,8	213,9	279,5
Corrente da lâmpada (mA)	4	5	5
Largura de fenda (nm)	0,5	1,0	0,2
Chama	Ar/Acetileno	Ar/Acetileno	Ar/Acetileno
Modo de calibração	Linear	Linear	Linear
Padrões (µg/mL)	0 – 1,2	0 – 1,2	0 – 1,2

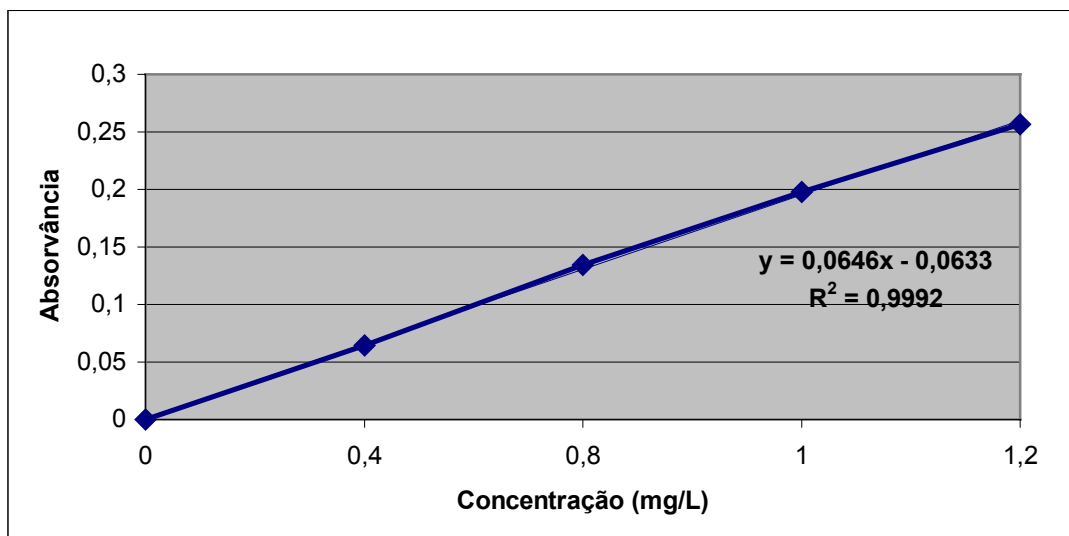
**Tabela 04. Limites de detecção e quantificação Instrumental e Faixa Ótima de Trabalho do FAAS**

Metal	Limite de detecção Instrumental (µg/L) <sup>a</sup>	Limite de Quantificação Instrumental (µg/L) <sup>b</sup>	Faixa Ótima de Trabalho (µg/mL) para λ usado <sup>[71]</sup>
Mn	7,00	22,00	0,020 – 5,00
Zn	5,00	17,00	0,010 – 2,00
Cu	8,00	26,00	0,030 – 10,00

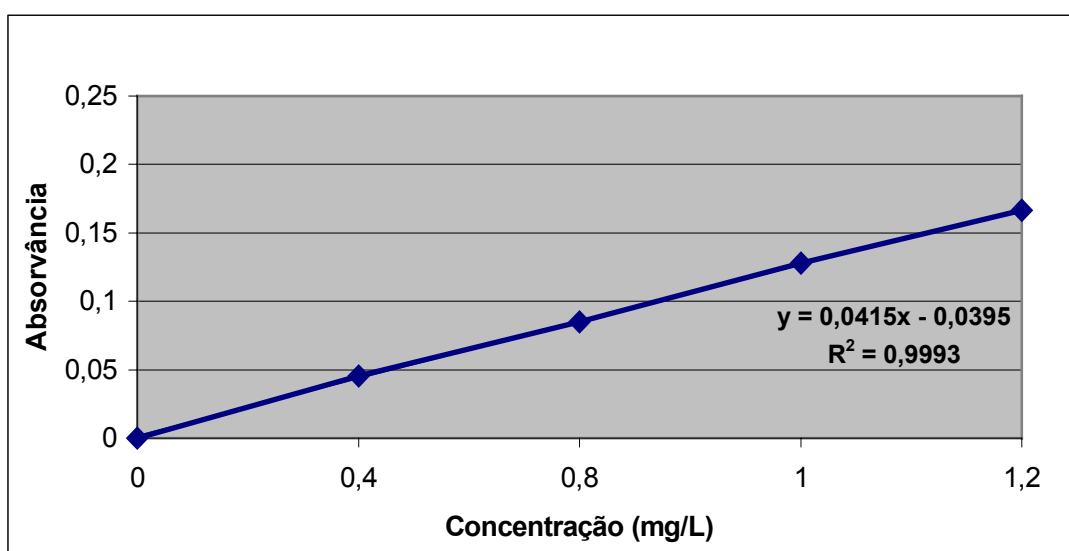
a= 3 vezes o desvio padrão de 30 medidas do branco expresso em concentração

b= 10 vezes o desvio padrão de 30 medidas do branco expresso em concentração

Branco = ácido nítrico 3 mol.L<sup>-1</sup>.

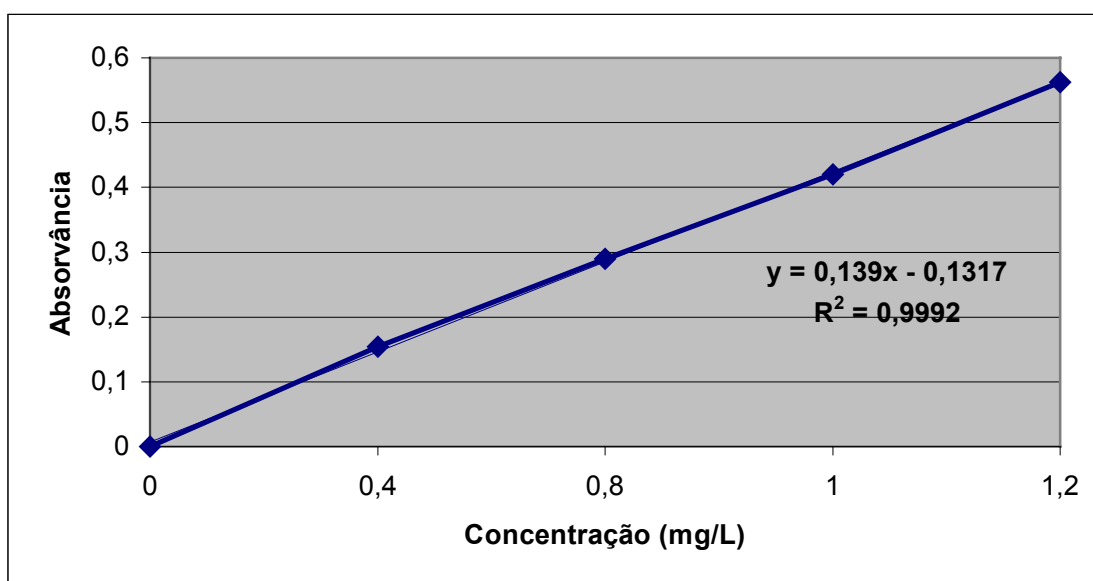


**Figura 05. Curva Analítica de calibração para Mn empregando FAAS:** As soluções de referência foram preparadas em meio de  $\text{HNO}_3$  2 e 3 mol.L<sup>-1</sup>, a depender do sistema. Como branco foi usado  $\text{HNO}_3$  na concentração apropriada. As medidas de absorvância foram realizadas em triplicata, considerando a média das três medidas.



**Figura 06. Curva Analítica de calibração para Cu empregando FAAS:** As soluções de referência foram preparadas em  $\text{HNO}_3$  2 e 3 mol.L<sup>-1</sup>, a depender do sistema. Como branco foi usado  $\text{HNO}_3$  na concentração apropriada. As medidas de absorvância foram realizadas em triplicata, considerando a média das três medidas.





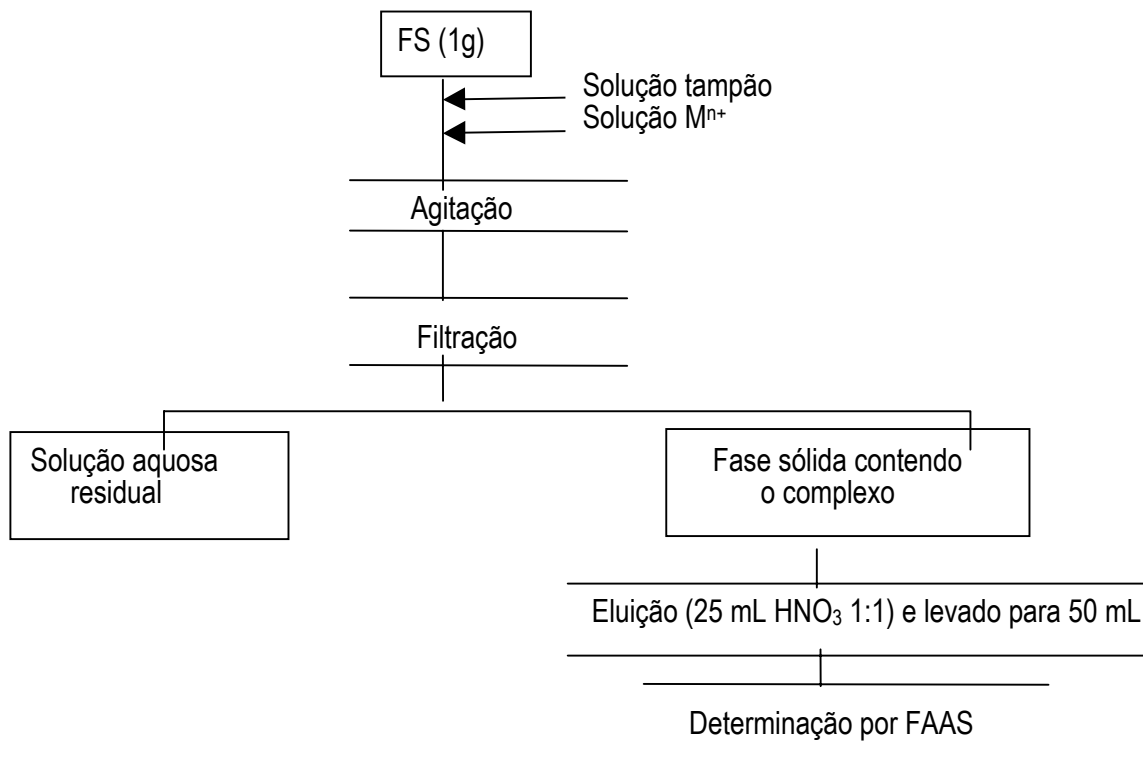
**Figura 07. Curva Analítica de calibração para Zn empregando FAAS:** As soluções de referência foram preparadas em meio de HNO<sub>3</sub> 2 e 3 mol.L<sup>-1</sup>, a depender do sistema. Como branco foi usado foi HNO<sub>3</sub> na concentração apropriada. As medidas de absorvância foram realizadas em triplicata, considerando a média das três medidas.

## **4. Desenvolvimento Experimental**

### **4.1. Testes Preliminares**

A princípio, teve-se como objetivo avaliar as potencialidades dos corantes hidroxiantraquinônicos ALZ e VAS, quanto à solubilidade em água, mudança de coloração em variados valores de pH e eficiência na separação de metais em soluções aquosas. Na etapa inicial, alguns suportes (Amberlyst A-26, Amberlite XAD-7, Celulose, Celulose modificada, Dowex 1X8-50 e Polietileno) foram impregnados com os reagentes, sendo o ALZ solubilizado em acetona, e o VAS em água deionizada. Os experimentos foram realizados em meio ácido (pH 5,0 – tampão acetato) e meio básico (pH 9,0 – tampão amoniacal). Uma solução multielementar de Cu, Zn, Mn, Al, Ti, Pb e Cd, contendo 50 µg de cada metal foi preparada, e a metodologia empregada pode ser

visualizada na figura 08.



**Figura 08. Metodologia empregada para retenção e eluição quantitativa dos metais com diferentes fases sólidas**

Os experimentos para avaliar o percentual de recuperação dos metais no método proposto foram realizados com 10 mL de solução tampão no pH desejado e com tempo de agitação de 30 minutos. Utilizou-se 1 grama de fase sólida e 25 mL de HNO<sub>3</sub> 1:1 como eluente.

Os resultados evidenciaram que o reagente VAS, em meio básico, mostrou-se mais eficiente que o ALZ na retenção da maioria dos metais nas diferentes fases sólidas. O polietileno mostrou-se inviável devido à baixa reprodutividade nos resultados e ineficaz processo de impregnação. Com o objetivo de desenvolver uma metodologia para separação e pré-concentração de metais em amostras salinas, selecionou-se os metais Mn, Zn e Cu, os quais apresentaram uma retenção quantitativa nas fases

sólidas, ou seja, recuperação maior ou igual a 95%, para continuidade dos experimentos. Com isso, optou-se por comparar a eficiência dos sistemas em que o reagente VAS foi impregnado em Amberlite XAD-7 e Dowex 1X-8, resinas utilizadas pelo Grupo de Pesquisa em Química Analítica da Universidade Federal da Bahia (GPQA).

#### **4.2. Ativação das Resinas**

A ativação do suporte sólido antes de seu uso visa eliminar possíveis interferentes contaminantes presentes na resina, assim como, garantir que os sítios ativos estejam livres para facilitar a impregnação com o reagente e posterior retenção dos metais. Pesaram-se 100 g de cada suporte, os quais foram tratados com uma solução apropriada, contendo etanol, ácido clorídrico concentrado e água deionizada, na proporção 2:1:1, por um período de 24 horas. A resina foi lavada com quantidade suficiente de água deionizada até o filtrado obtido apresentar um valor de pH entre 6,00 e 7,00. Procedeu-se com filtração a vácuo, e secagem em dessecador “over-night”.

#### **4.3. Impregnação das Resinas com VAS**

O processo de impregnação do reagente orgânico nos suportes sólidos constitui uma etapa importante da metodologia, uma vez que é necessário garantir que o reagente esteja suportado na resina, seja por processos físicos ou químicos. A fase sólida obtida com a resina não-iônica Amberlite XAD-7 e o reagente VAS, caracteriza-se por um processo de impregnação por adsorção física, enquanto que a interação entre o reagente VAS e a resina aniônica Dowex 1X8-50 ocorre por troca iônica, resultando numa resina quelante.

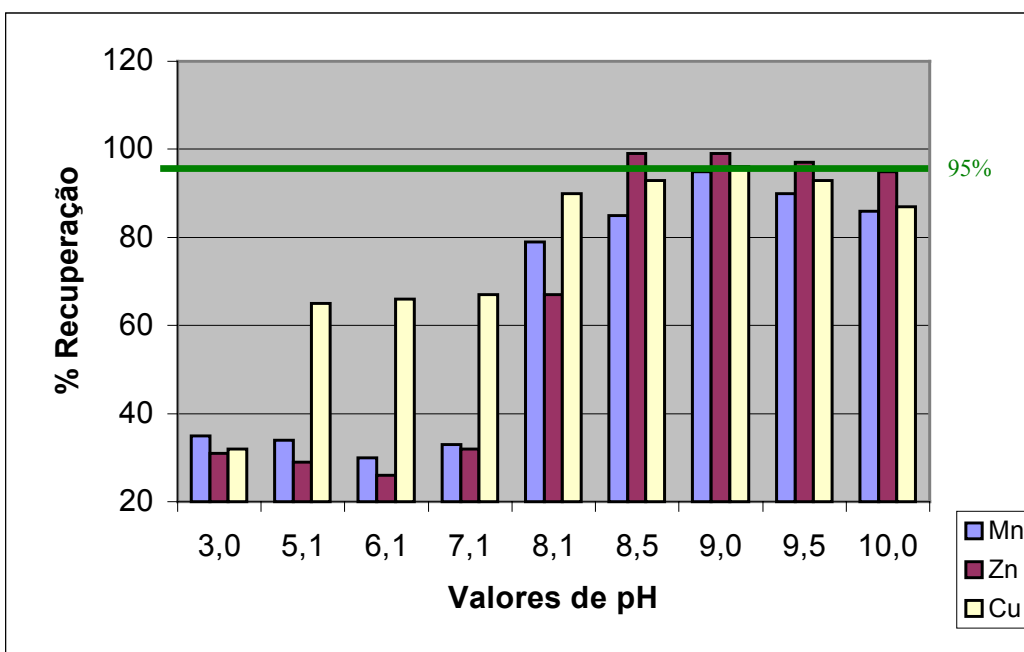
Inicialmente, foram pesados 10 g de resina e 0,5 g de VAS e, em seguida, levados a um erlenmeyer com capacidade de 500 mL, sendo então acrescentados 250 mL de água deionizada e, colocados em contato com um agitador mecânico, por um

período de 3 horas. Procedeu-se filtração a vácuo, e secagem em dessecador por um período de 24 horas.

