

EDSON LUIZ DA SILVA

**DETERMINAÇÃO FOTOMÉTRICA DE TRAÇOS DO ALUMÍNIO,
USANDO UM PASSO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM FLUXO COM
RESINA CATIONICA AMBERLITE IR-120**

Dissertação apresentada como requisito
parcial à obtenção do grau de Mestre.
Curso de Pós-Graduação em Química Analítica.
Universidade Federal de Santa Catarina.
Orientador: Prof. Dr. Roldão R. U. de Queiróz.

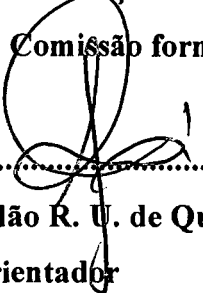
FLORIANÓPOLIS


2000

EDSON LUIZ DA SILVA

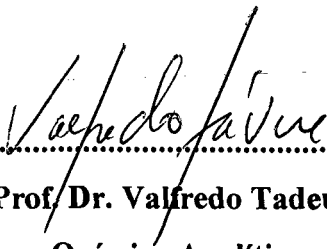
**DETERMINAÇÃO FOTOMÉTRICA DE TRAÇOS DO ALUMÍNIO,
USANDO UM PASSO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM FLUXO COM
RESINA CATIONICA AMBERLITE IR-120**

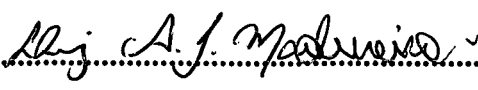
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre, no Curso de Pós-Graduação em Química Analítica da Universidade Federal de Santa Catarina, pela Comissão formada pelos professores:

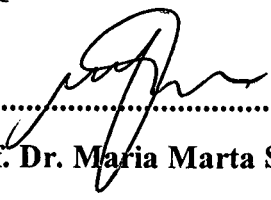

.....
Prof. Dr. Roldão R. U. de Queiróz
Orientador


.....
Prof. Dr. Valdir Soldi
Coordenador

Membros da Banca:


.....
Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávere
Química Analítica - UFSC


.....
Prof. Dr. Luiz A. dos Santos Madureira
Química Analítica - UFSC


.....
Prof. Dr. Maria Marta S. Sierra
Química Analítica - UFSC

Florianópolis, 13 de fevereiro de 2000

AGRADECIMENTOS

- Agradeço aos professores do Departamento de Química e colegas de trabalho, os quais colaboraram de forma direta ou indiretamente na minha formação;
- Ao Prof. Reinaldo, Prof. Eduardo e, principalmente, ao Edgard, pela contribuição e sugestões dadas para enriquecer este trabalho;
- Ao meu orientador, Prof. Roldão, pelo fato de auxiliar-me na execução deste trabalho;
- Aos professores membros da banca, pela paciência e dedicação que tiveram para fazer as devidas correções desta dissertação;
- À minha família, pelo apoio que recebi no decorrer destes anos;
- E, especialmente a Deus, pois através dele obtive perseverança para alcançar este objetivo tão importante de minha vida.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 REVISÃO DA LITERATURA.....	1
1.2 OBJETIVO.....	19
2 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
2.1 EQUIPAMENTOS.....	20
2.2 REAGENTES.....	20
2.3 PROCEDIMENTOS.....	22
2.3.1 PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE ALUMÍNIO.....	22
2.3.2 PREPARAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	24
2.3.2.1 PELO MÉTODO DO VOGEL COM MODIFICAÇÃO.....	24
2.3.2.2 PELO MÉTODO PADRÃO.....	24
2.3.2.3 PELO MÉTODO PADRÃO COM MODIFICAÇÕES.....	25
2.4 DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO.....	26
2.4.1 NA BURETA.....	26
2.4.2 EM FLUXO.....	27
2.5 PARÂMETROS DE TRABALHO.....	29

2.5.1 PARA INICIAR A OTIMIZAÇÃO NA BURETA.....	29
2.5.2 PARA INICIAR OS TESTES PRELIMINARES NO SISTEMA EM FLUXO.....	29
2.5.3 APÓS A OTIMIZAÇÃO NO SISTEMA EM FLUXO.....	30
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
3.1 TESTES PRELIMINARES.....	31
3.1.1 EM SISTEMA CONVENCIONAL.....	31
3.1.2 EMPREGANDO PRÉ-CONCENTRAÇÃO NA BURETA.....	37
3.1.3 EMPREGANDO PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM FLUXO.....	40
3.2 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRABALHO.....	44
3.2.1 OTIMIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ELUENTE.....	44
3.2.2 OTIMIZAÇÃO DA VAZÃO DO ELUENTE.....	45
3.2.3 OTIMIZAÇÃO DO VOLUME DE ELUENTE.....	46
3.2.4 OTIMIZAÇÃO DA VAZÃO DE AMOSTRA.....	47
3.2.5 OTIMIZAÇÃO DO pH DA REAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO.....	48
3.3 ESTUDOS ADICIONAIS.....	49
3.3.1 SATURAÇÃO DA COLUNA COM ALUMÍNIO.....	49
3.3.2 DILUIÇÃO DA AMOSTRA.....	50
3.3.3 CONDICIONAMENTO DA RESINA.....	51
3.3.4 PREPARAÇÃO DE UMA COLUNA COM DIÂMETRO MENOR.....	52
3.3.5 INTERFERENTES.....	53
3.4 PREPARAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	55
3.5 DETERMINAÇÃO DO ANALITO NAS AMOSTRAS.....	56
3.6 FIGURAS ANALÍTICAS DE MÉRITO.....	58

4 - CONCLUSÕES.....	60	vi
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61	

LISTA DE FIGURAS

1. Sistema de pré-concentração na bureta e os passos do processo de complexação do alumínio, para sua posterior determinação fotométrica..... 26
2. Sistema de pré-concentração em fluxo com o injetor na posição de pré-concentração..... 28
3. Curva de calibração A: de acordo com o procedimento do Vogel com modificação; B: com adição de ácido clorídrico na solução da reação..... 32
4. Curvas de calibração - A: de acordo com o procedimento do Vogel com modificação; B: segundo o procedimento do Standard Methods; C: usando o procedimento do Standard Methods com modificações..... 33
5. Curvas de calibração pelo Método Padrão com modificações, testando os seguintes volumes de corante: 0,5; 0,75 e 1,0 mL..... 34
6. Curvas pelo Método Padrão com modificações, testando os seguintes volumes da solução de hidroxilamina 5 %: 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 mL..... 35
7. Curvas de calibração pelo Método Padrão com modificações, testando os seguintes volumes da solução de cloreto de sódio: 0; 0,6; 1,2 e 1,8 mL..... 36
8. Curva para representar o ponto de saturação da coluna, contendo 0,3 g de resina, com o íon alumínio..... 49
9. Curva para representar o comportamento no sinal do analito quando uma quantidade fixa de alumínio foi pré-concentrada, variando a concentração..... 50
10. Curva para demonstrar a interferência do ferro III em 20 mL de amostra contendo 1,875 µg de alumínio..... 53
11. Curva representando a interferência do cobre em 20 mL de amostra contendo

1,875 μg de alumínio.....	54
12. Curva de calibração empregando a pré-concentração do analito.....	55
13. Curva de calibração sem a pré-concentração do analito. O ponto C_2 representa a pré-concentração de 40 mL de solução, contendo a mesma massa de alumínio em relação ao ponto C_1 , que é sem pré-concentração.....	58

LISTA DE TABELAS

1. Otimização do volume de eluente na bureta.....	39
2. Otimização da vazão do eluente.....	39
3. Estudo da concentração do ácido em fluxo.....	40
4. Primeira e segunda otimização da concentração do eluente.....	43
5. Otimização da concentração do eluente.....	44
6. Otimização da vazão do eluente.....	45
7. Otimização do volume de eluente.....	46
8. Otimização da vazão de amostra.....	47
9. Otimização do pH da reação de complexação.....	48
10. Comparação entre os valores reais e encontrados das amostras analisadas.....	56
11. Determinação do analito nas amostras.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS

DPR.....	Desvio padrão relativo
n.....	Número de replicatas
FIA.....	Análise por injeção em fluxo
HMDE.....	Eletrodo de mercúrio gotejante
T.....	Temperatura
ΔS	Varição de entropia
ΔH	Varição de entalpia
V.....	Volume
M.....	Molaridade
m.....	Massa
PM.....	Massa molecular
λ	Comprimento de onda
A.....	Absorvância
DP.....	Desvio padrão absoluto
NIST.....	National Institute of Standards and Technology
C.....	Concentração
F_R	Fator de recuperação
F_E	Fator de enriquecimento
LD.....	Limite de detecção
S.....	Sinal

RESUMO

Este trabalho apresenta uma metodologia para a determinação espectrofotométrica de traços do alumínio em água, usando um passo de pré-concentração por troca iônica com resina catiônica Amberlite IR-120. Para isto foram utilizados: uma bomba peristáltica, um injetor e uma coluna preparada a partir do tubo de polietileno de uma seringa de 1 mL, preenchida com 0,3 g da resina. A pré-concentração e eluição do analito foram feitas em fluxo, sendo que a eluição foi realizada com ácido clorídrico 4 mol L^{-1} em contracorrente. Em uma segunda etapa, fora do sistema de fluxo, o eluato foi neutralizado com hidróxido de sódio 4 mol L^{-1} , e submetido à reação com eriocromocianina em solução tamponada a pH 5,85, segundo a metodologia do Standard Methods com algumas modificações. A leitura de absorvância foi realizada em $\lambda = 535 \text{ nm}$. Os parâmetros otimizados foram: concentração, vazão e volume do eluente, vazão da amostra e pH da reação de complexação. Nas determinações de alumínio em água potável e de hemodiálise, obtiveram-se fatores de enriquecimento de 1,65 e 66 vezes, respectivamente. Os resultados apresentaram desvio padrão relativo médio de 4,5 %. Uma amostra certificada SRM 1643d - Trace Elements in Water, do NIST - contendo $127,6 \pm 3,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Al foi analisada e apresentou desvio de + 0,7 % em relação ao valor certificado.

ABSTRACT

This work presents a methodology for the spectrophotometric determination of aluminum trace in water, making use of Amberlite IR-120 exchange cation resin for preconcentration step. In the flow manifold were used: a peristaltic pump, a manual injector and a resin column. The column was made with 1 mL polyethylene syringe, filled with 0,3 g of resin. The preconcentration and elution were made in flow, and the elution was accomplished with 4 mol L⁻¹ hydrochloric acid solution in backflow. In a second stage, out of the flow system, the eluate was neutralized with 4 mol L⁻¹ sodium hydroxide solution, and submitted to reaction with eriochrome cyanine in buffer solution at pH = 5.85, according to Standard Method's methodology with some modifications. The absorbance reading was accomplished at $\lambda = 535$ nm. The optimized parameters were: eluent concentration, eluent flow, eluent volume, sample flow and pH of complex formation reaction. In the determinations of aluminum in drinking water and hemodialysis water, the enrichment factors were 1.65 and 66 times, respectively. The relative standard deviation of results were about 4.5 %. A certified sample SRM 1643d - Traces Elements in Water from NIST - with 127.6 ± 3.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Al was also analyzed. The result showed a relative deviation of + 0.7 % with respect the certified value.

1. INTRODUÇÃO

1.1. REVISÃO DA LITERATURA

A evolução da vida, dentro de uma biosfera rica em alumínio - o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre - não foi bem sucedida no desenvolvimento de uma função biológica útil deste metal. Pelo contrário, estudos recentes relataram que níveis altos deste elemento, no corpo humano, estão intimamente ligados a determinadas patologias [1, 2]. Ele é amplamente disperso em minerais de silicato (micas e feldspatos). Em feldspatos e argilas, o alumínio forma o componente estrutural essencial, sendo estes minerais denominados aluminossilicatos. É preparado em grande escala a partir da bauxita, que é purificada por dissolução em solução de hidróxido de sódio e reprecipitação com dióxido de carbono. Após dissolver-se em criolita na temperatura de 800-1000 °C, o íon sofre o processo de eletrólise. Embora o metal seja altamente eletropositivo, é resistente à corrosão, porque um filme de óxido é formado sobre a sua superfície quando exposto ao ar [3].

A concentração de alumínio dissolvido na maioria das águas neutras é baixa, por causa da solubilidade relativamente baixa dos seus minerais naturais (feldspatos e rochas ígneas). Ácidos minerais fortes, que podem estar presentes na chuva devido à poluição atmosférica, solubilizam parte do alumínio presente nos minerais, aumentando a sua mobilidade para as águas naturais. Esta mobilidade geoquímica é o resultado de uma interação entre o metal e oxiácidos de enxofre ou nitrogênio. A sua exposição ao homem tem crescido nas últimas

décadas. Vários autores têm relatado a concentração média de alumínio na hidrosfera de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e em água potável de $240 \mu\text{g L}^{-1}$ [1, 4, 5].

Há uma preocupação crescente sobre as conseqüências ambientais da mobilidade geoquímica deste elemento, em solos e sistemas aquáticos, onde a sua concentração aumentou consideravelmente como um resultado da chuva ácida. Solos acidificados devem causar a mobilização e transporte deste metal de reservatórios edáficos para as águas de superfície. Estudos indicam que a presença de espécies de alumínio parecem desempenhar uma parte do controle de pH nas águas de solo ácido, na faixa de pH entre 3 e 6.

Nas águas ácidas, este elemento está recebendo maior atenção, devido aos efeitos tóxicos para os organismos aquáticos e terrestres. Algumas formas de Al monomérico inorgânico são altamente tóxicas aos peixes e outros organismos aquáticos. Driscoll *et al.* relataram que as espécies hidroxí de alumínio, positivamente carregadas, são mais tóxicas aos peixes do que os seus complexos orgânicos. Estudos revelaram a perda de peixes nos lagos e rios, devido ao seu alto teor nestes sistemas. Há evidência que a presença de ácidos húmicos, nestas águas, diminui o seu efeito tóxico para animais e plantas. Portanto, substâncias húmicas poderiam ser usadas para reduzir a sua toxicidade [1, 5].

Assim como para outros metais traço, o impacto potencial de alumínio sobre o ambiente, animais e homens pode ser adequadamente avaliado, quando a natureza e concentração de cada espécie individual é conhecida. Porém, a química deste elemento, em meio aquoso, é um sistema altamente complexo e dinâmico. Além das fases sólidas e espécies monoméricas baixas, várias formas coloidais metaestáveis existem. As propriedades físico-químicas destes colóides estão continuamente variando com o tempo, e portanto afetando os resultados analíticos. A cinética destes processos de transformação, provavelmente, não

depende apenas do pH e temperatura, mas também da força iônica e da presença de ligantes inorgânicos e orgânicos [6]. Driscoll distinguiu três formas de alumínio baseado no método colorimétrico com 8-hidroxiquinoleína, combinado com a separação por troca iônica e extração líquido-líquido. Isto permitiu a determinação de alumínio solúvel em ácido (Al polimérico coloidal e complexos orgânicos estáveis), monomérico não lábil (complexos orgânicos de Al) e monomérico lábil (íon livre e complexos de fluoreto, sulfato e hidróxi de Al) [1].

