

A DETERMINAÇÃO DE ZINCO PELO MÉTODO
ESPECTROFOTOMÉTRICO DO ZINCON

Tese apresentada à Escola Superior de
Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universi-
dade de São Paulo, para obtenção do título
de Doutor em Agronomia

JOSÉ ROMANO GALLO

Engenheiro-Agrônomo - Instituto Agronômico
do Estado em Campinas

CAMPINAS - ESTADO DE SÃO PAULO
1968

À minha esposa

Agradecimentos são consignados ao Prof. Renato Amilcare Catani, pela sua orientação, apoio e críticas formuladas; ao Prof. Henrique Bergamin Filho e aos Eng^{os}-Agr^{os} Ondino Cleante Bataglia e Rüter Hiroce, pela colaboração desinteressada; às seguintes pessoas, pela dedicada ajuda na apresentação deste trabalho: Glāucia da Silva Leite, Prof^a Līgia Abramides Testa, Rafael Pompeu de Camargo e Miguel Otāvio Tôrre.

CONTEÚDO

	Página
I - INTRODUÇÃO	1
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
III - PARTE EXPERIMENTAL	5
1 - SEPARAÇÃO DE ZINCO	5
1.1 - Extração de zinco em solução de HCl com amina em xileno	6
1.2 - Escolha do solvente orgânico	9
1.3 - Outros estudos sôbre o sistema ácido clorídrico-triisooctilamina-xileno	11
1.4 - Reextração de zinco da fase orgânica com várias soluções	12
1.5 - Separação de zinco de outros metais	14
2 - ESTUDO DO MÉTODO	16
2.1 - Efeito do pH na intensidade da côr do complexo	18
2.2 - Influência da concentração do reagente	18
2.3 - Conservação do reagente	20
2.4 - Influência do íon NH_4^+	22
2.5 - Espectro de absorção do sistema zinco-zincon	23
2.6 - Composição do complexo	23
2.7 - Formação e estabilidade do complexo	25
2.8 - Amplitude e exatidão	28
3 - INTERFERÊNCIA DE DIVERSOS ÍONS	30
3.1 - Interferência do ferro	32
3.1.1 - Influência do cátion férrico	33

3.1.2 - Separação do íon clorozincato após redução do ferro trivalente	34
3.2 - Interferência do cobre	38
3.2.1 - Influência do cátion cúprico	39
3.2.2 - Estudo da complexação do cobre	41
3.3 - Interferência do manganês	45
3.4 - Interferência do cálcio e do magnésio	47
3.5 - Interferência do alumínio	48
3.6 - Interferência do molibdênio	49
3.7 - Interferência do cádmio e do chumbo	50
3.8 - Interferência do níquel e do cobalto	51
3.9 - Interferência do fósforo	53
3.10- Interferência dos ânions nitrato, perclorato e sulfato	54
4 - APLICAÇÃO	56
4.1 - Extração e determinação de zinco	56
4.2 - Determinação de zinco em soluções sintéticas .	58
4.3 - Determinação de zinco em cinzas de plantas ...	60
4.4 - Precisão e recuperação	62
IV - CONCLUSÕES	64
V - RESUMO	66
VI - LITERATURA CITADA	68

I - INTRODUÇÃO

O íon zinco participa no metabolismo das plantas como ativador de vários sistemas enzimáticos, tais como, anidrase carbônica, desidrogenases alcoólica, láctica e glutâmica, hexoquinase e glicil-glicina dipeptidase (WALLACE, 1961). É necessário à síntese do ácido indolacético (DEVLIN, 1966). Esses fatos esclarecem a diversidade de distúrbios que pode acarretar a deficiência de zinco nos tecidos vegetais. Deficiência desse micronutriente nas culturas de café, citros e milho tem sido constatada no Estado de São Paulo (GALLO *et alii*, 1967; RODRIGUEZ & GALLO, 1961; IGUE & GALLO, 1960). Da importância do estudo desses problemas decorre o interesse de sua determinação nas plantas.

A determinação de zinco, em quantidades da ordem de microgramas, exige o emprego de métodos físico-químicos. Além da espectrofotometria, têm sido mais utilizados, com essa finalidade, os seguintes: espectrografia, fotometria de chama de absorção e polarografia. As determinações por espectrografia de emissão, sem pré-concentração do elemento, não têm oferecido suficiente sensibilidade (JACKSON, 1958). Isso levou ALEXANDER (1962) a usar método mais sensível, na determinação de zinco, em tecidos biológicos. A fotometria de chama de absorção pode ser aplicada (DAVID, 1958; ALLAN, 1961). O método polarográfico envolve preparação química inicial da solução da amostra, como extração com ditizona em tetracloreto de carbono, evaporação e digestão do extrato (MENZEL & JACKSON, 1951). CATANI, GLÓRIA & BERGAMIN FILHO (1962) empregaram processo mais rápido, separando o zinco em resina trocadora de íons, antes de ser executada a determinação polarográfica.

Entre os reagentes mais sensíveis propostos para a determinação espectrofotométrica do zinco, são citados a ditizona (difeniltiocarbazona) (SANDELL, 1959), o zincon (2-carboxi-2'-hidroxi-5'-sulfoformazilbenzeno) (VOE & RUSH, 1952), e o composto 1-(2-piridilazo)-2-naftol (BERGER & ELVERS, 1959). Nenhum deles, porém, é seletivo para zinco.

A falta de reação específica na determinação de zinco com o zincon obriga sua separação prévia de diversos cátions interferentes; além disso, deve ser evitada a presença de agentes oxidantes ou redutores na solução final da amostra.

Pode-se separar o zinco de diversos íons metálicos que formam cloretos complexos negativos em HCl, empregando-se colunas de resina de troca aniônica fortemente básica. As diferentes características de adsorção dos ânions complexos pela resina possibilitam a separação dos mesmos. A formação desses ânions depende do cátion e da concentração de íons cloreto na solução (KRAUS & MOORE, 1953). Existe semelhança entre as propriedades das resinas de troca aniônica e certas aminas de elevado peso molecular, como a metildioctilamina e a triisooctilamina (TIOA). Diversos trabalhos demonstraram o uso eficiente de soluções orgânicas dessas aminas na separação de íons metálicos, por troca iônica. A técnica que utiliza extração, além de ser de execução simples, constitui um meio mais rápido de separação, para análise. Os íons cobre e ferro trivalente representam séria interferência na determinação do zinco com o zincon e não são separados quantitativamente do zinco, por essa técnica, isto é, são co-extraídos.

O presente trabalho tem por objetivo o estudo da determinação espectrofotométrica de zinco com o reagente zincon e a separação desse íon de seus interferentes mais comuns. O procedimento empregado para separação consistiu na extração do íon clorozincato em solução de ácido clorídrico dimolar com TIOA-solvente orgânico, após redução do cátion férrico e complexação do cobre. Para isso, foram investigados os diversos aspectos analíticos da determinação e da separação de zinco, pela técnica proposta, que foi aplicada na análise de plantas.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

RUSH & YOE (1954) estudaram algumas propriedades analíticas do complexo zinco-zincon e descreveram um método colorimétrico para a determinação de zinco. A determinação é sensível, porém pouco seletiva (PLATTE & MARCY, 1959; MARGERUM & SANTACANA, 1960).

JOHNSTON, BARNARD JUNIOR & BROAD (1962), numa revisão da literatura sobre o uso do zincon como reagente analítico, observaram que as interferências dos elementos na determinação de zinco, pelo método, podem ter lugar de três maneiras diferentes: formando complexos coloridos com o reagente; impedindo a formação do complexo zinco-zincon; ou formando precipitado na faixa de pH que se emprega.

Para a separação de zinco de outros cátions, na determinação com o zincon, foram empregadas colunas de resina de troca aniônica (RUSH & YOE, 1954; JACKSON & BROWN, 1956; MAIER & BULLOCK, 1958; PRATT & BRADFORD, 1958; JOHNSON & ULRICH, 1959; CATANI, GLÓRIA & BERGAMIN FILHO, 1962; PELLEGRINO, 1962; CATANI, BATAGLIA & BITTENCOURT, 1966); extração com dietilditiocarbamato de sódio (STEWART & BARTLET, 1958), ou com triisooctilamina em isobutilmetil cetona (SCROGGIE & DEAN, 1959).

MAIER & KUYKENDALL (1958) e MAIER (1958) empregaram agentes complexantes para mascarar certos cátions. PLATTE & MARCY (1959) determinaram o zinco em água tratada, depois da complexação dos metais, inclusive o zinco, com íon cianeto, seguido de desmascaramento seletivo do complexo de zinco com hidrato de cloral. Esse procedimento não elimina a interferência do manganês.

MCCALL, DAVIS & STEARNS (1958), trabalhando com tecidos animais, determinaram o zinco na presença do cobre, baseando-se na diferença das absorvâncias das soluções lidas antes e depois da destruição do complexo zinco-zinCON, com EDTA. Removeram prêviamente os demais íons interferentes por precipitação dos hidrôxidos, em meio amoniacal.

GALLO & COELHO (1965) usaram separação com ditizona em tetracloreto de carbono, seguido do emprêgo do reagente zinCON para a determinação de cobre e zinco em tecido de fôlhas.

MARGERUM & SANTACANA (1960) fizeram um estudo crítico de vários métodos empregados para a determinação de microgramas de zinco. Concluíram que o método combinado de separação pela resina e determinação com o zinCON permite boa recuperação do zinco e sua separação de outros cátions, se a vazão na coluna fôr suficientemente lenta para que se estabeleça o equilíbrio iônico.

Dos vários métodos e técnicas preconizados para a separação de microgramas de zinco de outros cátions, tem sido mais aceito o que emprega separação por troca iônica. De acôrdo com HELFFERICH (1962) a operação em série com líquido é mais simples do que com sólido de troca iônica. Cita como desvantagem as perdas do material de troca durante a separação das fases, inevitáveis se a fase orgânica não fôr completamente insolúvel em água.

A revisão da literatura será feita com maiores detalhes, no desenvolvimento do texto.

III - PARTE EXPERIMENTAL

1 - SEPARAÇÃO DE ZINCO

Para a determinação espectrofotométrica de zinco com o reagente zincon é essencial, conforme se mencionou, sua separação prévia de diversos cátions interferentes.

O zinco em solução diluída de ácido clorídrico tem sido separado de outros cátions por extração com aminas de elevado peso molecular, diluídas em solvente orgânico. A extração provavelmente se processe através da ligação-hidrogênio pela associação entre o íon complexo $[ZnCl_3]^-$ ou $[ZnCl_4]^{2-}$ e o íon triisooctilamônio (SCROGGIE & DEAN, 1959). Vários metais que formam ânions complexos com o íon cloreto podem ser extraídos junto com o zinco (MOORE, 1958).

SMITH & PAGE (1948) parecem ter sido os primeiros a mostrar a aplicação de soluções orgânicas de diversas aminas alifáticas ou aromáticas para extração de ácidos em soluções aquosas. Esclarecem que a extração depende do fato de que as bases formam com os ácidos inorgânicos sais quase insolúveis em água, mas facilmente solúveis em determinados solventes orgânicos.

MAHLMAN, LEDDICOTTE & MOORE (1954) mostraram que a metil-dioctilamina e a tribenzilamina são eficientes extratores para zinco, que, em concentrações apropriadas de ácido clorídrico, é separado quantitativamente de Mn, Co e Ni.

SCROGGIE & DEAN (1959) extraíram o zinco com triisooctilamina em isobutilmetil cetona e determinaram o zinco na fase orgânica, pelo método do zincon.

ANDREW & NICHOLS (1965) usaram o sistema metildiocetilamina-xileno para separar o zinco dos elementos Ni, Mn, Mg, Co, Al, Cr, Ti, Si e W contidos numa solução 3M de HCl.

O zinco em uma solução 2M de HCl foi extraído com triisooctilamina-xileno e determinado pelo método colorimétrico da ditizona (OTT, MacMILLAN & HATCH, 1964). Os autores verificaram que a extração separa 0,5 micrograma de zinco de 300 miligramas de níquel.

1.1 - Extração de zinco em solução de HCl com amina em xileno

No presente estudo, primeiramente foi feita uma comparação entre duas aminas alifáticas terciárias de elevado peso molecular para extração de zinco, contido em soluções diluídas de ácido clorídrico: a triisooctilamina e a tri-n-decilamina (TNDA)⁽¹⁾. Como diluente das aminas, empregou-se xileno.

Foram agitados, por 3 minutos, em funis de separação de 125 ml, 10 ml de soluções aquosas de concentração variável em HCl (0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0 M) preparadas por diluição de HCl 6M redestilado e contendo 50 microgramas de Zn, com igual volume de uma solução a 5% (peso/volume) de amina em xileno. Esperou-se a separação das fases e a eficiência da extração foi determinada pela quantidade de zinco não extraída, presente na fase aquosa, tendo sido usado para esse fim um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer, modelo 303.

Na figura 1, observa-se o comportamento das aminas terciárias estudadas, em função da concentração de ácido clorídrico. Como mostram os gráficos, ambas extraíram o zinco quantitativamente de solução de ácido clorídrico dimolar ou mais concentrada.

⁽¹⁾ A triisooctilamina empregada é de procedência americana, distribuída pela firma Archer Daniels Midland Co., Minneapolis, Minn., conhecida com o nome comercial Adogen, e a tri-n-decilamina é produto dos Koch-Light Laboratories Ltd., Colnbrook Bucks, Inglaterra.

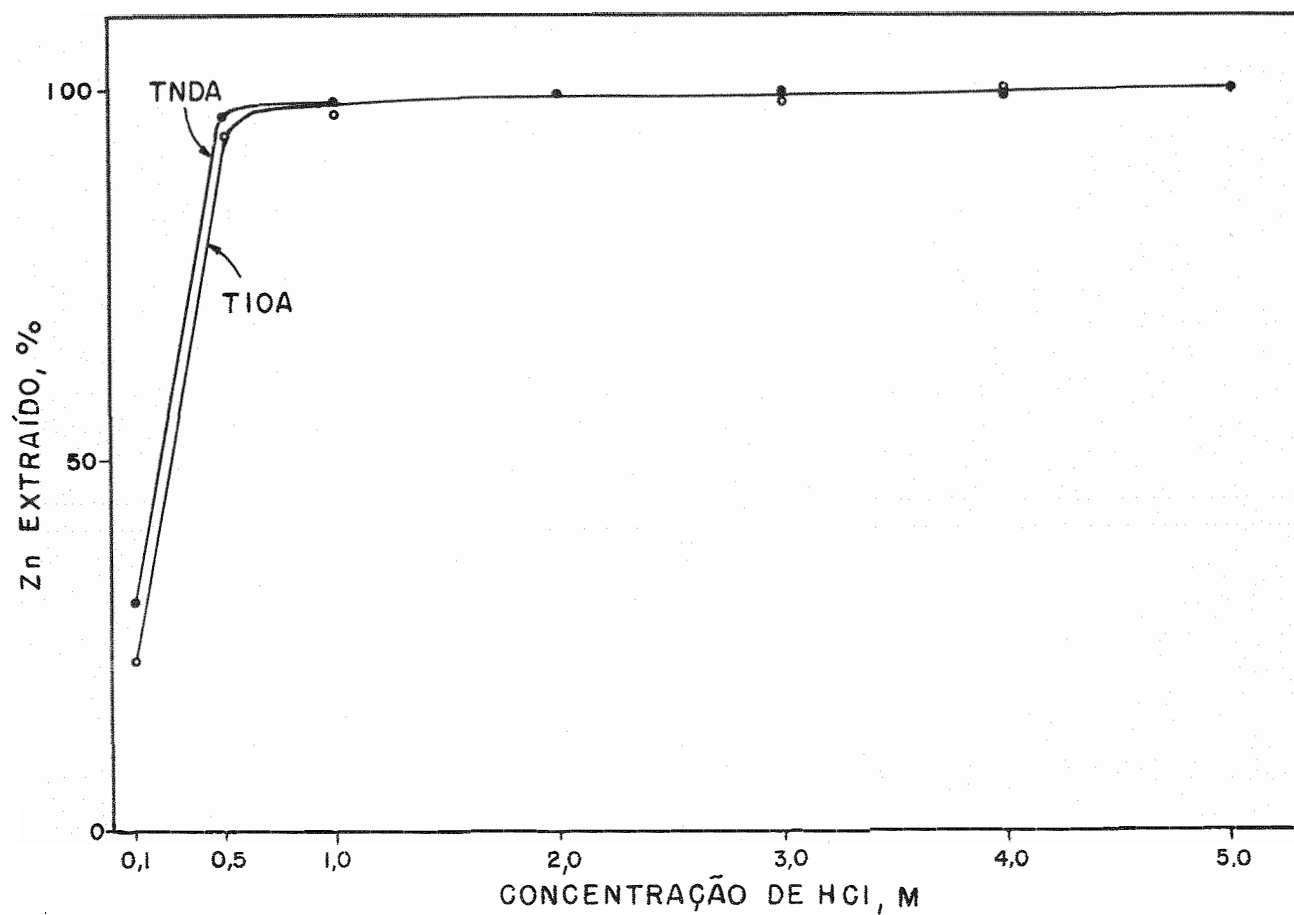


Figura 1 - Comparação entre a extração de zinco com triisooctilamina (TIOA) e tri-n-decilamina (TNDA) em xileno, em função da concentração de HCl.

Sobre a separação das fases, observou-se o seguinte: HCl 0,1M - separação vagarosa; fases turvas de cor leitosa, com espuma branca na interfase; HCl 0,5M - separação melhor do que em HCl 0,1M, porém as fases ainda um pouco turvas, mais na TNDA do que na TIOA; HCl 1,0M ou maior - boa separação das fases decorridos 20 minutos de repouso.

A triisooctilamina (Adogen) foi escolhida nos estudos subsequentes. O produto usado não necessita de purificação e o seu baixo custo em relação à mesma amina p.a. e a outras de elevado peso molecular, com propriedades comparáveis, constitui a principal vantagem.

Em seguida, procedeu-se a estudo mais detalhado em relação à triisooctilamina, lavando-se a fase orgânica, remanescente nos funis de separação, duas vezes, com 10 ml de HCl das respectivas concentrações. As soluções clorídricas de cada lavagem foram reservadas, e determinou-se o zinco nessa fase aquosa, como para a extração.