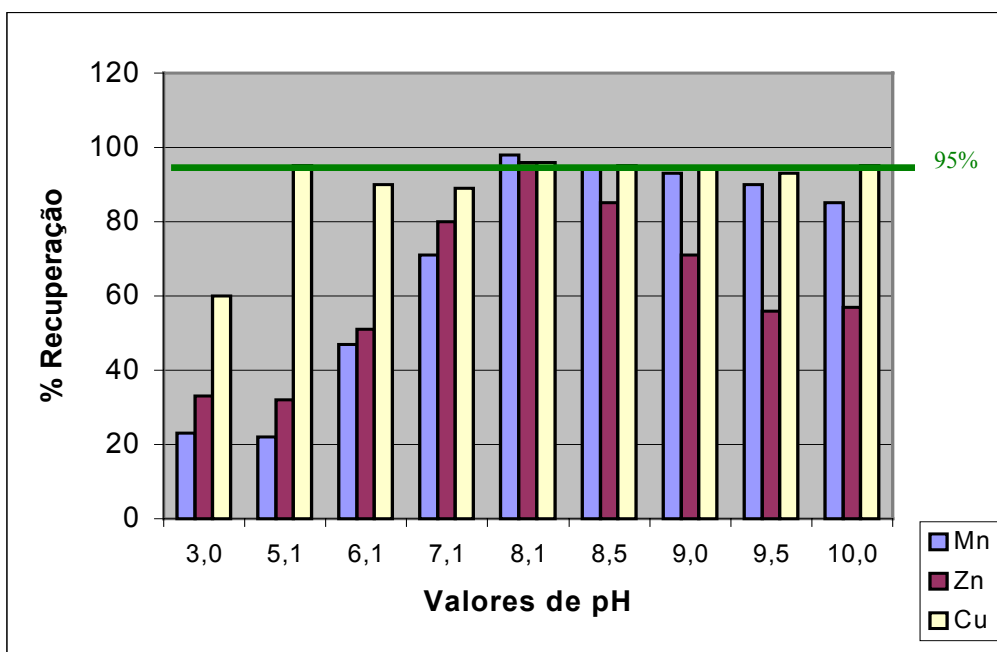
#### **4.4. Estudo do efeito do pH**

Visando verificar a eficiência dos sistemas XAD-7/VAS e Dowex 1X8-50/VAS, na retenção e recuperação dos metais, uma ampla faixa de pH foi empregada neste estudo. Nos ensaios foram utilizados 1,0 g de fase sólida, 50 µg de metais, 10 mL de solução tampão e tempo de agitação de 30 minutos, para ambos os sistemas estudados.

Na recuperação ácida dos metais foi feita uma extração com 25 mL de uma solução de HNO<sub>3</sub> 1:1 (v/v). Os valores de pH da fase líquida foram medidos antes e depois da etapa de separação/pré-concentração, com o uso de um pHmetro, para verificar a capacidade tamponante da solução tampão, permitindo a manutenção do valor de pH no sistema. Os percentuais de recuperação observados para os diversos valores de pH estão apresentados na figura 09. A melhor faixa de pH para recuperação quantitativa de todos os metais é de 8,5 a 10,0 para o sistema XAD-7/VAS, sendo que o valor selecionado para a continuidade dos experimentos foi pH 9,0. Como se verifica na figura 10, para o sistema Dowex 1X8-50/VAS, o melhor valor de pH, para retenção quantitativa dos metais, foi pH 8,1.



**Figura 09. Variação do percentual de recuperação com o pH – fase sólida “XAD-7/VAS”:** 50 µg cada metal; 1,0g de FS; 10 mL das diferentes soluções tampões; 30 minutos de agitação; extração com 25 mL de HNO<sub>3</sub> 1:1 (v/v); Determinação por FAAS.



**Figura 10. Variação do percentual de recuperação com o pH – fase sólida “Dowex 1X8-50/VAS”:** 50 µg cada metal; 1,0 g de FS; 10 mL das diferentes soluções tampões; 30 minutos de agitação; extração com 25 mL de HNO<sub>3</sub> 1:1 (v/v); Determinação por FAAS.

Um ligeiro decréscimo é observado para Zn e Cu acima de pH 9,5, o que pode ser atribuído à formação de possíveis amino-complexos destes íons.

O valor de pH está associado à formação do complexo e sua extração, e varia a depender do extrator utilizado e da forma em que ocorre a interação entre o reagente orgânico e a resina. Com isso, supõe-se que a variação da percentagem de extração dos metais, nos variados valores de pH, possa estar relacionada com o comprometimento da disponibilidade dos centros ativos do VAS após impregnação nos suportes sólidos. Por isso, alguns autores encontram valores diferentes de pH daqueles verificados neste trabalho<sup>[52, 55, 61]</sup>.

#### **4.5. Estudo da Eficiência de Retenção das Resinas Amberlite XAD-7 e**

##### **Dowex 1X8-50 sem VAS**

Antes do iniciar o estudo das variáveis do sistema, procurou-se verificar a potencialidade das resinas sem o reagente VAS e, de acordo com o resultado apresentado na tabela 05, concluiu-se que era necessário a presença de VAS para que se verificasse retenção quantitativa dos metais.

Esse experimento foi realizado, em triplicata, com 1,0 g de resina, 10 mL de tampão amoniacal (pH 8,1 e 9,0), conforme estudo anterior, 50 µg de metais, 30 minutos de agitação mecânica e eluição com 25 mL de HNO<sub>3</sub> 1:1 (v/v). Os metais foram determinados por FAAS.

**Tabela 05. Eficiência das Resinas Amberlite XAD-7 e Dowex 1X8-50, sem VAS, na retenção quantitativa de Mn, Cu e Zn**

<b>Metal</b>	<b>% Recuperação Amberlite XAD-7</b>	<b>% Recuperação Dowex 1X8-50</b>
Mn	53	18
Zn	52	21
Cu	48	16

#### **4.6. Estudo do Tempo de Complexação**

Para avaliar a cinética do processo de complexação, a fim de se determinar o tempo de contato necessário entre a fase aquosa e a fase sólida de forma a se obter uma separação quantitativa dos metais ( $\geq 95\%$ ), foram estudados diferentes tempos para os sistemas XAD-7/VAS (0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos) e Dowex 1X8-50/VAS (0, 5, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos). Foram utilizados 1,0 g de fase sólida, pH ajustado no valor adequado para cada sistema, com 10 mL de tampão amoniacal, variando-se o tempo de agitação.

A recuperação foi feita utilizando-se as quantidades definidas de  $\text{HNO}_3$  no item anterior. Os percentuais de recuperação obtidos para os diversos tempos para o sistema “XAD-7/VAS” são apresentados na figura 11, a qual indica que 5 minutos é um tempo suficiente para a formação dos complexos com os metais em estudo.

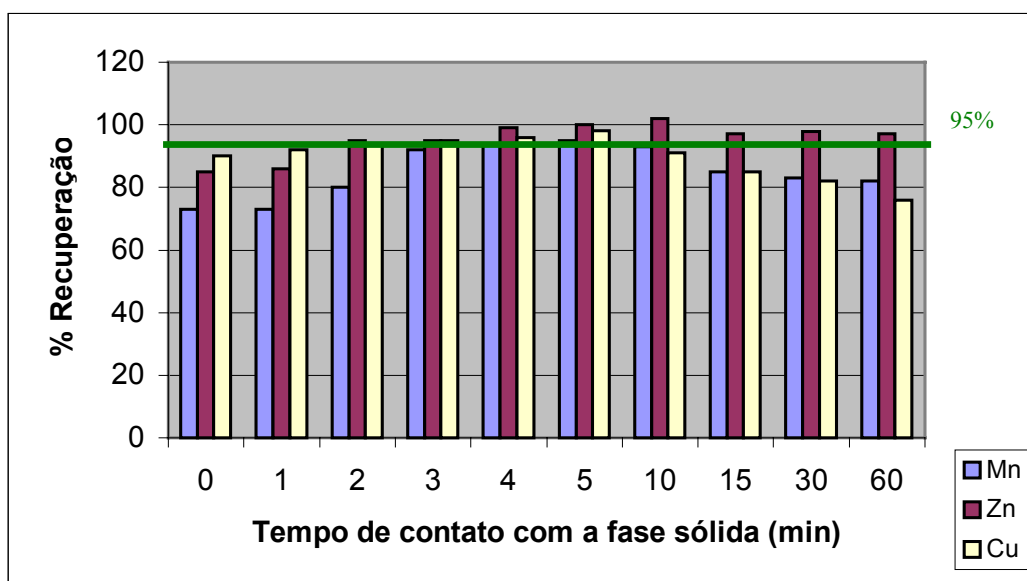


Figura 11. Percentual de recuperação em função do tempo de contato entre a amostra e fase sólida “XAD-7/VAS”: 50 µg cada metal; 1,0 g de FS; 10 mL de solução tampão amoniacal (pH 9,0); extração com 25 mL de HNO<sub>3</sub> 1:1; Determinação por AAS.

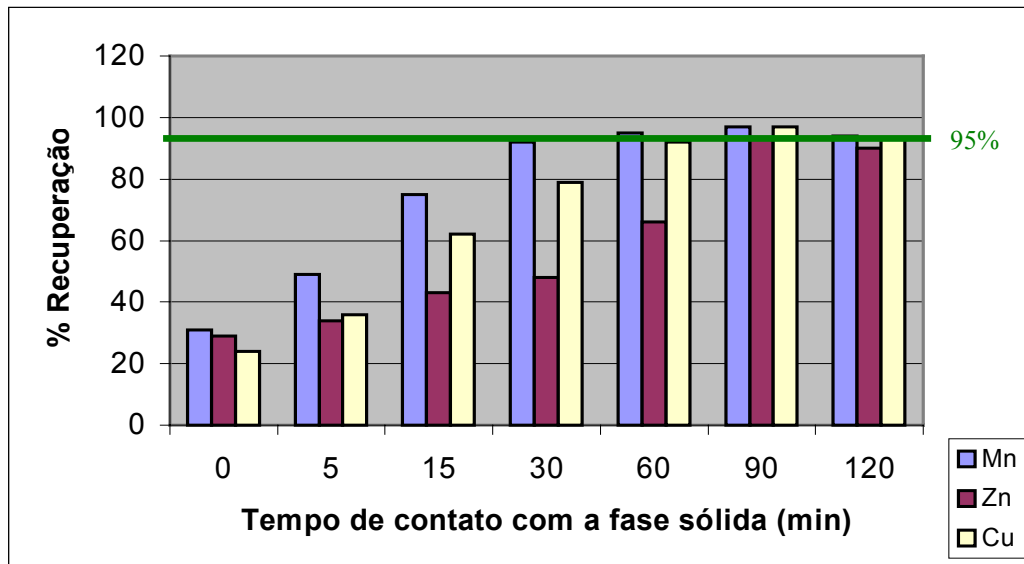


Figura 12. Percentual de recuperação em função do tempo de contato entre a amostra e fase sólida “Dowex 1X8-50/VAS”: 50 µg cada metal; 1,0 g de FS; 10 mL de solução tampão amoniacal (pH 8,1); extração com 25 mL de HNO<sub>3</sub> 1:1; Determinação por FAAS.



Os tempos de agitação mínimos necessários para se obter uma eficiência de retenção  $\geq 95\%$ , no sistema “Dowex 1X8- 50/VAS” foram os seguintes: maior ou igual a 60 minutos para Mn e Cu, e de 90 minutos para Zn. Os resultados podem ser visualizados através dos percentuais de recuperação obtidos para os diversos tempos para este sistema na figura 12. Porém, como o objetivo deste trabalho é uma separação e pré-concentração simultânea, escolheu-se 90 minutos como ideal para a continuidade dos experimentos.

A diferença de tempo suficiente para complexação dos metais nos dois sistema é muito grande, uma vez que o sistema Dowex 1X8-50 precisa de um contato maior com a solução contendo os metais. Isso pode ser explicado levando-se em consideração as sugestões propostas no item do estudo do efeito do pH pois, possivelmente, exista um impedimento provocado por atrações de cargas entre a ressonância do anel aromático e os átomos de oxigênio das hidroxilas do VAS, após impregnação com a resina Dowex 1X8-50, o que dificulta a complexação com os metais. Isto não acontece com o sistema XAD-7/VAS uma vez que o processo de impregnação se dá por adsorção física, deixando os sítios ativos do reagente livres para complexação. Por outro lado, observou-se que, após 15 minutos de agitação, a solução sobrenadante apresenta uma coloração mais intensa, uma vez que o VAS começa a se desprender da resina XAD-7.

## **4.7. Estudo de Eluente**

### **4.7.1. Concentração e Natureza dos eluentes**

Considerando a natureza do complexo formado entre os metais e VAS, foram realizados ensaios utilizando-se como eluentes ácidos fortes de caráter oxidante, tais como ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico para os dois sistemas em análise, isto é, XAD-7/VAS e Dowex 1X8-50/VAS. Este experimento teve como principal objetivo selecionar a natureza e a concentração mínima de eluente mais indicado para uma recuperação quantitativa dos metais, ou seja maior ou igual a 95% .

Nos ensaios foram utilizados 1,0 g da fase sólida, 50 µg de cada metal através de determinada alíquota de uma solução multielementar dos mesmos, 10 mL de solução tampão amoniacal apropriada 8,1 e 9,0, para os sistemas Dowex 1X8-50/VAS e XAD-7/VAS, respectivamente. O tempo de agitação foi de 5 minutos para o sistemas XAD-7/VAS e de 90 minutos para o sistema Dowex 1X8-50/VAS.

Após etapa de separação e pré-concentração, o sistema foi filtrado com papel de filtração rápida, contendo a fase sólida mais os complexos formados, que foi eluída com 25 mL de soluções ácidas de HCl, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em concentrações na faixa de 0,5 a 7 mol.L<sup>-1</sup>. Os valores de recuperação obtidos na extração ácida para ambos os sistemas estão apresentados nas figuras 13,14 e 15 para o sistema XAD-7/VAS e nas figuras 16,17 e 18 para o sistema Dowex 1X8-50/VAS.

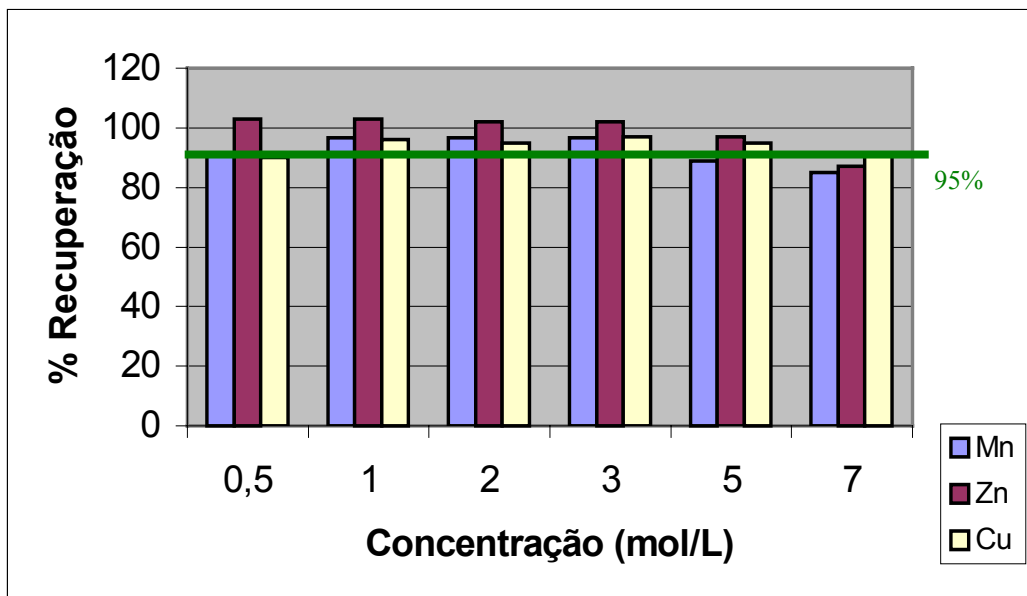


Figura 13. Percentual de recuperação na extração com HNO<sub>3</sub> em diversas concentrações - fase sólida "XAD-7/VAS": 50 µg cada metal; 1,0 g de FS; 10 mL de solução tampão amoniacal (pH 9,0); eluição com 25 mL de ácido HNO<sub>3</sub>; Determinação por FAAS.

