

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

SISBI/UFU



1000223257

MON
51
F8663
CES/men

**ESTUDO DA DETERMINAÇÃO E EXTRAÇÃO DE CÁDMIO(II)
EMPREGANDO O 1-(2-PIRADILAZO)-2-NAFTOL E A MISTURA
HOMOGÊNEA DOS SOLVENTES ÁGUA-ETANOL-CLOROFÓRMIO.**

HELIEDER CORTES FREITAS

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM
QUÍMICA, APRESENTADA AO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA.**

ORIENTADOR: Profº. Dr. SEBASTIÃO de PAULA EIRAS

UBERLÂNDIA – MG

2005



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

ALUNO(A): HELIEDER CORTES FREITAS

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5031455-3

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“Estudo da determinação e extração de cádmio (II) empregando 1-(2-piridilazo)-2-naftol e a mistura dos solventes água-etanol-clorofórmio”

ORIENTADOR: PROF. DR. SEBASTIÃO DE PAULA EIRAS

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro da Biblioteca do Campus Santa Mônica no dia 26 de agosto de 2005 às 09:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

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

Profa. Dra. Yaico Dirce T. Albuquerque
(Instituto de Química / UFU)

Prof. Dr. Gilberto Luis Jardim P. da Silva
(FAENQUIL)

Uberlândia, 26 de agosto de 2005.

"O ser humano vivencia a si mesmo, seus pensamentos, como algo separado do resto do universo - numa espécie de ilusão de ótica de sua consciência. E essa ilusão é um tipo de prisão que nos restringe a nossos desejos pessoais, conceitos e ao afeto apenas pelas pessoas mais próximas. Nossa principal tarefa é a de nos livrarmos dessa prisão, ampliando o nosso círculo de compaixão, para que ele abranja todos os seres vivos e toda a natureza em sua beleza. Ninguém conseguirá atingir completamente este objetivo, mas lutar pela sua realização já é por si só parte de nossa liberação e o alicerce de nossa segurança interior".

Albert Einstein

"A Ciência não conhece nenhum país, porque o conhecimento pertence a humanidade, e é a tocha que ilumina o mundo.

A ciência é a mais alta personificação da nação, porque essa permanecerá, e é a primeira que carrega adiante os trabalhos do pensamento e da inteligência".

Louis Pasteur

*Amor é dado de graça, é semeado no vento,
na cachoeira, no eclipse, amor foge a
dicionários e a regulamento vários.*

Carlos Drummond de Andrade.

Aos meus queridos pais:

- Francisco Justino de Freitas e Lázara Côrtes Freitas.

Às minhas queridas irmãs:

- Edilene Cortes Freitas

- Elia Nei Cortes de Freitas

Ao meu sobrinho Danillo Cortes Freitas Guedes

Pela felicidade de fazer parte de uma família tão especial.

Dedico.

*Que pode uma criatura senão entre outras
criaturas, amar?*

*Amar e esquecer, amar e malamar, amar,
desamar, amar?*

Sempre , até de olhos vidrados, amar?

Carlos Drummont Andrade.

À minha adorável namorada Carla Viaviane da Silva.

Pela felicidade de estar com uma pessoa tão especial.

Dedico.

Aos meus queridos e eternos professores:

- Profº. Msc. José Maria Franco de Assis*
- Profº. Msc. Ronald Costa Maciel*
- Profº. Espec. Sandoval Borges Barcelos*
- Profª. Dr. Tereza Cristina Rodrigues*

Ao meu eterno orientador:

-Profº. Dr. Sebastião de Paula Eiras

Responsáveis pela minha formação acadêmica e pelo imenso desejo de se fazer pesquisa em Química.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Ao Profº Dr. Sebastião de Paula Eiras pela orientação, amizade, paciência e apoio durante o desenvolvimento do presente trabalho.

Á Pofª Drª. Yaico D. T. Albuquerque, pelas importantes contribuições ao texto final da dissertação e por ter contribuído aceitando participar do Exame de Qualificação.

Á Profº Drª. Nívea M. M. Coelho, pelas importantes contribuições ao texto final da dissertação e por ter contribuído aceitando participar do Exame de Qualificação.

Ao Profº. Dr. Alex M. de Almeida, pela ajuda, apoio e discussões científica nos momentos mais difíceis.

Ao Profº. Msc. Romeu Mattar, pela amizade e discussões sobre toxicologia de metais no organismo.

Ao Profº. Msc. Mauro J. A. Dutra, pela amizade, incentivo a fazer graduação em química.

Á Profª. Msc. Rosa Maria Guerra Diniz, Pela amizade e incentivo.

Á Profª. Espec. Leila Leal da Silva Bonetti, pela amizade e incentivo.

Ao Profº. Espec. Michel Bitar, pela amizade, incentivo e ensino de Geologia.

Á Profº. Espec. Janiclei Alves Pereira, pela amizade, apoio nos momentos difíceis.

Á todos os demais docentes da Área de Química e em especial da área de Química Analítica do IQ-UFU, pela amizade. Pelos ensinamentos oferecidos nas disciplinas cursadas e conveniência durante este tempo.

Aos meus pais, minhas irmãs e sobrinho, aqui peço desculpa e agradeço por suportarem à minha ausência enquanto estive envolvido em mais este trabalho.

Ao amigo Alisson Costa da Cruz pela amizade, apoio e discussões sobre o uso da química no nosso cotidiano .

Ao amigo Lucas Caixeta Gontijo, pela amizade, apoio e discussões científicas ao longo deste trabalho.

Ao amigo Francislei Alves Neto, pela amizade, sugestões a respeito deste trabalho e discussões sobre a existência da ciência, ensino de química e questionamentos sobre a aplicação da ciência no mundo em que vivemos.

Ao amigo Natal Júnio Pires pela amizade, sugestões neste trabalho e discussões sobre a existência da ciência, ensino de química e questionamentos sobre a aplicação da ciência no mundo em que vivemos e a respeito dos projetos de pesquisa nas ciências.

Ao amigo Rodrigo Amorin Bezerra da Silva, pela amizade e discussões sobre o que estamos aprendendo com a química ensinada.

Ao Amigo Vinicius Curcino Vieira, pela amizade e apoio nos momentos difíceis.

Ao amigo de infância Uedson Guedes Pereira, pela amizade e carinho.

As amigas Aline Coelho de Melo e Lidianne Roberta Pereira, pela amizade e compreensão.

Á amiga Dayane Fonseca Soares, pela amizade, apoio e discussões científica sobre a pesquisa em química, ensino de química.

A amiga Daniela Cervelle Zancanela, pela amizade, apoio e discussões sobre a pesquisa e ensino de química.

Á amiga Cleuza Aparecida (Cleuzinha), pela amizade, apoio e discussões a respeito dos projetos de pesquisa em química e ensino de química.

Á amiga Isabel Maluf da secretaria de Pós-Graduação do IQ-UFU, pela amizade e cordial e eficiente atendimento durante o Mestrado.

Á amiga e Prof^a Edilamar A. S. Lima, pela amizade e ajuda nos momentos difíceis.

Ao amigo e Prof^o. Donizete J. dos Santos, pela amizade, apoio e ajuda.

A todos os amigos(as) da Universidade Federal de Uberlândia, pela amizade e apoio irrestrito.

A todos os Funcionários, alunos e ex-alunos dos Colégios: Municipal Leopoldo Moreira, Presidente Costa e Silva e Prefeito José F. de Gouveia.

Aos Funcionários e alunos do Colégio Expansão de Quirinópolis, pelo apoio, compreensão irrestrita e amizade em todos os momentos

A todos os funcionários, alunos e ex-alunos do curso de química da Universidade do Estado de Goiás (UEG) (campus Quirinópolis) e Universidade do Estado de Minas Gerais(UEMG) (campus Ituiutaba), pelo apoio, ajuda e compreensão..

Á Secretaria Estadual de Educação de Goiás pela licença concedida para a realização deste trabalho.

Á secretária Municipal de Educação de São Simão pela Licença Concedida durante a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Resumo	xvii
Abstract	xv
 Capítulo – 1	 1
1-Introdução	1
 Capítulo – 2	 4
2- Objetivos	4
 Capítulo – 3	 5
3-Revisão bibliográfica	5
3.1- Extração líquido-líquido convencional	5
3.1.1 - Fatores que controlam a eficiência na extração líquido-líquido	7
3.1.1.1 – Distribuição do analito	7
3.1.1.2 - Fator recuperação	8
3.1.1.3 – Extração via formação de composto de coordenação	9
3.1.1.4 – Distribuição ou partição do ligante nas duas fases do sistema	9
3.1.1.5 – Dissociação do ligante na fase aquosa	10
3.1.1.5.1 – Variações na concentração hidrogênionica	12
3.1.1.5.2 – Variação na concentração do ligante	13
3.1.1.5.3 – Utilização de outros agentes ligantes	14
3.1.1.5.4 – Utilização de agentes salificadores ou efeito salting-out	15
3.1.1.5.5 – Utilização do efeito sinérgico	16
3.2 – Extração líquido-líquido por separação de fases	17
3.2.1 – Extração homogênea	17
3.2.2 – Extração líquido-líquido por fase única	17
3.3 – Características das espécies químicas envolvidas no sistema de solu- ção fase única em estudo	 21
3.3.1 – Etanol	21

3.3.2 – Clorofórmio	22
3.3.3 – Ligante 1-(2-piridilazo)-2-naftol	24
3.3.4 – Cádmio	25
Capítulo – 4	28
4 – Parte experimental	28
4.1 – Diagrama de fases	28
4.2 – Espectro de absorção	29
4.3 – Curva de formação do composto de coordenação	29
4.4 – Estudo do tempo de reação	30
4.5 – Estudo da concentração do ligante	30
4.6 – Curva analítica de calibração para cádmio(II)	30
4.7 – Influência da composição dos solventes água-etanol-clorofórmio na sensibilidade	31
4.7.1 – Curva analítica de calibração otimizada	32
4.8 – Estudo para a extração do composto de coordenação Cd(PAN) ₂	32
4.8.1 – Estudo do volume de água para separação das fases	32
4.8.2 – Estudo da influência do pH e da temperatura da água de separação	32
4.8.3 – Influência da concentração do ligante na extração	33
4.8.4 – influência da adição de eletrólitos na água de separação	34
4.8.5 – Estudo da combinação das variáveis: concentração do ligante e pH da água de separação com eletrólito	34
4.9 – Curva analítica de calibração obtida diretamente na fase orgânica após a extração	35
Capítulo – 5	37
5 – Resultados e Discussão	37
5.1 – Diagrama de fases	37
5.2 – Espectro de absorção	40
5.3 – Curva de formação do composto de coordenação	42

5.4 – Estudo do tempo de reação	43
5.5 – Estudo da concentração do ligante	44
5.6 – Curva analítica de calibração para cádmio(II)	46
5.7 – Influência da composição dos solventes água-etanol-clorofórmio na sensibilidade	47
5.7.1 – Curva analítica de calibração otimizada	50
5.8 – Estudo da extração de cádmio(II)	51
5.8.1 – Estudo do volume de água para separação das fases	51
5.8.2 – Estudo da influência do pH e da temperatura da água de separação	52
5.9 – Estudo para a extração do composto de coordenação Cd(PAN) ₂	56
5.9.1 – Influência da concentração do ligante na extração	56
5.9.2 – Influência da adição de eletrólitos na água de separação	57
5.9.3 – Estudo da combinação das variáveis: concentração do ligante e pH da água de separação com eletrólito	58
5.9.4 – Curva analítica de calibração obtida diretamente na fase orgânica após a extração	60
Capítulo – 6	62
6 – Conclusão	62
Capítulo – 7	63
7 – Pretensões futuras	63
8 – Referências bibliográficas	64

FIGURAS

Capítulo – 3

Figura 1 - Representação do deslocamento do equilíbrio químico, mediante aumento na concentração do ligante	14
Figura 2 – Efeito da força iônica pela adição de um eletrólito no deslocamento do equilíbrio químico	16
Figura 3 – Esquema ilustrativo do sistema de extração líquido-líquido por solvente convencional	19
Figura 4 – Esquema ilustrativo do sistema de extração líquido-líquido por fase única	20
Figura 5 – Formas adquiridas pelo ligante PAN dependendo do pH do meio	24
Capítulo – 4	28
Figura 6 – Diagrama ternário com os pontos do planejamento experimental das misturas homogêneas	31
Capítulo – 5	37
Figura 7 – Diagrama de fases para o sistema água-etanol-clorofórmio	39
Figura 8 – Espectro do composto de coordenação formado na reação química no sistema água-etanol-clorofórmio	41
Figura 9 – Equação química da reação entre 1-(2-piridilazo)-2-naftol e os íons de cádmio	42
Figura 10 – Curva de formação do Cd(PAN)_2 no sistema água-etanol-clorofórmio	43
Figura 11 – Influência do tempo na reação de formação do composto Cd(PAN)_2	44
Figura 12 – Estudo da variação na concentração do ligante PAN em clorofórmio	45
Figura 13 – Curva analítica de calibração de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única	46

Figura 14 – Linhas de contorno da superfície do modelo matemático	49
Figura 15 – Curvas analíticas de calibração de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única	50
Figura 16 – Influência do pH e temperatura da água de separação	54
Figura 17 – Linhas de contorno da superfície com o caminho de ascensão ao máximo	55
Figura 18 – Curvas analíticas de calibrações de cádmio(II) na porção aquo- sa da solução fase única	61

TABELAS

Capítulo – 3	5
Tabela 1 – $\text{pH}_{1/2}$ ótimos para separação e extração de alguns cátions metálicos com ditizona	13
Capítulo – 5	37
Tabela 2 - Titulação de solução de clorofórmio e etanol com água	37
Tabela 3 - Titulação de solução de clorofórmio e etanol com água	38
Tabela 4 - Titulação de solução de etanol e água com clorofórmio	38
Tabela 5 - Titulação de solução de etanol e água com clorofórmio	39
Tabela 6 – Planejamento de misturas com replicatas no ponto central	48
Tabela 7 – Estudo do volume da água para separação das fases da solução fase única	52
Tabela 8 – Planejamento fatorial 2^2 tipo estrela, para avaliar a influência do pH e temperatura da água de separação para a extração	53
Tabela 9 – Estudo da recuperação do composto $\text{Cd}(\text{PAN})_2$ diante da variação da concentração de ligante PAN	56
Tabela 10 – Influência da variação da concentração de eletrólito na água de separação	58
Tabela 11 – Recuperação do composto $\text{Cd}(\text{PAN})_2$ formado mediante a combinação das variáveis: concentração do ligante, pH e eletrólito na água de separação	59

RESUMO

Neste trabalho estudou-se um procedimento de extração líquido-líquido por fase única para a extração e determinação espectrofotométrica de cádmio(II) com 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN). Para a reação de formação do composto de coordenação empregou-se uma mistura homogênea dos solventes água-etanol-clorofórmio, denominada de solução fase única. Para a extração do composto de coordenação adicionou-se um excesso de solução aquosa, que rompe o equilíbrio de fases da solução fase única em duas fases, extraíndo o composto de coordenação formado para a fase orgânica.

Com procedimento de estudo de modelagem de misturas, verificou-se que a composição dos solventes da solução fase única influencia na sensibilidade da determinação de cádmio(II) com PAN. Este comportamento é descrito pela equação $\Delta\text{Abs} = 0,269 - 0,290 X + 0,364 Y + 0,344 Z + 0,086 XY - 1,989 YZ$ (X, Y e Z são, respectivamente, % m/m de água-etanol-clorofórmio) e, neste trabalho, adotou-se a composição 2:61:37 %m/m que corresponde, respectivamente, à proporção de 1:41:13 v/v de água-etanol-clorofórmio.

Em uma solução fase única de composição otimizada, observa-se que a máxima formação do composto de coordenação de cádmio(II) com PAN ocorreu quando empregou-se a solução de PAN a 0,010 %m/m em clorofórmio, tempo de reação a 10 minutos e temperatura a $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$. A extração quantitativa foi obtida adicionando 30 mL de solução aquosa de NaNO_3 a $10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$ e pH igual a 9 para a separação das fases e, a seguir, a fase orgânica foi recolhida para a determinação espectrofotométrica de cádmio(II), a 548 nm.

Nas condições otimizadas do procedimento de extração e determinação, obteve-se uma curva analítica de calibração descrita por $\Delta\text{Abs} = 0,139C_{\text{Cd}^{2+}} - 0,001$ ($r^2 = 0,9999$), linear até $6,0\text{ mg L}^{-1}$ de cádmio(II) e limite de detecção e de quantificação, calculados em relação ao desvio padrão do branco, iguais a $0,18\text{ mg L}^{-1}$ e $0,58\text{ mg L}^{-1}$ de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única, respectivamente. Conclui-se, então, que no sistema proposto a extração de cádmio(II) é quantitativa e sua determi-

nação espectrofotométrica é viável para soluções aquosas de concentração até 6,0 mg L⁻¹ de cádmio(II).

ABSTRACT

In this work it was studied a liquid-liquid single phase extraction procedure for the extraction and spectrophotometric determination of cadmium(II) with 1-(2-pyridilazo)-2-naftol (PAN). A homogeneous mixture of the solvents water-ethanol-chloroform, denominated of single phase solution, was used for the complexation reaction. Addition of an excess of aqueous solution, breaking the equilibrium of phases of the single phase solution in two phases, it extracted the compound formed for the organic phase.

With procedure of study of modelling of mixtures, it was verified that the composition of the solvents of the single phase solution influences in the sensibility of the cadmium(II) determination. Is this behavior described by the equation $Abs = 0,269 - 0,290 X + 0,364 Y + 0,344 Z + 0,086 XY - 1,989 YZ$ (are X, Y and Z %m/m water-ethanol-chloroform, respectively) and, in this work, was the composition 2:61:37 %m/m adopted that corresponds, respectively, to the proportion of 1:41:13 v/v water-ethanol-chloroform.

In a single phase solution optimized composition, it is observed that the maximum complexation of cadmium(II) with PAN happened when was used the solution of PAN 0,010 %m/m in chloroform, time of reaction to 10 minutes and temperature to $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$. The quantitative extraction was obtained adding xx mL of aqueous solution of $\text{NaNO}_3\ 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$ and pH 9,0 for the separation of the phases and the organic phase was used for the cadmium(II) spectrophotometric determination, 5478 nm.

Under optimized conditions of the extraction and determination procedure, was it obtained an analytical curve of calibration described for $Abs = 0,139C_{\text{Cd}^{2+}} - 0,001$ ($r^2 = 0,9999$), lineal at $6,0\text{ mg L}^{-1}$ of cadmium(II) and detection limit and of quantification, done make calculations in relation to the standard deviation of the white, same the $0,18\text{ mg L}^{-1}$ and $0,58\text{ mg L}^{-1}$ cadmium(II) in the aqueous portion of the single phase solution, respectively. Then, the proposed system for the quantitative extraction and spectrophotometric determination of cadmium(II) it is viable at $6,0\text{ mg L}^{-1}$ cadmium(II) concentration in aqueous solutions.

Capítulo- 1

1- INTRODUÇÃO

“Analytical chemistry is a metrological science that develops, optimizes and applies material, methodological and strategic tools of widely variable nature (chemical, physical, mathematical, biochemical, biological, etc...) which materialize in measuring processes intended to derive quality (bio)chemical information of both a partial [presence-concentration-structure of bio(chemical) analyte-species] and global nature on materials or systems of widely variable nature (chemical, biochemical and biological) in space and time in order to solve measuring problems posed by scientific, technical and social problems.”

Valcárcel

A química, cada vez mais, desempenha um papel fundamental no ambiente de nosso planeta e de certas formas na vida animal e vegetal. De fato, é comum a população culpar químicos, biólogos, engenheiros genéticos, engenheiros químicos, etc... pelos problemas da poluição mais comuns. Entretanto, também transcorre despercebido que muitos problemas ambientais dos séculos passados e atual encontram soluções nas ciências em geral, em especial a química. Um exemplo disso, é o aumento da expectativa da vida humana no planeta, que nos últimos tempos tem estado associado, de certo modo, ao desenvolvimento de novos produtos químicos capazes de curar doenças, dar conforto, etc...

Entretanto, também é verdade que muitos “produtos químicos,” produzidos sinteticamente graças ao poder da química esta na base de maior parte dos problemas ambientais. Isto deve-se, quase sempre aos subprodutos “devolvidos” ao longo do tempo pela natureza em geral, quando da degradação dos produtos e substâncias desenvolvidas para nos dar conforto.

Estes subprodutos, na maioria das vezes, são causadores diretos ou indiretos dos mais diversos tipos de doenças que se tem notícia. Exemplo disso é a utilização de metais pesados¹, como Cádmio, Chumbo, Mercúrio, Cromo, em produtos manufaturados como as garrafas pet, tinturas em geral, baterias, etc..., largamente utilizado por toda a população mundial em maior grau ou não [1,2].

Os metais pesados estão quase sempre na lista de maléficos. Entretanto são importantes em diversos meios, sendo alguns deles usados industrialmente em países detentores de tecnologias avançadas. Na lista dos metais pesados, estão muitos que são fisiologicamente importantes para as plantas e animais como o cobre (importante na formação da melanina nas plantas e pigmentação da pele de animais), zinco (importante na síntese do DNA e RNA em plantas e animais), e, deste modo, contribuem na saúde humana e na produtividade agrícola. Porém muitos destes metais pesados são extremamente poluentes aos ecossistemas [3].