Pelos dados obtidos (quadro 1) verifica-se que o zinco extraído não foi removido pela lavagem da fase orgânica com soluções de ácido clorídrico molar ou mais concentradas.

Quadro 1. - Efeito da concentração de ácido clorídrico na extração de zinco com TIOA a 5% em xileno

Molaridade em HCl	Zn na fase aquosa, µg (1)		
	Extração	1.ª lavagem	2.ª lavagem
0,1	38,7	1,9	0,6
0,5	2,8	0,6	0,2
1,0	1,5	0,1	0
2,0	0	0	0,1
3,0	0,8	0,1	0
4,0	0	0,1	0
5,0	0	0	0

(1) A fase aquosa continha inicialmente 50 microgramas de Zn.

1.2 - Escolha do solvente orgânico

A eficiência da extração de zinco em solução de ácido clorídrico com triisooctilamina diluída em xileno foi constatada, anteriormente, por OTT, MacMILLAN & HATCH (1964). ANDREW & NICHOLS (1965) usaram para a extração a metildiocetilamina, também diluída em xileno. Além do xileno, outros solventes têm sido utilizados com essa finalidade.

SCROGGIE & DEAN (1959) extraíram o zinco com triisooctilamina-isobutilmetil cetona. MAHLMAN, LEDDICOTTE & MOORE (1954) empregaram metildiocetilamina e tribenzilamina e, como diluentes das aminas, xileno, tricloroetileno e clorofórmio. Não recomendaram o xileno e o tricloroetileno para diluir a tribenzilamina, uma vez que ela forma com os referidos solventes um produto insolúvel.

O presente ensaio foi conduzido para determinar o comportamento de microgramas de zinco no sistema ácido clorídrico-triisooctilamina-solvente orgânico. Para o estudo, foram escolhidos os solventes mencionados, cujas propriedades são fornecidas a seguir:

Solventes	Densidade a 20/25°C	Faixa de ebulição a 760 mm	Solubilidade em água (% em peso)	Polaridade ⁽¹⁾
O-xileno	0,89	137-140°C	Insolúvel	Não polar
Isobutilmetil cetona	0,80	114-117°C	1,70	Polar
Tricloroetileno	1,46	86- 88°C	0,10	Não polar
Clorofórmio ...	1,47	60-61,5°C	0,82	Não polar

Foi utilizada a mesma técnica de extração descrita em 1.1, e o zinco foi determinado na fase aquosa pelo mesmo método, também citado. No presente procedimento, para os solventes mais pesados do que a água, as hastes dos funis foram secas com um fuso de papel de filtro, após a drenagem da fase orgânica.

⁽¹⁾ Segundo DRUMMOND, citado por MELLAN (1950) tendo em vista a alta ou a baixa constante dielétrica do solvente.

O quadro 2 indica que a extração com xileno e com isobutilmetil cetona, utilizados como diluentes da amina, é quantitativa se o zinco se achar presente numa solução 2M de HCl ou mais concentrada. Quando se usou isobutilmetil cetona, foi necessário um período de tempo maior para permitir a separação das fases por decantação, segundo a técnica utilizada. No caso, poderia ser tentada a centrifugação. Entretanto, a fase orgânica TIOA-xileno possibilitou excelente separação após 20 minutos de repouso, nas concentrações de ácido em que a extração de zinco é quantitativa.

Quadro 2. - Extração de zinco em solução de HCl com TIOA em vários solventes. Fase orgânica/fase aquosa, 1/1

Molaridade em HCl	Extração percentual do zinco			
	Xileno	Isobutilmetil cetona	Tricloroetileno	Clorofórmio
0,1	22,6	(¹)	19,0	12,0
0,5	94,4	92,6	65,8	17,4
1,0	97,0	98,0	92,2	23,0
2,0	100,0	99,5	94,5	42,6
3,0	98,5	98,5	95,0	46,0
4,0	100,0	100,0	96,0	52,0
5,0	100,0	99,0	93,5	40,5

(¹) Formou-se emulsão.

O tricloroetileno não teve um comportamento tão eficiente quanto os outros dois solventes anteriores, e o clorofórmio não aprovou. Por outro lado, os solventes mais pesados do que a água acarretam maior demora nas determinações, uma vez que necessitam ser drenados antes, e a fase orgânica, transferida para outros funis de separação.

Tendo em vista suas principais características e pelos dados obtidos, o xileno foi adotado como diluente da triisooctilamina, nos trabalhos seguintes.

1.3 - Outros estudos sôbre o sistema ácido clorídrico- -triisooctilamina-xileno

Para estudar a influência de variação da concentração de TIOA em xileno e da proporção entre a fase orgânica e a fase aquosa, foram executados os experimentos cujos resultados se acham nos quadros 3 e 4.

Quadro 3. - Influência da variação da concentração de TIOA em xileno sôbre a percentagem de zinco extraída, em diversas concentrações de HCl

Molaridade em HCl	TIOA em xileno, %		
	2,5	5	10
0,1	16,8	24,4	(¹)
0,5	93,4	95,2	98,8
1,0	96,6	97,5	100,0
2,0	99,4	100,0	100,0

(¹) Formou-se emulsão.

Quadro 4. - Efeito da proporção fase orgânica/fase aquosa na extração de zinco em solução de HCl dimolar, com TIOA a 5% em xileno

Proporção, ml/ml	1/2	1/1	2/1
Zn extraído, %	96,0	99,6	100,0

Foram preparadas soluções de TIOA em xileno nas concentrações de 2,5, 5 e 10%. A extração foi efetuada em diferentes concentrações de HCl e com igual volume das fases (10 ml). A fase aquosa continha 50 microgramas de Zn. No segundo ensaio, procedeu-se à extração da mesma quantidade de zinco contida em 10 ml de uma solução 2M de HCl com 5, 10 e 20 ml de TIOA em xileno a 5%.

Os dados do quadro 4 mostram que o zinco em solução 2M de HCl pode ser extraído completamente por agitação com igual ou maior volume de uma solução de TIOA a 5% em xileno. A concentração da amina no solvente não é crítica para essa concentração de ácido (quadro 3).

A extração de zinco em função do tempo de agitação é mostrada pelos dados do quadro 5. A percentagem de zinco extraída pela amina-solvente foi obtida como anteriormente.

Quadro 5. - Extração de zinco em solução 2M de HCl com TIOA a 5% em xileno, em função do tempo

Tempo de agitação, minutos	0,5	1	2	3
Zn extraído, % ...	99,0	98,8	99,5	100,0

Os dados indicam que o equilíbrio entre a fase ácida e a amina foi alcançado rapidamente, podendo-se considerar que a extração de zinco é quantitativa depois de meio minuto de agitação. Nos trabalhos subsequentes, porém, os funis passaram a ser agitados por 2 minutos. SCROGGIE & DEAN (1959) verificaram, entretanto, que para remover todo o zinco de soluções contendo magnésio em concentração elevada, eram necessários 3 minutos.

1.4 - Reextração de zinco da fase orgânica com várias soluções

O zinco extraído pode ser restituído à fase aquosa por agitação da fase orgânica com soluções 0,05M de HCl (MAHLMAN, LEDDICOTTE & MOORE, 1954); HNO₃ 0,5M (OTT, MacMILLAN & HATCH, 1964); ou com KOH a 4% (ANDREW & NICHOLS, 1965). MOORE (1958) usou HCl 0,1M, HNO₃ 0,1M ou água destilada para reextrair traços de urânio extraídos por uma solução de triisooctilamina em xileno.

No presente estudo, verificou-se a possibilidade de remoção do zinco extraído na fase orgânica, empregando-se água desmineraliza-

da, e as seguintes soluções: HCl 0,05M, HCl 0,1M, HNO₃ 0,1M, HNO₃ 0,5M e KOH a 4%.

Para isso, procedeu-se inicialmente à extração de 50 microgramas de zinco contidos em 10 ml de soluções 2M de HCl com igual volume de TIOA a 5% em xileno. Após 20 minutos de repouso, a fase aquosa foi drenada e rejeitada. Em seguida, efetuou-se a lavagem da fase orgânica, retida nos funis de separação, por agitação durante 1 minuto, com 10 ml de água desmineralizada e de cada uma das soluções referidas.

Obteve-se boa separação entre a fase orgânica e as soluções 0,5M de HNO₃ e KOH a 4% após 10 minutos de repouso. Houve turvação das fases quando se usou somente água e as soluções 0,05M ou 0,1M de HCl e 0,1M de HNO₃, na ordem decrescente de turvação.

Decorrido aquêle intervalo de tempo, as fases aquosas foram drenadas e recolhidas em copos de 50 ml. A fase orgânica foi lavada com outra porção de 5 ml das respectivas soluções, a qual foi recolhida nos mesmos copos. O zinco foi determinado por fotometria de chama de absorção nas soluções procedentes das lavagens.

Quadro 6. - Percentagem de zinco reextraída da fase orgânica de TIOA em xileno, com vários agentes

Agentes	Zn reextraído, %
Água desmineralizada	56,4
HCl 0,05M	23,0
HCl 0,1M	11,4
HNO ₃ 0,1M	93,6
HNO ₃ 0,5M	99,8
KOH a 4%	100,0

Observa-se (quadro 6) que o zinco foi quantitativamente restituído à fase aquosa pelas soluções 0,5M de ácido nítrico ou de hidróxido de potássio, a 4%.

1.5 - Separação de zinco de outros metais

Para verificar a possibilidade de separação do zinco de outros metais com amina-solvente, prepararam-se soluções de ácido clorídrico-metal, 1, 2 e 5M em HCl, para cada metal estudado, e uma prova em branco na concentração de HCl 2M. No preparo das soluções, foram usados sais p.a. ou preparados sais a partir de óxidos, carbonatos ou do próprio metal p.a.. Dez mililitros das soluções clorídricas foram agitados, em funis de separação, com igual volume de uma solução a 5% de TIOA em xileno, durante 2 minutos. Após a separação das fases, a fase aquosa foi drenada e reservada.

As fases orgânicas retidas nos funis e correspondentes à solução 2M de HCl foram agitadas com duas porções 10 e 5 ml de uma solução 0,5M de HNO_3 , durante 1 minuto cada vez, e, após a separação, as fases aquosas da primeira e segunda extração foram reunidas.

Procedeu-se à determinação do metal nos extratos clorídrico e nítrico por fotometria de chama de absorção, com exceção de Al e Ti, para os quais se utilizaram métodos colorimétricos (GALLO, 1962; JACKSON, 1958).

Os resultados dos estudos feitos sobre a extração de diversos íons, pelo sistema triisooctilamina-xileno, aparecem no quadro 7. Os metais estudados são citados como interferentes, na literatura (RUSH & YOE, 1954; JACKSON & BROWN, 1956; MARGERUM & SANTACANA, 1960).

Na primeira coluna, estão as quantidades em microgramas utilizadas de cada metal. Alguns elementos, como o mercúrio e o bismuto, embora não sejam de ocorrência normal em plantas e solos, e o micronutriente molibdênio, aparecem em quantidades relativamente elevadas, em vista da faixa de concentração ótima recomendada para sua determinação (PERKIN-ELMER, 1966). A percentagem do íon extraída na fase orgânica foi calculada pela quantidade não extraída, determinada na fase aquosa.

Os dados do quadro 7 evidenciam que o zinco contido numa solução de ácido clorídrico dimolar pode ser separado quantitativamente, por simples extração, de cálcio, cobalto, magnésio, manganês, níquel, alumínio, cromo e titânio. O mercúrio é separado na operação seguinte, uma vez que não é removido da fase orgânica com uma solução

0,5M de HNO_3 . O cobre e o molibdênio são parcialmente extraídos. O bismuto é totalmente extraído na fase orgânica e parcialmente restituído à fase aquosa com HNO_3 0,5M. Cádmio, chumbo, ferro trivalente e estanho são co-extraídos.

Quadro 7. - Extração de diversos íons em solução de HCl com triisooctilamina a 5% em xileno. Percentagem reextraída da fase orgânica com uma solução de HNO_3 0,5M

Íon presente µg	Molaridade da fase aquosa, em HCl	Extraído na fase orgânica, % (1)	Restituído à fase aquosa com HNO_3 0,5M %
Ca^{2+} , 10.000	1,0	4,1	---
	2,0	2,1	1,3
	5,0	2,6	---
Cd^{2+} , 50	1,0	99,0	---
	2,0	99,6	95,0
	5,0	99,8	---
Co^{2+} , 50	1,0	0,0	---
	2,0	1,5	0,4
	5,0	76,0	---
Cu^{2+} , 50	1,0	4,4	---
	2,0	36,4	35,0
	5,0	92,0	---
Hg^{2+} , 1.000	1,0	100,0	---
	2,0	100,0	1,5
	5,0	100,0	---
Mg^{2+} , 5.000	1,0	0,0	---
	2,0	0,0	2,0
	5,0	0,0	---
Mn^{2+} , 500	1,0	0,0	---
	2,0	1,3	1,1
	5,0	31,0	---
Ni^{2+} , 50	1,0	3,0	---
	2,0	2,4	0,3
	5,0	20,0	---
Pb^{2+} , 50	1,0	89,0	---
	2,0	90,0	91,4
	5,0	76,0	---

Quadro 7. - Continuação

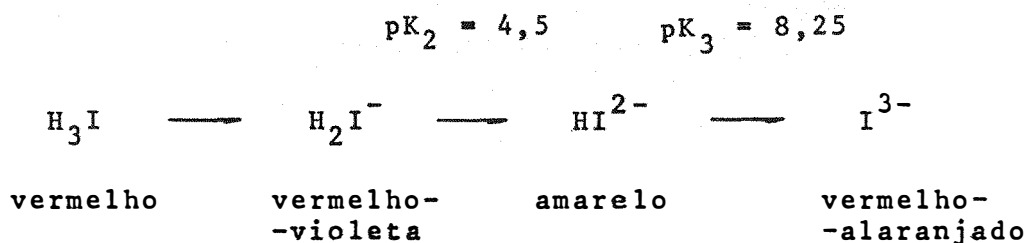
Íon presente µg	Molaridade da fase aquosa, em HCl	Extraído na fase organi- ca, % (1)	Restituído à fase aquosa com HNO ₃ 0,5M, %
Zn ²⁺ , 100	1,0	99,5	---
	2,0	100,0	100,9
	5,0	100,0	---
Al ³⁺ , 500	1,0	4,8	---
	2,0	2,4	1,1
	5,0	4,8	---
Bi ³⁺ , 500	1,0	97,0	---
	2,0	99,5	27,8
	5,0	99,0	---
Cr ³⁺ , 50	1,0	2,0	---
	2,0	2,5	2,8
	5,0	15,0	---
Fe ³⁺ , 500	1,0	95,0	---
	2,0	97,0	96,8
	5,0	93,0	---
Sn ⁴⁺ , 50	1,0	98,0	---
	2,0	97,0	96,0
	5,0	99,0	---
Ti ⁴⁺ , 500	1,0	4,0	---
	2,0	4,0	0,0
	5,0	4,0	---
Mo (na forma de MoO ₄ ²⁻), 500	1,0	35,0	---
	2,0	37,9	35,1
	5,0	100,0	---

(1) Dados obtidos a partir da análise da fase aquosa de HCl.

2 - ESTUDO DO MÉTODO

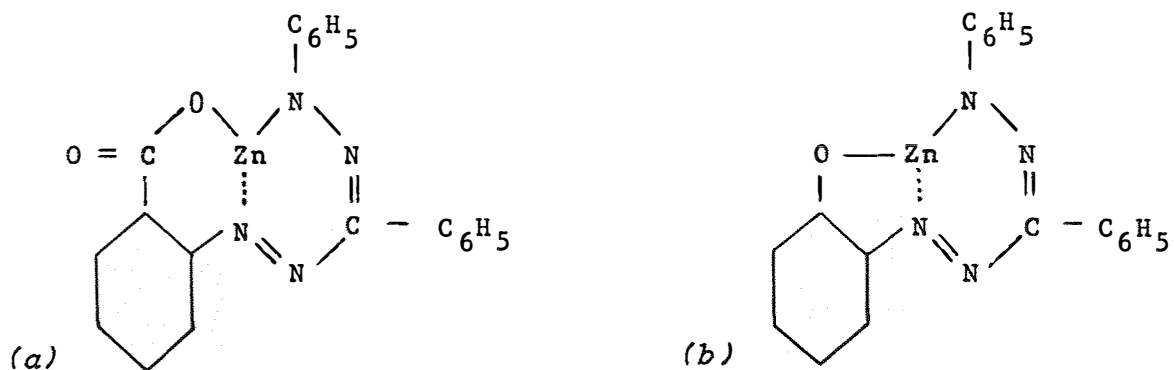
O composto 2-carboxi-2'-hidroxi-5'-sulfoformazilbenzeno apresenta-se geralmente na forma de sal monossódico (C₂₀H₁₅N₄NaO₆S), solúvel em soluções aquosas de hidróxido de sódio ou de amônio, e em álcool. A cor do reagente é vermelho-escura em solução aquosa de hidróxido de sódio (RUSH & YOE, 1954).

O sal monossódico possui três hidrogênios do tipo ácido: um carboxílico (—COOH), um fenólico (—OH) e um do grupo amina secundária (—NH—). A dependência da cor do zincon em função do pH da solução foi ilustrada da seguinte maneira, onde H_3I representa o indicador zincon como um ácido tribásico (RINGBOM, PENSAR & WÄNNINEN, 1958):



SADEK, SCHMID & REILLEY (1959), em estudo independente, esquematizaram os estágios de ionização do zincon de modo semelhante ao apresentado, e constataram que ele se decompõe em soluções ácidas com pH inferior a 4. É um agente quelante do grupo dos formazil compostos. Os metais cobre, níquel e cobalto formam complexos coloridos com esses compostos através da substituição de seus átomos de hidrogênio ácido (HUNTER & ROBERTS, 1941; WIZINGER, 1949; WIZINGER & BIRO, 1949).