Em soluções aquosas, dependendo do pH, têm sido relatadas as seguintes espécies: Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$. Acima de pH 4, o composto insolúvel $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ começa a precipitar, e se redissolve somente se o pH torna-se alto suficiente para formar a espécie solúvel $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. O cátion Al^{3+} comporta-se como um ácido forte de Lewis e pode reagir com muitos ânions inorgânicos, como fosfato, sulfato e, especialmente, fluoreto. É provável que, em muitos sistemas, o alumínio aquoso esteja presente principalmente como complexo de fluoreto. Ligantes orgânicos, como salicilato, oxalato e malonato, também formam complexos estáveis. Logo, a maior parte deste elemento, nas águas naturais, encontra-se na forma de complexos. A estabilidade relativa destes complexos é uma função do pH e concentração de outros ânions. Substâncias húmicas, presentes em águas ambientais, apresentam os grupos carboxilas e fenólicos, que interagem fortemente com o íon. Rochas e minerais, como caulim, cinza vulcânica, areia feldspática, alumina e vários minerais argilosos, são capazes de adsorver as espécies mononucleares e polinucleares de alumínio. Espécies polinucleares têm sido estudadas e utilizadas para coagular e remover materiais húmicos da água [7, 5].

Sulfato de alumínio é amplamente usado nas estações do tratamento de água. Na hidrólise do sal, o íon Al^{3+} é convertido em hidróxido de alumínio, um precipitado gelatinoso

com uma grande área superficial, que permite adsorver as impurezas presentes na água. Uma pequena fração destes íons permanece na solução. Uma alternativa é o uso dos compostos de ferro III, que reage com a água da mesma forma como o íon alumínio, porém, é menos eficiente. Polieletrólitos orgânicos também foram usados, mas não foram bem vindos, por introduzirem traços de compostos carcinogênicos na água. A espécie tóxica de alumínio é considerada o cátion $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, devido a sua forma cineticamente favorecida na reação com proteínas. A difusão do íon $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, relativamente pequeno, através da membrana de diálise durante o processo de hemodiálise, deve ser mais fácil do que aquelas espécies polimerizadas, mais volumosas. As membranas Donnan, usadas em unidades de diálise, não são eficientes como os rins na eliminação deste íon. Para reduzir a sua concentração em soluções de diálise, a água usada na diluição do concentrado passa por um trocador catiônico. Por causa dos grandes volumes envolvidos, há um aumento significativo no custo do tratamento [7].

Por muito tempo, o alumínio foi considerado um elemento não tóxico e não absorvível pela região gastrointestinal. Estudos mais recentes, contudo, expõem a sua toxicidade ao homem, incluindo memória alterada, convulsões, variações nas características do eletroencefalograma, uremia, mal de Shaver (pulmão), mal de Alzheimer (cérebro) e também riscos de câncer no pulmão e pâncreas, e leucemia. Em níveis de traços, em água usada na diálise, ele pode causar dano ao cérebro, enfermidade nos ossos e anemia [8]. Uma variedade de efeitos fisiológicos prejudiciais tem sido observados, relacionados à presença deste metal em pacientes com problema renal crônico. Encefalopatia, anemia, distrofia dos ossos e cardiotoxicidade são desordens atribuídas à intoxicação por alumínio, em pacientes de hemodiálise [7].

Observou-se que o alumínio acumula-se em tecidos de alguns pacientes com problema renal crônico, e que este acúmulo é associado com o desenvolvimento subsequente de patologias já citadas. A fonte principal de contaminação por alumínio é a água usada na preparação da solução de diálise, cuja diluição do concentrado é aproximadamente 35 vezes. Também pode ter algumas contribuições reagentes químicos adicionados durante a sua preparação, que são essencialmente cloreto de sódio, potássio, magnésio e cálcio, acetato e bicarbonato de sódio [9, 10].

Estudos recentes sugerem uma possível correlação entre a concentração de alumínio maior que $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em água potável e incidência de demência senil [1]. Logo, o controle da sua concentração, em água potável e fluidos de diálise, torna-se obrigatório, evitando-se riscos à saúde [11]. Nos últimos anos, o monitoramento da quantidade deste elemento, em fluidos de diálise, tem recebido atenção crescente [9]. Estratégias de prevenção, em centros de diálise modernos, têm reduzido fortemente a ocorrência de demência dialítica, e terapias experimentais, com um quelante efetivo, também apresentaram alguns efeitos positivos no tratamento de pacientes com o mal de Alzheimer.

Em 1976, Alfrey *et al.* forneceram a primeira evidência convincente que a intoxicação por alumínio, em pacientes urêmicos dialisados, estava fortemente relacionada à demência dialítica. No mesmo ano, McLachlan *et al.* relataram que, níveis significativamente elevados do metal estão presentes em áreas selecionadas do cérebro, nos pacientes afetados pelo mal de Alzheimer. Sendo bem conhecida a sua toxicidade em pacientes com problema renal crônico, particularmente nesses tratados por hemodiálise, a Comunidade Européia adotou uma resolução que relaciona a quantidade máxima de alumínio presente em soluções de diálise peritoneal ($15 \mu\text{g L}^{-1}$), em soluções de hemofiltração ($10 \mu\text{g L}^{-1}$), em soluções diluídas para

hemodiálise ($30 \mu\text{g L}^{-1}$) e em água para diluição, que deve ser adequadamente tratada para reduzir a sua concentração, se a mesma exceder $30 \mu\text{g L}^{-1}$. Na mesma resolução, é recomendado uma frequência de monitoramento básico para a quantidade de alumínio no plasma ou soro, se o nível exceder $60 \mu\text{g L}^{-1}$, considerando que uma concentração de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ nunca deveria ser excedida [12, 2].

O interesse pelo elo potencial, entre níveis altos de alumínio em tecidos e várias desordens neurodegenerativas como o mal de Alzheimer, tem atraído a atenção sobre a entrada deste elemento, a partir de alimentos, água potável e fluidos de diálise, em indivíduos com problema renal crônico [13]. Considerando os fatos relatados, vários métodos para a sua determinação têm sido desenvolvidos. Entre os mais comumente usados estão o de cromatografia de troca iônica com detecção espectrofotométrica de fluorescência atômica, espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica e espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado [14]. As determinações por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, em amostras com alto teor de cálcio, podem resultar sérias interferências espectrais, tornando-se necessário um bom sistema para correção da absorção de fundo [13]. O alumínio pode ser determinado, por esta técnica, em soluções concentradas para diálise e soro de pacientes hemodialisados. Suas vantagens são velocidade de análise e faixa dinâmica linear maior [12].

Estudos relataram que, se a quantidade do metal na amostra é abaixo de $30 \mu\text{g L}^{-1}$, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite é a técnica de escolha, por causa da sua excepcional sensibilidade, embora a análise seja complexa. Para técnicas menos sensíveis, tais como espectrometria de absorção atômica em chama ou espectrometria de emissão atômica

com plasma indutivamente acoplado, métodos de pré-concentração podem superar os limites de sensibilidade [7]. Alguns deles são citados abaixo:

- usando a técnica de espectrometria de absorção atômica em chama,

- traços de alumínio, em água de hemodiálise, foram pré-concentrados por filtração, através de uma resina Chelex - 100 (mesh 100-200). O eluente foi uma solução de ácido nítrico 1 mol L⁻¹.

O uso de um captor, no sistema automatizado, permitiu o monitoramento contínuo de níveis do metal em água de hemodiálise [15];

- o metal foi pré-concentrado pelo uso de Chromotope 2R (o sal dissódico do ácido 2-fenilazo-1,8-dihidroxi-naftaleno-3,6-dissulfônico) imobilizado sobre a resina Amberlite IRA-400. A eluição foi feita com uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹. O método desenvolvido permitiu a determinação de alumínio, em água e fluidos de diálise, na faixa de concentrações de 24,8 - 525,0 e 10,0 - 20,0 µg L⁻¹, respectivamente [11];

- o enriquecimento do Al foi feito sobre carvão ativado em suspensão, como um complexo com cupferron, em pH de aproximadamente 4,8. Após a filtração, o resíduo foi seco e tratado com uma solução de ácido nítrico para posterior determinação. A curva de calibração foi linear de 16- 120 µg L⁻¹ e o desvio padrão relativo (DPR), para uma solução contendo 120 µg L⁻¹ de Al, foi de 4 % (n=14). As matrizes analisadas foram sucos de fruta e leite animal, e o limite de detecção do método foi de 3 µg L⁻¹, quando 250 mL de solução foi pré-concentrada em um volume final de 2 mL [13].

- usando espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de absorção atômica em chama,

- o alumínio foi enriquecido, usando um sistema FIA (análise por injeção em fluxo), em uma microcoluna recheada com resina aniônica Amberlite IRA-400. Em pH aproximadamente 7, as

moléculas do tampão foram adsorvidas sobre a superfície coloidal das partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Como as moléculas apresentam um grupo carregado negativamente, elas foram retidas pelo trocador aniônico. Uma solução de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} foi usada como eluente. Determinando o Al por espectrometria de absorção atômica, o limite de detecção foi de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ e o DPR, em $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de Al, foi de 2,7 %; por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, o limite de detecção foi de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ e o DPR, em $100 \mu\text{g L}^{-1}$, foi de 6 %. As amostras analisadas foram água e fluidos de diálise [7].

Para a determinação de traços do alumínio em água e fluidos de diálise, a técnica analítica mais frequentemente usada é espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Porém, a análise de concentrados de diálise não pode ser diretamente efetuada, devido ao alto conteúdo salino da amostra, cerca de 400 g L^{-1} , causando interferências de matriz e, adicionalmente, precisão insuficiente; já que a quantidade de alumínio, nesses fluidos, é normalmente próximo aos limites de determinação da técnica [9]. Modificadores químicos têm sido usados para se obter condições analíticas ótimas [14]. Usando um sistema FIA, por meio desta técnica, o metal foi determinado em níveis de ng L^{-1} em amostras altamente salinas. Ele foi pré-concentrado, como um complexo com Tiron (ácido 4,5-dihidroxi-1,3-benzenodissulfônico), sobre uma resina de troca aniônica macroporosa. O eluente foi uma solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O método resultou um limite de detecção de 1 ng L^{-1} e a precisão foi melhor do que 5 %, em uma solução de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ [16].

Numerosos métodos têm sido relatados para a determinação de alumínio em fluidos biológicos e produtos farmacêuticos. Tem recebido maior atenção a análise de soro, já que a concentração do metal, neste fluido, permite diagnosticar e monitorar pacientes de hemodiálise com risco de intoxicação por alumínio. Espectrometria de absorção atômica com forno de

grafite tem sido objeto de muitas publicações. Contudo, é bem conhecido que esta técnica apresenta muitos problemas de interferência química e absorção de fundo [12, 10]. Em produtos derivados do soro, o alumínio foi determinado por voltametria adsortiva. O metal forma um complexo com calmagita, sendo, em seguida, pré-concentrado adsortivamente sobre o HMDE em -0,24 V, em uma solução com agitação [17].

A determinação fluorimétrica de alumínio, em água do mar, foi realizada com pré-concentração em linha. O enriquecimento do metal ocorre em uma coluna, contendo 8-hidroxiquinoleína imobilizada sobre um polímero vinil, na forma de gel. Após a eluição, ele reage com lumogallion para formar um quelato, que é detectável por sua fluorescência. Um detergente não iônico (Triton X) foi usado para aumentar a fluorescência do complexo. O limite de detecção foi de $0,15 \text{ nmol L}^{-1}$ e a precisão de 1,7 % em $2,4 \text{ nmol L}^{-1}$ de Al [18].

Métodos espectrofotométricos, baseados em complexos binários com reagentes trifenilmetanos, tais como, cromo azurol S, eriocromocianina e violeta de pirocatecol, exibem sensibilidade moderada. Para determinação de traços do metal, um passo de pré-concentração é requerido. A introdução de um terceiro componente - uma base quaternária de cadeia longa - ao sistema binário, conduz à formação de um complexo ternário. Métodos para determinação de íons metálicos, baseados nesses sistemas ternários, são muito mais sensíveis. Alguns métodos desenvolvidos com determinação espectrofotométrica são relatados a seguir:

- usando o surfactante catiônico cloreto de tetradecildimetilbenzilamônio e eriocromocianina R, o alumínio tem sido determinado em águas de rio. Em condições ótimas, a curva de calibração obedeceu a lei de Beer na faixa de concentração entre 20 e $200 \mu\text{g L}^{-1}$. Os surfactantes catiônicos brometo de cetiltrimetilamônio e cloreto de cetilperidíneo também foram estudados com os reagentes trifenilmetanos citados [19];

- com o uso do reagente morin, o alumínio foi determinado espectrofotometricamente em vários tipos de matriz: aço, ligas, águas ambientais, sangue, urina e solo. Morin, em meio etanólico 50% ligeiramente ácido, reage com o alumínio, resultando um quelato amarelo que apresenta um máximo de absorção em 422 nm. A reação é instantânea e a absorvância permanece estável por 48 horas. O sistema colorido obedece a lei de Beer entre $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e 5mg L^{-1} de Al. O limite de detecção foi de $6 \mu\text{g L}^{-1}$ [8];
- o alumínio reage com alizarina S, resultando um quelato aniônico colorido, que por sua vez reage com o perclorato de cetiltrimetilamônio sobre a superfície inativa de naftaleno, contido em uma coluna, com a formação de um complexo ternário insolúvel em água. A massa sólida foi dissolvida com dimetilformamida e as medidas de absorvância foram feitas em 525 nm. As matrizes analisadas foram algumas ligas e amostras ambientais e biológicas. A curva de calibração foi linear na faixa de 0,25 - 5,00 μg de Al, em 5 mL do solvente, e a análise com sete replicatas, de uma solução amostra contendo 2,5 μg de Al, resultou uma absorvância média de 0,520, cujo DPR foi de 1,67 % [20].

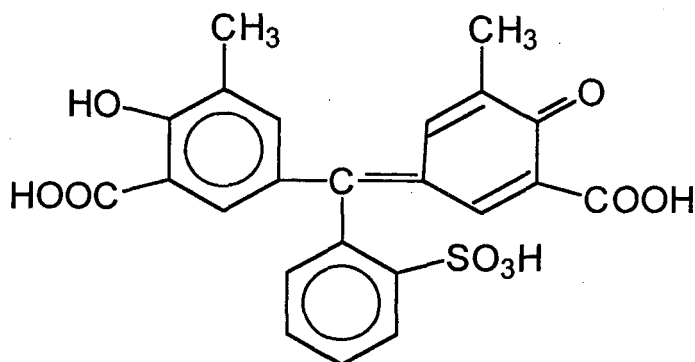
Métodos de análise por injeção em fluxo, para determinação espectrofotométrica de alumínio, têm sido aplicados nas seguintes matrizes:

- em águas naturais, com o uso de eriocromocianina R e surfactante catiônico (brometo de cetiltrimetilamônio), que resultou um complexo ternário com o íon alumínio. O máximo de absorção do complexo foi em 590 nm e as medidas de absorvância foram realizadas em pH 7,5, reduzindo grandemente a interferência de fosfato e fluoreto. O método foi muito sensível, com um limite de detecção em torno de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. O DPR, de uma amostra contendo 1mg L^{-1} de Al, foi de 0,7 % (n=20) [21];

• em concentrados para hemodiálise e água usada na diluição destes concentrados, o analito foi pré-concentrado sobre pó de polietileno, contido em uma microcoluna, como um complexo com cromo azurol S. O eluente foi uma solução 0,03 % de ácido nítrico em etanol (v/v). O DPR, para dez determinações de uma solução contendo $40 \mu\text{g L}^{-1}$, foi de 9,9 % [9].

O analista freqüentemente encontra dificuldade para determinar um constituinte traço, em determinada matriz, pelas técnicas mais comuns. A troca iônica oferece um método muito útil para superar esta dificuldade. É um processo rápido quando comparado com a evaporação e permite a separação entre cátions e ânions de uma dada solução [22]. No trabalho presente, desenvolveu-se uma metodologia para a determinação de traços do alumínio, usando um passo de pré-concentração em fluxo com resina catiônica Amberlite IR-120. O analito foi eluído com uma solução de ácido clorídrico. O íon Al^{3+} foi submetido à reação com eriocromocianina em solução tamponada a pH 5,85, sendo posteriormente determinado por espectrofotometria.