Os metais pesados podem ser classificados como:

- ❖ Essenciais – Necessários e benéficos para o desenvolvimento de plantas e animais.

Dentro destes tem-se: Cu, Fe, Zn, Mn, Mo.

- ❖ Benéficos – Aqueles que colaboram com o desenvolvimento de plantas, mas a sua falta não é considerada um fator limitante.

Dentro destes tem-se: Co, Ni, V.

- ❖ Não essenciais ou tóxicos – Todos aqueles que prejudicam a saúde de plantas e animais.

São eles: Cd, Cr, Hg, Pb.

O aumento anormal das concentrações de metais pesados tem-se atualmente acentuado nos mais diversos ambientes. Provavelmente devido à deposição destes na biosfera, aplicação de agrotóxicos, resíduos orgânicos e inorgânicos de origens urbanas e industriais, fertilizantes e corretivos agrícolas, utilizado pelo homem [4].

¹ Metais pesados- São todos os metais que apresentam densidade maior que 5 g cm³ ou que possui número atômico maior que 20.

- São os mais comuns: Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Co, Ni, V, Ag, Cd, Cr, Hg, Pb.

Este aumento anormal nas concentrações destes metais, aliado à sua toxidez, faz com que, estes elementos devam ser acompanhados com muito mais atenção por parte dos órgãos competentes e de uma maneira geral por toda a humanidade. Deste modo, o desenvolvimento de técnicas capazes de detectar e quantificar quantidades cada vez menores destes elementos, são atualmente motivos dos mais diversos estudos. As técnicas atualmente de detecção e quantificação são as mais diversificadas, variando das mais sofisticadas e caras até as mais simples e de baixo custo.

No intuito de se desenvolver uma técnica de determinação de íons cádmio que aliasse alta sensibilidade e não onerasse sua utilização, utilizou-se da técnica de extração líquido-líquido por fase única, proposta por Martins em 1974 [5]. Esta técnica está fundamentada na formação de uma mistura homogênea constituída por dois líquidos idealmente imiscíveis entre si e um terceiro líquido que, sendo miscível em todas as proporções nos dois primeiros, numa dada composição, leva a mistura inicialmente heterogênea a um estado de homogeneidade, permitindo uma determinação de íons metálicos mediante formação de compostos de coordenação.

A adição de um volume extra pré-estabelecido, de qualquer um dos líquidos imiscíveis leva a um rompimento do equilíbrio das fases do sistema, formando uma fase aquosa e uma orgânica, caracterizando, assim, uma possível utilização deste sistema para a extração com formação de compostos de coordenação.

Nesta técnica, destacam-se os seguintes aspectos:

- I. A porcentagem e/ou fração em massa dos solventes que compõem a mistura homogênea onde ocorrerá a reação química é escolhida de modo empírico.
- II. A porcentagem e/ou fração aquosa contendo o íon metálico, após o rompimento do equilíbrio das fases do sistema é sempre inferior ao volume do solvente extrator (fase orgânica), salvo no(s) sistema(s) onde é possível a pré-concentração.

Considerando-se a necessidade, em muitos casos da realização de operações de separação e extração antes da quantificação da(s) espécie(s) química(s) de interesse, este sistema, em muitas circunstâncias, apresenta aspectos que podem ser favoráveis.

Capítulo- 2

2- OBJETIVOS

“De nada vale ao homem a pura compreensão de todas as coisas, se ele tem algemas que o impedem de levantar os braços para o alto.”

Vinicius de Moraes

O Objetivo deste trabalho é avaliar a possibilidade de determinar cádmio(II) empregando sua reação com o ligante 1-(2-Piridilazo)-2-naftol desenvolvida na mistura homogênea dos solventes água-etanol-clorofórmio. Também é objetivo deste trabalho estudar a técnica de extração por fase única para extrair o composto de coordenação formado.

Para alcançarmos estes objetivos destacamos:

- i. Estudar a influência da composição dos solventes na eficiência da técnica de extração por fase única.
- ii. Observar a influência e otimizar a extração quanto:
 - a. Variação no pH de meio
 - b. Variação na concentração do ligante empregado
 - c. Variação na temperatura da água de separação
 - d. Verificar a possível melhoria na extração quando usado solução aquosa de um eletrólito inerte em substituição à água de separação empregada para promover o rompimento do equilíbrio das fases da solução fase única

Capítulo- 3

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

“Não basta ensinar ao homem uma especialidade, porque se tornará assim uma máquina utilizável e, não, uma personalidade. É necessário que adquira um sentimento, um senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto”.

Albert Einstein

Embora o desenvolvimento da instrumentação tenha possibilitado um avanço em muitos aspectos da química analítica, em muitos casos a instrumentação disponível não apresenta sensibilidade analítica suficiente para a determinação de elementos traços [6]. Desta forma o desenvolvimento de técnicas que permitam a separação, extração, pré-concentração de contaminante(s) da(s) matriz(es) que se deseja analisar torna-se imprescindível(eis), e neste propósito podemos destacar as técnicas de extrações líquido-líquido [7-11].

3.1- Extração líquido-líquido convencional

Este tipo de extração consiste basicamente na formação de compostos de coordenação ou ainda associações iônicas entre uma espécie química (normalmente um cátion metálico) presente em uma fase aquosa e uma espécie química ligante solúvel em um ou em vários solvente(s) orgânico(s) imiscível(eis) ou com baixa miscibilidade na parte aquosa e sua posterior extração para a fase orgânica [8-11]. Como a mistura resultante no sistema é normalmente heterogênea, uma vez que se dá preferência a solventes orgânicos que sejam totalmente imiscíveis, a formação do composto é de

certa forma muito lenta ou até mesmo inviável, uma vez que ocorre na interface das duas fases do sistema. Desta forma, a fim de que se tenha uma melhor eficiência no processo de formação e extração do composto torna-se “quase que uma obrigação” efetuar um processo de agitação; o qual pode ser manual ou mecânico. Esta agitação tem por finalidade aumentar a superfície de contato dos solventes, facilitando desta forma a formação de compostos preferencialmente com menor ou nenhuma solubilidade em água (hidrofóbicas) e conseqüentemente mais solúvel no solvente extrator (parte orgânica do sistema) [9-11].

A necessidade da agitação, mecânica ou manual, constitui algumas das desvantagens deste tipo de extração aliado a outros fatores tais como:

- ❖ Compostos com grande afinidade pela parte aquosa, resultando em perda de analito nesta.
- ❖ Impurezas dos solventes, as quais são extraídos juntamente com a espécie química de interesse. Fato este que exige a utilização de reagentes com alto grau de pureza, elevando deste modo o valor do custo da análise.
- ❖ Formação de emulsões, o que leva uma demanda de tempo maior para a realização da operação.
- ❖ Volumes elevados de solventes, gerando problemas como, *o que fazer na ora de descartar tais volumes de solventes*, uma vez que os processos de tratamento de solventes para o reaproveitamento não estão bem desenvolvidos e em funcionamento na grande maioria dos laboratórios de pesquisa, ensino e indústrias em geral.
- ❖ Toxicidade normalmente elevada dos solventes empregado neste tipo de procedimento, o que pode ocasionar intoxicação dos operadores.
- ❖ Adsorção do analito nas paredes internas do(s) recipiente(s) usados na operação, gerando assim perda(s), influenciando deste modo o resultado da análise.
- ❖ Decomposição térmica da(s) espécie(s) química(s) formada(s), além da inconveniência da agitação, principalmente se for manual, por períodos muitas vezes longos.

Apesar de todas estas desvantagens, a extração líquido-líquido como foi destacado no início deste capítulo ainda é considerada uma técnica clássica de prepara-

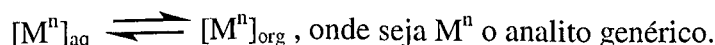
ção de amostras e se encontra normalmente associada a outros métodos de determinação, como por exemplo, aqueles baseados na espectrofotometria de absorção atômica [12-14], espectrofotometria, via análise em fluxo (FIA) [12,15], espectrofotometria no UV-Visível [16] para a determinação qualitativa e quantitativa de diversos analito(s) e/ou substâncias presentes nas mais diversas matrizes [17].

3.1.1- Fatores que controlam a eficiência na extração líquido-líquido.

3.1.1.1- Distribuição do analito

No processo de extração líquido-líquido, como há transferência do analito de uma fase do sistema para a outra, por exemplo, da fase aquosa (aq) para a fase orgânica (org), tem-se uma distribuição da espécie de interesse nas duas fases do sistema. Essa distribuição é regida pelo chamado coeficiente de distribuição (K_D) e/ou de partição [7-11,16].

O equilíbrio que ocorre entre as duas fases pode ser assim resumido:



Neste caso o K_D é assim definido.

$$K_D = \frac{[M^n]_{org}}{[M^n]_{aq}} \quad \text{Equação-1}$$

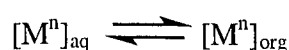
No caso quanto maior for a constante de distribuição K_D , maior será a eficiência no processo de extração, isto é, transferência do analito da fase aquosa para a fase orgânica.

3.1.1.2- Fator recuperação

A recuperação da espécie química em um sistema de extração depende muito das interações dessa espécie química com os componentes do sistema, uma vez que há uma distribuição desta entre os dois solventes. Entretanto, do ponto de vista analítico, a avaliação da extração é muito mais importante do que a análise dessas interações.

Desta forma, a fração de recuperação do analito extraída [7,9,11,18] F_R , após ocorrer à separação das fases do sistema, pode ser calculada como segue:

Admitindo-se que M^n representa uma espécie analítica genérica qualquer, então,



$$F_R = \frac{(n_M)_{org}}{(n_M)_{org} + (n_M)_{aq}} \text{ ou ainda } F_R = \frac{[C_M]_{org}}{[C_M]_{aq} + [C_M]_{org}} \quad \text{Equação-2}$$

onde no caso, n_M e C_M definem respectivamente a quantidade de matéria e a concentração total da espécie analítica em cada fase após a extração.

O fator de recuperação, pode ser expresso em percentagem de extração da espécie metálica genérica M .

$$\%_{FR} = \frac{|M|_{org}}{|M|_{org} + |M|_{aq}} \times 100 \quad \text{Equação-3}$$

onde $\%_{FR}$ neste caso, representa o percentual de extração total.

Pode-se ainda avaliar o processo de extração da espécie química M através da relação entre o coeficiente de distribuição (K_D) e percentagem de extração ($\%_{FR}$), por meio da seguinte expressão:

$$\%_{FR} = \frac{K_D}{K_D + \left(\frac{V_a}{V_o}\right)} \times 100 \quad \text{Equação-4}$$

onde, V_a é o volume da fase aquosa e V_o é o volume da fase orgânica e K_D é o coeficiente de distribuição.

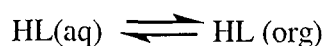
3.1.1.3- Extração via formação de composto de coordenação

O(s) método(s) de extração(ões) líquido-líquido podem ser classificados segundo diferentes critérios [8,11], sendo, um deles, a extração por formação de compostos de coordenação, através da reação química entre uma espécie ligante e uma metálica, critério este de interesse ímpar para o desenvolvimento deste trabalho.

Neste tipo de extração, a espécie metálica está fortemente hidratada no meio aquoso por meio de interações químicas, geralmente do tipo diplo-diplo permanente. Entretanto, na presença de uma espécie ligante, a espécie metálica é capaz de reagir formando um composto de coordenação apolar. Em consequência dessa característica apolar do composto formado, as interações com a parte polar do sistema (no caso o meio aquoso) se tornam praticamente ou até mesmo inexistentes. Tal característica confere uma maior facilidade para que o composto coordenado formado na mistura heterogênea, após a separação das fases, seja extraído pela fase apolar. Este fato é favorecido pela semelhança entre a natureza das moléculas do composto, levando deste modo à formação de interações mais fortes entre o soluto e o solvente extrator.

3.1.1.4 - Distribuição ou partição do ligante nas duas fases do sistema

Este equilíbrio, ocorre quando se misturam dois líquidos heterogêneos, onde um deles contendo o ligante HL. O ligante HL irá se distribuir nas duas fases, como segue:

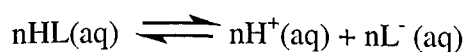


$$K_{DL} = \frac{[\text{HL}]_{\text{org}}}{[\text{HL}]_{\text{aq}}} \quad \text{Equação- 5}$$

onde K_{DL} é o coeficiente de distribuição do ligante HL nas duas fases do sistema e $[\text{HL}]_{\text{org}}$ e $[\text{HL}]_{\text{aq}}$ são as concentrações do ligante HL nas fases aquosa e orgânica do sistema.

3.1.1.5 - Dissociação do ligante na fase aquosa

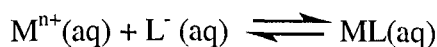
Na parte aquosa do sistema, o HL sofre dissociação, a qual pode ser representada por:



$$K_i = \frac{[\text{H}^+]_{\text{aq}} [\text{L}^-]_{\text{aq}}}{[\text{HL}]_{\text{aq}}} \quad \text{Equação-6}$$

onde K_i é a constante de dissociação da espécie ácida ligante e $[\text{H}^+]$, $[\text{L}^-]$ e $[\text{HL}]$ são as concentrações, respectivamente, das espécies do ligante HL(aq).

Após a dissociação do ligante, um outro equilíbrio a ser considerado é o da reação entre a espécie metálica M^{n+} e o ânion ligante L^- . Desde que não seja de interesse as etapas intermediárias da reação, o equilíbrio que se estabelece pode ser assim representado.

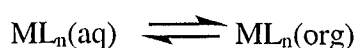


$$K_f = \frac{[\text{ML}]_{\text{aq}}}{[\text{M}^{n+}]_{\text{aq}} [\text{L}^-]_{\text{aq}}} \quad \text{Equação-7}$$

onde K_f é a constante de formação global do composto de coordenação e $[\text{ML}]_{\text{aq}}$, $[\text{M}^{n+}]_{\text{aq}}$ e $[\text{L}^-]_{\text{aq}}$ são as concentrações, respectivamente, do composto de coordenação formado e das espécies metálicas e ligante.

Após ser formado o composto de coordenação na fase aquosa, este pode ser ou não transferido para a fase orgânica do sistema, dependendo da(s) condição(ões) apresentada(s) no mesmo. Supondo que as condições favoreçam a transferência do composto formado na fase aquosa para a fase orgânica estabelece-se também o equilíbrio de distribuição entre estas duas fases.

Seja ML a representação do composto de coordenação formado na fase aquosa do sistema.



$$K_{DL} = \frac{[ML_n]_{org}}{[ML_n]_{aq}} \quad \text{Equação-8}$$

onde, K_{DL} é o coeficiente de distribuição do composto de coordenação nas duas fases do sistema e $[ML_n]_{org}$ e $[ML_n]_{aq}$ são as concentrações do composto de coordenação na fase orgânica e na fase aquosa, respectivamente.

Relacionando-se as equações 1, 7 e 8 podem-se escrever:

$$[ML_n]_{org} = K_{DL}[ML_n]_{aq} = K_{DL}K_f[M^{n+}]_{aq}[L]_{aq}, \text{ fazendo uso da equação 6 tem-se}$$

$$[ML_n]_{org} = \frac{K_{DL}K_f[M^{n+}]_{aq}Ki[HL]_{aq}}{[H^+]_{aq}} \quad \text{Equação-9}$$

Considerando $K_D = \frac{[ML_n]_{org}}{[ML_n]_{aq}}$, substituindo $[ML_n]_{org}$ na equação 9 tem-se:

$$K_D \cong \frac{K_{DL}K_fKi[HL]_{aq}}{[H^+]_{aq}} \quad \text{Equação-10}$$

Pode-se substituir ainda o $[HL_n]_{aq} = [HL_n]_{org}/K_{DL}$, tem-se que, a distribuição do composto de coordenação entre as duas fases obedece a seguinte relação:

$$K_D = \frac{K_{DL} K_f Ki[HL]_{org}}{K_{DL} [H^+]_{aq}} \quad \text{Equação-11}$$

onde, K_D é o coeficiente de distribuição do composto de coordenação nas duas fases do sistema, K_{DL} é o coeficiente de distribuição do composto de coordenação nas duas fases do sistema, K_f é a constante de formação global do composto de coordenação, K_{DL} é a constante de distribuição da espécie ligante e $[HL]$ e $[H^+]$ são as concentrações das espécies ligantes.

Se observada a equação 11 pode-se verificar que o coeficiente de distribuição do composto de coordenação é uma “função” dependente da variação da concentração hidrogênionica do meio e da espécie ligante [9,18].

Outro fator a ser observado, é a existência de espécies que competem pelo ligante (HL) ou pela espécie metálica (M^{n+}) do sistema. Isto poderá levar à formação de outras espécies, afetando diretamente a formação do composto de coordenação e a extração. Um exemplo típico desse caso, é a hidrólise apresentada por algumas espécies metálicas quando em soluções aquosas, sob determinado pH. Este exemplo citado confirma o que anteriormente foi dito, de que algumas variáveis quando presentes no sistema pode influenciar na extração.

3.1.1.5.1- Variações na concentração hidrogênionica

Como discutido anteriormente e através da equação 11, verifica-se que uma variação no valor do pH do sistema influenciará diretamente o coeficiente de distribuição para a extração de um metal envolvido nos diversos equilíbrios químico que se faz presente na extração por solventes [9,10].

Define-se como $pH_{1/2}$, o pH sendo onde a extração corresponde a 50%. Este parâmetro nos indica que, se mantivermos o controle deste pH, é possível, obtermos uma boa separação, e conseqüentemente uma boa extração [10]. Por exemplo, se for adotado como critério para uma boa separação e extração entre dois metais, a diferença de duas unidades no valor de $pH_{1/2}$ será suficiente para separar metais bivalen-

tes e sendo menor ainda para metais que se apresente na forma tetravalente [10]. Como exemplo da aplicação desta discussão têm-se extração de alguns metais por diti-zona (tabela-1).

Tabela-1: $pH_{1/2}$ ótimos para separação e extração de alguns cátions metálicos com ditizona [10,16].

Cátion metálico	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Ag^+	Sn^{2+}	Co^+	Ni^+ e Zn^+	Pb^{2+}
$pH_{1/2}$ ótimo para extração	1	1-2	1-2	6-9	7-9	8	8,5-11

Pode-se verificar pela tabela 1 que, se o $pH_{1/2}$ for mantido sob controle por meio de um tampão, os metais com valores de $pH_{1/2}$ que estão nesta e/ou abaixo desta região são extraídos facilmente. Pode-se também alterar o valor deste $pH_{1/2}$ por meio de agentes mascarantes e/ou complexantes de modo que altere a seletividade para um dado íon metálico de interesse se for o caso; como por exemplo: Cianetos aumentam o valor de $pH_{1/2}$ de mercúrio, zinco e cádmio na extração por ditizona em tetracloreto de carbono [10].

3.1.1.5.2 - Variação na concentração do ligante

Na equação 7 pode-se verificar que a constante de formação do composto de coordenação é definida em termos da espécie que reage com a espécie metálica. Neste sentido se for proporcionado um aumento na concentração desta espécie, o equilíbrio químico que se estabelece, pelo princípio de L \acute{e} Chatelier, ficará deslocado no sentido da formação de mais ânion da espécie ligante. Este deslocamento do equilíbrio no sentido de formação de mais ânion possibilita uma maior formação do composto de coordenação. Isto pode ser visualizado através da figura 1.

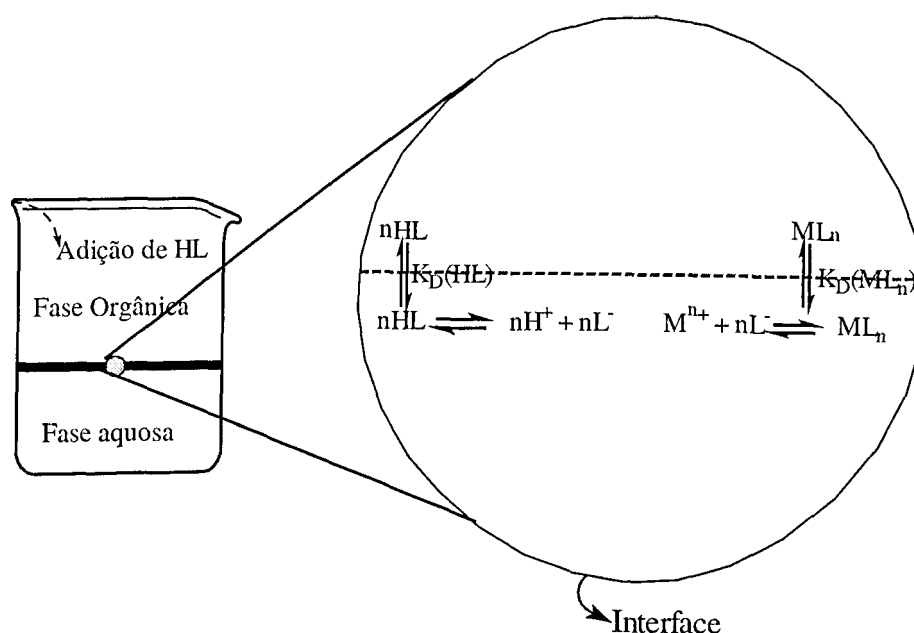


Figura 1- Representação do deslocamento do equilíbrio químico, mediante aumento na concentração do ligante.