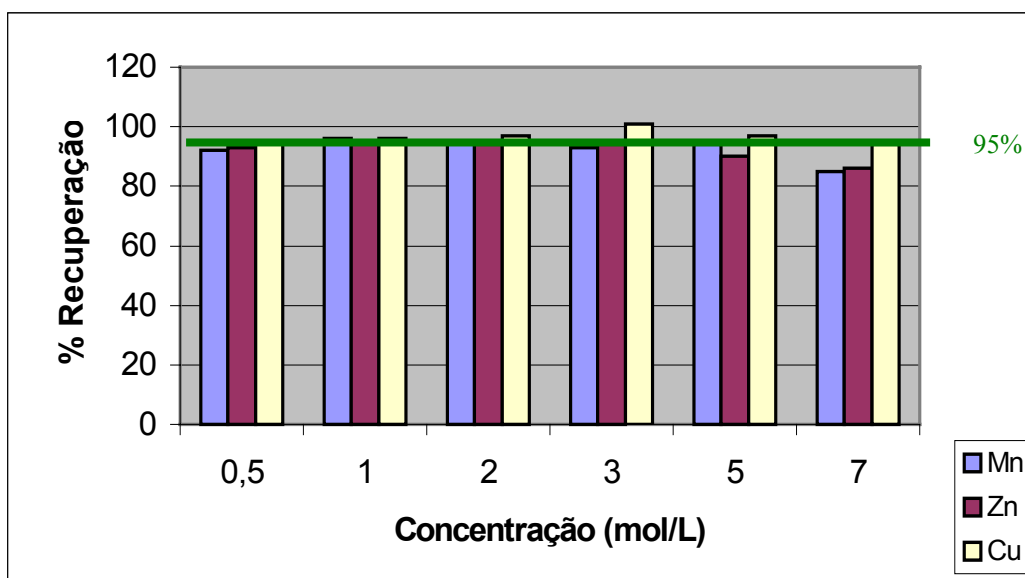
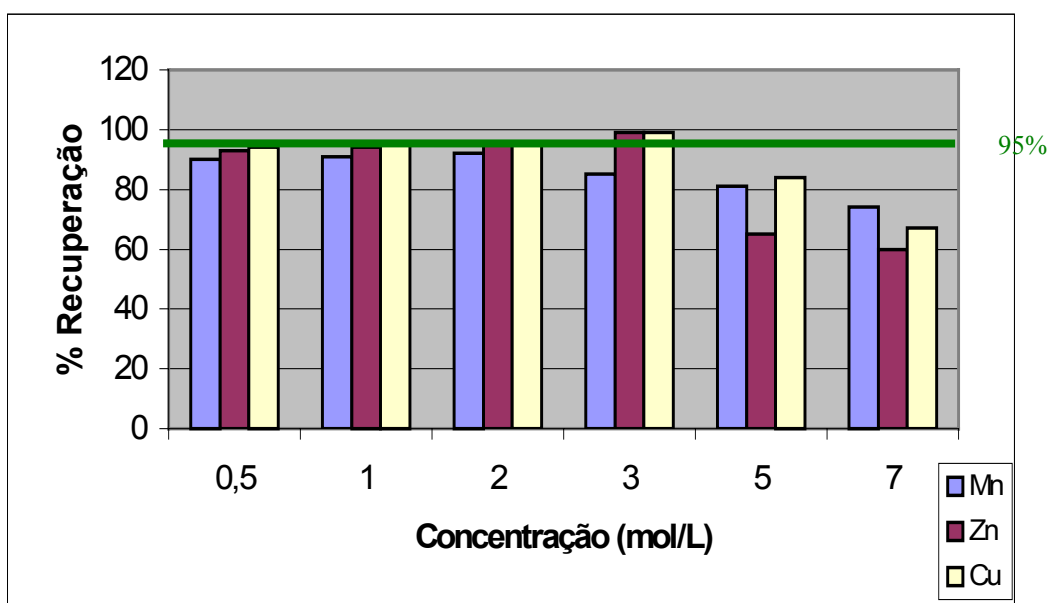


Figura 14. Percentual de recuperação na extração com HCl em diversas concentrações - fase sólida "XAD-7/VAS": 50 µg cada metal; 1,0 g de FS ; 10 mL de solução tampão amoniacal (pH 9,0); Eluição com 25 mL de ácido HCl ; Determinação por FAAS.



**Figura 15. Percentual de recuperação na extração com  $H_2SO_4$  em diversas concentrações - fase sólida "XAD-7 / VAS":** 50  $\mu g$  cada metal; 1,0 g de FS; 10 mL de solução tampão amoniacal (pH 9,0); Eluição com 25 mL de ácido  $H_2SO_4$ ; Determinação por FAAS.

Os ácidos clorídrico e nítrico mostraram-se eficientes para a extração de Mn, Zn e Cu, nas concentrações de 1 a 3 mol.L<sup>-1</sup>, ao passo que o ácido sulfúrico mostrou-se eficiente apenas para Zn e Cu, na faixa de concentração de 0,5 a 3 mol.L<sup>-1</sup>. À medida que se aumentou a concentração do ácido, verificou-se uma diminuição do sinal analítico. Tal fato foi observado, mesmo calibrando o aparelho contra padrões apropriados, na mesma concentração do eluato.

Optou-se por utilizar uma solução de ácido nítrico 3 mol.L<sup>-1</sup> como eluente ideal para o sistema XAD-7/VAS, pois obtiveram-se valores de recuperação superiores a 95% para todos os metais presentes.

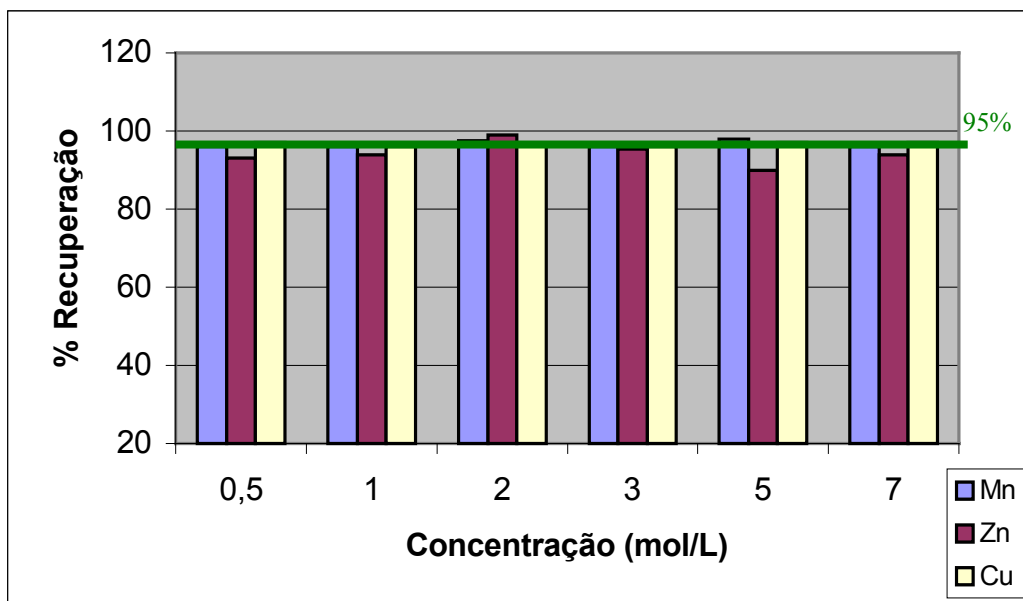


Figura 16. Percentual de recuperação na extração com HNO<sub>3</sub> em diversas concentrações - fase sólida “Dowex-1X8-50/VAS”: 50 µg cada metal; 1,0 g de FS; 10 mL de solução tampão amoniacal (pH 8,1); Eluição com 25 mL de ácido HNO<sub>3</sub>; Determinação por FAAS.

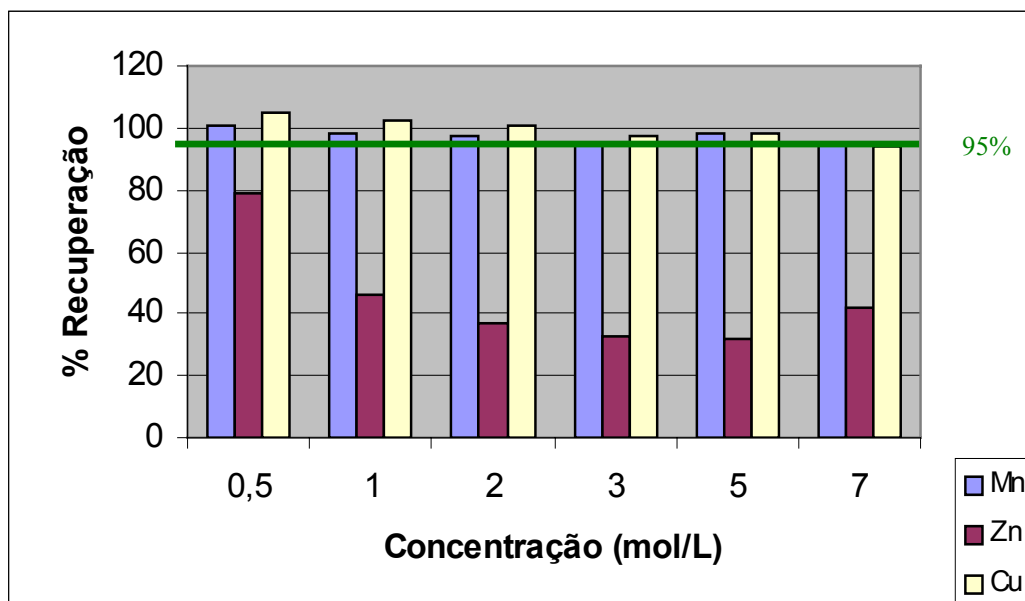
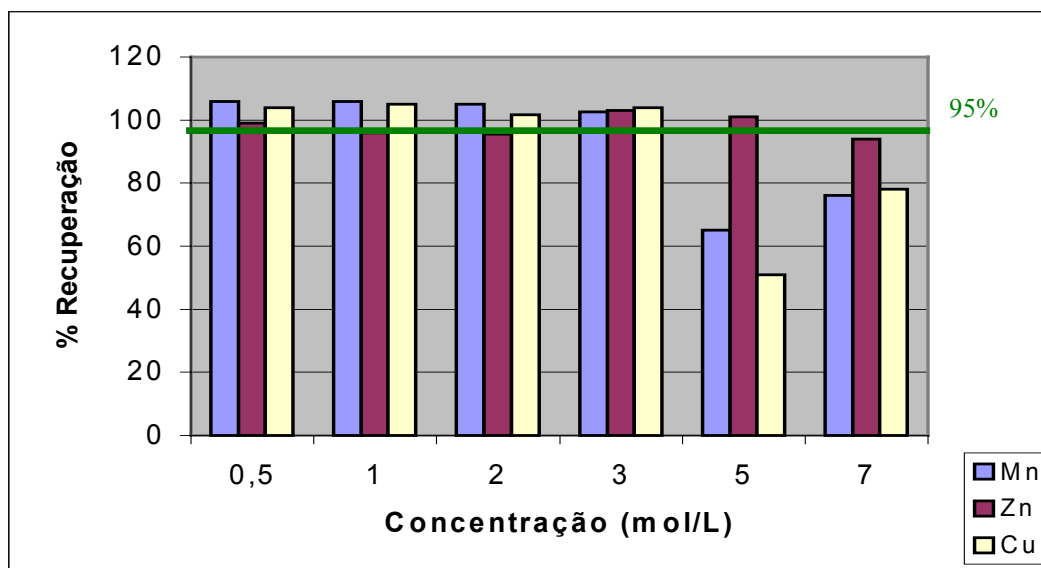


Figura 17. Percentual de recuperação na extração com HCl em diversas concentrações - fase sólida “Dowex-1X8-50/VAS”: 50 µg cada metal; 1,0 g de FS; 10 mL de solução tampão amoniacal (pH 8,1); Eluição com 25 mL de ácido HCl; Determinação por FAAS.



**Figura 18. Percentual de recuperação na extração com  $H_2SO_4$  em diversas concentrações - fase sólida "Dowex-1X8-50/VAS":** 50  $\mu g$  cada metal; 1,0 g de FS; 10 mL de solução tampão amoniacal (pH 8,1); Eluição com 25 mL de  $H_2SO_4$ ; Determinação por FAAS.

Para o sistema Dowex 1X8-50/VAS, observou-se que o ácido clorídrico foi eficiente para Mn e Cu, em toda faixa de concentração estudada, sendo não recomendado para a extração de zinco devido ao baixo percentual de recuperação obtido. O ácido sulfúrico mostrou-se eficiente para eluição quantitativa dos metais em estudo, na faixa de concentração de 0,5 a 3 mol.L<sup>-1</sup>. Para soluções de ácido nítrico, na faixa de 1 a 3 mol.L<sup>-1</sup>, foram encontrados valores de recuperação superiores a 95% para todos os metais presentes. Com isso, escolheu-se HNO<sub>3</sub> em concentração de 2 mol.L<sup>-1</sup> como eluente ideal para o sistema Dowex 1X8-50 / VAS.

Da mesma forma que o observado no sistema XAD-7 / VAS, à medida que se aumentou a concentração do ácido, constatou-se uma diminuição do sinal analítico, principalmente quando se utilizou ácido sulfúrico como eluente. Este fato pode ser atribuído, possivelmente, ao aumento da viscosidade da solução resultante e à maior quantidade de reagente orgânico presente no eluato, uma vez que se verificou uma

maior intensidade na coloração deste. Neste caso, a composição da solução do eluato, contendo uma maior quantidade de moléculas de VAS, será diferente da composição das soluções de referência, utilizadas para calibração, o que pode causar alterações nos processos de nebulização e atomização, justificando assim, a diminuição do sinal analítico.

#### **4.7.2. Quantidade de Eluente**

As figuras 19 e 20 apresentam as curvas de eluição dos sistemas, com as quantidades mínimas necessárias de  $\text{HNO}_3$  3 mol.L<sup>-1</sup> e 2 mol.L<sup>-1</sup>, para eluição de 50 µg dos metais, em pH adequado, utilizando 1,0 g de FS, para os sistemas XAD-7/VAS e Dowex 1X8-50/VAS, respectivamente.

No caso do sistema XAD-7/VAS, observa-se que a partir de 3 mL de  $\text{HNO}_3$  3 mol.L<sup>-1</sup> já se consegue obter um percentual de recuperação maior que 95%. Já para o sistema Dowex 1X8-50/VAS foram necessários, no mínimo, 20 mL de  $\text{HNO}_3$  2 mol.L<sup>-1</sup> para se obter o mesmo percentual. Tal fato mostra que, uma vez complexado, o metal estará mais firmemente retido no sistema Dowex 1X8-50/VAS do que no sistema XAD-7/VAS.

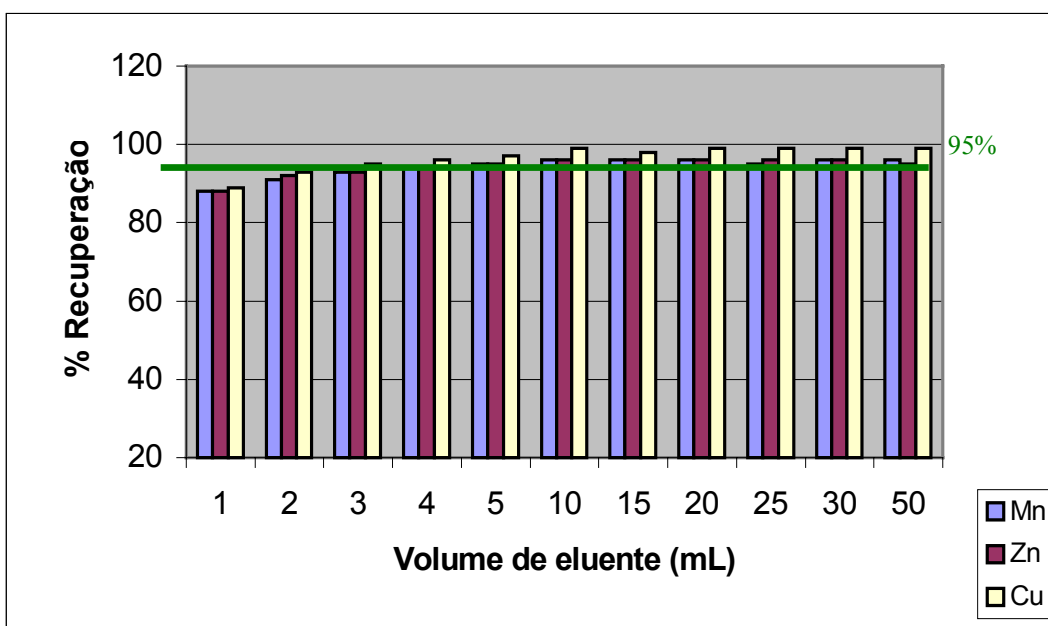


Figura 19. Percentual de recuperação na extração com  $\text{HNO}_3$  3 mol.L<sup>-1</sup> em diferentes volumes de eluente - fase sólida "XAD-7/VAS": 50 µg cada metal; 1,0 g de FS; 10 mL de solução tampão amoniacal (pH 9,0); Determinação por FAAS.

