



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química- MESTRADO
E-mail: cpqquimica@ufu.br - Fone: 3239-4385

ALUNO(A): FRANCISLEI ALVES NETO

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5021441-9

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

***“Estudo da extração e pré-concentração de Hg^{2+}
empregando naftaleno modificado com ditizona e
determinação espectrofotométrica”***

ORIENTADOR: PROF. DR. SEBASTIÃO DE PAULA EIRAS

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro do Bloco X do Campus Santa Mônica no dia 11 de abril de 2005 às 15:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

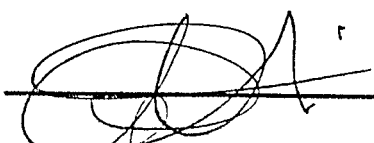
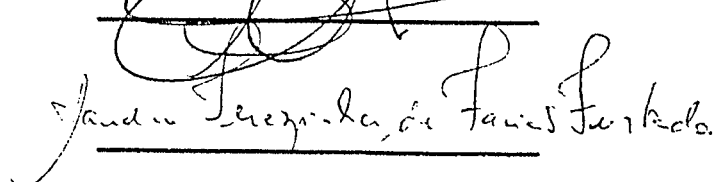
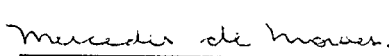
NOME:

ASSINATURA:

Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras
(Instituto de Química / UFU)

Prof^a. Dr^a. Sandra T. de Farias Furtado
(Instituto de Química / UFU)

Prof^a. Dr^a. Mercedes de Moraes
(UNESP/Araraquara-SP)

Uberlândia, 11 de abril de 2005.

*Quem faz descobertas o faz devido a
sua capacidade, e não simplesmente
pela vontade de fazê-lo.*

Henry Le Chatelier (1922)

*A minha família, meus pais Francisco Braz Neto
e Maria Aparecida Neto, minha irmã Francineide
e meus sobrinhos Adriano Junior e Francinne, que
tanto me incentivaram e entenderam os motivos
pelos quais não pude estar junto a eles em tantos
momentos.*

Dedico

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras pela orientação, amizade e apoio durante o desenvolvimento do presente trabalho e outros projetos.

Ao Prof. Dr. Welington de Oliveira Cruz, por suas contribuições ao texto final da dissertação e por ter contribuído aceitando participar do Exame de Qualificação.

À Prof^{ra}. Dr^a. Sandra Terezinha de Faria Furtado, por suas contribuições ao texto final da dissertação e por ter contribuído aceitando participar do Exame de Qualificação.

À Prof. Dr^a. Nívea M. M. Coelho, por ter cedido tão gentilmente alguns equipamentos indispensáveis para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Alfredo Pavanin e aos integrantes de seu laboratório de pesquisa, por ter cedido tão gentilmente o espectrofotômetro de absorção óptica, HP8453, indispensável a realização deste trabalho.

Aos demais docentes do IQ-UFU que, ao longo do período de Graduação e Pós-Graduação, tanto contribuíram para minha formação como pela amizade.

Aos meus pais, agradeço pelos valores morais com os quais construí meu caráter e pelo amor sincero que tem por mim.

À Priscilla, pela compreensão e apoio durante todos os momentos.

Ao amigo Natal Junio Pires, pela amizade irrestrita e pelas discussões sobre a beleza que existe na ciência, e espero o dia em que tenhamos a resposta para a pergunta: "o que estamos fazendo para contribuir com a sociedade?".

Aos amigos Daniel Alves Cerqueira e Ricardo Alexandrino Dias, pela amizade e apoio em tantos momentos.

Aos amigos do LSPc, Adriana Bernardes, Alex, Alisson, Edson, Fábio, Helieder, Juraci, Lucas, Natal, Rodrigo, Wércio, pela convivência harmoniosa, pelas discussões científicas e pelo apoio nos momentos mais difíceis.

Aos técnicos do IQ-UFU Borges, Buiate, Edmar, Gentil, Marilene, Otavio, pelo auxílio na execução deste trabalho.

À amiga Isabel Maluf pelo atendimento cordial e eficiente oferecido.

À direção da E. E. Juvenília F. dos Santos, na pessoa de seu ex-diretor, Lazaro e do atual Wesley, pela grande consideração e apoio durante estes anos.

À todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização desse trabalho.

Muito obrigado.

Sumário

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Mercúrio.....	4
3.2 Extração Sólido-Líquido	8
3.3 Ditizona	9
3.3.1 Oxidação da Ditizona	12
3.3.2 Estrutura dos compostos de coordenação do ligante ditizona	15
3.3.3 Elementos químicos que reagem com o ligante ditizona	16
4 EXPERIMENTAL	17
4.1 Materiais e reagentes.....	17
4.1.1 Instrumental	17
4.1.2 Materiais de vidro e outros.....	17
4.1.3 Reagentes.....	17
4.1.3.1 Soluções aquosas.....	18
4.2 Metodologia.....	18
4.2.1 Preparação do naftaleno modificado.....	18
4.2.2 Determinação da eficiência de adsorção	20
4.2.3 Otimização do naftaleno modificado	20
4.2.4 Estudo da quantidade de água retida na coluna de extração	21
4.2.5 Estudo de solventes.....	21
4.2.5.1 Estudo de solubilidade do naftaleno.....	21
4.2.5.2 Estudo de solvatocromismo	22
4.2.5.3 Estudo com mistura de solventes	23
4.2.5.3.1 Estudo da composição da mistura de solventes	23
4.2.5.3.2 Estudo de solvatocromismo da mistura de solventes	23
4.2.6 Preparação da coluna de extração	24
4.2.7 Extração de mercúrio(II)	24
4.2.8 Curva de formação de compostos de coordenação	26
4.2.9 Curva analítica de calibração.....	26
4.2.10 Pré-concentração de mercúrio(II)	27

4.2.11 Estudo de interferentes	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.1 Preparação do naftaleno modificado.....	28
5.2 Otimização do naftaleno modificado	29
5.3 Estudo da quantidade de água retida na coluna de extração	30
5.4 Estudo de solventes.....	32
5.4.1 Estudo de solubilidade do naftaleno	32
5.4.2 Estudo de solvatocromismo	32
5.4.3 Estudo da mistura de solventes.....	33
5.4.3.1 Estudo da composição da mistura de solventes	34
5.4.3.1 Estudo de solvatocromismo da mistura de solvente.....	35
5.5 Curva de formação de compostos de coordenação.....	35
5.7 Extração de mercúrio II.....	37
5.8 Concentração de mercúrio II	37
5.9 Estudo de Interferentes.....	39
6 CONCLUSÕES.....	40
7 PERSPECTIVAS	41
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	42
APÊNDICE.....	46
Apêndice-I.....	46
Apêndice-II	51

Figuras

Figura-1. Ciclo do mercúrio em água doce.....	6
Figura-2. Fórmulas estruturais a) naftaleno, b) bifenilo.....	8
Figura-3. Curva de absorvância molar da ditizona em tetracloreto de carbono ⁽³⁸⁾	10
Figura-4. Equilíbrio tautomérico da ditizona ⁽³⁸⁾	10
Figura-5. Curva de absorvância (I), ditizona ($3,7 \times 10^{-5}$ mol/L) em H ₂ SO ₄ 60%. Curva de absorvância (II), ditizona ($3,7 \times 10^{-5}$ mol/L) em Tetracloreto de carbono ⁽³⁸⁾	11
Figura-6. Curva e absorvância molar de H ₂ Dz e HDz ⁻ em água ⁽³⁸⁾	12
Figura-7. Fórmula estrutural do dissulfeto.	13

Figura-8. Fórmula estrutural do meso-ionico.	13
Figura-9. Desproporcionamento térmico do dissulfeto, produzindo ditizona e o composto meso-iônico.....	13
Figura-10. Composto formado pela reação da ditizona com o fosgénio produzido pela decomposição fotoquímica do solvente ⁽³⁸⁾	14
Figura-11. Estrutura de um ditizonato primário de um metal M(II).	15
Figura-12. Estrutura dos ditizonato secundário de metais.....	15
a) metais M(I) e b) metais M(II).	15
Figura-13. Preparação do naftaleno modificado com ditizona.	19
Figura-14. Preparação da coluna de extração sólido-líquido.....	24
a) Preenchimento da coluna de extração. b) Detalhamento da coluna empregada.	24
Figura-15. Esquema do sistema de extração de íons mercúrio(II).	25
Figura-16. Esquema do sistema de dissolução do conteúdo da coluna de extração, (a) visão geral, (b) detalhes da dissolução: a movimentação vertical de uma pequena barra magnética, no interior da coluna de vidro por um ímã externo, auxilia a dissolução.	25
Figura-17. Curva analítica de calibração para a ditizona em clorofórmio a 485 nm e a 607 nm.....	28
Figura-18. Espectro de absorção: linha cheia, ditizona e linha tracejada, composto de coordenação Hg(HDz) ₂ , em clorofórmio.....	29
Figura-19. Massa de água retida na coluna de extração em função da massa de naftaleno modificado.....	31
Figura-20. Curva de formação de compostos de coordenação para íons mercúrio(II) em naftaleno modificado com ditizona a 485 nm, empregando 0,50 µg de íons mercúrio(II) e 200 mg de naftaleno modificado 0,03% em 2-propanol/clorofórmio 1:1 v/v.	36
Figura-21. Curva analítica de calibração para a determinação de mercúrio(II) empregando naftaleno modificado-0,020% com ditizona em 2-propanol /clorofórmio 1:1 V/V, a 485 nm. Fator de concentração 1X.....	37
Figura-22. Curva analítica de calibração para a determinação de mercúrio(II) com fator de concentração 100X, empregando naftaleno modificado-0,020% com Ditizona em 2-propanol / clorofórmio 1:1 V/V, a 485 nm.	38

Tabelas

Tabela-1. Elementos que reagem com ditizona formando ditizonatos extraíveis em tetracloreto de carbono, clorofórmio ou em solventes semelhantes.	16
Tabela-2. Equações das curvas analíticas de calibração, absorvância dos brancos e os fatores de recuperação.	30
Tabela-3. Massa média de água retida em coluna de extração, preenchida com 130,0 mg de naftaleno modificado 0,020%.	31
Tabela-4. Solubilidade aproximada do naftaleno em diferentes solventes.	32
Tabela-5. Estudo de solvatocromismo para o composto de coordenação $\text{Hg}(\text{HDz})_2$	33
Tabela-6. Otimização da composição da mistura de solventes, 2-propanol/ clorofórmio.	34
Tabela-7. Estudo de solvatocromismo para o composto de coordenação $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ na mistura de solvente e em clorofórmio.	35
Tabela-8. Valores de absorvância, porcentagem média de recuperação e os respectivos brancos para fatores de concentração de 1, 50, 100, 150 e 200 vezes.	38
Tabela-9. Fator de interferência de Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+} e Força Iônica.	39

RESUMO

O mercúrio é um elemento encontrado em ambientes naturais em baixas concentrações. Por outro lado, a ação humana no ambiente em diversas áreas é fonte significativa de contaminação com o elemento. O mercúrio devido a sua toxicidade e ao fato de ser bio-acumulativo, faz com que as concentrações toleráveis deste elemento sejam muito baixas. Há diversos métodos para a determinação analítica de mercúrio, sendo os métodos colorimétricos os de mais baixo custo, porém estes não apresentam limite de detecção satisfatório para as concentrações exigidas.

Assim, neste trabalho apresentamos um estudo de viabilidade da pré-concentração e determinação colorimétrica de íons mercúrio(II) empregando extração sólido-líquido com naftaleno modificado com ditizona como suporte sólido. Neste estudo, o naftaleno modificado apresenta 0,020% em massa de ditizona, sendo chamado *naftaleno modificado-0,020%* e um rendimento de 90-100% de impregnação.

A curva analítica de calibração foi obtida percolando-se 1,0 mL de soluções de mercúrio(II) em pH 2,0 através de uma coluna de vidro contendo 130,0 mg de *naftaleno modificado-0,02%*. A massa sólida foi dissolvida com uma mistura 1:1 v/v 2-propanol/clorofórmio recolhendo-a em balão de 1,0 mL e em seguida fez-se a leitura de absorvância a 485 nm. A curva analítica de calibração obtida é descrita pela equação $Abs = 0,211C_{Hg^{2+}} - 0,002$ ($r^2 = 99,89\%$), apresenta linearidade até $0,80 \text{ mg/dm}^3$ e $ld = 0,035 \text{ mg/dm}^3$, calculado em relação ao desvio padrão do branco. A pré-concentração de íons mercúrio(II) foi estudada para fator de concentração de 50, 100, 150, e 200 vezes, percolando-se volumes de solução contendo $0,40 \text{ }\mu\text{g}$ de mercúrio(II). O fator de recuperação, calculado pela comparação do $\Delta_{Abs.}$ em relação à curva analítica de calibração, apresentou os seguintes resultados 88, 77, 74 e 67%, respectivamente.

Os resultados obtidos indicam que o procedimento estudado apresenta uma alternativa para melhorar os limites de detecção apresentados pelos métodos colorimétricos, os quais viabilizarão também o desenvolvimento posterior de metodologia que possibilitará instalação de programas de prevenção e controle ambiental de baixo custo. Entretanto a determinação de mercúrio(II) sofre interferência significativa de íons prata(I) e cobre(II).

ABSTRACT

In environment, the mercury is found in low concentrations and the human action is a significant source of contamination for this element. Due her toxicity and to the fact of being bio-accumulative, the tolerable concentrations of mercury are very low. For the analytical determination of mercury the methods available colorimeters are the one of lower cost, however these don't present satisfactory detection limit for the demanded concentrations. Like this, in this work we presented a study of viability of the pre-concentration and determination ions colorimétrica mercury(II) using extraction solid-liquid and ditizona impregnated in naftaleno, to 0.020% m/m, as solid support.

The analytical curve of calibration was obtained percolating 1.0 mL of aqueous solution of mercury(II) to pH 2.0 through a glass column containing 130.0 mg of the naftaleno modified with ditizona to 0.020% m/m. After the percolation, the solid mass is dissolved with a mixture 2-propanol/chloroform 1:1 v/v, collecting it in volumetric flask of 1.0 mL and determination to 485 nm.

The analytical curve is described by the equation $Abs = 0.211 C_{Hg^{2+}} - 0.002$ ($r^2 = 99.89\%$) and it is lineal up to 0.80 mg/dm^3 with $ld = 0.035 \text{ mg/dm}^3$, made calculations in relation to the standard deviation of the white. The factors of pre-concentration of 50, 100, 150, and 200 times for of solution containing 0.40 g of ions mercury(II) was appraised and obtained factors of recovery of 88, 77, 74 and 67% respectively.

The appraised procedure presents an alternative to improve the detection limits in determination ions colorimétrica mercury(II) in aqueous solutions; however it suffers significant interference of the ions presence silver(I) and ions copper(II).

1 INTRODUÇÃO

A composição química dos diversos ambientes aquáticos está sendo constantemente alterada por fenômenos da natureza e, numa maior extensão, por ação direta das atividades humanas. A crescente industrialização verificada nos últimos tempos propiciou o surgimento de um dos maiores dramas da era moderna, a poluição antropogênica. O fenômeno de poluição ambiental não tem ocasionado somente acúmulo de resíduos em fontes primárias, como água e solo, mas também vem se propagando para todo tipo de consumidores. Assim, atualmente há uma enorme preocupação com o meio ambiente, principalmente no que diz respeito à sua conservação e proteção⁽¹⁾.

