

## USO DO VIOLETA DE ALIZARINA N (AVN) COMO REAGENTE ESPECTROFOTOMÉTRICO NA DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO

Alailson Falcão Dantas, Antônio Celso Spínola Costa e Sérgio Luís Costa Ferreira

Instituto de Química - Universidade Federal da Bahia - Br. de Geremoabo, 147, Campus de Ondina - 40170-290 - Salvador - BA

Recebido em 6/7/98; aceito em 27/10/99

**USE OF THE ALIZARINE VIOLET N (AVN) AS A SPECTROPHOTOMETRIC REAGENT FOR ALUMINIUM DETERMINATION.** The present work proposes the application of the 4-Hidroxy-3-(2-hydroxynaphthylazo)-benzenesulphonic acid (C.I. 15670), Alizarine Violet N (AVN), as a reagent for direct aluminium determination using molecular absorption spectrophotometry in the presence of tensoativos. Al(III) cation reacts with AVN in pH 9.4, forming a red complex, stable for at least 24 hours, with absorption minimum at 607nm and, against a reagent blank,  $(\epsilon_{\text{complex}} - \epsilon_{\text{reagent}}) = -2.71 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . The reaction occurs in the presence of a Triton-X100 and CTAB tensoativos mixture, in the presence of EDTA. Al(III) determination is possible in the linear range of 50 up to 400ng.mL<sup>-1</sup>, with a detection limit of 41 ng.mL<sup>-1</sup>.

**Keywords:** aluminium; spectrophotometry; tensoativos.

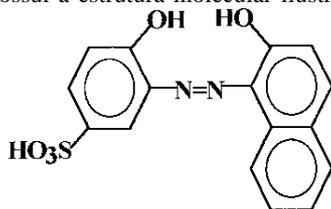
### INTRODUÇÃO

Numerosos métodos espectrofotométricos foram sugeridos para determinação de alumínio e, normalmente, esses métodos não são tão simples, apresentando baixa sensibilidade e seletividade. Os reagentes mais freqüentemente utilizados são a 8-Hidroxiquinolina, Aluminon, Eriocromo Cianine R, Cromoazurol S e Stilbazo<sup>1-3</sup>.

Existem também referências do uso de reagentes tipo *o,o'*-di-hidroxiarilazo como reagentes espectrofotométricos para o alumínio. Florence<sup>4</sup> apresentou o 5-sulfo-4-dietilamino-2,2'-dihidroxiarilazo (DDB) para a determinação espectrofotométrica de alumínio na presença de berílio. Woodward e Freiser<sup>5</sup> propuseram o uso da Calmagite e Ferreira e colaboradores<sup>6</sup> sugeriram o uso do Azul de Hidroxinaftol (HNB) como reagente para alumínio.

Em espectrofluorimetria, vários reagentes com estrutura semelhante a dos *o,o'*-di-hidroxiarilazo foram empregados na determinação de alumínio. O Lumogallion foi empregado para determinar alumínio com auxílio de agentes surfactantes<sup>7</sup> e para a sua determinação fluorimétrica em sangue<sup>8</sup>. O Azul Negro Pontacromo<sup>9</sup> foi empregado para determinar alumínio em soluções de hemodiálise.

O 1-(2'-hidroxi-5'-sulfo-2-naftol), o Violeta de Alizarina N, possui a estrutura molecular ilustrada na Figura 1.



Violeta de Alizarina N (AVN)

Figura 1. Violeta de Alizarina N (AVN).

O AVN foi inicialmente sugerido como um possível reagente fluorescente para alumínio e gálio por Radley<sup>10</sup>, em 1943. Korkisch e Osman<sup>11</sup> estudaram o uso do AVN para a determinação espectrofotométrica de zircônio. Khalifa e Bishara<sup>12</sup> verificaram que o AVN formava complexos 2:1 com o vanádio

(IV). Pleniceanu e colaboradores<sup>13-14</sup> publicaram dois trabalhos envolvendo o uso do AVN como reagente espectrofotométrico. O primeiro, em 1974, sugeria a formação de um complexo 2:1 com V(V) em pH 3,1, o segundo, em 1975, onde o AVN formava complexos 2:1 com W(VI) em pH 2.

A determinação polarográfica do alumínio com o AVN foi bastante estudada<sup>15-28</sup>. Os primeiros a sugerirem esta técnica foram Willard e Dean<sup>16</sup>, onde o complexo AVN-Al(III), em pH 4,7, necessitava de 5 horas para se formar em temperatura ambiente.

Também existem algumas referências do uso do AVN em determinações espectrofluorimétricas de alumínio. Após Radley, que foi o primeiro a sugerir o AVN como um possível reagente fluorescente, Weissler e White<sup>29</sup> indicaram o AVN na determinação de Al(III) em ligas, observando boa sensibilidade, apesar da sua fluorescência ser destruída por pequenas quantidades de ferro. Bognar e Szabo<sup>30</sup> fizeram uma comparação entre os reagentes Azul Negro Pontacromo R e o AVN na determinação fluorimétrica de Al(III).