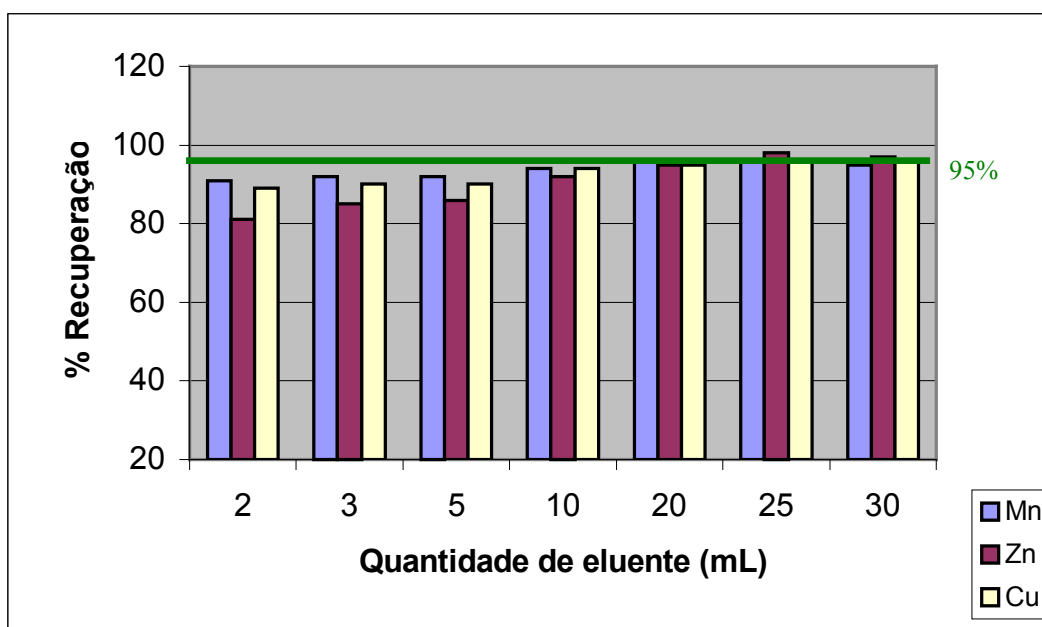


Figura 20. Percentual de recuperação na extração com  $\text{HNO}_3$  2 mol.L<sup>-1</sup> em diferentes volumes de eluente - fase sólida "Dowex 1X8-50/VAS": 50 µg cada metal; 1,0 g de FS; 10 mL de solução tampão amoniacal (pH 8,1); Determinação por FAAS.

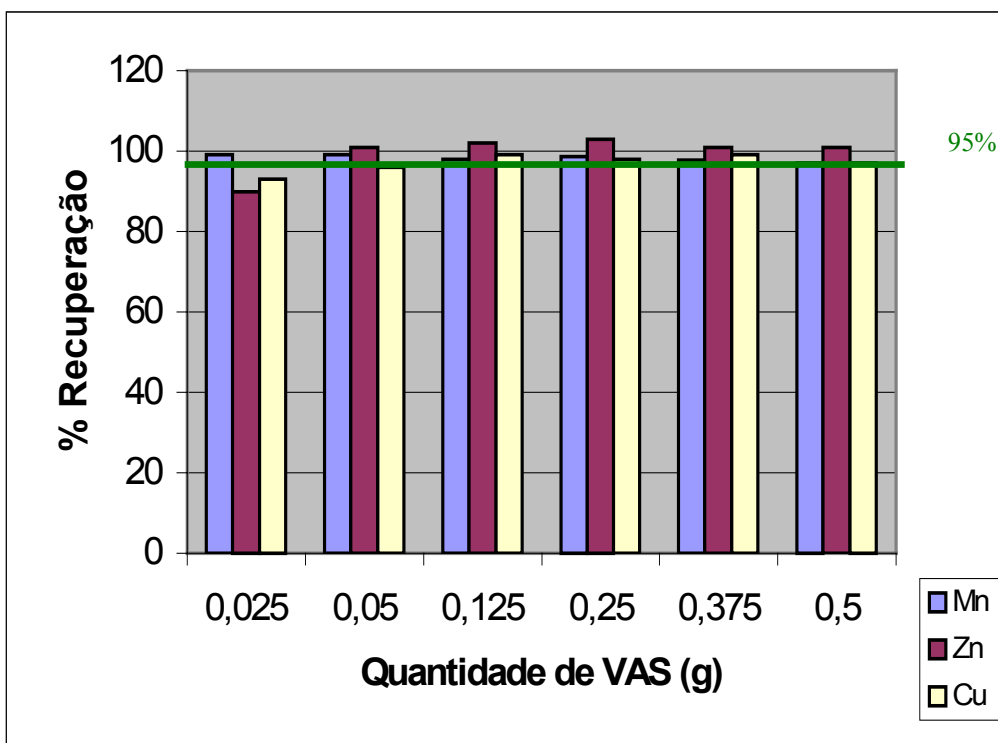


Para os experimentos a serem realizados a seguir, optou-se por utilizar 5 mL de uma solução de  $\text{HNO}_3$  3 mol.L<sup>-1</sup> e 20 mL de uma solução de  $\text{HNO}_3$  2 mol.L<sup>-1</sup> para os sistemas XAD-7/VAS e Dowex 1X8-50/VAS, respectivamente.

#### **4.8. Estudo da quantidade de VAS impregnado nos suportes sólidos**

Com o objetivo de avaliar a quantidade de VAS a ser impregnada nas resinas XAD-7 e Dowex-1X8-50, desenvolveu-se um estudo variando a quantidade de reagente e fixando a quantidade de suporte. As quantidades de VAS colocadas em contato com 5,0 g de resina foram 0,025; 0,050; 0,125; 0,250; 0,375 e 0,500 g. Determinou-se como quantidade ideal aquela capaz de reter 50 µg de cada metal.

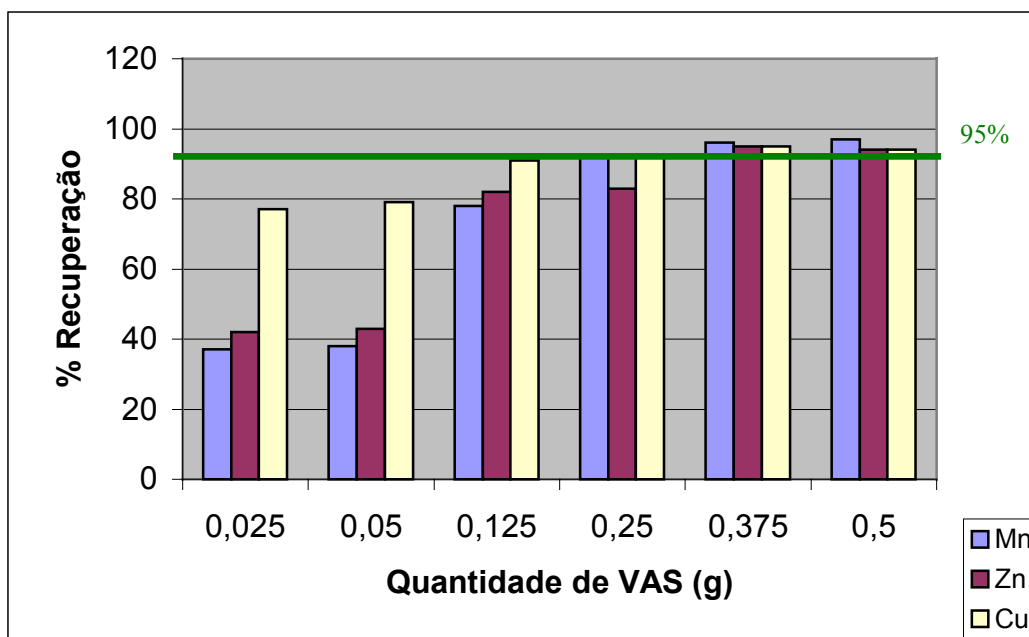
A metodologia empregada foi pesar 1,0 g de fase sólida, adicionar 10 mL de tampão amoniacal (pH 8,1 e 9,0), adicionar 50 µg dos metais, agitar, filtrar e eluir o resíduo com quantidade suficiente de  $\text{HNO}_3$ , definida de acordo com o item 4.7.2. Os resultados podem ser observados nas figuras 21 e 22.



**Figura 21. Efeito da quantidade de VAS impregnado em Amberlite XAD-7:** 1,0 g fase sólida, 10 mL de tampão amoniacal (pH 9,0), T agitação = 5 min, 50 µg de Cu, Zn e Mn; eluição com 5 mL de HNO<sub>3</sub> 3 mol.L<sup>-1</sup>.

De acordo com os resultados obtidos, a partir de 0,05 g de VAS suportado em cada 5,0 g de XAD-7, já se obtém alto percentual de recuperação, para os metais estudados.

Para os experimentos complementares optou-se por utilizar uma fase sólida obtida após contato de 5,0 g de resina Amberlite XAD-7 com uma solução contendo 0,125 g de VAS.



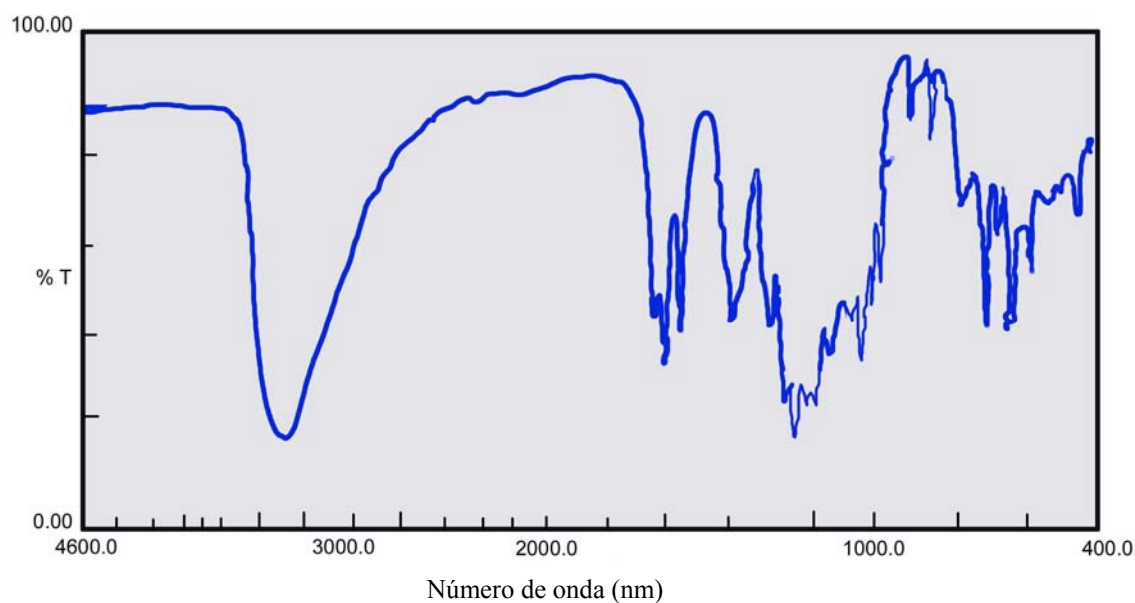
**Figura 22. Efeito da quantidade de VAS impregnado em Dowex 1X8-50:** 1,0 g fase sólida, 10 mL de tampão amoniacal (pH 8,1) T agitação = 90 min, 50 µg de Cu, Zn e Mn; eluição com 20 mL de HNO<sub>3</sub> 2 mol.L<sup>-1</sup>.

Pelos resultados encontrados nos experimentos visando avaliar o efeito da quantidade de VAS suportado em Dowex 1X8-50, observou-se que foi necessária uma massa maior que 0,25 g de reagente para se obter uma recuperação quantitativa dos metais. Tal fato evidencia, mais uma vez, as diferenças no processo de impregnação do VAS nos dois suportes sólidos.

De acordo com os resultados obtidos, definiu-se, para os experimentos a seguir, como proporção ideal, o uso de 5,0 g de Dowex 1X8-50 impregnados com uma solução contendo 0,375 g de VAS, uma vez que o percentual de recuperação, para os metais estudados, foi  $\geq 95\%$ .

#### **4.9. Caracterização do Reagente e Fases Sólidas**

A resina impregnada seca foi caracterizada por Espectroscopia no Infravermelho, utilizando um aparelho com transformada de Fourier (FTIR). Foram obtidos espectros das resinas puras, do reagente VAS e das resinas impregnadas com o reagente VAS. Os espectros de infravermelho, apresentados nas figuras 23, 24 e 25, foram obtidos em pastilhas de KBr na proporção 1:10 (amostra : KBr). No espectro do reagente VAS, na figura 23, pode-se evidenciar bandas de absorção em  $3467\text{ cm}^{-1}$ , características de hidroxila fenólica; a região entre  $1636$  e  $1664\text{ cm}^{-1}$ , referentes às carbonilas que compõem o grupamento antraquinônico; as regiões entre  $1204$  e  $1290\text{ cm}^{-1}$  referentes às ligações do carbono aromático com o oxigênio fenólico e, entre  $1040$  e  $1070\text{ cm}^{-1}$ , características de deformação axial da ligação S=O da molécula de VAS<sup>[65-67]</sup>.