O corante eriocromocianina (ácido 3-sulfo-3,3-dimetil-4-hidroxifuchson-5,5-dicarboxílico) apresenta a seguinte estrutura:



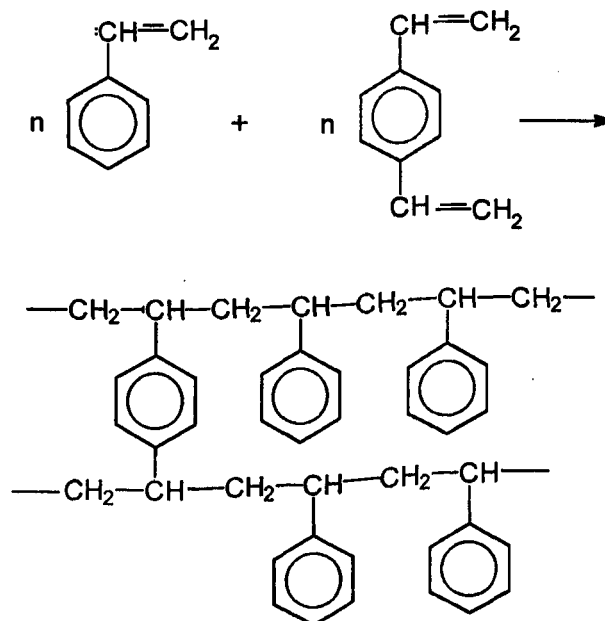
Possui um máximo de absorção em $\lambda = 438 \text{ nm}$. Ele entra em uma combinação estequiométrica com o íon alumínio para formar o complexo tendo um máximo de absorção em $\lambda = 535 \text{ nm}$, sendo a razão de alumínio para o corante 1:3. A intensidade da cor desenvolvida é influenciada

pela concentração do Al, tempo de reação, temperatura, pH e outros íons na solução [23, 24]. Ânions que formam complexos com alumínio, especialmente fluoreto, fosfato e EDTA, são interferentes [7]. O ferro e manganês também interferem na reação, e suas interferências podem ser eliminadas pela adição de ácido ascórbico ou cloridrato de hidroxilamina [24, 23]. Seu grupo cromóforo é prontamente destruído por numerosos compostos redutores. A porção essencial do corante é quase completamente destruída pelo sulfeto. Apenas traços de sulfeto de sódio são requeridos para o mesmo efeito, enquanto outros compostos redutores, tais como cloridrato de hidroxilamina e sulfeto de hidrogênio têm menor efeito, dependendo do pH da solução. A redução é mais rápida a pH mais ácido, entretanto, é uma reação reversível. Portanto, quando o complexo de alumínio é destruído pela adição de sulfeto de sódio, ele pode ser completamente restaurado pela adição de gotas de peróxido de hidrogênio. Logo, o grupo cromóforo é mais estável em um meio oxidante. Como a estabilidade do complexo depende diretamente da concentração constante do cromóforo, numerosos métodos foram investigados para obtenção de uma solução estabilizada. Pela redução na constante dielétrica da solução com álcool etílico, algum melhoramento na estabilidade do corante foi obtido. O método mais satisfatório, contudo, foi a adição de cloreto de sódio, nitrato de amônio ou ácido nítrico à solução do corante [23].

Trocadores iônicos têm sido usados para a pré-concentração de metais traços, estudos de especiação em misturas complexas, remoção de componentes interferentes da matriz e separação de íons. O primeiro relato de pesquisa sobre a reação de troca iônica foi o trabalho de um químico agricultor H. S. Thompsom, em 1850. Ele observou que, durante a passagem de uma solução do sulfato de amônio através do solo, íons amônio foram substituídos por íons cálcio, e chamou este fenômeno de troca básica. Em trabalho posterior, T. J. Way estabeleceu

que o solo consiste basicamente de areia, argila e matéria vegetal, e que alguns compostos presentes na argila são responsáveis pela troca iônica. Dois anos mais tarde, Way relatou sua pesquisa sobre a natureza do composto presente no solo que é responsável pela troca iônica, e concluiu ser um silicato duplo de alumínio com sódio, potássio ou cálcio. Somente em 1935, Adams e Holmes publicaram o primeiro trabalho sobre a síntese das resinas de troca iônica. Eles polimerizaram vários polihidroxibenzenos com formaldeído, resultando resinas catiônicas fracamente ácidas. No mesmo ano, eles demonstraram que as resinas sintetizadas, a partir de catecol e formaldeído, eram capazes de remover ferro de uma solução de cloreto férrico, enquanto as preparadas a partir de anilina e formaldeído removeram os ânions das soluções do ácido sulfúrico, nítrico, clorídrico e acético.

As resinas de troca iônica são polímeros com ligações cruzadas, contendo grupos ionizáveis, tais como $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_3\text{Cl}$ ou $-\text{NMe}_3\text{Cl}$. Aquelas mais comumente usadas são sintetizadas a partir do estireno e divinilbenzeno, de acordo com a reação abaixo:



A ligação cruzada ocorre quando o anel benzênico liga-se a dois átomos de carbono na posição para. O número destas ligações é controlado pela quantidade de divinilbenzeno. Tratando estes poliestirenos com ácido clorosulfônico, para introduzir o grupo sulfônico na posição para do anel aromático, obtêm-se as resinas catiônicas. As mais comumente encontradas são Dowex 50 e Amberlite IR-120. Elas são disponíveis comercialmente como esferas com diâmetro entre 20 μm e 2 mm [22, 25].

A maioria das resinas comerciais apresentam impurezas tanto orgânicas como inorgânicas, resultantes do processo de manufatura. Aquelas de poliestireno sulfonadas, por exemplo, Amberlite IR-120, podem ser condicionadas da seguinte forma: passa-se através dela, contida em uma coluna, as respectivas soluções: solução de hidróxido de sódio 2 mol L⁻¹, solução de ácido clorídrico 2 mol L⁻¹ e álcool etílico. Após passar cada um destes líquidos, a coluna é rinsada com água.

Estes polímeros podem ser afetados por temperaturas altas, com perda de ligações cruzadas e grupos funcionais. A extensão dessas reações depende da temperatura, tempo e forma iônica do trocador. Resinas de poliestireno sulfonado com 8 % ou mais de divinilbenzeno, na forma hidrogeniônica, são pouco afetadas abaixo de 150 °C quando aquecidas em tubo fechado. A Amberlite IR-120, na forma hidrogeniônica, quando aquecida em água, perde grupos sulfônicos de acordo com a reação de primeira ordem. Aproximadamente 15 % dos grupos funcionais reagem mais rapidamente e são quase totalmente destruídos em 12 dias a 150 °C ou em 1 dia a 180 °C. Bases ou ácidos fortes não decompõem estes polímeros. Também resistem à ação de agentes oxidantes comuns, porém, são atacados por compostos oxidantes fortes como dicromato, permanganato e ácido nítrico acima de 2,5 mol L⁻¹. Embora o peróxido de hidrogênio não tenha um potencial redox muito

alto, ele reage lentamente, quebrando as ligações cruzadas. O oxigênio do ar também reage lentamente com a resina, resultando um peróxido ou radicais livres. Estes radicais originam uma reação em cadeia, e o oxigênio é necessário somente para dar início a esta reação, que é fortemente catalisada por ferro, cobre, manganês e alguns aminoácidos. É bem conhecido que as resinas de poliestireno, como a Amberlite IR-120 na forma hidrogeniônica, deterioram quando usadas para desionizar a água de circulação de um reator nuclear. Para o uso de laboratório, elas apresentam boa estabilidade mecânica.

As resinas que apresentam um menor grau de ligações cruzadas absorvem melhor moléculas de água e intumescem-se. É o caso da resina catiônica Amberlite IR-120, que apresenta o grupo funcional $-SO_3H$. Os íons hidrônio e sulfônico são solvatados por moléculas de água, resultando uma solução muito concentrada no interior da resina. Por pressão osmótica, mais moléculas de água são deslocadas para o interior da resina, ocorrendo o entumescimento do polímero. Neste processo, há um estiramento das ligações covalentes dos átomos de carbono e das ligações cruzadas, permitindo que as moléculas de água sejam acomodadas. A quantidade de água embebida irá depender do grau de ligações cruzadas e do íon de permuta. Quanto maior o grau de ligações cruzadas e o raio iônico, menor será o entumescimento. A resina também pode embeber outros líquidos que não sejam aquosos. Geralmente, os líquidos hidrofílicos causam maior entumescimento que os hidrofóbicos; com os hidrocarbonetos tal processo é insignificante. As reações de troca iônica em meio não aquoso, particularmente em solventes muito pouco polares, são muito lentas. Uma razão é que as resinas são muito pouco entumescidas nestes líquidos. Outra é a pequena dissociação que ocorre em meio não aquoso, ou seja, a maior fração dos íons de permuta está na forma de par iônico.

Os trocadores iônicos podem adsorver os não eletrólitos da seguinte forma:

- são dissolvidos na água interna da resina;
- são adsorvidos por forças de Van der Waals;
- a adsorção aumenta por atração entre os dipolos de não eletrólitos e os íons da resina.

Não há nenhuma equação satisfatória que considere todos estes fatores, porém, a razão entre a concentração interna e externa é aproximadamente constante em concentrações mais diluídas, para qualquer dado soluto e resina.

A troca de íons entre um trocador sólido e determinada solução é uma reação tipicamente reversível. Supondo que uma solução contendo os cátions B^+ esteja em contato com uma resina RA, que contém os cátions A^+ . Os íons B^+ se difundem da solução para o interior do polímero, substituindo os íons A^+ nos sítios de troca, os quais são liberados, e migram para a solução externa. Estas velocidades de difusão são iguais para satisfazer o princípio da eletroneutralidade. Depois de um determinado tempo, alguns minutos ou até mesmo dias, dependendo principalmente do trocador sólido, o equilíbrio é estabelecido conforme a reação abaixo:



Este equilíbrio pode ser representado pela seguinte equação:

$$E_{B,A} = \frac{[A^+][RB]}{[B^+][RA]}$$

onde E é o coeficiente de seletividade, $[A^+]$ e $[B^+]$ são as concentrações molares dos íons na solução e $[RB]$ e $[RA]$ as concentrações dos íons na resina [22]. No caso de um processo contínuo, o equilíbrio acima será aproximado, porém, nunca alcançado. O coeficiente de seletividade é uma medida da afinidade do íon pelo trocador. Para as resinas de ácido sulfônico, a seletividade para os cátions segue a seguinte ordem: $Th^{4+} > Zr^{4+} > Ti^{4+} > In^{3+} > Tl^{3+} > Ga^{3+} >$

$\text{Al}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Tl}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+$ [25].

Na reação de troca entre os íons de cargas iguais, a razão entre as concentrações de A e B não varia com a diluição. Porém, quando os cátions possuem cargas diferentes, a razão entre as suas concentrações varia com a diluição. Quanto maior a valência do íon, maior será a sua afinidade pelo trocador, e esta afinidade aumenta em soluções mais diluídas. Estes efeitos, algumas vezes chamados de eletroseletividade, têm sido usados para eliminar sais de cálcio e magnésio de uma solução diluída. A solução passa por um trocador catiônico e a concentração baixa destes sais favorece a adsorção dos íons cálcio e magnésio.

O trocador tem maior afinidade por íons com raio de hidratação menor, já que o menor volume do íon solvatado resulta em menor entumescimento do polímero, e esta afinidade é mais pronunciada em soluções diluídas. O raio iônico também é importante porque os íons menores possuem maior facilidade no processo de difusão, através da cadeia carbônica com ligações cruzadas, do que aqueles com raio iônico maior. Os contra-íons, que formam ligações de par iônico mais fortes com os íons fixos da resina, também são melhor adsorvidos pelo trocador.

O efeito da temperatura sobre o equilíbrio de troca iônica é pequeno, contudo, deve ser considerado quando a reação de troca está acoplada a outras reações químicas. O termo entropia ($T\Delta S$) é frequentemente maior que o de entalpia (ΔH) nas reações de troca iônica. Isto é particularmente verdadeiro nas trocas entre cátions univalentes e bivalentes. O principal efeito da entropia parece ser devido à hidratação dos íons na solução externa. Os íons com valência maior, tendo o mesmo raio iônico, são mais fortemente hidratados que os univalentes. A hidratação causa uma orientação das moléculas de água com a diminuição da entropia.

Nas partículas de resina que possuem diâmetro menor, a velocidade de troca iônica é mais rápida, porque a superfície específica é grande, permitindo maior difusão dos íons no seu interior. Também a distância média entre elas diminui, e os íons da solução externa terão um menor caminho a percorrer até a solução interna. A troca entre a resina e uma solução 0,001 neq L⁻¹ é, em geral, controlada pela difusão através da solução, e a velocidade de troca vai aumentando linearmente com a concentração até aproximadamente 0,01 neq L⁻¹. Acima desta concentração diminui a linearidade, e esta é a região onde as difusões tanto através da solução como da resina desempenham controle na velocidade da reação. Aumentando ainda a concentração, a velocidade alcança um limite e é governada pela difusão através da resina.

A resina Amberlite IR-120 possui uma afinidade forte por íons alumínio e todos os seus grupos ionogênicos podem sofrer troca. Sua capacidade específica é aproximadamente 5,2 meq g⁻¹ (resina seca), que pode ser determinada da seguinte forma: uma massa conhecida da resina, contida em uma coluna, é tratada pela passagem de uma solução padrão de hidróxido de sódio em pequeno excesso. Depois de rinsar a coluna, o excesso da base no efluente é titulado. As reações são geralmente reversíveis, e a conversão da resina, de uma forma em outra desejada, é efetuada por tratamento com uma solução do eletrólito adequado. A conversão completa pode ser indicada por um teste qualitativo no efluente, sendo negativo para o íon substituído.

Na reação de troca catiônica entre os íons hidrogênio da resina Amberlite IR-120 e os íons alumínio da solução, tem-se o seguinte equilíbrio:



Os íons hidrogênio opõem-se à adsorção dos íons alumínio neste equilíbrio. Felizmente, o coeficiente de seletividade da maioria dos metais em relação ao íon hidrogênio é muito maior. A quantidade de resina necessária para uma adsorção quantitativa do íon alumínio depende de

algumas variáveis, tais como: concentração, volume e pH da solução matriz, diâmetro interno e comprimento da coluna, temperatura e vazão do fluxo. O controle exato do pH da amostra é muito importante, já que o alumínio como íon Al^{3+} é assegurado em uma faixa estreita de pH, menor que 4; enquanto outras espécies como $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ são predominantes em valores de pH maiores.

O processo de eluição do íon Al^{3+} é realizado com uma solução de ácido clorídrico, que em contato com a resina, uma quantidade apreciável do ácido se difunde para o seu interior, pois não há íon cloreto na solução interna, e esta espécie tende a difundir-se por gradiente de concentração. Já o íon hidrônio não tem tal tendência, porque a solução interna já está concentrada de prótons. Porém, por causa do princípio da eletroneutralidade, as migrações dos íons cloreto e hidrônio são equivalentes [22].

1.2. OBJETIVO

Desenvolver uma nova metodologia para determinação de traços do alumínio em água, empregando os seguintes recursos:

- pré-concentração com a resina catiônica Amberlite IR-120;
- complexação com o reagente eriocromocianina;
- e determinação fotométrica do alumínio.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. EQUIPAMENTOS

Um espectrofotômetro FENTO 432 foi usado para fazer todas as determinações de alumínio, sendo ajustado para trabalhar no comprimento de onda 535 nm. Um potenciômetro - pHmetro digital PM 600 (IMBRACRIOS) - foi usado para ajustar o pH das soluções. Uma bomba peristáltica - dotada de 8 canais (ISMATEC, IPC) - foi usada para manter a vazão constante das soluções. Um injetor, conforme a Figura 2, foi usado no sistema em fluxo.