Tomando-se por base os compostos semelhantes descritos por WIZINGER & BIRO (1949), a fórmula estrutural do complexo de zinco-zincon seria representada por uma das seguintes maneiras: a) ligação do zinco por eletrovalência a partir da substituição do H do grupo carboxilo e da amina secundária; b) ligação ao grupo fenólico, substituindo o H do hidroxilo e o H da amina secundária. Nos dois casos, o metal completaria o anel (estrutura cíclica) por meio de uma covalência de coordenação.



Forma-se um complexo de cor azul quando o íon zinco reage com o zincon, em meio alcalino apropriado. Nesse composto, um átomo ou íon de zinco combina-se com uma molécula do reagente (VOE & RUSH, 1952).

2.1 - Efeito do pH na intensidade da cor do complexo

O efeito do pH foi avaliado através da leitura das absorvâncias de soluções contendo 1 ppm de Zn e uma concentração $4 \times 10^{-5} M$ do reagente e de soluções do reagente na mesma concentração, porém sem zinco, numa faixa compreendida entre pH 2,4 e 11,6. Para obter os diversos pH dos meios, utilizaram-se as soluções-tampão preparadas conforme CLARK (1928), empregando-se o potenciômetro Beckman, modelo Zeromatic, para verificação. As leituras foram feitas, usando-se um espectrofotômetro Beckman, modelo B, com cubetas de 1 cm de espessura, em comprimento de onda de 620 milimicrons. O aparelho foi acertado para uma leitura zero com água desmineralizada.

Com os dados obtidos, traçaram-se as curvas da figura 2. Observa-se que tanto o complexo quanto o reagente foram afetados de maneira semelhante pela variação da concentração de íons H^+ , na faixa de pH 2,4 a 6. Acima de pH 6, o reagente absorveu pouco a 620 milimicrons e obteve-se maior intensidade para o complexo de zinco na faixa de pH 7,8 a 9,6. Nos estudos posteriores, foi usada uma solução-tampão, pH 9,4, para obtenção do complexo colorido.

2.2 - Influência da concentração do reagente

Para estudar a influência da concentração do reagente zincon sobre a absorvância de 1 ppm de Zn, foram preparadas soluções na concentração de zinco indicada, contendo 10 ml de solução-tampão, pH 9,4 (preparada segundo CLARK, 1928) e 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml de solução de zincon $2 \times 10^{-3} M$, num volume de 50 ml. Simultaneamente, foi conduzida uma prova em branco para cada concentração do reagente. As absorvâncias foram lidas no espectrofotômetro contra as respectivas provas em branco.

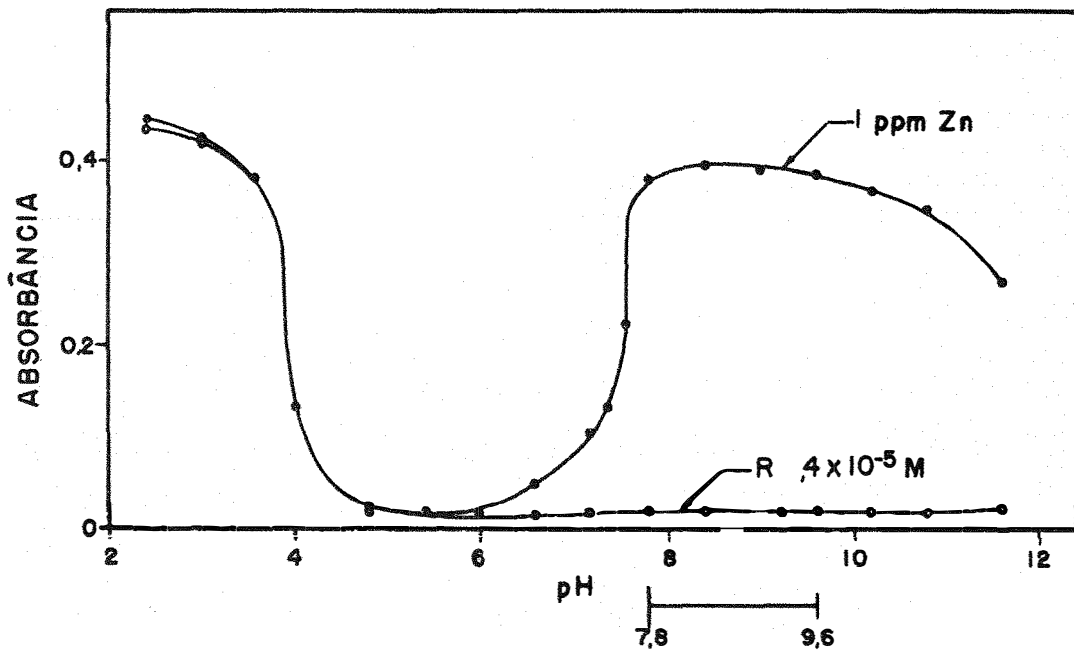


Figura 2. - Variação da absorvância do complexo de zinco e do reagente zincon (R), em função do pH.

Pelos resultados (figura 3), maior sensibilidade foi obtida para uma concentração de $8 \times 10^{-5} \text{M}$ a $12 \times 10^{-5} \text{M}$ do reagente, na solução.

2.3 - Conservação do reagente

RUSH & VOE (1954), baseando-se numa pureza de 68% do zincon LaMotte (¹), prepararam uma solução $2 \times 10^{-3} \text{M}$ do reagente em hidróxido de sódio, como segue: 0,130 g de zincon foi tratado com 2 ml de NaOH 1M, e a solução diluída com água a 100 ml. Afirmaram que a solução do reagente se manteve inalterada aproximadamente por uma semana.

Uma solução do reagente, preparada conforme RUSH & VOE (1954), foi colocada em dois frascos de polietileno, um dos quais foi conservado à temperatura ambiente e outro em refrigerador. Diariamente, durante 30 dias, procedeu-se à leitura das absorvâncias do complexo obtido com 1 ppm de zinco, contra uma prova em branco, sem zinco, empregando-se os reagentes mantidos nas condições citadas.

Os resultados acham-se no quadro 8.

Quadro 8. - Conservação do reagente em função do tempo, revelada pelas médias das absorvâncias do complexo zinco-zincon, para 1 ppm de zinco

Intervalo em dias	Conservado em condições ambientes	Conservado em geladeira
1 - 10	0,358 ± 0,002	0,360 ± 0,002
11 - 20	0,351 ± 0,001	0,360 ± 0,001
21 - 30	0,340 ± 0,002	0,359 ± 0,001

Pelo que se verifica (quadro 8), o reagente se conserva melhor em geladeira, uma vez que não se alterou durante os 30 dias de observação. Em meio ambiente, começa a alterar-se decorridos 10 dias de sua preparação.

(¹) LaMotte Chemical Products Co., Baltimore, Md.

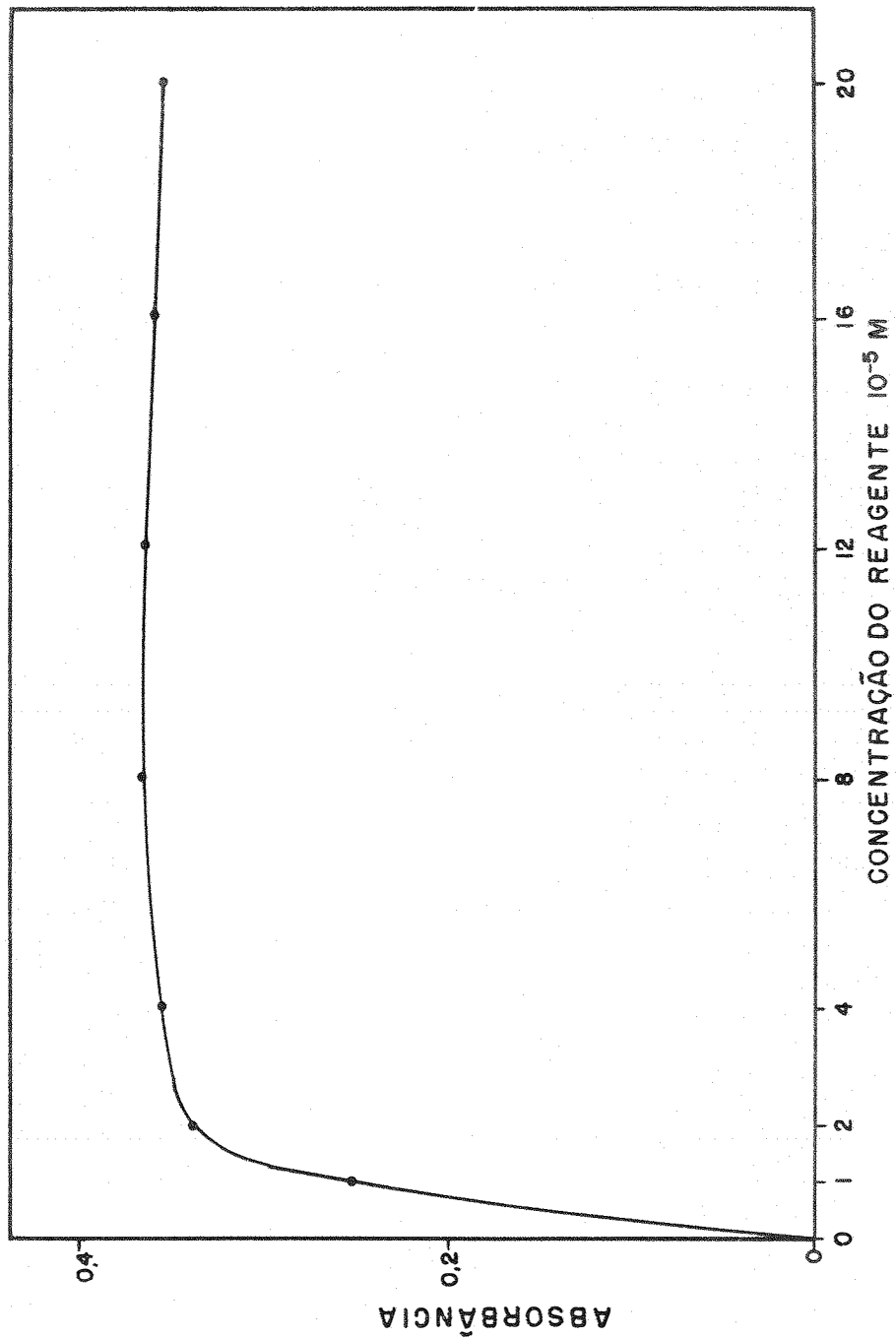


Figura 3. - Efeito da concentração do reagente na absorbância de 1 ppm de zinco.

2.4 - Influência do íon NH_4^+

Geralmente, para ajuste da solução na faixa de pH adequada, têm sido empregadas soluções-tampão de borato, formadas por misturas de H_3BO_3 e NH_4OH (PRATT & BRADFORD, 1958) ou de H_3BO_3 e KCl-NaOH , conforme recomendaram VOE & RUSH (1952).

MAIER & BULLOCK (1958) admitiram a possibilidade de que os erros por êles constatados na determinação de zinco em plantas pelo presente método, entre outras causas, deviam-se à interferência do íon amônio contido na solução-tampão.

MAIER & KUYKENDALL (1958), estudando a influência de diversos íons sobre os complexos de zincon de cobre e de zinco, concluíram que o íon NH_4^+ interfere na determinação do zinco.

Para verificar a influência do referido íon no método em estudo, prepararam-se soluções de 1 ppm de Zn, contendo 10 ml da solução-tampão de H_3BO_3 e KCl-NaOH , quantidades variáveis de hidróxido de amônio e um excesso do reagente num volume final de 50 ml. O pH das soluções foi acertado a 9,4 com ácido clorídrico redestilado, por meio de um potenciômetro. As absorvâncias foram determinadas a 620 milimícrons contra uma prova em branco, sem hidróxido de amônio.

Os resultados acham-se no quadro 9.

Quadro 9. - Influência do íon NH_4^+ na absorvância de 1 ppm de Zn, pelo método do zincon

Íon NH_4^+ adicionado, g ...	0	0,005	0,01	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25
Absorvância ...	0,360	0,350	0,330	0,285	0,205	0,120	0,070	0,045

Observa-se (quadro 9) que, aumentando a quantidade do íon NH_4^+ , obtiveram-se leituras menores para uma mesma concentração de zinco. Os dados esclarecem que deve ser evitada a presença do citado íon nas soluções, mesmo em quantidades pequenas como 0,005 g.

2.5 - Espectro de absorção do sistema zinco-zincon

Na figura 4 são apresentadas as curvas de absorbância para soluções do reagente $8 \times 10^{-5} M$ e do complexo de zinco na concentração de 1 ppm do elemento, na faixa compreendida entre 540 e 700 milimícrons de comprimento de onda. Pode ser notada, ainda, na mesma figura, a variação das absorbâncias de 1 e 2 ppm de Zn que foram lidas contra a prova em branco do reagente. Maior separação entre a curva do reagente e a dos complexos de zinco obteve-se a 620 milimícrons, o que está de acordo com o que constatarem RUSH & YOE (1954). Para o traçado das curvas de absorbância, foi empregado um espectrofotômetro Beckman, modelo DB.

Obtidos os espectros para reagentes das marcas LaMotte e Merck, verificou-se que ambos apresentaram comportamento idêntico ao relatado.

Também não se observou variação nos espectros do complexo de zinco ou do reagente, quando as reações se desenvolveram em meio contendo 15 ml de uma solução 0,5M de ácido nítrico, que teve o pH corrigido a 9,4 com NaOH 1M.

2.6 - Composição do complexo

Foi relatado por YOE & RUSH (1952), confirmado por RUSH & YOE (1954) e SADEK, SCHMID & REILLEY (1959) que a composição do complexo é de 1/1.

Ensaio preliminares de recuperação do zinco em soluções-padrão com o reagente Merck, preparado na mesma concentração em peso do LaMotte, revelaram resultados mais baixos quando aquele era utilizado nos limites da proporção Zn/reagente. Isso motivou uma verificação do comportamento dos reagentes LaMotte e Merck pela determinação da composição do complexo, o que foi feito pelo método espectrofotométrico da relação molar (YOE & JONES, 1944).

Com essa finalidade, foi preparada uma série de soluções de igual volume (50 ml) $4 \times 10^{-5} M$ no reagente e nas concentrações de

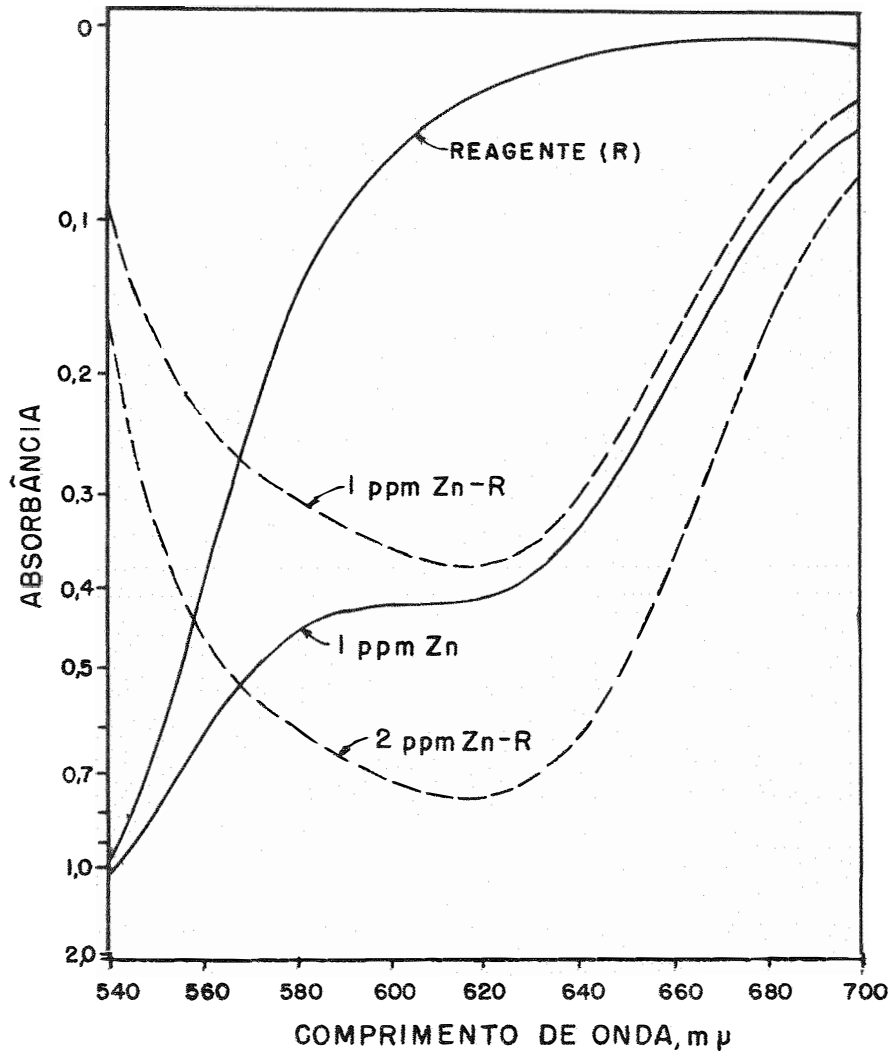


Figura 4. - Espectros de absorção do sistema zinco-zincon e do reagente.

$1 \times 10^{-5} \text{M}$ a $6 \times 10^{-5} \text{M}$ em zinco, de modo que a razão molar do metal para o reagente variou de 0,25 a 1,5. Essas soluções foram tamponadas a pH 9,4, e obtiveram-se as absorvâncias contra água, a 625 milimícrons. Para as leituras nesse comprimento de onda pré-determinado, foi usado um espectrofotômetro Beckman, modelo DU-2.

Os gráficos da figura 5 foram traçados com os dados obtidos no experimento descrito. Observa-se que a composição do complexo é de 1/1, independentemente do reagente usado. Entretanto, para o zinco Merck pôde-se constatar que a concentração do reagente, da maneira em que foi preparado, era mais baixa, aproximadamente $3,5 \times 10^{-5} \text{M}$, o que corresponde a uma pureza de 59,5% calculada por comparação com o reagente LaMotte.