**Figura 23. Espectro de Infravermelho do Reagente Vermelho de Alizarina S**

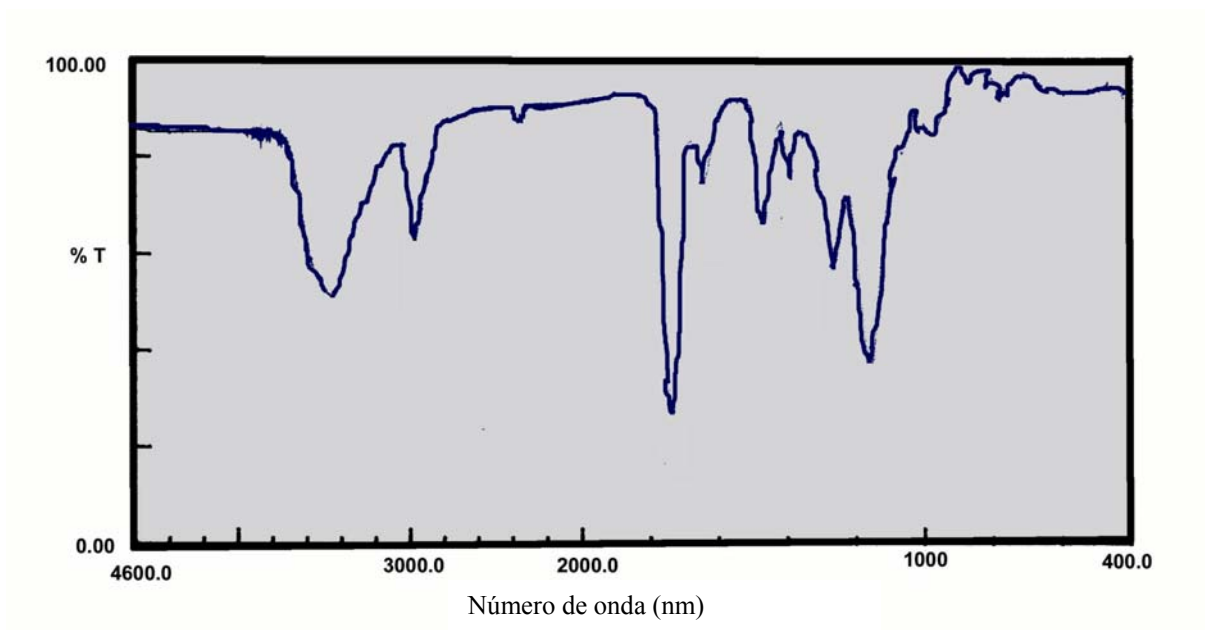


Figura 24. Espectro de Infravermelho da Fase sólida XAD - 7/VAS

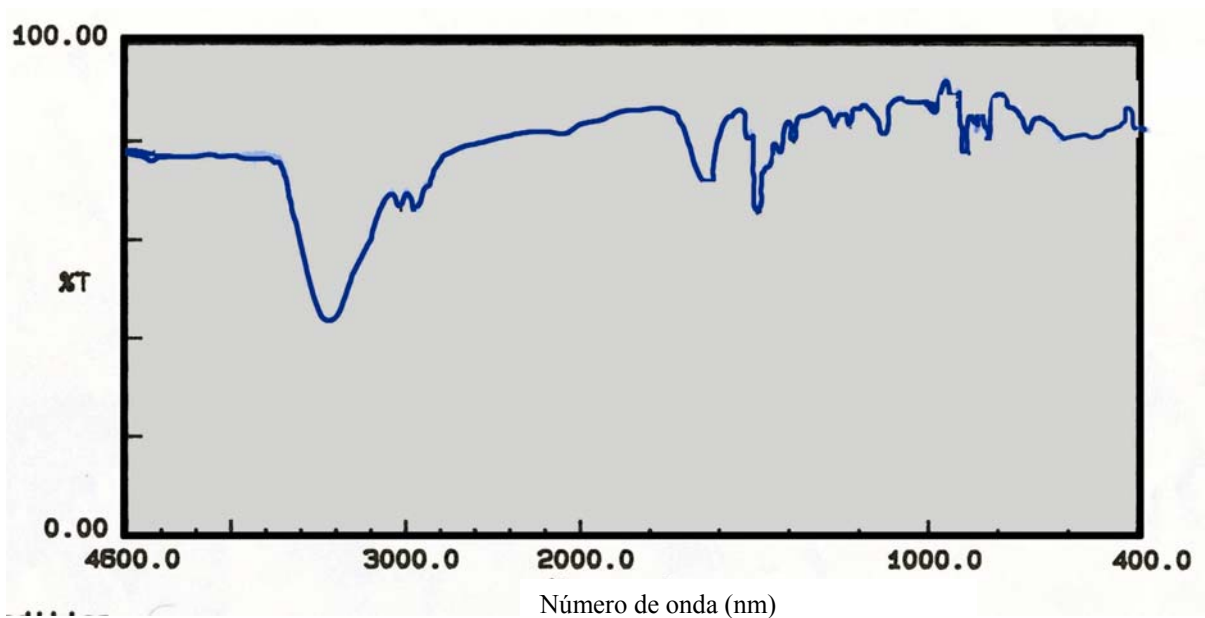
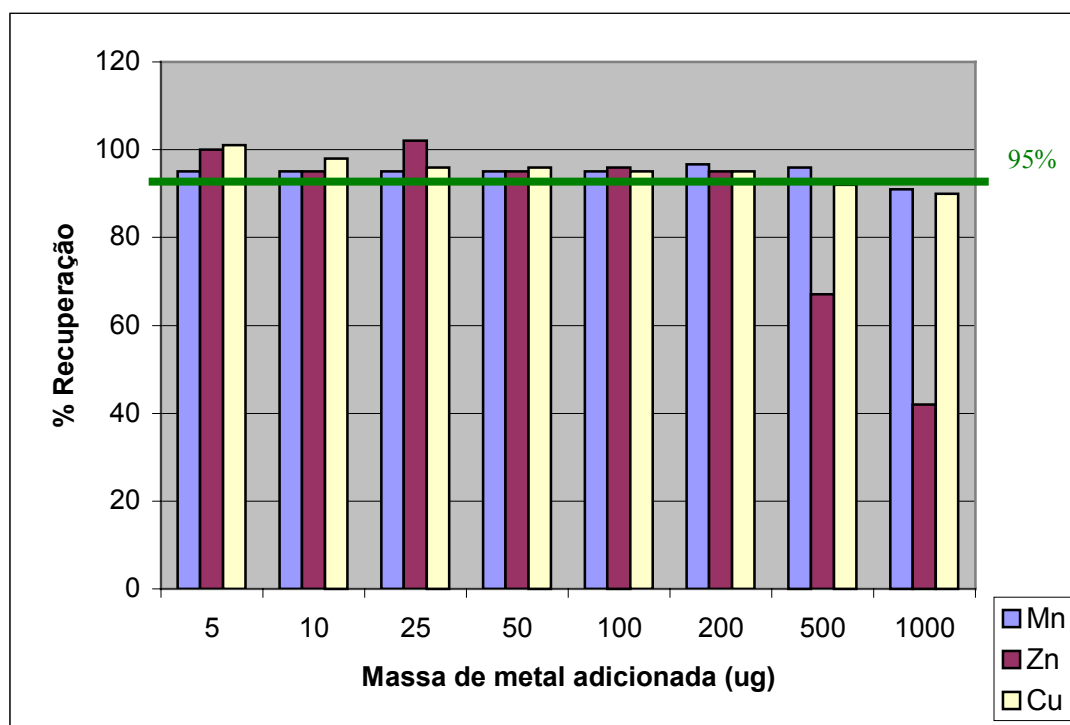


Figura 25. Espectro de Infravermelho da Fase sólida Dowex 1X8 - 50/VAS

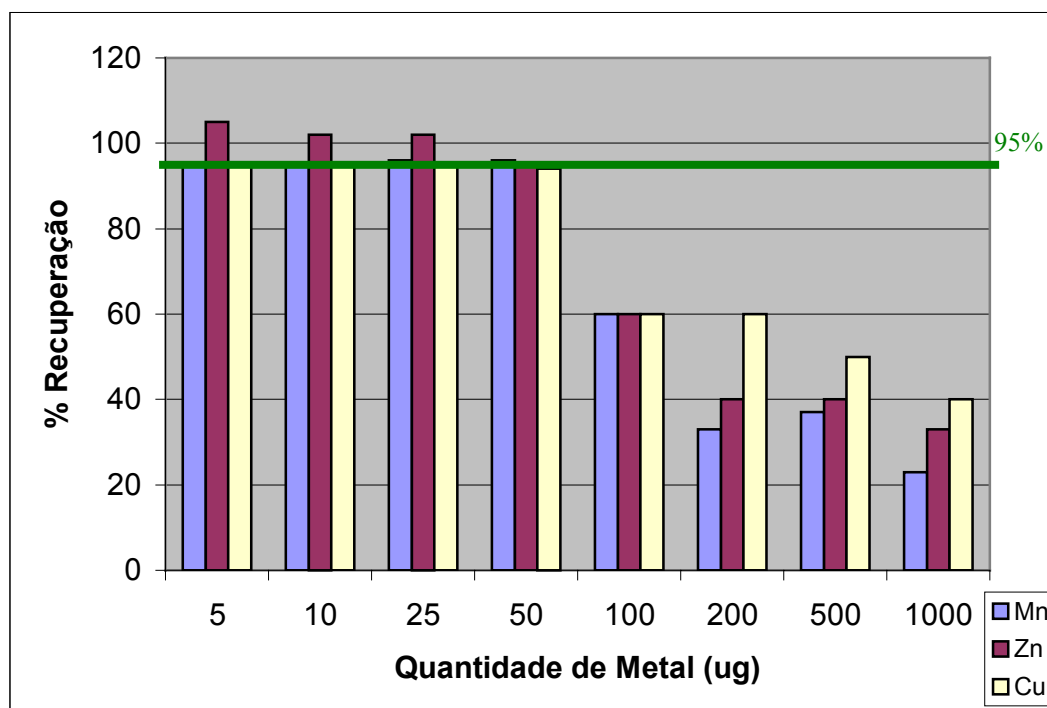
#### 4.10. Estudo da Capacidade das Fases Sólidas

Neste experimento, pretendeu-se avaliar a capacidade das fases sólidas em reter os metais. Nos ensaios, foram utilizados 10 mL de solução tampão (pH 9,0 e 8,1), de acordo com o sistema em estudo, adicionados a um grama de fase sólida. Foram utilizadas alíquotas variadas da solução multielementar de referência 50 µg/mL de forma que a massa total de metal adicionada ao sistema variou de 0 a 1000 µg. Foram investigadas 0; 5; 10; 25; 50; 100; 200; 500 e 1000 µg de Mn, Cu e Zn. Os metais foram recuperados com solução de ácido nítrico na concentração apropriada. Para comprovação do balanço de massa, os metais foram determinados tanto no filtrado da fase de separação, como no filtrado da recuperação ácida. Os resultados obtidos estão apresentados abaixo, nas figuras 26 e 27.



**Figura 26. Capacidade de sorção do sistema “XAD- 7/VAS” para os íons metálicos Mn, Zn e Cu:** Foram utilizados 10 mL de solução tampão amoniacal (pH = 9,0), 1,0 g de FS, com tempo de agitação de 5 minutos e eluição com 5 mL de solução de ácido nítrico 3 mol.L<sup>-1</sup>.

A capacidade de sorção da fase sólida XAD-7/VAS foi estudada para os metais em estudo. Os resultados evidenciam que para Mn foram obtidos fatores de recuperação acima de 95%, para soluções contendo até 500  $\mu\text{g}$  deste metal/ grama de resina impregnada. Por outro lado, verificou-se que a retenção quantitativa de Cu e Zn ocorreu em soluções contendo até, no máximo, 200  $\mu\text{g}$  dos metais.



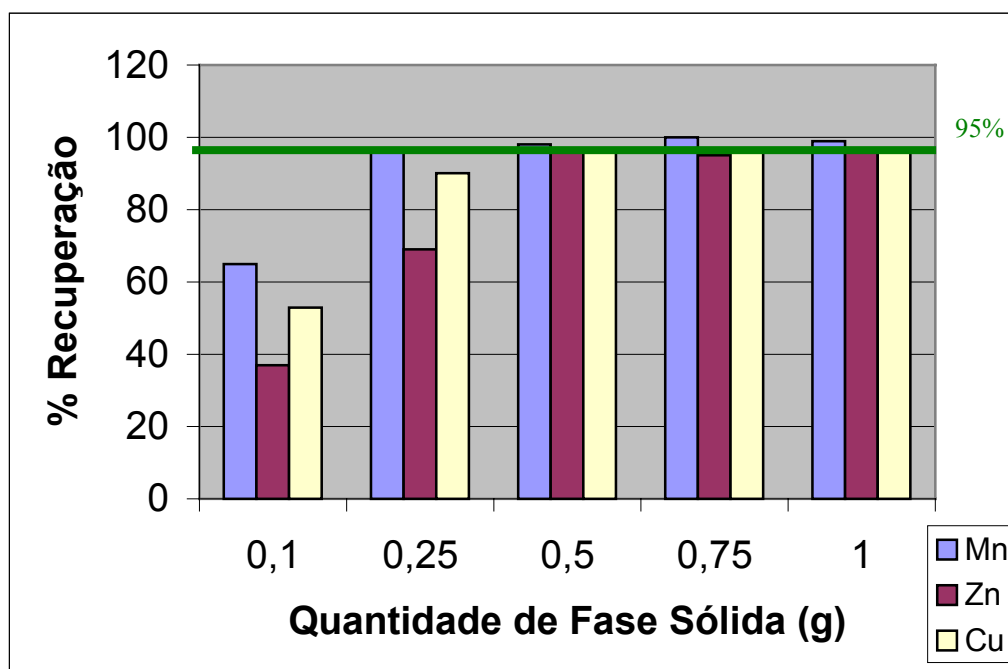
**Figura 27. Capacidade de sorção do sistema “Dowex 1X8-50/VAS” para os íons metálicos Mn, Zn e Cu:** Foram utilizados 10 mL de solução tampão amoniacal ( $\text{pH} = 8,1$ ), 1,0 g de FS, com tempo de agitação de 90 minutos e eluição com 20 mL de solução de ácido nítrico 2 mol.L<sup>-1</sup>.

A capacidade de sorção da fase sólida Dowex 1X8-50/VAS foi estudada com o mesmo procedimento para o sistema XAD-7/VAS, exceto com as variáveis específicas para o sistema, como pH, tempo de complexação e concentração e quantidade de eluente. Os resultados mostraram que para Mn, Cu e Zn, fatores de recuperação acima de 95%, foram obtidos para soluções contendo até, no máximo, 50  $\mu\text{g}$  destes metais

por grama de resina impregnada. Com base nos resultados, conclui-se que a fase sólida Dowex 1X8-50/VAS mostrou-se com uma capacidade de sorção menor que XAD-7/VAS, o que pode ser atribuído ao fato da resina Amberlite XAD-7 possuir um maior número de poros e maior área superficial.

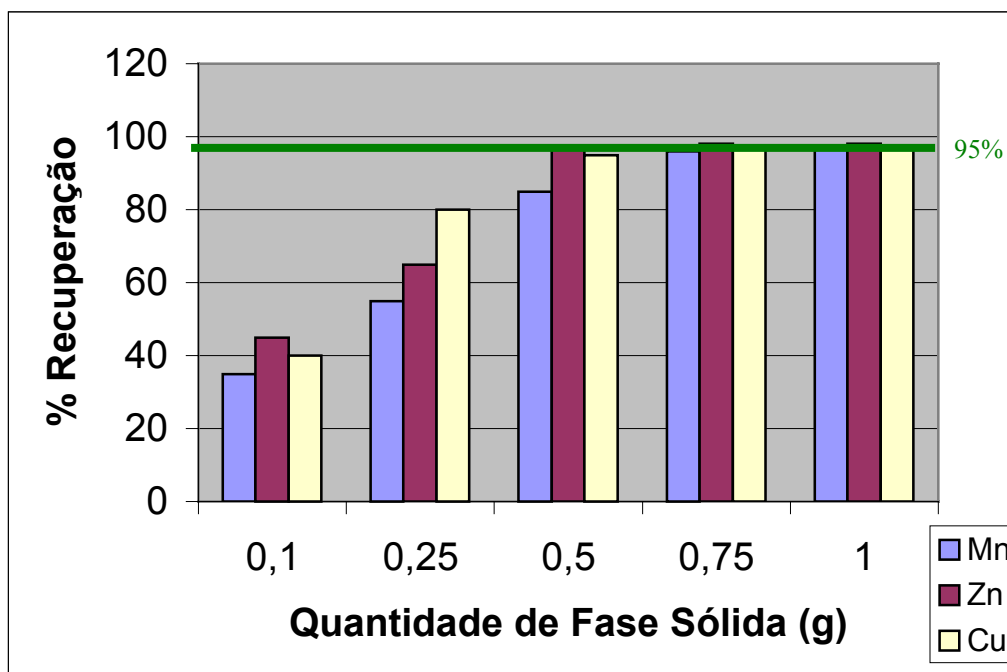
#### **4.11. Estudo da Quantidade de Fase Sólida / Retenção dos Metais**

O objetivo deste estudo foi verificar a quantidade mínima de fase sólida capaz de reter até 50 µg dos metais. Foram utilizadas quantidades variadas de fase sólida: 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 g de fase sólida, pH ajustado com 10 mL de tampão amoniacal e tempo de agitação adequado para cada sistema. A recuperação foi feita utilizando-se quantidade suficiente de HNO<sub>3</sub>. Os resultados estão apresentados nas figuras 28 e 29.



**Figura 28. Estudo da quantidade de fase sólida “XAD- 7/VAS” para reter 50 µg de Mn, Zn e Cu:** Foram utilizados 10 mL de solução tampão amoniacal (pH = 9,0), com tempo de agitação de 5 minutos e eluição com 5 mL de solução de ácido nítrico 3 mol.L<sup>-1</sup>.





**Figura 29.** Estudo da quantidade de fase sólida “Dowex 1X8-50/VAS” para reter 50 µg d e Mn, Zn e Cu: Foram utilizados 10 mL de solução tampão amoniacal (pH = 8,1), com tempo de agitação de 90 minutos e eluição com 20 mL de solução de ácido nítrico 2 mol.L<sup>-1</sup>.

Os resultados obtidos indicaram que uma massa de 0,50 g da fase sólida XAD-7/VAS e 0,75 g da fase sólida Dowex1 X8-50/VAS são suficientes para a retenção quantitativa de até 50 µg de Mn, Zn e Cu. Logo, essas quantidades de fase sólida foram utilizadas na realização dos experimentos posteriores.

#### **4.12. Estudo de Interferentes**

Nessa etapa do trabalho foi desenvolvido um estudo visando avaliar a tolerância dos sistemas em estudo quanto às soluções salinas. Foram preparadas soluções salinas contendo 20% (m/v) dos seguintes sais: NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e, destas retiradas alíquotas para que se obtivesse concentração final variada destes sais de 0; 0,5;1,0;3,0 e 5,0% (m/v).

Foram usados 1,0 g de fase sólida, 10 mL de solução tampão apropriada, 50 µg de metais, alíquota de solução salina nas concentrações estabelecidas e água deionizada suficiente para completar o volume final a 20 mL. Os sistemas foram colocados em agitação mecânica por tempo determinado anteriormente e a recuperação ácida foi feita com volume adequado de ácido nítrico 2 e 3 mol.L<sup>-1</sup> apropriado para cada sistema.