Dentre os muitos tipos de agentes contaminantes ambientais, destacam-se os elementos traços, espécies inorgânicas que geralmente ocorrem em baixas concentrações nos sistemas biológicos e naturais. Alguns destes elementos causam, em baixas concentrações, importantes funções no organismo humano, sendo considerados essenciais. Existem outros, no entanto, que apresentam caráter não essencial e mostram acentuados efeitos tóxicos⁽²⁾.

A rápida evolução tecnológica e a preocupação por determinar traços de elementos prejudiciais para os seres vivos, verificada nas últimas décadas, vêm também motivando o desenvolvimento de muitas técnicas de análise química, as quais mostram-se cada vez mais sofisticadas e eficientes. Mesmo que estas técnicas apresentem melhora significativa na seletividade e sensibilidade, é comum numa rotina de análise química a realização de operações preliminares que permitam concentrar o elemento de interesse e, sempre que possível, separá-lo dos interferentes na matriz.

Dentro deste contexto, destacam-se as clássicas técnicas de extração líquido-líquido^(3,4) e também a extração sólido-líquido^(5,6), utilizadas com bastante sucesso há algum tempo. Somando-se a estas, destacamos também o emprego de sistemas ternário homogêneo de solventes tanto para a extração como para a determinação de íons metálicos com ligantes^(7,8,9), que apresenta alto índice de sensibilidade e simplicidade operacional além de maior rapidez quando comparada com as técnicas anteriores^(9,10,11).

A pré-concentração de íons metálicos em solução aquosa empregando sistema de extração sólido-líquido são bastante comuns e são baseados em

diferentes fases sólidas modificadas com diferentes ligantes⁽¹²⁾. Nos últimos anos, têm-se verificado, a utilização de ligantes imobilizados em naftaleno microcristalizado, condicionado em uma coluna de vidro⁽¹³⁾, para a extração de íons metálicos de interesse inicialmente contido em solução aquosa. Após a extração, a pequena massa de adsorvente que contém a espécie retida por coordenação, é dissolvida com solventes orgânicos. Essa dissolução permite uma concentração relativa da solução do íon metálico, inicialmente livre e posteriormente coordenado. A determinação do íon metálico é feita por técnicas instrumentais adequadas. De modo geral o procedimento é simples, rápido e econômico, mas tem a seletividade dependente do ligante utilizado e, conseqüentemente, dependente do controle de pH da solução aquosa e da utilização de mascarantes.

2 OBJETIVOS

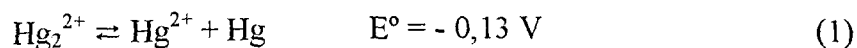
Neste trabalho, fazendo uso da técnica de extração sólido-líquido com o naftaleno modificado como suporte sólido, avaliou-se a possibilidade de coordenar íons mercúrio(II) com ditizona, extraíndo-os de uma solução aquosa. Para alcançar este objetivo empregou-se uma coluna de vidro contendo o suporte sólido com o ligante para a extração do íon metálico e posterior dissolução da fase sólida com solventes orgânicos ou uma mistura de solventes.

Também é objetivo deste trabalho avaliar tanto o fator de concentração máximo que o sistema permite operar como estudar o emprego de solvente orgânico ou a mistura de solventes para a quantificar íons mercúrio(II). Estes objetivos foram alcançados através de determinações espectrofotométricas na região do visível do composto de coordenação do íon metálico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Mercúrio

O mercúrio é um elemento metálico relativamente raro, de baixo ponto de fusão ($-39\text{ }^{\circ}\text{C}$)^(14,15), pertencente a uma grupo de elementos químicos muito tóxicos (Hg, Pb, Cd, As)⁽¹⁶⁾, podendo ser encontrado em três estados de oxidação [mercúrio metálico, mercúrio(I), mercúrio(II)]. O mercúrio metálico, nas condições ambiente, é um líquido prateado de considerável pressão de vapor, que forma amalgamas, (ligas ou soluções de metais ou combinações deles), com alguns outros metais como o ouro e a prata^(15,16,17,18). A forma mercúrio(I) é encontrada como dímero, formando o íon Hg_2^{2+} , este é relativamente estável (equação-1) frente à reação de desproporcionamento em condições padrão, mas na presença de reagentes que removam mercúrio(II), seja pela formação de compostos insolúveis ou de compostos de coordenação, o equilíbrio é deslocado para direita no sentido de repor o mercúrio(II)⁽¹⁵⁾. A forma iônica mercúrio(II) é a mais comum para o mercúrio e demais elementos do mesmo grupo (Zn, Cd, Hg), neste estado de oxidação ele forma tanto compostos iônicos [$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, HgS] como compostos covalentes [HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$]⁽¹⁶⁾.



A principal fonte deste elemento é o cinábrio, mineral que contém HgS , mas pode ser encontrado ao nível de traço, associado a alguns minerais como carvão, petróleo, feldspato, argilas, etc. A extração e utilização do mercúrio e seus derivados é conhecida a mais de 3000 anos^(15,16,17,18).

No Brasil não há produção deste metal e a importação e comercialização é controlada pelo IBAMA por meio da portaria nº 32 de 12 /05/1995 e do decreto nº 97.632/89, que estabelece a obrigatoriedade do cadastro neste órgão de pessoas físicas ou jurídicas que importem ou comercialize mercúrio metálico⁽¹⁸⁾.

A contaminação ambiental por este elemento tanto se dá por mecanismos naturais, tais como erupções vulcânicas, lixiviação de rochas e solos contendo mercúrio, evaporação de lago, gaseificação da crosta terrestre, entre outros, como também pela ação do homem relacionada com a queima de combustíveis fósseis,

produção eletrolítica de cloro-soda, incineração de lixo, produção de acetaldeído, lâmpadas de vapor de mercúrio, produtos odontológicos, extração de ouro pela formação de amálgama, pesticidas, fungicidas, entre outros.

A utilização indiscriminada do mercúrio e seus derivados foram responsáveis por graves acidentes, como a contaminação de homens e animais, que viviam próximos a Baía de Minamata, em 1953, no Japão, contaminada por uma indústria de plásticos PVC, e ainda pela morte de pelo menos cinco mil pessoas no Iraque em 1972, que ingeriram sementes de trigo e milho tratadas com fungicidas mercuriais^(16,17,18,19). No Brasil, um caso de contaminação por mercúrio de origem desconhecida, ocorrido no estado do Acre, ganhou repercussão⁽²⁰⁾, onde acredita-se que cerca 52% da população da capital do estado esteja com níveis de mercúrio acima do tolerável.

A principal fonte de contaminação ambiental por mercúrio no Brasil é a mineração (garimpos de ouro) e, neste procedimento, o elemento é introduzido no ambiente na forma metálica, que é sua forma menos tóxica*, mas não menos perigosa. O mercúrio metálico quando no ambiente, entra em um complexo sistema de distribuição de espécies mercuriais, devido à ação microbiana (Figura-1); originando espécies de maior toxicidade, como o metilmercúrio $[XHgCH_3]**$ e dimetilmercúrio $[Hg(CH_3)_2]$ que vão sendo acumulados ao longo da cadeia alimentar de animais aquáticos e, por consequência, no homem que se alimenta destes animais contaminados^(16,19).

Estudos mostraram que a concentração de mercúrio solúvel, nas águas dos rios da região amazônica onde há atividade de garimpo, é muito baixa e inferiores a $0,02 \mu\text{g.mL}^{-1}$. A maior parte do mercúrio presente nos cursos d'água está associado aos sedimentos em concentrações que vão desde valores menores que $0,02\mu\text{g.g}^{-1}$ no período de seca, até $0,61\mu\text{g.g}^{-1}$ no período das chuvas^(21,22). O mesmo também é observado na foz de vários rios do litoral brasileiro⁽²³⁾. Nos cursos d'água, o mercúrio na forma metilmercúrio representa cerca de 10 % em solução e 2 % nos sedimentos, do total presente. Estudos de especiação de mercúrio mostram que a concentração encontrada em peixes está na faixa de 0,5 a

* Vapores de mercúrio metálico são altamente tóxicos devido sua maior solubilidade no fluido sanguíneo do que em água⁽¹⁸⁾.

** O grupo X pode ser um halogênio como o cloreto (Cl⁻) ou uma hidroxila (OH⁻).

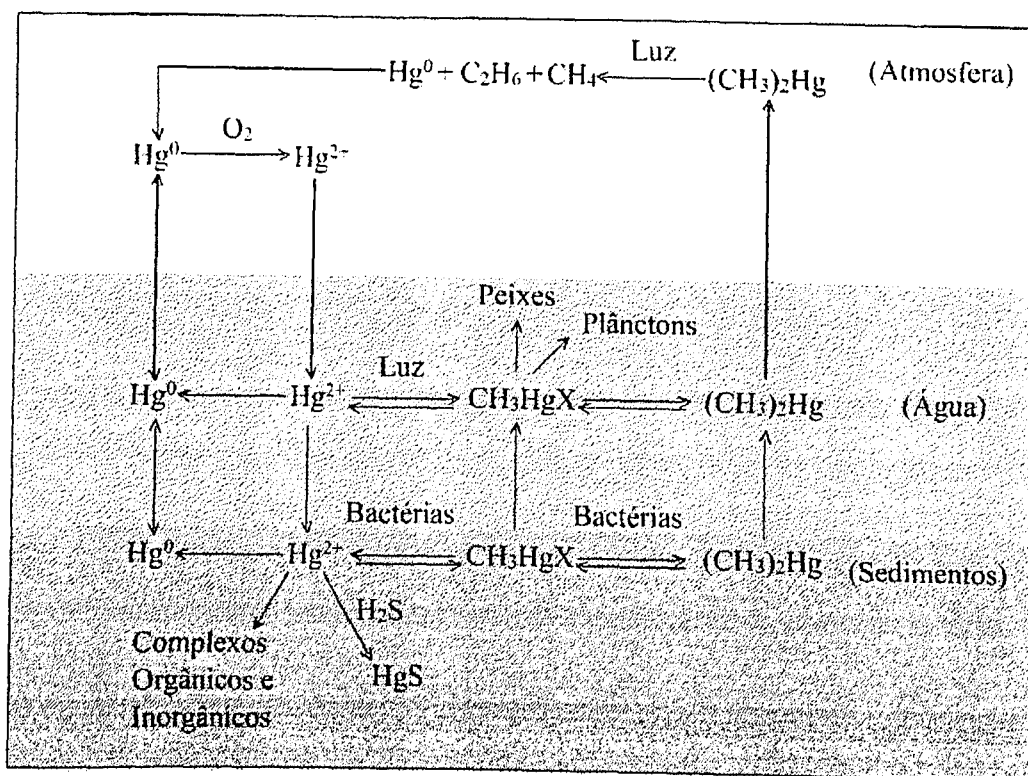


Figura-1. Ciclo do mercúrio em água doce.*

$1,5 \mu g.g^{-1}$ podendo atingir $2,2 \mu g.g^{-1}$, sendo que mais de 90 % é encontrado na forma metilmercúrio e/ou dimetilmercúrio⁽²¹⁾.

No Brasil, o Ministério da Saúde estabelece o limite máximo de concentração de mercúrio total em alimentos, de $0,5 \text{ mg/kg}$ para peixes e produtos da pesca (exceto predadores) e $1,0 \text{ mg/kg}$ para predadores⁽²⁴⁾, para água potável o limite é de $1 \mu g.dm^{-3}$ ⁽²⁵⁾. O Ministério do Meio Ambiente, através do CONAMA, estabelece valor máximo de mercúrio total para água destinadas ao consumo humano (classes 1, 2 e 3), diferentes do estabelecido pelo Ministério da Saúde (classes-1, 2 = $0,0002 \text{ mg/dm}^3$, classes-3 = $0,002 \text{ mg/dm}^3$)⁽²⁶⁾.

O mercúrio pode chegar até o homem de duas formas: ocupacional e ambiental. A primeira é mais comum e está relacionada ao ambiente de trabalho (fábricas de termômetros, fábricas de lâmpadas e fábricas de cloro-soda, extração e fundição de ouro, etc.), e se dá principalmente pelas formas inorgânicas do mercúrio através da via respiratória, podendo ser identificada e quantificada pela análise da urina. A contaminação ambiental ocorre principalmente pelas formas

*Os mecanismos de metilação e desmetilação do mercúrio em sistemas aquáticos não estão totalmente elucidados, pois dependem de processos físico-químico, biológicos e de matéria orgânica em suspensão^(16,19).

orgânica do mercúrio $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2, (\text{CH}_3)\text{HgX}]$, através da dieta alimentar^(18,19), principalmente pela ingestão de peixes, podendo ser identificada e quantificada pela análise no cabelo ou sangue^(18,27).

O mercúrio penetra no organismo humano e se deposita nos tecidos, causando graves lesões, principalmente nos rins, fígado, aparelho digestivo e sistema nervoso central, devido a sua grande afinidade pelos grupos sulfidrilas e, em menor grau, pelos grupos fosforila, amida, aminas e carboxílicos, causando a desnaturação das proteínas^(18,19). Os principais sintomas de contaminação por mercúrio são: enfraquecimento muscular, dores nas articulações, perda da visão, insuficiência renal, queda de pêlos, danos às funções cerebrais e paralisias eventuais, que dependendo do grau de contaminação podem levar a morte^(16,17,18,19).

Para a determinação analítica de mercúrio muitos são os métodos descritos na literatura^(4,17,28), incluindo uma revisão⁽¹⁷⁾, que fazem referência a métodos colorimétricos, análise por ativação de nêutrons, espectrometria de absorção atômica (convencional ou sem chama), diluição isotópica, cromatografia, fluorescência atômica, métodos catalíticos, fluorescência de raio-x, espectrometria de emissão atômica, métodos volumétricos, espectrometria de massa, eletrogravimetria e outros.

Entre os métodos citados acima encontramos métodos de baixo custo e de fácil aplicação como os métodos colorimétricos, mas estes não são capazes de determinar o mercúrio em baixas concentrações, prevenindo possíveis contaminações ambientais. Por outro lado, os métodos capazes de determinar as baixas concentrações de mercúrio exigem instrumentos de alto custo, inviabilizando programas de controle e prevenção de contaminação.

A determinação colorimétrica que usa difeniltiocarbazona como agente colorimétrico associado a uma extração líquido-líquido^(17,28,29,30) é provavelmente um dos métodos de mais baixo custo entre os citados anteriormente e é sugerido pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Apêndice-1) como método alternativo para a determinação de mercúrio em água potável. Este método é muito empregado na determinação de mercúrio, pois apresenta uma alta sensibilidade; no entanto, não apresenta bons limites de detecção. As matrizes água potável, peixes e alimentos apresentam, respectivamente, os seguintes

limites de detecção; $2\mu\text{g}/\text{dm}^3$, $20\mu\text{g}/\text{dm}^3$ em 12 mL de digerido e $50\mu\text{g}/\text{dm}^3$ em 4 mL de extrato. Além disso, o método apresenta os inconvenientes de ser pouco seletivo e os compostos de coordenação de mercúrio serem sensíveis a luz⁽³⁰⁾.

3.2 Extração Sólido-Líquido

O método de extração sólido-líquido foi empregado pela primeira vez em 1969 por Fujinaga e colaboradores⁽³¹⁾, os quais desenvolveram um método de extração líquido-líquido seguido de separação sólido-líquido. Eles utilizaram como solvente extrator, substâncias de baixo ponto de fusão (ex: naftaleno PF 80-82°C e bifenilo PF. 69-72°C – Figura –2a e 2b, respectivamente). Os autores estudaram a extração de compostos de coordenação em altas temperaturas (acetilacetatonatos e oxinatos) processando a extração à temperatura de fusão e realizando a separação de fases à temperatura ambiente. A massa sólida contendo as espécies de interesse foi dissolvida num solvente adequado e analisado através de espectrofotometria de absorção atômica e espectrofotometria UV-Visível.