2.7 - Formação e estabilidade do complexo

Um experimento foi conduzido a fim de determinar o intervalo de tempo necessário para o desenvolvimento máximo da cor e estabilidade do complexo, em função do tempo.

Tendo em vista os resultados de 1.4 e 1.5, o presente estudo foi conduzido a partir do complexo formado após reextração do zinco em solução de triisooctilamina a 5% em xileno com uma solução 0,5M de ácido nítrico. O pH final da solução foi corrigido a 9,4 com NaOH 1M, por meio de um potenciômetro. Paralelamente, verificou-se a estabilidade do complexo colorido formado diretamente, a partir de uma solução 0,5M de HNO_3 . Assim, foram obtidos os complexos correspondentes a 1 ppm de zinco para uma concentração $8 \times 10^{-5} \text{M}$ do reagente, na solução.

As leituras das absorvâncias foram realizadas no espectrofotômetro Beckman, modelo B, a 620 milimícrons, contra uma prova em branco preparada em idênticas condições, em diversos intervalos de tempo contados entre a adição do último reativo e a obtenção das leituras (figura 6). Nessa figura, aparece, no eixo das abscissas, o intervalo de tempo decorrido em minutos e, no das ordenadas, a concentração de zinco correspondente às leituras efetuadas.

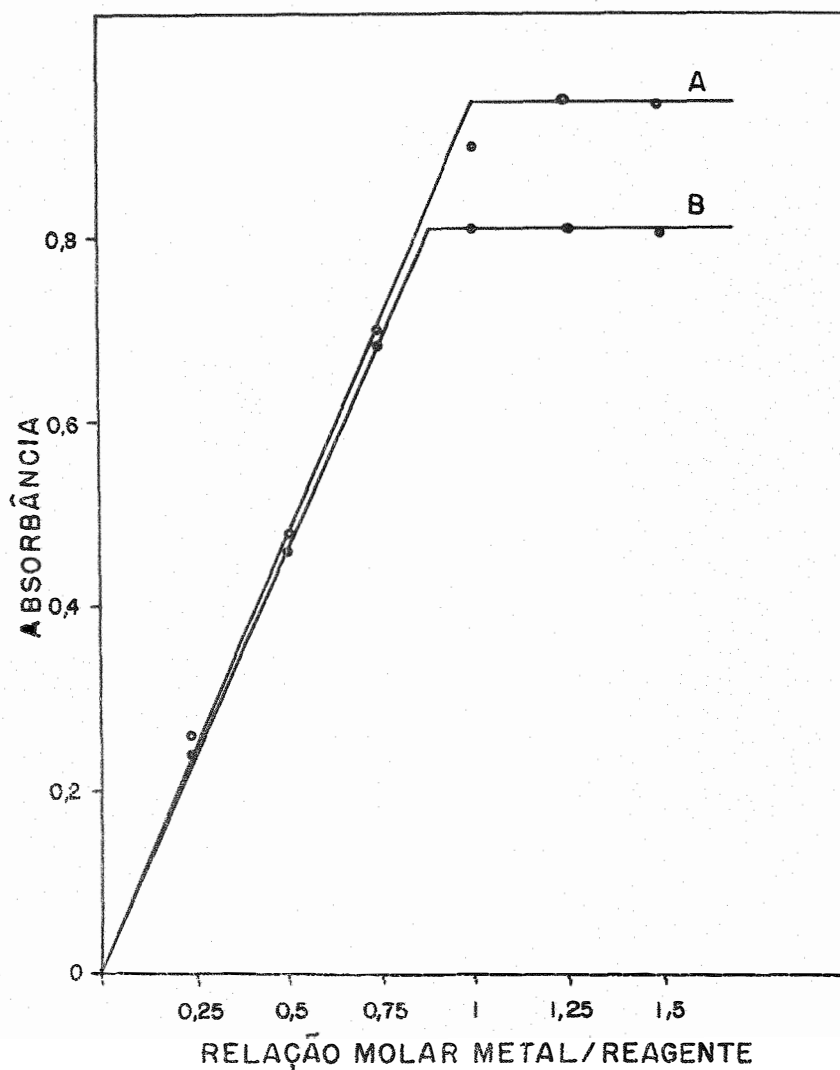


Figura 5. - Determinação da composição do complexo zinco-zincon, pelo método espectrofotométrico da relação molar, usando os reagentes LaMotte (A) e Merck (B).

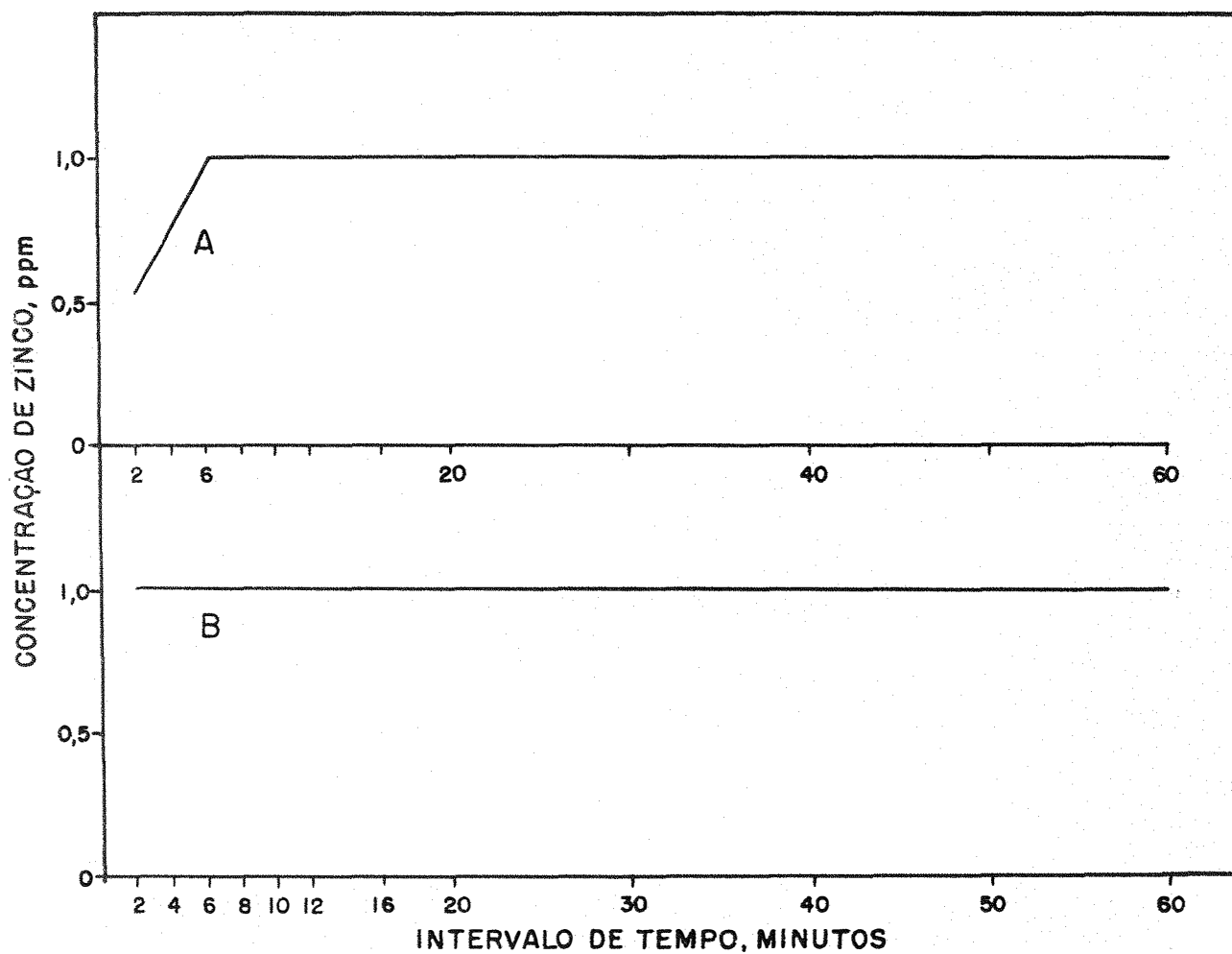


Figura 6. - Estabilidade e velocidade de formação do complexo zinco-zincon mostradas pela variação de concentração de zinco, em função do tempo. A - Complexo obtido após reextração do zinco de uma solução de TIOA a 5% em xileno. B - Complexo formado diretamente em meio aquoso.

Pode-se concluir que a reação entre o zincon e o zinco é imediata e que a velocidade de formação do complexo foi alterada pela passagem do zinco através da amina, segundo a técnica de extração, retardando 6 minutos para o desenvolvimento máximo da cor. Observado esse tempo, as leituras podem ser realizadas com segurança até uma hora. Constatou-se um ligeiro decréscimo na absorvância de 1 ppm de zinco, depois de 24 horas. Ao cabo de 48 horas, o decréscimo era da ordem de 4%.

2.8 - Amplitude e exatidão

A amplitude e exatidão foram avaliadas pelo método de Ringbom, citado por AVRES (1949).

Para obtenção da curva A (figura 7), prepararam-se soluções contendo de 0,05 a 10 ppm de Zn, e uma concentração de $2 \times 10^{-4}M$ em zincon. Para obtenção da curva B (mesma figura) foi preparada outra série de soluções, variando a concentração em zinco de 0,05 a 5 ppm, e $8 \times 10^{-5}M$ em zincon. Em ambas as séries, a cor do complexo foi desenvolvida em meio tamponado a pH 9,4, contendo inicialmente HNO_3 . As leituras foram feitas em um espectrofotômetro Beckman, modelo DU-2, a 625 milimícrons, em células de 1 cm de espessura. Para o traçado das curvas segundo Ringbom, aplicaram-se num gráfico as absortâncias ($1 - T\%$) contra os logaritmos das concentrações.

De acordo com o método citado, o erro mínimo está no ponto de inflexão da curva, o qual corresponde a uma transmitância de 36,8% nos sistemas que obedecem à lei de Beer. A amplitude pode ser avaliada pela porção reta da curva, onde o erro relativo da concentração é menor. O erro é dado pela equação:

$$e = 230 \frac{d \log C}{dT},$$

onde e é o erro relativo da concentração para um erro fotométrico absoluto de 1%; $d \log C$ é a variação no logaritmo da concentração, para uma variação dT na transmitância.

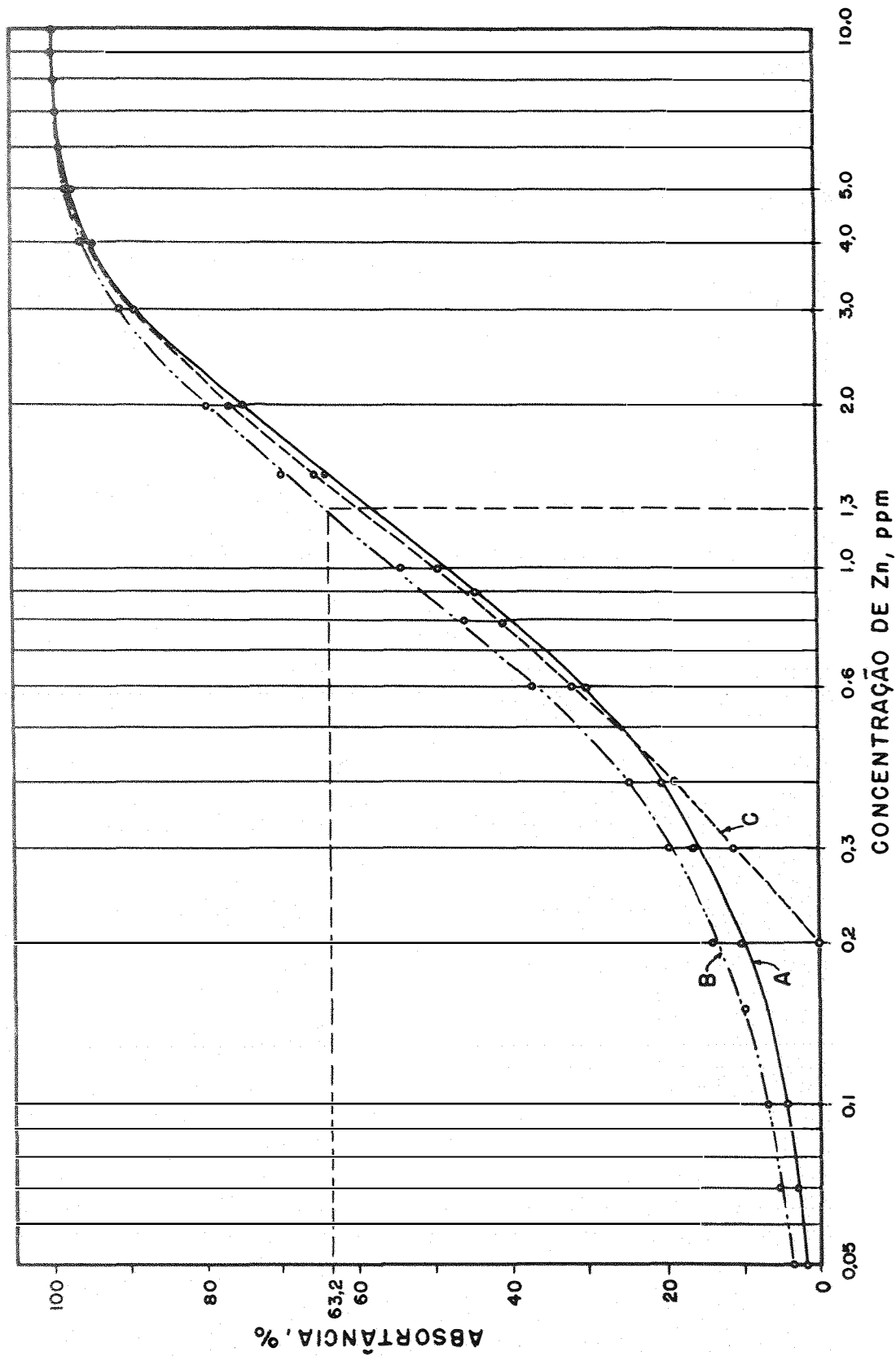


Figura 7. - Curvas de Ringbom obtidas para o complexo zinco-zincon. Curvas A e B - Leituras feitas contra uma prova em branco do reagente $2 \times 10^{-4}M$ e $8 \times 10^{-5}M$, respectivamente. Curva C - Leituras feitas contra $0,2$ ppm de zinco, $8 \times 10^{-5}M$ em zincon.

Observa-se pela figura 7 que, para as condições da curva A, o erro relativo da concentração é menor, aproximadamente no intervalo de 0,4 a 4,0 ppm, e para as condições da curva B, no intervalo de 0,3 a 3,0 ppm. A concentração $2 \times 10^{-4} M$ no reagente, necessária para garantir um excesso nos pontos mais altos da curva, resultou num decréscimo de sensibilidade. Nas condições da curva B, a absorptividade molar do composto zinco-zincon é de 21.883, obtida para a concentração em zinco correspondente ao ponto de inflexão da curva de Ringbom.

A possibilidade de aumentar a precisão usando espectrofotometria diferencial segundo o método da relação de transmitância (REILLEY & CRAWFORD, 1955) é indicada pela figura 7, curva C. O aparelho foi acertado para uma leitura 100 com solução contendo 0,2 ppm de Zn, e $8 \times 10^{-5} M$ em zincon. De acordo com os referidos autores, por esse método, a faixa útil para as leituras vai de 20 a 100%, enquanto da maneira usual de leituras absolutas das transmitâncias, a faixa fica limitada entre 20 e 65%. Nessas condições, calculando o erro relativo da concentração pela equação de Ringbom, constatou-se um aumento de precisão na faixa de concentração 0,2-1,5 ppm, representado por uma redução do erro, de 3,59% para 3,05%.

Quando as absorbâncias e concentrações foram relacionadas num gráfico, verificou-se que o sistema segue a lei de Beer até, aproximadamente, 4 ppm de zinco, para uma concentração $8 \times 10^{-5} M$ do reagente na solução.

3 - INTERFERÊNCIA DE DIVERSOS ÍONS

Diversos íons metálicos podem interferir na determinação colorimétrica do zinco com o zincon (RUSH & YOE, 1954). A lista apresentada por esses autores, incluem-se mais os seguintes: Ca^{2+} , Mg^{2+} (JACKSON & BROWN, 1956); Hg^{2+} , Pb^{2+} e Sn^{4+} (MARGERUM & SANTACANA, 1960), já relacionados em 1.5, quadro 7.

Conforme MARGERUM & SANTACANA (1960) o zincon forma complexos de cor azul com Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{3+} . Reage também com Sn^{4+} e Cr^{3+} que, em certas quantidades, consomem o

excesso do reagente, causando baixos resultados na determinação do zinco. A absorvidade molar dos complexos de zincon com cada um dos metais Pb, Cd e Hg varia entre 1/8 e 1/3 da do complexo zincon-Zn.

Num estudo geral, procurou-se verificar a possível interferência ótica dos diversos íons, tendo sido determinados os coeficientes de interferência e os espectros de absorção do metal-zincon. O coeficiente de interferência foi obtido segundo STEWART & BARTLET (1958), dividindo-se a absorbância do cátion interferente lida a 620 milimícrons pela absorbância de igual concentração de zinco, no mesmo comprimento de onda. Para obtenção das leituras, foram preparadas soluções numa concentração de 1 ppm de cada metal e $8 \times 10^{-5}M$ em zincon. As soluções empregadas para os diversos metais foram as mesmas já mencionadas em 1.5. A reação se desenvolveu em meio tamponado a pH 9,4, tendo-se o cuidado de verificar o pH das soluções resultantes com auxílio de um potenciômetro. Na obtenção dos dados para a determinação do coeficiente de interferência, empregou-se um espectrofotômetro Beckman, modelo B. Os espectros de absorção foram obtidos no espectrofotômetro Beckman, modelo DB. Em ambos os casos, as leituras das absorbâncias foram efetuadas contra uma prova em branco do reagente.

No quadro 10, são apresentados os coeficientes de interferência e os comprimentos de onda da absorbância máxima (picos) dos cátions estudados e que reagiram com o zincon. Incluíram-se ainda informações sobre a amplitude relativa dos espectros.