No caso, o(s) composto(s) de coordenação(ões) formados são normalmente pouco polares ou apolares, fato este que os levam a possuir uma maior afinidade pela parte hidrofóbica do sistema, caracterizando assim a possibilidade de uma maior quantidade de composto extraído.

3.1.1.5.3 - Utilizações de outros agentes ligantes

A utilização de outros agentes ligantes no sistema pode induzir uma competição entre estes ligantes e a espécie metálica, pela formação do composto de coordenação ou ainda promover um mascaramento de uma espécie metálica que poderia interferir na formação do composto de coordenação de interesse [8,10]. Por exemplo, na separação de íons mercúrio e cobre em pH=2, empregando o ligante ditizona em solução de tetracloreto de carbono, a adição de EDTA forma, com o íon cobre um composto de coordenação solúvel em água [10]. Devido a sua alta solubilidade na fase aquosa, o composto de coordenação formado entre o EDTA e o íon cobre não é

extraído para a fase orgânica. Deste modo o EDTA promove um mascaramento do íon cobre, deixando o íon mercúrio livre para se coordenar com o ligante ditizona, sendo então extraído para a fase orgânica devido ao seu alto caráter hidrofóbico [10].

Entre os agentes ligantes com caráter mascarantes mais comumente empregados estão os cianetos, tiocianatos, tiosulfatos, tartaratos, citratos e o próprio EDTA citados no exemplo acima [8-10].

3.1.1.5.4 -Utilização de agentes salificadores ou efeito Salting-out

A adição de sais inertes, como por exemplo nitrato de sódio, cloreto de sódio, nitrato de cálcio e outros, em um sistema de extração líquido-líquido, provocam neste um efeito conhecido como efeito salting-out [7].

Este efeito é caracterizado pela dissociação de um eletrólito em uma das fases do sistema, acarretando assim uma saturação na interface através das interações que se estabelecem entre os íons dissociado do eletrólito e as moléculas de um dos solventes do sistema, onde normalmente é a água.

Esta saturação, da interface do sistema através das interações que se estabelecem entre as moléculas de um dos solventes e os íons do eletrólito provocam um aumento da força iônica² no sistema, afetando vários parâmetros tais como: constante dielétrica, densidade de carga, potencial eletrostático, etc...[19] ocasionando deste modo uma alteração na solubilidade do(s) soluto(s) e/ou do(s) produto(s) de uma reação [7]. Possivelmente esta alteração na solubilidade do(s) soluto(s) e/ou ainda do(s) produto(s) devem-se conseqüentemente a possíveis alteração(ões) que vêm a ocorrer no equilíbrio que se estabelecem entre as fases do sistema de extração.

Se considerar um sistema onde há uma reação entre um ligante e uma espécie metálica M^{n+} qualquer, formando um composto de coordenação, qualquer variação provocada na força da iônica do meio através da adição de um eletrólito, este induz um deslocamento dos equilíbrios químicos de dissociação do ligante e de formação

² Força Iônica – definida como a somatória do produto das concentrações das espécies iônicas genéricas (Ci), pela sua carga elétrica (Zi) dividida por 2 { $\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \times Z_i^2$ } [9-11].

do composto de coordenação. Este último deslocamento, por sua vez resulta em um aumento da quantidade de composto de coordenação extraído para a fase orgânica, devido ao aumento no coeficiente de atividade causado pelo aumento da carga extra. Veja a representação deste deslocamento de equilíbrios na figura 2.

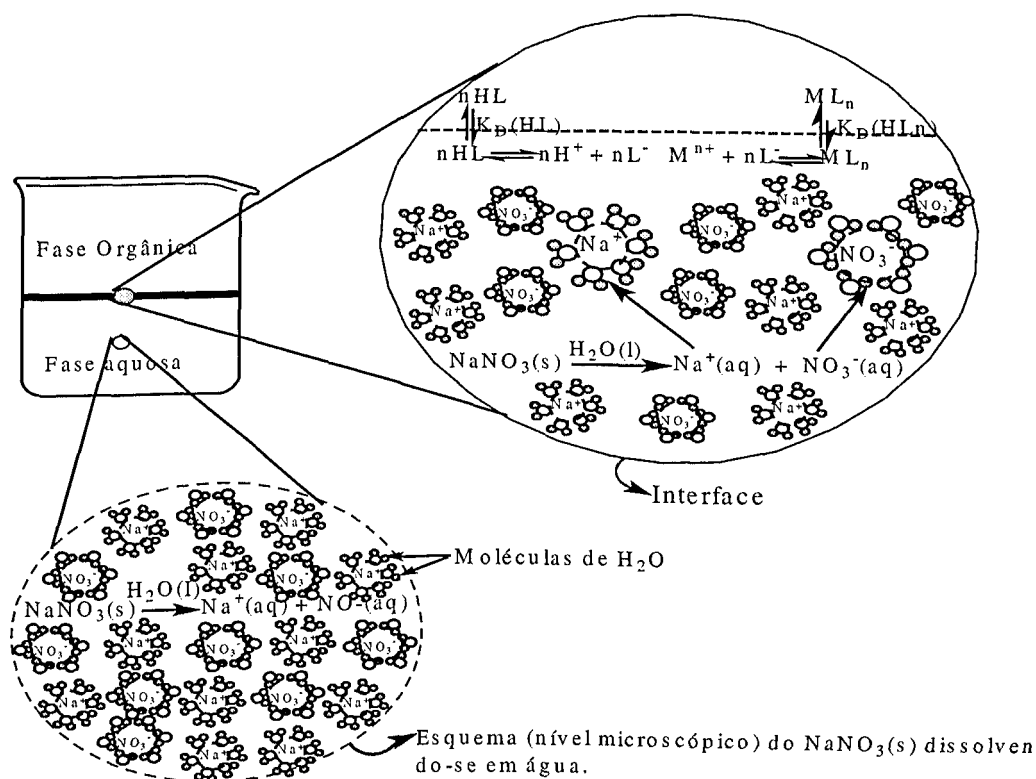


Figura 2- Efeito da força iônica pela adição de um eletrólito no deslocamento do equilíbrio químico.

3.1.1.5.5 - Utilização do efeito sinérgico

O sinergismo é um fenômeno pelo qual, dois reagentes, quando usados em conjunto, extraem um íon metálico com eficiência maior que a ação de cada um separadamente.

A adição de outras espécies ligantes provocando a formação de compostos de coordenação mistos é especialmente evidente nos casos onde a capacidade de coordenação do íon metálico não está plenamente utilizada [10,20].

3.2 - Extração líquido-líquido por separação de fases

3.2.1 - Extração homogênea

A extração homogênea líquido-líquido primeiramente foi obtida quando dois grupos [21,22] paralelamente apresentaram resultados publicados em que, extrações eram obtidas a partir do rompimento do equilíbrio das fases de soluções homogêneas obtidas pela mistura de carbonato de propileno e água [21]. Neste sistema, uma mistura de carbonato de propileno e água imiscível entre si na temperatura ambiente, se tornava totalmente miscível quando a mistura era aquecida até uma temperatura de 70 °C. Quando então, a mistura homogênea de carbonato de propileno e água atingia novamente à temperatura ambiente, reconstituía-se novamente um sistema heterogêneo.

Belcher et al [22], interessados na separação de diferentes compostos de coordenação por cromatografia em fase gasosa, necessitavam que estes estivessem dissolvidos em um solvente orgânico. Para isto usaram uma mistura de água contendo um íon metálico dissolvido e benzeno. A esta mistura adicionaram-se etanol obtendo-se uma mistura homogênea líquida ternária.

Para a separação das fases da solução ternária obtida e conseqüente extração do composto de coordenação no solvente desejado, Belcher et al [22] empregou duas técnicas:

- 1º) Adição de excesso de água até o rompimento do equilíbrio das fases.
- 2º) Evaporação lenta do excesso de água, até que haja uma separação das fases.

3.2.2 - Extração líquido-líquido por fase única

A técnica proposta por Martins [5] consiste na formação de uma mistura líquida ternária formada por uma solução aquosa contendo a(s) espécie(s) metálica(s) de interesse e uma solução extratora imiscível na solução aquosa formada por um

solvente orgânico contendo a espécie ligante capaz de coordenar com a(s) espécie(s) metálica(s). Estes dois solventes são levados a um estado de miscibilidade total através da adição de uma quantidade de um terceiro solvente miscível (consoluto), em qualquer proporção com os dois solventes anteriores. A solução resultante é denominada de solução fase única e é onde ocorre a reação química desejada, facilitada pelo contato mais efetivo dos reagentes que estavam originalmente em solventes imiscíveis [5,23,25].

A extração por fase única [5,23,25] difere fundamentalmente da extração líquido-líquido comumente usada, e aqui, denominada de extração líquido-líquido convencional (figura 3), pelo simples fato do sistema apresentar-se com uma só fase líquida até o momento da separação das fases (figura 4), quando se dá a extração. Sendo assim, as possíveis reações químicas se dão todas na solução fase única, contrariamente o que acontece na extração líquido-líquido convencional, onde as reações ocorrem essencialmente na fase aquosa [8,11,25,26]. Uma característica importante da solução fase única é a sua capacidade em dissolver, com certas limitações, tanto compostos inorgânicos como orgânicos [5,23,25].

Para estudos de extrações de espécies metálicas, via reação de formação de compostos de coordenação, o equilíbrio das fases dos solventes na solução fase única, pode ser rompido pela adição de um volume extra pré-estabelecido de um dos solventes imiscíveis (água ou solvente extrator). Este processo, permite o rompimento do equilíbrio das fases da solução fase única e conseqüente extração do composto de coordenação formado para a fase orgânica, concluindo deste modo à execução do procedimento para a aplicação da técnica de extração. Após o composto de coordenação ser extraído para a fase orgânica, este pode ser analisado diretamente por processos eletrônicos, tais como absorção atômica ou molecular na região do UV-Vis.

Recentemente diversos estudos de avaliação da técnica de extração fase única para compostos de coordenação foram apresentados em diferentes sistemas ternários de solventes, tais como: água-etanol-clorofórmio, água-acetona-benzeno, água-etanol-metilisobutilcetona, água-acetona-etanol, N,N'-dimetilformamida-água-etanol, água-acetona-diclorometano [5,23,25,27,31-35].

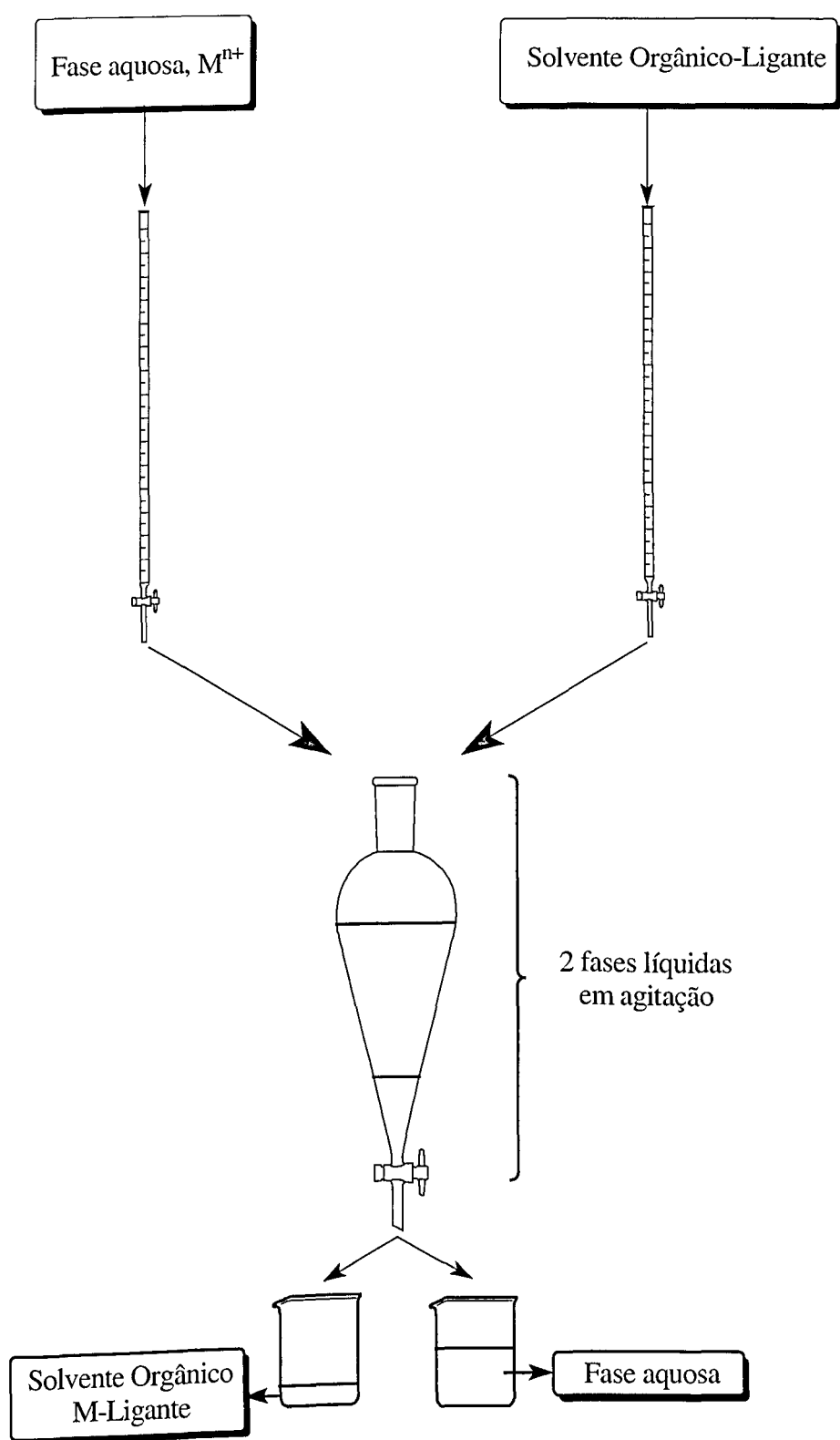


Figura 3 - Esquema ilustrativo do sistema de extração líquido-líquido por solvente convencional [27].

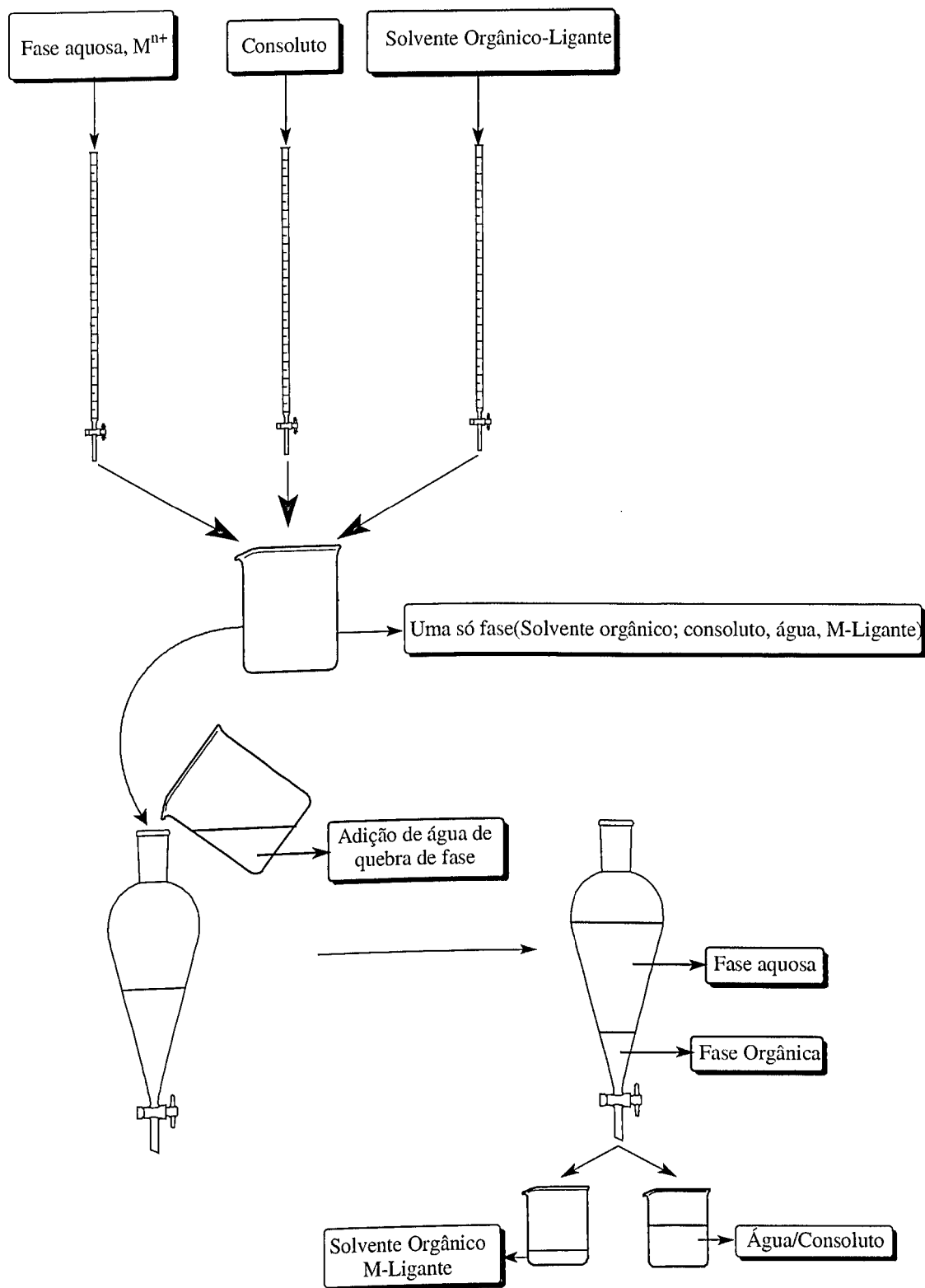


Figura 4 - Esquema ilustrativo do sistema de extração líquido-líquido por fase única [27].

A técnica de extração por fase única também já foi proposta como metodologia determinativa de molibdênio no sistema dos solventes água-etanol-clorofórmio [30]. Já o sistema dos solventes água-acetona-metilisobutilcetona com formação de composto de coordenação de molibdênio foi proposto para estudos de extrações empregando um sistema de análise em fluxo (FLA) monossegmentado. Também, empregou-se recentemente a solução fase única como meio reacional para obtenção do ácido adípico (ácido Hexanodióico), via reação de clivagem oxidativa do ciclohexeno em solução fase única com permanganato de potássio [23].

3.3 - Características das espécies químicas envolvidas no sistema de solução fase única em estudo.

O sistema fase única utilizada neste trabalho é constituído de água, etanol e clorofórmio, tendo como ligante o 1-(2-Piridilazo)-2-naftol e como íon metálico o elemento químico cádmio.

3.3.1 - Etanol

O Etanol é um líquido incolor, de massa molar igual a $46,07 \text{ g mol}^{-1}$. Possui densidade de $0,7893 \text{ g cm}^3$ a 20°C e ponto de ebulição de $78,3^\circ\text{C}$ [36,37]. Apresenta extensa solubilidade em água devido às interações de ligações de hidrogênio efetuadas entre o seu grupo hidroxila e os pólos negativos e positivos da(s) molécula(s) de água. Também apresenta extrema solubilidade em solventes orgânicos devido às interações do tipo dipolo-dipolo induzido que se estabelecem entre a sua parte apolar e a parte apolar do(s) outro(s) solventes(s) orgânicos(s) empregados no sistema, que como por exemplo, podemos citar o clorofórmio que é o solvente orgânico empregado neste trabalho.

A toxicidade do etanol, é considerada moderada-baixa por vias orais, intravenosas, cutâneas e provavelmente também por inalação [38]. O etanol oxida-se rapi-

damente no corpo produzindo dióxido de carbono e água e, nenhum efeito cumulativo ocorre [38,39]. O Etanol também possui uma grande importância comercial como solvente e intermediário químico. É um solvente industrial e farmacêutico muito importante, sendo ainda utilizado como matéria prima para a obtenção de outros produtos como por exemplo (em reações com ácidos carboxílicos) obtenção de ésteres [38,40,41].

Empregando, a extração líquido-líquido convencional Jurriaanse e Moore [42] observou que a adição de etanol à fase orgânica produzia um aumento na eficiência da extração do composto de coordenação formado pelo nióbio com 2-tenoiltrifluoroacetona (HTTA). Os autores propuseram que o etanol, provavelmente, favoreceria o deslocamento das moléculas de água que solvatavam o composto de coordenação, obtendo-se um composto mais hidrofóbico e, portanto mais facilmente extraível pelo solvente extrator [43].