Foram testadas as concentrações de NaCl 15 e 30% (m/v) para o sistema XAD-7/VAS com o objetivo de aplicar a metodologia na determinação de metais em amostras de salmouras. Conforme mostra a tabela 06, a presença de eletrólitos na matriz, nesta faixa de concentração, diminuiu a eficiência de recuperação dos metais estudados. Esse efeito pode ser atribuído a dois fatores: a diminuição da constante de estabilidade do complexo metálico de interesse devido ao aumento da força iônica do meio após a adição de eletrólitos e à interferência do cátion, componentes dos sais adicionados à solução.

O efeito de interferentes sobre a recuperação de metais nos sistemas XAD-7/VAS e Dowex 1X8-50/VAS estão apresentados nas tabelas 07, 08 e 09.

**Tabela 06. Efeito da presença de NaCl 15 e 30% (m/v) sobre a extração quantitativa de Mn, Cu e Zn utilizando o sistema XAD-7 / VAS**

<b>Metal</b>	<b>NaCl 15 % (% Recuperação)</b>	<b>NaCl 30 % (% Recuperação)</b>
Mn	60	65
Zn	75	80
Cu	75	60

**Tabela 07. Efeito da presença de eletrólitos na retenção quantitativa de Mn nos sistemas XAD-7 / VAS e Dowex 1X8-50 / VAS**

Matriz	% Recuperação de Mn para o sistema XAD-7 / VAS					% Recuperação de Mn para o sistema Dowex 1X8-50 / VAS				
	0,0%	0,5%	1,0%	3,0%	5,0%	0,0%	0,5%	1,0%	3,0%	5,0%
NaCl	95,0	95,0	97,0	95,0	96,0	95,0	95,0	97,0	95,0	95,0
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95,0	95,0	94,0	95,0	96,0	95,0	96,0	95,0	95,0	85,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95,0	93,0	91,0	91,0	91,0	95,0	95,0	95,0	85,0	80,0
KCl	96,0	97,0	97,0	98,0	99,0	95,0	95,0	95,0	95,0	96,0
MgCl <sub>2</sub>	95,0	90,0	85,0	80,0	80,0	95,0	70,0	70,0	70,0	70,0
CaCl <sub>2</sub>	95,0	50,0	50,0	50,0	50,0	95,0	70,0	70,0	70,0	60,0
BaCl <sub>2</sub>	96,0	90,0	90,0	90,0	85,0	95,0	40,0	40,0	40,0	40,0

A tabela 07 mostra os resultados obtidos para Mn. Os sais NaCl, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e KCl não interferem quantitativamente, na determinação de Mn, até um percentual de 5,0%, nos dois sistemas em estudo. Para o sistema XAD-7/VAS, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Mg<sup>2+</sup> e Ba<sup>2+</sup> são tolerados até uma concentração de 5,0%, 0,5% e 3,0%, respectivamente. Ca<sup>2+</sup> interfere consideravelmente. Para o sistema Dowex 1X-8 / VAS, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é tolerado até concentração de até 1,0% enquanto que os cátions Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup> interferem consideravelmente.

Mukherji e colaboradores<sup>[51]</sup> apresentam alguns dados sobre a coloração dos complexos de Na, Ba e Ca com VAS. Os resultados obtidos para Mn estão de acordo com os estudos realizados por Estela e colaboradores<sup>[62]</sup> que encontraram a interferência do Ba na determinação de Mn com VAS. No sistema proposto, observou-se interferências causadas pelo Ba, Ca e Mg. Tais informações justificam o comportamento encontrado para estes interferentes frente aos sistemas estudados, uma vez que pode ocorrer uma competição entre estes cátions e os metais em estudo, pelos sítios livres do reagente impregnado nas resinas.

**Tabela 08. Efeito da presença de eletrólitos na retenção quantitativa de Zn nos sistemas XAD-7 / VAS e Dowex 1X8-50 / VAS**

Matriz	% Recuperação de Zn para o sistema XAD-7 / VAS					% Recuperação de Zn para o sistema Dowex 1X8-50 / VAS				
	0,0%	0,5%	1,0%	3,0%	5,0%	0,0%	0,5%	1,0%	3,0%	5,0%
NaCl	98,0	99,0	99,0	98,0	90,0	96,0	99,0	99,0	99,0	99,0
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	96,0	92,0	92,0	92,0	90,0	96,0	80,0	75,0	65,0	45,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,0	98,0	99,0	98,0	98,0	96,0	95,0	99,0	90,0	90,0
KCl	96,0	95,0	95,0	95,0	90,0	96,0	95,0	99,0	97,0	98,0
MgCl <sub>2</sub>	96,0	45,0	45,0	45,0	46,0	96,0	95,0	90,0	80,0	80,0
CaCl <sub>2</sub>	96,0	25,0	25,0	25,0	27,0	96,0	80,0	70,0	70,0	55,0
BaCl <sub>2</sub>	99,0	45,0	40,0	35,0	30,0	96,0	75,0	75,0	75,0	70,0

Conforme pode ser visto na tabela 08, os sais NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e KCl não interferem quantitativamente, na determinação de Zn, até uma concentração de 5,0% nos dois sistemas em estudo. Para o sistema XAD-7/VAS, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é tolerado até uma concentração de 5,0% e Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup> interferem consideravelmente. Para o sistema Dowex 1X-8/VAS, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup> interferem consideravelmente. A interferência do Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, pode ser esclarecida uma vez que Zn é precipitado sob a forma de fosfato de zinco. Govil & Banerji<sup>[55]</sup> concluíram, em seus estudos, que Ba pode afetar a complexação de Zn com VAS.

**Tabela 09. Efeito da presença de eletrólitos na retenção quantitativa de Cu nos sistemas XAD-7 / VAS e Dowex 1X8-50 / VAS**

Matriz	% Recuperação de Cu para o sistema XAD-7 / VAS					% Recuperação de Cu para o sistema Dowex 1X8-50 / VAS				
	0,0%	0,5%	1,0%	3,0%	5,0%	0,0%	0,5%	1,0%	3,0%	5,0%
NaCl	96,0	98,0	98,0	95,0	98,0	98,0	96,0	96,0	96,0	96,0
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	96,0	95,0	95,0	96,0	96,0	98,0	96,0	95,0	95,0	96,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96,0	97,0	95,0	99,0	98,0	98,0	97,0	99,0	96,0	96,0
KCl	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	98,0	95,0	97,0	97,0	97,0
MgCl <sub>2</sub>	95,0	55,0	45,0	30,0	15,0	98,0	99,0	98,0	97,0	97,0
CaCl <sub>2</sub>	95,0	15,0	15,0	12,0	12,0	98,0	80,0	70,0	60,0	50,0
BaCl <sub>2</sub>	95,0	70,0	70,0	70,0	65,0	98,0	80,0	75,0	70,0	70,0

Os percentuais de recuperação obtidos para Cu, mostrados na tabela 09, evidenciam que a presença de NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e KCl não interferem quantitativamente, na determinação do metal até uma concentração de até 5,0%, nos dois sistemas em estudo. Para o sistema XAD-7/VAS, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup> interferem consideravelmente. Para o sistema Dowex 1X-8/VAS, Mg<sup>2+</sup> é tolerado até uma concentração de até 5,0% enquanto que Ba<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup> interferem consideravelmente. As interferências destes metais foram também encontradas por Singh<sup>[49]</sup> e Mukherji<sup>[52]</sup>, em seus estudos.

De acordo com Kennish<sup>[68]</sup>, as faixas de concentrações esperadas para Ba, Ca e Mg, em água do mar, são insignificantes frente às concentrações de Mn, Cu e Zn. Portanto, estas interferências não devem ser significativas, quando da aplicação dos sistemas propostos para determinação destes elementos, na referida matriz.

## 4.13. Testes de Pré-concentração

### 4.13.1. Volume de Amostra

Com o objetivo de verificar a influência da quantidade de amostra na extração quantitativa dos metais, foram realizados testes para avaliar o fator de pré-concentração dos metais nos métodos propostos. Uma vez que o reagente VAS é solúvel em água, esse teste tem caráter relevante neste trabalho, pois é necessário avaliar até que ponto as fases sólidas são eficientes. Foram utilizados 5 µg de metais, no melhor pH e tempo de agitação, de cada sistema. O volume total de solução foi variado de 10 a 1000 mL. A fase residual contendo a fase sólida com os metais complexados, após filtração, foi eluída com quantidade e concentração de HNO<sub>3</sub> definidas no item 4.7.2. Os resultados são mostrados nas figuras 30 e 31.

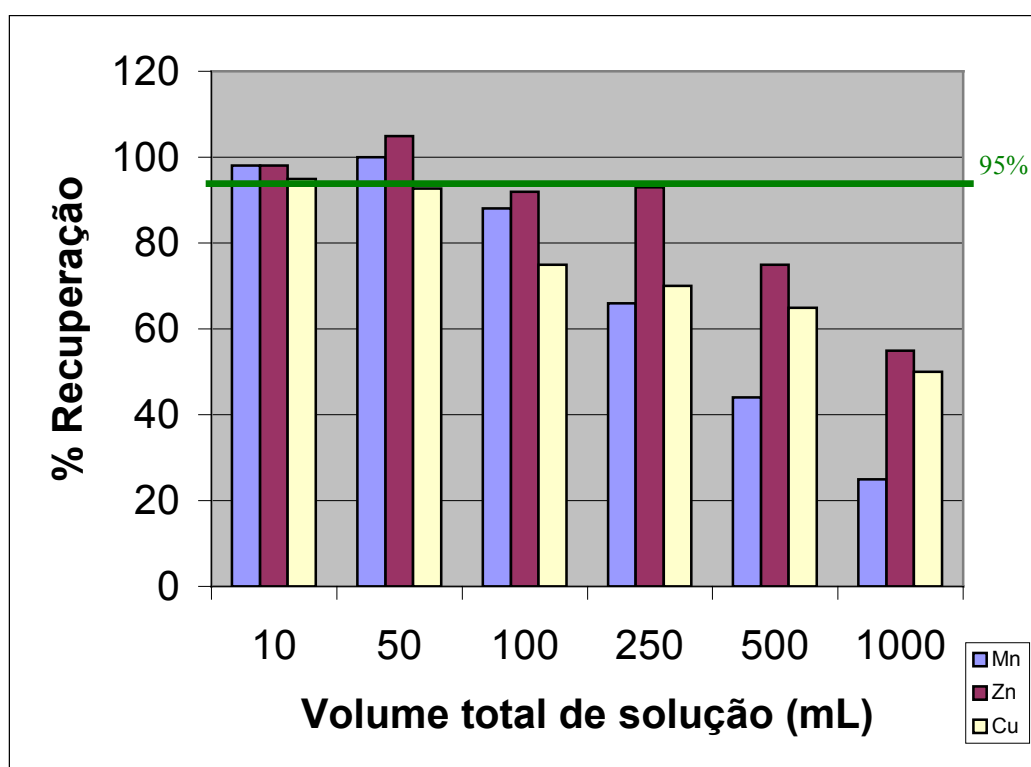
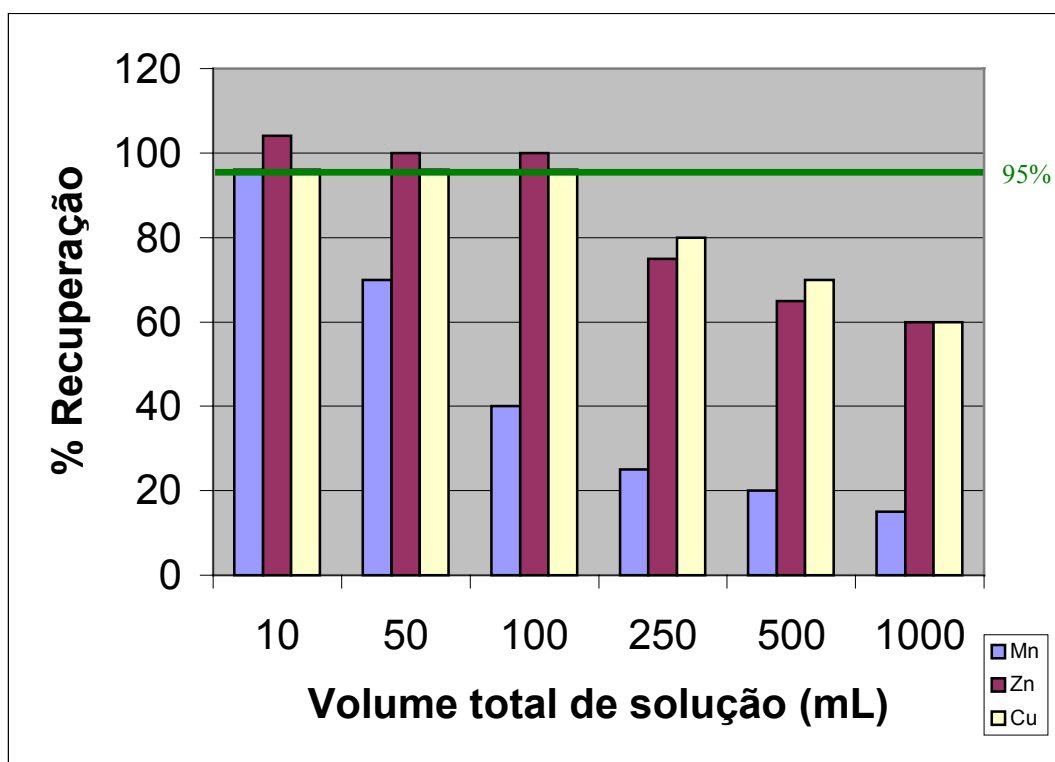


Figura 30. Variação do percentual de recuperação dos metais com o volume total de solução – fase sólida “XAD-7/VAS”: Massa de 5 µg de metais, água desionizada de 10 a 1000 mL; 0,5 grama de FS; 10 mL de tampão amoniacal (pH 9,0); 5 minutos de agitação; extração com 5 mL de HNO<sub>3</sub> 3 mol.L<sup>-1</sup>. Determinação por FAAS.

De acordo com a figura 28, conclui-se que Mn e Cu são recuperados quantitativamente ( $\geq 95\%$ ) para um volume de fase aquosa de até 50 mL. Observou-se, também, que se obteve um percentual de recuperação em torno de 85-90% para Mn, para um volume de até 100 mL de solução. Por outro lado, Zn pode ser recuperado quantitativamente para um volume de fase aquosa de até 250 mL, com percentuais de recuperação entre 92 e 105%. Com isso, foram obtidos fatores de pré-concentração de até 10 vezes para Mn e Cu e de até 50 vezes para Zn, utilizando-se o sistema XAD-7/VAS.



**Figura 31. Variação do percentual de recuperação dos metais com o volume total de solução – fase sólida “Dowex 1X8-50/VAS”:** Massa de 5  $\mu\text{g}$  de metais, água desionizada de 10 a 1000 mL; 1,0 grama de fase sólida; 10 mL de tampão amoniacal (pH 8,1); 90 minutos de agitação; extração com 20 mL de  $\text{HNO}_3$  2 mol.L<sup>-1</sup>. Determinação por FAAS.

Para o sistema Dowex 1X8-50/VAS observou-se que, para Mn, ao aumentar o volume total de solução, foram encontrados percentuais de recuperação muito baixos. Cu e Zn são recuperados quantitativamente para um volume de fase aquosa de até 100 mL, com percentual de recuperação na faixa de 95-100%, obtendo-se, assim, um fator de pré-concentração de até 5 vezes para ambos.

Com o objetivo de se obter um maior fator de pré-concentração, realizaram-se alguns testes utilizando como eluente, 10 mL de HNO<sub>3</sub>, em uma concentração de 4 mol.L<sup>-1</sup>. Porém, não foi encontrada melhora significativa para os fatores de pré-concentração.

#### **4.13.2. Reutilização da Fase Sólida**

Além de uma boa estabilidade, uma das características importantes para uma fase sólida é a sua reutilização em sistema de extração sólido-líquido, uma vez que o custo e o tempo de análise são diminuídos. Após serem utilizadas, os diferentes lotes de fase sólida eluídos com ácido, em concentrações definidas para ambos os sistemas, foram guardados e, em seguida, lavados com água deionizada e secos em dessecador a vácuo. Esta etapa do trabalho teve como objetivo testar a viabilidade de se reutilizar as fases sólidas (XAD-7/VAS e Dowex 1X8-50/VAS) e foi desenvolvida nas condições ótimas de separação e pré-concentração definidas anteriormente.

O sistema XAD-7/VAS apresentou uma recuperação quantitativa quando utilizada por, pelo menos, 6 vezes sendo que acima deste número observou-se um desprendimento do VAS da superfície da resina Amberlite XAD-7. Tal fato pode ser creditado à forma de impregnação do suporte uma vez que esta ocorre através de um processo de adsorção física. Por outro lado, para o sistema Dowex 1X8-50/VAS não foram obtidos percentuais de recuperação maiores ou iguais a 95% para os metais em uma segunda aplicação, demonstrando a inviabilidade de reutilização do mesmo.