Figura -2. Fórmulas estruturais a) naftaleno, b) bifenilo.

Com o propósito de estender a aplicabilidade do sistema de extração descrito anteriormente para íons metálicos que formam compostos de coordenação termicamente instáveis, Satake e colaboradores⁽³²⁾ desenvolveram uma nova metodologia baseada na adsorção de compostos de coordenação metálicos em naftaleno microcristalizado. Em 1986, Satake e colaboradores⁽⁵⁾ apresentaram uma modificação da metodologia propondo um sistema de extração em coluna, utilizando fases sólidas constituídas por naftaleno modificado com agentes ligantes. Esta mistura extratora, preparada por coprecipitação, foi colocada no interior de uma coluna, através da qual é passada a solução aquosa que contém os elementos de interesse. A pequena massa de adsorvente, contendo as espécies retidas por coordenação, é dissolvida e analisada através de técnicas instrumentais adequada.

Há descrito na literatura vários suportes que podem ser empregados para a adsorção ou ligação de espécies ligantes empregados na extração sólido-líquido⁽³³⁾, entre eles pode-se citar, sílica gel⁽³⁴⁾, contas de vidro silânizada, resina amberlite XAD-4, celulose, espuma de polietileno⁽³⁵⁾ e naftaleno^(5,13,32;35,36,37). Também são descritos vários ligantes empregados em procedimentos de extração sólido-líquido, podendo-se citar a difeniltiocarbazona^(34,36), o mercaptobenzothiazole⁽⁵⁾, o 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol⁽³⁵⁾ e o 1-(2-piradilazo)-2-naftol⁽¹³⁾.

3.3 Ditizona

A difeniltiocarbazona, $C_{13}H_{12}N_4S$ e massa molecular 256,33u, é mais comumente conhecido como ditizona, é um reagente excelente para metais pesados que têm propriedades sulfonófilo. Foi preparado primeiramente por *Emil Fischer*⁽³⁸⁾, que observou sua reação com metais pesados dando produtos coloridos. Curiosamente, não chamou a atenção de químicos analíticos e foi deixada de lado por quase 50 anos, até 1925, quando *Hellmut Fischer*⁽³⁸⁾ mostrou seu grande valor para detecção e determinação de traços de metais. As reações da ditizona foram estudadas extensivamente desde aquele tempo. A ditizona é conhecida como um reagente para separação e determinação fotométrica de vários metais. Pode ser usada na extração ou separação, para a determinação final em outros métodos, não fotométrico. A grande sensibilidade da reação da ditizona surge da alta absorvidade molar da maioria dos ditizonatos em solvente orgânico, que apresentam máximo de absorção na região de 500-550 nm, onde o reagente não absorve fortemente^(3,4,38).

A ditizona na sua forma molecular é praticamente insolúvel em água, sendo mais solúvel em solventes orgânicos tais como clorofórmio, tetracloreto de carbono, diclorometano, benzeno, tolueno, álcool etílico, etc.

O clorofórmio e o tetracloreto de carbono são geralmente usados como solventes para determinações fotométricas e separações com ditizona. Ocasionalmente, outros solventes são usados. A ditizona e os ditizonatos são pouco solúveis em hidrocarbonetos saturados.

Soluções de ditizona em solventes orgânicos são verdes, mas a cor varia de um solvente a outro. Assim as soluções em tetracloreto de carbono são verde

grama e em clorofórmio são verde azulado. O espectro da ditizona em solventes orgânicos apresenta duas bandas (Figura-3), onde as alturas relativas variam de um solvente a outro. Acredita-se que os dois cumes correspondem a duas formas da ditizona (Figura-4), em equilíbrio tautomérico nos solventes orgânicos:

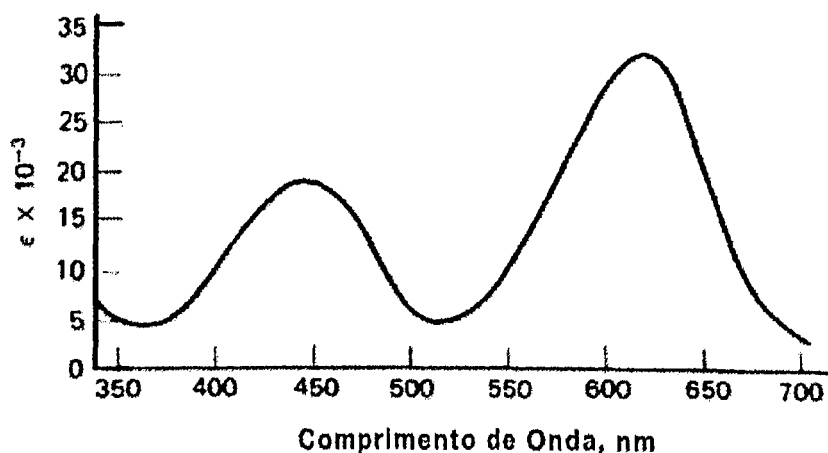


Figura-3. Curva de absorvância molar da ditizona em tetracloreto de carbono⁽³⁸⁾.

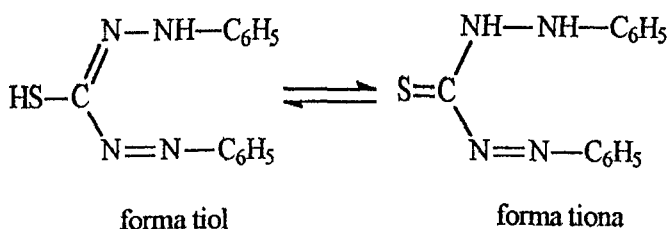


Figura-4. Equilíbrio tautomérico da ditizona⁽³⁸⁾.

A banda observada em comprimentos de onda maiores, corresponde à forma tiona. Os comprimentos de onda dos dois máximos de absorção e do mínimo na região do visível, em solução de clorofórmio, são, respectivamente 442, 605, 504 nm e, em tetracloreto de carbono, são 450 620 515 nm. Em solução aquosa também é observada a presença de duas bandas em 420 e 580 nm^(3,4,38).

A ditizona apresenta propriedade anfótera podendo assim atuar tanto como ácido ou como base (equação-2). Em soluções fortemente ácidas há a formação do íon ditizônio H_3Dz^+ de coloração violeta-avermelhado e comprimentos de onda de absorção máximo em 520 nm (Figura-5); já em soluções alcalinas há a

formação do íon ditizonato primário (HDz^-) de coloração amarela e comprimentos de onda de absorção máxima em 475 nm (Figura-6). A segunda ionização da ditizona é muito mais difícil que a primeira, não sendo observada a presença do íon ditizonato secundário (Dz^{2-}) até mesmo em soluções 1,5 mol/dm³ de NaOH^(3,4,38).

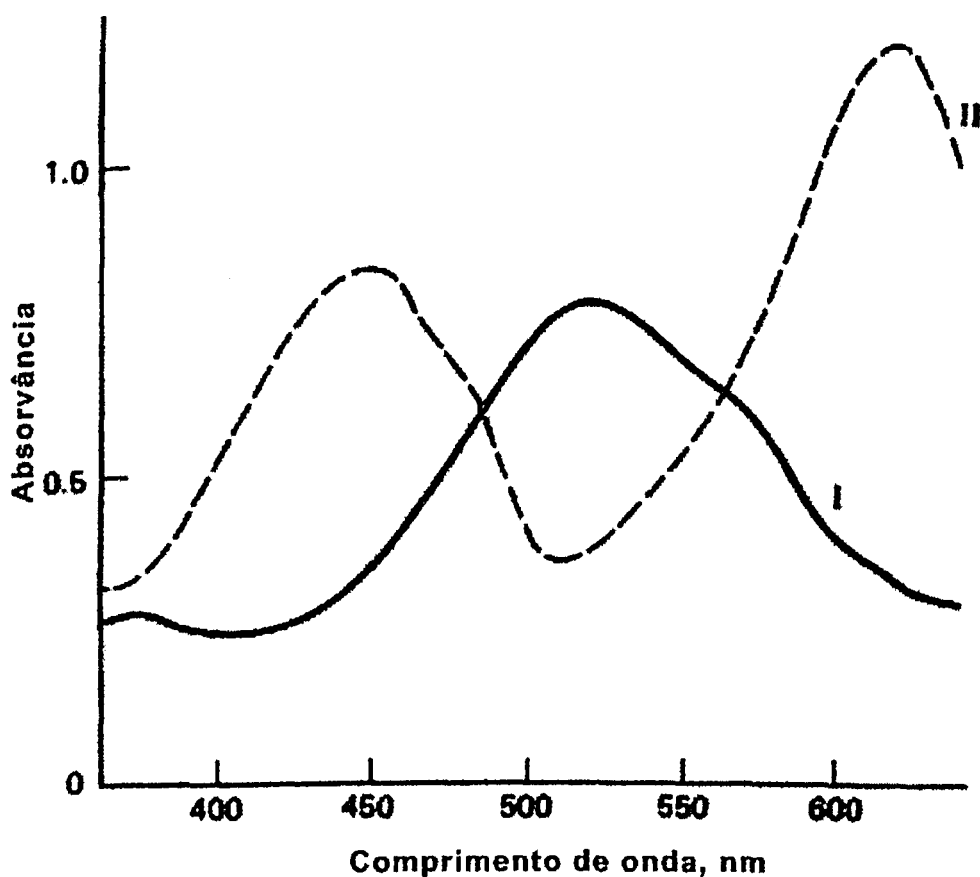
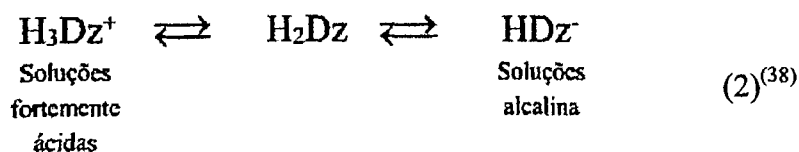


Figura-5. Curva de absorvância (I), ditizona ($3,7 \times 10^{-5}$ mol/L) em H_2SO_4 60%. Curva de absorvância (II), ditizona ($3,7 \times 10^{-5}$ mol/L) em Tetracloreto de carbono⁽³⁸⁾.

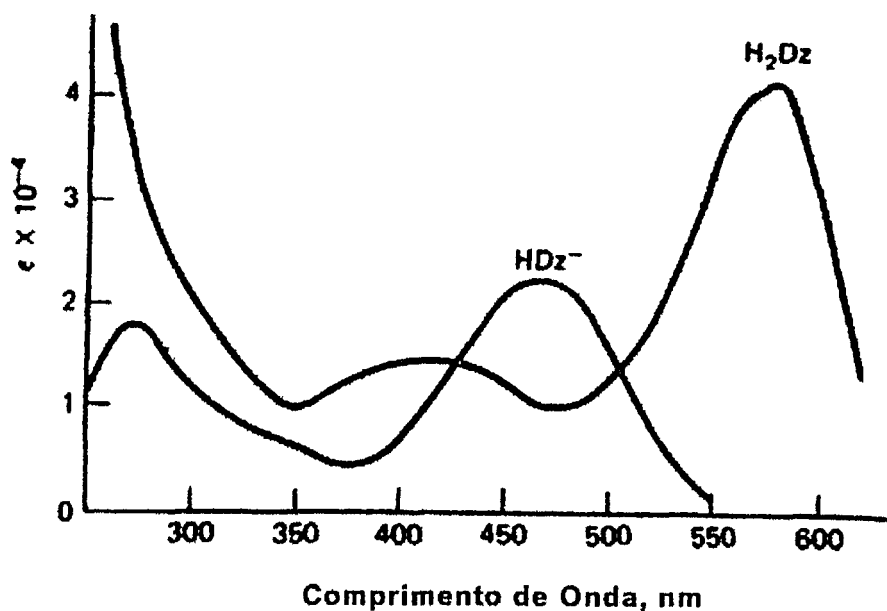


Figura-6. Curva e absorvância molar de H₂Dz e HDz⁻ em água⁽³⁸⁾.

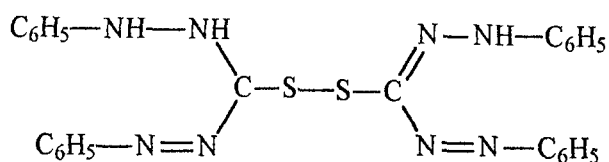
3.3.1 Oxidação da Ditizona

A ditizona está sujeita a oxidação pelo ar, por produtos formados na fotodecomposição de solventes orgânicos, e por oxidantes presentes na solução de amostra. Podem ser formados vários produtos de oxidação da ditizona, sendo que a maioria é amarela em solução diluída. Os principais problemas na prática analítica são os agentes oxidantes presentes na amostra, como por exemplo, [Fe(III)], que em solução de cianeto produz ferricianeto e os que derivam dos produtos de decomposição dos solventes tetracloreto de carbono ou clorofórmio. A adição de um agente redutor, como cloridrato de hidroxilamina (NH₃OHCl), ajuda a remover os agentes oxidantes da solução amostra.

Dois produtos de oxidação analiticamente importantes são o dissulfeto (Figura-7) e o composto meso-íonico (Figura-8).

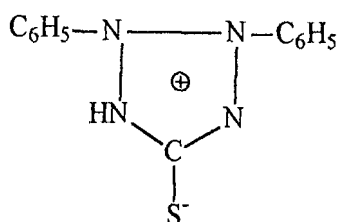
Quando em solução diluída de clorofórmio a ditizona reage com quantidade equivalente de I₂ na presença de água formando estequiometricamente o dissulfeto, de acordo com a equação-(3).





Bis-1,5-difenilformazan-3-il-disulfeto.

Figura-7. Fórmula estrutural do dissulfeto.



2,3-Difenil-2,3-dihidrotetrazolium-5-tiolato.

Figura-8. Fórmula estrutural do meso-ionico.

O dissulfeto não é estável em solução de clorofórmio (ou outro solvente orgânico); sofre desproporcionamento térmico equimolar, produzindo ditizona e o composto meso-iônico:

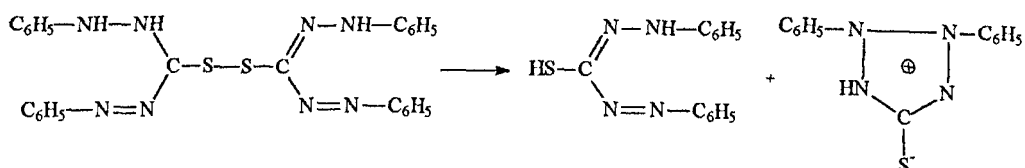


Figura-9. Desproporcionamento térmico do dissulfeto, produzindo ditizona e o composto meso-iônico*.

A taxa de desproporcionamento depende da polaridade do solvente orgânico. A meia vida do dissulfeto em clorofórmio é de 86 min e em tetracloreto de carbono é ainda mais longa, mas em álcool ou acetona à 25°C é só de 10,5 min.

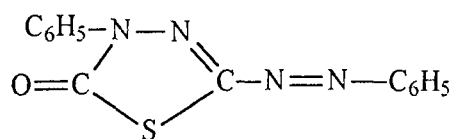
O dissulfeto apresenta uma forte banda de absorção no visível. Em solução de tetracloreto de carbono absorve a 415 nm ($\epsilon = 48.500$) e em solução de clorofórmio a 420 nm ($\epsilon = 42.000$).