Devido à sua total miscibilidade tanto em solventes orgânicos como em meio aquoso, aliado ainda ao seu baixo custo, o etanol tem sido empregado como consolutos em vários sistemas de extrações [43], inclusive em extrações por fase única [5,23,27,32-35]. Silva e Martins [23] observaram outra importante característica para este reagente, quando no sistema água-etanol-metilisobutilcetona, permitiu que o volume da fase orgânica recuperada, após rompimento do equilíbrio das fases da solução fase única pela adição de excesso de água, fosse praticamente igual ao volume do solvente extrator empregado inicialmente.

3.3.2 - Clorofórmio

O clorofórmio também conhecido como triclorometano é um líquido incolor de sabor adocicado, cuja massa molar é de $119,38 \text{ g mol}^{-1}$, apresenta densidade igual a $1,483 \text{ g cm}^{-3}$ a 25°C e ponto de ebulição de $61,7^\circ\text{C}$ [36,37].

Devido à sua alta pressão de vapor (160 mmHg a 20°C), é aconselhável mantê-lo em frascos bem fechado, uma vez que é extremamente tóxico [44]. Por ingestão e/ou inalação, os vapores são rapidamente absorvidos pelo trato gastrointestinal

[45,46]. Após ingestão pela via oral, é rapidamente e quase que totalmente absorvido tanto pelos animais como pelo homem. As concentrações sanguíneas máximas de clorofórmio são atingidas dentro de 1 a 1,5 horas após a ingestão.

A exposição humana por inalação, 60 a 80% de todo o clorofórmio inalado é absorvida [47]. A exposição ao clorofórmio, em um ambiente contendo 13,2 a 31,8 g de CHCl_3 / m^3 de ar, durante 3 a 10 minutos, resulta numa absorção de 73% [47]. O triclorometano também pode ser absorvido pela pele. Em estudo para se verificar a contribuição relativa da absorção dérmica e pulmonar, durante um banho de ducha, foi constatado que ambos os tipos de absorção são equivalentes [47].

O clorofórmio quando absorvido entra rapidamente na corrente sanguínea e é transportado para os tecidos. Devido a sua predominante lipossolubilidade, acumula-se em tecidos com alto teor lipídico, como o tecido adiposo, fígado e rins [45]. Em estudos de concentrações do clorofórmio (mg/Kg de peso seco), foram encontrados as seguintes distribuições: tecido adiposo: 5 a 68, fígado: 1 a 10, rins: 2 a 5 e cérebro: 2 a 4. Dentre os trialometanos, o clorofórmio é biotransformado no fígado levando a formação de fosgênio [47]. O fosgênio pode reagir rapidamente com a água levando a formação de dióxido de carbono e cloreto de hidrogênio. Uma outra via de biotransformação é a reação com a cisteína ou glutathione dando produtos secundários ou com macromoléculas intracelulares induzindo danos celulares.

Os sintomas de exposição a esta substância incluem náuseas, vômitos, irritação dos olhos e pele, inconsciência e morte. Os efeitos crônicos observados são caracteristicamente retardados quando a exposição ocorre em concentrações baixas, admitindo-se período de latência para a carcinogenicidade. Existem evidências que o clorofórmio é carcinogênico para ratos e camundongos [48,49], sem contudo haver qualquer indicação para o homem. Todavia, pode-se considerar que apresente risco para exposições humanas [53]. Um outro fator a considerar, é que pessoas consideradas alcoólatras sofrem os efeitos dessa substância prematuramente e com mais intensidade [39].

O clorofórmio também se destaca como um bom solvente para aplicações em extrações por solventes, pois:

- É estável e disponível facilmente no comércio, uma vez que é muito utilizado para finalidades industriais [41].
- É fracamente solúvel em soluções aquosas [36,37], sendo portanto, facilmente recuperado de soluções fase única através do rompimento do equilíbrio das fases do sistema.
- No sistema água-etanol-clorofórmio consegue-se sua rápida separação pela sua adição em excesso e/ou pelo excesso de adição de água [27,32,35].

3.3.3 - Ligante 1-(2-piridilazo)-2-naftol

O 1-(2-piridilazo)-2-naftol, também denominado de PAN é um indicador ácido-base sólido amorfo de coloração vermelho-alaranjado à temperatura ambiente bastante conhecido. Frequentemente é usado como reagente colorimétrico em titulações de complexometria para determinação quantitativa e qualitativa de uma variedade de íons metálicos [25,26,52-55].

As reações de formação de composto de coordenação entre íons metálicos e o ligante PAN é extremamente dependente da variação da concentração hidrogênionica do meio reacional. Isto se deve a protonação em meio ácido do átomo de nitrogênio do grupo piridina, e conseqüente ionização do hidrogênio do grupo hidroxila em meio básico [52-56]. Dependendo do pH do meio reacional, as formas assumidas por esse ligante adquirem diferentes tonalidades de cores [53-55]. Isto pode ser observado através da figura 6.

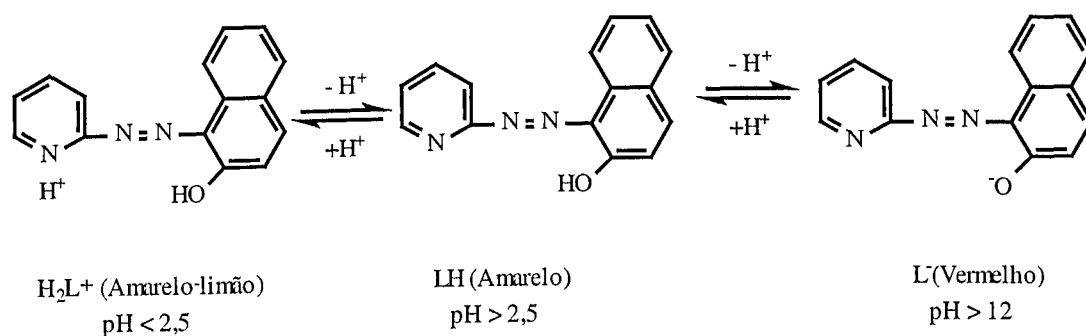


Figura 5 - Formas adquiridas pelo ligante PAN dependendo do pH do meio [51,54].

Pode-se verificar por meio da figura 5, que em meio ácido, há uma protonação do átomo de nitrogênio do grupo piridina. Isto faz com que esta forma protonada seja muito freqüentemente usada em soluções aquosas, a qual apresenta uma coloração amarelo-limão. Entretanto, a forma molecular e iônica é praticamente insolúvel em solução aquosa, mas altamente solúvel em solventes orgânicos, a quais podem apresentar coloração variando do amarelo ao vermelho dependendo do grau de basicidade do meio reacional [51,54].

Devido a estas características, aliada à sua alta sensibilidade e “seletividade”, este reagente orgânico polidentado, é capaz de se coordenar com mais de vinte íons metálicos [51,55,56] formando compostos de coordenação intensamente coloridos, e em muitos casos praticamente insolúveis em água. Esta insolubilidade em meio aquosa, faz com que este ligante seja extremamente utilizado [52-63] na separação, extração e determinação de muitos íons metálicos.

3.3.4 - Cádmio

O cádmio existe na crosta terrestre em baixas concentrações, associado geralmente ao zinco, na forma de depósito de sulfeto [64]. É um metal de; cor prata clara, dúctil, mole e maleável. Apresenta peso molecular de 112,41 g.mol⁻¹ e número atômico 48. Tem ponto de fusão e ebulição respectivamente, iguais a 321°C e 767,2 °C, densidade de 8,64 g.m⁻³, sendo por isso denominado de “metal pesado”. Emite vapores, mesmo quando em temperaturas inferiores ao seu ponto de ebulição e em seu estado sólido, sendo insolúvel na água e nos solventes orgânicos usuais e oxidando-se em presença de ar e de umidade [64 - 66].

O cádmio pode causar intoxicações agudas [66-69] em trabalhadores, por exposição direta em seus locais de trabalho e em populações de áreas industriais poluidoras [70-72]. O cádmio absorvido pelo homem e por animais em geral concentra-se em vários órgãos [67,69,73-75], na urina e no sangue, com acúmulo no fígado e rins [1,2]. Quantidades significantes e progressivas deste metal vêm sendo introduzidas no meio ambiente [1,2,76] a partir de fontes naturais, estando largamente distribuído na

água e no ar contaminados e apresentando um tempo de retenção nos órgãos exposto em décadas [1,2].

O cádmio é usado em numerosos materiais como revestimento à prova de corrosão em ligas metálicas, pigmentos (sobretudo vermelho e o amarelo), estabilizadores, manufaturas de PVC, fertilizantes fosfatados, baterias de veículos e celulares, revestimentos eletrolíticos de metais, acabamentos de peças, fabricação de pedrapome e de pastas de limpeza, em pisos, plásticos, vidros e decapagens [1,2, 65,73].

A exposição ao cádmio pode ser ocupacional ou não, trabalhadores de indústrias estão sujeitos a inalar o cádmio ou retê-lo em contato com a pele. Exposições não ocupacionais podem ocorrer por meio da ingestão de alimentos e de água. Um exemplo dessa exposição ocorreu no Japão após a segunda guerra mundial, onde pessoas, particularmente mulheres idosas que haviam gerado muitos filhos e que se alimentavam de dietas pobres, principalmente o arroz contaminado com excesso de cádmio irrigado com a água de um rio contaminado pela eliminação desse metal proveniente de uma indústria processadora de minérios de chumbo e zinco [74]. Essas pessoas desenvolveram com isso uma doença degenerativa dos ossos denominada de itaí-itaí ou aí-aí, por causar muitas dores nas articulações [1,2,71,72,74,76-78]. Também o hábito de fumar é uma importante fonte de contaminação para o homem. A carga corporal de cádmio no organismo de indivíduos fumantes é o dobro daquela dos não fumantes [1,2,77], sendo que a média diária de fumantes oscila de 2 a 4µg de cádmio (correspondente a 20 cigarros por dia) [74].

O cádmio absorvido pelo homem via alimentos ou água ou ainda inalado sob a forma gasosa pode concentrar-se em vários órgãos como fígado, rins, sistema nervoso, intestinos, ossos em substituição ao zinco [1], pele e testículos [67], comprometendo o perfeito funcionamento dos mesmos.

Além de carcinogênico, o cádmio tem se mostrado lesivo ao DNA [79-82]. Existe toxicidade, carcinogenicidade e teratogenicidade do cádmio para o homem e animais. O dano renal ocorre após o dano hepático via liberação do complexo metal-proteína ligante, o que pode ter uma relação importante na nefrotoxicidade observada na resposta crônica da exposição ao cádmio. Emanações metálicas de cádmio podem ocasionar manifestações respiratórias como tosse e focos broncopneumônicos secundários.

dários ao envenenamento agudo [83], diferentemente da toxicidade crônica originada a partir do acúmulo de cádmio no corpo humano.

Contudo, o cádmio não é considerado “tão tóxico” como o chumbo, arsênio, mercúrio, cromo, pois possui um mecanismo de regulação no organismo como o zinco [1,2,84]. Esta regulação se dá via formação de um composto de coordenação (metal-proteína ligante) com uma proteína denominada de metalotioneína. Essa proteína possui um grupo sulfidrila (SH) capaz de se ligar rapidamente com cátions de metais pesados ingeridos ou a moléculas contendo tais metais [1]. Pelo fato da ligação resultante metal-enxofre afetar a enzima como um todo, ela não pode atuar com normalidade, e, em consequência, a saúde vê-se afetada de maneira desfavorável, muitas vezes fatal. Portanto, quando a quantidade desse metal supera a capacidade de ação da proteína têm-se os efeitos tóxicos. Um método, portanto, de tratamento médico comum para envenenamento agudo causado por metais pesados consiste na administração de um composto que atraia o metal de maneira ainda mais forte que a enzima; em seguida, o conjugado metal-composto será solubilizado e excretado do organismo [1,2].

A vida média biológica de cádmio é superior a dez anos, com valores acima de 80% de carga corpórea concentrados nos rins, fígado e ossos. Por esse motivo, efeitos adversos à saúde podem aparecer mesmo após a redução ou a cessação à exposição ao cádmio. Por esses motivos têm-se, atualmente assistido uma preocupação crescente de se desenvolver métodos de determinação que sejam capazes de detectar quantidades cada vez menores de metais, especialmente de metais pesados.

No caso do cádmio, este pode ser determinado por absorção atômica de chama com geração de vapor [85], absorção atômica com injeção em fluxo [86], absorção atômica de chama [87-93], métodos espectrofotométricos associados a reações de formação de compostos de coordenação [94-98], ICP-Plasma indutivamente acoplado [99,100], métodos cromatográficos [101,102] e voltamétricos [103-105]. Mais recentemente, tem se utilizado a extração pela técnica do ponto nuvem [106-109] associado aos métodos de determinação espectrofotométricos para a determinação de cádmio.

Capítulo- 4

4- PARTE EXPERIMENTAL

"Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer."

Albert Einstein

4.1- Diagrama de Fases .

Para obter a relação dos componentes (água, etanol e clorofórmio) na mistura a ser utilizada, empregou-se a titulação de fases [110,111], em que o sistema consistindo de dois componentes miscíveis, é titulado com o terceiro componente.

Titulou-se diversas vezes, separadamente, com água, o par etanol-clorofórmio, mantendo-se constante o volume de etanol e variando-se o volume de clorofórmio. Tendo ainda a água como titulante manteve-se constante o volume de clorofórmio e variou-se o volume de etanol. Titulou-se também o par água-etanol com clorofórmio. O ponto final das titulações é observado quando se atinge o ponto de opalescência. Os valores dos volumes dos solventes água-etanol-clorofórmio foram convertidos para porcentagem em massa definindo a curva binodal do sistema, isto é, curva que divide o diagrama de fases [111] em duas regiões; uma monofásica e outra bifásica.

4.2- Espectro de absorção.

Para a obtenção do espectro de absorção molecular do ligante 1-(2-piridilazo)-2-naftol, usou-se uma solução fase única³ obtida com a mistura de 2,0 mL de água deionizada, 12,0 mL de etanol P.A. e 5,0 mL de solução de PAN⁴ 0,005 %m/v em clorofórmio. Obtendo-se em seguida a leitura de absorvância desta solução, tendo a solução fase única como um branco.

Para a obtenção do espectro do composto de coordenação bis[1-(2-piridilazo)-2-naftalato]cádmio(II), representado de agora em diante por $\text{Cd}(\text{PAN})_2$, usou-se solução fase única obtida com a mistura de 2,0 mL de solução aquosa de cádmio(II)⁵ a 50,0 mg/L, 12,0 mL de etanol P.A. e 5,0 mL de solução de PAN a 0,005 %m/v em clorofórmio, tendo um branco de reagentes como referência.

Obteve-se para cada solução um espectro de absorção molecular na região do visível, 380 a 780 nm, sendo todas as leituras de absorção realizadas em um espectrofotômetro HP 8453 usando cela de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico.

4.3- Curva de formação do composto de coordenação.

Para uma solução fase única 2:12:5 v/v água-etanol-clorofórmio, respectivamente, mantendo constante as concentrações das soluções de PAN a 0,005 %m/v em clorofórmio e de cádmio a 50,0 mg L⁻¹ na porção aquosa, variou-se o pH da porção aquosa no intervalo de 1 a 10, com incrementos de 1 unidade. Para adequação do pH empregou-se solução diluída tanto de ácido nítrico como de hidróxido de sódio. Para cada solução fase única obteve-se a absorvância a 548 nm, em espectrofotômetro HP 8433, tendo um branco como referência, mantendo constante a temperatura de 20 °C ± 2.

³ Solução Fase Única – É qualquer mistura homogênea dos solventes água-etanol-clorofórmio empregada no sistema.

⁴ Todas as soluções de PAN (Vetec) foram obtidas no momento do experimento pela dissolução deste em clorofórmio (Quimex).

⁵ Todas as soluções aquosas de cádmio(II) (Merck), foram obtidas por diluição a partir de solução aquosa de 1000 mg L⁻¹.

4.4- Estudo do tempo de reação

Empregando-se três soluções fase única de mesma composição do item 4.3, e os valores de pH = 5,5, 6,0 e 6,5 para a porção aquosa, observou-se a variação nos valores de absorvância do composto de coordenação formado na reação química.

Para cada solução fase única, obtiveram-se as leituras de absorvância a 548 nm, em espectrofotômetro HP 8433, tendo-se um branco como referência. Os valores de absorvância foram acompanhados no intervalo de 10 minutos a 60 minutos.

4.5- Estudo da concentração do ligante.

Empregando-se a mesma composição da solução fase única descrita no item 4.3, concentração de cádmio(II) em 20,0 mg/L na porção aquosa, estudou-se a concentração do ligante no clorofórmio para as concentrações de 0,0025, 0,0050, 0,0075, 0,0100 e 0,0125 %m/v.

Os valores de absorvância do composto formado foram obtidos a 548 nm em espectrofotômetro HP 8433 contra um branco de reagentes em cubeta de vidro de 1,0 cm de caminho óptico mantendo constante a temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$.

4.6- Curva analítica de calibração para cádmio (II) .

Empregando-se a mesma composição dos solventes água-etanol-clorofórmio descrita no item 4.3, concentração de ligante no clorofórmio em 0,010 %m/v, pH da solução aquosa de cádmio a 6,0, temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ e variando-se a concentração de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única, obteve-se então a curva analítica de calibração e determinou-se suas figuras de mérito, tendo um branco como referência.

4.7- Influência da composição dos solventes água-etanol-clorofórmio na sensibilidade.

Neste estudo efetuou-se um planejamento de misturas na região monofásica dos solventes água-etanol-clorofórmio com 11 misturas ternárias recomendadas [112] para este tipo de estudo, que estão apresentadas na figura 6.

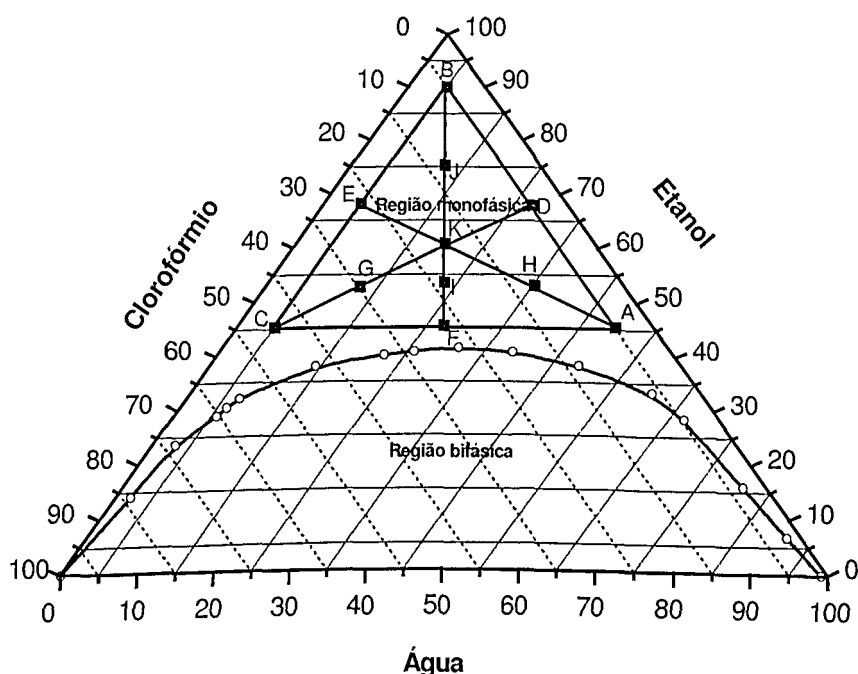


Figura 6 - Diagrama ternário com os pontos do planejamento experimental das misturas homogêneas.

Para o preparo das misturas homogêneas manteve-se constante na porção aquosa da solução fase única a concentração de cádmio(II) em 6,0 mg/L, a de ligante em clorofórmio a 0,010 %m/v, tempo de reação de 10 minutos e pH da porção aquosa em 6,0. Obteve-se as medidas de absorvância em 548 nm contra um branco de reagente.

4.7.1 - Curva analítica de calibração otimizada.

Empregando-se a mistura dos solventes na proporção, respectivamente, de água-etanol-clorofórmio de 1:40:13 v/v, obteve-se uma nova curva analítica de calibração e determinou-se suas respectivas figuras de mérito tendo um branco de reagente.

Manteve-se para isto, o pH da porção aquosa em 6,0, tempo de reação de 10,0 minutos, concentração do ligante no clorofórmio em 0,010 %m/v, temperatura a $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ e variou-se a concentração de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única.

4.8 - Estudo para a extração do composto de coordenação $\text{Cd}(\text{PAN})_2$.

4.8.1 - Estudo do volume de água para separação das fases

A separação da fase orgânica na solução fase única e extração do composto $\text{Cd}(\text{PAN})_2$ foi estudada rompendo-se o equilíbrio das fases da solução fase única com adição de 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 e 60,0 mL de água num funil de separação, vertendo-se sobre esta a solução fase única composta por 1:40:13 v/v de água-etanol-clorofórmio respectivamente.

4.8.2 - Estudo da influência do pH e da temperatura da água de separação.