Com base nesses dados, verifica-se que entre as reações que desenvolveram cor com o zincon, a pH 9,4, as interferências de cobre, cádmio, cobalto e níquel são as mais sérias, na proporção zinco/metálico de 1/1. Nesse pH, o mercúrio absorveu o máximo no mesmo comprimento de onda do zinco. Entretanto, o coeficiente de interferência foi baixo. Não reagiram: alumínio, bismuto, cálcio, cromo, estanho, magnésio, molibdênio e titânio, que, mesmo em concentrações mais elevadas, não produziram cor com o zincon. O manganês descorou a solução. O efeito deve-se provavelmente à sua ação oxidativa (MAIER & KUYKENDALL, 1958).

Os efeitos das interferências óticas e das de ordem química serão estudados com mais detalhes nos capítulos seguintes.

Quadro 10. - Coeficientes de interferência para os cátions que reagem com o zincon, ao nível de 1 ppm do elemento

Metais (¹)	Coeficiente de interferência x 100 a 620 milimícrons	Absorbância máxima em milimícrons e característica da curva de absorbância
Cádmio	27,8	585 (aberta)
Chumbo	5,6	555 (fechada)
Cobalto	25,0	655 (aberta)
Cobre	90,2	600 (fechada)
Mercúrio	6,9	620 (aberta)
Níquel	22,2	665 (fechada)
Zinco	100,0	620 (aberta)
Ferro	2,8	-----

(¹) Com exceção do ferro (trivalente), os demais aparecem como cátions divalentes.

3.1 - Interferência do ferro

O ferro interfere no método do zincon (VOE & RUSH, 1952). Pequenas quantidades de ferro afetam seriamente a formação e ou a estabilidade do complexo zinco-zincon (MAIER & BULLOCK, 1958). O cátion férrico interfere provavelmente por sua ação oxidativa sobre o complexo (MAIER & KUYKENDALL, 1958).

A absorvidade molar do complexo com o íon Fe^{3+} é muito pequena a 620 milimícrons, e sua presença na amostra pode conduzir a desvios positivos ou negativos nos resultados, dependendo de sua concentração e das relações Fe e Zn para o zincon (MARGERUM & SANTACANA, 1960).

MAIER & BULLOCK (1958) constataram que a adição de certos agentes redutores, antes da transferência das soluções para colunas de troca iônica, pode auxiliar a separação do zinco do ferro, pela diferença que existe entre as propriedades dos cloro-complexos de ferro di e trivalente. MAHLMAN, LEDDICOTTE & MOORE (1954), fazendo referência a KRAUS & MOORE (1953), já sugeriram essa possibilidade pela utilização de amins terciárias (líquidos de troca aniônica), em vista da sua semelhança com as resinas de troca aniônica.

Para investigar a interferência do ferro sobre a determinação do zinco e a possibilidade de sua remoção, foram organizados vários ensaios.

3.1.1 - Influência do cátion férrico

A influência do cátion férrico foi estudada na presença de padrões dimolar em HCl, contendo, por mililitro, 1, 2 e 5 microgramas de Zn e quantidades variáveis de ferro (como íon férrico): 0, 5 e 50 microgramas. Dez mililitros dessas soluções foram agitados por dois minutos com igual volume de TIOA-xileno, em funis de separação, e as fases orgânicas foram lavadas duas vezes, por agitação, durante um minuto, com porções de 10 ml de ácido clorídrico dimolar, drenando-se cada vez a fase aquosa. O zinco foi reextraído da fase orgânica por agitação com 10 ml de solução 0,5M de HNO_3 ; separou-se a fase aquosa que foi recebida em copos de 50 ml. Lavou-se a fase orgânica por extração com outra porção de 5 ml de HNO_3 0,5M, reunindo-se êsse volume ao primeiro. Daí em diante, procedeu-se como já foi descrito em 2.7 para formação do complexo, e anotaram-se as absorbâncias a 620 milimícrons, que foram lidas, porém, contra uma prova em branco obtida a partir de uma solução 0,5M de ácido nítrico.

No quadro 11 estão os resultados das determinações efetuadas. Os dados esclarecem que o cátion Fe^{3+} provoca uma depressão nas absorbâncias das soluções-padrão de zinco, a partir de 50 microgramas do interferente contidas na amostra, e que o referido cátion acompanha o zinco através do processo de extração. Quando 500 microgramas de ferro estavam presentes, pôde ser observada a ocorrência de um precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, após o ajuste do pH a 9,4 com NaOH.

Quadro 11. - Influência do cátion fêrrico na absorvância das soluções contendo várias quantidades de zinco e ferro

Zn, μg	Fe^{3+} , μg		
	0	50	500
10	0,070	0,060	0,040
20	0,140	0,115	0,050
50	0,340	0,300	0,100

3.1.2 - Separação do íon clorozincato após redução do ferro trivalente

Inicialmente, procurou-se conhecer a capacidade de extração do sistema amina-xileno em relação ao ferro divalente. O procedimento seguido já foi descrito em 3.1.1. O ferro foi adicionado a padrões de zinco como sulfato ferroso amoniacal, nas quantidades que aparecem no quadro 12. Ao meio nítrico, juntaram-se os reativos usuais para formação do complexo zinco-ZINCON, e leram-se as absorvâncias a 620 milimícrons contra uma prova em branco. A solução clorídrica (30 ml) foi reservada e transferida para balão volumétrico de 50 ml, e o volume completado com água desmineralizada. Determinou-se o ferro a partir de uma alíquota de 2 ml das soluções clorídricas pelo método colorimétrico da 1,10-fenantrolina (GALLO & TOLEDO, 1962).

Quadro 12. - Separação de 50 microgramas de zinco em solução dimolar de HCl, na presença de ferro divalente, e sua determinação pelo método do zincon

Fe^{2+} colocado, μg	Zn encontrado, μg	Fe determinado, μg	Fe extraído com TIOA- -xileno, %
0	49,3	----	----
50	48,6	52,2	0
100	47,3	86,2	13,8
500	44,5	444,1	11,2

Os dados do quadro 12 permitem concluir que o zinco extraído de uma solução 2M de HCl pelo sistema amina-xileno pode ser determinado com apreciável redução da interferência do ferro, se este estiver contido na solução inicial no estado divalente.

Para tentar eliminar a interferência do cátion férrico, com base em sua redução, empregaram-se os seguintes agentes redutores: ácido ascórbico, arsenito de sódio, cloridrato de hidroxilamina, ditionito de sódio e sulfito de sódio. ERDEV & SVEHLA (1963) dão um potencial normal de oxidação (E_0), em meio ácido, para o ácido ascórbico de +0,39 volt, como o mais provável. Segundo LATIMER (1952), o potencial E_0 do ditionito de sódio, em meio ácido, é de +0,08 volt, e o do sistema ferroso-férrico, -0,771 volt. Os demais redutores citados possuem um potencial de oxidação relativamente mais baixo (E_0 negativo), em meio ácido (LATIMER, 1952). A ação redutora de algumas espécies deve ser somada a possibilidade de formação de complexos. Assim, PEPI (1946) verificou que o sulfito de sódio, entre outros redutores, formava complexo com o ferro, inibindo sua reação com a 1,10-fenantrolina, o que não ocorreu com o emprego de cloridrato de hidroxilamina.

A técnica empregada foi a seguinte: transferiram-se para os funis de separação 2 ml de solução-padrão contendo 25 microgramas de Zn por ml e 1 ml de solução contendo 500 microgramas de Fe^{3+} ; adicionaram-se as substâncias redutoras na forma sólida nas quantidades mostradas no quadro 13, 5 ml de HCl 4M e 2 ml de água desmineralizada para perfazer 10 ml. Os funis foram arrolhados e agitados, dissolvendo-se o redutor, e procedeu-se, depois, à extração com amina-solvente. No extrato nítrico, foi determinada a absorvância do complexo de zinco e, na solução clorídrica, dosou-se o ferro, procedendo-se como já foi mencionado.

Em vista dos resultados obtidos, efetuou-se estudo mais detalhado para o ditionito de sódio, estabelecendo-se os tratamentos que constam também do quadro 13.

Por esses dados, verifica-se que a interferência do íon Fe^{3+} sobre a absorvância do complexo zinco-ZINCON foi eliminada quando se usou ditionito de sódio, e que 20 mg deste redutor foram suficientes para remover a interferência de até 1 mg de Fe^{3+} . Os demais

Quadro 13. - Separação de zinco do cátion férrico com base na extração com TIOA-xileno e emprego de redutores

Zn, µg	Fe ³⁺ colocado µg	Redutor, mg	Absorbância do complexo de zinco	Fe extraído na fase orgânica, %
50	500	Ácido ascórbico, 50	0,110	80,0
50	500	Arsenito de sódio, 150	0,105	99,5
50	500	Cloridrato de hidroxilamina, 750	0,125	56,0
50	500	Ditionito de sódio, 50	0,330	0
50	500	Sulfito de sódio, 200	0,095	62,0
0	500	Ditionito de sódio, 50	0,005	----
10	0	Ditionito de sódio, 50	0,065	----
10	500	Ditionito de sódio, 50	0,070	----
20	0	Ditionito de sódio, 50	0,135	----
20	500	Ditionito de sódio, 50	0,130	----
50	0	Ditionito de sódio, 50	0,325	----
50	100	Ditionito de sódio, 50	0,335	----
50	1000	Ditionito de sódio, 50	0,330	0,5
50	1000	Ditionito de sódio, 20	0,335	0

reduzores tiveram ação parcial em solução 2M de HCl, de modo que a maior parte da quantidade do íon Fe^{3+} adicionada, ou quase a totalidade, no caso do arsenito, foi transferida para a fase orgânica e, desta, para o meio nítrico, interferindo seriamente nos resultados.

Entretanto, quando se baixou a concentração de ácido clorídrico de 2M para 0,1M, em meio contendo cloreto de sódio, foi possível reduzir todo o ferro com ácido ascórbico e, assim, eliminar sua interferência, sem afetar a adsorção do ânion clorozincato pela amina (quadro 14). Observa-se que a quantidade de ferro adsorvida na fase orgânica aumentou com a concentração de ácido clorídrico da fase aquosa. A adsorção de zinco por resina de troca iônica, em meio contendo cloreto de sódio, foi constatada anteriormente por KALLMANN, STEELE & CHU (1956).

Quadro 14. - Variação da acidez de soluções 2M em cloreto e sua influência na eliminação da interferência do ferro, com ácido ascórbico

Fase aquosa, 2M em cloreto (1)	Absorbância do complexo de zinco	Fe extraído na fase orgânica, %
NaCl 2,0M	0,330	0,8
HCl 0,1M, NaCl 1,9M	0,335	0
HCl 0,2M, NaCl 1,8M	0,250	6,5
HCl 0,5M, NaCl 1,5M	0,190	16,4
HCl 1,0M, NaCl 1,0M	0,160	17,5
HCl 2,0M	0,150	20,6

(1) Solução inicial contendo 50 microgramas de Zn^{2+} , 1000 microgramas de Fe^{3+} e 50 mg de ácido ascórbico. Absorbância da prova em branco em HCl 2M, sem ferro, 0,335.

Em outro ensaio, estudaram-se os efeitos dos redutores na absorbância do complexo zinco-ZINCON, pela sua adição à solução nítrica, isto é, na fase final da determinação do zinco (quadro 15).

Quadro 15. - Efeito das diversas substâncias redutoras adicionadas à solução final, sôbre a absorbância de 1 ppm de zinco

Redutor, mg	Absorbância
Ácido ascórbico, 50	0,310
Arsenito de sódio, 150	0,295
Cloridrato de hidroxilamina, 750 ..	0,235
Ditionito de sódio, 50	(¹)
Sulfito de sódio, 200	0,270
Sem redutor	0,335

(¹) Menor do que zero.

Observa-se, pelos dados do quadro 15, que todos os redutores interferiram na absorbância do complexo zinco-zincon, com efeitos adversos pela destruição parcial ou total da côr do complexo. Destaca-se o efeito do ditionito de sódio na faixa alcalina de pH requerida pelo método, tornando a solução incolor. Em meio alcalino, o ditionito de sódio tem um poder redutor muito mais enérgico. JACKSON (1965) determinou um potencial de oxidação de +0,600 volt para $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ em NaOH (pH = 8). O potencial normal calculado por LATIMER (1952), em sistema básico, é de +1,12 volt.

Os resultados esclarecem que a presença de redutor na fase final é proibitiva: como êle deve ser adicionado antes da extração do ferro, isto é, na fase aquosa inicial de HCl 2M, pode-se eliminar seus traços mediante lavagem da fase orgânica com HCl na mesma concentração.

3.2 - Interferência do cobre

O íon cobre constitui-se num importante interferente na determinação do zinco pelo método do zincon, uma vez que os complexos que os referidos metais formam com o zincon têm a mesma absortividade molar (19.000) a 610 milimícrons e são estáveis na faixa de pH 8,5 a 9,5 (McCALL, DAVIS & STEARNS, 1958).

Como o complexo de cobre é estável numa faixa de pH mais ampla, 5,0 a 9,5, é possível a determinação de zinco sem separação do cobre, sendo o zinco obtido por diferença a partir das absorvâncias lidas na faixa comum de pH e a pH 5,2 (RUSH & YOE, 1954; GALLO & COELHO, 1965). O método não tem sido considerado satisfatório na análise de tecidos animais. A formação de um precipitado do reagente a pH 5,2, tem provocado erros nas medições das absorvâncias do complexo de cobre, em várias amostras (McCALL, DAVIS & STEARNS, 1958).

Na separação do zinco de outros cátions com amins terciárias, o cobre é co-extraído. Nas condições do método, SCROGGIE & DEAN (1959) admitiram um limite máximo tolerável de 10 microgramas de cobre na amostra, na determinação de 100 microgramas de zinco, com o zincon. ANDREW & NICHOLS (1965) complexaram o cobre co-extraído com bisciclohexanona oxalildihidrazona. A determinação do zinco foi feita com o reagente 1-(2-piridilazo)-2-naftol, após a extração do complexo de zinco, com clorofórmio, do meio alcalino em que se complexou o cobre.

MAIER (1958) sugeriu o uso da cianoacetamida para eliminar a ação do cobre, na determinação de zinco pelo zincon. O reagente foi adicionado na forma sólida, antes da adição do zincon, e, segundo o mesmo autor, parece que é sujeito à hidrólise, quando em solução.

Diversos autores têm preconizado o emprêgo da tiouréia para complexação de cobre, em meio ácido (MELLAN, 1941; PRIBIL & VESELY, 1964; BITTENCOURT, 1965; D'YACHENKO & D'YACHENKO, 1964; NEPHEW, 1967).

D'YACHENKO & D'YACHENKO (1964) desenvolveram um método baseado na extração de zinco com ditizona em pH 4,75 e empregaram a tiouréia para mascarar o cobre e outros cátions.

3.2.1 - Influência do cátion cúprico

A influência do cátion cúprico na absorvância do complexo de zinco foi estudada a partir dos seguintes casos:

a) Íon Cu^{2+} colocado diretamente em meio HNO_3 0,5M, sem sofrer extração com amina-solvente.

b) Íon Cu^{2+} colocado em meio HCl 2M e extração com amina-solvente.

c) Da maneira indicada em *b* e uma lavagem da fase orgânica com solução 2M de HCl.

d) Da maneira indicada em *b* e duas lavagens da fase orgânica com solução 2M de HCl.

Em todos os ensaios, o íon Cu^{2+} foi estudado na presença de padrões de zinco. Foram empregadas as técnicas usuais de extração e de determinação do zinco. Em algumas amostras, a solução clorídrica foi analisada para controle da percentagem de cobre não extraída, empregando-se fotometria de chama de absorção.

Os resultados encontram-se nos quadros 16 e 17.

Quadro 16. - Influência de quantidades variáveis de cobre sobre a absorvância de 20 microgramas de zinco

Tratamentos	Cu^{2+} adicionado, μg					
	0	5	10	20	50	100
A - Sem passar pela amina	0,135	0,170	0,200	0,260	0,450	0,750
B - Extração somente	0,140	0,150	0,165	0,180	0,210	0,310
C - Extração e uma lavagem com HCl 2M	0,135	0,135	0,140	0,150	0,170	0,190
D - Extração e duas lavagens com HCl 2M	0,135	0,140	0,135	0,150	0,160	0,165

Pelos dados do quadro 16, observa-se que: *a)* o cobre teve um efeito aditivo sobre as absorvâncias das soluções de zinco; *b)* pela extração e lavagens sucessivas, houve decréscimo da interferência do cobre, sendo possível eliminar a interferência de até 10 microgramas de cobre, na determinação de 20 microgramas de zinco.

A determinação do cobre nas soluções clorídricas das amostras com 100 microgramas do íon para os tratamentos considerados revelou os resultados do quadro 17.

Quadro 17. - Percentagem de cobre separada pela extração e lavagem da fase orgânica com HCl 2M

Cu ²⁺ adicionado, µg	Cobre encontrado na solução 2M de HCl, % ⁽¹⁾		
	B	C	D
100	63,0	84,8	95,6

⁽¹⁾ As letras B, C e D significam os tratamentos mencionados no quadro 16.

Conforme evidenciam os dados, 37% da quantidade de cobre colocada passou da fase aquosa para a fase orgânica pela extração, e em cada operação de lavagem com HCl 2M ocorreu uma diluição da concentração de cobre na fase orgânica. Duas lavagens com HCl 2M eliminaram 95,6% da quantidade de cobre presente na fase aquosa inicial.

3.2.2 - Estudo da complexação do cobre

Se, dentro de certos limites de concentração, a interferência do cobre foi eliminada pelo processo de extração com amina, em outras situações isso não ocorreu. Por esse motivo, procurou-se mascarar o cobre pelo emprego de agentes complexantes.