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Reagentes

- **Solução de Alumínio (III) [1000 µg.mL<sup>-1</sup>]:** preparada pela dissolução de 1,0000g de alumínio metálico puro Merck (99,99%) em ácido clorídrico 10% com aquecimento e diluído para 1000mL com água desionizada<sup>31</sup>.
- **Solução de Alumínio (III) [25 µg.mL<sup>-1</sup>]:** preparada pela diluição de uma alíquota de 25,0mL da solução de Al(III) 1000 µg.mL<sup>-1</sup> em balão volumétrico de 1000mL com água desionizada.
- **Solução do AVN (0,04%):** preparada pela dissolução de 0,0800g do Violeta de Alizarina N (Aldrich), em água desionizada até o volume de 200mL. Considerando-se os 60% de pureza indicado pelo fabricante, a concentração analítica desta solução é de  $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- **Solução de CTAB (0,1%):** preparada pela dissolução de 0,1000g do brometo de cetiltrimetilamônio Merck em água desionizada até o volume de 100mL.
- **Solução de Triton-X100 (1%):** preparada pela dissolução de 1,00g de Triton-X100 Aldrich em água desionizada até o volume de 100mL.

- **Solução de Triton-X100 (1%) / CTAB (0,1%):** preparada pela dissolução de 2,50g de Triton-X100 Aldrich e de 0,2500g do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) Merck em água desionizada até o volume de 250mL.
- **Solução tampão amoniaca pH 9,4 (3 mol.L<sup>-1</sup>):** preparada pela dissolução de 70,0mL de amônia concentrada (25%) e 160,40g de cloreto de amônio em água desionizada até o volume de 1000mL.
- **Solução de EDTA 1,3x10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> (5%):** preparada pela dissolução de 50,00g do etileno-diamino-tetra-acetato dissódico Merck em água desionizada até o volume de 1000mL.
- **Solução de KCN 1,5x10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> (1%):** preparada pela dissolução de 1,00g do cianeto de potássio em água desionizada até o volume de 100mL.

## INSTRUMENTAÇÃO

- Espectrofotômetro de Absorção Molecular UV-VIS CARY 1E
- Medidor de pH Analyser pH300 com eletrodo de vidro combinado

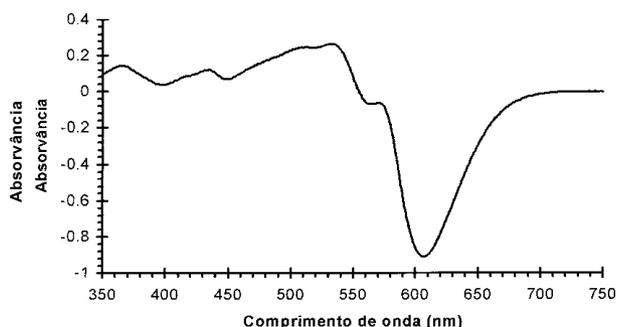
## PROCEDIMENTO GERAL

Transferiu-se uma alíquota de uma solução padrão de Al(III) contendo entre 1,25 e 10 $\mu$ g para um balão de 25mL, e adicionou-se 5,0mL de AVN 0,04%, 5,0mL de tampão amoniaca pH 9,4(3 mol.L<sup>-1</sup>), 1,0mL de EDTA 5% e 1,0mL de Triton-X100 1% / CTAB 0,1% e completou-se o volume com água desionizada. Em seguida, mediu-se a absorvância em 607nm contra uma solução de referência contendo os mesmos reagentes adicionados anteriormente, exceto o Al(III).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Espectros e estabilidade dos complexos

O reagente Violeta de Alizarina N reage imediatamente com o Al(III), em meio alcalino, na presença de tampão amoniaca pH 9,4, formando um complexo violeta-avermelhado, solúvel em água, que atinge sua absorvância mínima em 607nm contra um branco do reagente em presença dos tensoativos Triton-X100 e CTAB. A Figura 2 mostra o espectro deste complexo contra sua solução de referência.



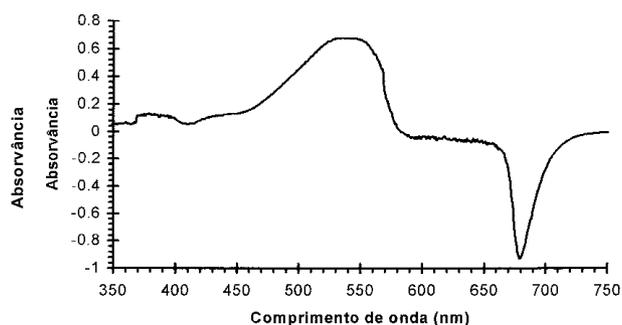
**Figura 2.** Espectro observado do complexo AVN-Al(III). Al(III)=1 $\mu$ g.mL<sup>-1</sup>, em presença de AVN 1,3x10<sup>-4</sup>mol.L<sup>-1</sup>, tampão amoniaca pH 9,4 (0,6 mol.L<sup>-1</sup>), EDTA 1,1x10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> e de Triton-X100 0,04% / CTAB 0,004%, contra uma solução de referência (vide procedimento geral).