Para verificação da influência do pH e da temperatura na extração do composto de coordenação $\text{Cd}(\text{PAN})_2$ formado, empregou-se um estudo quimiométrico de análise de superfície de resposta [112], sendo a resposta avaliada a variação de absor-

vância (ΔAbs)⁶ do composto de coordenação extraído na fase orgânica. Adotou-se como nível baixo (-) e alto (+) do planejamento fatorial tipo estrela 2^2 os respectivos valores: 3,0 e 7,5 para o pH da porção aquosa da solução fase única e 10 °C e 25 °C para variável temperatura da água de separação.

Manteve-se constante, respectivamente, neste estudo a proporção dos solventes água-etanol-clorofórmio em 1:40:13 v/v, concentração de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única em 6,0 mg/L, concentração do ligante PAN no clorofórmio em 0,010 % m/v e volume da água de separação em 30,0 mL.

4.8.3 - Influência da concentração do ligante na extração.

Para duas soluções fase única, composta respectivamente por 1:40:13 v/v de água-etanol-clorofórmio, mantendo-se constante a concentração de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única em 6,0 mg/L, promoveu-se variações na concentração do ligante PAN na porção clorofórmio da solução fase única de 0,010 a 0,120 %m/v, com incremento de 0,04 unidade, mantendo-se um tempo de reação de 10 minutos. Em seguida, verteu-se uma das soluções fase única sobre 30,0 mL da água de separação a pH= 9,0 e temperatura de 20 °C \pm 2 para o rompimento do equilíbrio das fases dessa solução, mantendo a outra como referência.

Após o rompimento do equilíbrio das fases dessa solução fase única, recolheu-se à fase orgânica, reconstruindo-se a composição original da solução fase única (1: 40: 13 v/v) através da adição de 1 mL de água deionizada a 20 °C \pm 2 no pH = 6,0 e álcool etílico P.A. até completar o volume da solução fase única original de 54 mL. Obtiveram-se a seguir as leituras de absorvância a 548 nm do composto de coordenação tanto na solução fase única referência como na solução fase única reconstruída, tendo como referência seus brancos.

⁶ (ΔAbs) é igual a diferença entre o valor de absorvância obtido para a solução fase única contendo o composto $\text{Cd}(\text{PAN})_2$ e a absorvância para a solução fase única contendo apenas o ligante, PAN.

4.8.4 - Influência da adição de eletrólitos na água de separação.

Empregou-se a adição de 30,0 mL de solução aquosa de nitrato de sódio⁷, em concentrações variando de 10^{-1} a 10^{-8} mol/L, em substituição à água de separação pura para o rompimento do equilíbrio das fases da solução fase única. A solução fase única empregada foi constituída respectivamente pela proporção de 1:40:13 v/v de água-etanol-clorofórmio. Manteve-se constante no experimento, a concentração de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única a 6,0 mg/L, concentração de ligante PAN em clorofórmio a 0,010 %m/v e temperatura em $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$.

Após o rompimento do equilíbrio das fases da solução fase única, recolheu-se a fase orgânica, reconstruindo-se a composição original da solução fase única, conforme discutido no item 4.9.1. Obteve-se a seguir as leituras de absorvância do composto de coordenação na solução fase única reconstruída tendo como referência um branco.

4.8.5 - Estudo da combinação das variáveis: concentração do ligante e pH da água de separação com eletrólito.

Para duas soluções fase única, composta respectivamente por 1:40:13 v/v de água-etanol-clorofórmio, mantendo-se constante a concentração de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única em 6,0 mg/L, concentração do ligante PAN a 0,10 % m/v e tempo de reação de 10 minutos. Obteve-se a seguir o rompimento do equilíbrio das fases de uma das duas soluções fase única inicialmente preparadas, vertendo-se esta sobre 30,0 mL da solução de nitrato de sódio a 10^{-7} mol/L em pH= 9,0, mantendo como referência a outra solução fase única.

Após o rompimento do equilíbrio das fases da solução fase única, recolheu-se a fase orgânica e reconstruiu a composição original da solução fase única (1: 40: 13 v/v), através da adição de 1 mL de água deionizada a $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ no pH = 6,0 e álcool

⁷ Solução aquosa de nitrato de sódio – Todos os volumes das soluções de nitrato de sódio (Quimis) foram preparadas no momento do experimento pela dissolução do sal (P. A.) em água deionizada.

etílico P.A. até completar o volume da solução fase única original de 54 mL. Obteve-se a seguir as leituras de absorvância do composto de coordenação tanto na solução fase única referência como na solução fase única reconstruída, tendo como referência seus brancos.

4.9 - Curva analítica de calibração obtida diretamente na fase orgânica após a extração.

Para soluções fase única, composta respectivamente por 1:40:13 v/v de água-etanol-clorofórmio, mantendo-se a concentração do ligante PAN a 0,10 % m/v, tempo de reação de 10 minutos, 30,0 mL de solução aquosa de nitrato de sódio 10^{-7} mol/L em pH= 9,0 e variando-se a concentração de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única, obteve-se três curvas analíticas de calibrações.

- I. Diretamente na solução fase única sem rompimento do equilíbrio das fases desta solução.
- II. Mediante o rompimento e reconstrução do equilíbrio fases da solução fase única original, como descrito anteriormente.
- III. Diretamente na fase orgânica, obtida após rompimento do equilíbrio das fases da solução fase única.

Para o rompimento do equilíbrio das fases das soluções fase única utilizada para a obtenção das curvas analíticas de calibrações II e III, verteu-se estas soluções fase únicas separadamente sobre os 30,0 mL da solução de nitrato de sódio num funil de separação.

Após o rompimento do equilíbrio das fases das duas soluções fase única, recolheu-se às fases orgânicas obtidas, mantendo-se uma das fases orgânicas pura conforme item (III), reconstruindo-se a outra fase orgânica, conforme item (II), para a composição original da solução fase única (1:40:13 v/v) pela adição de 1 mL de água deionizada a $20^{\circ}\text{C} \pm 2$, em pH = 6,0, álcool etílico P.A. até completar o volume da solução fase única original de 54 mL. Obtiveram-se a seguir as leituras de absorvância em triplicatas do composto de coordenação tanto na solução fase única, conforme

descrito no item (I), como na solução fase única reconstruída, conforme item (II) e diretamente na fase orgânica conforme item (III), tendo, respectivamente, como referência seus brancos.

Capítulo- 5

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

"O ser humano vivencia a si mesmo, seus pensamentos, como algo separado do resto do universo - numa espécie de ilusão de ótica de sua consciência. E essa ilusão é um tipo de prisão que nos restringe a nossos desejos pessoais, conceitos e ao afeto apenas pelas pessoas mais próximas. Nossa principal tarefa é a de nos livrarmos dessa prisão, ampliando o nosso círculo de compaixão, para que ele abranja todos os seres vivos e toda a natureza em sua beleza. Ninguém conseguirá atingir completamente este objetivo, mas lutar pela sua realização já é por si só parte de nossa liberação e o alicerce de nossa segurança interior".

Albert Einstein

5.1 - Diagrama de Fases

Os volumes gastos de titulante nas titulações de fases de cada série até o aparecimento do ponto de opalescência, assim como as suas respectivas porcentagens em massa, são apresentadas nas tabelas 2, 3, 4 e 5.

Tabela 2 - Titulação de solução de clorofórmio e etanol com água

(Volume de clorofórmio fixo: 10,0 mL)

Volume variável		Titulante			Porcentagem em massa	
Etanol (mL)	Água (mL)	Água	Etanol	Clorofórmio		
7,5	1,1	5,1	27,2	67,7		
10,0	2,3	9,2	31,6	59,1		
15,0	5,6	17,4	36,8	45,8		
20,0	10,6	25,8	38,4	35,8		

* Densidades (g/cm^3) a $25^\circ\text{C} \pm 2$: água – 0,999, etanol – 0,789, clorofórmio – 1,483

Tabela 3 - Titulação de solução de clorofórmio e etanol com água

(Volume de etanol fixo: 10,0 mL)

Volume variável Clorofórmio (mL)	Titulante Água (mL)	Porcentagem em massa		
		Água	Etanol	Clorofórmio
2,0	11,1	50,7	35,9	13,4
5,0	5,4	26,1	38,1	35,8
10,0	2,3	9,2	33,0	58,0
11,0	2,0	7,7	30,3	62,1
12,0	1,9	7,1	28,6	65,0
13,0	1,7	5,9	27,6	66,5

* Densidades (g/cm^3) a $25^\circ\text{C} \pm 2$: água – 0,999, etanol – 0,789, clorofórmio – 1,483**Tabela 4 - Titulação de solução de etanol e água com clorofórmio**

(Volume de água fixa: 10,0 mL)

Volume variável Etanol (mL)	Titulante Clorofórmio (mL)	Porcentagem em massa		
		Água	Etanol	Clorofórmio
7,5	0,8	58,5	34,6	6,9
8,0	1,3	54,0	36,0	10,2
10,0	1,9	48,2	37,9	13,9
12,0	3,4	41,0	38,5	20,5
15,0	5,8	33,0	38,8	28,3

* Densidades (g/cm^3) a $25^\circ\text{C} \pm 2$: água – 0,999, etanol – 0,789, clorofórmio – 1,483

Tabela 5 - Titulação de solução de etanol e água com clorofórmio
(Volume de etanol fixo: 10,0 mL)

Volume variável		Titulante			Porcentagem em massa		
Água (mL)	Clorofórmio (mL)	Água	Etanol	Clorofórmio			
5,0	0,1	24,3	4,2	71,5			
7,0	0,9	4,5	27,4	68,2			
10,0	0,5	2,2	34,1	64,0			
17,0	0,5	1,2	47,0	51,8			
18,5	0,2	0,9	50,1	49,1			

* Densidades (g/cm³) a 25°C ± 2: água – 0,999, etanol – 0,789, clorofórmio – 1,483

Os valores das porcentagens em massa de água, de etanol e de clorofórmio obtidos na titulação foram empregados para obter a curva binodal que separa a região monofásica e bifásica do diagrama de fases apresentado na figura 7.

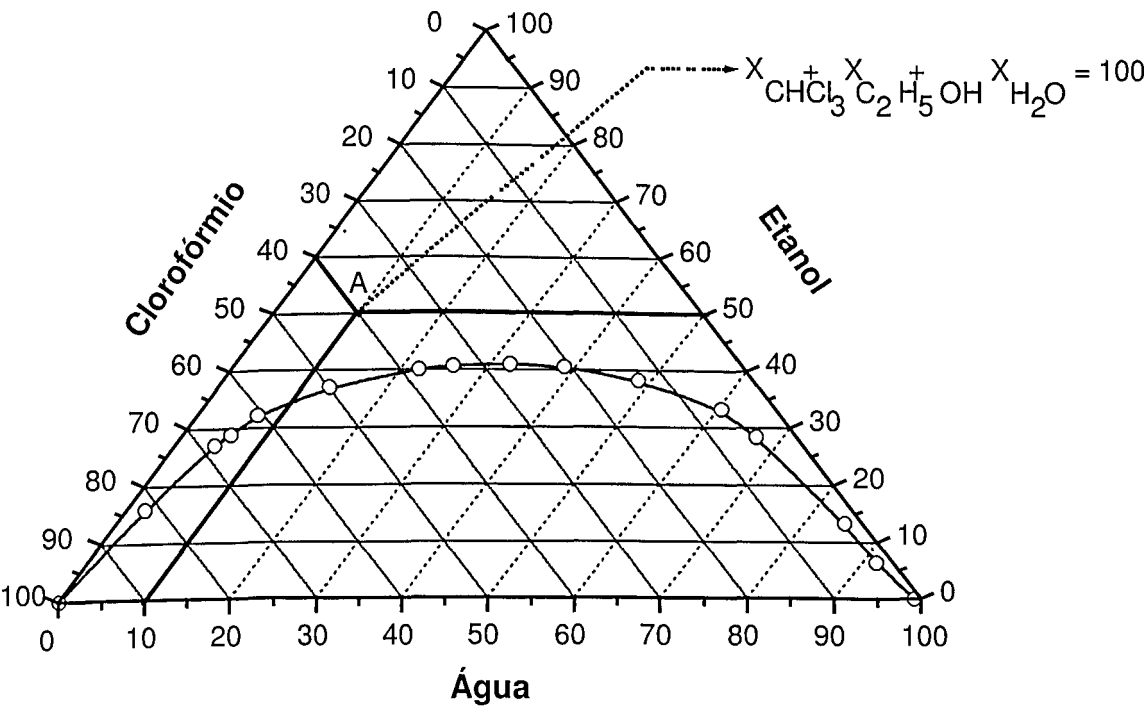


Figura 7- Diagrama de fases para o sistema água-etanol-clorofórmio.

- Composição do ponto A em volumes: 2;12;5 v/v respectivamente, para água-etanol-clorofórmio.

Observa-se no diagrama que há dois pontos localizados na base do triângulo e que não foram determinados pelas titulações dos pares de solventes. O primeiro é a solubilidade do clorofórmio na água (0,822g/ 100,0g H₂O a 20°C) e o segundo, é a solubilidade da água no clorofórmio (0,072g/ 100,0g CHCl₃ a 23°C) [36,37], que transformados para porcentagem em massa tem-se que:

- 1º ponto (água, etanol, clorofórmio: 0,82: 0,0: 99,18)
- 2º ponto (água, etanol, clorofórmio: 0,07: 0,0: 99,93)

No diagrama apresentado na figura 7, ainda pode-se perceber que há duas regiões: uma acima da curva binodal e outra abaixo. A região acima apresenta composições de misturas monofásicas e na outra composição bifásica. Além disso neste sistema as regiões são aproximadamente iguais e com isso pode-se manter o estado do sistema tanto em uma região como na outra, em estado de equilíbrio em faixas de composição do sistema bastante flexível. Por outro lado seria desvantajoso trabalhar com um sistema em que umas dessas fases, fossem muito restrita, o que indicaria que o equilíbrio poderia se rompido a qualquer instante por um pequeno excesso de algum dos solventes imiscíveis entre si.

Como condição inicial deste trabalho escolheu-se empiricamente um ponto na região monofásica, o qual esta marcada com a letra A no diagrama da figura 7, correspondendo à proporção em porcentagem massa/massa de 10:50:40, respectivamente, de água-etanol-clorofórmio. Isto equivale à proporção de 2:12:5 v/v respectivamente de água-etanol-clorofórmio. O ponto escolhido, ocupa uma posição em que pequenas variações nas quantidades de água ou clorofórmio não levam a uma quebra involuntária do equilíbrio da solução fase única.

5.2 - Espectro de absorção.

De acordo com o espectro de absorção molecular do ligante PAN na solução fase única apresentado na figura 8, pode-se observar que o mesmo possui um comprimento de onda de absorção máximo em 470 nm.

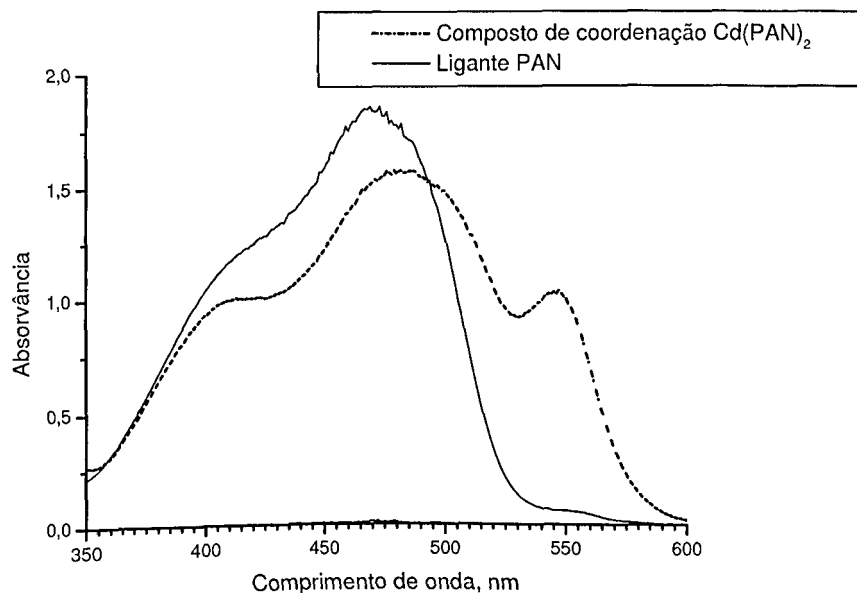


Figura 8 - Espectro do composto de coordenação formado na reação química no sistema água-etanol-clorofórmio.

- Solução fase única: 2:12:5 v/v água-etanol-clorofórmio, respectivamente.
- Concentração de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única: 50,0 mg/L
- Concentração de PAN: 0,005 % m/v em clorofórmio
- Tempo de reação: 10 min.
- Temperatura de 20 °C ± 2

O composto de coordenação Cd(PAN)_2 formado na reação química entre cádmio(II) e o ligante PAN [51] (figura 9) apresenta uma máxima absorção em 548 nm (figura 8), contrapondo a região de mínima absorção do ligante. Este valor de comprimento de onda, 548 nm, foi adotado para os demais estudos deste trabalho.

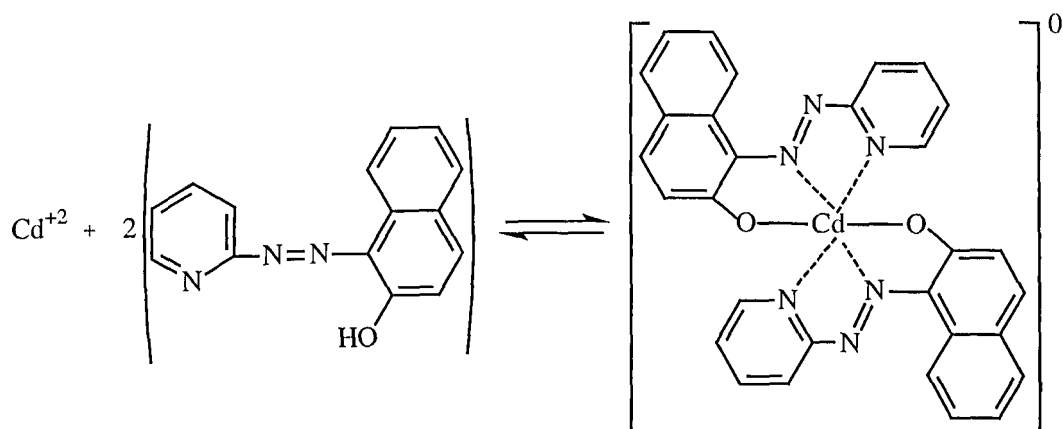


Figura 9 - Equação química da reação entre 1-(2-Piridilazo)-2-naftol e os íons cádmio [51].

5.3 - Curva de formação do composto de coordenação.

A curva de formação do composto de coordenação obtido através da reação entre o ligante PAN e os íons cádmio, mediante variação dos valores de pH da porção aquosa da solução fase única (figura 10), é de muito valia, uma vez que nos fornece o pH de máxima formação do produto da reação e que provavelmente será o valor de pH ideal para uma máxima extração [5,20,31,33,113].

Observa-se através da figura 10 que a formação significativa do composto de coordenação se dá em pH em torno de 3,0. Por outro lado, em valores de pH maiores que 6,0, não há variação significativa na formação do composto de coordenação até valores de pH em torno de 8,0. Para valores de pH maiores que 8,0 há uma desestabilização do sinal de absorvância, provavelmente devido à formação de hidróxido de cádmio na solução fase única. Assim, adotou-se para os estudos posteriores, o valor de pH= 6,0 como ideal para a concentração hidrogeniônica na porção aquosa da solução fase única.

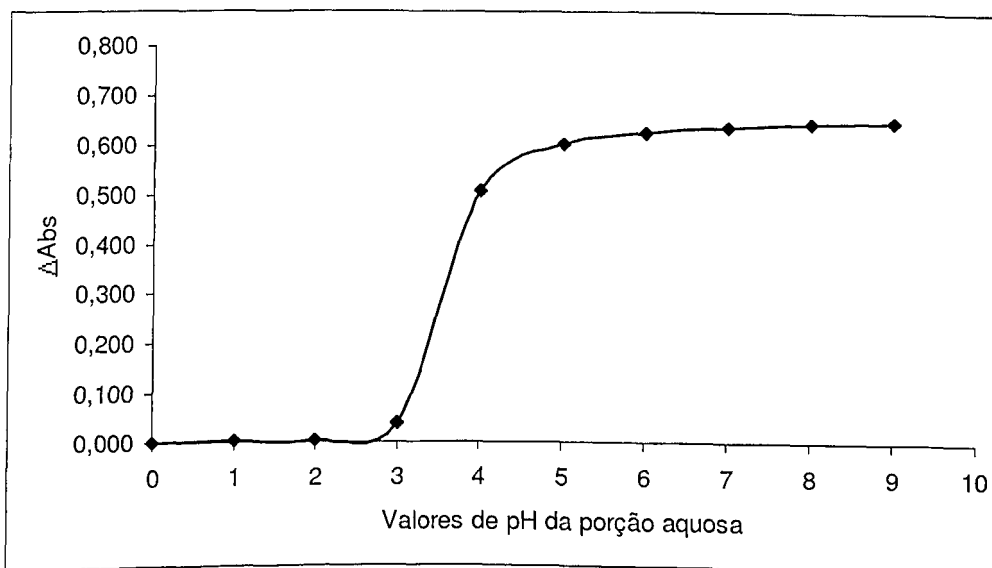


Figura 10- Curva de formação do $Cd(PAN)_2$ no sistema água-etanol-clorofórmio.