Dentre tais agentes, citados na revisão bibliográfica, estudou-se a viabilidade de utilização da cianoacetamida e da tiouréia para o mascaramento seletivo do cobre. O reagente bisciclohexanona oxalildihidrazona (cuprizona) foi abandonado por formar, no mesmo pH em que se forma o complexo zinco-zincon, um complexo azul com o cobre, que, segundo MIDDLETON (1965) absorve o máximo a 600 milimícrons, na faixa de pH 8,5 a 9,5.

a) Complexação pela cianoacetamida. Procedeu-se essencialmente segundo MAIER (1958). Entretanto, 0,040 g de cianoacetamida não foi suficiente para eliminar a ação do cobre na determinação do zinco, conforme demonstram os dados do quadro 18. Para obtenção desses dados, aquela quantidade de cianoacetamida, na forma sólida, foi adicionada a uma solução contendo 15 ml de HNO₃ 0,5M, depois de corrigido o pH a 9,4 com NaOH 1M, na presença de padrões de zinco e de 0 ou 10 microgramas de cobre. O zinco foi determinado pelo método usual do zincon. Os dados do quadro 18 foram obtidos com vários produtos.

Quadro 18. - Efeito do cobre na determinação de zinco com cianoacetamida (¹) e zincon. Valores das absorvâncias

Zn, μg	Cu^{2+} , μg					
	0			10		
	A	B	C	A	B	C
0	0	0	0,005	0,010	0,015	0,010
20	0,130	0,140	0,130	0,175	0,185	0,140
50	0,350	0,360	0,325	0,400	0,380	0,355

(¹) Cianoacetamida: A - Koch-Light Laboratories Ltd.; B - Hopkin & Williams Ltd.; C - Merck.

Para experimentar a ação de várias quantidades de cianoacetamida na eliminação da interferência do cobre, foram obtidos os complexos a partir das condições indicadas no quadro 19.

Quadro 19. - Efeito de quantidades variáveis de cianoacetamida na absorvância de padrões de zinco, na presença e na ausência de cobre

Cu^{2+} , μg	Cianoacetamida, g	Zn, μg		
		0	20	50
0	0	0	0,135	0,340
	0,01	0	0,125	0,320
	0,04	0	0,130	0,330
	0,1	0	0,120	0,320
	0,5	0	0,120	0,325
10	0	0,065	0,195	0,400
	0,01	0,010	0,135	0,370
	0,04	0,005	0,140	0,370
	0,1	0,005	0,135	0,350
	0,5	0,005	0,125	0,320

Observa-se que a cianoacetamida provocou um decréscimo nos valores das absorvâncias e que a eliminação da interferência de dez microgramas de cobre só foi completa pela ação de 0,5 g desse agente complexante. A cor do complexo zinco-ZINCON na presença das quantidades maiores de cianoacetamida permaneceu estável, pelo menos durante uma hora, e o pH da solução praticamente não se alterou após esse tempo.

b) Complexação pela tiouréia. O método utilizado consistiu na extração inicial do zinco contido numa solução de ácido clorídrico dimolar, na presença de cobre, e na qual se adicionou o agente complexante, na forma sólida. Em seguida, a fase orgânica foi lavada duas vezes com HCl 2M. O zinco foi devolvido à fase aquosa por reextração com uma solução 0,5M de HNO_3 , onde foi determinado pelo ZINCON. Verificou-se também o efeito da tiouréia colocada na solução aquosa final, precedendo a adição do reagente ZINCON.

No quadro 20, nota-se a eficiência de quantidades crescentes de tiouréia adicionadas à solução inicial de HCl, na remoção da interferência do cobre.

Como se observa pelos dados do quadro 21, 0,5 g de tiouréia foi suficiente para mascarar 100 microgramas de cobre e eliminar a influência desse íon, nas proporções de cobre e zinco estudadas e nas condições descritas.

Quadro 20. - Influência de quantidades variáveis de tiouréia adicionadas em meio ácido, antes da extração com TIOA-xileno, sobre a absorvância de 1 ppm de zinco ⁽¹⁾

Tiouréia, g ...	0	0,1	0,2	0,5	1
Absorvância ...	0,390	0,385	0,370	0,340	0,335

⁽¹⁾ A solução ácida inicial continha 50 microgramas de cobre.

Quadro 21. - Eliminação da interferência do cobre pela adição de 0,5 g de tiouréia, em meio HCl 2M, e extração com TIOA-xileno

Cu ²⁺ presente, µg	Zn presente, µg	Absorbância
0	0	0
0	50	0,340
10	50	0,340
20	50	0,335
50	0	0,005
0	10	0,065
50	10	0,065
0	20	0,130
50	20	0,135
50	50	0,340
75	50	0,330
100.....	50	0,340

A adição de tiouréia à solução aquosa final não evitou a interferência do cobre e provocou uma depressão na absorbância, na ausência de cobre, em relação à quantidade de tiouréia usada (quadro 22).

Quadro 22. - Influência de quantidades variáveis de tiouréia, em meio alcalino, sobre a absorbância de 1 ppm de zinco, na presença e na ausência de cobre

Tratamentos	Tiouréia, g				
	0	0,1	0,2	0,5	1
1 ppm de Cu ²⁺ ..	0,660	0,610	0,575	0,560	0,400
Sem cobre	0,340	0,335	0,330	0,315	0,290

3.3 - Interferência do manganês

Segundo MAIER & KUYKENDALL (1958), 0,0001 g de manganês interfere na determinação de 20 microgramas de zinco e cobre. Esse metal interfere, como o ferro, ao que parece, afetando oxidativamente os complexos de zinco. Nenhuma das interferências foi removida pela adição de cada um dos seguintes reagentes: citrato, oxalato, cianeto com formaldeído, hidroxilamina, silicato de sódio, fluoreto e pirofosfato.

MAIER (1958), estudando o efeito de alguns cátions na determinação de zinco com cianoacetamida e zinco, verificou que a cianoacetamida não elimina a interferência do cátion Mn^{2+} .

McCALL, DAVIS & STEARNS (1958) constataram que 5 microgramas de zinco podem ser recuperados pelo método, se 2 microgramas de manganês, no máximo, se acharem presentes na solução da amostra. Evitaram a interferência do manganês por precipitação pelo hidróxido de amônio.

PLATTE & MARCY (1959), numa tentativa para eliminar a interferência do cátion Mn^{2+} , utilizaram cloridrato de hidroxilamina e sais de polifosfatos, ferrocianeto, ferricianeto, fluoreto, persulfato, iodo e ascorbato de sódio. Verificaram que somente com ascorbato de sódio foi possível diminuir a influência causada pelo manganês.

O manganês pode ser separado por troca iônica. JACKSON & BROWN (1956) empregaram HCl 1M para remover o Mn de uma coluna Dowex 1-X8, antes da remoção do zinco, e conseguiram separar até 1000 microgramas de manganês. SCROGGIE & DEAN (1959), empregando extração com TIOA-isobutilmetil cetona, admitiram uma tolerância de 5000 microgramas de Mn na amostra, na determinação de 100 microgramas de zinco.

A influência do íon manganoso foi estudada na presença de padrões contendo 0, 20 e 50 microgramas de Zn e quantidades crescentes de Mn (0, 20, 100, 500 e 1000 microgramas). Numa primeira série, as determinações de zinco, pelo método do zinco, foram realizadas a partir das soluções dos respectivos íons colocados em HNO_3 0,5M. Uma segunda série igual à anterior foi preparada em HCl 2M, e as soluções foram submetidas à extração com TIOA-xileno, conduzindo-se a determinação de zinco no extrato nítrico final.

Os resultados acham-se nos quadros 23 e 24.

Quadro 23. - Variação da absorbância de soluções-padrão de zinco, em função de várias quantidades de manganês

Zn, μg	Mn^{2+} , μg				
	0	20	100 (¹)	500 (²)	1000 (²)
0	0,005	0,010	---	0,050	0,120
20	0,140	0,075	---	0,065	0,115
50	0,340	0,200	---	0,060	0,120

(¹) As soluções apresentavam-se amareladas na ocasião da leitura. Absorbância menor do que zero.

(²) Houve formação de precipitado pardo ao ser ajustado o pH a 9,4 com NaOH, provavelmente de hidróxido mangânico e ou ácido manganoso. Pela adição do reativo, o líquido passou a esverdeado.

Observa-se que o manganês produziu erros graves na determinação direta de zinco nas soluções, pelo método do zincon, mesmo quando o íon esteve presente numa proporção menor do que 1/1. Na presença de 100 microgramas do cátion manganoso, as absorvâncias eram menores do que a da prova em branco, contra a qual se efetuaram as leituras.

Quadro 24. - Eliminação da interferência de manganês nas quantidades indicadas. Absorbância das soluções depois da extração com TIOA-xileno

Zn, μg	Mn^{2+} , μg					
	0	20	100	500	1000	1000 (¹)
0	0	0,005	0	0	0	0
20	0,135	0,140	0,135	0,140	0,120	0,140
50	0,335	0,340	0,340	0,335	0,310	0,340

(¹) Com adição de 0,5 g de tiouréia, antes da extração.

Pelos dados do quadro 24, observa-se ausência de interferência até 500 microgramas do íon manganoso, na determinação de zinco, após extração com amina-solvente, e que o desvio negativo das absorbâncias de 20 e 50 microgramas de zinco, quando se adicionaram 1000 microgramas de manganês, foi eliminado com 0,5 g de tiouréia.

3.4 - Interferência do cálcio e do magnésio

JACKSON & BROWN (1956) relataram que o zinco não pode ser determinado pela formação do complexo zinco-ZINCON, diretamente, em soluções de cinzas de plantas, devido principalmente às interferências do cálcio e do magnésio. Esses autores utilizaram colunas de resina para separar o zinco dos citados cátions.

McCALL, DAVIS & STEARNS (1958) constataram que o cálcio, o magnésio e ainda o fósforo, em concentrações relativamente elevadas, interferem formando um precipitado no pH requerido para a determinação, e recomendaram sua remoção prévia por precipitação em meio alcalino, na presença de excesso de hidróxido de amônio.

Neste estudo, seguiu-se a orientação adotada em 3.3, isto é, em primeiro lugar investigou-se como interferem os citados íons na determinação do zinco e, em seguida, a maneira de eliminar a interferência.

Quadro 25.- Influência de várias quantidades de cálcio sobre a absorbância de soluções-padrão de zinco

Métodos	Zn, µg	Ca ²⁺ , mg			
		0	10	50	100
Sem extração ..	0	0	0	0,015	0,020
	20	0,135	0,140	0,150	0,160
	50	0,335	0,340	0,355	0,370
Com extração ..	0	0	0	0	0,005
	20	0,135	0,135	0,140	0,140
	50	0,335	0,335	0,340	0,340

Os dados do quadro 25 mostram que 50 ou 100 mg de Ca causaram um acréscimo nas absorvâncias, pelo método usual de determinação de zinco, com o zincon. Na presença dessas quantidades, observou-se uma turvação branca, inicial, ao ser ajustado o pH das soluções a 9,4.

Quadro 26. - Depressão na absorvância de soluções-padrão de zinco, provocada por quantidades crescentes de Mg, e eliminação da interferência, depois da extração com TIOA-xileno

Métodos	Zn, μg	Mg^{2+} , mg			
		0	1	5	10
Sem extração ...	0	0	0	0,005	0,010
	20	0,135	0,100	0,095	0,090
	50	0,340	0,300	0,230	0,220
Com extração ...	0	0	0	0,005	0
	20	0,135	0,135	0,135	0,140
	50	0,335	0,335	0,340	0,335

Observa-se que o magnésio interferiu a partir de 1 mg do íon e que a interferência foi totalmente eliminada depois da extração com amina-solvente. Na presença de 10 mg de magnésio, pôde ser notada, ao elevar-se o pH da solução, a ocorrência de um precipitado branco de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Os dados obtidos confirmam o que se verificou em 1.5, isto é, que o cálcio e o magnésio, contidos em solução de HCl diluída, não são adsorvidos pela amina, podendo ser facilmente separados do zinco pela técnica de extração.

3.5 - Interferência do alumínio

O teor de alumínio na matéria sêca das plantas pode variar de 2 a 3 ppm a acima de 1% (CHAPMAN & PRATT, 1961). GALLO (1962) encontrou em plantas até 635 ppm de alumínio.

A influência do íon Al^{3+} foi estudada a partir de soluções contendo 0, 20, 100, 500 e 1000 microgramas do íon, na presença de padrões contendo 0, 20 e 50 microgramas de Zn, da mesma forma que no estudo precedente.

Quadro 27. - Influência do íon Al^{3+} sobre a absorvância. Determinação de zinco com o zincon, segundo o procedimento usual e depois da extração com TIOA-xileno

Métodos	Zn, μg	Al^{3+} , μg				
		0	20	100	500	1000
Sem extração ..	0	0	0	0,005	0	0,005
	20	0,135	0,135	0,140	0,120	0,090
	50	0,340	0,340	0,340	0,280	0,250
Com extração ..	0	---	---	---	0	0
	20	---	---	---	0,135	0,140
	50	---	---	---	0,340	0,340

Não se verificou (quadro 27) influência do íon Al^{3+} até 100 microgramas, e a interferência traduzida por uma depressão na absorvância, a partir de 500 microgramas de Al^{3+} , foi completamente eliminada com a extração.

3.6 - Interferência do molibdênio

RUSH & YOE (1954), segundo já foi mencionado, parecem ter sido os únicos a assinalar a interferência do molibdênio na determinação do zinco, pelo método do zincon.

SCROGGIE & DEAN (1959) extraíram o zinco na presença de molibdênio com triisooctilamina-isobutilmetil cetona e determinaram o zinco com o ZINCON na fase orgânica. De acôrdo com êsse procedimento, não encontraram interferência de 1000 microgramas de molibdênio, na determinação de 100 microgramas de zinco.

Os dados anteriormente obtidos (1.5, quadro 7) revelaram que o molibdênio é parcialmente extraído de uma solução de HCl dimolar, com TIOA-xileno.

A fim de verificar a possível influência do íon MoO_4^{2-} , conduziram-se as reações para obtenção do complexo de zinco, de maneira idêntica à descrita nos estudos anteriores, a partir de soluções 0,5M de ácido nítrico, contendo as quantidades dos respectivos metais mostradas no quadro 28.

Quadro 28. - Variação da absorbância de soluções-padrão de zinco, em função de diferentes quantidades de molibdênio

Zn, μg	Mo na forma de MoO_4^{2-} , μg					
	0	1	5	50	100	500
0	0	0,005	0,005	0	0	0
20	0,135	0,135	0,135	0,140	0,135	0,140
50	0,340	0,340	0,340	0,340	0,340	0,340

Pelos dados encontrados, observa-se que o molibdênio não teve qualquer influência, quando presente até 500 microgramas na solução.

3.7 - Interferência do cádmio e do chumbo

É muito pouco provável que o cádmio ocorra em concentrações acima de 1 ppm nos tecidos de plantas (MONIER-WILLIAMS, 1949, citando MALIUGA, 1941). JONES & HATCH (1945) encontraram um teor de chumbo (em PbO) na matéria seca de diversas forragens e hortaliças entre 0,15 e 19,1 ppm. Êsse elemento pode ocorrer casualmente em maiores concentrações, como resíduo de pesticidas.

Os íons cádmio e chumbo interferem na determinação de zinco, conforme se constatou anteriormente, pelos coeficientes de interferência apresentados no quadro 10. Por outro lado, êsses cátions não são separados do zinco pela técnica de extração com triisooctilamina em xileno, ou, antes, são co-extraídos (1.5, quadro 7). Por essa razão, foram verificados os limites de interferência para os referidos cátions (quadro 29). Procedeu-se como em 3.6.

Quadro 29. - Influência do cádmio e do chumbo na determinação de zinco, com o zincon. Valores das absorbâncias

Zn, μg	Cd^{2+} , μg				Pb^{2+} , μg			
	0	1	5	20	0	1	5	20
0 ...	0	0,005	0,005	0,025	0	0	0	0
20 ...	0,135	0,135	0,135	0,160	0,140	0,135	0,135	0,135
50 ...	0,340	0,335	0,335	0,360	0,340	0,340	0,340	0,335

Observa-se que as absorbâncias dos padrões de zinco não foram alteradas pela presença de até 5 microgramas de cádmio e de, pelo menos, 20 microgramas de chumbo, na solução. As quantidades que não interferem são ainda várias vezes mais elevadas em relação às que normalmente derivam das plantas.

3.8 - Interferência do níquel e do cobalto

O teor normal de níquel na matéria seca das plantas varia entre 0,1 e 5 ppm (MITCHELL, 1945), e o de cobalto, de menos de 0,01 a mais de 1,0 ppm (CHAPMAN & PRATT, 1961). O cobalto pode alcançar um teor de até 7,5 ppm, na matéria seca (VANSELOW, 1966).

Tanto o cobalto quanto o níquel reagem com o zincon nas condições em que o complexo de zinco é obtido. Os coeficientes de interferência para êsses íons acham-se no quadro 10.

Conforme já foi citado, vários autores usaram soluções de amina em solvente orgânico para separar o zinco do níquel e do cobalto, através de extração (MAHLMAN, LEDDICOTTE & MOORE, 1954; OTT, MacMILLAN & HATCH, 1964; ANDREW & NICHOLS, 1965). Essa possibilidade também já foi estudada em 1.5.

Para estas experiências, prepararam-se duas séries de soluções independentes, contendo 0, 20 e 50 microgramas de zinco, e as seguintes quantidades dos respectivos íons: 0, 1, 5, 20 e 100 microgramas. Os complexos com o zincon foram obtidos em meio contendo HNO_3 0,5M pelo procedimento usual. Para eliminar a variação da absorbância (quadros 30 e 31), prepararam-se novas soluções contendo os padrões de zinco e os níveis dos referidos íons em que as variações foram mais acentuadas. Nessas soluções, o zinco foi determinado após extração com triisooctilamina em xileno.