Observou-se, pelo espectro do sistema AVN-Al(III), que o comprimento de onda de maior diferença entre a absorvância molar do quelato AVN-Al(III) e do AVN e, conseqüentemente, de maior sensibilidade, apresenta um sinal de absorvância negativo. Este comprimento de onda,

onde se mede o consumo do AVN pelo Al(III) para formação do complexo AVN-Al(III), necessariamente não deve ser o comprimento de máxima absorvância do AVN puro, mas sim o de maior diferença de absorvância entre o complexo e o reagente puro.

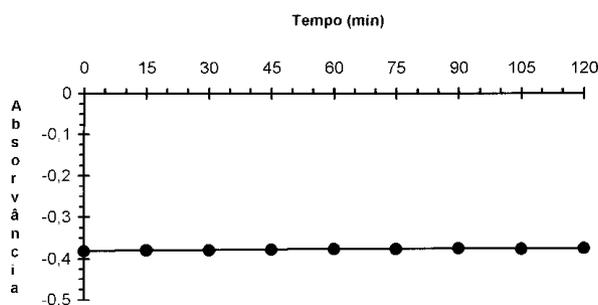
Observou-se também que o fenômeno se repete para outros complexos do AVN em pH básico, com o Zn(II), Ni(II) e Co(II), onde o comprimento de onda de maior diferença entre o quelato e o AVN é o de absorvância mínima, ou seja, absorvância negativa.

Esse fenômeno parece ser comum aos complexos dos reagentes *o,o'*-di-hidroxiarilazo, quando estes se formam em pH básico, como pode ser observado no trabalho feito por Amin e colaboradores<sup>32</sup> onde era medido o sinal de absorvância do consumo do reagente Negro de Eriocromo A, para a formação do seu quelato com o Co. Este mesmo fenômeno foi observado quando o espectro do complexo formado entre o Azul de Hidroxinaftol (HNB) e o alumínio, em meio alcalino, foi obtido experimentalmente no presente trabalho. Este espectro é apresentado na Figura 3.



**Figura 3.** Espectro do Azul de Hidroxinaftol - Al(III) em meio amoniaca. Al(III)=1 $\mu$ g.mL<sup>-1</sup>, em presença de HNB 1,3x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>, tampão amoniaca pH9,4 0,6 mol.L<sup>-1</sup>, EDTA 1,1x10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> e de Triton-X100 0,04%/CTAB 0,004%, contra um branco do HNB.

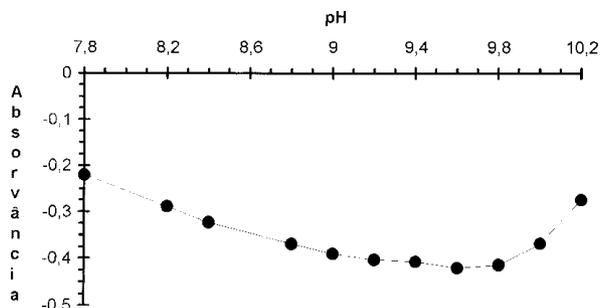
Os complexos do AVN apresentaram uma alta estabilidade. O sistema AVN-Al(III) é estável por cerca de 24 horas, mesmo na presença de ácidos poliaminocarboxílicos como EDTA e CDTA. A Figura 4 mostra o efeito da variação da absorvância com o tempo para as primeiras 2 horas, na presença de EDTA. Apesar de Pribil e Vesely<sup>33</sup> afirmarem que o CDTA forma complexos com o alumínio mais rapidamente que o EDTA, a estabilidade do AVN-Al(III) na presença de CDTA 1,1x10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> também foi testada e observou-se que, para as primeiras 2 horas, a variação da absorvância é inferior a 3%.



**Figura 4.** Efeito do tempo sobre a estabilidade do sistema AVN-Al(III). Al(III)=0,4 $\mu$ g.mL<sup>-1</sup>, em presença de AVN 1,3x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>, tampão amoniaca pH 9,4 (0,6 mol.L<sup>-1</sup>), EDTA 5,4x10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> e de Triton-X100 0,04% / CTAB 0,004%, contra uma solução de referência (vide procedimento geral).