2.2. REAGENTES

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Usou-se água desionizada para o preparo de todas as soluções. Toda a vidraria e frascos de polietileno foram limpos com uma solução de ácido nítrico 1:1, sendo rinsados com água desionizada.

SOLUÇÃO ESTOQUE DE ALUMÍNIO (75 mg L^{-1}): dissolveram-se 1,3192 g de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ em água, adicionando-se 1 mL de ácido sulfúrico concentrado, e completou-se o volume para 1000 mL em balão volumétrico.

SOLUÇÕES DE CALIBRAÇÃO: foram preparadas, diariamente, a partir de diluições adequadas da solução estoque.

Para a padronização da solução estoque de alumínio, os seguintes reagentes foram requeridos [26]:

EDTA 0,01 mol L⁻¹: pesaram-se 3,7224 g de EDTA. O reagente foi dissolvido em água, e completou-se o volume para 1000 mL em balão volumétrico.

SOLUÇÃO TAMPÃO (pH=10): adicionaram-se 56,8 mL da solução de amônia concentrada em 7 g de cloreto de amônio. Após a dissolução, fez-se a diluição para 100 mL.

SOLUÇÃO DE ZINCO 0,01 mol L⁻¹: dissolveu-se 0,1990 g de óxido de zinco em ácido clorídrico diluído e completou-se o volume para 250 mL em balão volumétrico. Esta solução foi padronizada com uma solução padrão de EDTA 0,01 mol L⁻¹.

INDICADOR NET: trituraram-se em um almofariz 0,2 g de negro eriocromo T e 50 g de cloreto de potássio.

Para o preparo da curva de calibração, conforme o procedimento do Standard Methods [24] com modificações, as seguintes soluções foram preparadas:

CLORIDRATO DE HIDROXILAMINA 5 %: dissolveram-se 5 g do reagente em água e o volume final foi de 100 mL.

SOLUÇÃO TAMPÃO (pH=6,1): dissolveram-se 27,2 g de acetato de sódio trihidratado em água. Adicionaram-se 8 mL de ácido acético 1 mol L⁻¹ e diluiu-se para 100 mL. O pH foi ajustado em torno de 6,1 com uma solução de ácido acético 1:1.

SOLUÇÃO DE ERIOCROMOCIANINA:

estoque: dissolveu-se 0,1 g do reagente em 100 mL de água. Ajustou-se o pH em aproximadamente 2,9 com uma solução de ácido acético.

uso diário: diluíram-se 10 mL da solução estoque para 50 mL em balão volumétrico.

2.3. PROCEDIMENTOS

2.3.1. PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE ALUMÍNIO

O alumínio foi padronizado conforme o procedimento abaixo [26]:

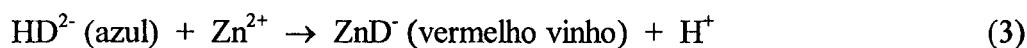
adicionou-se um ligeiro excesso de EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em 25 mL da solução de alumínio aproximadamente 75 mg L^{-1} ;

ajustou-se o pH entre 7 e 8 pela adição de uma solução amoniacal $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e ferveu-se a solução por alguns minutos, para assegurar que todo alumínio fosse complexado;

esfriou-se a solução até a temperatura ambiente e o pH foi ajustado novamente, conforme já citado acima;

adicionou-se aproximadamente 0,02 g do indicador e titulou-se rapidamente com uma solução padrão de zinco $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, até a viragem da cor de azul para vermelho vinho.

As reações envolvidas na padronização do alumínio foram:



Para calcular a concentração de alumínio da solução estoque, foi usada a equação desenvolvida abaixo:

- o volume de EDTA que reagiu com os íons alumínio foi:

$$V_{\text{EDTA, Al}} = V_{\text{EDTA inicial}} - V_{\text{EDTA, Zn}} \quad (1),$$

onde $V_{EDTA, Zn}$ é o volume de EDTA que reagiu com os íons zinco, que foi representado de acordo com a seguinte equação:

$$V_{EDTA, Zn} = M_{Zn} V_{Zn} / M_{EDTA} \quad (2);$$

- rearranjando a equação (2) em (1), obteve-se:

$$V_{EDTA, Al} = V_{EDTA\ inicial} - M_{Zn} V_{Zn} / M_{EDTA} \quad (3);$$

- o volume de EDTA que reagiu com os íons alumínio também foi representado da seguinte forma:

$$V_{EDTA} = M_{Al} V_{Al} / M_{EDTA} \quad (4),$$

- e rearranjando a equação (4) em (3), resultou:

$$M_{Al} V_{Al} / M_{EDTA} = V_{EDTA\ inicial} - M_{Zn} V_{Zn} / M_{EDTA} \quad (5);$$

- isolando M_{Al} na equação (5), a seguinte equação foi obtida:

$$M_{Al} = (V_{EDTA\ inicial} M_{EDTA} - M_{Zn} V_{Zn}) / V_{Al} \quad (6);$$

- transformando a molaridade do íon alumínio em massa, obteve-se a seguinte equação:

$$m_{Al} = (V_{EDTA\ inicial} M_{EDTA} - M_{Zn} V_{Zn}) \times PM_{Al} \quad (7);$$

- a massa de alumínio na equação (7) foi representada por g em 25 mL, logo $mg\ L^{-1}$ ficou:

$$m_{Al} (mg\ L^{-1}) = (V_{EDTA\ inicial} M_{EDTA} - M_{Zn} V_{Zn}) \times PM_{Al} \times 40000 \quad (8).$$

2.3.2. PREPARAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

2.3.2.1. PELO MÉTODO DO VOGEL COM MODIFICAÇÃO

De acordo com o procedimento do Vogel [26] com modificação, seguiu-se a ordem: transferiu-se uma alíquota da solução de calibração, contendo 2-70 μg de alumínio e livre de interferente, para um béquer, adicionando-se 5 mL de cloridrato de hidroxilamina 5 %; o pH da solução foi ajustado em 6 com uma solução de hidróxido de sódio 0,2 mol L⁻¹; 5 mL da solução de eriocromocianina 0,1 % e 50 mL da solução tampão acetato-ácido acético (pH=6,0) foram adicionados à solução; diluiu-se em balão volumétrico para 100 mL, e após 30 minutos, mediu-se a absorvância no espectrofotômetro em $\lambda = 535 \text{ nm}$.

2.3.2.2. PELO MÉTODO PADRÃO

A curva de calibração foi construída de acordo com o seguinte procedimento [24]: preparou-se uma série das soluções de calibração em béquer, e 0,2 mL da solução de ácido sulfúrico 0,01 mol L⁻¹ e 0,2 mL da solução de ácido ascórbico 0,1 % (m/V) foram adicionados; adicionaram-se 2,0 mL da solução tampão acetato-ácido acético (pH=6) e 0,5 mL da solução de eriocromocianina 0,02 % (m/V) à solução;

completou-se o volume para 10 mL em balão volumétrico com água desionizada, e após 5 minutos, foi feita a leitura no espectrofotômetro em $\lambda = 535$ nm.

2.3.2.3. PELO MÉTODO PADRÃO COM MODIFICAÇÕES

A curva de calibração foi construída conforme descrito abaixo:

preparou-se uma série das soluções de calibração, a partir de diluições adequadas da solução estoque de alumínio 75 mg L^{-1} ;

0,2 mL da solução de cloridrato de hidroxilamina 5 % e 1 mL da solução tampão acetato-ácido acético (pH=6) foram adicionados, e o pH da solução foi ajustado em 5,85;

adicionou-se 1 mL da solução de eriocromocianina 0,02 % (m/V) e completou-se o volume para 10 mL em balão volumétrico com água desionizada;

após 5 minutos, as medidas foram realizadas no espectrofotômetro em $\lambda = 535$ nm.

2.4. DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

2.4.1. NA BURETA

Para a pré-concentração do analito, inicialmente os testes foram realizados em uma bureta de 10 mL, servindo de coluna, conforme a Figura 1. Ela foi recheada com resina catiônica fortemente ácida Amberlite IR-120. Foi usada uma pequena quantidade de lã de vidro na parte inferior da bureta para suporte da resina. O empacotamento da coluna foi feito mantendo-se a resina suspensa em água, para impedir a presença de bolhas de ar na coluna. A quantidade inicial de resina foi aproximadamente 4 g.

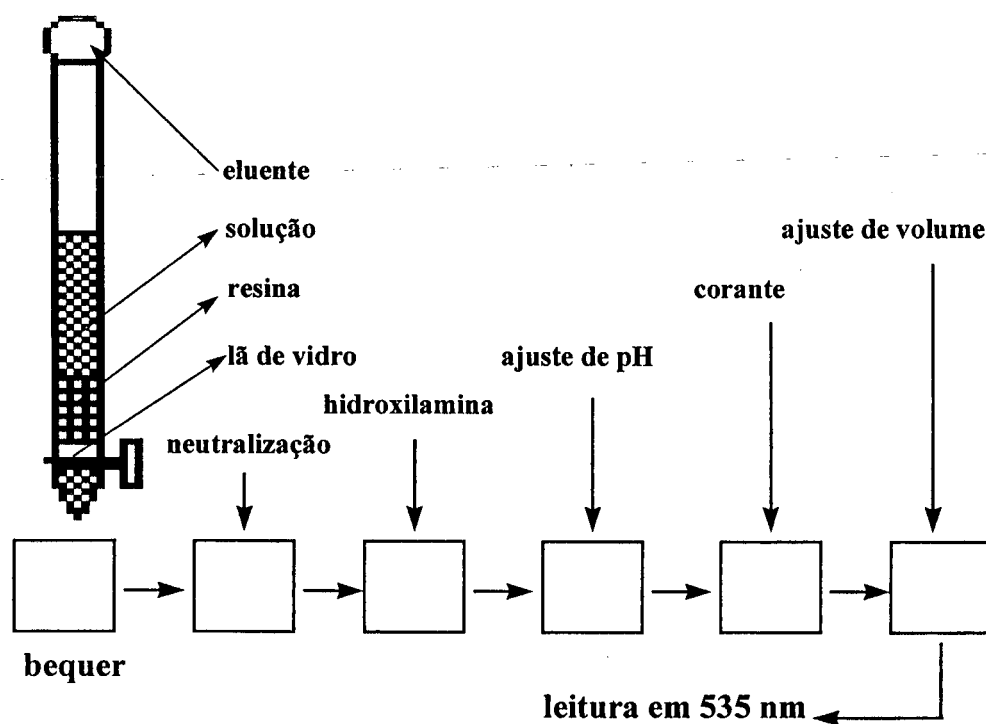


Figura 1 - Sistema de pré-concentração na bureta e os passos do processo de complexação do alumínio, para sua posterior determinação fotométrica.

Para a pré-concentração do analito na bureta, e sua posterior determinação, procedeu-se da seguinte forma:

10 mL da solução de calibração, contendo 1,875 μg de alumínio, passaram através da coluna em uma vazão de aproximadamente 0,5 mL min^{-1} ;

02 mL de eluente (HCl) foram empregados para eluir o analito, tendo a mesma vazão citada acima;

o eluato coletado em um béquer de 25 mL foi neutralizado com uma solução de hidróxido de sódio, após adicionaram-se 0,2 mL de cloridrato de hidroxilamina 5% (m/v) e 1 mL de solução tampão acetato-ácido acético (pH=6,0);

o pH da solução foi ajustado em 5,85 e adicionou-se 1 mL da solução de eriocromocianina 0,02 % (m/v);

a solução foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL e completou-se o volume com água desionizada;

após 5 minutos, mediu-se o sinal contra um branco sem passar pela coluna, e o sinal foi comparado com o sinal de um padrão sem passar pela coluna.

Após a eluição do analito, a coluna foi regenerada, passando-se através dela 20 mL de ácido clorídrico 6 mol L^{-1} . Em seguida, passaram-se 5 mL de água desionizada para eliminar o excesso de ácido. A vazão, em ambos casos, foi a mesma já citada.

2.4.2. EM FLUXO

Para o novo sistema de trabalho, uma coluna foi preparada a partir do tubo de polietileno de uma seringa de 1 mL, com diâmetro interno e comprimento respectivamente 4 e

55 mm. A coluna foi recheada com 0,3 g de resina catiônica Amberlite IR-120. Uma pequena quantidade de lã de vidro foi colocada nas extremidades da coluna como suporte da resina. O empacotamento foi feito mantendo-se a resina suspensa em água, para impedir que houvesse a presença de bolhas de ar. Somente a pré-concentração e eluição do analito foram feitas em fluxo, sendo que a eluição foi realizada em contra corrente. Uma bomba peristáltica e um injetor, tal como ilustra a Figura 2, foram usados.

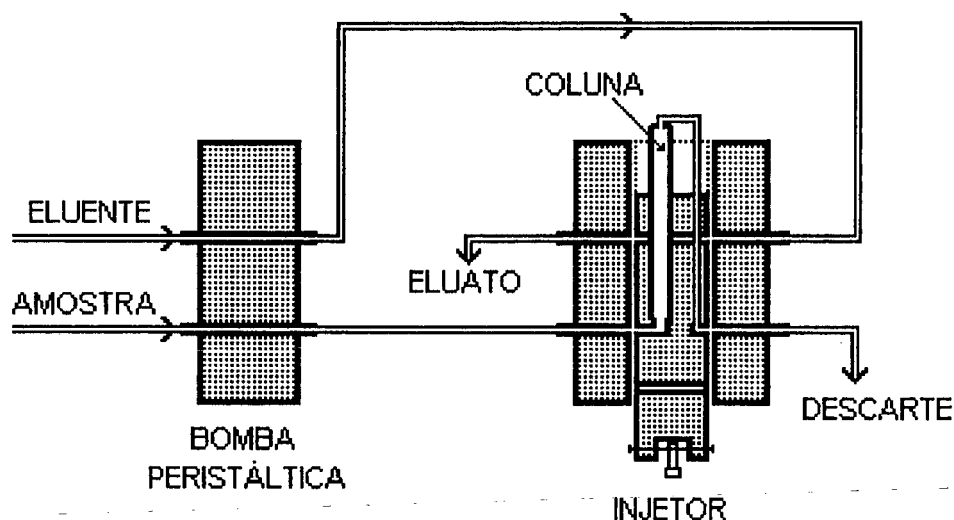


Figura 2 - Sistema de pré-concentração em fluxo com o injetor na posição de pré-concentração.

Para a pré-concentração do analito, posicionou-se o injetor de forma tal que a amostra fluísse através da coluna, como mostra a Figura 2, sendo o efluente descartado. Durante a pré-concentração, não houve fluxo do eluente, e a linha ficou com água desionizada para evitar danos ao tubo de Tygon[®]. Na eluição, comutou-se a posição do injetor, de modo que o ácido passasse pela coluna no sentido inverso ao de pré-concentração, sendo o eluato coletado para análise. Durante este procedimento evitou-se a entrada de ar no sistema de fluxos e na coluna.

2.5. PARÂMETROS DE TRABALHO

2.5.1. PARA INICIAR A OTIMIZAÇÃO NA BURETA

Para otimizar os parâmetros de trabalho na bureta, foram fixados:

0,5 g de resina catiônica;

10 mL da solução de calibração contendo 1,875 μg de alumínio;

15 mL de ácido clorídrico 6 mol L⁻¹ para regenerar a coluna;

a vazão em torno de 0,5 mL min⁻¹.