Quadro 30. - Variação na absorbância de soluções-padrão de zinco, em função de várias quantidades de níquel, e eliminação da interferência, depois da extração com TIOA-xileno

Métodos	Zn, μg	Ni^{2+} , μg				
		0	1	5	20	100
Sem extração	0 ...	0	0,005	0,005	0,020	0,075
	20 ...	0,135	0,135	0,125	0,120	0,130
	50 ...	0,340	0,335	0,320	0,300	0,270
Com extração	0 ...	---	---	---	0,005	0,005
	20 ...	---	---	---	0,135	0,135
	50 ...	---	---	---	0,340	0,345

Quadro 31. - Variação na absorbância de soluções-padrão de zinco em função de várias quantidades de cobalto, e eliminação da interferência, depois da extração com TIOA-xileno

Métodos	Zn, µg	Co ²⁺ , µg				
		0	1	5	20	100
Sem extração	0 ...	0	0,005	0,010	0,030	0,135
	20 ...	0,135	0,130	0,150	0,155	0,310
	50 ...	0,340	0,340	0,350	0,365	0,500
Com extração	0 ...	---	---	---	0	0,005
	20 ...	---	---	---	0,135	0,135
	50 ...	---	---	---	0,340	0,340

Conclui-se, pelos resultados dos quadros 30 e 31, que a determinação de zinco foi afetada a partir de 5 microgramas de níquel ou de cobalto, e que a extração eliminou completamente a interferência observada.

3.9 - Interferência do fósforo

MAIER & KUYKENDALL (1958) constataram que 0,01 g de PO_4^{3-} não teve influência na determinação de zinco e cobre com o zincon. De acordo com McCALL, DAVIS & STEARNS (1958), já citados, a presença de fósforo em concentrações elevadas nos tecidos animais provoca erros na determinação de zinco, por esse método.

SMITH & PAGE (1948), estudando a extração de vários ácidos com metildiocetilamina em clorofórmio, mostraram que, aproximadamente, 50% da quantidade de ácido fosfórico colocada na fase aquosa foi removida por essa técnica.

O presente estudo foi conduzido de maneira idêntica à descrita em 3.6, com as quantidades usadas de fósforo (na forma de Na_2HPO_4) e de zinco que aparecem no quadro 32.

Quadro 32. - Influência do fósforo na determinação do zinco, pelo método do zincon. Valores das absorbâncias

Zn, μg	P, mg				
	0	0,5	1	2	5
0	0	0	0	0	0,005
20	0,135	0,135	0,140	0,140	0,135
50	0,340	0,340	0,335	0,335	0,340

Observa-se, por êsses dados, que nenhuma interferência foi causada pelas quantidades de P estudadas. As concentrações em que êsse elemento se encontra normalmente nas plantas não são suficientes para causar qualquer erro apreciável na determinação de zinco, pelo procedimento usual com o zincon.

Não obstante, verificou-se a possibilidade de separação do ânion fosfato através da extração com amina. Para isso, conduziu-se a extração de 0,005 g de P, na forma de Na_2HPO_4 adicionado a uma solução de HCl dimolar, da maneira indicada para os metais, em 1.5. O fósforo foi determinado no extrato clorídrico (A) e no extrato nítrico final procedente da reextração (B), pelo método do fosfomolibdo-vanadato, segundo *LOTT et alii* (1956). Pelos dados obtidos, 89,4% da quantidade total de P permaneceu na fase aquosa (A) e somente 1,4% foi recuperado no extrato aquoso (B), indicando que essa técnica pode ser usada para a separação do ânion fosfato.

3.10 - Interferência dos ânions nitrato, perclorato e sulfato

Para estudar a influência dos ânions nitrato, perclorato e sulfato, preparou-se uma série de soluções 2M em HCl, contendo as quantidades dos referidos íons (na forma de sais de sódio ou de potássio), e de zinco relacionadas no quadro 33. O zinco foi determinado nas soluções após extração com amina, conforme se procedeu para estudo dos outros interferentes. No mesmo quadro, aparecem os valores das absorbâncias dessas soluções.

Quadro 33. - Influência de quantidades variáveis dos ânions nitrato, perclorato e sulfato, na absorvância de soluções-padrão de zinco

Íon presente, g	Zn, µg		
	0	20	50
NO_3^-			
0	0	0,130	0,340
0,05	0	0,135	0,345
0,10	0	0,130	0,330
0,50	0,005	0,110	0,300
ClO_4^-			
0	0	0,130	0,335
0,05	(¹)	0,130	0,335
0,10	(¹)	0,115	0,310
0,50	(¹)	0	0,020
SO_4^{2-}			
0	0	0,135	0,340
0,05	0	0,130	0,345
0,10	0	0,135	0,335
0,50	0	0,130	0,340

(¹) Menor do que zero.

Observa-se que os íons nitrato e perclorato interferiram, diminuindo as absorvâncias das soluções de zinco. Essa influência foi evidenciada para 0,5 g do íon nitrato, enquanto o íon perclorato causou interferência a partir de 0,1 g. O íon sulfato, até 0,5 g, não interferiu.

As interferências dos íons NO_3^- e ClO_4^- podem ser explicadas pelo prejuízo que causam à adsorção de zinco pela amina. O íon nitrato tem um comportamento contrário ao do íon cloreto em relação à extração de zinco, uma vez que, de acordo com o presente método, é empregada uma solução 0,5M de ácido nítrico para reextrair o zinco da fase orgânica. Influência desse tipo, relativa ao íon perclorato, já foi observada por JOHNSON & ULRICH (1959), na separação de zinco com resina de troca aniônica.

4 - APLICAÇÃO

4.1 - Extração e determinação de zinco

Aparelhagem.

Espectrofotômetro Beckman, modelo B. Potenciômetro Beckman, modelo Zeromatic. Para homogeneização das soluções, durante as correções de pH, empregou-se um agitador magnético com barras revestidas de *teflon*.

Funis de separação tipo Squibb de 125 ml, com torneiras de *teflon*.

Reagentes.

Foram empregados reagentes de qualidade analítica e água desmineralizada, preparada por passagem de água destilada através de coluna de resina de troca iônica.

Solução 2M de HCl, preparada por destilação de HCl aproximadamente 6M e diluição da solução obtida.

Ditionito de sódio.

Tiouréia.

Solução de NaOH com baixo teor de carbonato, aproximadamente 1M.

Solução 2×10^{-3} M de zincon. Dissolveu-se 0,150 g de zincon em 2 ml de NaOH 1M e diluiu-se a 100 ml com água desmineralizada. Foi usado zincon Merck, com uma pureza calculada de 59,5%.

Solução de triisooctilamina a 5% (pêso/volume) em xileno, preparada a partir de TIOA (Archer Daniels Midland Co., Minneapolis, Minn.). Esse reagente usualmente não necessita de purificação. Se traços de metais pesados se acharem presentes, pode-se removê-los como segue: agita-se uma solução de TIOA a 5% em xileno com igual volume de solução 2M de HCl. Separa-se a fase aquosa e agita-se a fase orgânica com três porções de uma solução 0,5M de HNO₃. Rejeitam-se as soluções aquosas, cada vez, e agita-se novamente com igual volume de solução 2M de HCl. Esse procedimento permite a obtenção de provas em branco mais baixas, comparáveis às que se obtêm diretamente a partir da solução de ácido nítrico.

Soluções-padrão de zinco. Transferiu-se 0,5000 g de zinco metálico para balão volumétrico de 1 litro. Juntaram-se 15 ml de HCl 6M, aquecendo-se brandamente até o zinco se dissolver. Deixou-se esfriar e completou-se o volume com água desmineralizada. A partir dessa solução, prepararam-se soluções-padrão diluídas contendo 1, 2, 5, 10 e 15 microgramas de Zn por ml.

Solução-tampão pH 9,4, preparada conforme as indicações de CLARK (1928). Adicionaram-se 32 ml de NaOH 0,2M a 50 ml de uma solução 0,2M de ácido bórico em cloreto de potássio 0,2M, diluindo-se a 200 ml com água desmineralizada.

Preparo da curva-padrão.

A curva-padrão foi preparada da seguinte maneira:

Transferiram-se para os funis de separação alíquotas de 5 ml das soluções-padrão de zinco correspondentes a 5, 10, 25, 50 e 75 microgramas do íon. Acrescentaram-se 5 ml de HCl 4M, 20 mg de ditio-nito de sódio e 0,5 g de tiouréia, na forma sólida, e os funis foram agitados por 10 segundos após a adição de cada reagente. Em seguida, foram adicionados 10 ml de TIOA a 5% em xileno e agitaram-se as soluções durante 2 minutos. Decorridos 20 minutos, a fase aquosa foi removida e rejeitada. À fase orgânica retida no funil, juntaram-se 10 ml de ácido clorídrico dimolar, agitou-se por 1 minuto, esperou-se a separação das fases, e a camada inferior foi rejeitada. Repetiu-se essa lavagem com ácido, após o que o zinco foi reextraído por agitação da fase orgânica com 10 ml de HNO_3 0,5M, durante 1 minuto. Lavou-se a fase orgânica com 5 ml de HNO_3 0,5M, e esse volume foi reunido ao primeiro. Em seguida, a cada copo, adicionaram-se 10 ml da solução-tampão, pH 9,4. O pH final foi reajustado a 9,4 com solução 1M de NaOH, e as soluções resultantes, transferidas para balões volumétricos de 50 ml. Os complexos foram obtidos, fazendo-se reagir as várias soluções com 2 ml do reagente zincon 2×10^{-3} M. Completaram-se os volumes, as soluções foram homogeneizadas e efetuaram-se as leituras das absorvâncias, a 620 milimícrons, depois de 15 minutos da adição do último reagente, contra uma prova em branco conduzida através do procedimento.

Relação entre absorvância e concentração de zinco.

Empregando o procedimento descrito, verificou-se a existência de uma correlação linear entre a concentração de zinco (x) e a absorvância (y) das soluções do complexo zinco-zincon, expressa pela seguinte equação, obtida pelo método dos quadrados mínimos:

$$x = 0,003 (\pm 0,002) + 2,958 (\pm 0,010) y; \quad r = 0,9998 \text{ (22 graus de liberdade)}$$

O valor altamente significativo da regressão revela que existe uma constância de absorvância ou que a lei de Beer é obedecida.

Uma comparação entre os erros residuais ($F_{1,22} = 1,39$ n.s.) da maneira descrita por MIDDLETON & WESTGARTH (1963), mostrou que a equação de regressão não difere significativamente da equação da linha reta que passa pela origem. Portanto, a equação fica simplificada para $x = 2,967 y$, a qual foi usada para calcular o teor de zinco na faixa de concentração de 0 a 1,5 ppm, na solução, nos trabalhos seguintes.

4.2 - Determinação de zinco em soluções sintéticas

O procedimento para extração e determinação de zinco foi testado com soluções contendo diversos cátions metálicos e 0, 25 ou 50 microgramas de zinco. Para êsse fim, prepararam-se nove soluções diferentes, 2M em HCl, de forma a conter numa alíquota de 10 ml, usada na extração, as quantidades dos metais apresentadas no quadro 34. As quantidades dos interferentes estão acima das que normalmente podem ser encontradas nas cinzas de amostras de plantas. Os resultados representam a média de quatro determinações. As amostras foram preparadas com sais p.a. ou com soluções de sais obtidas a partir do metal, óxido, ou carbonato p.a..

Pelos dados do quadro 34, observa-se que os íons, nas condições citadas e nas quantidades adicionadas, não interferiram na determinação do zinco.

Quadro 34. - Recuperação de zinco de soluções sintéticas contendo outros metais

Amostras	Íons metálicos presentes, µg	Zn encontrado para as quantidades adicionadas, µg		
		0	25	50
1	Fe ³⁺ , 1000; Cu ²⁺ , 50; Mn ²⁺ , 500; Ni ²⁺ , 20; Co ²⁺ , 10	1,1 ± 0,5	24,0 ± 0,5	49,4 ± 0,3
2	Ca ²⁺ , 5 x 10 ⁴ ; Mg ²⁺ , 5000; Al ³⁺ , 1000; Cd ²⁺ , 5; Pb ²⁺ , 20			
3	Fe ³⁺ , 500; Cu ²⁺ , 20; Mn ²⁺ , 200; Al ³⁺ , 500; Ca ²⁺ , 2 x 10 ⁴ ; Mg ²⁺ , 5000; Cd ²⁺ , 1; Pb ²⁺ , 5; Ni ²⁺ , 5; Co ²⁺ , 1	0,4 ± 0,4	25,2 ± 0,6	49,6 ± 0,3
		0,5 ± 0,1	24,9 ± 0,3	50,4 ± 0,5

4.3 - Determinação de zinco em cinzas de plantas

A forma de mineralização do material orgânico, por via seca ou por via úmida, parece não ser crítica para zinco, desde que a incineração se processe a temperatura próxima de 500°C. (GORSUCH, 1959; PIJCK, HOSTE & GILLIS, 1960; PELLEGRINO, 1962).

Perdas podem ocorrer por adsorção de zinco pela sílica do resíduo, durante a incineração (JOHNSON & ULRICH, 1959), ou retenção pela cápsula (HAMILTON, MINSKI & CLEARY, 1967). Entretanto, CATANI, GLÓRIA & BERGAMIN FILHO (1962), trabalhando com material vegetal rico em silício, não constataram retenção ou insolubilização do zinco por influência da sílica

Empregando técnicas descritas a seguir, foi feita uma comparação entre várias formas de oxidação - incineração simples (JACKSON & BROWN, 1956; CHAPMAN & PRATT, 1961) e incineração com digestão das cinzas por meio dos seguintes agentes: $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (MAIER & BULLOCK, 1958; BRADFIELD, 1964), e H_2SO_4 (D'YACHENKO & D'YACHENKO, 1964).

As oxidações foram conduzidas em duplicata em cápsulas de porcelana, a partir de 1 g de material seco e moído para seis amostras de plantas diferentes. As amostras foram deixadas na mufla por 90 minutos, a 500°C.

I) Incineração. As cinzas foram umedecidas com algumas gotas de água desmineralizada, tratadas com 5 ml de HCl 2M, e as soluções foram aquecidas até início de ebulição. Filtrou-se, em seguida, o conteúdo das cápsulas através de papel Whatman nº 40, previamente lavado com ácido clorídrico 2M, quente, diretamente para os funis de separação. A cápsula, o resíduo e o papel de filtro foram lavados com três porções de 2 ml de HCl 2M, após o que o zinco foi extraído e determinado segundo o procedimento descrito em 4.1.

II) Incineração e tratamento com HNO_3 e HClO_4 . Foram adicionados às cinzas 5 ml de HNO_3 concentrado, 5 ml de água desmineralizada e 2 ml de HClO_4 70-72%, na ordem indicada. As soluções foram aquecidas moderadamente, até secagem, e depois a temperatura mais alta. Esperou-se esfriar, o resíduo foi umedecido com 0,2 ml de H_2SO_4 concentrado, e as cápsulas foram deixadas sobre a chapa quente e depois colocadas na mufla a 400°C, até eliminação completa dos ácidos.

Em seguida, o resíduo foi dissolvido com 5 ml de HCl 2M; daí em diante, procedeu-se como no caso anterior.

Depois da digestão das cinzas com a mistura $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$, torna-se obrigatório o tratamento do resíduo com H_2SO_4 , para eliminação do ácido perclórico. A introdução de perclorato na solução da amostra causa desvios negativos nos resultados, uma vez que o íon interfere na adsorção de zinco pela amina.

III) Incineração e tratamento com H_2SO_4 . Neste caso, as cinzas foram dissolvidas em 5 ml de H_2SO_4 5N, e manteve-se um aquecimento moderado até o conteúdo da cápsula secar. As cápsulas foram depois transferidas para a mufla e aquecidas a 400°C , durante 5 minutos. O procedimento seguinte foi então igual ao descrito anteriormente.

O zinco foi determinado nos extratos das cinzas preparados de acôrdo com os métodos descritos. Os resultados obtidos são apresentados no quadro 35. Pela análise da variância ($F_{2,17} = 0,09$ n.s.), chegou-se à conclusão de que os três métodos se equivalem.

Quadro 35. - Comparação entre métodos de preparo da solução da amostra. Concentração de Zn, em partes por milhão sôbre matéria sêca ⁽¹⁾

Material	Amostras	Métodos		
		Incineração	Incineração + HNO_3 e HClO_4	Incineração + H_2SO_4
Fôlha de cafeeiro	A	21,5	22,6	21,9
	B	10,3	10,7	11,5
Fôlha de cana-de-açúcar	A	20,0	19,6	20,0
	B	14,4	13,7	14,1
Fôlha de seringueira	A	14,8	15,2	15,2
	B	21,1	20,4	20,4
Médias		17,0	17,0	17,2

⁽¹⁾ Coef. de variação = 5,4%. Os resultados representam as médias de duas repetições, conduzidas em dias diferentes.

4.4 - Precisão e recuperação

O quadro 36 reúne os dados relativos à precisão da determinação de zinco em amostras de plantas, contendo quantidades variáveis entre 13,9 e 34,9 microgramas de Zn na solução da amostra. As análises foram efetuadas de acordo com a marcha analítica descrita e a partir dos extratos obtidos das cinzas (método I). Os dados permitem afirmar que o método apresenta boa precisão, quando aplicado a amostras vegetais, na faixa de concentração estudada.

Quadro 36. - Precisão da determinação de zinco. Concentração de Zn, em partes por milhão sobre matéria seca, na amostra

Material	Média de 9 repetições, ppm	Coefficiente de variação, % (1)
Fôlha de algodoeiro (limbo) .	32,2 ± 0,4	3,6
Fôlha de cafeeiro	13,9 ± 0,1	2,5
Fôlha de citros	24,7 ± 0,2	2,7
Fôlha de milho (lâmina)	20,1 ± 0,2	3,0
Fôlha de soja	34,9 ± 0,2	2,0

(1) O coeficiente de variação médio calculado para as amostras das cinco plantas apresentou um valor de 2,9%.

Os dados do quadro 37 fornecem indicação sobre a exatidão do método na determinação de zinco em vegetais. Aliquotas do extrato das cinzas foram analisadas sem e com adição de zinco. A recuperação variou de 94 a 106%, podendo, dêsse modo, o método ser aplicado nas análises de plantas, com bons resultados.