## Efeito do pH

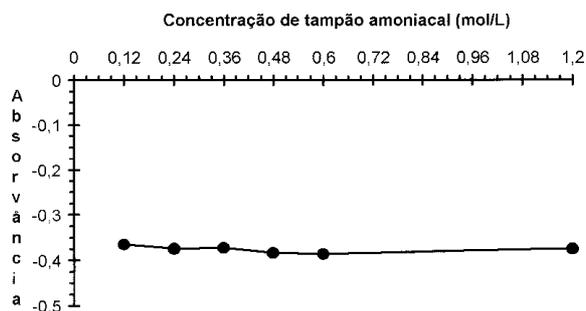
O efeito da variação do pH sobre a absorvância do complexo AVN-Al(III) foi estudado e os resultados demonstraram que o sistema é muito influenciado pela variação do pH, o que levou ao uso de uma concentração alta (3 mol.L<sup>-1</sup>) do tampão, para evitar grandes flutuações de pH. Os testes foram realizados com tampão amônia/cloreto de amônio 3 mol.L<sup>-1</sup>, nas proporções de 1:10 até 10:1. A seguir, na Figura 5, apresenta-se a variação da absorvância com o pH para o sistema AVN-Al(III). Admitindo-se uma flutuação de 5%, a faixa de pH que leva à maior sensibilidade é de 9,2 a 9,8. Optou-se pelo pH 9,4 para o procedimento geral.



**Figura 5.** Efeito da variação do pH sobre a absorvância do sistema AVN-Al(III). Al(III)=0,4µg.mL<sup>-1</sup>, em presença de AVN 1,3x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>, tampão amoniacal 0,6 mol.L<sup>-1</sup> (pH 7,8 a 10,2), EDTA 5,4x10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> e de Triton-X100 0,04% / CTAB 0,004%, contra uma solução de referência (vide procedimento geral).

## Efeito da concentração do tampão

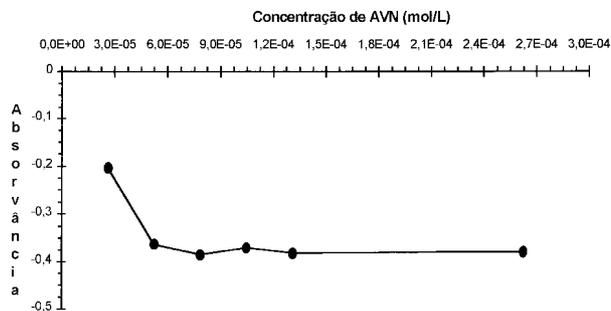
Estudou-se o efeito da variação da concentração da solução tampão amônia/cloreto de amônio, concentração 3 mol.L<sup>-1</sup>, e pH 9,4. A variação da concentração de tampão amoniacal não influencia significativamente no sinal de absorvância. Os resultados encontrados são apresentados na Figura 6.



**Figura 6.** Efeito da variação da concentração de tampão amoniacal sobre a absorvância do sistema AVN-Al(III). Al(III)=0,4µg.mL<sup>-1</sup>, em presença de AVN 1,3x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>, EDTA 5,4x10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> e de Triton-X100 0,04% / CTAB 0,004%, contra uma solução de referência (vide procedimento geral).

## Efeito da concentração do Violeta de Alizarina N

O efeito da variação da concentração do Violeta de Alizarina N foi estudado e observou-se que para uma solução de AVN 6,6x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>, considerando-se os 60% de pureza indicados pelo fabricante, a concentração mínima necessária para se obter uma absorvância mínima e constante é de 3mL. Figura 7 apresenta o gráfico do comportamento do sistema.



**Figura 7.** Efeito da variação da concentração de Violeta de Alizarina N sobre a absorvância do sistema AVN-Al(III). Al(III)=0,4µg.mL<sup>-1</sup>, em presença de tampão amoniacal pH 9,4 (0,6 mol.L<sup>-1</sup>), EDTA 5,4x10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> e de Triton-X100 0,04% / CTAB 0,004%, contra uma solução de referência (vide procedimento geral).

Adotou-se, como margem de segurança, 5,0 mL da solução do Violeta de Alizarina N 6,6x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> no procedimento geral, para garantir um excesso do complexante no meio reacional.

## Efeito da concentração dos tensoativos

Realizaram-se estudos do efeito da variação da concentração de cada tensoativo na mistura e da concentração da mistura sobre a absorvância do sistema AVN-Al(III). Os resultados, para 0,4mg.mL<sup>-1</sup> de Al(III), são apresentados nas Tabelas 1 e 2 e na Figura 8.

**Tabela 1.** Efeito da variação da concentração de Triton-X100, na presença de CTAB 0,004% (m/v), sobre a absorvância do sistema AVN-Al(III), para 0,4µg.mL<sup>-1</sup> de Al(III).

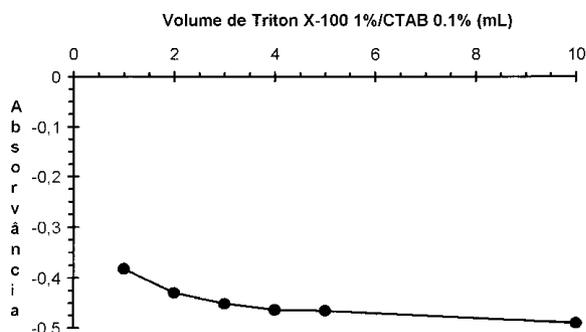
Concentração de Triton-X100 (%)	Absorvância (λ = 607nm)
0,04	-0,389
0,08	-0,402
0,12	-0,408
0,20	-0,399
0,40	-0,420

**Tabela 2.** Efeito da variação da concentração de CTAB, na presença de Triton-X100 0,04% (m/v), sobre a absorvância do sistema AVN-Al(III), para 0,4µg.mL<sup>-1</sup> de Al(III).