* A forma tiol da ditizona é representada aqui, mas a forma de tiona também estará presente em equilíbrio tautomérico como apresentado na figura-4 página 10.

O dissulfeto é facilmente reduzido a ditizona através de ácido sulfuroso, tiosulfato, hipofosfito e outros agentes redutores. O composto meso-iônico, não é afetado por agentes redutores. O dissulfeto em solução de solventes orgânicos reage com íons metálicos formando ditizonatos primário e o composto meso-iônico combina-se com o mercúrio(II) em solução aquosa, formando Hg(meso)_2^{+2} .

Um excesso de iodo em solução aquosa e outros agentes oxidantes, como peróxido de hidrogênio em solução amoniacal, ferro (III) em solução básica e tálio (III) em meio ácido, formam o composto meso-iônico ou uma mistura dele e o dissulfeto. Ferricianeto em solução básica oxida ditizona em clorofórmio para o composto meso-iônico.

Exposição à radiação UV de uma solução de ditizona em clorofórmio seco forma o 5-fenilazo-3-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-ona (Figura-10) por condensação de ditizona com fosgênio (COCl_2), produzido pela oxidação fotoquímica do solvente.



5-fenilazo-3-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-ona

Figura-10. Composto formado pela reação da ditizona com o fosgênio produzido pela decomposição fotoquímica do solvente⁽³⁸⁾.

O composto 5-fenilazo-3-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-ona tem coloração amarela a castanho avermelhado em solução (Ex.: em CCl_4 $\lambda_{\text{máximo}} = 375 \text{ nm}$). Uma solução de ditizona em tetracloreto de carbono, exposta a luz solar, converte a ditizona completamente a produtos de oxidação, que apresentam máximo de absorção a 390 nm. Estes compostos também podem estar presentes dentro de soluções deterioradas de tetracloreto de carbono e ditizona. A composição de tais soluções não tem sido investigada completamente. Para estabilizar soluções de ditizona em tetracloreto de carbono ou clorofórmio pode-se purificar os solventes, como descrito no procedimento do Apêndice-II.

3.3.2 Estrutura dos compostos de coordenação do ligante ditizona

Os compostos de coordenação de ditizona são classificados em primários e secundários, cada molécula de ditizona contém dois átomos de hidrogênio ativos que podem ser substituídos por um equivalente de metal. Quando um hidrogênio da molécula de ditizona é substituído, um ditizonato primário é formado; quando são substituídos ambos, um ditizonato secundário é formado.

A estrutura de um ditizonato primário do metal M(II) pode ser representada conforme Figura-11.

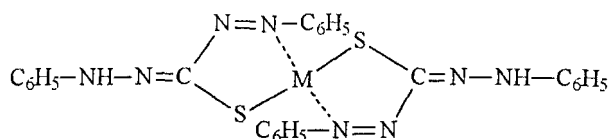


Figura-11. Estrutura de um ditizonato primário de um metal M(II)*.

Para os ditizonatos secundários são propostas duas prováveis estruturas, metais M(I) como Cu(I), Ag(I) e Hg(I) (Figura-12a) e para metais M(II) como Cu(II) e Hg(II) (Figura-12b)

a)



b)

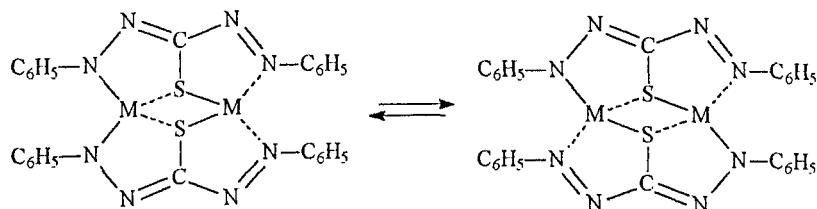


Figura-12. Estrutura dos ditizonato secundário de metais

a) metais M(I) e b) metais M(II).

* Esta estrutura é confirmada através de estudos de cristais de ditizonatos de metais por Raio-X.

3.3.3 Elementos químicos que reagem com o ligante ditizona

São conhecidos 27 elementos que reagem com ditizona formando ditizonatos insolúveis em água e extraíveis em solventes orgânicos (Tabela-1). Porém, vários elementos reagem com tal dificuldade ou sob tais condições especiais que eles são considerados não reativos do ponto de vista analítico.

Tabela-1. Elementos que reagem com ditizona formando ditizonatos extraíveis em tetracloreto de carbono, clorofórmio ou em solventes semelhantes.

<div>H</div>																	
Li	Be																
Na	Mg																
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		
		Ra	Ac	Th	Pa	U											

Elementos envolvidos por uma linha cheia formam ditizonatos; os envolvidos por linhas tracejadas têm probabilidade de formar ditizonatos.

4 EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e reagentes

4.1.1 Instrumental

- 1- pHmetro Analion, modelo PM 608, com eletrodo conjugado vidro-calomelano, foi empregado nas medidas de pH.
- 2- Espectrofotômetro de absorção óptica, Meterterk-sp 850, de fixe único foi empregado para medidas de absorvância com comprimento de onda constante.
- 3- Espectrofotômetro de absorção óptica, HP8453, com arranjo de Diodos, interfaceado a um microcomputador HP com processador Pentium foi empregado para obtenção de espectros de absorvância.
- 4- Bomba peristáltica, Milan, de seis canais e controlador de fluxo, foi empregada para auxiliar a percolação da solução aquosa através da coluna de extração.
- 5- Balança analítica, Ohaus-Marte modelo AS120, de precisão $\pm 0,1$ mg foi empregada para medidas de massa.

Foram empregados também agitador magnético, ultra-som e bomba de vácuo.

4.1.2 Materiais de vidro e outros

Os materiais de vidro utilizados, tais como pipetas, buretas e balões volumétricos, foram aferidos em temperatura entre 20° e 25°C.

No sistema de extração também foram empregados tubos de propulsão, em tygon, diâmetro interno 2,0 mm, tubos de condução de polietileno, diâmetro interno de 1,0 mm e tubos de vidro diâmetro interno de 5 mm.

4.1.3 Reagentes

Os ácidos e as bases empregados neste trabalho foram todos de grau analítico. Empregou-se o ligante ditizona, produzido por Vetec, sem purificação anterior. Os solventes empregados 1-butanol, clorofórmio, *N,N*-dimetilformamida,

etanol, 4-metil-2-pentanona, 2-metilpropanol, 1-pentanol, 2-propanol, propanona, tetracloreto de carbono são todos produzidos por Vetec, PA.

4.1.3.1 Soluções aquosas

- **Solução estoque de mercúrio(II), 10,0 mg/dm³**
Preparada por diluição de uma solução padrão 1000 mg/dm³ de mercúrio(II), AccuTrace Reference Standard.
- **Solução de trabalho de mercúrio(II) 1,0 mg/dm³**
Preparada por diluição da solução estoque de mercúrio(II).
- **Solução estoque de cobre(II) 10,0 mg/dm³**
Preparada por diluição de uma solução padrão 1000 mg/dm³ de cobre(II), J. T. Baker.
- **Solução de trabalho de cobre(II) 1,0 mg/dm³**
Preparada por diluição da solução estoque de cobre(II).
- **Solução estoque de ferro(III) 10,0 mg/dm³**
Preparada por diluição de uma solução padrão 1000 mg/dm³ de ferro(III), AccuTrace Reference Standard.
- **Solução de trabalho de ferro(III) 1,0 mg/dm³**
Preparada por diluição da solução estoque de ferro(III).
- **Solução estoque de prata(I) 10,0 mg/dm³**
Preparada por dissolução de 0,0157 g do sal AgNO₃, Synth, a um litro com água.
- **Solução de trabalho de prata(I) 1,0 mg/dm³**
Preparada por diluição da solução estoque de prata(I).

Obs.: todas as soluções foram preparadas com água desionizada.

4.2 Metodologia

4.2.1 Preparação do naftaleno modificado

O naftaleno modificado foi preparado misturando-se *naftaleno microcristalino* a uma *solução alcalina de ditizona* e, em seguida, acidificando a

mistura com 100 mL de HCl 0,01 mol/dm³, sob intensa agitação e mantida por mais 5 min. Em seguida a mistura foi filtrada e o sólido recolhido deixado secar ao ar por 24 h. O naftaleno modificado foi então armazenado em frasco de vidro âmbar de boca larga.

- *Naftaleno microcristalino*: foi preparado pela re-precipitação do naftaleno por adição de 100 mL de água a uma solução contendo 15,00 g de naftaleno e 40 mL de acetona, sob intensa agitação de um agitador magnético.
- *Solução alcalina de Ditizona*: foi preparada, pela adição de algumas gotas de NaOH 1,0 mol/L a uma solução contendo certa massa de ditizona em 3,0 mL de acetona, até que a solução se tornasse amarela. O volume foi então completado a 10 mL com água deionizada.

O resumo deste procedimento encontra-se na Figura-13.

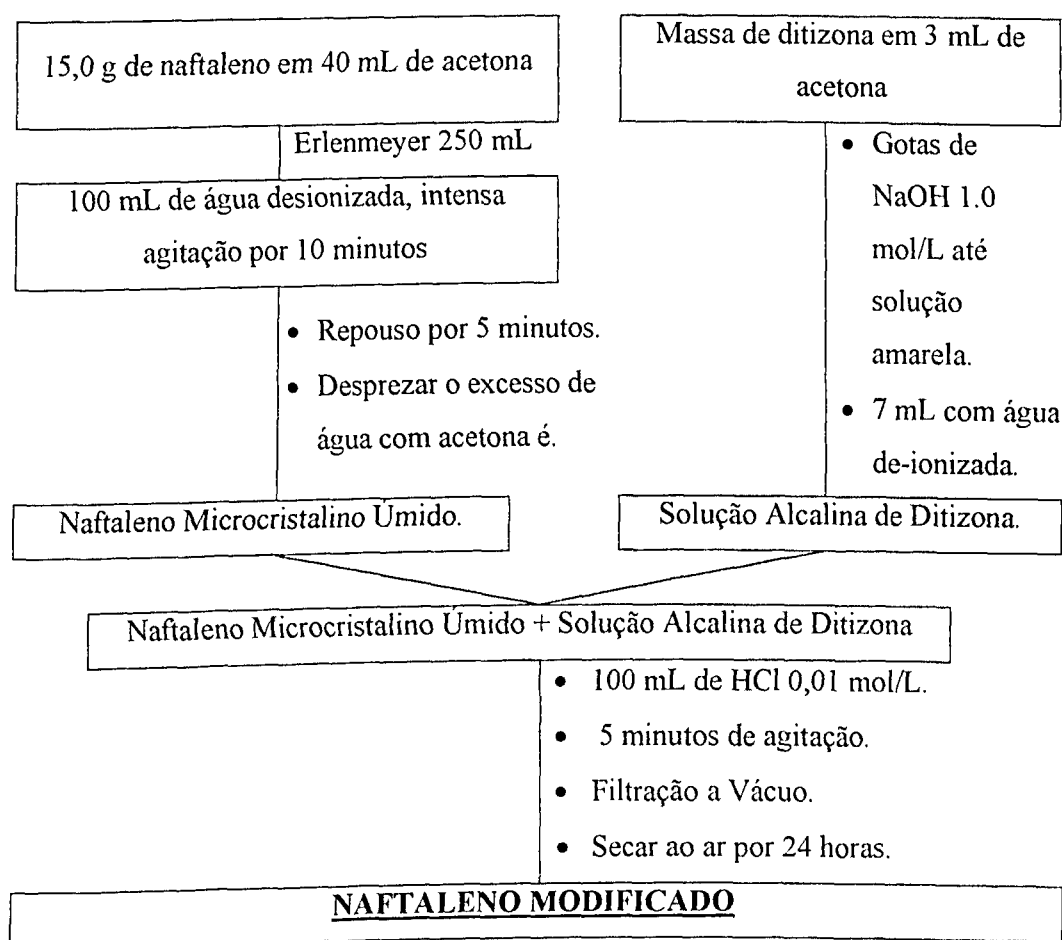


Figura-13. Preparação do naftaleno modificado com ditizona.

4.2.2 Determinação da eficiência de adsorção

A quantidade de ditizona adsorvida no naftaleno microcristalino (eficiência da adsorção) foi determinada por colorimetria. Uma massa de 100 mg de naftaleno modificado seco foi transferido para um balão volumétrico de 5,00 mL e o volume foi completado com clorofórmio. Após a homogeneização da solução, retirou-se uma alíquota para uma cubeta de quartzo, para a leitura de absorvância em 507 nm. As leituras de absorvância obtidas foram então comparadas em uma curva analítica de calibração para a ditizona em clorofórmio.

4.2.3 Otimização do naftaleno modificado

O estudo da otimização do naftaleno modificado foi realizado, variando-se a porcentagem em massa de ditizona em relação à massa de naftaleno. As porcentagens estudadas foram 0,010%, 0,015%, 0,020% e 0,030%. As quantidades de reagentes empregadas nos procedimentos foram*:

- *Naftaleno modificado 0,010%:* 30 g de naftaleno, 0,0030 g de ditizona, 75 mL de acetona, 200 mL de água desionizada para a precipitação do naftaleno.
- *Naftaleno modificado 0,015%:* 20 g de naftaleno, 0,0030 g de ditizona, 50 mL de acetona, 200 mL de água desionizada para a precipitação do naftaleno.
- *Naftaleno modificado 0,020%:* 15 g de naftaleno, 0,0030 g de ditizona, 40 mL de acetona, 200 mL de água desionizada para a precipitação do naftaleno.
- *Naftaleno modificado 0,030%:* 10 g de naftaleno, 0,0030 g de ditizona, 25 mL de acetona, 200 mL de água desionizada para a precipitação do naftaleno.

Os diferentes naftaleno modificados assim obtidos foram então avaliados em extração de íons mercúrio(II), construindo-se curvas analíticas de calibração para este íon, empregando cada um dos naftaleno modificados. Os naftaleno modificados também foram avaliados quanto ao fator de recuperação, quando sujeito a procedimento de pré-concentração de 50 vezes.

* Os demais reagentes e o procedimento são iguais aos descritos no item 4.2.1 (Preparação do naftaleno modificado).

4.2.4 Estudo da quantidade de água retida na coluna de extração

Para se avaliar a quantidade de água retida na coluna de extração, realizou-se dois procedimentos:

1º- *Estudo da quantidade de água retida na coluna de extração em função da massa de naftaleno modificado.*

Este estudo foi realizado percolando-se com a ajuda de uma bomba peristáltica, a fluxo constante, 1,0 mL de HCl 0,01 mol/L (pH = 2), em colunas de extração com massa de naftaleno modificado. As diferentes massas de naftaleno modificado avaliadas tiveram suas massas, quando secas, anotadas e após a percolação foram levadas a uma bomba de vácuo para se eliminar o excesso de água retida da coluna e em seguida foram pesadas novamente.

2º- *Estudo da quantidade de água retida na coluna de extração para uma massa fixa de naftaleno modificado.*

Este estudo foi realizado de modo semelhante ao descrito anteriormente, mantendo-se constante a massa de naftaleno modificado em 130 mg.