- Solução fase única: 2:12:5 v/v água-etanol-clorofórmio, respectivamente.
- Concentração de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única: 50,0 mg/L.
- Concentração de PAN: 0,005 % m/v em clorofórmio.
- Tempo de reação: 10 min.
- Temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$
- Comprimento de onda: 548 nm e caminho óptico de 1,0 cm.

5.4 -Estudo do tempo de reação.

Muitas reações químicas podem apresentar uma energia de ativação alta, requerendo em muitos casos, um tempo de reação maior e de acordo com alguns estudos já realizados em soluções fase única [5,30,33,35], o tempo de reação é uma variável a ser considerada.

Neste estudo apresentado na figura 11, pode-se verificar que a reação de formação do composto de coordenação entre o ligante PAN e o cádmio(II) se dá com uma velocidade inicial muito rápida, levando, a concluir que existe uma alteração instantânea na concentração do íon metálico no começo da reação, isto é, logo após a mistura das espécies reagentes. Observa-se também que, num intervalo de 1 a 50

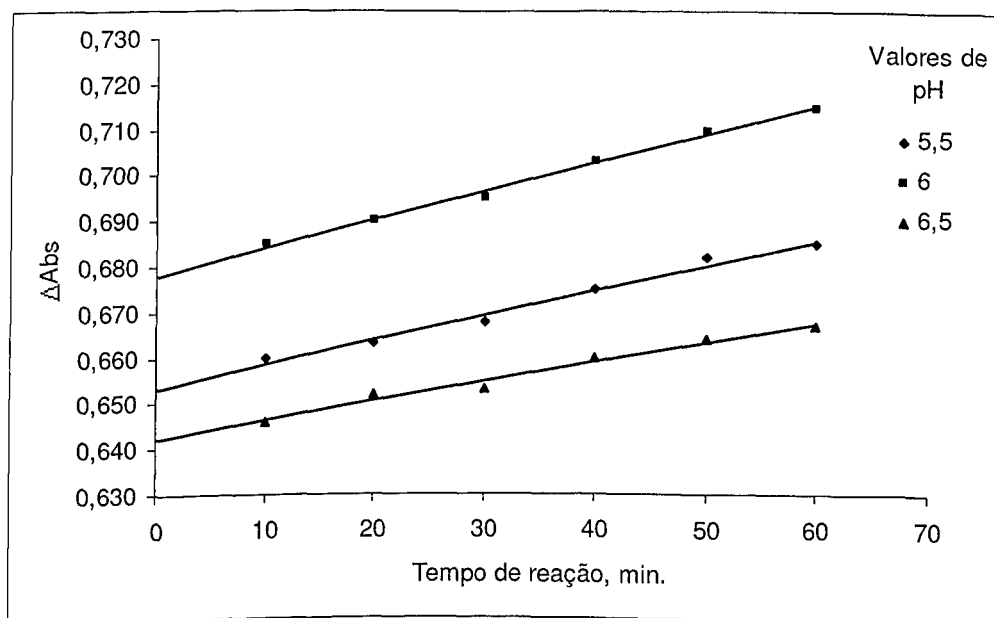


Figura 11- Influência do tempo na reação de formação do composto Cd(PAN)_2 .

- Solução fase única: 2:12:5 v/v água-etanol-clorofórmio, respectivamente.

- Concentração de cádmio na porção aquosa da solução fase única: 50,0 mg/L.

- Concentração de PAN: 0,005 % m/v em clorofórmio.

- Temperatura de $20^\circ\text{C} \pm 2$

- Tempo entre o preparo e as leituras: 2 min.

- pH da porção aquosa: 6,0

- Comprimento de onda: 548 nm e caminho óptico de 1,0 cm.

minutos há um aumento em torno de 4,4 % do sinal analítico em $\text{pH} = 6,0$, o que veio confirmar que em torno deste valor o pH do meio não afeta de forma significativa a formação do composto de coordenação. Desta forma, por conveniência laboratorial adotou-se o tempo de 10 minutos entre o preparo do composto de coordenação Cd(PAN)_2 e as leituras de absorvâncias.

5.5 - Estudo da concentração do ligante.

Sabendo-se que neste trabalho a quantificação de cádmio(II) é feita pelo produto da reação deste com a espécie ligante, otimizou-se então a concentração do

ligante variando-se apenas a concentração deste no clorofórmio e mantendo as demais condições constantes. Observa-se na figura 12, que à medida que, a concentração do ligante aumenta, provoca uma variação positiva no valor do sinal analítico até cerca de 0,010 %m/v de concentrações para a solução de PAN no clorofórmio, a partir da qual não é observada variação significativa no valor do sinal analítico.

Diante destes resultados conclui-se que, comparando com os estudos anteriores, seria prudente um aumento na concentração do ligante de uma concentração de 0,005 %m/v para a concentração de 0,010 %m/v. Assim, com esta nova concentração do ligante obtém-se um excesso em torno de 14 vezes em relação ao metal.

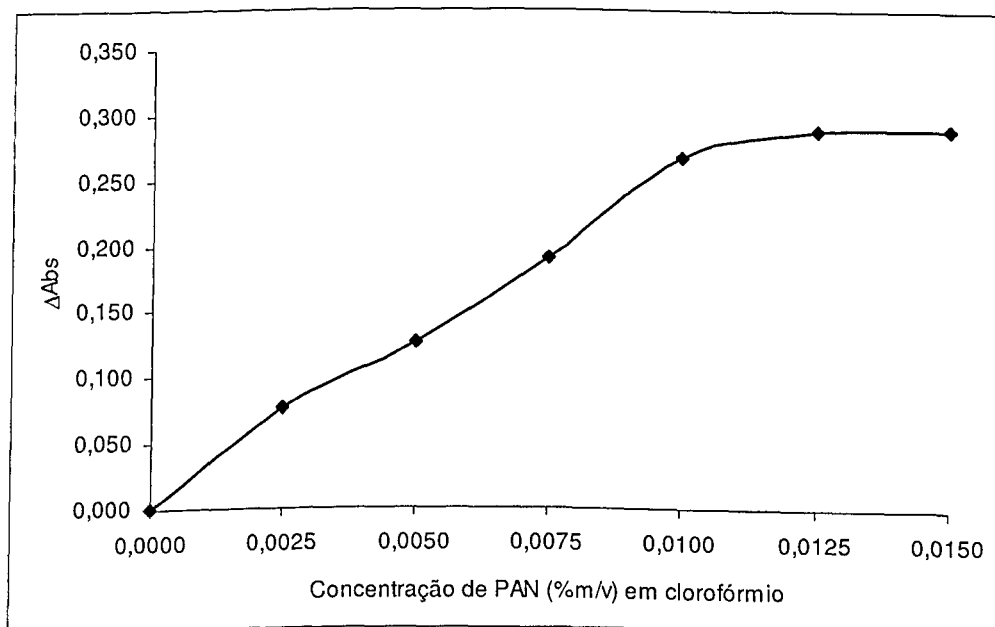


Figura 12- Estudo da variação na concentração do ligante PAN em clorofórmio.

- Solução fase única: 2:12:5 v/v água-etanol-clorofórmio, respectivamente.
- Concentração de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única: 20,0 mg/L.
- Temperatura de 20 °C \pm 2
- Tempo de reação: 10 min.
- pH da porção aquosa: 6,0
- Comprimento de onda: 548 nm e caminho óptico de 1,0 cm.

5.6 - Curva analítica de calibração para cádmio(II).

Tendo-se todas as condições que poderia influenciar na formação do composto de coordenação definidas em seus ótimos, pH para a máxima formação do composto de coordenação igual a 6,0, concentração do ligante de 0,010 %m/v em clorofórmio, tempo de reação de 10 minutos, obteve-se então a curva analítica de calibração apresentada na figura 13 e determinou-se suas figuras de mérito.

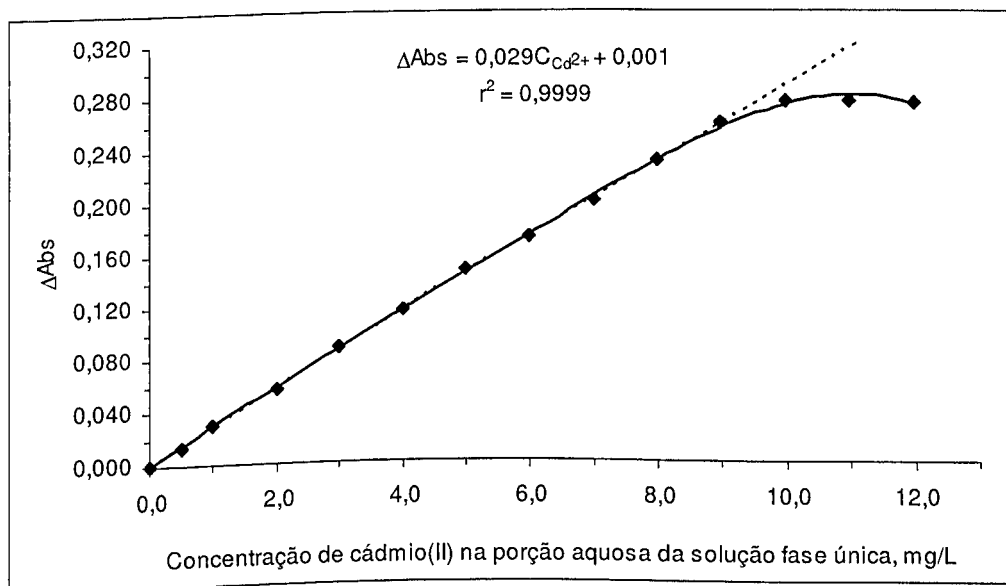


Figura 13- Curva analítica de calibração de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única.

- Solução fase única: 2:12:5 v/v água-etanol-clorofórmio, respectivamente.
- Concentração de PAN: 0,010 % m/v em clorofórmio.
- Temperatura de 20 °C ± 2
- Tempo de reação: 10 min.
- pH da porção aquosa: 6,0
- Comprimento de onda: 548 nm e caminho óptico de 1,0 cm.

A curva analítica de calibração apresentada na figura 13, apresenta-se linear até 8,0 mg/L, e é descrita pela equação $\Delta Abs = 0,029 C_{Cd^{2+}} + 0,001$ ($r^2 = 0,9999$). Apresenta um limite de detecção de 0,13 mg/L e limite de quantificação de 0,50 mg/L,

calculados em relação ao desvio padrão de um branco. As características desta curva analítica de calibração, principalmente sensibilidade foram adotadas como referência para modificações no sistema que estudamos, visando maximizar esta sensibilidade.

5.7- Influência da composição dos solventes água-etanol-clorofórmio na sensibilidade.

Sabendo-se que as propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus componentes e não pela sua quantidade total [112], procurou-se então verificar a possibilidade de melhoria na sensibilidade perante a variação da composição dos solventes água-etanol-clorofórmio na formação da solução fase única.

Neste estudo utilizou-se um planejamento de misturas [112] com 11 pontos na região monofásica do diagrama ternário dos solventes água-etanol-clorofórmio com replicatas no ponto central definido na figura 6, e apresentado na tabela 6.

Empregando os valores de ΔAbs e um programa de regressão múltipla [114], obteve-se a equação do modelo matemático (equação 12), que descreve o comportamento da sensibilidade do sistema e a composição da mistura.

$$\Delta Abs = 0,269 - 0,290 X + 0,364 Y + 0,344 Z + 0,086 XY - 1,989 YZ \quad \text{Equação 12}$$

Onde: X = % água, Y = % etanol e Z = % de clorofórmio.

Observa-se através dos coeficientes da equação, que a interação entre os solventes água e etanol é pouco significativa em relação à interação entre o etanol e clorofórmio e aos efeitos das variáveis independentes. Isto poderia talvez ser explicado pelo fato do etanol se fazer presente em maior proporção na mistura, diminuindo assim a esfera de solvatação do íon metálico presente na solução fase única. Deste modo, o etanol facilitaria o contato do íon metálico com o ligante PAN acarretando uma maior afinidade eletrônica entre ambos, o que explicaria o valor do ΔAbs maior, devido à maior quantidade do composto $Cd(PAN)_2$ formado.

Tabela 6- Planejamento de misturas com replicatas no ponto central

Sistemas fase única	Porcentagem em massa			Média resposta
Pontos	Água	Etanol	Clorofórmio	ΔAbs
A	50,0	45,0	5,0	0,036
B	5,0	90,0	5,0	0,261
C	5,0	45,0	50,0	0,255
D	27,5	67,5	5,0	0,156
E	5,0	67,5	27,5	0,245
F	27,5	45,0	27,5	0,027
G	12,5	52,5	35,0	0,192
H	35,0	52,5	12,5	0,043
I	23,8	52,5	23,8	0,117
J	12,5	75,0	12,5	0,233
K	20,0	60,0	20,0	0,175
K ₁	20,0	60,0	20,0	0,106
K ₂	20,0	60,0	20,0	0,148
K ₃	20,0	60,0	20,0	0,171

*Composição dos pontos esta em porcentagem massa/massa.

- Solução fase única: definida por cada ponto do planejamento.
- Concentração de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única: 6,0 mg/L.
- Concentração de PAN: 0,010 % m/v em clorofórmio.
- Temperatura de 20 °C \pm 2
- Tempo de reação: 10 min.
- pH da porção aquosa: 6,0
- Comprimento de onda: 548 nm e caminho óptico de 1,0 cm.

A partir da equação 12 e programas computacionais gráficos, obtiveram-se as linhas de contorno do modelo matemático apresentadas na figura 14. Na figura 14, próxima ao eixo do clorofórmio há uma região de maior sensibilidade analítica, na qual escolhemos a proporção em porcentagem massa/massa de 2:61:37 (ponto B), que corresponde respectivamente à proporção de 1:40:13 v/v de água-etanol-

clorofórmio. Esta nova composição da mistura dos solventes água-etanol-clorofórmio foi adotada para os estudos posteriores.

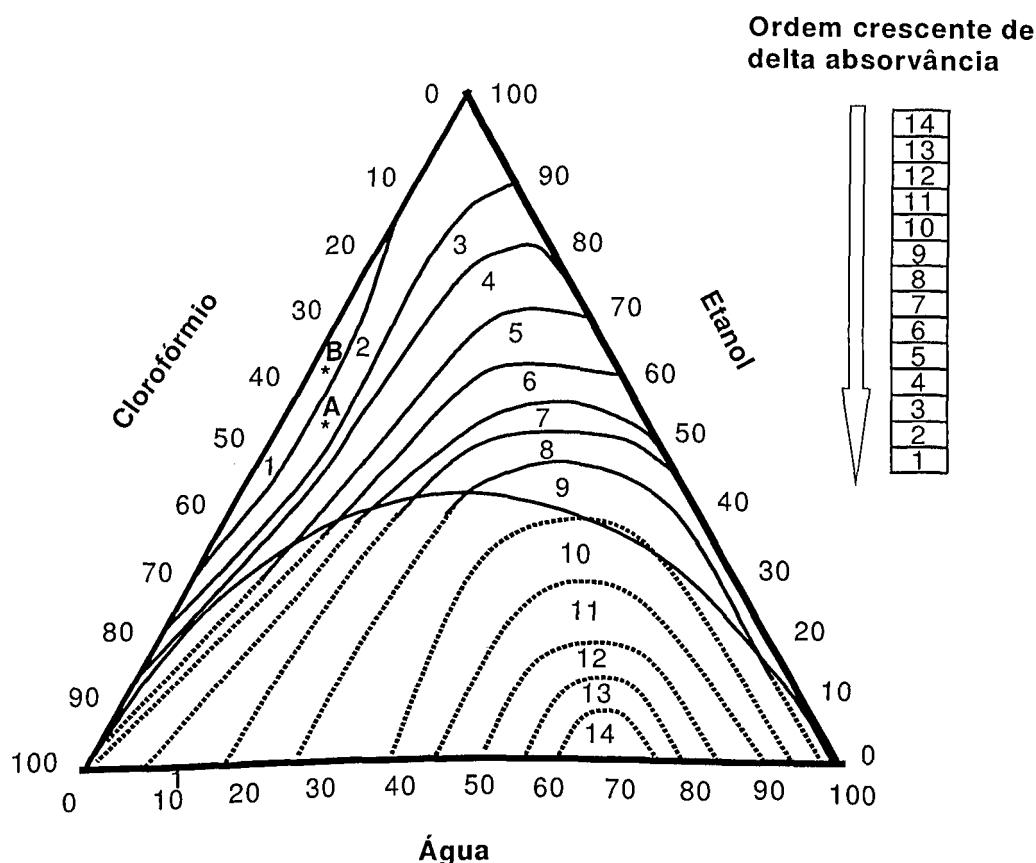


Figura 14 – Linhas de contorno da superfície do modelo matemático.

- Equação: $0,269 - 0,290 X + 0,364 Y + 0,344 Z + 0,086 XY - 1,989 YZ$ -

Onde: $X = \% \text{ água}$, $Y = \% \text{ etanol}$ e $Z = \% \text{ de clorofórmio}$.

(A) - Representa respectivamente, proporção de 10:50:40 em porcentagem massa/massa dos solventes água-etanol-clorofórmio usada para obtenção da curva analítica de calibração não otimizada

(B) - Representa respectivamente proporção de 2:61:37 em porcentagem massas/massa dos solventes água-etanol-clorofórmio a ser usada para obtenção da curva analítica de calibração otimizada (item 5.7.1).

5.7.1- Curva analítica de calibração otimizada.

Na região de máximo sinal analítico representado pelo ponto B na figura 14, obteve-se uma nova curva analítica de calibração (**B**) apresentada na figura 15, linear

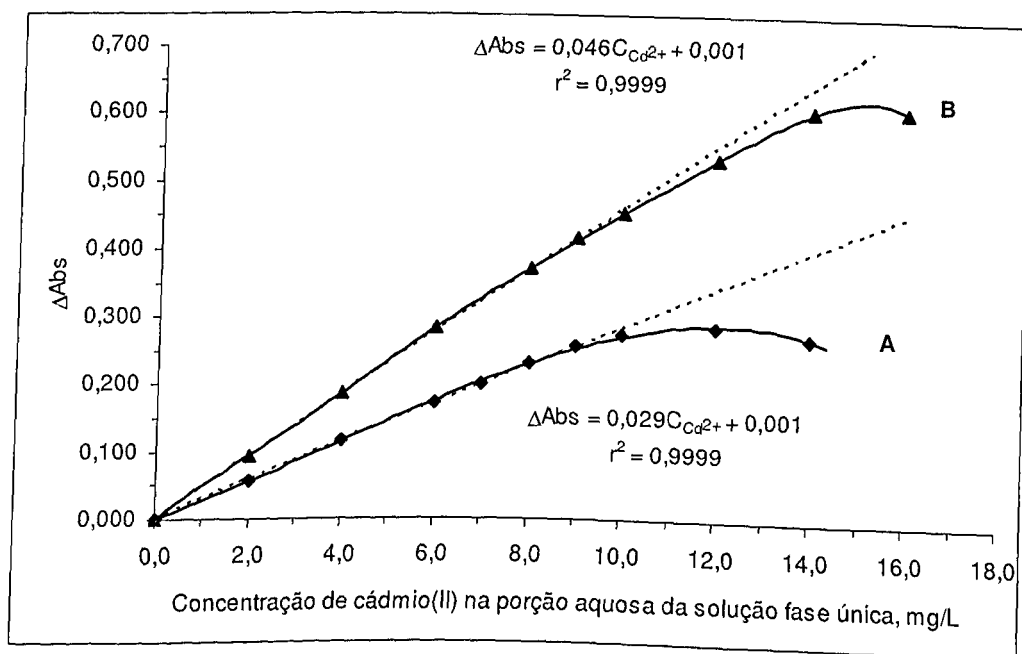


Figura 15- Curvas analíticas de calibração de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única.

- Concentração de PAN: 0,010 % m/v em clorofórmio
- Temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$
- Tempo de reação: 10 min..
- pH da porção aquosa: 6,0
- Comprimento de onda: 548 nm e caminho óptico de 1,0 cm
- Solução fase única

B - Otimizada: 1: 40: 13 v/v água-etanol-clorofórmio, respectivamente.

A - Não otimizada: 2:12:5 v/v água-etanol-clorofórmio, respectivamente.

até 8,0 mg/L, e descrita por: $\Delta Abs = 0,046 C_{Cd^{2+}} + 0,001$ ($r^2 = 0,9999$), com um limite de detecção de 0,08 mg/L e limite de quantificação de 0,32 mg/L, calculados respectivamente a 3 e 10 vezes o desvio padrão de um branco. Também se observa na

figura 15 a curva analítica de calibração (A) anteriormente obtida, que em relação à composição da solução fase única é representada pelo ponto A da figura 14. Comparando-se as duas curvas analíticas de calibração, nota-se que a otimizada apresenta um ganho na sensibilidade em torno de 1,5 vez maior do que a não otimizada, equivalendo a um ganho de aproximadamente 58 % de sinal analítico, evidenciando a influência da composição dos solventes na sensibilidade.

5.8 - Estudo da extração de cádmio(II).