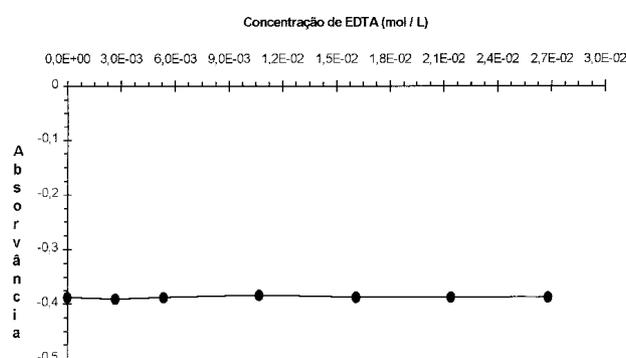
Concentração de CTAB (%)	Absorvância (λ = 607nm)
0,004	-0,387
0,008	-0,406
0,012	-0,429
0,020	-0,447
0,040	-0,471

Observa-se, pelas Tabelas 1 e 2, que a variação da concentração dos tensoativos influencia a absorvância do sistema AVN-Al(III). Observou-se que é necessário também um excesso de Triton-X100 1% para evitar o aparecimento de precipitados em solução. De forma preventiva, o Triton-X100 deve ser adicionado antes ou juntamente com o CTAB, sob a forma de uma mistura.

Estudou-se também o efeito da variação da concentração da mistura de tensoativos, tomando-se a proporção de Triton-X100/CTAB de 10:1. Este resultado pode ser observado na Figura 8. Embora a figura demonstre que, à medida que se aumenta a concentração da mistura de Triton-X100 1%/CTAB 0,1%, aumenta-se também o sinal da absorvância do sistema,



**Figura 8.** Efeito da variação da concentração da mistura de tensoativos.  $Al(III)=0,4\mu g.mL^{-1}$ , em presença de AVN  $1,3 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$ , tampão amoniacal pH 9,4 ( $0,6 mol.L^{-1}$ ) e EDTA  $5,4 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$ , contra uma solução de referência (vide procedimento geral).



**Figura 9.** Efeito da variação da concentração de EDTA sobre a absorvância do sistema AVN- $Al(III)$ .  $Al(III)=0,4\mu g.mL^{-1}$ , em presença de AVN  $1,3 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$ , tampão amoniacal pH 9,4 ( $0,6 mol.L^{-1}$ ) e de Triton-X100 0,04% / CTAB 0,004%, contra uma solução de referência (vide procedimento geral).

optou-se pelo volume de 1,0 mL da mistura dos tensoativos para o procedimento geral porque:

- Com esse valor mínimo já se obtém a seletividade desejada
- Altas concentrações de tensoativos dificultam o ajuste dos volumes dos balões volumétricos, devido à intensa formação de espuma.

### Efeito da concentração de EDTA

Sendo o Violeta de Alizarina N um reagente da família dos *o,o'*-di-hidroxiarilazo, é de se esperar que ele tenha baixa seletividade, principalmente frente aos metais alcalinos-terrosos, especialmente os metais cálcio e magnésio. Assim, foi estudado o efeito do EDTA e outros reagentes similares, como o CDTA, EGTA e DTPA, a serem adicionados ao sistema de forma preventiva à ação destes metais.

Pelos resultados apresentados na Tabela 3 e na Figura 9, observa-se que tais agentes mascarantes não alteram significativamente a absorvância do sistema, e, mesmo na presença de altas concentrações de EDTA, não há uma variação significativa do sinal da absorvância do sistema.

**Tabela 3.** Efeito dos ácidos poliaminocarboxílicos, em concentrações de  $1,1 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$ , sobre a absorvância do sistema AVN- $Al(III)$  para  $Al(III)=0,4\mu g.mL^{-1}$ .

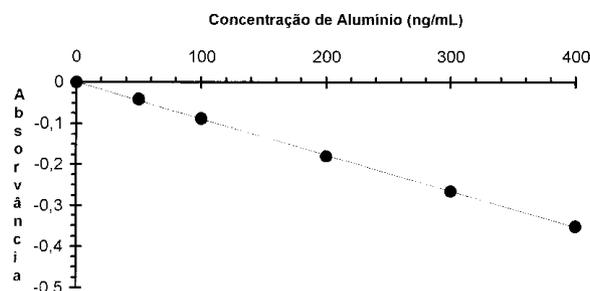
Mascarantes	Absorvância ( $\lambda=607nm$ )
Sem mascarante	-0.370
CDTA	-0.354
EDTA	-0.359
EGTA	-0.361
DTPA	-0.363

### Características analíticas do método

A obediência à lei de Beer foi verificada, medindo-se a absorvância do complexo AVN- $Al(III)$  em 607nm, contra um ensaio em branco do AVN, variando-se a concentração do alumínio de 1,25 a 10mg em 25 mL. Um exemplo de curva analítica encontrada é apresentada na Figura 10, ao qual correspondeu à equação:  $A = -2,71 \times 10^{-4} C_{Al(III)} (mol/L) + 0,000198$ , com um coeficiente de correlação linear  $R=1,00$ . Outras características analíticas se encontram nas Tabelas 4 e 5.