4.2.5 Estudo de solventes

Para escolher o solvente a ser empregado na dissolução da massa contida na coluna de extração, após a percolação de solução aquosa contendo íons mercúrio(II), foram realizados os estudos que seguem para os solventes 1-butanol, clorofórmio, *N,N*-dimetilformamida, etanol, 4-metil-2-pentanona, 2-metilpropanol, 1-pentanol, 2-propanol, propanona, tetracloreto de carbono.

4.2.5.1 Estudo de solubilidade do naftaleno

Para o estudo da solubilidade aproximada do naftaleno em dez solventes, efetuou-se o seguinte procedimento:

Em um tubo de ensaio, foi adicionado a massa de 0,5 g de naftaleno pulverizado com precisão 0,1 mg, e, em seguida, porções de 0,20 mL do solvente, acompanhada de agitação em um aparelho gerador de ultra-som. Este

procedimento foi repetido até que o naftaleno se dissolvesse completamente, registrando-se a massa real de naftaleno e o volume gasto de solvente para a sua dissolução e o posterior cálculo da solubilidade aproximada. Este procedimento foi repetido para os dez solventes.

4.2.5.2 Estudo de solvatocromismo

Realizou-se o estudo de solvatocromismo de acordo com o procedimento descrito abaixo.

- **Preparação do composto de coordenação:** em um béquer de 50,0 mL, adicionou-se 2,0 g de *naftaleno modificado-0,020%*, 20,0 mL de HCl 0,01mol.L⁻¹ e 1,0 mL de solução padrão de mercúrio(II) 1000 mg/dm³. A mistura foi mantida sob agitação, em um agitador magnético por dez minutos e em seguida foi filtrada. O sólido obtido foi deixado secar ao ar por 24 horas, protegido da luz por papel de alumínio.
- **Preparo das soluções de Hg(HDz)₂ e naftaleno modificado-0,020%:** em um balão volumétrico de 5,00 mL foram adicionados 0,100 g de naftaleno modificado, contendo o composto de coordenação Hg(HDz)₂ adsorvido ao naftaleno. E em seguida foi adicionado o solvente completando-se o volume até o menisco. Este procedimento foi repetido para cada solvente individualmente e também para *naftaleno modificado-0,020%* isento de mercúrio.
- **Obtenção dos Δ_{Abs} :** As soluções obtidas para os diferentes solventes foram levadas a um espectrofotômetro e o espectro obtido na região de 350 a 700 nm.

Os valores de absorvância obtidos para as soluções de composto de coordenação Hg(HDz)₂ e *naftaleno modificado-0,020%* no comprimento de onda máximo para o composto de coordenação, nos diferentes solventes, foram anotados para os cálculo do Δ_{Abs} .

Os mesmos procedimentos foram também empregados, para o estudo de solvatocromismo de uma mistura de solventes, 2-propanol/clorofórmio, na proporção 1:1 V/V. O resultado obtido foi comparado com os obtidos nos experimentos anteriores.

* Δ_{Abs} : Variação de absorvância obtido pela diferença do sinal analítico da solução de solventes orgânicos contendo mercúrio (II) e seu respectivo branco.

4.2.5.3 Estudo com mistura de solventes

Para dissolver a massa sólida contida na coluna de extração, também foi estudada a mistura de solventes.

4.2.5.3.1 Estudo da composição da mistura de solventes

O estudo da composição da mistura 2-propanol/clorofórmio foi realizado preparando-se várias misturas com diferentes proporções em massa (3:7, 4:6, 17:32, 1:1), dos respectivos solventes. As diferentes misturas foram avaliadas individualmente para a dissolução do conteúdo da coluna de extração, após ter sido percolado por 1,00 mL de solução contendo mercúrio(II) a pH 2. A dissolução foi efetuada de modo que o volume, após a dissolução, fosse no máximo de 1,00 mL. As soluções obtidas foram levadas ao espectrofotômetro para leitura de absorvância no comprimento de onda de 485 nm, comprimento de onda de absorção máxima do composto de coordenação $[\text{Hg}(\text{HDz})_2]$, contra um branco.

4.2.5.3.2 Estudo de solvatocromismo da mistura de solventes

Em dois balões volumétricos de 5,00 mL adicionou-se, diretamente a um deles, 100 mg de naftaleno modificado 0,020% com composto de coordenação $\text{Hg}(\text{HDz})_2^*$ e, no outro, 100 mg de naftaleno modificado 0,020% puro. Em seguida dissolveu-se o conteúdo de cada balão com a mistura de solvente 2-propanol/clorofórmio 1:1 v/v, completando-se o volume até o menisco. Das soluções obtidas retirou-se uma alíquota para uma cubeta de quartzo, que foi levada ao espectrofotômetro para leitura de absorvância a 485 nm. Os valores de absorvância foram usados para o cálculo do Δ_{Abs} . O mesmo procedimento foi repetido, usando clorofórmio puro e os valores Δ_{Abs} foram comparados.

* O procedimento de preparação do modificado 0,020% com composto de coordenação $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ é descrito no item 4.2.5.2 "Estudo de Solvatocromismo".

4.2.6 Preparação da coluna de extração

A coluna de extração foi preparada adicionando-se diretamente a uma coluna de vidro (Figura-14a) 130,0 mg de naftaleno modificado com a ajuda de um pequeno funil. Um balão volumétrico também foi utilizado como suporte para dar sustentação à coluna de vidro para a pesagem. A coluna de extração foi então acondicionada a seco com leves batidas da parte inferior da coluna de vidro sob a superfície coberta de uma mesa.

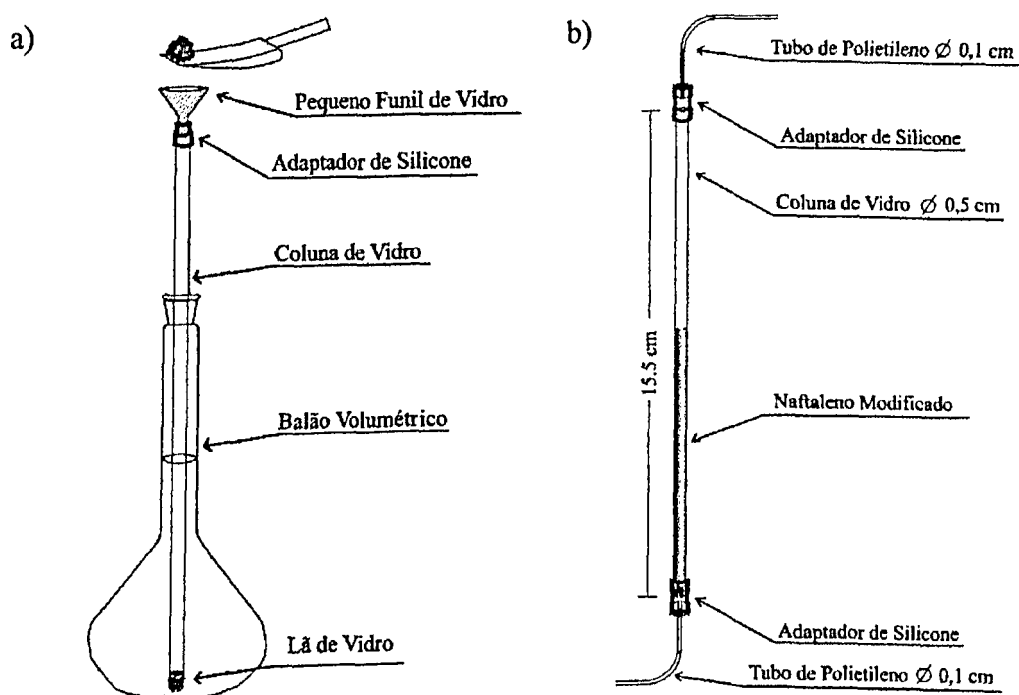


Figura-14. Preparação da coluna de extração sólido-líquido.

a) Preenchimento da coluna de extração. b) Detalhamento da coluna empregada.

4.2.7 Extração de mercúrio(II)

A extração de íons mercúrio(II), (Figura-15) foi feita percolando-se, de forma quantitativa, com a ajuda de uma bomba peristáltica, a fluxo constante de aproximadamente 1 mL/min, 1,00 mL de solução aquosa contendo íons mercúrio(II) em pH 2,0. Após a percolação, o excesso de água no interior da coluna foi eliminado, através de corrente de ar, proporcionada por uma bomba de vácuo, e a coluna foi então acoplada a uma bureta adaptada, (Figura-16a). A

bureta foi preenchida com uma mistura 1:1 v/v 2-propanol/clorofórmio. Com a abertura da bureta, a mistura de solventes escoou e o material no interior da coluna foi dissolvido* e recolhido em balão volumétrico de 1,00 mL, completando-se o volume com a mesma mistura de solventes. A solução obtida foi homogeneizada e transferida para uma cubeta de quartzo de 1 mL. O valor de absorvância foi obtido em espectrofotômetro a 485 nm, contra um branco.

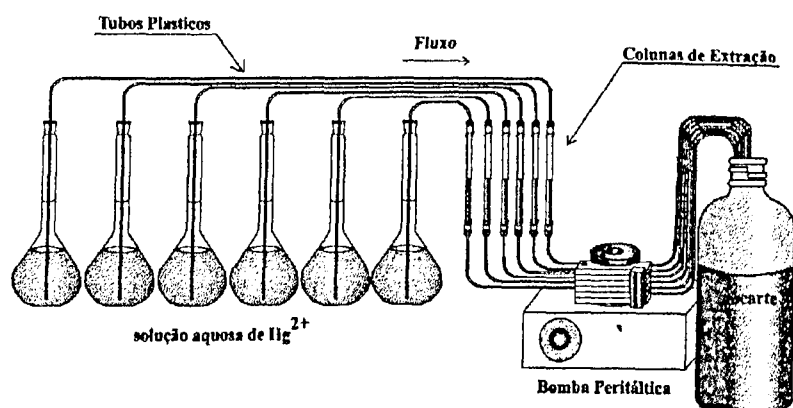


Figura-15. Esquema do sistema de extração de íons mercúrio(II).

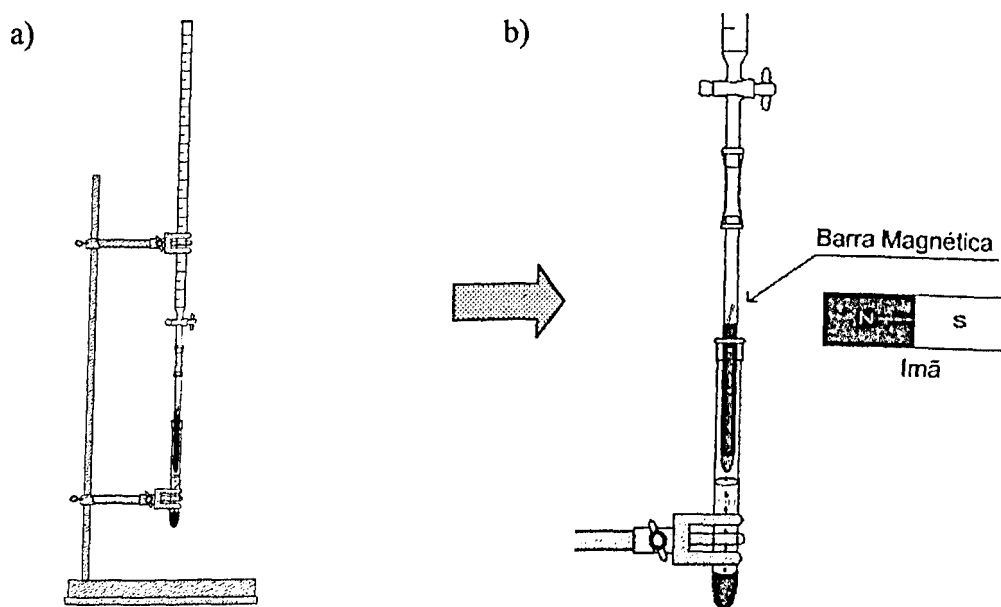


Figura-16. Esquema do sistema de dissolução do conteúdo da coluna de extração, (a) visão geral, (b) detalhes da dissolução: a movimentação vertical de uma pequena barra magnética, no interior da coluna de vidro por um ímã externo, auxilia a dissolução.

* Para auxiliar a dissolução, uma pequena barra magnética foi colocada no interior da coluna de vidro a qual foi movimentada verticalmente, por um ímã externo, como representado na Figura-16b.

4.2.8 Curva de formação de compostos de coordenação

A curva de formação de compostos de coordenação foi obtida percolando-se com a ajuda de uma bomba peristáltica, 10,00 mL de soluções contendo 0,50 µg de íons mercúrio(II) com o pH* variando de 0,2 a 7,0, através de colunas de extração contendo 200 mg de naftaleno modificado-0,03%, sob fluxo constante de aproximadamente 1 mL/min. Após a percolação, as colunas de extração foram removidas e levadas a uma bomba de vácuo por aproximadamente 10 segundos e através de corrente de ar, retirou o excesso de água e o conteúdo das colunas foi dissolvido. Para a dissolução foi empregada uma mistura de solventes contendo 2-propanol e clorofórmio na proporção de 1:1 v/v, recolhendo o material dissolvido em balão volumétrico de 5,00 mL. Completou-se em seguida o volume do balão com a mesma mistura e a solução obtida foi então homogeneizada. Em seguida retirou-se uma alíquota para uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico que foi levada ao espectrofotômetro para leitura de absorvância em comprimento de onda de 485 nm. Os valores de absorvância obtido foram plotados em um gráfico em função de seus respectivos valores de pH.

4.2.9 Curva analítica de calibração

Para se construir a curva analítica de calibração, foram preparadas oito soluções aquosas, contendo mercúrio(II) nas concentrações de: 0,10, 0,20, 0,40, 0,60, 0,80, 0,90, 1,00 e 1,20 mg/dm³, em pH 2,0. Destas soluções retiraram-se volumes de 1,00 mL, que foram transferidos para balões volumétricos de 1,00 mL. Em seguida efetuou-se a extração na coluna com naftaleno modificado e posterior dissolução para a determinação colorimétrica de íons mercúrio(II), contra um branco, como descrito no (item 4.2.7). Para se determinar o limite de detecção realizaram-se sete repetições do branco.

4.2.10 Pré-concentração de mercúrio(II)

A pré-concentração de mercúrio(II) foi estudada para fatores de concentração* de 50, 100, 150, e 200 vezes, percolando-se volumes de 50, 100, 150, e 200 mL de solução contendo 0,40 µg de íons mercúrio(II), em coluna de extração, como descrito anteriormente.

Para se determinar o *fator de recuperação*, os valores de Δ_{Abs} obtidos na extração com o fator de concentração avaliado foi comparado com o valor de Δ_{Abs} de um experimento empregando o volume de 1,00 mL de solução aquosa e a mesma massa de mercúrio(II), isto é, fator de concentração igual a 1.

4.2.11 Estudo de interferentes

Para o estudo de interferentes adotou-se o procedimento conhecido como *fator de interferência*** . Para isto foram preparadas soluções a pH $2,00 \pm 0,02$ (a) somente mercúrio(II) 0,50 mg/dm³ , (b) solução de mercúrio(II) 0,50 mg/dm³ e um eletrólito inerte (NaNO₃)*** 1,0 mol/L e (c) solução de mercúrio(II) 0,50 mg/dm³ e os principais interferentes^(3,4,28,38) a 0,50 mg/dm³ de cada um. Os interferentes avaliados para determinação colorimétrica de mercúrio(II) empregando ditizona foram prata(I), cobre(II) e ferro(III). Os volumes de 1,00 mL destas soluções foram percolados, separadamente, seguindo o procedimento de extração e medida de absorvância, como descrito no item 4.2.7.