Quadro 37. - Recuperação de zinco adicionado a extratos vegetais

Material	Zn, µg		Recuperação %
	Na alíquota	Na alíquota + 20 µg de Zn	
Abacaxi, fôlha	5,9	26,4	102
Alfafa, feno	16,7	37,0	101
Algodão, limbo	19,3	39,7	102
Amendoim, fôlha	14,1	34,1	100
Arroz, haste e fôlha	22,7	44,0	106
Banana, fôlha	9,3	30,4	105
Batatinha, folheto	12,6	31,4	94
Cacau, fôlha	34,8	54,1	97
Cafê, fôlha	9,6	29,6	100
Cana-de-açúcar, lâmina	10,4	29,4	95
Capim-pangola, haste e fôlha	16,3	35,6	97
Citros, fôlha	13,0	32,6	98
Eucalipto, fôlha	11,5	32,6	105
Feijão, folheto	31,9	51,9	100
Maçã, fôlha	20,7	40,0	97
Mandioca, folheto	37,0	56,0	95
Milho, lâmina	17,0	37,8	104
Pessego, fôlha	14,1	34,8	103
Pimenta, fôlha	11,1	31,1	100
Sorgo, fôlha	21,5	40,8	96
Tomate, folheto	42,3	63,4	105
Uva, fôlha	16,7	37,0	101

IV - CONCLUSÕES

Os dados obtidos no presente trabalho permitem tirar as seguintes conclusões:

a) O zinco em solução 2M de HCl pode ser extraído quantitativamente com igual volume de uma solução de triisooctilamina a 5% em xileno, e depois restituído à fase aquosa, por lavagem da fase orgânica com HNO_3 0,5M. O emprêgo dessa técnica possibilita a separação do zinco quantitativamente de cálcio, cobalto, magnésio, manganês, mercúrio, níquel, alumínio, cromo, titânio e íon fosfato, que não são extraídos. Bismuto, cobre e molibdênio são parcialmente extraídos. Cádmiio, chumbo, ferro trivalente e estanho são co-extraídos.

b) A reação entre o reagente zincon e o zinco é imediata, formando-se um complexo de composição 1/1, que apresenta absorbância máxima entre pH 7,8 e 9,6, a 620 milimícrons. A passagem de zinco através da amina, segundo a técnica de extração, retarda em 6 minutos a formação do complexo, após o que a absorbância permanece constante pelo menos até uma hora.

c) O método espectrofotométrico do zincon apresenta constância de absorvidade ou segue a lei de Beer, oferecendo maior exatidão nas determinações de zinco, no intervalo de 0,3 a 3 ppm.

d) Nas mesmas condições usadas para o zinco, o zincon forma complexos coloridos com os seguintes íons: Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} e Fe^{3+} . Na proporção zinco/metal de 1/1 as interferências de cobre, cádmio, cobalto e níquel são as mais sérias. Não reagem os íons Al^{3+} , Bi^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{4+} , Mg^{2+} , MoO_4^{2-} e Ti^{4+} . O íon Mn^{2+} descora a solução.

e) Até 500 microgramas de molibdênio, na forma de MoO_4^{2-} , 5 microgramas de cádmio e 20 microgramas de chumbo não interferem no método. O íon fosfato também não interfere, até 5 mg de P na solução. O íon amônio interfere, provocando uma depressão na absorvância, a partir de 5 mg do íon.

f) Pela técnica que associa extração e determinação de zinco, constatou-se que não interferem os seguintes íons, nas quantidades indicadas em microgramas: Cu^{2+} , 10; Mn^{2+} , 500; Ca^{2+} , 10^5 ; Mg^{2+} , 10^4 ; Al^{3+} , 10^3 ; Ni^{2+} , 100, e Co^{2+} , 100.

g) O cátion férrico interfere, sendo que a interferência de até 1 mg de Fe^{3+} é totalmente eliminada por redução desse cátion com 20 mg de ditonito de sódio adicionado em meio ácido, antes da extração do zinco com triisooctilamina-xileno.

h) A interferência de até 100 microgramas de cobre é eliminada pela adição de 0,5 g de tiouréia, à fase aquosa inicial, e posterior extração do zinco, com a solução de amina.

i) Os íons nitrato e perclorato interferem na adsorção de zinco pela amina, provocando desvios negativos nos resultados. Essa influência foi observada para 0,5 g do íon nitrato e a partir de 0,1 g do íon perclorato. Não se observou nenhuma influência nesse sentido até 0,5 g do íon sulfato.

j) A determinação de zinco em plantas, de acordo com a técnica apresentada neste trabalho, fornece resultados satisfatórios quanto à precisão e exatidão. Essa técnica pode ser facilmente adaptada para a determinação de zinco em outros materiais.

V - RESUMO

O presente trabalho relata um estudo sôbre a determinação do zinco pelo método espectrofotométrico do zincon, combinado com a técnica de extração, pela amina.

Foram estudados os seguintes aspectos dêsse método:

a) Extração do zinco e de outros íons com triisooctilamina (TIOA)-solvente orgânico, em função da concentração de HCl. Reextração do zinco da fase orgânica com vários agentes.

b) Influência da concentração do reagente e de outros fatores na formação e estabilidade do complexo zinco-zincon. Avaliação da amplitude e exatidão do método.

c) Interferência dos diversos íons.

d) Aplicação do método para a determinação de zinco em plantas.

De acôrdo com o método proposto, o zinco contido em solução de ácido clorídrico dimolar é separado prêviamente de outros cátions metálicos interferentes, mediante extração com uma solução a 5% de TIOA em xileno. O zinco, depois, é restituído à fase aquosa com HNO_3 0,5M, onde é determinado espectrofotometricamente com o zincon.

Dessa maneira, são evitadas as possibilidades de interferências devidas à presença dos seguintes cátions: Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Hg^{2+} . O ferro não interfere quando reduzido ao estado divalente com ditionito de sódio, em meio ácido, antes da extração, e o cobre, que não é separado quantitativamente por essa técnica, é complexado pela tiouréia. Não interferem Cr^{3+} , Ti^{4+} , PO_4^{3-} , Bi^{2+} , MoO_4^{2-} e SO_4^{2-} . São tolerados até 5 microgramas de Cd^{2+} e 20 microgramas de Pb^{2+} . Interferem na adsorção do ânion clorozincato pela amina, os íons NO_3^- e ClO_4^- .

A amplitude de concentração mais recomendável de trabalhar, pela exatidão e precisão que o método oferece, está entre 0,3 e 3 ppm de zinco.

VI - LITERATURA CITADA

- ALEXANDER, G.V., 1962 - Determination of zinc, copper, and iron in biological tissues-An x-ray fluorescence method. *Analyt. Chem.* 34:951-953.
- ALLAN, J.E., 1961 - The determination of zinc in agricultural materials by atomic-absorption spectrophotometry. *Analyst* 86:530-534.
- ANDREW, T.R. & NICHOLS, P.N.R., 1965 - The photometric determination of zinc in nickel and nickel alloys for use in electronic devices. *Analyst* 90:161-164.
- AYRES, G.H., 1949 - Evaluation of accuracy in photometric analysis. *Analyt. Chem.* 21:652-657.
- BERGER, W. & ELVERS, H., 1959 - 1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol (PAN) als photometrisches reagens Bestimmung von Zinc und Cadmium in Nickel. *Z. analyt. Chem.* 171:255-261.
- BITTENCOURT, V.C. DE, 1965 - O método colorimétrico da 1,10-ferriantrolina na determinação do ferro: tese de doutoramento. Piracicaba, E.S.A. "Luiz de Queiroz". 78p. (Mimeografado)
- BRADFIELD, E.G., 1964 - Leaf analysis as a guide to the nutrition of fruit crops. IV. Scheme for the rapid determination of copper, iron, manganese and zinc in plant material. *J. Sci. Fd Agric.* 15:469-473. (Resumo de *Anal. Abstr.* 12:5957)
- CATANI, R.A., BATAGLIA, O.C. & BITTENCOURT, V.C. DE, 1966 - A determinação do zinco, cobre, ferro e alumínio em plantas a partir do mesmo extrato. *Ciênc. Cult.* 18:237-238. (Resumo)

- CATANI, R.A., GLÓRIA, N.A. DA & BERGAMIN FILHO, H., 1962 - Determinação polarográfica do zinco em plantas, após a sua separação em resina trocadora de íons. Anais Esc. sup. Agric. "Luiz Queiroz" 19:119-134.
- CHAPMAN, H.D. & PRATT, P.F., 1961 - Methods of analysis for soils, plants and waters. California University. Division of Agricultural Sciences. p.71, 103, 199.
- CLARK, W.M., 1928 - The determination of hydrogen ions. 3rd ed. Baltimore, Md., Williams and Wilkins. p.200-201.
- DAVID, D.J., 1958 - Determination of zinc and other elements in plants by atomic-absorption spectroscopy. Analyst 83:655-661.
- DEVLIN, R.M., 1966 - Plant physiology. New York, Reinhold Publishing Corporation. p.353-354.
- D'YACHENKO, R.A. & D'YACHENKO, N.P., 1964 - Determination of zinc in biological material. Ukr. biokhem. Zh. 36:791-797. (Resumo de Anal. Abstr. 12:6586)
- ERDEY, L. & SVEHLA, G., 1963 - Ascorbic acid as an analytical reagent. Chemist Analyst 52:24-26, 28-30.
- GALLO, J.R., 1962 - Determinação rápida de alumínio em plantas. Bragantia 21:411-423.
- _____ & COELHO, F.A.S., 1965 - Determinação colorimétrica de cobre e zinco, na análise foliar. Bragantia 24:XXXVII-XLV. Nota 8.
- _____, HIROCE, R., COELHO, F.A.S. & TOLEDO, S.V., 1967 - Levantamento do estado nutricional de cafézais de São Paulo, pela análise foliar. I - Solo massapê-salmourão. Bragantia 26:103-117.
- _____ & TOLEDO, O.Z., 1962 - Determinação de ferro na análise de vinhos. Bragantia 21:LIX-LXV. Nota 10.
- GORSUCH, T.T., 1959 - Radiochemical investigations on the recovery for analysis of trace elements in organic and biological materials. Analyst 84:135-173.
- HAMILTON, E.I., MINSKI, M.J. & CLEARY, J.J., 1967 - The loss of elements during the decomposition of biological materials with special reference to arsenic, sodium, strontium and zinc. Analyst 92:257-259.

- HELFFERICH, F., 1962 - Ion exchange. New York, McGraw-Hill. p.19-20.
- HUNTER, L., & ROBERTS, C.B., 1941 - The azo-group as a chelating group. Part V. Metallic derivatives of arylazo-oximes and of formazyl compounds. J. chem. Soc. 823-826.
- IGUE, K. & GALLO, J.R., 1960 - Deficiência de zinco em milho no Estado de São Paulo. São Paulo, IBEC Research Institute. 16p. (Boletim 20)
- JACKSON, M.L., 1958 - Soil chemical analysis. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall. p.314-315, 474-484.
- _____, 1965 - Soil chemical analysis - Advanced course. Second printing. Madison, University of Wisconsin, Department of Soil Science. p.652.
- JACKSON, R.K. & BROWN, J.G., 1956 - The determination of zinc in plant material without the use of organic extractants. Proc. Am. Soc. hort. Sci. 68:1-5.
- JOHNSON, C.M. & ULRICH, A., 1959 - Analytical methods for use in plant analysis. In: Bulletin 766. California Agric. Exp. Sta. p.71-74.
- JOHNSTON, M.B., BARNARD JUNIOR, A.J. & BROAD, W.C., 1962 - Zincon: estado actual como reactivo analítico. Revta Univ. ind. Santander 4: 43-48.
- JONES, J.S. & HATCH, M.B., 1945 - Spray residues and crop assimilation of arsenic and lead. Soil Sci. 60:277-288.
- KALLMANN, S., STEELE, C.G. & CHU, N.Y., 1956 - Determination of cadmium and zinc. Separation from other elements and each other by anion exchange. Analyt. Chem. 28:230-233.
- KRAUS, K.A., & MOORE, G.E., 1953 - Anion exchange studies. VI. The divalent transition elements manganese to zinc in hydrochloric acid. Jour. Am. chem. Soc. 75:1460-1462.
- LATIMER, W.M., 1952 - The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. 2nd ed. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall. p.339-348.

- LOTT, W.L., NERY, J.P., GALLO, J.R. & MEDCALF, J.C., 1956 - A técnica de análise foliar aplicada ao cafeeiro. Campinas, Instituto Agrônomico. 29p. (Boletim 79)
- MCCALL, J.T., DAVIS, G.K. & STEARNS, T.W., 1958 - Spectrophotometric determination of copper and zinc in animal tissues. *Analyt. Chem.* 30:1345-1347.
- MAHLMAN, H.A., LEDDICOTTE, G.W. & MOORE, F.L., 1954 - Separation of cobalt and zinc by liquid-liquid extraction. *Analyt. Chem.* 26:1939-1941.
- MAIER, R.H., 1958 - Separation of zinc and copper with cyanoacetamide in the determination of zinc. *Analytica chim. Acta* 18:321-323.
- _____ & BULLOCK, J.S., 1958 - Determination of zinc in plant materials using ion-exchange chromatography. *Analytica chim. Acta* 19:354-359.
- _____ & KUYKENDALL, J.R., 1958 - Application of complexing agents in the photometric determination of zinc and copper with zincon. *Chemist Analyst* 47:4-6.
- MARGERUM, D.W. & SANTACANA, F., 1960 - Evaluation of methods for trace zinc determination. *Analyt. Chem.* 32:1157-1161.
- MELLAN, I., 1941 - Organic reagents in inorganic analysis. Philadelphia, Blakiston Company. p.211.
- _____, 1950 - Industrial Solvents. 2nd ed. New York, Reinhold Publishing Corporation. p.14-15.
- MENZEL, R.G. & JACKSON, M.L., 1951 - Determination of copper and zinc in soils or plants. *Analyt. Chem.* 23:1861-1863.
- MIDDLETON, K.R., 1965 - Colorimetric determination of copper in plants. *Analyst* 90:234-240.
- _____ & WESTGARTH, D.R., 1963 - Determination of rubber in the vegetative parts of *Hevea brasiliensis*. *Analyst* 88:544-550.
- MITCHELL, R.L., 1945 - Cobalt and nickel in soils and plants. In: Firman E. Bear, ed. Minor elements. Baltimore, Md., Williams and Wilkins. p.63-70.

- MONIER-WILLIAMS, G.W., 1949 - Cadmium. In: Trace elements in food. New York, John Wiley. p.428.
- MOORE, F.L., 1958 - Liquid-liquid extraction of uranium and plutonium from hydrochloric acid solution with tri(iso-octyl)amine. *Analyt. Chem.* 30:908-911.
- NEPHEW, H.F., 1967 - A new role for analytical instrumentation in chemical cleaning operations. *Instrum. News* 18(2):8-9.
- OTT, W.L., MacMILLAN, H.R. & HATCH, W.R., 1964 - Separation of traces of zinc with triisooctylamine and its spectrophotometric determination in electrolytic nickel. *Analyt. Chem.* 36:363-364.
- PELLEGRINO, D., 1962 - Determinação do zinco em vegetais pelo método do zincon. *Anais Esc. Sup. Agric. "Luiz Queiroz"* 19:221-243.
- PEPI, M.S., 1946 - Rapid photometric determination of iron in aluminum alloys. *Ind. Engng Chem. analyt Edn* 18:111-112.
- PERKIN-ELMER, 1966 - Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry. Norwalk, Connecticut.
- PIJCK, J., HOSTE, J. & GILLIS, J., 1960 - Trace element losses during mineralization of organic material - A radiochemical investigation. In: *Proceedings of the International Symposium on Microchemistry*. New York, Pergamon Press. p.48-58.
- PLATTE, J.A. & MARCY, V.M., 1959 - Photometric determination of zinc with zincon. Application to water containing heavy metals. *Analyt Chem.* 31:1226-1228.
- PRATT, P.F. & BRADFORD, G.R., 1958 - Separation and determination of total copper and zinc in soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 22:399-402.
- PRIBIL, R. & VESELY, V., 1964 - Analysis of some nickel-copper alloy systems. *Chemist Analyst* 53:38-40.
- REILLEY, C.N. & CRAWFORD, C.M., 1955 - Principles of precision colorimetry. *Analyt. Chem.* 27:716-725.
- RINGBOM, A., PENSAR, G. & WÄNNINEN, E., 1958 - A complexometric titration method for determining calcium in the presence of magnesium. *Analytica chim. Acta* 19:525-531.

- RODRIGUEZ, O. & GALLO, J.R., 1961 - Levantamento do estado nutricional de pomares cítricos de São Paulo pela análise foliar. *Bragantia* 20:1183-1202.
- RUSH, R.M. & YOE, J.H., 1954 - Colorimetric determination of zinc and copper with 2-carboxy-2'-hydroxy-5'-sulfoformazylbenzene. *Analyt. Chem.* 26:1345-1347.
- SADEK, F.S., SCHMID, R.W. & REILLEY, C.N., 1959 - Visual EGTA titration of calcium in the presence of magnesium. *Talanta* 2:38-51.
- SANDELL, E.B., 1959 - Colorimetric determination of traces of metals. 3rd ed. New York, Interscience Publishers. p.946-954.
- SCROGGIE, L.E. & DEAN, J.A., 1959 - Extraction of zinc with tri(iso-octyl)amine in metyl isobutyl ketone and colorimetric determination with zincon in the organic phase. *Analytica chim. Acta* 21:282-288.
- SMITH, E.L. & PAGE, J.E., 1948 - The acid-binding properties of long-chain aliphatic amines. *J. Soc. chem. Ind., Lond.* 67:48-51.
- STEWART, J.A. & BARTLET, J.C., 1958 - Determination of zinc and separation from ashed biological material. *Analyt. Chem.* 30:404-409.
- VANSELOW, A.P., 1966 - Cobalt. *In: Diagnostic criteria for plants & soils*, edited by Homer D. Chapman. California University p.142-156.
- WALLACE, T., 1961 - The diagnosis of mineral deficiencies in plants. 2nd ed. New York, Chemical Publishing. p.13-14.
- WIZINGER, R., 1949 - Über eine neue Gruppe komplex-bildender Farbstoffe. *Angew. Chem.* 61:33-34.
- _____ & BIRO, V., 1949 - Über Formazylkomplexe I. *Helv. chim. Acta* 32:901-912.
- YOE, J.H. & JONES, A.L., 1944 - Colorimetric determination of iron with disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate. *Ind. Engng Chem. analyt. Edn* 16:111-115.
- _____ & RUSH, R.M., 1952 - A new colorimetric reagent for zinc. *Analytica chim. Acta* 6:526-527.