### Efeito da ordem de adição dos reagentes

Estudou-se o efeito da adição dos reagentes envolvidos no procedimento geral. Como o procedimento envolve a adição de



**Figura 10.** Curva analítica do sistema AVN- $Al(III)$ .  $Al(III)= 0$  a  $0,4\mu g.mL^{-1}$ , em presença de AVN  $1,3 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$ , tampão amoniacal pH 9,4 ( $0,6 mol.L^{-1}$ ), EDTA  $5,4 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$  e de Triton-X100 0,04% / CTAB 0,004%, contra uma solução de referência (vide procedimento geral).

**Tabela 4.** Características analíticas do método proposto.

Absortividade Molar	$-2,71 \times 10^4 L.mol^{-1}.cm^{-1}$
Coefficiente de Correlação	1,00
Limite de Detecção ( $3\sigma$ )	41 $ng.mL^{-1}$
Limite de Quantificação ( $10\sigma$ )	134 $ng.mL^{-1}$
Faixa Linear Dinâmica	134 $ng.mL^{-1}$ a 500 $ng.mL^{-1}$
Varição instrumental do branco (n = 30)	0,31%

**Tabela 5.** Reprodutibilidade do AVN- $Al(III)$  para  $0,4\mu g.mL^{-1}$  de  $Al(III)$

Média da absorvância	-0,371
Desvio padrão	0,023
Absorvância mínima	-0,403
Absorvância máxima	-0,330
Número de experimentos (n)	25
Coefficiente de variação	6,2%
Intervalo de confiança (95%)	$-0,371 \pm 0,009$

5 soluções, e haveria muitas combinações a serem testadas, selecionou-se aquelas consideradas mais importantes. Vale salientar que, entre uma adição e outra, executa-se uma rápida agitação, ocorrendo assim um pequeno intervalo de tempo entre as adições. Para os ensaios da Tabela 6 foi utilizado  $0,4mg.mL^{-1}$  de alumínio.

Pelos resultados obtidos, e registrados na Tabela 6, observou-se que a ordem de adição altera o sinal da absorvância do

**Tabela 6.** Efeito da ordem de adição dos reagentes.

Ordem de Adição	Absorvância ( $\lambda = 607\text{nm}$ )
Al + R + T + D + M	-0,399
R + T + Al + M + D	-0,332
Al + T + R + D + M	-0,331
Al + D + T + R + M	-0,209
Al + D + R + T + M	-0,183
R + T + D + M + Al	-0,042
Al + M + R + T + D	-0,037
Al + M + T + R + D	-0,034
Al + T + M + R + D	-0,034
R + M + Al + T + D	-0,033
Al + R + M + T + D	-0,032
M + T + Al + R + D	-0,028
Al + D + M + R + T	-0,024

Al-Al(III), R-AVN, T-Tampão, M-EDTA, D-Tensoativos

sistema AVN-Al(III). Observa-se também que há uma grande diminuição do sinal quando o EDTA é adicionado antes do AVN, quando o Al(III) é adicionado num meio onde já estejam presentes o EDTA e o AVN ou quando o tampão é adicionado antes do AVN.

### Efeito de íons interferentes

Estudou-se o efeito de vários íons, em diversas proporções, para verificar o grau de interferências dos mesmos sobre o sistema AVN-Al(III). Tomaram-se  $10\mu\text{g}$  de Al(III), na presença de  $5,0\text{ mL}$  de AVN  $6,6 \times 10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ ,  $5,0\text{ mL}$  de tampão pH 9,4 ( $3\text{ mol.L}^{-1}$ ),  $1000\text{mg}$  do ânion,  $1,0\text{ mL}$  de EDTA  $1,3 \times 10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$  e  $1,0\text{ mL}$  de Triton-X100 1% / CTAB 0,1%, levados a  $25\text{mL}$ . Entre os ânions testados estão o citrato, sulfato, tartarato, tiossulfato, fosfato, pirofosfato, cloreto e cianeto numa proporção de 100:1. Nenhum deles apresentou uma alteração significativa na absorvância do sistema AVN-Al(III) e posteriormente foram testados como agentes mascarantes de alguns cátions interferentes.