* Razão entre volume da solução aquosa contendo mercúrio(II) e o volume da solução orgânica contendo o material dissolvido da coluna e mercúrio(II).

** Fator de interferência: razão entre o valor de Δ_{Abs} da extração de mercúrio(II) na presença do interferente e o valor de Δ_{Abs} da extração de mercúrio(II) na ausência do interferente nas mesmas condições⁽³⁸⁾.

*** Eletrólito inerte para avaliar a interferência de força iônica no meio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Preparação do naftaleno modificado

O naftaleno modificado obtido pela adsorção de ditizona à superfície do naftaleno microcristalino, apresenta eficiência de adsorção de 90-100% quando comparado com a curva analítica de calibração para a ditizona em clorofórmio (Figura-17). O naftaleno modificado obtido pelo procedimento proposto se mostrou mais eficiente que os obtidos por outros processos^(5,13), pois tem maior quantidade de ligante ditizona disponível na superfície do naftaleno para a coordenação.

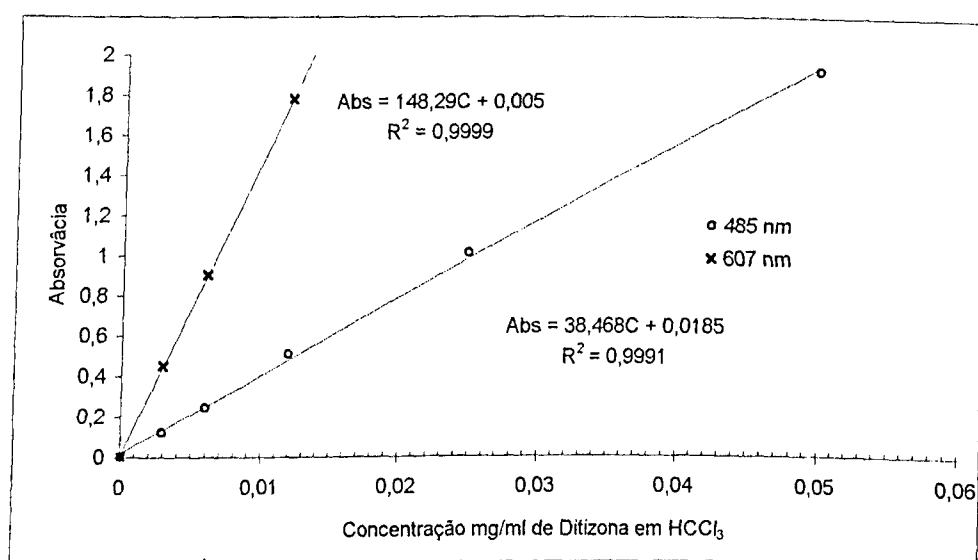


Figura-17. Curva analítica de calibração para a ditizona em clorofórmio a 485 nm e a 607 nm.

Podemos observar também (Figura-17), que no intervalo de concentração estudada, a absorvância da ditizona responde linearmente tanto no seu comprimento de onda de absorção máxima a 607 nm como no comprimento de onda de absorção máxima do composto de coordenação Hg(HDz)₂, a 485 nm (Figura-18). Assim, verifica-se que pequenas variações na concentração de ditizona podem provocar variações acentuadas no valor de absorvância do branco afetando a determinação de Hg(HDz)₂.

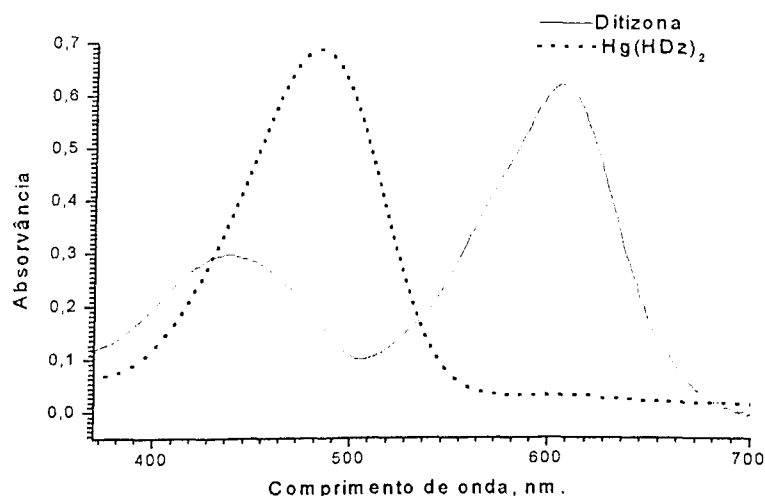


Figura-18. Espectro de absorção: linha cheia, ditizona e linha tracejada, composto de coordenação $\text{Hg}(\text{HDz})_2$, em clorofórmio.

5.2 Otimização do naftaleno modificado

No estudo da otimização do naftaleno modificado foram estudadas as seguintes porcentagens em massa de ditizona, (0,010%, 0,015%, 0,020%, 0,030%). Os naftaleno modificados obtidos foram empregados na extração de íons mercúrio(II) e obtenção de curvas analíticas de calibração para este íon. As curvas analíticas de calibração obtidas foram avaliadas quanto à sensibilidade do sinal analítico, valor do branco e coeficiente de correlação da equação de reta obtida. Os valores encontrados para os parâmetros estudados estão relacionados na Tabela-2. Os fatores de recuperação foram determinados dividindo-se o valor do $\Delta_{\text{Abs-50}}$, pelo valor de $\Delta_{\text{Abs-1}}$. O valor do $\Delta_{\text{Abs-50}}$ foi obtido quando 50 mL de solução aquosa contendo íons mercúrio(II) foram percolados em uma coluna de extração e seu conteúdo dissolvido em 1 mL de solvente orgânico (fator de concentração de 50 vezes). O valor do $\Delta_{\text{Abs-1}}$ foi obtido quando 1 mL de solução aquosa contendo a mesma quantidade de íons mercúrio(II) foram percolados em uma coluna de extração e seu conteúdo dissolvido em 1 mL de solvente orgânico (fator de concentração de 1 vez). Observa-se um pequeno aumento nos fatores de recuperação (Fr) calculados, em função do aumento da porcentagem de ditizona (Tabela-2). Uma maior quantidade de ditizona no naftaleno modificado

proporciona uma maior robustez para o sistema em procedimentos de pré-concentração com fatores de concentração (Fc) maiores.

Tabela-2. Equações das curvas analíticas de calibração, absorvância dos brancos e os fatores de recuperação.

Naftaleno modificado	Abs. Branco			R^2	Abs. Branco	
	Abs =	aC_{Hg} +	b		$\lambda = 485 \text{ nm}$	Fr*
0,010%	Abs = 0,169	C_{Hg} +	0,004	0,986	0,516	86%
0,015%	Abs = 0,161	C_{Hg} +	0,002	0,999	0,700	87%
0,020%	Abs = 0,159	C_{Hg} +	0,004	0,991	1,010	90%
0,030%	Abs = 0,172	C_{Hg} +	0,004	0,995	1,511	96%

*Fator de recuperação, calculado como a porcentagem que o sinal analítico, obtido após procedimento de pré-concentração de 50 vezes, representa em relação à curva analítica de calibração do respectivo naftaleno modificado.

Observa-se que não há diferença significativa entre os valores de coeficiente angular das curvas e também entre os valores de coeficientes de correlação dos pontos, para os diferentes naftaleno modificados. Por outro lado, os valores de absorvância dos brancos apresentaram variações significativas em função da porcentagem de ditizona no naftaleno modificado. Isto se deve ao fato da ditizona também absorver no comprimento de onda de absorção máxima (485 nm) do composto de coordenação $Hg(HDz)_2$.

Valores elevados de branco podem ser fontes de resultados não reprodutíveis, uma vez que pequenas variações na massa de naftaleno modificado produziram significativas variações nos valores de Δ_{Abs} , contrapondo-se ao fator de recuperação. Em função dos resultados apresentados neste trabalho adotou-se o naftaleno modificado com 0,020% de ditizona.

5.3 Estudo da quantidade de água retida na coluna de extração

O estudo da quantidade de água retida em coluna de extração, demonstra no 1º procedimento que a quantidade de água retida é proporcional a massa de naftaleno modificado (Figura-19). No 2º procedimento observa-se que a massa de água retida na coluna contendo 130 mg de naftaleno modificado é praticamente

uma constante, desde que se tome o devido cuidado na sua repetição, e o valor médio é de 0,0424 g (Tabela-3).

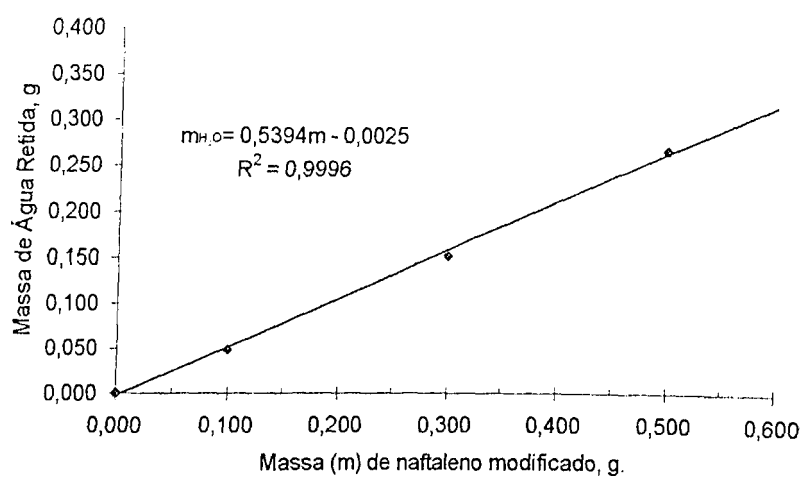


Figura-19. Massa de água retida na coluna de extração em função da massa de naftaleno modificado.

Tabela-3. Massa média de água retida em coluna de extração, preenchida com 130,0 mg de naftaleno modificado 0,020%.

Experimento	Massa da coluna seca, g	Massa da coluna Úmida, g	Massa de água, g
1	3,1345	3,1872	0,0527
2	2,7971	2,8343	0,0372
3	3,1313	3,1692	0,0379
4	2,9716	3,0149	0,0433
5	2,9262	2,9687	0,0425
6	3,0940	3,1312	0,0372
7	3,1274	3,1733	0,0459
Massa media de H ₂ O retida =			0,0424

5.4 Estudo de solventes

Para se determinar qual o solvente seria empregado na dissolução do naftaleno modificado, contido na coluna de extração, foram estudados dez solventes 1-butanol, clorofórmio, *N,N*-dimetilformamida, etanol, 4-metil-2-pentanona, 2-metil-2-propanol, 1-pentanol, 2-propanol, propanona e tetracloreto de carbono. Os solventes foram avaliados quanto à capacidade de solubilizar água e naftaleno e também quanto ao efeito deste sob o valor do Δ_{Abs} , estudo de solvatocromismo.

5.4.1 Estudo de solubilidade do naftaleno

O estudo da solubilidade aproximada do naftaleno nos dez solventes é apresentado na Tabela-4, onde pode se ver que os três melhores solventes para a dissolução do naftaleno são o *N,N*-dimetilformamida, o clorofórmio e a propanona.

Tabela-4. Solubilidade aproximada do naftaleno em diferentes solventes.

Solventes	Massa, g	Volume, mL	Solubilidade, g/mL
<i>N,N</i> -Dimetilformamida	0,531	0,65	0,817
Clorofórmio	0,509	0,70	0,728
Propanona	0,531	1,10	0,483
4-Metil-2-pentanona	0,502	1,22	0,412
Tetracloreto de Carbono	0,514	1,80	0,286
1-Pentanol	0,520	4,25	0,122
1-Butanol	0,524	5,00	0,105
Etanol	0,524	6,65	0,079
2-Metilpropanol	0,506	8,25	0,061
2-Propanol	0,400	7,15	0,056

5.4.2 Estudo de solvatocromismo

Os resultados do estudo de solvatocromismo apresentados na Tabela-5, mostra que os três solventes que apresentam maior valor de Δ_{Abs} , e, portanto, tornam o sistema mais sensível, são o 1-butanol, o clorofórmio e o etanol.

Tabela-5. Estudo de solvatocromismo para o composto de coordenação $\text{Hg}(\text{HDz})_2$.

Solventes	$\lambda_{\text{máximo, nm}}$	Abs. (H_2Dz)	Abs. $\text{Hg}(\text{HDz})_2$	$\Delta_{\text{Abs.}}$
1-Butanol	485	0,151	0,703	0,552
Clorofórmio	485	0,162	0,690	0,528
Etanol	485	0,149	0,673	0,524
2-Propanol	485	0,130	0,636	0,506
1-Pentanol	485	0,174	0,676	0,502
Tetracloroeto de Carbono	485	0,200	0,700	0,500
4-Metil-2-pentanona	485	0,168	0,663	0,495
Propanona	489	0,176	0,624	0,448
2-Metilpropanol	482	0,120	0,528	0,408
<i>N,N</i> -Dimetilformamida	498	0,270	0,618	0,348

Observa-se que o solvente mais eficiente para solubilizar a massa sólida contida na coluna de extração não é o mesmo que proporciona a melhor sensibilidade para a determinação. Entretanto, clorofórmio é um solvente intermediário que satisfaz razoavelmente as duas situações.

Visando um melhor desempenho na dissolução de água e naftaleno na coluna de extração, estudou-se o emprego de uma mistura de solventes para dissolver a massa sólida contida na coluna de extração. Neste estudo, manteve-se o clorofórmio como um dos solventes a ser estudado.

5.4.3 Estudo da mistura de solventes

O estudo da mistura de solventes se faz necessária, uma vez que o estudo dos solventes puros, demonstrou que estes não apresentaram as características necessárias para o sistema (solubilizar água e naftaleno e aumentar a sensibilidade). Em função disto estudou-se a mistura de solventes (2-propanol/clorofórmio), pois estes solventes apresentam características individuais, que quando somadas atendem às necessidades. O *NN*-dimetilformamida, apesar de solubilizar bem o naftaleno e a água, não apresenta valor de Δ_{Abs} satisfatório.

5.4.3.1 Estudo da composição da mistura de solventes

O estudo da composição da mistura de solventes foi necessária, pois se observou que cerca de 0,04 g de solução aquosa ficam retidos na coluna de extração e não é solubilizado pelo clorofórmio puro. Processos de secagem não são viáveis, pois além de demandar tempo ele pode causar a destruição de parte do composto de coordenação ou do ligante. Contudo, o solvente 2-propanol puro tem dificuldade em solubilizar o naftaleno presente no naftaleno modificado. Entretanto, verifica-se que a mistura destes solventes na proporção 1:1 v/v 2-propanol/clorofórmio, respectivamente, atende as necessidades do sistema, isto é solubiliza água e naftaleno.

Para se determinar qual a composição da mistura de solventes, 2-propanol/clorofórmio, a ser empregada na dissolução do conteúdo sólido da coluna de extração foram avaliadas as proporções em massa dos solventes (Tabela-6).

Pode-se observar na Tabela-6, que a faixa de estudo da composição da mistura de solventes, é limitada pelo próprio sistema, compreendida entre 3:7 m/m e 1:1 m/m, devido à necessidade de solubilizar simultaneamente o naftaleno e a água retida na coluna de extração. Dentro desta faixa, estudaram-se as composições 4:6 m/m e 17:32 m/m, as quais não apresentaram diferenças significativas em seus valores de Δ_{abs} . A mistura de composições 4:6 apresenta Δ_{abs} aproximadamente 7,8% maior que o da mistura 17:32 m/m, de modo que por

Tabela-6. Otimização da composição da mistura de solventes, 2-propanol/clorofórmio.