2.5.2. PARA INICIAR OS TESTES PRELIMINARES NO SISTEMA EM FLUXO

Para o novo sistema de trabalho, como mostra o item 2.4.2, fixaram-se os seguintes parâmetros abaixo para iniciar os testes preliminares:

0,3 g de resina na coluna, cujo diâmetro interno foi aproximadamente 4 mm;

20 mL da solução de calibração contendo 1,875 μg de alumínio;

as vazões da passagem da solução de calibração e do eluente pela coluna foram respectivamente 1,33 e 0,45 mL min⁻¹;

10 mL de ácido clorídrico 6 mol L⁻¹ para regenerar a coluna, em uma vazão de 0,9 mL min⁻¹.

2.5.3. APÓS A OTIMIZAÇÃO NO SISTEMA EM FLUXO

Assim que os parâmetros de trabalho foram otimizados, fixaram-se:

0,3 g de resina na coluna, com diâmetro interno de aproximadamente 4 mm;

20 mL da solução de calibração contendo 1,875 μg de alumínio, tendo um pH em torno de 3,0;

as vazões da solução de calibração e do eluente respectivamente 1,30 e 0,34 mL min^{-1} ;

2 mL de uma solução de ácido clorídrico 4 mol L^{-1} como eluente;

10 mL de uma solução de ácido clorídrico 4 mol L^{-1} para regenerar a coluna, em uma vazão de 0,9 mL min^{-1} .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. TESTES PRELIMINARES

3.1.1. EM SISTEMA CONVENCIONAL

Para o preparo da curva de calibração, foram testados os procedimentos que constam nos livros de química inorgânica quantitativa do Vogel [26] e do Standard Methods [24]. Nestes testes, o analito não passou pela coluna de pré-concentração e cada ponto da curva foi feito em triplicata.

Procedendo conforme o item 2.3.2.1, a curva de calibração pelo método do Vogel com modificação foi construída, e a faixa de concentração mais baixa que obedeceu a lei de Beer foi de 93,8-375,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, de acordo com a Figura 3, curva A. Nesta curva, trabalhou-se com um volume de 100 mL. Trabalhando-se com um volume de 10 mL, houve dificuldade para reproduzir a mesma curva. Para reproduzi-la, o pH teve que ser ajustado em 5,85, depois da adição de todos os reagentes, exceto o corante. A modificação realizada, neste procedimento, foi a substituição do peróxido de hidrogênio por cloridrato de hidroxilamina, para reduzir o íon férrico a ferroso, já que no procedimento normal do Vogel é recomendado que a determinação de alumínio seja feita na ausência do íon férrico, que é um forte interferente.

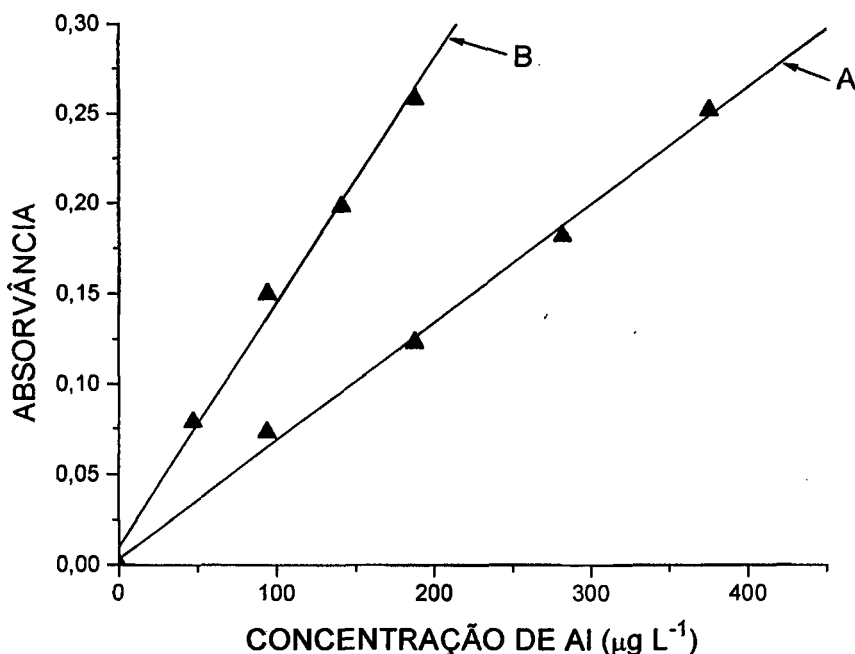


Figura 3 - A: Curva de calibração de acordo com o procedimento do Vogel com modificação;
B: com adição de ácido clorídrico na solução da reação de complexação.

Foi estudada a influência da adição de ácido na solução da reação de complexação, já que a eluição do analito na coluna de pré-concentração seria feita com uma solução de ácido clorídrico. Procedeu-se conforme o item 2.3.2.1, porém, foram adicionados 1,5 mL de ácido clorídrico 6 mol L⁻¹ antes da adição dos reagentes, que foi neutralizado com hidróxido de sódio. A curva B, da Figura 3, demonstrou linearidade na faixa de 46,88-187,50 µg L⁻¹. Comparando as duas curvas, observa-se que a curva B apresentou aproximadamente o dobro da sensibilidade em relação à curva A. Isto pode ser atribuído ao aumento da força iônica da solução.

A curva segundo o procedimento do Standard Methods, conforme o item 2.3.2.2, foi testada, e trabalhou-se com um volume final de 10 mL. O sistema obedeceu a lei de Beer nas concentrações de 46,88-187,50 µg L⁻¹ de Al, segundo mostra a Figura 4, curva B.

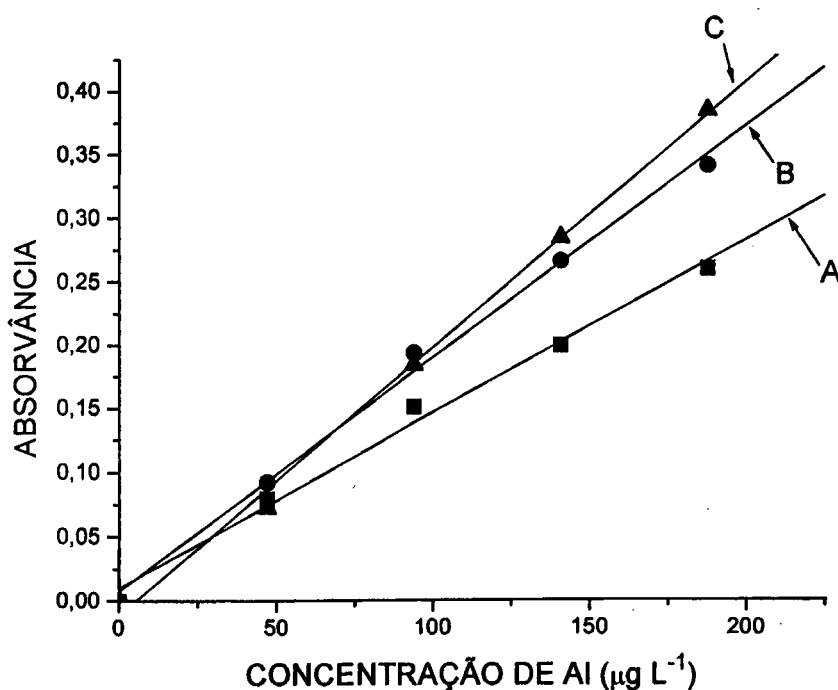


Figura 4 - Curvas de calibração

A: de acordo com o procedimento do Vogel com modificação, adicionando-se ácido clorídrico na solução da reação de complexação;

B: segundo o procedimento do Standard Methods;

C: usando o procedimento do Standard Methods com modificações.

Outra curva (curva C) foi construída pelo procedimento do Standard Methods, porém o ácido ascórbico e ácido sulfúrico foram substituídos por 0,2 mL da solução de cloridrato de hidroxilamina 5 % (m/V), e o pH da solução foi ajustado em 5,85, antes da adição do corante, que também foi alterado para 1,0 mL, de acordo com o item 2.3.2.3. A curva C foi linear na faixa de 46,88-187,50 $\mu\text{g L}^{-1}$, como mostra a Figura 4. A curva A contida nesta Figura representa a curva B da Figura 3.

Antes de construir a curva C da Figura 4, foram construídas outras, testando a quantidade das soluções de corante e cloridrato de hidroxilamina na reação de complexação.

Os volumes de corante estudados foram 0,5; 0,75 e 1,0 mL, conforme mostra a Figura 5.

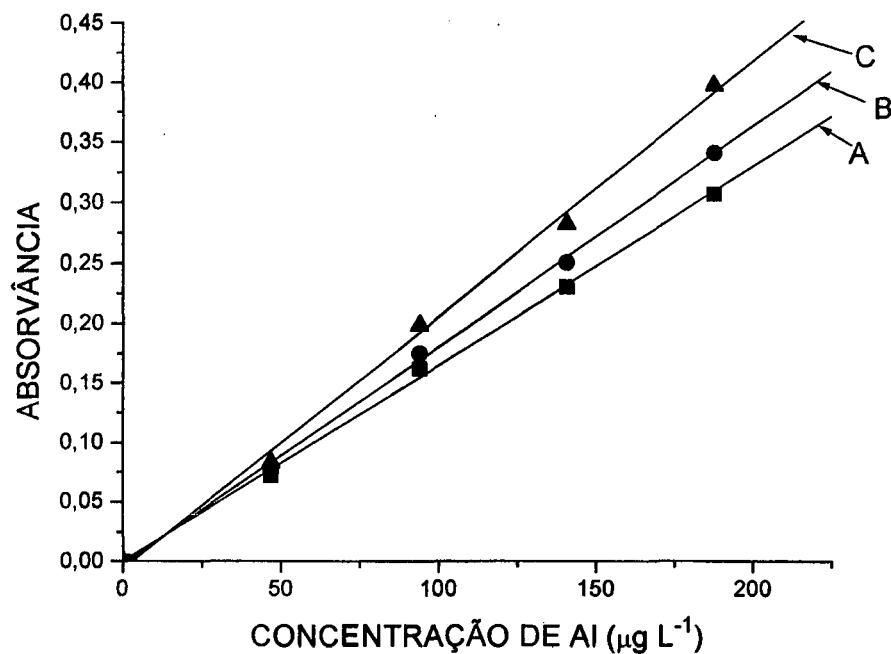


Figura 5 - Curvas de calibração pelo Método Padrão com modificações, testando os seguintes volumes de corante: A= 0,5 mL, B= 0,75 mL e C= 1,0 mL.

Analisando as curvas A, B e C da Figura 5, a curva C foi mais sensível em relação as demais; logo o volume ótimo de corante foi 1,0 mL. Os volumes de cloridrato de hidroxilamina testados foram 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,35 e 0,50 mL, e os resultados estão representados na Figura 6.

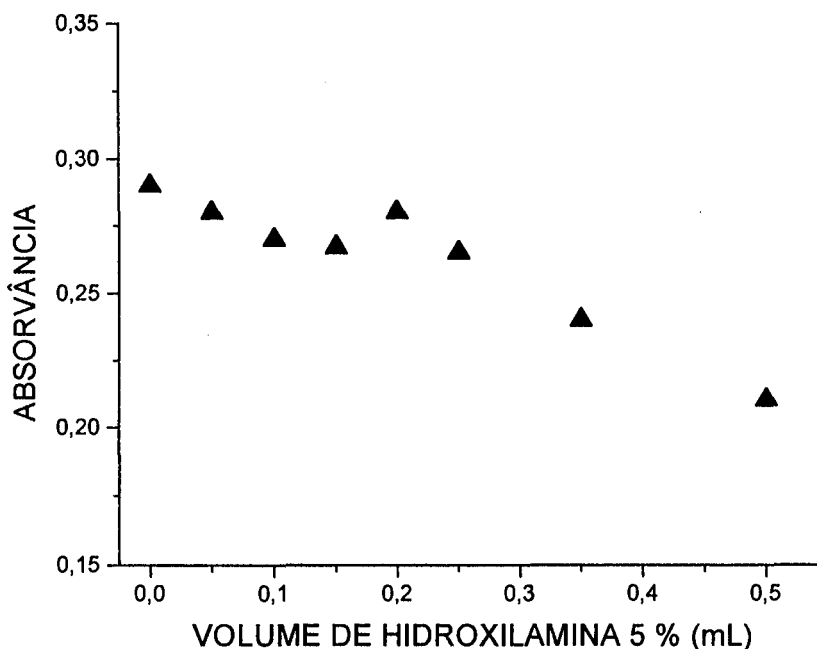


Figura 6 - Curva pelo Método Padrão com modificações, testando os seguintes volumes da solução de cloridrato de hidroxilamina: 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,35 e 0,50 mL.

O volume da solução de hidroxilamina 5 % escolhido foi 0,2 mL, pois resultou em um sinal maior em relação aos demais volumes. Poderia também optar-se por 0,25 mL, já que o sinal manteve-se praticamente constante até este volume. Quando o volume foi maior que 0,25 mL, o sinal foi caindo progressivamente. Isto pode ser atribuído à redução dos grupos cromóforos do corante.

Tendo em vista que a adição de ácido na solução da reação de complexação, segundo o procedimento do Vogel, aumentou o sinal do analito de forma significativa, conforme mostra a curva B da Figura 3, e isto poderia ser atribuído à força iônica da solução, fez-se um teste adicionando-se cloreto de sódio na solução da reação de complexação, de acordo com o procedimento do Standard Methods com modificações. Usando uma solução de cloreto de

sódio $4,5 \text{ mol L}^{-1}$, foram testados os seguintes volumes: 0; 0,6; 1,2 e 1,8 mL. As curvas estão contidas na Figura 7.

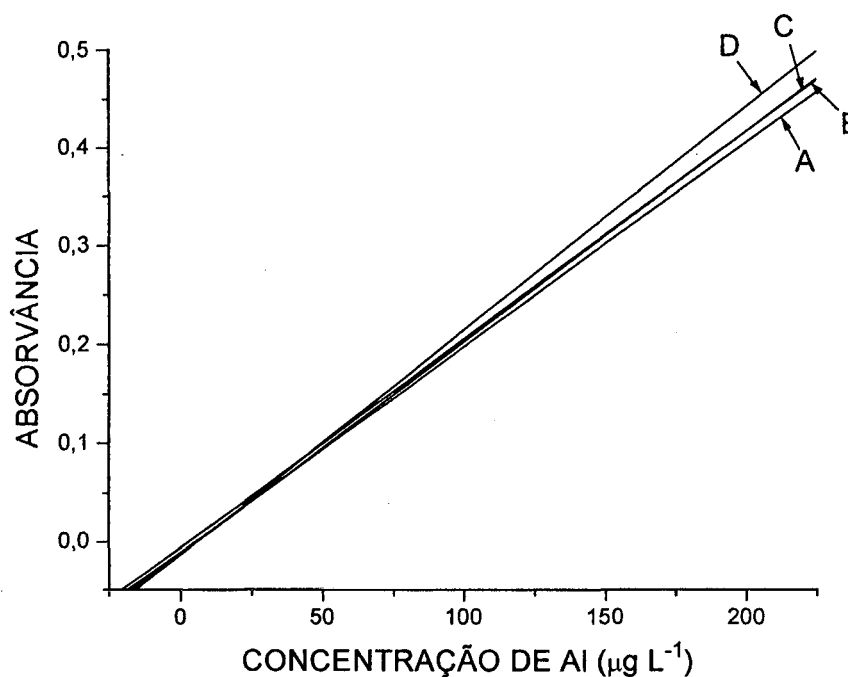


Figura 7 - Curvas de calibração pelo Método Padrão com modificações, testando os seguintes volumes da solução de cloreto de sódio na solução da reação de complexação: A= 0,6 mL; B= 0; C= 1,8 mL e D= 1,2 mL.