#### **4.14. Limites de Detecção (LD) e de Quantificação (LQ) dos Métodos**

Para determinar os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) das metodologias propostas foram realizados 30 ensaios em branco em dias alternados, durante o período em que a etapa experimental foi executada.

O valor do LD foi obtido multiplicando-se o desvio padrão referente à média dos 30 ensaios em branco por 3, ou seja, (3s) e o LQ, multiplicando-se o desvio padrão por 10, isto é (10s)<sup>[69]</sup>. Os valores obtidos são apresentados nas tabelas 10 e 11.

**Tabela 10. Valores de Limite de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) para o sistema XAD-7 / VAS empregando FAAS**

<b>Metal</b>	<b>Limite de Detecção(μg/L)</b>	<b>Limite de Quantificação(μg/L)</b>
Mn	32,0	105,0
Zn	29,0	98,0
Cu	10,0	35,0

(a) 3 vezes o desvio padrão de 30 ensaios em branco expresso em concentração.

(b) 10 vezes o desvio padrão de 30 ensaios em branco expresso em concentração.

**Tabela 11. Valores de Limite de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) para o sistema Dowex 1X8-50 empregando FAAS**

<b>Metal</b>	<b>Limite de Detecção(μg/L)</b>	<b>Limite de Quantificação(μg/L)</b>
Mn	25,0	82,0
Zn	23,0	76,0
Cu	9,0	29,0

(a) 3 vezes o desvio padrão de 30 ensaios em branco expresso em concentração.

(b) 10 vezes o desvio padrão de 30 ensaios em branco expresso em concentração.

#### **4.15. Precisão do Método**

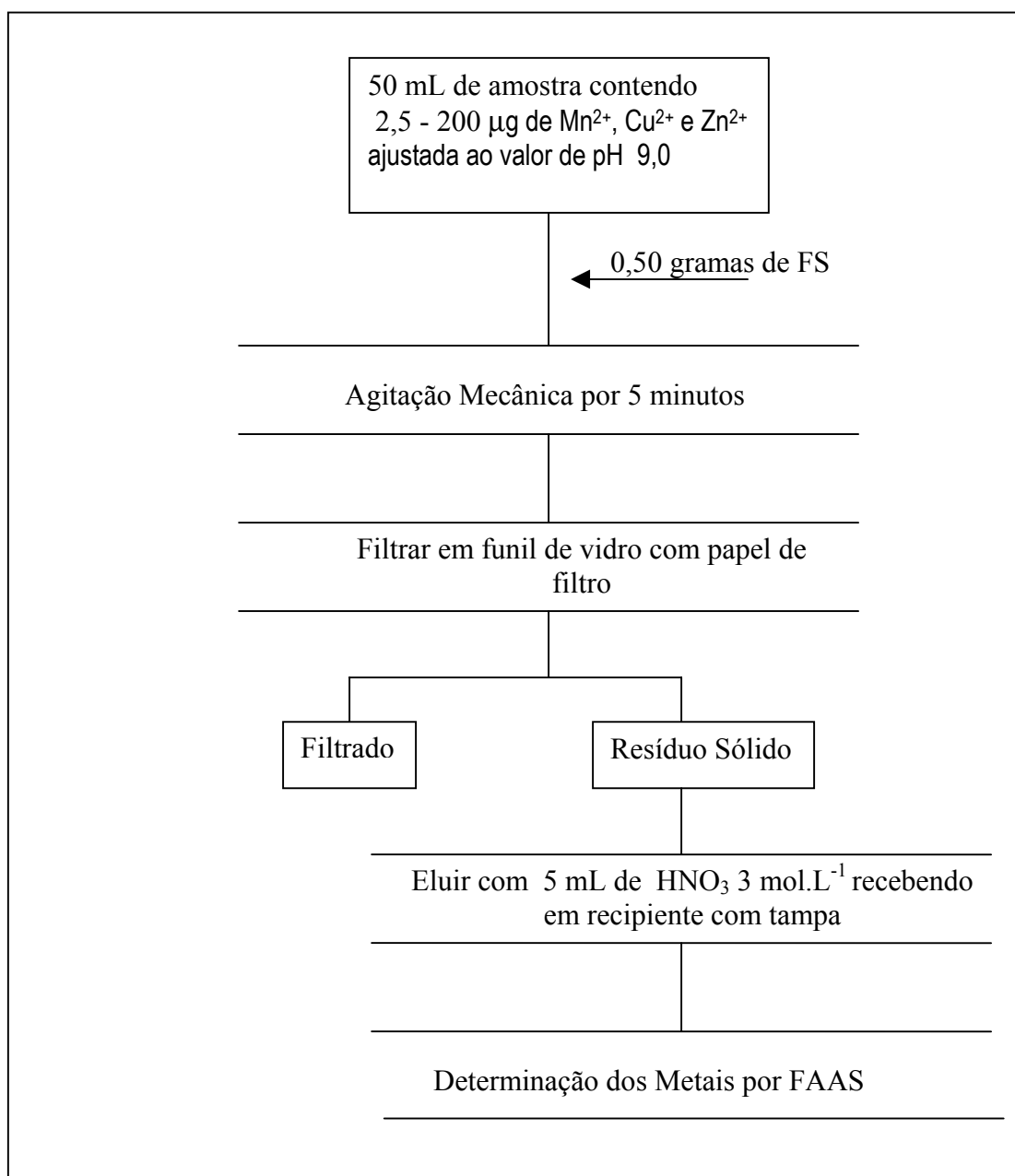
Para a determinação da precisão dos métodos propostos, foram realizados 10 ensaios em um mesmo dia. Os resultados obtidos no tratamento estatístico estão apresentados na tabela 12.

**Tabela 12. Precisão dos Métodos propostos calculada para 10 ensaios empregando FAAS**

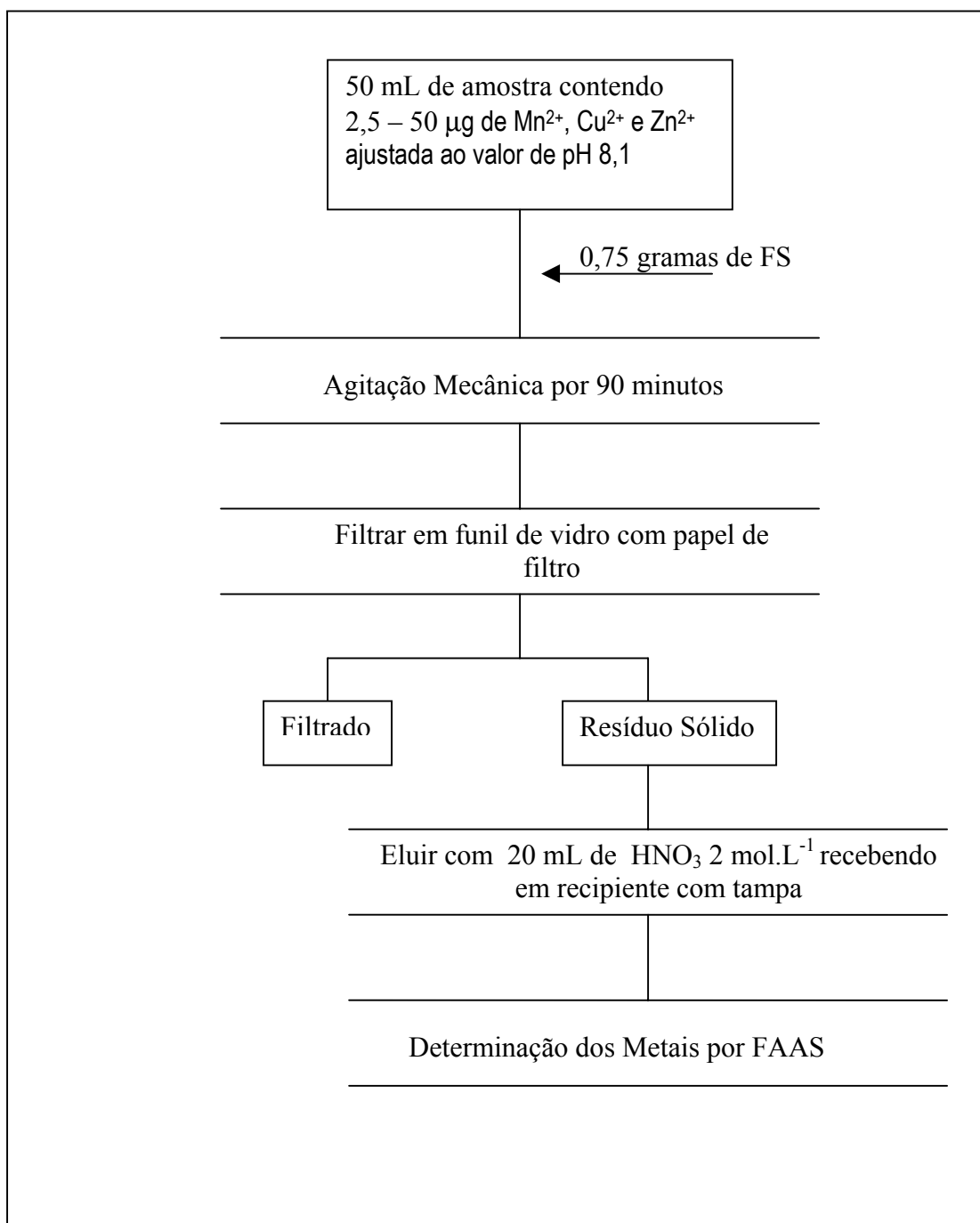
Parâmetros Estudados	Sistema XAD-7 / VAS			Sistema Dowex 1X8-50 / VAS		
	Mn	Cu	Zn	Mn	Cu	Zn
Média ( $\mu\text{g/mL}$ )	1,060	1,020	1,030	0,243	0,251	0,255
Desvio Padrão	0,004	0,002	0,002	0,005	0,003	0,003
Coefficiente de Variação (%)	0,38	0,20	0,19	2,05	1,19	1,18

#### **4.16. Protocolo Analítico**

De acordo com os resultados obtidos nos estudos das diversas variáveis dos sistemas XAD-7/VAS e Dowex 1X8-50/VAS são sugeridos os protocolos analíticos apresentados nas figuras 32 e 33.



**Figura 32. Fluxograma do Protocolo Analítico sugerido para o sistema “XAD-7 / VAS”**



**Figura 33. Fluxograma do Protocolo Analítico sugerido para o sistema  
“Dowex 1X8-50 / VAS”**

## **5. Aplicações**

### **5.1. Determinação de Metais em Solução Fisiológica**

Amostras de solução fisiológica foram obtidas em estabelecimentos comerciais (Farmácias) da cidade de Salvador.

As amostras foram ajustadas ao valor de pH ideal, de acordo com o sistema em estudo com solução tampão amoniacal. Foram tomadas alíquotas de 50 mL de amostra e submetidas aos métodos de separação e pré-concentração, nas seguintes condições: para o sistema XAD-7/VAS (pH 9,0; tempo de agitação de 5 min; 0,5g de fase sólida; eluição com 5 mL de HNO<sub>3</sub> 3 mol.L<sup>-1</sup>) e para o sistema Dowex 1X8-50 (pH 8,1; tempo de agitação de 90 min; 0,75g de fase sólida; eluição com 20 mL de HNO<sub>3</sub> 2 mol.L<sup>-1</sup>). Realizou-se a determinação dos cátions metálicos Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> utilizando-se o método da adição de analitos. Para 50 mL de cada amostra foram adicionados 5 µg de metais. A determinação foi efetuada por FAAS.

Os resultados obtidos, apresentados na tabela 13, indicam que as concentrações de Mn, Zn e Cu nas amostras de solução fisiológica analisadas são relativamente baixas, o que permite fazer uso das mesmas, em concentrados de diálise por via endovenosa. Através do método de adição de analitos, foram encontrados percentuais de recuperação dos metais maior ou igual a 95%, evidenciando eficiência no que diz respeito a exatidão das metodologias propostas.

**Tabela 13. Comparação das Metodologias para determinação de Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em Solução Fisiológica**

Amostra / Metal	Sistemas			
	XAD-7 / VAS (µg/mL)	Recuperação (%)	Dowex 1X8-50 / VAS (µg/mL)	Recuperação (%)
<b>Solução Fisiológica 1</b>				
Mn	0,026 ± 0,001	97,9	0,026 ± 0,003	94,0
Cu	0,022 ± 0,001	94,6	0,020 ± 0,002	97,7
Zn	0,028 ± 0,002	102,8	0,035 ± 0,004	99,3
<b>Solução Fisiológica 2</b>				
Mn	0,024 ± 0,001	98,0	0,022 ± 0,002	94,2
Cu	0,019 ± 0,002	96,5	0,018 ± 0,001	95,8
Zn	0,021 ± 0,004	98,7	0,034 ± 0,002	99,1

## **5.2. Determinação de Metais em Água do Mar**

Três amostras de água do mar foram coletadas em diferentes praias da cidade de Salvador (Praia do Porto da Barra, Praia de Ondina e Praia do Rio Vermelho) e submetidas à metodologia proposta. As amostras foram filtradas com membranas de celulose (0,45 µm) e sistema de filtração á vácuo e ajustadas ao valor de pH ideal e analisadas conforme a metodologia descrita no item anterior, para cada sistema em estudo. Realizou-se a determinação dos cátions metálicos Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> utilizando-se o método da adição de analitos. Para 50 mL de cada amostra foram adicionados 5 µg dos metais. A determinação foi efetuada por FAAS. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 14.

**Tabela 14. Comparação das Metodologias para determinação de Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em Água do Mar**

Amostra / Metal	Sistemas			
	XAD-7 / VAS (µg/mL)	Recuperação (%)	Dowex 1X8-50 / VAS (µg/mL)	Recuperação (%)
<b>Praia do Porto da Barra</b>				
Mn	0,115 ± 0,002	98,6	0,112 ± 0,001	90,5
Cu	0,061 ± 0,001	95,6	0,051 ± 0,001	95,2
Zn	0,112 ± 0,002	101,5	0,108 ± 0,003	96,4
<b>Praia de Ondina</b>				
Mn	0,123 ± 0,003	96,0	0,118 ± 0,002	92,1
Cu	0,060 ± 0,001	95,1	0,059 ± 0,002	95,4
Zn	0,110 ± 0,004	102,5	0,095 ± 0,003	101,0
<b>Praia do Rio Vermelho</b>				
Mn	0,117 ± 0,001	96,1	0,112 ± 0,003	90,0
Cu	0,053 ± 0,003	95,2	0,061 ± 0,001	95,5
Zn	0,092 ± 0,003	102,2	0,085 ± 0,004	100,6

Os resultados obtidos para água do mar, com as metodologias propostas, estão de acordo com os valores estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) [70], o qual estabelece, na resolução no 20 de 1986, os teores máximos das substâncias potencialmente prejudiciais ao homem em águas salinas (tabela 15).

**Tabela 15 . Teores máximos das substâncias potencialmente prejudiciais ao homem estabelecidos pelo CONAMA**

<b>Metal</b>	<b>Teores máximos de metais estabelecidos pelo CONAMA (<math>\mu\text{g}/\text{mL}</math>)</b>
Mn	0,10
Cu	0,05
Zn	0,17

## **6. Considerações Finais**

O desenvolvimento do trabalho consistiu num grande desafio uma vez se propôs estudar as potencialidades do reagente Vermelho de Alizarina S quando impregnado nas resinas Amberlite XAD-7 e Dowex 1X8-50, para posterior aplicação destes sistemas, na separação e pré-concentração de Mn, Zn e Cu, em matrizes aquosas, com diferentes teores salinos.

O processo de impregnação foi realizado por contato mecânico entre o reagente VAS e quantidade definida de resina por um período de 3 horas, com posterior filtração a vácuo. As resinas foram impregnadas com o VAS, através dos processos de troca-iônica e adsorção física para os sistemas Dowex 1X8-50/VAS e XAD-7/VAS, respectivamente. A eficiência deste processo foi evidenciada com a análise dos espectros obtidos por FTIR. As fases sólidas obtidas mostraram-se estáveis e eficientes.

A tabela 16 apresenta uma comparação das condições ótimas, através da análise das variáveis estudadas, para os sistemas químicos XAD-7/VAS e Dowex 1X8-50/VAS.