5.8.1- Estudo do volume de água para separação das fases.

Para a extração do composto de coordenação formado, $\text{Cd}(\text{PAN})_2$, faz-se necessário o rompimento do equilíbrio das fases da solução fase única. Há duas maneiras de conseguir tal fato, e uma delas é pela a adição de excesso de solvente extrator [5]. Entretanto, este procedimento não é interessante para obter a separação das fases, uma vez que se trata da adição de um solvente com maior toxicidade, de maior custo e ainda, deve-se ao fato dessa adição ocasionar uma maior diluição do produto extraído.

A outra maneira de promover o rompimento do equilíbrio das fases da solução fase única, consiste na adição de excesso de água [5,20,24,27,32-35,115]. Existindo para isto duas formas de adicionar o excesso da água.

- a) adição da solução fase única sobre água, representada por $\text{F.U.} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- b) adição de água de separação sobre a solução fase única, representada por $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{F.U}$

Em nossos estudos optamos pela primeira maneira sugerida, uma vez que este procedimento proporciona um maior eficiência no rompimento do equilíbrio das fases da solução fase única [5], por esta percorrer um maior volume da água de separação.

Assim estudamos a variação de volumes de água de separação empregando volumes de 10,0, 20,0, 30,0, 40,0, 50,0, 60,0 mL contidos, separadamente, em funil de separação e vertendo-se sobre este a solução fase única. A eficiência da separação

das fases foi avaliada medindo-se o volume de fase orgânica recuperada e os resultados estão apresentados na tabela 7.

Na tabela 7, observa-se que a adição de 30,0 mL de água de separação promove a melhor separação sem provocar a formação de emulsão como observado quando se empregam os volumes de 10,0 e 20 mL de água de separação. Além disso o emprego dos volumes de 40,0, 50,0 e 60,0 mL de água de separação, devido ao fenômeno da solubilidade do clorofórmio na mesma, observamos falta de repetibilidade nos resultados, como perda no volume da fase orgânica.

Tabela 7- Estudo do volume da água para separação das fases da solução fase única.

Água adicionada (mL)	Fase orgânica recuperada (mL)	% Recuperação
10,0	3,0 – 3,8	120,0 – 152,0
20,0	2,2 – 2,4	88,0 – 96,0
30,0	2,3 – 2,5	92,0 - 100,0
40,0	1,9 – 2,5	76,0 – 100,0
50,0	1,9 – 2,3	76,0 – 92,0
60,0	1,5 – 2,4	60,0 – 88,0

$$* \% \text{ Recuperação} = \frac{(VFO_{\text{Recuperada}}) \times 100}{(VFO_{\text{Adicionada}})}$$

- Fase orgânica adicionada: 2,5 mL
- Temperatura da água de separação: 20 °C ± 2 e
- pH da água de separação: 6,0

5.8.2- Estudo da influência do pH e da temperatura da água de separação.

A fim de verificar a influência das variáveis pH e temperatura na água de separação para romper o equilíbrio das fases da solução fase única na extração do composto de coordenação formado, procedeu-se um planejamento fatorial 2² tipo estrela [112], apresentado na tabela 8.

Tabela 8- Planejamento fatorial 2^2 tipo estrela, para avaliar a influência do pH e temperatura da água de separação para a extração.

Níveis		
Variáveis	Baixo (-)	Alto (+)
pH	3,0	7,5
Temperatura (°C)	10,0	25,0
Variáveis escalonadas *		Resposta
X	Y	ΔAbs
-1,00	-1,00	0,000
1,00	-1,00	0,033
-1,00	1,00	0,001
1,00	1,00	0,029
-1,41	0,00	0,000
1,41	0,00	0,068
0,02	-1,41	0,001
0,02	1,41	0,001
0,02	0,00	0,001
0,02	0,00	0,002
0,02	0,00	0,002

*Equações de escalonamento

$$X = \frac{pH - 5,25}{2,25} \quad Y = \frac{T(^{\circ}C) - 17,5}{7,5}$$

- Solução fase única: 1: 40: 13 v/v água-etanol-clorofórmio, respectivamente.
- Concentração de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única: 6,0 mg/L
- Concentração de PAN; 0,010 %m/v em clorofórmio
- Tempo de reação: 10 min.
- Comprimento de onda: 548 nm e caminho óptico de 1,0 cm
- Volume da água de separação: 30 mL

Para a realização do experimento escolhemos dois níveis (baixo e alto) para cada variável levando-se em consideração as limitações impostas pelo experimental como pH mínimo de formação do composto de coordenação e os pontos de ebulição

do clorofórmio e do etanol. A tabela de contraste, juntamente com os valores de resposta de cada experimento estão apresentados na tabela 8.

De posse dos valores de ΔAbs e dos valores escalonados das variáveis obteve-se o modelo matemático (equação 13), empregando programa de regressão múltipla.

$$\Delta\text{Abs} = 0,001 + 0,019 X - 0,001 Y + 0,016 X^2 - 0,001 Y^2 - 0,001 XY \quad \text{- Equação -13.}$$

Onde: X e Y são as variáveis escalonadas de pH e temperatura, respectivamente.

Com a equação do modelo matemático (equação 13) e um programa computacional gráfico [114] obteve-se a superfície de respostas e suas linhas de contorno, conforme apresentado na figura 16.

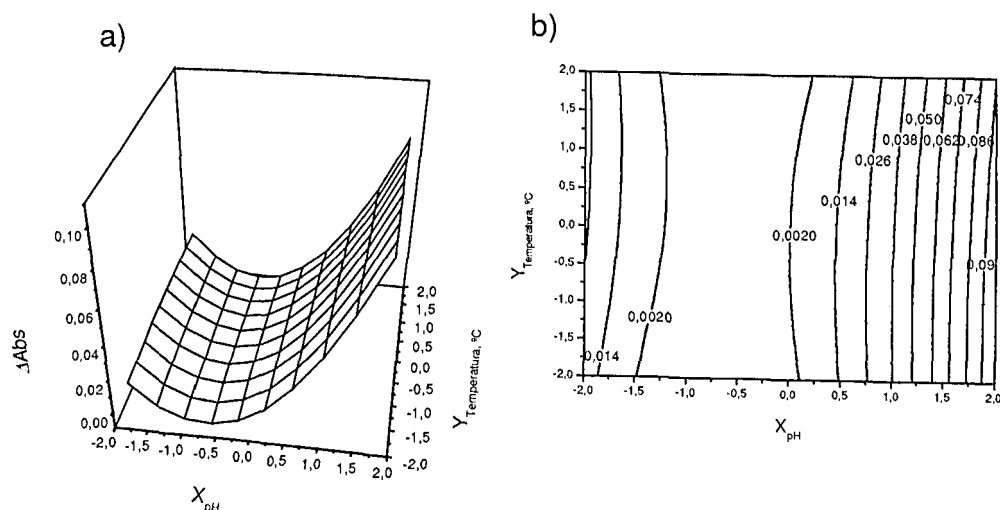


Figura 16- Influência do pH e temperatura da água de separação.

- a) Superfície de resposta
- b) linhas de contorno da superfície da resposta.
 - X variável escalonada de pH
 - Y variável escalonada de temperatura.

Analizando as linhas de contorno da figura 16-b, verifica-se que a variável temperatura não apresenta influência significativa na separação das fases da solução fase única, o que não ocorre com a variável pH. Diante dessas informações, adotamos e mantivemos constante a temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ e efetuamos o caminho de ascensão ao máximo, aumentando o valor do pH da água de separação. O caminho de ascensão ao máximo teve início no ponto escalonado 0,141 e 0,00 (figura 17) e os valores dos resultados estão apresentados entre parênteses na figura.

Verificou-se que o primeiro passo em direção ao máximo forneceu uma maior variação no valor de ΔAbs , enquanto que o segundo forneceu um valor menor; deste modo conclui-se que além deste passo o modelo matemático não explica satisfatoriamente o experimental. No lugar de efetuarmos um novo planejamento fatorial [112], optamos por definir a condição de ótimo como temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ e $\text{pH} = 9,0$ para a água de separação das fases da solução fase única. Um valor de pH superior poderia provocar a formação de hidróxido, o que seria indesejável.

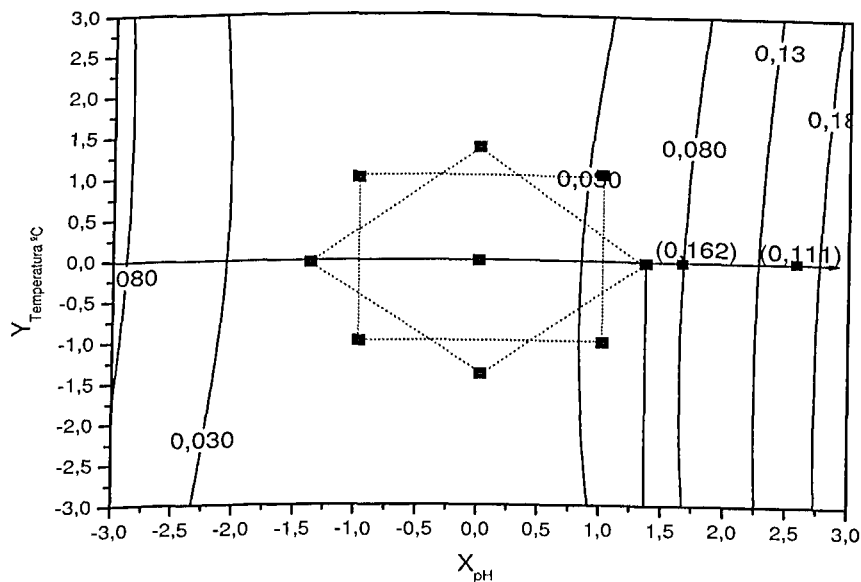


Figura 17- Linhas de contorno da superfície com o caminho de ascensão ao máximo.

-Ponto de partida- $X = 0,141$ e $Y = 0,00$

-Os pontos dos vértices do quadrado e do losango representam os experimentos do planejamento fatorial (tabela 8)

5.9 - Estudo para a extração do composto de coordenação $\text{Cd}(\text{PAN})_2$.

5.9.1 - Influência da concentração do ligante na extração.

Diante da observação de uma extração não quantitativa, pelo rompimento do equilíbrio das fases da solução fase única pela adição simples de excesso de água a $\text{pH} = 9$, verificamos, se poderia haver uma melhoria na extração mediante um aumento da concentração de ligante na solução fase única. Neste estudo comparou-se o sinal analítico de uma solução fase única com o sinal analítico obtido após separação das fases e reconstrução da solução fase única a partir da fase orgânica obtida na separação. Os resultados estão apresentados na tabela 9.

Tabela 9 - Estudo da recuperação do composto $\text{Cd}(\text{PAN})_2$ diante da variação da concentração de ligante PAN.

PAN em clorofórmio % m/v	Soluções fase única		Perda na recuperação (%)
	Reconstruída * ΔAbs	Referência ** ΔAbs	
0,01	0,150	0,271	-44,65
0,04	0,231	0,309	-25,24
0,08	0,243	0,284	-14,44
0,12	0,248	0,292	-15,07

$$\% \text{ Perda} = \frac{[(\Delta\text{Abs}(\text{Reconstruída}) - (\Delta\text{Abs}(\text{Referência})) \times 100]}{[\Delta\text{Abs}(\text{Referência})]}$$

* ΔAbs - Obtido pela reconstrução da solução fase única.

** ΔAbs - obtido pela leitura direta da solução fase única, sem separação de fases

Pode-se verificar através da tabela 9 que, à medida que, a concentração de PAN na solução fase única foi sendo aumentada, notou-se um aumento na recuperação do sinal analítico, atingindo-se um valor mínimo de perda na porcentagem de recuperação quando a concentração do ligante está entre 0,08 e 0,12 %m/v, ou seja,

em uma quantidade de cerca de 70 vezes maior do que o exigido pela estequiometria da reação química. Assim adotamos de agora em diante a concentração de 0,10 %m/v de PAN em clorofórmio.

Este aumento na recuperação do sinal analítico, provavelmente, se deve ao deslocamento do equilíbrio químico no sentido da reação direta, acarretando assim uma diminuição da dissociação do composto de coordenação formado. Além disso o composto de coordenação ainda seria “forçado” a deslocar para a parte mais apolar da solução fase única, uma vez que o composto de coordenação Cd(PAN)_2 é neutro. Deste modo explicaria a melhoria na porcentagem do produto extraído.

5.9.2- Influência da adição de eletrólitos na água de separação.

A adição de sais inertes, conhecido como efeito salino ou salting-out, pode melhorar a eficiência de uma extração [20,33,34] porque provoca um aumento da força iônica do meio, afetando a constante dielétrica da fase aquosa, provocando alteração na solubilidade dos solutos.

Como consequência dessas alterações, os equilíbrios presentes no sistema fase única podem ser alterados proporcionando uma maior (ou menor) eficiência na porcentagem de extração do composto de coordenação antes presente somente na fase única.

Neste tipo de extração, líquido-líquido por fase única, o estudo do efeito salting-out pode ser realizado dissolvendo-se o eletrólito na parte aquosa da solução fase única, ou então dissolvendo-o diretamente na água de separação [5,33], o que foi adotado neste trabalho.

O estudo da influência da adição de eletrólitos na água de separação está apresentado na tabela 10, e a menor perda na extração é observada quando se usou uma solução aquosa de NaNO_3 em concentração de 10^{-7} mol/L como “água de separação”. Acreditamos que nessa concentração a mudança de força iônica do meio foi capaz de deslocar o equilíbrio de ionização do ligante no sentido direto da reação de ionização proporcionando uma maior formação do ânion 1-(2-piradilazo)-2-naftalato, mantendo

deste modo uma maior formação do composto Cd(PAN)_2 , que por ser desprovido de carga elétricas é deslocado no sentido da fase mais apolar, acarretando deste modo uma maior recuperação do composto de coordenação formado entre o ligante e os íons cádmio.

Tabela 10- Influência da variação da concentração de eletrólito na água de separação.

Solução fase única			
	Reconstruída	Referência	
Concentração de eletrólito (mol/L)	* ΔAbs do Cd(PAN)_2	** ΔAbs do Cd(PAN)_2	Perda na recuperação (%)
10^{-1}	0,094	0,270	-65,19
10^{-2}	0,175	0,270	-35,19
10^{-3}	0,073	0,270	-72,96
10^{-4}	0,178	0,270	-34,07
10^{-5}	0,200	0,270	-25,93
10^{-6}	0,225	0,270	-16,67
10^{-7}	0,246	0,270	-8,89
10^{-8}	0,224	0,270	-17,04

$$\% \text{ Perda} = \frac{[(\Delta\text{Abs}(\text{Reconstruída}) - (\Delta\text{Abs}(\text{Referência})) \times 100]}{[\Delta\text{Abs}(\text{Referência})]}$$

* ΔAbs - Obtido pela reconstrução da solução fase única.

** ΔAbs - obtido pela leitura direta da solução fase única, sem separação de fases.

5.9.3- Estudo da combinação das variáveis: concentração do ligante e pH da água de separação com eletrólito.

Diante da observação de que a extração ainda não era quantitativa empregando separadamente as variáveis estudadas, verificamos o efeito da combinação das variáveis otimizadas: concentração de ligante, pH e adição de eletrólito na “água de separação.”

Empregando a concentração de PAN para a reação a 0,10 %m/v e os 30,0 mL da solução de nitrato de sódio a 10^{-7} mol/L no pH= 9,0 e temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$, promoveu-se o rompimento do equilíbrio das fases da solução fase única recuperando o composto de coordenação formado. Após reconstrução da solução fase única, verifica-se uma recuperação média na ordem de 99,0 %, do sinal analítico para o composto Cd(PAN)_2 formado na reação química. Isto representa um sucesso da combinação das variáveis estudadas para a extração do composto de coordenação, evidenciando-se que os efeitos provocados por cada uma delas quando combinados é capaz de provocar um deslocamento do composto bis[1-(2-piridilazo)-2-naftalato]cádmio(II) formado na reação química no sentido da fase apolar, o que pode ser verificado na Tabela 11.

Tabela 11 - Recuperação do composto Cd(PAN)_2 formado mediante a combinação das variáveis: concentração do ligante, pH e eletrólito na água de separação.

Solução fase única			
Reconstruída		Referência	
Experimento	* ΔAbs do Cd(PAN)_2	** ΔAbs do Cd(PAN)_2	Recuperação (%)
1	0,279	0,279	100,00
2	0,271	0,279	97,13
3	0,278	0,279	99,64
4	0,275	0,279	98,57
5	0,280	0,279	100,36

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{[(\Delta\text{Abs}(\text{Reconstruída})) \times 100]}{[\Delta\text{Abs}(\text{Referência})]}$$

* ΔAbs - Obtido pela reconstrução da solução fase única.

** ΔAbs - obtido pela leitura direta da solução fase única, sem separação de fases.

5.9.4 - Curva analítica de calibração obtida diretamente na fase orgânica após a extração.

Na figura 18, apresentamos três diferentes curvas analíticas de calibração obtidas para o composto de coordenação Cd(PAN)_2 formado na reação química. A curva **A** foi obtida pela leitura de absorvância diretamente na solução fase única (curva referência). A curva **B** foi obtida pela leitura de absorvância após reconstruir a solução fase única, partindo da fase orgânica após a extração com 30,0 mL de solução de nitrato de sódio. A curva **C** foi obtida pela leitura do sinal analítico diretamente na fase orgânica após rompimento do equilíbrio das fases de uma solução fase única por 30,0 mL de solução de nitrato de sódio, na concentração de 10^{-7} mol/L.

Comparando-se as curvas analíticas de calibrações **A** e **B**, nota-se que a extração é quantitativa até uma concentração de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única em torno de 10,0 mg/L. A extração do íon metálico é quantitativa (curva **B** houve extração e reconstrução da solução fase única). Assim a curva **C** (leitura direta na fase orgânica extraída) pode ser empregada para determinação quantitativa de cádmio(II) até uma concentração de 6,0 mg/L.

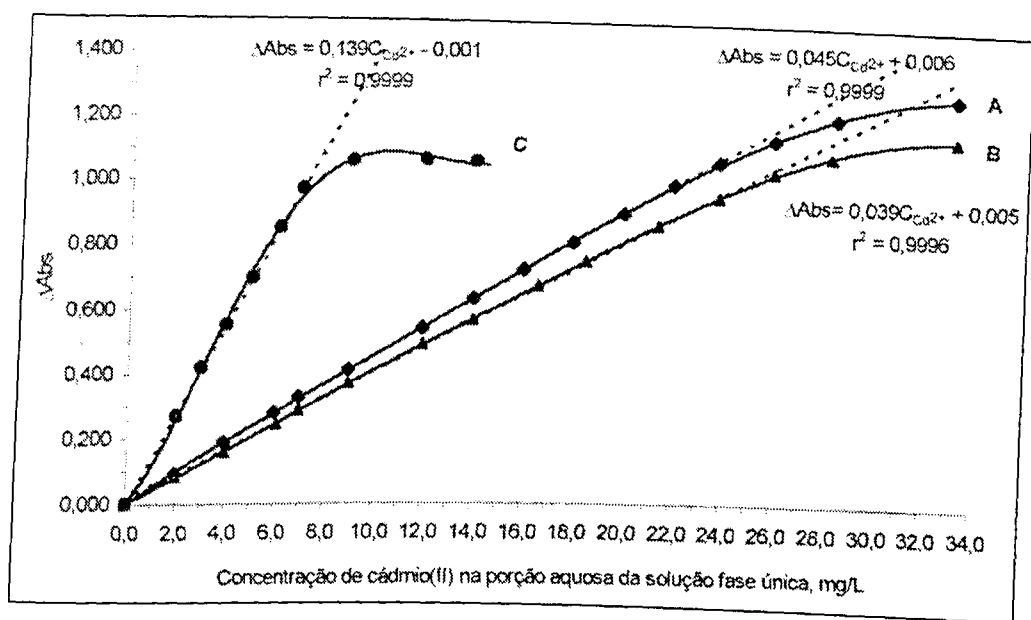


Figura 18- Curvas analíticas de calibrações de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única

* Condições empregadas para obtenção das três curvas analíticas de calibração:

- Solução fase única: 1: 40: 13 v/v água-etanol-clorofórmio, respectivamente.
- Concentração de PAN: 0,10 % m/v em clorofórmio
- Temperatura de 20 °C ± 2
- Tempo de reação: 10 min.
- pH da porção aquosa: 6,0
- Concentração da solução de nitrato de sódio: 10⁷ molL⁻¹
- Volume da solução de nitrato de sódio usada para o rompimento das fases da solução fase única: 30,0 mL
- Comprimento de onda: 548 nm e caminho óptico de 1,0 cm

A - Curva analítica de calibração obtida na porção aquosa da solução fase única, sem rompimento das fases, sendo $ld = 0,14$ mg/L, e $LQ = 0,79$ mg/L calculados em relação à porção aquosa da solução fase única. Referência para este estudo.

B - Curva analítica de calibração, com rompimento das fases e reconstrução da solução fase única, sendo $ld = 0,41$ mg/L e $LQ = 1,67$ mg/L, calculados em relação à porção aquosa da solução fase única.