Analisando as curvas da Figura 7, conclui-se que a força iônica praticamente não alterou a sensibilidade da reação de complexação, no método em estudo. Somente o volume de 1,2 mL da solução de cloreto de sódio representou ser um pouco mais sensível, conforme mostra a curva D. As demais curvas foram quase que sobreponíveis.

A curva de calibração escolhida foi a do Standard Methods com modificações, sendo representada como a curva C na Figura 4, pois foi mais sensível e apresentou o melhor coeficiente de correlação ($R=0,99821$). A quantidade de cloridrato de hidroxilamina foi bem

mais significativa como agente redutor em relação ao ácido ascórbico, para minimizar a interferência de ferro. O ajuste do pH em 5,85 antes da adição do corante permitiu melhor linearidade entre os pontos da curva.

3.1.2. EMPREGANDO PRÉ-CONCENTRAÇÃO NA BURETA

Inicialmente, os testes de pré-concentração foram realizados em uma bureta, conforme descrito no item 2.4.1. Os testes foram feitos pela observação no sinal do analito, resultante da absorvância do complexo vermelho a cor de rosa, formado pela reação entre o íon alumínio e eriocromocianina. O procedimento de pré-concentração também está contido no item 2.4.1.

Para a eluição do analito, as seguintes concentrações de ácido foram testadas: 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0 mol L⁻¹. Em concentrações iguais ou menores que 2 mol L⁻¹, o sinal do analito foi muito baixo, ou seja, quase todo analito permaneceu retido na resina. A eluição foi mais significativa em concentrações iguais ou maiores que 3 mol L⁻¹. Mesmo em concentrações maiores que 3 mol L⁻¹, ainda permaneceu na resina uma parte significativa do analito. Para obtenção de uma melhor eluição, foram testadas as seguintes quantidades de resina na coluna: 3,0; 2,0; 1,5; 1,0 e 0,5 g. Para cada massa de resina mencionada, foram testadas as seguintes concentrações de ácido: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0 mol L⁻¹. A eluição ocorreu melhor nas concentrações entre 3,0 e 6,0 mol L⁻¹. A quantidade de resina ideal foi 0,5 g, pois resultou um valor mais alto no sinal do analito.

Para assegurar que o analito estava sendo retido quantitativamente pela resina, durante sua passagem através da coluna, passaram-se nela 5 mL de uma solução de calibração,

contendo 1,875 μg de alumínio. O descarte foi coletado e processado conforme a reação de complexação. Foi medido a absorvância contra um branco e o sinal foi aproximadamente o do branco, ou seja, não maior que 0,005 unidades de absorvância. O branco não passou pela coluna.

Durante os testes preliminares, observou-se que a vazão do eluente é um parâmetro muito crítico para a precisão, e que seria necessário, na medida do possível, mantê-la constante. Para obtenção de uma vazão constante, a torneira da bureta foi fixada em uma determinada posição, de modo que a vazão média de 10 mL de água desionizada, passando através da coluna, foi aproximadamente 0,5 mL min^{-1} . Na extremidade da ponta afilada da bureta, conexões de tubo de Tygon® foram adaptadas, e uma pinça foi usada para fechar a saída do fluxo. Procedendo desta forma, ainda não foi possível obter uma boa reprodutibilidade nos resultados. Passando-se através da coluna 10 mL de água desionizada em triplicata, as vazões foram 0,50; 0,52 e 0,42 mL min^{-1} . Logo, a vazão ainda permaneceu um parâmetro determinante da precisão.

Para otimizar os parâmetros de trabalho, foram usados os parâmetros conforme o item 2.5.1. O volume do eluente foi otimizado e foram testados os seguintes volumes: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 mL. Os resultados obtidos estão registrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Otimização do volume de eluente

<i>VOLUME (mL)</i>	<i>A1</i>	<i>A2</i>	<i>A3</i>	<i>MÉDIA</i>	<i>DP</i>	<i>DPR (%)</i>
0,5	0,136	0,106	0,088	0,110	0,024	22,04
1,0	0,191	0,167	0,206	0,188	0,020	10,46
1,5	0,252	0,220	0,238	0,237	0,016	6,78
2,0	0,269	0,256	0,245	0,257	0,012	4,68
2,5	0,236	0,245	0,223	0,235	0,011	4,71

Cada volume foi processado em quadruplicata e um resultado de absorvância foi desprezado, o mais incoerente. Os outros três estão registrados na Tabela 1 como A1, A2 e A3. Quando resultavam dois valores muito incoerentes, repetia-se todo o procedimento. O volume do eluente escolhido foi 2 mL, já que o desvio padrão relativo (DPR) foi o menor e a média no sinal do analito a maior. O termo DP contido na Tabela 1 é o desvio padrão absoluto.

Para otimização da vazão do eluente, os parâmetros usados foram aqueles do item 2.5.1, porém, fixou-se o volume do eluente em 2 mL e as seguintes vazões foram testadas: 8,0; 3,0; 1,5 e 0,5 mL min⁻¹. Obtiveram-se os seguintes dados conforme a Tabela 2 abaixo.

Tabela 2 - Otimização da vazão do eluente

<i>VAZÃO (mL min⁻¹)</i>	<i>A1</i>	<i>A2</i>	<i>A3</i>	<i>MÉDIA</i>	<i>DP</i>	<i>DPR (%)</i>
8,0	0,099	0,084	0,066	0,083	0,016	19,90
3,0	0,183	0,145	0,163	0,164	0,019	11,61
1,5	0,200	0,180	0,170	0,183	0,015	8,33
0,5	0,208	0,186	0,177	0,190	0,016	8,38

Cada vazão foi estudada em quadruplicata e o resultado mais incoerente foi desprezado. Devido às dificuldades encontradas para melhorar a precisão dos resultados, como mostra a Tabela 2, houve a necessidade de se atribuir uma nova configuração ao sistema, colocando-o em fluxo.

3.1.3. EMPREGANDO PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM FLUXO

Como o sistema de trabalho foi modificado, conforme descrito no item 2.4.2, vários testes preliminares foram realizados, baseados nos estudos feitos na bureta. Os parâmetros usados foram aqueles do item 2.5.2 e as análises foram feitas em triplicata. Para cada análise em triplicata, fez-se um branco.

Antes de iniciar a otimização dos parâmetros de trabalho, foi necessário estudar o sistema de forma minuciosa, com objetivo de melhorar a reprodutibilidade do método. Inicialmente, trabalhou-se com as concentrações 4 e 2 mol L⁻¹ do eluente, já que com estas concentrações obtiveram-se melhores resultados. Para demonstrar que a reprodutibilidade das análises teria que ser melhorada, os seguintes dados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Estudo da concentração do ácido

<i>CONCENTRAÇÃO</i> <i>mol L⁻¹</i>	<i>A1</i>	<i>A2</i>	<i>A3</i>	<i>MÉDIA</i>	<i>DP</i>	<i>DPR</i> %
2,0	0,193	0,262	0,188	0,214	0,041	19,30
4,0	0,323	0,300	0,268	0,297	0,028	9,30

Como pode ser visto, os valores do DPR contidos na Tabela 3 foram altos, e por esta razão foi necessária a realização de novos testes. O mesmo procedimento foi repetido, e alguns parâmetros foram alterados, tais como: quantidade de resina (0,2; 0,35 e 0,4 g) e diâmetro interno da coluna (3 e 5 mm). O teste com 0,2 g de resina foi realizado na coluna com diâmetro interno de 3 mm, enquanto as quantidades de 0,35 e 0,4 g, na coluna tendo diâmetro interno de 5 mm. Para cada parâmetro alterado uma análise foi realizada, e a reprodução dos resultados continuou sendo crítica.

Realizaram-se então outros testes usando-se os parâmetros do item 2.5.2 e a concentração do eluente 4 mol L^{-1} . O empacotamento da coluna foi feito mantendo-se a resina suspensa em álcool e também em solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em solução de ácido clorídrico, a resina ficou mais compactada na coluna. Ao passar uma solução de calibração através dela, surgiram vazamentos nas conexões da coluna e variação no fluxo. Também ocorreram vazamentos quando a coluna foi empacotada mantendo-se a resina em meio etanólico. Este fato pode estar associado à contração da resina devido à presença do ácido ou do etanol. A presença da solução de calibração provocou o entumescimento da resina, aumentando a pressão interna da coluna, responsável pelos vazamentos e variação de fluxo. A melhor forma de empacotamento foi com a resina suspensa em água. A lã de vidro, nas extremidades da coluna, não deve ficar muito compactada. No último teste citado, o DPR foi de 5,95 % e a média no sinal do analito de 0,305. O empacotamento deve ser feito mantendo-se a resina suspensa em água, para evitar a presença de bolhas de ar na coluna, que interfere com a uniformidade do fluxo, comprometendo a precisão; e também por causa do entumescimento do polímero, devido à solvatação dos íons sulfônico e hidrônio por moléculas de água.

A entrada de pequenas bolhas de ar na coluna, principalmente através do injetor, interferiu na reprodutibilidade das análises. Na medida do possível, eliminou-se a entrada de ar em qualquer ponto do sistema. Álcool etílico foi usado, porém, não foi eficiente para eliminar bolhas de ar na coluna, sendo necessário empacotá-la novamente. Assim que o sistema ficou livre de bolhas de ar, uma análise foi feita, tendo um DPR de 3,47 % e média no sinal do analito de 0,325.

Embora tivesse melhorado a reprodutibilidade de forma significativa com estas observações citadas, ora se obtia DPR menor que 2 % ora DPR próximo de 7 %. O sistema químico foi muito sensível a qualquer variação no fluxo do eluente, ainda que esta parecesse insignificativa. Esta variação foi observada quando o pH da solução, contendo o eluato, foi ajustado. Quando a vazão do eluente teve uma pequena variação, entre as soluções havia uma diferença do pH de pelo menos uma unidade. Sendo que com vazão constante, esta variação dificilmente era maior que 0,1 unidade de pH. Foi necessário fazer algumas adaptações no injetor. A borracha do injetor, que fica entre os blocos de acrílico, foi substituída. Nos seus orifícios, foi feita uma melhor abertura, usando uma pequena broca de 1,5 mm aquecida em bico de gás. Isto facilitou a passagem do fluxo, já que permitiu um melhor alinhamento entre os canais. Nos canais, dos blocos laterais de acrílico, foram inseridos tubos de polietileno, deixando os canais mais estreitos e regulares para impedir que bolhas de ar ficassem presas. O tubo de polietileno também passou por dentro da borracha, porém não alcançou a sua extremidade, evitando atrito no bloco central de acrílico. Antes de ter feito as adaptações no injetor, alguns parâmetros tinham sido otimizados, e tiveram que ser otimizados novamente após tais adaptações, já que o sistema químico foi sensível a estas modificações. Para

evidenciar estes fatos, a Tabela 4 mostra os resultados da primeira e segunda otimização da concentração do eluente.

Tabela 4 - Primeira e segunda otimização da concentração do eluente

CONCENTRAÇÃO mol L ⁻¹	PRIMEIRA OTIMIZAÇÃO			SEGUNDA OTIMIZAÇÃO		
	MÉDIA	DP	DPR %	MÉDIA	DP	DPR %
1,0	0,188	0,033	17,52	0,076	0,004	4,74
2,0	0,248	0,037	15,08	0,198	0,011	5,57
3,0	0,337	0,005	1,57	0,253	0,012	4,56
4,0	0,321	0,011	3,44	0,300	0,005	1,53
5,0	0,357	0,021	5,84	0,292	0,010	3,61
6,0	0,309	0,012	3,73	0,301	0,011	3,66

Como pode ser visto na Tabela 4, os valores do DPR se mantiveram em uma faixa mais estreita para a segunda otimização, enquanto na primeira, esta faixa foi bem maior. As médias no sinal do analito também foram diferentes quando comparadas entre si. Na segunda otimização, o valor do sinal torna-se praticamente estável entre as concentrações 4 e 6 mol L⁻¹, o que não foi observado na primeira. As análises foram feitas em quadruplicata e o primeiro resultado foi desprezado.

3.2. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRABALHO

Durante a otimização dos parâmetros de trabalho, toda análise foi realizada em quadruplicata e o primeiro resultado foi desprezado. Para cada análise efetuada, foi feito um branco após a regeneração da coluna, assim que a última solução de calibração passou através dela.

3.2.1. OTIMIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ELUENTE

Conforme os parâmetros fixados no item 2.5.2, iniciou-se a otimização, e as seguintes concentrações do ácido foram testadas: 1, 2, 3, 4, 5 e 6 mol L⁻¹. Os resultados estão representados na Tabela 5.

Tabela 5 - Otimização da concentração do eluente (HCl)

<i>CONCENTRAÇÃO</i> <i>mol L⁻¹</i>	<i>A1</i>	<i>A2</i>	<i>A3</i>	<i>MÉDIA</i>	<i>DP</i>	<i>DPR</i> %
1,0	0,077	0,079	0,072	0,076	0,004	4,74
2,0	0,187	0,209	0,197	0,198	0,011	5,57
3,0	0,265	0,242	0,252	0,253	0,012	4,56
4,0	0,296	0,305	0,299	0,300	0,005	1,53
5,0	0,291	0,282	0,303	0,292	0,010	3,61
6,0	0,312	0,290	0,302	0,301	0,011	3,66

A concentração ótima foi 4 mol L^{-1} , resultando um DPR menor e a média no sinal do analito a maior, exceto na concentração 6 mol L^{-1} , conforme a Tabela 5. Já que a diferença dos valores da média no sinal do analito entre as concentrações 4 e 6 mol L^{-1} foi insignificativa, a concentração do ácido para regenerar a coluna foi alterada de 6 para 4 mol L^{-1} .

3.2.2. OTIMIZAÇÃO DA VAZÃO DO ELUENTE

De acordo com os parâmetros anteriores e fixando a concentração do eluente em 4 mol L^{-1} , foram testadas as vazões 0,34; 0,45; 0,67; 0,90 e $1,12 \text{ mL min}^{-1}$. Os resultados estão registrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Otimização da vazão do eluente

<i>VAZÃO (mL min⁻¹)</i>	<i>A1</i>	<i>A2</i>	<i>A3</i>	<i>MÉDIA</i>	<i>DP</i>	<i>DPR (%)</i>
0,34	0,310	0,308	0,305	0,308	0,003	0,82
0,45	0,291	0,286	0,293	0,290	0,004	1,24
0,67	0,270	0,276	0,268	0,271	0,004	1,53
0,90	0,242	0,236	0,246	0,241	0,005	2,08
1,12	0,214	0,222	0,217	0,218	0,004	1,86

A vazão ótima foi $0,34 \text{ mL min}^{-1}$, cujo DPR foi o menor e a média no sinal do analito a maior, de acordo com a Tabela 6.

3.2.3. OTIMIZAÇÃO DO VOLUME DE ELUENTE

Usando os parâmetros anteriores, porém, fixando a vazão do eluente em $0,34 \text{ mL min}^{-1}$ e alterando o volume do eluente, têm-se os seguintes dados contidos na Tabela 7.

Tabela 7 - Otimização do volume de eluente

<i>VOLUME (mL)</i>	<i>A1</i>	<i>A2</i>	<i>A3</i>	<i>MÉDIA</i>	<i>DP</i>	<i>DPR (%)</i>
0,5	0,048	0,046	0,044	0,046	0,002	4,35
1,0	0,187	0,196	0,189	0,191	0,005	2,48
1,5	0,267	0,269	0,279	0,272	0,006	2,37
2,0	0,312	0,307	0,313	0,311	0,003	1,03
2,5	0,324	0,332	0,342	0,333	0,009	2,71

O volume ótimo foi 2 mL, cuja análise apresentou o menor DPR e a média no sinal do analito a maior, exceto no volume 2,5 mL, segundo a Tabela 7. Optou-se pelo volume 2 mL porque a precisão da análise foi bem melhor em relação ao volume 2,5 mL, enquanto a diferença dos valores da média no sinal do analito entre estes dois volumes não foi tão significativa. Usando um volume menor de eluente, o tempo de análise também foi menor.