O Violeta de Alizarina N não é um reagente específico para o alumínio, o que obrigou o uso de agentes mascarantes para aumentar a sua seletividade. Para o estudo da interferência dos cátions tomaram-se  $10\mu\text{g}$  de Al(III),  $100\text{-}2000\mu\text{g}$  do cátion interferente, na presença de  $5,0\text{mL}$  do AVN  $6,6 \times 10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ ,  $5,0\text{ mL}$  de tampão pH 9,4 ( $3\text{ mol.L}^{-1}$ ),  $1,0\text{ mL}$  de EDTA  $1,3 \times 10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$  e  $1,0\text{ mL}$  de Triton-X100 1%/CTAB 0,1%, levados a  $25\text{ mL}$ . Observou-se que Pb(II) (200:1), W(VI), Mo(VI), Hg(II), Na(I) e K(I) (100:1), Ca(II), Mg(II) e Ba(II) (50:1), Bi(III), Sb(III) e Sr(II) (10:1) não apresentam interferência sobre o sinal de absorvância do sistema AVN-Al(III), na presença de EDTA  $5,4 \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ . Observou-se também que o Zn(II) e Cd(II) (20:1) não apresentam interferência sobre o sinal de absorvância do sistema AVN-Al(III) em presença de EDTA  $5,4 \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$  e de KCN  $6,2 \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ .

Porém, para os mesmos  $10\text{mg}$  de Al(III), os cátions Ni(II), Cr(III), Co(II), Ti(IV), Cu(I), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Sn(IV), Be(II), La(III), Mn(II), V(IV) e V(V) (10:1) apresentaram interferência sobre o sinal de absorvância do sistema AVN-Al(III), mesmo na presença de EDTA  $5,4 \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$  e dos agentes mascarantes KCN, citrato, tartarato, fosfato, CDTA, ácido ascórbico e ácido tioglicólico em concentrações em torno de  $0,01\text{ mol.L}^{-1}$ .

### Aplicação

O procedimento proposto foi testado na determinação de alumínio em amostras padrões de ligas e uma amostra de calcário. Para cada análise foi construída uma curva analítica, conforme o procedimento descrito no procedimento geral, e 5 replicatas ( $n=5$ ) para cada amostra. Foram adicionados agentes

mascarantes, variando-se as concentrações e a natureza dos mesmos, de acordo com os interferentes encontrados nas amostras. A abertura das amostras foi realizada tomando-se entre  $0,01\text{g}$  a  $0,1\text{g}$  da amostra,  $10\text{ mL}$  de HCl concentrado, aquecimento, e depois levado a  $100\text{ mL}$ . Os resultados encontrados são descritos na Tabela 7.

**Tabela 7.** Determinação de alumínio em amostras padrões.

Amostras	%Al(III) encontrada ( $n = 5$ )
Liga de Zn 94b	$4,26 \pm 0,12$
Liga de Mg 171	$3,17 \pm 0,09$
Calcário	$2,06 \pm 0,29$

As ligas analisadas são padrões do NIST, e contém a seguinte composição: **Liga de Zn 94b** - Al (4,07%), Cu (1,01%), Mg (0,042%), Fe (0,018%), Mn (0,014%), Pb (0,006%), Ni (0,006%), Sn (0,006%) e Cd (0,002%). **Liga de Mg 171** - Al (2,98%), Zn (1,05%), Mn (0,45%), Si (0,012%), Cu (0,011%), Pb (0,0033%), Fe (0,0018%) e Ni (0,0009%).

A amostra de calcário, contendo Al (2,03%), foi analisada também por absorção atômica e comparou-se as médias obtidas.

### CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho foi o estudo do Violeta de Alizarina N (AVN) como um reagente espectrofotométrico para a determinação do alumínio, e o desenvolvimento de um procedimento analítico para a determinação de traços do mesmo. Com base nos resultados obtidos conclui-se que:

- Apesar da sua pouca seletividade, o Violeta de Alizarina N (AVN) apresentou-se como um reagente espectrofotométrico muito sensível, e entre as suas virtudes destacam-se a alta solubilidade do reagente e seus complexos em solução aquosa, e sua estabilidade como uma solução aquosa quando estocado em recipiente escuro, ao contrário de reagentes similares.
- A baixa pureza do AVN comercial, muito comum aos reagentes da família dos *o,o'*-di-hidroxiarilazo compostos, não representou nenhuma dificuldade no desenvolvimento de procedimentos espectrofotométricos com este reagente.
- Os tensoativos apresentam uma grande influência sobre os espectros do AVN e seus complexos, melhorando a resolução espectral dos mesmos e aumentando a sensibilidade e seletividade de alguns sistemas.
- É possível a determinação de alumínio operando-se numa faixa de pH de 9,2 até 9,8, na presença da mistura de tensoativos Triton-X100/CTAB.
- O sistema AVN-Al(III), em meio básico, apresenta-se como um sistema com alta sensibilidade, comparável a métodos envolvendo outros *o,o'*-di-hidroxiarilazo, como a Calmagita e o Azul de Hidroxinaftol, ou métodos envolvendo técnicas fluorimétricas para o mesmo sistema AVN-Al(III). O sistema apresenta uma sensibilidade superior à obtida com o mesmo reagente em métodos envolvendo técnicas polarográficas, onde o sistema foi muito estudado.
- O sistema AVN-Al(III), em pH básico, forma-se com uma velocidade de reação muito maior que as apresentadas em sistemas fluorimétricos ou polarográficos. A reação é instantânea e a absorvância é estável por cerca de 24 horas, ao contrário de outras técnicas onde as medidas são feitas após períodos de 1 a 3 horas.
- A ordem de adição dos reagentes é muito importante e o EDTA, ou outro mascarante, somente deve ser adicionado após a formação do complexo AVN-Al(III).
- A variação da concentração de cada tensoativo, ou de sua mistura, exercem influência sobre o sinal de absorvância do complexo.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho é parte integrante de uma monografia de mestrado, desenvolvida e aprovada pelo programa de pós-graduação do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, com bolsa de estudos financiada pelo CNPq.