**Tabela 16. Comparação das variáveis otimizadas para os sistemas propostos**

<b>Variáveis</b>	<b>Dowex 1X8-50/VAS</b>	<b>XAD-7/VAS</b>
pH	8,1	9,0
Tipo de Eluente	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>
Concentração de Eluente (mol.L <sup>-1</sup> )	2,0	3,0
Volume de Eluente (mL)	20,0	5,0
Tempo de complexação (min)	90	5
Massa de reagente (g) para impregnar 5,0 g de resina	0,375	0,125
Quantidade de Fase sólida (g) ( 50 µg de metais)	0,75	0,50
Capacidade da Fase sólida (µg de metais / g de resina)	50	Mn: 500 Zn e Cu: 200
Interferentes	Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> e Ba <sup>2+</sup> e PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> e Ba <sup>2+</sup>
Fator de Pré-concentração	Cu e Zn: 5	Mn e Cu: 10 Zn: até 50
Reutilização da Fase Sólida	1 vez	6 vezes

## **7. Conclusões**

Os sistemas químicos estudados apresentaram comportamentos específicos, com algumas semelhanças que podem ser visualizadas. Ambos os sistemas complexam os metais em investigação em meio básico, utilizam  $\text{HNO}_3$  como eluente ideal, em concentrações variadas, e são afetados por  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  consideravelmente. Por outro lado, diferenças significativas para as variáveis: cinética de reação, estabilidade frente à presença de ânions e consumo de reagentes, foram encontradas. Estas variáveis são parâmetros essenciais para o desenvolvimento de metodologias analíticas para separação e pré-concentração de espécies químicas, pois o químico deve ser racional e optar por sistemas rápidos, eficientes e com baixo custo.

Com base nos dados obtidos na realização deste trabalho, sugere-se que o sistema mais eficiente para a separação e pré-concentração de Mn, Zn e Cu em matrizes salinas seja o sistema onde se utiliza a fase sólida Amberlite XAD-7/VAS. O sistema apresentou uma rápida cinética de reação para complexação dos metais, um consumo baixo de eluente e reagentes, maior estabilidade frente aos eletrólitos interferentes estudados e maiores fatores de pré-concentração. Por outro lado, a desvantagem deste sistema é a liberação do reagente orgânico do suporte quando se utiliza uma maior quantidade de solução aquosa e maior tempo de contato entre as mesmas, devido a solubilidade do reagente em água. Logo, como perspectivas, pode-se desenvolver uma metodologia para Análise por Injeção em Fluxo (FIA), visando automação deste sistema.

O sistema Dowex 1X8-50/VAS apresentou retenção quantitativa para Zn e Cu e pode ser utilizado para separação e pré-concentração destes metais. A depender do propósito da metodologia poderá ser empregado para separação de Mn, porém com um menor percentual de recuperação.

Os sistemas estudados foram aplicados em análise de solução fisiológica (teor salino de 0,9%) e água do mar (teor salino de ~3,5%), amostradas na região metropolitana da cidade de Salvador-BA. Testes de recuperação com adição de 5 µg de Mn, Cu e Zn às amostras revelaram eficiência no que diz respeito à exatidão e a precisão do procedimentos propostos, com retenção quantitativa maior ou igual a 95%.

## **8. Referências Bibliográficas**

[1] RUBINSON, J. F. & RUBINSON, K. A. *Contemporary Chemical Analysis*. 1<sup>st</sup> Ed, Prentice-Hall Inc. New Jersey (1998).

[2] BURCH, R.E. et al. "Newer Aspects of the Roles of zinc, Manganese and copper in Human Nutrition". *Clin. Chem.* 21/4, 501 – 520 (1975).

[3] WOUWE, J. P. V. "Clinical and Laboratory Assessment of Zinc Deficiency in Dutch Children". *Bio.Trace Elem. Research*, 49, 211 (1995).

[4] CAPPUIS, P. et al."A Sequential and Simple Determination of Zinc, Copper and Aluminium in Blood Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry". *Clin. Chim. Acta*, 206, 155-165 (1992).

[5] GINÉ, M. F. et al."Determination of Cadmium in Biological Materials by Tungsten Ciol Atomic Absorption Spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, 8, 243-245 (1993).

[6] TSALEV, D.L. *Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Enviromental Health Practice*. Vol. II. CRC Press, USA (1984).

[7] CHRISTIAN, G. D. et al. "Medicine, trace Elements and Atomic Absorption Spectroscopy". *Anal. Chem.* 41 (1), 24-40 (1969).

[8] SARGENTELLI, V. e outros. "Aspectos do Metabolismo de cobre no homem". *Química Nova*, 19 (3), 290-293 (1996).

[9] TANAKA, S. *Occupational Medicine*. 3ª edição. Edt. Mosby – Year Book Inc. USA (1994).

[10] GALVÃO, L. A. C. & COREY, G. *Manganês*. Serie Vigilância – Centro Panamericano de Ecologia Humana y Salud. México (1987).

[11] da SILVA, J.J.R.F. “*Elementos Químicos em Biologia – Efeitos da Deficiência e do Excesso de Elementos Essenciais*”. Bol. Soc. Port. Quim. (1979).

[12] PRASAD, A. S. & OBERLEAS, D. *Trace Elements in Human Health and Disease*. Vol. 1. Academic Press, New York (1976).

[13] MOREIRA, B. C. T. “*Pré-concentração por extração em Fase Sólida: Algumas Aplicações de Dowex 1X8 Impregnada com Calcon e Calmagita*”. Tese de Doutorado – UFBA (1999).

[14] LOPES, L. “*Separação e Pré-concentração de Cádmio, Chumbo, Cobre, Níquel e Zinco, usando Extração em Fase Sólida com Ditizona e naftaleno Coprecipitados*”. Dissertação de Mestrado – UFBA (1999).

[15] SOYLAK, M. et al. “*Determination of Some Traces Metals in Dialysis Solutions by Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration*”. Anal. Letters, 26(9), 1997 – 2007 (1993).

[16] HERRUZO, F.H. et al. “*Eliminación de manganês de las aguas por adsorción*”. Afinidad XLVI, 409 (1987).

[17] MARIANO, V. S. “Co-precipitação como técnica de pré-concentração para dosagem de traços de metais em salmouras”. Dissertação de Mestrado, UFBA, 1992.

[18] YOSHIMURA, K. et al. “Ion-Exchanger Colorimetry – III Microdetermination of Zinc in Water”. *Talanta*, 25, 579-583 (1978).

[19] ZHANG, M. & FLORENCE, T. M. “A novel adsorbent for the determination of the toxic fraction of copper in natural waters”. *Anal. Chim. Acta*, 197, 137-148 (1987).

[20] COLOMBINI, M. P. & FUOCO, R. “Determination of Manganese at ng/mL levels in natural waters by differential pulse polarography”. *Talanta*, 30, (12), 901-905 (1983).

[21] CORSINI, A. et al. “Speciation of soluble manganese in lakewater with Chelex-100 and polyacrilate resin, XAD-7”. *Can. J. Chem.* 65, 915-918 (1987).

[22] TEIXEIRA, L. S. G. “Aplicações de 1-2-(Tiazolilazo)-2-Naftol imobilizado em sílica funcionalizada C18 em espectrofotometria em fase sólida”. Tese de Doutorado. UFBA-2000.

[23] MARINA, M. L. et al. “Retention of Organic Ligand on Anionic and Non-Ionic Resins: Application to the Separation and Preconcentration of Metals Ions”. *Microchem. Journal*, 33, 275-294 (1986).

[24] INCZÉDY, J. *Analytical Applications of Ion Exchangers*. 5ª edição. Pergamon Press, Budapeste (1966).

[25] MARHOL, M. *Ion Exchangers in Analytical Chemistry their Properties and use in Inorganic Chemistry*. In: Wilson & Wilson's *Comprehensive* (1982).

- [26] BRAJTER, K. "Application of ligands with sulphonic groups to the separation of metals ions strongly basic anion exchangers". J. Chrom., 102, 385-390 (1974).
- [27] CHIKUMA, M. et al. "Chelatin-forming resins prepared by modification of anion-exchange resins". Talanta, 27, 807-810 (1980).
- [28] CROMPTON, T. R. *The Analysis of Natural Waters*. Vol.2. Oxford University Press Inc., USA (1993).
- [29] COLLINS, C. H. e colaboradores. *Introdução a Métodos Cromatográficos*. 7ª Edição. Editora da UNICAMP (1997).
- [30] FERREIRA, S. L. C. et al. "Copper determination in natural water samples by using FAAS after preconcentration onto amberlite XAD-2 loaded with calmagite". Talanta, 50, 1253-1259 (2000).
- [31] FERREIRA, S. L. C. et al. "Separation and Preconcentration of Cobalt after Sorption onto Amberlite XAD-2 loaded with 2-(2-Thiazolilazo)-p-cresol". Anal. Sciences, 15, 189-191 (1999).
- [32] SOYLAK, M. et al. "Spectrophotometric determination of molybdenum in steel samples utilizing selective sorbent extraction on Amberlite XAD-8 resin". Anal. Chim. Acta, 322, 111-115 (1996).
- [33] SOYLAK, M. & DOGAN, M. "Separation and enrichment of zinc, copper, iron, cadmium, cobalt, and nickel from urine with Amberlite XAD-16 resin". Trace Elem. And Electrolytes, 13, (3), 130-132 (1996).

[34] SOYLAK, M. et al. "Column separation and enrichment of trace amounts of Cu, Ni and Fe on XAD-16 resin in industrial fertilizers after complexation with 4-(2-Thiazolylazo) resorcinol". J. Trace and Microprobe Techniques, 15(2), 197-204 (1997).

[35] ROHM and HAAS Co. *Boletim Técnico da resina Amberlite XAD-7*.

[36] WAN, C. et al. "Two-column for Preconcentration of Trace Metals in Natural Waters on Acrylate Resin". Anal. Chem, 57, 719-723 (1985).

[37] SOYLAK, M. et al. "Preconcentration of trace amounts of tungsten on Amberlite XAD-7 for its spectrophotometric determination in hot spring water". Fresenius J. Anal. Chem. 351, 308-310 (1995).

[38] DE VITO, I. E. et al. "Determination of trace rare earth elements by X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration on a new chelating resin loaded with torin". Talanta, 49, 929-935 (1999).

[39] TEWARI, P. K. & SINGH, A K. "Amberlite XAD-7 impregnated with Xylenol Orange: a chelating collector for preconcentration of Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Fe(II) ions prior to their determination by flame AAS". Fresenius J. Anal. Chem. 367, 562-567 (2000).

[40] MOLODOVAN, Z. & VLĂDESCU, L. "Preparation, characterization and metal sorption studies of a Chrome-Azurol-S-loaded anion-exchange resin". Talanta, 43, 1573-1577 (1996).



[41] CHENG, K. L. et al. *Handbook of Organic Analytical Reagents*. CRC Press Inc, USA (1982).

[42] WELCHER, F. J. *Organic Analytical Reagents*, vol.4, 3rd ed. 1948, USA, 624 pgs.

[43] ATACK, W. F. "A new reagent for the detection e colorimetric estimation of aluminium". *J. Soc. Chem. Ind.* 34, 936-7 (1915).

[44] KING, H. G. C. & PRUDEN, G. "The Purification of commercial Alizarin Red S for determination of Aluminium in Silicate Minerals". *Analyst*, 93, 601-605 (1968).

[45] WILSON, C. L. & WILSON, D.W. *Comprehensive Analytical Chemistry*. Vol. 1<sup>A</sup> - Classical Analysis. Elsevier Publishing Company. New York, 1959.

[46] HOLZBECHER, Z. et al. *Handbook of Organic Reagents in Inorganic Analysis*. Trad. KOTRLY, S. John Wiley e Sons Inc. Czechoslovakia (1976).

[47] FRITZ, J. S. & FREELAND, M. Q. "Direct Titrimetric Determination of Sulfate". *Anal.Chem.* 26, 10 (1954).

[48] OWENS, E. G. & YOE, J.H. "Derivatives of 1,4-dihydroxyantraquinone as metal indicators in the titration of thorium with disodium EDTA". *Anal. Chim. Acta*, 23, 321-324 (1960).

[49] SINGH, R.P. "Alizarin Red S as Metallochromic Indicator in the Complexometric Titration of Lead and Copper". *Fresenius Z. Anal. Chem.* 258: (2) 125, (1972).

- [50] MUKHERJI, A . K. & DEY, A. K. "Spectrophotometric study of copper alizarinsulfonate complex". J. Indian. Chem. Soc. 34, 461-466 (1957).
- [51] MUKHERJI, A . K. & DEY, A. K. "Sodium Alizarin sulfonate as colorimetric reagent in inorganic analysis: influence of pH changes on structure of reagent and color reactions with metallic ions". Proc. Natl. Acad. Sci. – India (1957).
- [52] MUKHERJI, A . K. & DEY, A. K. "Colorimetric determination of bivalent copper with sodium 3-alizarinsulfonate as a reagent". Bull. Chem. Soc. Japan 31, 521-524 (1958).
- [53] PARISSAKIS, G. & KONTOYANNAKOS, J. "Structure of the zirconium-Alizarin S complex in relation to pH changes". Anal. Chim. Acta 29, 220-226 (1963).
- [54] ZITTEL, H.E. & FLORENCE, T. M. "Voltametric and Spectrophotometric study of the zirconium- Alizarin Red S complex". Anal.Chem. 39,(3), 320-326, (1967).
- [55] GOVIL, P.K. & BANERJI, S.K. "Spectrophotometric determination of microamounts of zinc (II) with Alizarin Red S". Bull. Inst. Chem. Acad. Sin. 24, 81-85 (1977). Chem. Abstr. Vol 87, 1977 (87:77898c).
- [56] CHIMPALEE, N. et al. "Flow-injection spectrofluorimetric determination of boron using Alizarin Red S in aqueous solution". Anal. Chim. Acta, 282, 643 – 646 (1993).
- [57] PEREIRA, A. V. e outros. "Determinação Espectrofotométrica de aspartame em adoçantes por injeção em fluxo usando um reator em fase sólida contendo fosfato de zinco imobilizado". Química Nova, 23 (2), 167-172 (2000).

[58] YASUDA, S. K. & LAMBERT, J.L. “*Cellulose Supported Thorium-Alizarin Red S Reagent for Fluoride Ion Determination*”. *Anal. Chem.* 30, (9), 1485-1489 (1958).

[59] OTOMO, M. & TONOSAKI, K. “*Solvent Extraction of the Ondanium-Alizarin Red S Chelate as its 1,3-diphenylguanidium salt*”. *Talanta*, 18, 438-441 (1971).

[60] SAXENA, R. et al. “*Synthesis of a chelating polymer matrix by immobilizing Alizarin Red S on Amberlite XAD-2 and its application to the preconcentration of lead (II), cadmium (II), zinc (II) and nickel (II)*”. *Anal. Chim. Acta* 295, 199-204 (1994).

[61] NAGAHIRO, T. et al. “*Column Preconcentration of Aluminium and Copper (II) in alloys, biological samples, and Environmental samples with Alizarin Red S and Cetyltrimethylammonium – Perchlorate Adsorbent Supported on Naphthalene using Spectrometry*”. *Microchemical Journal*, 52, 247-256 (1995).

[62] ESTELA, J.M. et al. “*Kinetic determination of Manganese by its catalytic effect on the oxidation of Alizarin S by hydrogen – peroxide*”. *Termochimica Acta*, 200, 467-474 (1992).

[63] ABD EL WAHED, M. G. et al. “*Chemical and Physical properties of some divalent transition metals ions with Alizarin S*”. *Can.J. of Analytical Sciences and Spectroscopy* 43, (2), 37-43 (1998).

[64] MOUCHREK FILHO, V. E. e outros. “*Estudo voltamétrico do complexo de Cobre (II) com o ligante Vermelho de Alizarina S adsorvido na superfície do eletrodo de grafite pirolítico*”. *Química Nova* 22 (3) 312-315 (1999).

[65] SHRINER, R. L. et al. *Identificação Sistemática dos Compostos Orgânicos – Manual de Laboratório*. Trad. Horácio Macedo. 6ª edição. Edt. Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1983).

[66] POUCHERT, C. J. *The Aldrich Library of Infrared Spectra*. 2ª edição. Aldrich chemical Company, USA (1975).

[67] SILVERSTEIN, R. M. et al. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Trad. Ricardo B. Alencastro. 5ª edição. Edt. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro (1994).

[68] KENNISH, M. J. *Practical Handbook of Marine Science*. 2ª edição. CRC Press. USA (1994).

[69] MEIER, P. C. & ZUND, R. E. *Chemical Analysis – Statistical Methods in Analytical Chemistry*. Edt. John Wiley & Sons Inc. New York (1993).

[70] *Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Nº 20, de 18 de junho de 1986*.

[71] VARIAN – Analytical Methods FAAS - *Manual da Varian SpectrAA 220*.