3.2.4. OTIMIZAÇÃO DA VAZÃO DE AMOSTRA

Conforme os parâmetros anteriores, porém, fixando o volume do eluente em 2 mL e testando as seguintes vazões da amostra: 0,66; 1,33; 1,60; 1,90 e 2,50 mL min⁻¹, têm-se os seguintes dados conforme a Tabela 8.

Tabela 8 - Otimização da vazão de amostra

<i>VAZÃO (mL min⁻¹)</i>	<i>A1</i>	<i>A2</i>	<i>A3</i>	<i>MÉDIA</i>	<i>DP</i>	<i>DPR (%)</i>
0,66	0,307	0,295	0,299	0,300	0,006	2,03
1,30	0,311	0,321	0,317	0,316	0,005	1,59
1,60	0,307	0,320	0,318	0,315	0,007	2,22
1,90	0,310	0,306	0,297	0,304	0,007	2,18
2,50	0,283	0,270	0,257	0,270	0,013	4,81

A vazão ótima foi 1,30 mL min⁻¹, resultando um DPR menor e a média no sinal do analito a maior, conforme representados na Tabela 8.

3.2.5. OTIMIZAÇÃO DO pH DA REAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

Usando os parâmetros do item anterior e fixando a vazão da amostra em $1,30 \text{ mL min}^{-1}$, o pH da reação de complexação foi otimizado, já que nos testes preliminares foi necessário fixar o mesmo em 5,85. O ajuste do pH foi feito após a adição dos reagentes químicos no eluato, com exceção do agente complexante. Os resultados estão contidos na Tabela 9.

Tabela 9 - Otimização do pH da reação de complexação

<i>pH</i>	<i>A1</i>	<i>A2</i>	<i>A3</i>	<i>MÉDIA</i>	<i>DP</i>	<i>DPR (%)</i>
5,75	0,262	0,274	0,256	0,264	0,009	3,47
5,80	0,310	0,314	0,323	0,316	0,007	2,11
5,85	0,314	0,324	0,320	0,319	0,005	1,58
5,90	0,346	0,338	0,330	0,338	0,008	2,37
5,95	0,320	0,334	0,332	0,329	0,008	2,30
6,00	0,281	0,291	0,303	0,292	0,011	3,78

Conforme mostra a Tabela 9, a reação de complexação foi sensível a uma pequena variação do pH. O valor de pH ótimo foi 5,85, pois resultou um valor menor no DPR. Esta otimização também permitiu evidenciar que a reação de complexação, neste método, apresentou uma faixa ótima de pH muito estreita (5,80-5,95), já que nesta faixa os valores do DPR foram os menores e as médias no sinal do analito foram bem próximas entre si.

3.3. ESTUDOS ADICIONAIS

Nos estudos realizados a seguir, as análises foram feitas em triplicata. Os parâmetros usados foram aqueles já otimizados, conforme descritos no item 2.5.3.

3.3.1. SATURAÇÃO DA COLUNA COM ALUMÍNIO

Procedendo conforme o item 2.5.3, foi realizado um teste para conhecer a quantidade de alumínio que satura a coluna, contendo 0,3 g de resina. Fixou-se o volume da solução em 20 mL, alterando-se a concentração de alumínio. O resultado está contido na Figura 8.

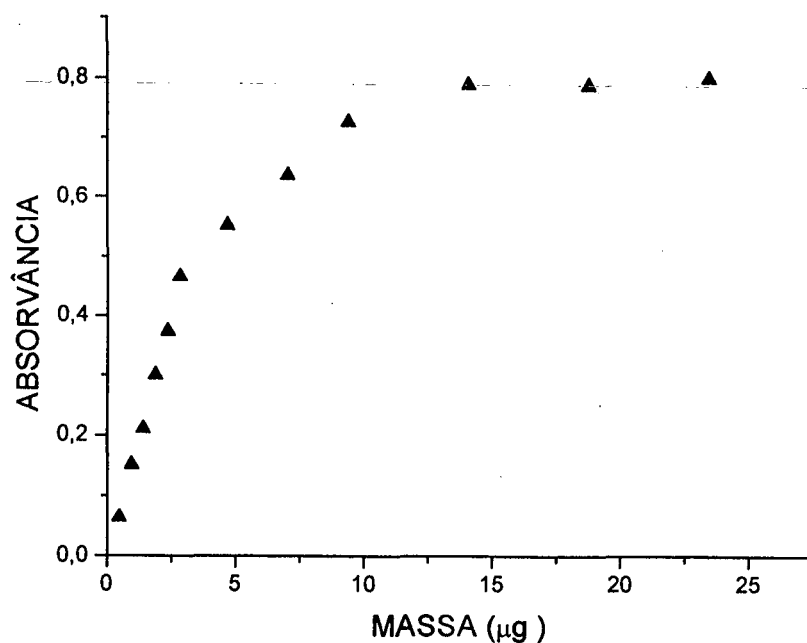


Figura 8 - Curva para representar o ponto de saturação da coluna, contendo 0,3 g de resina, com o íon alumínio.

De acordo com a Figura 8, a coluna de trabalho tornou-se saturada com aproximadamente 15 μg de alumínio.

3.3.2. DILUIÇÃO DA AMOSTRA

Usando os parâmetros do item 2.5.3, foi estudado o comportamento no sinal do analito para a pré-concentração de uma quantidade fixa de alumínio (1,40 μg), porém, variando a sua concentração, como mostra a Figura 9.

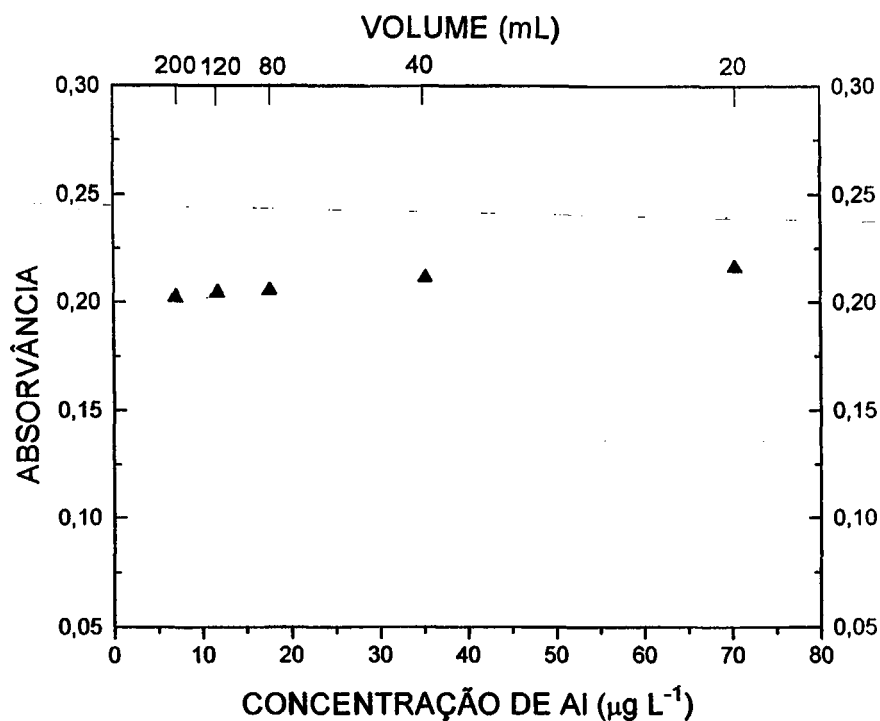


Figura 9 - Curva para representar o comportamento no sinal do analito quando uma quantidade fixa de alumínio foi pré-concentrada, porém, a sua concentração variou.

De acordo com a Figura 9, a variação do sinal foi insignificativa, demonstrando que a diluição praticamente não interfere no fator de recuperação. No primeiro ponto da curva, o volume da solução contendo o analito para pré-concentrar foi de 200 mL, enquanto o último, 20 mL.

3.3.3. CONDICIONAMENTO DA RESINA

Foi necessário condicionar a resina catiônica Amberlite IR-120. Durante os testes preliminares na bureta, passando-se através da coluna 20 mL de uma solução de ácido clorídrico 6 mol L^{-1} e fazendo-se um branco com a resina sem condicionamento, observou-se a queda do sinal após cada determinação. Quando o sinal tornou-se constante, não variando mais do que 0,005 unidades de absorvância, a resina estava então condicionada. Porém, foi necessária uma quantidade de ácido relativamente grande.

Fazendo o condicionamento de acordo com a literatura [22], usando já o sistema em fluxo, foram passados através da resina, contida em uma coluna, 100 mL das respectivas soluções: ácido clorídrico 2 mol L^{-1} , hidróxido de sódio 2 mol L^{-1} e álcool etílico. Após a passagem de cada solução, a coluna foi rinsada com água desionizada. Para saber se a resina estava condicionada, passaram-se através dela 10 mL da solução de ácido clorídrico 4 mol L^{-1} em uma vazão de $0,9 \text{ mL min}^{-1}$, e fez-se um branco. Assim que o sinal do branco tornou-se constante, conforme já citado acima, a resina estava condicionada. Também foi necessária uma grande quantidade de ácido. A melhor forma de condicionamento foi deixar a resina imersa em uma solução de hidróxido de sódio 4 mol L^{-1} , durante 5 horas, e depois, em uma solução de

ácido clorídrico 4 mol L^{-1} , por, pelo menos, 24 horas. A lâ de vidro também apresentou algumas impurezas, e isto foi observado durante a preparação de uma nova coluna com a resina já condicionada. Fez-se um branco conforme já descrito no texto, e repetiu-se até que o sinal não caiu mais do que 0,005 unidades de absorvância. O melhor modo de purificar a lâ de vidro foi deixá-la imersa em uma solução de ácido clorídrico 4 mol L^{-1} , por aproximadamente 3 horas. Isto pode ser feito com a lâ de vidro já na coluna ou melhor ainda, antes do preparo dela.

3.3.4. PREPARAÇÃO DE UMA COLUNA COM DIÂMETRO MENOR

Uma nova coluna foi construída a partir do tubo de polietileno de uma seringa de 0,5 mL, com diâmetro interno de 3 mm e comprimento de 65 mm. O empacotamento foi feito com 0,2 g de resina, pois o comprimento da coluna não permitiu usar uma quantidade maior de resina. Usando os parâmetros do item 2.5.3 e fazendo uma análise em quadruplicata, desprezando o primeiro resultado, a média no sinal do analito foi de 0,267 e o DPR de 3,46 %. As vazões da passagem da solução de calibração e do eluente pela coluna foram alteradas, porém, nenhuma melhora significativa foi observada. Não foram construídas outras colunas, pois alguns testes já tinham sido efetuados conforme descritos no item 3.1.3. A coluna anterior, que obteve melhor reprodutibilidade e maior média no sinal do analito, continuou sendo a coluna de trabalho.

3.3.5. INTERFERENTES

De acordo com os parâmetros do item 2.5.3, foi realizado um estudo dos interferentes ferro III e cobre II. O interferente foi adicionado na amostra antes da pré-concentração. O volume da amostra foi de 20 mL, contendo 1,875 μg de alumínio. Analisou-se a interferência de ferro e os resultados estão representados na Figura 10.

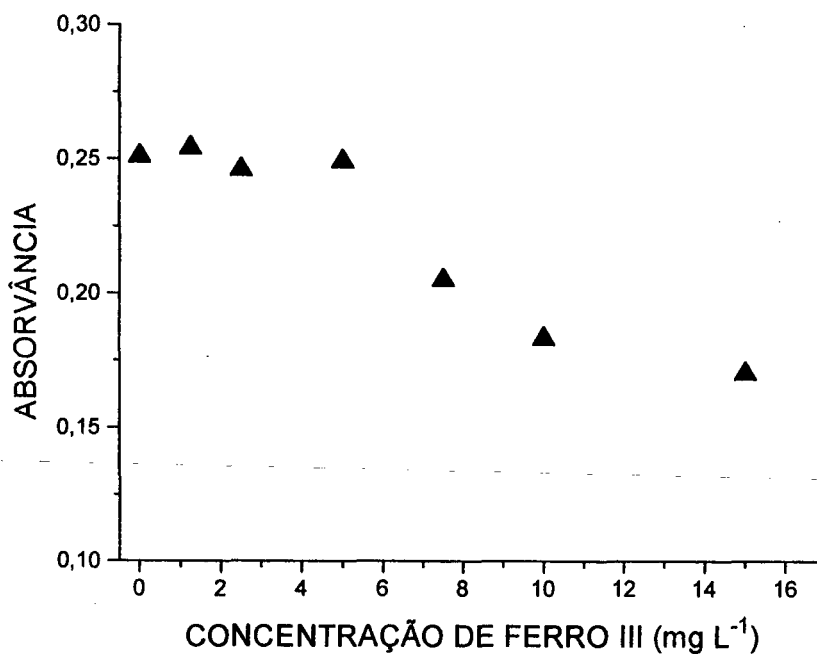


Figura 10 - Curva para demonstrar a interferência de ferro III em 20 mL de amostra, contendo 1,875 μg de alumínio.

O ferro III não interferiu na determinação de alumínio até uma concentração de 5,0 mg L^{-1} na amostra. Nas concentrações 7,5 e 10,0 mg L^{-1} houve interferência, o sinal do analito diminuiu progressivamente.

A interferência do cobre II foi estudada e os dados estão representados na Figura 11.

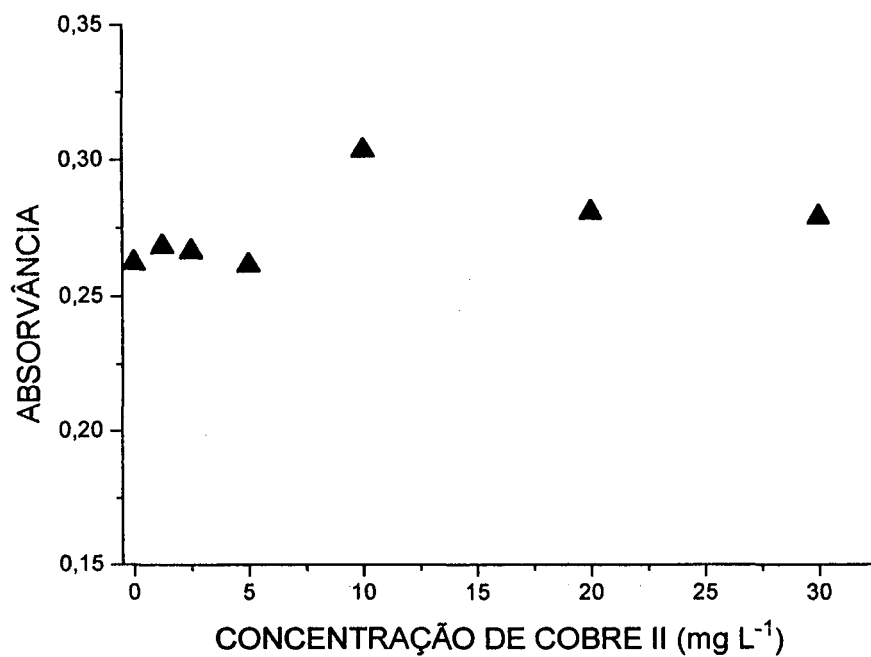


Figura 11 - Curva representando a interferência do cobre em 20 mL de amostra contendo 1,875 μg de alumínio.