Proporção em Massa 2-propanol / clorofórmio	Abs ₍₄₈₅₎	Branco	Δ_{Abs}	Observações
3 : 7	1,159	0,877	0,282	Formação de emulsão.
4 : 6	1,182	0,906	0,276	Dissolução completa.
17 : 32*	1,156	0,900	0,256	Dissolução completa.
1 : 1	1,136	0,871	0,265	Dissolução parcial do Naftaleno.

* A proporção em massa (17:32) 2-propanol/clorofórmio, é aproximadamente igual à proporção 1:1 em volume.

uma questão de comodidade, adotou-se a proporção de mistura de solventes 17:32 m/m em massa, 2-propanol/clorofórmio, como mistura de solventes de trabalho, já que esta equivale à proporção 1:1 em volume.

5.4.3.1 Estudo de solvatocromismo da mistura de solvente

Para se saber se a mistura de solventes (2-propanol/clorofórmio 1:1 v/v) não torna o sistema menos sensível do que quando se emprega algum solvente puro, fez-se o estudo de solvatocromismo para o composto de coordenação $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ empregando a mistura de solventes. O resultado obtido foi comparado com o obtido no estudo com o clorofórmio “puro”, nas mesmas condições de reagentes e equipamento. Os resultados demonstram que a mistura de solvente tornam o sistema ainda mais sensível do que quando é empregado o clorofórmio puro (Tabela-7).

Observa-se que a mistura 2-propanol/clorofórmio 1:1 v/v proporciona um valor de Δ_{Abs} ligeiramente superior ao obtido com o solvente clorofórmio puro. Portanto esta mistura foi adotada para a dissolução da massa sólida contida no interior da coluna de extração.

Tabela-7. Estudo de solvatocromismo para o composto de coordenação $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ na mistura de solvente e em clorofórmio.

Solventes	$\lambda_{\text{Máximo}}$	Abs. (H_2Dz)	Abs. $\text{Hg}(\text{HDz})_2$	$\Delta_{\text{Abs.}}$
2-propanol/clorofórmio	485	0,155	0,805	0,650
clorofórmio	485	0,162	0,690	0,528

*Massa de naftaleno modificado-0,020%, 20mg.

5.5 Curva de formação de compostos de coordenação

A curva de formação de compostos de coordenação para íons mercúrio(II) empregando naftaleno modificado com ditizona, juntamente com a curva de brancos, são apresentados na Figura-20.

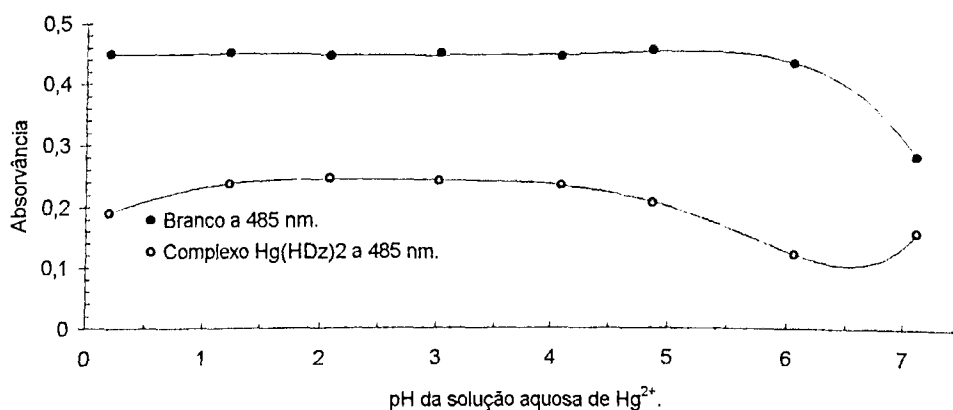
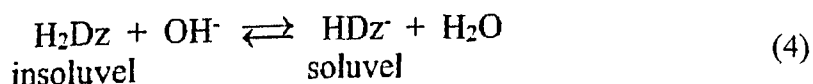


Figura-20. Curva de formação de compostos de coordenação para íons mercúrio(II) em naftaleno modificado com ditizona a 485 nm, empregando 0,50 µg de íons mercúrio(II) e 200 mg de naftaleno modificado 0,03% em 2-propanol/clorofórmio 1:1 v/v.

A curva de coordenação mostra que há um grande intervalo de pH, que vai de 1 a 4, que pode ser explorada. É observado também que o branco se mantém praticamente constante no intervalo de pH de 0,2 a 6. A diminuição no valor da leitura do branco a partir do pH 6 é provocada pelo aumento da solubilidade da ditizona em água em função do aumento do pH do meio⁽³⁸⁾, que desloca o equilíbrio ácido-base da ditizona no sentido da formação de HDz⁻ que é solúvel em água (equação-4). O mesmo princípio pode ser usado para justificar o aumento no valor de Δ_{Abs} em pH 7, uma vez que as leituras de absorvância do branco diminuem mais intensamente, que as leituras de absorvância do composto de coordenação. A diminuição na leitura do valor de absorvância do composto de coordenação, nos pH 5 e 6, se deve a formação de composto de coordenação secundário de mercúrio(II) e ditizona (HgDz) que absorve em outro comprimento de onda.



Como se pode observar intervalo de pH de trabalho possível é bastante amplo, mas adotou-se o valor de pH 2 para a solução aquosa contendo íons mercúrio(II), pois neste pH há um reduzido número de interferentes^(3,4,38).

5.7 Extração de mercúrio II

A curva analítica de calibração obtida é descrita pela equação $Abs = 0,211C_{\text{mercúrio(II)}} - 0,002$ com correlação 99,89%, apresenta linearidade até 0,80 mg/dm^3 e limite de detecção 0,035 mg/dm^3 , calculado em relação ao desvio padrão do branco (Figura-21).

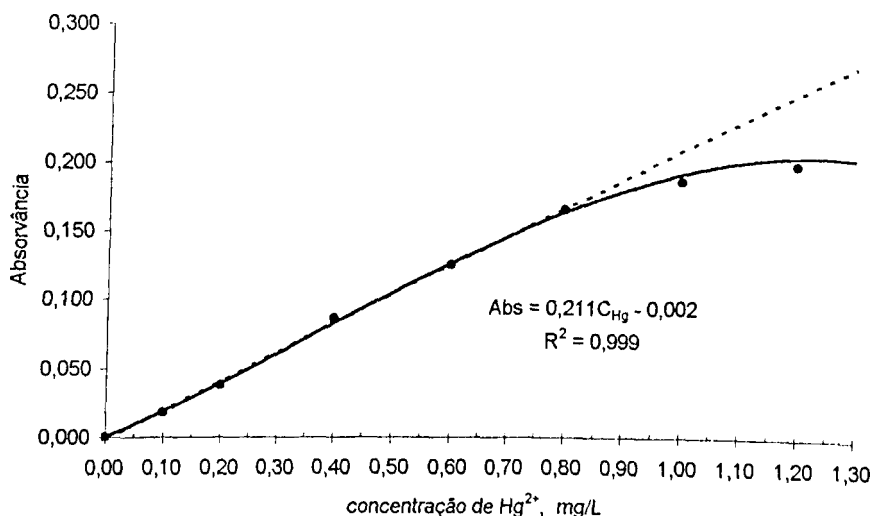


Figura-21. Curva analítica de calibração para a determinação de mercúrio(II) empregando naftaleno modificado-0,020% com ditizona em 2-propanol /clorofórmio 1:1 V/V, a 485 nm. Fator de concentração 1X.

O desvio da linearidade observado a partir da concentração de 0,80 mg/dm^3 se deve provavelmente a uma redução excessiva do ligante impregnado no naftaleno modificado, uma vez que cerca de 8% da ditizona presente foi consumida e esta absorve no mesmo comprimento de onda do composto de coordenação $\text{Hg}(\text{HDz})_2$. Neste estudo empregou-se o fator de concentração 1.

5.8 Concentração de mercúrio II

O estudo de concentração de íons mercúrio(II) para os fatores de concentração de 50, 100, 150 e 200 vezes, apresentados na Tabela-8, demonstra que há um desgaste no naftaleno modificado, no interior da coluna de extração em função do aumento do volume de solução aquosa percolado, observado pela

diminuição no sinal de absorvância dos brancos. Observa-se também que há diminuição na porcentagem de recuperação em função do aumento do volume de solução aquosa percolado.

Observando os resultados apresentados na Tabela-8, verifica-se que para determinar mercúrio(II) através do procedimento de pré-concentração é necessário construir uma curva analítica de calibração nas mesmas condições, como a representada na Figura-22, para fator de concentração 100X.

Tabela-8. Valores de absorvância, porcentagem média de recuperação e os respectivos brancos para fatores de concentração de 1, 50, 100, 150 e 200 vezes.

Fatores de concentração (Fc)	Fc x 1	Fc x 50	Fc x 100	Fc x 150	Fc x 200
branco	1,106	1,046	0,992	0,935	0,896
Experimento-1	1,190	1,130	1,054	0,997	0,950
Experimento-2	1,190	1,109	1,059	0,997	0,954
Δ Abs	0,084	0,073	0,065	0,062	0,056
Porcentagem de recuperação	100%	88%	77%	74%	67%

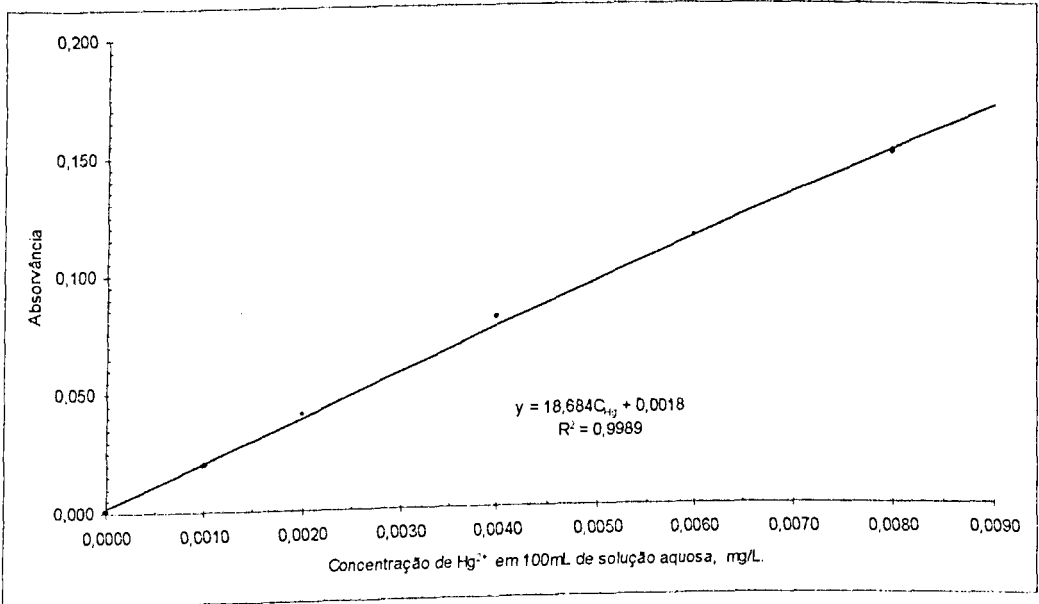


Figura-22. Curva analítica de calibração para a determinação de mercúrio(II) com fator de concentração 100X, empregando naftaleno modificado-0,020% com Ditizona em 2-propanol / clorofórmio 1:1 V/V, a 485 nm.

5.9 Estudo de Interferentes

Para o estudo de interferentes adotou-se o procedimento conhecido com fator de interferência (FI)⁽³⁹⁾. O fator de interferência é definido como sendo a razão entre o sinal analítico, contendo a espécie de interesse (mercúrio(II)) mais a espécie interferente (prata(I), cobre(II), ferro(III) e Força Iônica) pelo sinal analítico, contendo somente a espécie de interesse (mercúrio(II)).

$$FI = \frac{\Delta Abs_{Hg+interferente}}{\Delta Abs_{Hg}} \quad (5)$$

Os resultados obtidos (Tabela-9) mostram que os íons ferro(III) e a Força Iônica não apresentam interferência significativa. Os íons prata(I) e cobre(II) apresentam interferências significativas. Foram avaliados estes interferentes uma vez que estes são os principais descritos na literatura para a determinação colorimétrica de mercúrio(II) empregando ditizona. Observa-se a necessidade de procedimentos que possam eliminar ou minimizar seus efeitos, para que se possa determinar mercúrio(II) em amostras reais.

Tabela-9. Fator de interferência de Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+} e Força Iônica.

Espécies	Concentração	Fator de Interferência
Hg^{2+}	0,50 mg/dm ³	-
Cu^{2+}	0,50 mg/dm ³	1,494
Ag^+	0,50 mg/dm ³	1,494
Fe^{3+}	0,50 mg/dm ³	0,970
Força Iônica	1,0 mol/L	1,004

O íon ferro(III) foi estudado neste procedimento para verificar se o mesmo não consumiria a ditizona, uma vez que a literatura diz que na presença do íon cianeto (CN⁻), eles formariam o íon composto de coordenação ferricianeto ($Fe(CN)_6^{3-}$) e este reage com a ditizona.

Entretanto, observou-se que procedimentos comuns para minimizar os efeitos de interferência, tais como⁽⁴⁰⁾ precipitação de íons prata(I) pela adição de um excesso de íons cloreto e mascaramento de íons cobre(II) pela adição de EDTA em meio ácido, foram avaliados e os resultados observados não foram satisfatórios.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho pode-se concluir que o naftaleno modificado-0,020% preparado pelo procedimento proposto atende bem as necessidades, para procedimento de extração e determinação colorimétrica de mercúrio(II).

A intervalo de pH que pode ser usada na extração de mercúrio(II) é bastante amplo (pH de 1-4). Para a dissolução do conteúdo sólido da coluna de extração o solvente mais eficiente é a mistura 2-propanol/clorofórmio 1:1 v/v.

O procedimento de extração sólido-líquido estudado demonstrou ser eficiente na extração e determinação de íons mercúrio(II). Ele apresenta limite de detecção, que associado a procedimento de pré-concentração, permite determinar íons mercúrio(II) em concentração da ordem de ng/mL. Esta grandeza atende o limite máximo de concentração de íons mercúrio(II) permitido pela legislação brasileira (1ng/mL). Portanto, o procedimento poderá viabilizar o desenvolvimento de metodologia que possibilitará a instalação de programas de prevenção e controle ambiental de baixo custo.

Considerando ainda o procedimento proposto, a extração com fator de pré-concentração de 100X permite alcançar um limite de detecção estimado em 0,35 ng/mL. Isto significa que, empregando soluções padrão, este valor de limite de detecção é melhor que os relatados para os métodos⁽¹⁷⁾: colorimétricos (0,01-0,1 µg/g), GF AAS (1 ng/g), CVAAS (0,01-1ng/g), INAA (1-10 ng/g), RNAA (0,01-1 ng/g), HPLC-UV (1 ng/mL), HPLC-CVAAS (0,5 ng/mL), HPLC-Eletroquímico (0,1-1 ng/mL), ICP AAS (2 ng/mL), Fluorescência de Raio-X (5 ng/g-1 µg/g) e métodos eletroquímicos (0,1-1 µg/g).

Os íons prata(I) e cobre(II) são interferentes, sendo necessário a extração previa ou mascaramento destes para eliminar sua interferência, e a força iônica e íons ferro(III), no pH de estudado (pH 2,0), não são interferente.