## REFERÊNCIAS

1. Snell, F. D.; *Photometric and Fluorimetric Methods Analysis*; Wiley, Ed.; Nova Iorque, 1978; 1, p 585.
2. Marczenko, Z.; *Spectrophotometric Determination of Elements*; Horwood, Ed.; Inglaterra, 1976; p 110.
3. Ueno, K.; Imamura, T.; Cheng, K. L.; *Handbook of Organic Analytical Reagents*; CRC Press, Ed.; Florida, 1992, 2ª. Edição.
4. Florence, T. M.; *Anal. Chem.* **1965**, 37, 704.
5. Woodward, C.; Freiser, H.; *Talanta* **1968**, 15, 321.
6. Ferreira, S. L. C.; Dantas, A. F.; Leite, N. O.; Costa, A. C. S.; de Andrade, J. B.; *Talanta* **1994**, 41, 1631.
7. Ishibashi, N.; Kina, K.; *Anal. Lett.* **1972**, 5, 637.
8. Suzuki, Y.; Imai, S.; Kamiki, T.; *Analyst* **1989**, 114, 839.
9. Raggi, M. A.; Varani, G.; Cavrini, V.; Lacché, D.; Nobile, L.; *Anal. Lett.*; **1986**, 19, 1435.
10. Radley, J. A.; *Analyst* **1943**, 68, 369; *Chem. Abs.* **1944**, 38, No.930-9.
11. Korkish, J.; Osman, M.; *Z. Anal. Chem.* **1959**, 171, 107; *Anal. Abs.* **1960**, 07, No. 2673.
12. Khalifa, H.; Bishara, S. W.; *Z. Anal. Chem.* **1961**, 179, 345.
13. Pleniceanu, M.; Burnea, L.; *Revue roum. Chim.* **1974**, 19, 501; *Anal. Abs.* **1974**, 27, No. 2543.
14. Pleniceanu, M.; Burnea, L.; *Revue roum. Chim.* **1975**, 20, 267; *Anal. Abs.* **1975**, 28, No. 4B179.
15. Dean, J. A.; Bryan, H. A.; *Anal. Chim. Acta.* **1957**, 16, 87.
16. Willard, H. H.; Dean, J. A.; *Anal. Chem.* **1960**, 22, 1264.
17. Dean, J. A.; Bryan, H. A.; *Anal. Chim. Acta.* **1957**, 16, 94.
18. Perkins, M.; Reynolds, G. F.; *Anal. Chim. Acta.* **1958**, 18, 616.
19. Perkins, M.; Reynolds, G. F.; *Anal. Chim. Acta.* **1958**, 18, 625.
20. Perkins, M.; Reynolds, G. F.; *Anal. Chim. Acta.* **1958**, 19, 54.
21. Perkins, M.; Reynolds, G. F.; *Anal. Chim. Acta.* **1958**, 19, 194.
22. Latimer, G.W.; *Talanta* **1968**, 15, 01.
23. Stryjewska, E.; Rubel, S.; *Electroanalysis* **1991**, 3, 995
24. Farias, P. A. M.; Takase, I.; *Electroanalysis* **1992**, 4, 823
25. Stryjewska, E.; Rubel, S.; Kusmierczyk, K.; *Chemia Analityczna* **1992**, 37, 43
26. Downard, A. J.; Powell, H. K. J.; Xu, S. H.; *Anal. Chim. Acta.* **1992**, 262, 339
27. Ma, M. H.; Johnson, K. E.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 335, 97
28. Paneli, M.G.; Vulgaropoulos, A.; *Electroanalysis* **1993**, 5, 355
29. Weissler, A.; White, C. E.; *Ind. Eng. Chem.* **1946**, 18, 530.
30. Bognar, J.; Szabo, M. P.; *Mikrochim. Acta* **1969**, 221; *Anal. Abs.* **1970**, 18, No. 2281.
31. Bruno, T. J.; Svoronos, P. D. N.; *CRC Handbook of Basic Tables for Chemical Analysis*; CRC Press, Ed.; Flórida; 1996; p 364.
32. Amin, A. A. M.; El Raheem, A. A. A.; Ozman, F. A.; *Z Anal. Chem.* **1959**, 167, 8; *Anal. Abs.* **1960**, 7, No 149.
33. Pribil, R.; Veselý, V.; *Talanta* **1962**, 9, 23.