Analisando a curva obtida na Figura 11, o cobre não interferiu em concentrações até 5 mg L^{-1} . Em concentração igual ou maior que 10 mg L^{-1} , houve um aumento no sinal do analito, ou seja, o metal interferiu na análise. A interferência foi maior na concentração de 10 mg L^{-1} do que nas concentrações de 20 e 30 mg L^{-1} de cobre.

3.4. PREPARAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

A curva de calibração foi construída com cinco pontos. Cada ponto foi feito em duplicata. O volume da solução de calibração foi de 20 mL e os parâmetros usados foram aqueles do item 2.5.3. A pré-concentração para o preparo da curva iniciou-se com a solução de calibração mais concentrada. O branco foi feito assim que a coluna foi regenerada, depois de passar através dela a solução de calibração menos concentrada. O sistema obedeceu a lei de Beer na faixa de 23,44-117,19 $\mu\text{g L}^{-1}$, de acordo com a Figura 12.

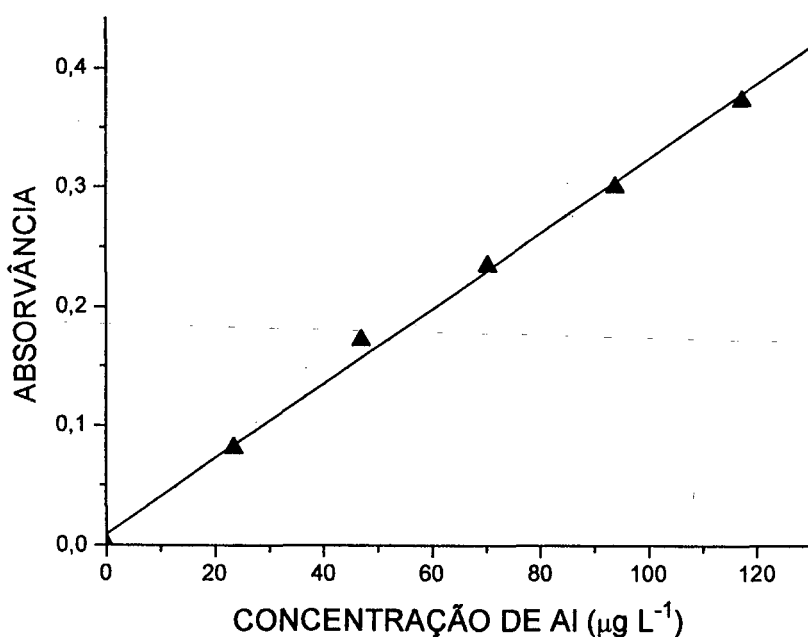


Figura 12 - Curva de calibração empregando a pré-concentração do analito.

A equação da curva contida na Figura 12 foi $y = 0,00895 + 0,00314 * x$, sendo o $R = 0,99797$.

3.5. DETERMINAÇÃO DO ANALITO NAS AMOSTRAS

Antes de analisar uma amostra real, o método foi testado pela determinação de uma amostra sintética contendo somente alumínio. O volume da amostra foi de 40 mL e a concentração de $35,16 \mu\text{g L}^{-1}$. A equação da curva foi $y = 0,01295 + 0,003 * x$, sendo o $R = 0,99694$. Uma amostra certificada SRM 1643d - Trace Elements in Water, do NIST - contendo $127,6 \pm 3,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de alumínio também foi analisada. Foi transferida uma alíquota de 5 mL da amostra certificada para um béquer, e diluiu-se para 40 mL com água desionizada. A equação da curva foi $y = -0,00271 + 0,00164 * x$, sendo o $R = 0,9988$. As análises foram feitas em quadruplicata, sendo o primeiro resultado desprezado. Os dados estão contidos na Tabela 10.

Tabela 10 - Comparação entre os valores reais e encontrados das amostras analisadas

AMOSTRA DE ÁGUA	VALOR REAL $\mu\text{g L}^{-1}$	VALOR ENCONTRADO $\mu\text{g L}^{-1}$	DESVIO %
SINTÉTICA	35,2	$33,9 \pm 0,7$	- 3,7
CERTIFICADA	$127,6 \pm 3,5$	$128,5 \pm 6,0$	+ 0,7

De acordo com os resultados da Tabela 10, o método foi preciso e exato, apresentando um desvio muito pequeno para a amostra certificada analisada.

As amostras reais analisadas foram água potável e água usada no preparo da solução de diálise. A água potável foi coletada no próprio laboratório de trabalho, localizado na Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC - Trindade - Florianópolis. A água usada no preparo da solução de diálise foi coletada no Centro de Diálise do Hospital Universitário da

UFSC, sendo armazenada em frasco de polietileno. O pH das amostras foi ajustado em torno de 3,0. Os resultados estão contidos na Tabela 11.

Tabela 11 - Determinação do analito nas amostras

<i>AMOSTRA DE</i>	<i>C1</i>	<i>C2</i>	<i>C3</i>	<i>MÉDIA</i>	<i>DP</i>	<i>DPR</i>
<i>ÁGUA</i>	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%
POTÁVEL	241,3	252,0	236,0	243,1	8,15	3,35
HEMODIÁLISE	2,44	2,72	2,53	2,56	0,14	5,58

Devido à concentração relativamente alta de alumínio na amostra de água potável, uma alíquota de 5 mL foi transferida para um béquer, e diluiu-se para 40 mL com água desionizada. Já na amostra de água de hemodiálise, foi necessário um volume de 200 mL, pois a concentração de alumínio, nesta matriz, estava muito baixa. Esta variação de volume pôde ser realizada baseando-se no estudo da diluição da amostra conforme mostra a Figura 9, em que a diluição da amostra até 10 vezes não afetou o fator de recuperação. De acordo com a Tabela 11, a concentração de alumínio em água potável está acima do valor permitido, que é $200 \mu\text{g L}^{-1}$ [27]. Esta concentração encontrada é consequência do tratamento da água feito com sulfato de alumínio, que na hidrólise do sal, pequena fração dos íons permanece em solução. A concentração de alumínio em água usada no preparo das soluções de diálise foi bem abaixo da concentração permitida, que não pode exceder $30 \mu\text{g L}^{-1}$ [12]. Isto é atribuído ao tratamento específico que a água recebeu, passando por um trocador iônico.

3.6. FIGURAS ANALÍTICAS DE MÉRITO

Os valores relatados a seguir foram obtidos usando a pré-concentração em fluxo e os parâmetros já otimizados. O DPR, quando 40 mL de amostra foi pré-concentrada, contendo 1,875 μg de alumínio, foi de 1,8 % ($n = 5$). O fator de recuperação foi de 66 %. Este valor foi obtido da seguinte forma: construiu-se uma curva de calibração sem a pré-concentração do analito, conforme a Figura 13.

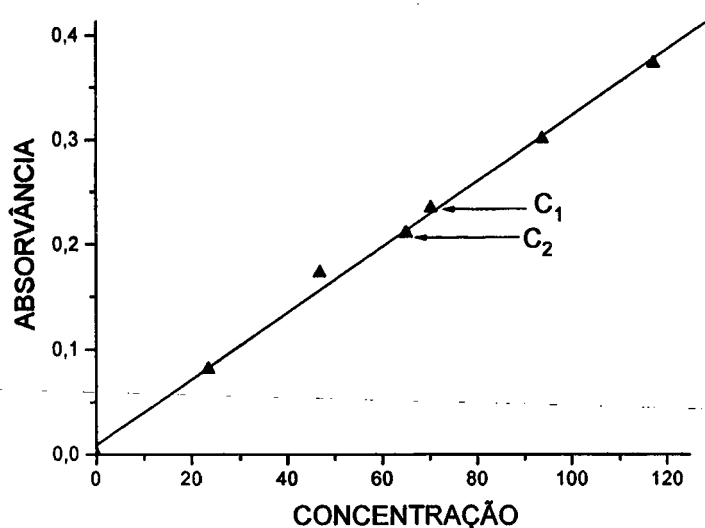


Figura 13 - Curva de calibração sem a pré-concentração do analito. O ponto C_2 representa a pré-concentração de 40 mL de solução, contendo a mesma massa de alumínio em relação ao ponto C_1 , que é sem pré-concentração.

De acordo com a Figura 13, o ponto C_2 é a concentração de alumínio obtida após a pré-concentração de 40 mL de uma solução, contendo a mesma massa do analito em relação ao ponto C_1 , sendo que C_1 é a concentração de alumínio sem a pré-concentração. A razão das concentrações C_2 e C_1 resulta o fator de recuperação (F_R), que é representado pela equação:

$$F_R (\%) = C_2/C_1 \times 100$$

O valor do fator de enriquecimento foi obtido pela equação:

$$F_E = F_R \times V_A / V_E, \text{ onde}$$

F_E e F_R são os fatores de enriquecimento e de recuperação, respectivamente;

V_A e V_E são os volumes da amostra e do eluato, respectivamente. O fator de enriquecimento foi de 66 vezes, quando 200 mL de amostra de água de hemodiálise foi pré-concentrada. O

limite de detecção do método foi de $3,45 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo $n = 7$. A equação utilizada foi:

$$LD = 3DP \times C / S, \text{ onde}$$

LD é o limite de detecção;

DP é o desvio padrão absoluto do branco ($n = 7$);

C corresponde a uma determinada concentração de alumínio conhecida em $\mu\text{g L}^{-1}$;

S é o sinal que corresponde a C.

4. CONCLUSÕES

Algumas modificações realizadas no procedimento do Standard Methods, para o preparo da curva de calibração, resultaram em maior sensibilidade e melhor coeficiente de correlação, além de permitir usar uma quantidade maior de agente redutor para minimizar a interferência de ferro.

A obtenção de boa reprodutibilidade das análises, no sistema em fluxo, foi diretamente influenciada pelo empacotamento da coluna, isenção de bolhas de ar no sistema e alinhamento dos canais do injetor, pois o sistema químico foi muito sensível a estes fatores.

O método foi preciso, tendo um desvio padrão relativo menor que 2 % para $n = 5$. A sensibilidade foi boa, apresentando um limite de detecção de $3,45 \mu\text{g L}^{-1}$. O método apresentou boa exatidão, tendo um desvio percentual de + 0,7 % quando uma amostra certificada foi analisada.

O método permitiu variar o volume da amostra, sendo que para amostras mais concentradas utilizou-se um volume menor, enquanto para amostras menos concentradas, um volume maior foi requerido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. QUINTELA, J. Q.; GALLEGRO, M.; VALCÁRCEL, M.; Flow injection spectrophotometric method for the speciation of aluminium in river and tap waters, **Analist**, v. 118, p. 1190-1203, 1993.
2. CORAIN, B.; BOMBI, G. G.; TAPPARO, A.; PERAZZOLO, M.; ZATTA, P.; Aluminium toxicity and metal speciation: established data and open questions, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 149, p. 11-22, 1996.
3. COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; *Advanced Inorganic Chemistry, Fifth Edition*, John Wiley & Sons, New York, 1988.
4. OHMAN, L. O.; SJOBERG, S.; The experimental determination of thermodynamic properties for aqueous aluminium complexes, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 149, p. 33-57, 1996.
5. SMITH, R. W.; Kinetic aspects of aqueous aluminum chemistry: environmental implications, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 149, p. 81-93, 1996.
6. LYDERSEN, E.; SALBU, B.; POLÉO, A. B. S.; Size and charge fractionation of aqueous aluminium in dilute acidic waters: Effects of changes in pH and temperature, **Analist**, v. 117, p. 613-617, 1992.
7. GARCÍA, M. R. P.; GARCÍA, M. E. D.; MEDEL, A. S.; Flow injection ion-exchange pre-concentration for the determination of aluminium by atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 2, p. 699-703, 1987.
8. AHMED, M. J.; HOSSAN, J.; Espectrophotometric determination of aluminium by morin, **Talanta**, v. 42, p. 1135-1142, 1995.
9. BOHRER, D.; GIODA, A.; BINOTTO, R.; NASCIMENTO, P. C.; On-line separation and spectrophotometric determination of low levels of aluminum in high-salt content samples: application to analysis of hemodialysis fluids, **Analytica Chimica Acta**, v. 362, p. 163-169, 1998.

10. VERBEKE, J. S.; VERBEELEN, D.; Determination of aluminum in dialysate concentrates by L'vov platform graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* v. 60, p. 380-383, 1988.
11. TORRES, O. H.; MORENO, F. J.; ABIZANDA, A. J.; LEON, J. J. A.; Use of an azo derivate immobilized on an anionic resin for the determination of aluminium in water and dialysis fluids, *Analytica Chimica Acta*, v. 209, p. 35-46, 1992.
12. TRENTINI, P. L.; ASCANELLI, M.; ZANFORLINI, B.; VENTURINI, F.; BUCCI, G.; FAGIOLI, F.; Determination of aluminium by inductively coupled plasma mass spectrometry in serum of patients treated by haemodialysis, dialysis solutions and tap water, and a comparison with atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 8, p. 905-909, 1993.
13. YAMAN, M.; Simultaneous enrichment of aluminium and lead with cupferron on activated carbon for determination in milk and fruit juices by atomic absorption spectrometry, *Mikrochimic Acta*, v. 129, p. 115-119, 1998.
14. BULSKA, E.; PYRZYNSKA, K.; The application of solid sorbents for the purification of aluminum contaminated chemicals used as modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 355, p. 672-675, 1996.
15. DELONCLE, R.; CLANET, F.; Détermination de l'aluminium dans les eaux d'hémodialyse par échantillonnage séquentiel sur capteur de résine chélatante, *Analisis*, v. 20, p. 36-39, 1992.
16. ACETO, M.; ABOLLINO, O.; SARZANINI, C.; MENTASTI, E.; MARICONTI, F.; Determination of aluminum in highly saline samples by electrothermal AAS after matrix removal, *Atomic Spectroscopy*, p. 237-241, 1994.
17. KARPIUK, M.; POLITOWICZ, M.; STRYJEWSKA, E.; RUBEL, S.; Adsorptive voltammetry for the determination of traces amounts of aluminium in blood serum derived products, *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 351, p. 693-695, 1995.
18. RESING, J. A.; MEASURES, C. I.; Fluorometric determination of Al in seawater by flow injection analysis with in-line preconcentration, *Anal. Chem.* v. 66, p. 4105-4111, 1994.

19. MARCZENKO, Z.; JAROSZ, M.; Formation of ternary complexes of aluminium with some triphenylmethane reagents and cationic surfactants, *Analyst*, v. 107, p. 1431-1438, 1982.
20. NAGAIHIRO, T.; WANG, G. F.; SATAKE, M.; Column preconcentration of aluminum 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*, v. 52, p. 247-256, 1995.
21. ROYSET, O.; Flow injection spectrophotometric determination of aluminum in natural water using eriochrome cyanine R and cationic surfactants, *Anal. Chem.* v. 59, n. 6, p. 899-903, 1987.
22. RIEMAN, W.; WALTON, H. F.; *Ion Exchange in Analytical Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, v. 38, 1996.
23. HILL, U. T.; Direct photometric determination of aluminum in iron ores, *Anal. Chem.* v. 28, n. 9, p. 1419-1423, 1956.
24. GREENBERG, A. E.; TRUSSEL, R. R.; CLESCERI, L. S.; *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. APHA, AWWA E WPCF. 16 ed., 1985.
25. DILTS, R. V.; *Analytical Chemistry: Methods of Separation*, D. Van Nostrand Company, New York, 1974.
26. VOGEL, A. I.; *Quantitative Inorganic Analysis*, Third Edition, Longmans, London, 1968.
27. HARLAND, C. E.; *Ion Exchange: Theory and Practice*, Second Edition, Royal Society of Chemistry, Cambridge, p. 181, 1994.