Em resumo, o procedimento avaliado é eficiente para extrair, determinar e pré-concentrar soluções aquosas de íons mercúrio(II), porém ainda com emprego limitado. Assim, o procedimento pode ser empregado para soluções aquosas de íons mercúrio(II) desde que na ausência de íons prata(I) e cobre(II).

7 PERSPECTIVAS

Estudar possíveis combinações de procedimentos para eliminar os efeitos de interferência sem reduzir o fator de concentração obtido.

Avaliar a determinação quantitativa de íons mercúrio(II) após pré-concentração pela técnica de absorção atômica por geração de vapor frio.

Aplicar o procedimento desenvolvido em amostras reais.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

1. Forster, U.; Wittmann, G. T. W.; "Metal pollution in the aquatic environment"; Springer-Verlag, Berlin, **1983**.
2. Tsalev, D. L.; Zaprianov, Z. K.; "Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental"; Health Practice. Vol. 1, CRC Press IBC., Boca Raton, **1984**.
3. Stary, J.; "The solvent extraction of metals chelates"; Pergamon Press Ltd, Oxford, **1964**.
4. De, K.; Khopkar, S. M.; Chalmers, R.A.; "Solvent extraction of metals"; Van Nostrand Reinhold Company, London, **1970**.
5. Satake, M.; Ishida, K.; Puri, B. K.; Usami, S.; "Preconcentration of copper in water samples with 2-mercaptobenzothiazole on naphthalene"; *Anal. Chem.*, **1986**, 58, 2502.
6. Nagahiro, T.; Uesugi, K.; Stake, M.; "Determination of copper II by flame atomic absorption spectrophotometric after by absorption of its 1,4-dihydroxyanthraquinone complex on to microcrystalline naphthalene"; *Analisis*, **1988**, 16, 120.
7. Silva, J. F.; Martins, W.; "Extraction of Fe(III), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) with thenoyltrifluoroacetone using the ternary solvent water/ethanol/methyl isobutyl ketone"; *Talanta*, **1992**, 39, 1307.
8. Eiras, S. P.; Reis, E. L.; Zamora, P. G. P.; "Estudo do efeito de misturas de solventes na determinação espectrofotométrica por absorção atômica"; *Quím. Nova*, **1994**, 17, 369.
9. Eiras, S. P.; Custódio, U. M.; Pavanin, L. A.; "Determination of Chromium (III) using a homogenous mixture of water-ethanol-methylisobutylketone solvents"; *Talanta*, **2003**, 59, 621.
10. Martins, J. W.; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo de separação no sistema Fe-Cu-Co com tenoiltrifluoroacetona e água-etanol-ciclohexano (benzeno)". *Tese de Doutorado*; Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP, **1974**.
11. Eiras, S. P.; "Extração líquido-líquido por fase única de Cr(III) e Mn(II) e influência de trietanolamina na extração. Sistema água-etanol-

- metilisobutilcetona e tenoiltrifluoroacetona”; *Tese de Mestrado*; Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP, 1982.
12. Leyden, D. E.; Wegscheider, W.; “Preconcentration for trace element determination in aqueous samples”; *Anal. Chem.*, **1981**, 53, 1059 A.
 13. Ponce, L. D. P. C.; “Determinação de cádmio, zinco e cobalto em amostras ambientais por espectrofotometria de absorção atômica de chama, após procedimento de extração líquido-sólido utilizando naftaleno modificado com PAN; *Tese de Doutorado* - Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP, **1995**.
 14. Atkins P.; Jones L.; “Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente”; traduzido por Ighes Caracelli... [et al.]; Bookman, Porto Alegre, **2001**.
 15. Lee, J. D.; “*Química Inorgânica Não Tão Concisa*”. Edgard Blucher Ltda. São Paulo, **2000**.
 16. Baird, C.; “*Química Ambiental*”. Bookman, Porto Alegre, **2002**.
 17. Mesquita, R.C.C.; Bueno, M.I.M.S.; Jardim, W.F.; “Compostos de Mercúrio. Revisão de Métodos de Determinação, Tratamento e Descarte”; *Quím. Nova*, **2000**, 4, 487.
 18. Souza, J. R.; Barbosa, A. C.; *Contaminação por Mercúrio e o Caso da Amazônia. Quím. Nova na Escola*, **2000**, 12, 3.
 19. Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F.; “O Comportamento do Metilmercúrio (MetilHg) no Ambiente”; *Quím. Nova*, 2004, 27, 593.
 20. CAUSA da doença é ainda desconhecida. Estado de São Paulo, São Paulo, 10 de Dezembro de 1997.
 21. Lacerda, L.D. ; Pfeiffer, W.C.; “Mercury from Gold in Mining in the Amazon Environment – An Overview”; *Quím. Nova*. **1992**, 15, 155.
 22. Viera, J. L. F.; Passarelli, M. M.; “Determinação de Mercúrio Total em Amostras de Água, Sedimentos e Sólidos em Suspensão de corpos Aquáticos por Espectrofotometria de Absorção Atômica com geração de Vapor a Frio”; *Saúde Publica*, **1996**, 30, 256.
 23. Marins, R. V.; Filho, F. J. P.; Maia, Lacerda, S. R. R.; L. D.; Marques, W. S.; “Distribuição de Mercúrio Total Como Indicador de Poluição Urbana e Industrial na Costa Brasileira”; *Quím. Nova*, **2004**, 27, 763.
 24. Portaria nº 685/98. Diário Oficial da União, de 24 de Setembro **1998**.

25. Portaria nº 36, Ministério da Saúde, de 19 de Janeiro de 1990.
26. Resolução CONAMA nº 20, de 18 de Junho de 1986.
27. Nogueira, F.; Nascimento, O. C.; Silva, E. C.; Junk, W.; "Mercúrio Total em Cabelos: Uma contribuição para se Avaliar o Nível de Exposição em Poconé, Mato Grosso Brasil"; *Saúde Publica*, 1997, 13, 6001.
28. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, seventeenth edition, APHA AWWA WPCF Washington, USA, 1989, pág. 3-118, 3-28.*
29. de Andrade, J.C.; Bueno, M.I.M.S.; "O Mercúrio e o Ambiente: Um Ponto de Vista"; *Química Nova*, 1989, 12, 208.
30. Bueno, M.I.M.S.; "Determinação de Traços de Mercúrio em Fluxo Contínuo, por Emissão Atômica em Plasma de Hélio de Baixa Potência"; *Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP, Campinas, SP, 1990.*
31. Fujinaga, T.; Kuwamoto, T.; Nakayama, E.; "Solid-Liquid Separation after Liquid-Liquid Extraction". *Talanta*, 1969, 16, 1225.
32. Satake, M.; Matsumura, Y.; Fujinaga, T.; "Spectrophotometric Determination of Nickel after Separation by Adsorption of Its A-Furildioxime Complexes on Naphthalene"; *Talanta*, 1978, 25, 718.
33. POMBEIRO, A.J.L.O.; "Técnicas e operações unitárias em química laboratorial"; Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1991.
34. Mahmoud, M. E.; Osman, M. M.; Amer, M. E.; "Selective pre-concentration and solid phase extraction of mercury(II) from natural water by silica gel-loaded dithizone phases"; *Anal. Chim. Acta*, 2000, 415, 33.
35. Taher, M. A.; Puri, B. K.; "Ammonium tetraphenylborate-naphthalene adsorbent for the preconcentration and trace determination of iron in alloys and biological samples using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol by third derivative spectrophotometry"; *Talanta*, 1996, 43, 247.
36. Costa, A. C. S.; Lopes, L.; Korn, M. G. A.; Portela, J. G.; "Separation and Pre-concentration of Cadmium, Copper, Lead, Nickel and Zinc by Solid-Liquid Extraction of their Cocrystallized Naphthalene Dithizone Chelate in Saline Matrices"; *J. Braz. Chem. Soc.*, 2002, 13, 674.
37. Usami, S.; Fukami, T.; Kinoshita, E.; "Column chromatographic preconcentration of palladium with dimethyl glyoxime and acenaphthenequinone dioxime on naphthalene"; *Anal. Chim. Acta*, 1990, 230, 17.

38. Sandell, E.B.; Onishi, H.; "Photometric Determination of Traces of Metals – Part I"; John Wiley & Sons, New York, 1978.
39. de Andrade, J. C.; Bruns, R. E.; Eiras, S. P.; "Catalytic determination of molybdenum (VI) in plants using mono-segmented continuous flow analysis and spectrophotometric detection"; *Analyst*, **1993**, 118, 213.
40. Perrin, D. D.; "Masking and demasking of chemical reactions"; Inc. Publ., New York, 1970.

APÊNDICE

Apêndice-I

STANDARD METHODS

For the Examination of Water and Wastewater

FIFTEENTH EDITION

Prepared and published jointly by:
AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION-
AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION
WATER POLLUTION CONTROL **FEDERATION**

Joint Editorial Board

ARNOLD E. GREENBERG, APHA, Chairman
JOSEPH J. CONNORS, AWWA DAVID
JENKINS, WPCF

MARY ANN H. FRANSON
Managing Editor

Publication Office:
American Public Health Association 1015
Fifteenth Street NW Washington, DC
20005

MERCURY/Dithizone Method

320 MERCURY

Organic and inorganic mercury salts are very toxic and their presence in the environment, especially in water, should be monitored.

Selection of method: The flameless atomic absorption method is the method of choice for all samples, while the dithizone method can be used for determining high levels of mercury in potable waters.

320 A. Flameless Atomic Absorption Method

320 B. Dithizone Method

1. General Discussion

a. Principle: Mercury ions react with a dithizone solution in chloroform to form an orange color. The various shades of orange are measured in a spectrophotometer and unknown concentrations are estimated from a standard curve.

b. Interference: Copper, gold, palladium, divalent platinum, and silver react with dithizone in acid solution. Copper is separated during the procedure by remaining in the organic phase while the mercury is left in the aqueous phase. The other contaminants usually are not present.

The mercury dithizonate must be measured quickly because it is photosensitive.

c. Minimum detectable concentration: 1 μg Hg/10 mL final volume, corresponding to 2 μg Hg/L when a 500-mL sample is used. Acceptable precision is obtained when this concentration is exceeded.

2. Apparatus

a. Spectrophotometer, for measurements at 492 nm, providing a light path of 1 cm or longer.

b. Separators funnels: 250 and 1.000 mL, with TFE stopcocks.

c. Glassware: Clean all glassware with potassium dichromate-sulfuric acid cleaning solution.

3. Reagents

- a. Mercury-free water:* Use redistilled or deionized distilled water for preparing all reagents and dilutions.
- b. Stock mercury solution:* Dissolve 135.4 mg mercuric chloride, HgCl_2 , in about 700 mL mercury-free water, add 1.5 mL conc HNO_3 , and make up to 1,000 mL with mercury-free water; 1.00 mL = 100 μg Hg.
- c. Standard mercury solution:* Dilute 10.00 mL stock solution to 1,000 mL with mercury-free water; 1.00 mL = 1.00 μg Hg, Prepare immediately before use.
- d. Potassium permanganate solution:* Dissolve 5 g KMnO_4 in 100 mL mercury-free water.
- e. Sulfuric acid, H_2SO_4 , conc.*
- f. Potassium persulfate solution.* Dissolve 5 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 100 mL mercury-free water.
- g. Hydroxylamine hydrochloride solution:* Dissolve 50 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ in 100 mL mercury-free water.
- h. Dithizone solution:* See 102.7b1). Dilute 60 mL stock dithizone solution I with CHCl_3 , to 1,000 mL; 1 mL = 6 μg dithizone.
- i. Sulfuric acid, 0.25N:* Dilute 250 mL 1N H_2SO_4 to 1L with mercury-free water.
- j. Potassium bromide solution:* Dissolve 40 g KBr in 100 mL mercury-free water.
- k. Chloroform, CHCl_3 .*
- l. Phosphate-carbonate buffer solution:* Dissolve 150 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and 38 g anhydrous K_2CO_3 in 1 L mercury-free water. Extract with 10-mL portions of dithizone until the last portion remains blue. Wash with CHCl_3 to remove excess dithizone.
- m. Sodium sulfate, Na_2SO_4 , anhydrous.*

4. Procedure

- a. Preparation of calibration curve:* Pi-pet 0 (blank), 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, and 10.00 μg mercury into separate beakers. To each beaker, add 500 mL mercury-free water (or any other volume selected for sample), 1 mL KMnO_4 solution,

and 10 mL conc H_2SO_4 . Stir and bring to a boil. If necessary, add more KMnO_4 until a pink color persists. After boiling has ceased, cautiously add 5 mL $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ solution and let cool for 0.5 hr. Add one or more drops $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ solution to discharge the pink color. When cool, transfer each solution to individual 1-L separatory funnels. Add about 25 mL dithizone solution. Shake funnel vigorously and transfer each organic layer to a 250-mL funnel. Repeat this extraction at least three times, making sure that the color in the last dithizone layer is as intense a blue as that of the original dithizone solution. Wash accumulated dithizone extracts in the 250-mL separatory funnel by shaking with 50 mL 0.25/V H_2SO_4 . Transfer washed dithizonate extract to another 250-mL funnel. Add 50 mL 0.25N H_2SO_4 and 10 mL KBr solution and shake vigorously to transfer mercury dithizonate from organic layer to aqueous layer. Discard lower dithizone layer. Wash aqueous layer with a small volume of CHCl_3 , and discard the CHCl_3 . Transfer 20 mL phosphate-carbonate buffer solution to each separatory funnel and add 10 mL standard dithizone solution. Shake thoroughly, and after separation, transfer the mercury dithizone to beakers. The final dithizone extract should be slightly blue. Dry contents with anhydrous Na_2SO_4 . Transfer mercury dithizonate solution to a cuvette and record absorbance at 492 nm. On linear graph paper, plot absorbance against micrograms mercury in 10 mL final volume.

b. Treatment of samples: Samples containing 1.5 mL conc HNO_3/L usually do not affect dithizone, although strong solutions of HNO_3 will oxidize it. Use a 500-mL sample to increase absorbance readings, and prepare an absorbance blank consisting of all reagents. When necessary, filter sample through glass wool into the separatory funnel after oxidation step. Complete procedure as described under 4a above. Read mercury content from calibration curve.

5. Calculation

$$mg_{(\text{Hg}/\text{L})} = \frac{\mu g_{(\text{Hg})}(\text{in } 10 \text{ mL final volume})}{\text{mL sample}}$$

6. Precision and Accuracy

Five portions of inorganic mercury and five portions of organic mercury as methyl mercuric chloride each yielded a 95% recovery. Two of the ten samples were spiked with bayou water.

7. Bibliography

SANDELL, E.B. 1959. Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3rd. ed. Interscience Publishers. New York, N.Y., pp. 637-638

Apêndice-II

Purificação de Tetracloreto de Carbono ou Clorofórmio

Para a purificação de tetracloreto de carbono acrescente algumas gotas de bromo líquido a 1 litro do solvente e deixe alguns dias de repouso. Então refluxe com 500 mL de solução de hidróxido de sódio 10% por 4 hr e lave até estar livre de álcali. Agite por 5 min com solução de cloridrato de hidroxilamina 10%, e finalmente com água. Seque o tetracloreto de carbono com um dessecante e destile. O tetracloreto de carbono assim tratado proporciona soluções de ditizona que são estáveis e que reage rapidamente com o metal.

O mesmo procedimento pode ser empregado para a purificação do solvente clorofórmio.