C - Curva analítica de calibração, com determinação na fase orgânica após rompimento do equilíbrio das fases da solução fase única, sendo $ld = 0,18$ mg/L e $LQ = 0,58$ mg/L, Calculados em relação à porção aquosa da solução fase única.

Capítulo- 6

6 – CONCLUSÃO.

"A vida é como jogar uma bola na parede: Se for jogada uma bola azul, ela voltará azul; Se for jogada uma bola verde, ela voltará verde; Se a bola for jogada fraca, ela voltará fraca; Se a bola for jogada com força, ela voltará com força. Por isso, nunca jogue uma bola na vida de forma que você não esteja pronto a recebê-la. A vida não dá nem empresta; não se comove nem se apieda. Tudo quanto ela faz é retribuir e transferir aquilo que nós lhe oferecemos".

Albert Einstein

De acordo com os resultados obtidos e conforme objetivos de nosso trabalho, conclui-se que empregando o sistema dos solventes água-etanol-clorofórmio e o ligante 1-(2-piridilazo)-2-naftol:

- a) A composição do sistema dos solventes influência na sensibilidade para a determinação de íons cádmio, sendo a composição 1:40:13 v/v de água-etanol-clorofórmio respectivamente, uma composição representante da região de maior sensibilidade.
- b) O intervalo de pH recomendado, para a porção aquosa da solução fase única na determinação de íons cádmio é relativamente amplo, podendo ser empregado valores de pH no intervalo de 5,0 a 8,0. Sugerimos o pH= 6,0.
- c) A reação química entre cádmio(II) e o ligante se processa rapidamente e o sistema permanece estável até 60 minutos. Períodos superiores não foram verificados.
- d) A curva analítica de calibração otimizada para a determinação de cádmio(II) é descrita por $\Delta Abs = 0,139C_{Cd^{2+}} - 0,001$ com $ld = 0,18$ mg/L e $LQ = 0,58$ mg/L de cádmio(II) na porção aquosa da solução fase única, calculados em relação ao desvio padrão de um branco.
- e) O sistema permite a extração quantitativa de cádmio(II) para concentrações na porção aquosa da solução fase única até 6,0 mg/L, determinado diretamente na fase orgânica da solução fase única.

Capítulo- 7

7 – PRETENSÕES FUTURAS

“Há um dom acima de todos os outros que torna o homem único entre os animais [.....] o imenso prazer de exercer e aprimorar sua habilidade [...] A descoberta é uma dupla relação de análise e síntese juntas. Como análise, ela sonda à procura do que já existe [...] Como síntese, une as partes de maneira que a mente criativa transcenda o esqueleto simples fornecido pela natureza”.

Jacob Bronowisk

Em virtude dos resultados encontrados, podem-se propor como estudos futuros:

- i. Estudar os possíveis interferentes para a extração e determinação.
- ii. Analisar o grau de interferência dos interferentes identificados e propor meios para diminuir ou minimizar seus efeitos.
- iii. Analisar o comportamento do sistema quanto ao emprego de eletrólitos fracos como solução de separação das fases.
- iv. Estudar a possibilidade de empregar este sistema com outros métodos eletrônicos de determinação.
- v. Estudar a possibilidade de uma aplicação em amostras reais nas mais diversas matrizes.

8 – RERERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Baird, C.; Química ambiental, Tradução: Maria Angeles et ali ; 2ª edição, Editora Bookmam, Porto Alegre **2002**.
- 2- Emsley, J.; Moléculas em exposição, Tradução: Gianluca C. Azzellini et ali; Edgard blucher LTDA, São Paulo, **2001**.
- 3- Junior, A. C. G., Luchese, E. B., et all; Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e crômio, em soja cultivada em latossolo vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais: Química Nova, , **2000**, Vol. 23, p.173-177.
- 4- Pavan, M. A.; Miryazawa, M; Análise químicas de solo: Parâmetros para interpretações; (circular técnica, 91); IAPAR; Londrina, **1996**.
- 5- Martins, J. W.; Extração Líquido-Líquido por Fase Única: Estudo de separação no sistema Fe-Cu-Co com tenoiltrifluoroacetona e água/etanol/ciclo-hexano (ou benzeno): Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas, SP, **1974**.
- 6- Carasek, E.; Tonjes, J. W.; Sharf, Mauro; Pré-Concentração de Chumbo e Cádmio em um sistema de micro extração líquido-líquido e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama: Química Nova, **2002**, Vol. 25, p. 748-752.
- 7- Morrison, G. H.; Freiser, H. Solvente extraction in analytical chemistry: New York, john Wiley & Sons, **1957**.
- 8- Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J.A.; Fundamentals of analytical chemistry. Saunders College Publishing, Fort Worth, **1992**.
- 9- Harris, D. C.; Análise química quantitativa, Tradução: Riechl. C. A. S.; 5ª edição, Editora: Livros técnicos e científicos, Rio de Janeiro, **2001**.

- 10- Voguel, A. L.; Análise química quantitativa, Tradução: Júlio C. A. et al.: 6ª edição, Editora: Livros técnicos e científicos, , Rio de Janeiro.
- 11- Pombeiro, A. J. L. O.; Técnicas e operações unitárias em química laboratorial: Editora: Fundação CalousteGulbenkian, Lisboa, **1991**.
- 12- Anthemidis, A. N.; Zachariades, G. A.; Farastelis, C. G.; Stratis, J. A.; On-line Liquid-Liquid extraction system using a new phase separator for flame atomic absorption spectrometric determinations of ultra-trace cadmium in natural waters: Talanta, **2004**, Vol. 62, p. 437-443
- 13- Yaman, M.; The improvement of sensitivity in lead and cadmium determinations using flame atomic absorption spectrometry: Analytical Biochemistry, **2005**, Vol. 339, p. 1-8.
- 14- Costa, A. C. S., Nozaki, J., at al ; Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações sequenciais: Química Nova, **2002**, Vol. 25, p. 548-552.
- 15- Facchin, I.; Pasquini, C.; Two-phase liquid-liquid extraction in monossegmented flow analysis. Determination of cadmium with 1-(2-pyridylazo) naphthol: Analytica Chimica Acta, **1995**, Vol. 308, p. 231-237.
- 16- Harvey, D.; Modern analytical chemistry: 1st edition, Editora: McGraw-Hill, New York, **2000**.
- 17- Queiroz, S. C. N.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Métodos de extração e/ou concentração em fluídos biológicos para posterior determinação cromatográfica: Química Nova, **2001**, Vol. 24.

- 18- Vandecastelle C.; Bolck C. B.; Modern methods for trace element determination: Editora: John Wiley & Sons. New York, **1993**.
- 19- Sposito, G.; The surface chemistry of soils: Oxford University Press, New York, **1984**.
- 20- da Silva, J.; Extração líquido-líquido por fase única de Fé, Cu e estudo de sinergismo para Co, Ni, Zn e U: Sistema água/ acetona/benzeno com tenoiltrifluoroacetona e fosfato de tri-n-butila: Dissertação de mestrado, Unicamp, Campinas, SP, **1978**.
- 21- Murata, K.; Yokoyama, Y.; Ikeda, S.; Homogeneous liquid-liquid extraction method: Extraction of Iron (III) Thenoyltrifluoroacetate by Propylene Carbonate. Analytical Chemistry, **1972**, Vol. 44.
- 22- Belcher, R.; et al.; Gas-Chromatography of Divalent Transition Metal Chelates: Analytical Chemistry, **1973**, Vol. 45.
- 23- Eiras, S. P.; Cruz, W. O.; Pires, N. J.; Avaliação da clivagem oxidativa do ciclohexeno em solução fase única com KMnO_4 para obtenção de ácido adípico: Ciência & Engenharia, **2004**, Vol. 13, p. 7-11.
- 24- da Silva, J. F. and Martins, J. W.; Extraction of Fe(III), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) with Thenoyltrifluoroacetone using the ternary solvent systems Water/ ethanol/ methylisobutyl-ketone: Talanta, **1992**, Vol. 39, p. 1307-1312.
- 25- Stary, J.; The solvent extraction of metals chelates: Pergamon Press Ltda, Oxford, **1964**.
- 26- De A. K.; Khopkar, S. M.; Chalmers, R. A.; Solvent extraction of metals: Van Nostrand Reinhold Company, London, **1970**.

- 27- Gonçalves, F. F.; Extração por fase única: Estudo da influência da composição da mistura água-Etanol-Clorofórmio na extração de chumbo com ditizona; Dissertação de mestrado- Instituto de Química da UFU, Uberlândia, **2002**.
- 28- de Andrade, J. C., Almeida, A. M., Coscione, A. R., Aleixo, L. M.; Determination of molybdenum in steel by adsorptive stripping voltametry in a homogeneous ternary solvent system; Analyst, **2001**, Vol. 126, p. 892- 896.
- 29- Clarke, R. J.; Tie lines in phase diagrams for ternary liquid systems; J. Chem. Educ., USA, **1974**, Vol. 51, p. 255-256.
- 30- de Andrade, J. C., Cuelbas, C. J., Eiras, S. P.; Spectrophotometric determination of Mo (IV) in steel using a homogeneous ternary solvent system after single-phase extraction; Talanta, **1998**, Vol. 47, p. 719-1312.
- 31- Manzano, M. F. F. L.; Extração líquido-líquido por fase única. Estudo do comportamento de Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu no sistema água-acetona-benzeno com acetilcetona; Dissertação de mestrado- Instituto de Química da Unicamp, Campinas, **1978**.
- 32- Seron, L. H.; Extração líquido-líquido por fase única. Estudo no sistema água-etanol-clorofórmio com 8-hidroxiquinolina e Al, Fe, Cu e Zn; Dissertação de mestrado- Instituto de Química da Unicamp, Campinas, **1981**.
- 33- 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 tetratrilfluoroacetona; Dissertação de mestrado- Instituto de Química da Unicamp, Campinas, **1982**.

- 34- Zamora, P. G. P.; Estudos de separação de Zircônio e háfnio através de extração líquido-líquido por fase única. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona e tenolitri-fluoroacetona: Tese de Doutorado- Instituto de Química da Unicamp, Campinas, **1995**.
- 35- Barbosa, A. B.; Pré-concentração e determinação de Hg(II) com ditizona empregando sistema ternário homogêneo de solventes: Dissertação de mestrado- Instituto de Química da UFU, Uberlândia, **2001**.
- 36- Morita, T.; Assumpção, R. M. U.; Manual de soluções, reagentes e solventes, 2ª edição, Edigard Blucher Ltda, São Paulo, **1972**.
- 37- Weast, C. R.; Handbook of chemistry and physical: 57ª edição, CRC Press, , EUA, **1976**.
- 38- McMurry, J.; Química orgânica, Tradução: Ana Flávia Nogueira et al: 6ª edição Norte-Americana, edição Combo, Editora: Thomson, São Paulo, **2005**.
- 39- Gana Soto, J. M. O.; Riscos Químicos: Fundacentro, São Paulo, **1982**.
- 40- Solomons, T. W., et al; Química orgânica: 6ª edição, Editora Livros técnicos e científicos, , Rio de Janeiro, **1996**.
- 41- Allinger, N. L. et al.; Química orgânica: 2ª edição, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, **1985**.
- 42- Jurriaanse, A., Moore, F. L.; Use of organic additives to induce selective extraction of niobium with TTA: Anal. Chem., **1967**.

- 43- de Aquino, E. V., Rohwedder, J. J. R., Facchin, I., Pasquini, C.; Effect of in the organic phase on liquid-liquid extraction in monosegmented flow analysis. Determination of Zinc in drugs: Talanta, **2002**, Vol. 26, p. 643-653.
- 44- Tominaga, M. Y., Midio, A. F.; Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada: Revista de saúde pública (Journal of Public Health), **1999**, Vol. 33, p. 413-421.
- 45- Tomnaga, M. Y.; Trihalometanos em água de abastecimento-validação e correlação d dois métodos de análises por cromatografia em fase gasosa: Dissertação de mestrado- Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, São Paulo, **1998**.
- 46- Wang, R. G. M.; Water contamination and health: Marcel Dekker, New York **1994**.
- 47- Jo et all apud WHO; World Hearth organization, Chloroform: [Environnental Health Criteria, 163], Geneva, **1994**.
- 48- Bull, R. J.; Health effects of drinking water disinfectants and disinfectant by-products: Environ. Sci. Technol., **1982**, Vol. 16, p. 554A – 559A.
- 49- Dunnick; J. K., Melnic, R. L.; Assesment of the Carcinogenic potential of Chlorinated water: Experimental studies of Chlorine, Chloraoamine and trihalomethanes: J. Natl. Cancer Inst., **1993**, Vol. 85, p. 817 – 822.
- 50- Riedel. G.; Controle sanitário dos alimentos: 2ª edição, Atheneu, São Paulo, **1992**.
- 51- Sandell, E. B.; Onish, H.; Photometric determination of traces of metals – parte I: Fourth edition, John Wiley & Sons, New York, **1978**.

- 52- Pease, B. F., Willians, M. B.; Spectrophotometric investigation of the analytical reagent 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol and its copper chelate: Analytical Chemistry, **1959**, Vol.31, p.1044 – 1047.
- 53- Shibata, S.; Solvente extraction and spectrophotometric determination of metals with 1-(2- pyridylazo)-2- naphtol: Analytica Chimica Acta, **1961**, Vol. 25, p. 348-359.
- 54- Coe, L. dIc., Crdwell, T. J., Catrall, R. W., Kolev, S. D.; Spectrophotometric study of the solubility and the protolytic properties of 1-(2-pyridylazo)2-naphtol in different ethanol-water solutions: Analytica Chimica Acta, **1998**, Vol. 360, p. 153-159.
- 55- Shibata, S.; Solvent extraction behavior of some metal -1-(2-pyridylazo)-2-naphthol chelates: Anal. Chim. Acta, **1960**, Vol. 23, p. 367-369.
- 56- Gao, J., Peng, B., Fan, H., Kang, J., Wang, X.; Spectrophotometric determination of palladium after solid-liquid with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol at 90 °C: Talanta, **1997**, Vol. 44, p. 837-842.
- 57- Hejazi, L., Mohammadi, D. E., Yamini, Y., Brereton, R. G.; Solid-liquid extraction and simultaneous spectrophotometric determination of trace amounts of Co, Ni and Cu using partial least squares regression: Talanta, **2004**, Vol. 62, p. 185-191.
- 58- Cheng, K. L., Bray, R. H.: 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as a possible analytical reagent: Analytical Chemistry, **1955**, Vol. 27, p. 782-785.

- 59- Barrera, P. B., Nancy, M. A., et al; Use of amberlite XAD-2 loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as a preconcentration system for river water prior to determination of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} by flame atomic absorption spectroscopy: Microchimica Acta , **2003**.
- 60- Giokas, D. L., Paleologos, E. K., et al; Development of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-modified polymeric membranes for the effective batch pre-concentration and determination of zinc traces with flame atomic absorption spectrometry: Talanta, **2002**, Vol. 56, p. 491-498.
- 61- Pedreno, C. S., Garcia, M. S., et al; Kinetic methods for the determination of cadmium (II) based on a flow-through bulk optode: Talanta, **2002**, Vol. 56, p. 481-489.
- 62- Giokas, D. L., Paleologos, E. K., et al; Highly selective spectrophotometric determination of trace cobalt and development of a reagentless fiber-optic sensor: Analytica Chimica Acta, **2002**, Vol. 467, p. 205-215
- 63- Narin, I., Soylak, M.; The uses of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) impregnated amborsorb 563 resin on the solid phase extraction of traces heavy metal ions and their determinations by atomic absorption spectrometry: Talanta, **2003**, Vol. 60, p. 215-221.
- 64- Lee, J. D.; Química inorgânica não tão concisa: 5ª edição, Editora Edgard Blucher LTDA. São Paulo, **1999**.
- 65- Roman, T. R. N., Azoubel, R., et al; Toxicidade do cádmio no homem: HB Científica, **2002**, Vol. 9, p. 43-48.
- 66- Lauwerys, R.; Industrial Chemical Exposure: Guidelines for Biological Monitoring. Ist ed. Davis: Biom Public; **1983**.

- 67- Azoubel, R., Barea, F. C., et al; Toxicidade Testicular ao Cádmio: Artigo de Revisão.
- 68- Pepper, L. I., Roane, M. T; Microbial Responses to Environmentally Toxic Cadmium: Microbiology Ecology, **2000**, Vol. 38, p. 358-364.
- 69- Luna, A., Cárceles, P. D. M., Vinãs, P., et al; Placental Cadmium and Lipid Peroxidation in Smoking Women Related to Newborn Anthropometric Measurements: Arch. Environ. Contam. Toxicol, **2003**, Vol. 45, p. 278-282.
- 70- Ikeda, M., Zhang, Z. M., Moon, C. S., et al; Possible effects of environmental cadmium exposure on cadmium function in the Japanese general population: Int. Arch Occup Environ Health, **2000**, Vol. 73, p. 15-25.
- 71- Suzuki, A. F., Abreu, D. T. M; Avaliação audiométrica de trabalhadores ocupacionalmente expostos a rido e cádmio: Revista Brasileira de Otorrinolaringologia-Parte 1, **2002**, Vol. 68, p. 488-494.
- 72- Zenebon, O., Dovidauskas, S., et al; Avaliação dos níveis de Chumbo e Cádmio em leite em decorrência de contaminação ambiental na região do Vale do Paraíba, Sudste do Brasil: Revista de Saúde pública, **1997**, Vol. 31 (2), p.140-143.
- 73- Ticianelli, A. E., Ambrosio, C. A; Baterias de Níquel-Hidreto metálico, uma alternativa para as baterias de Níquel-Cádmio: Química Nova, **2001**, Vol. 24, p. 243-246.
- 74- Corbi, J. J., Cuin, A., et al; O Cádmio e seus efeitos no Homem e no meio ambiente: Jornal de Bioquímica Médica, **2002**.

- 75- Aranha, S., Nishikawwa, A. M., Taka, T., Salione, E. M. C.; Níveis de cádmio e chumbo em fígado e rins de bovinos: Revista Instituto Adolfo Lutz, **1994**, Vol: 54, p. 16-20.
- 76- Javorowski, Z., Bilkiewicz, J. Dobosz, E., Wodkiewicz, L; Stable and radioactive pollutants in an Acandinavian glacier: Environ Pollut, **1975**, Vol. 9, p. 305-315.
- 77- Pasqual, A., Duarte, S. P. R; Avaliação do Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos: Energia na Agricultura, **2000**, Vol: 15, p. 46-58.
- 78- Guivant, S. J., Boeira, L. S; Indústria de tabaco, tabagismo e meio ambiente: as redes ante os riscos: Cadernos de Ciência & Tecnologia, **2003**, Vol: 20, p. 45-78.
- 79- Ferretti, E., Calabrese, R., Tamba, M; Cadmio e Carni Equine: Instituto Zooprofilattico Sperimentale della Lombardia ed Emilia Romagna – Sezione di Bologna, **2002**, Vol. 10, p. 29-34.
- 80- Elinder, C. G., Kjellstrom, T., Lind, B., Linman, L., et al; Cadmium exposure from smoking cigarettes. Variations with time country where purchased: Environmental research, **1983**, Vol. 32, p. 220-227.
- 81- Hartwig, A; Carcinogenicity of metal compounds: possible role of DNA repair inhibition: Toxicological Letter, **1998**, Vol. 102,103, p. 235-239.
- 82- Rojas, E., Herreras, L. A., Poirier, L. A., et al; Are metals dietary carcinogens? Mutat, **1999**, Vol. 443, p. 157-181.
- 83- Lewis, G. P., Coughlin, L., Jusko, W., Hartz, S.; Contribution of cigarette smoking to cadmium accumulation in man: Lancet, **1972**, Vol. 1, p. 291-292.

- 84- Llanos, M., Suazo, M., et al; Increase levels of metallothionein in placenta of smokers: Toxicology, **2005**, Vol: 208, p. 133-139.
- 85- Brindle, D. I., McLaughlin, J. L. R., et al; The use of a modified multimode sample introduction system for the simple and rapid determination of cadmium by chemical vapour generation atomic absorption spectrometry: Spectrochimica Acta- Parte B, **2005**, Vol: 60, p. 139-143.
- 86- Puig, L., Cid, M. A., Biurrun, Y. C. M.; Minicolumn field preconcentration and flow-injection flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium in seawater: Analytica Chimica Acta, **2004**, Vol. 524, p. 73-77.
- 87- Stratis, A. J., Faraastelis, G. C., et al; On-line liquid-liquid extraction system using a new phase separator for flame atomic absorption spectrometric determination of ultra-trace cadmium in natural waters: Talanta, **2004**, Vol. 62, p. 437-443.
- 88- Huang, D. S., Su, G. P.; Use of 4-(2-pyridylazo)resocinol or 2-(2-pyridylazo)-5-dimethylaminophenol as chelating agent for determination of cadmium in seawater by atomic absorption spectrometry with on-line flow-injection sorbent extraction: Analytica Chimica Acta, **1998**, Vol. 376, p. 305-311.
- 89- Silva, D. B. B. J., Leite, A. M. E., et al; Determination of cadmium in human urine by electrothermal atomic absorption spectrometry: Analytica Chimica Acta, **2003**, Vol. 491, p. 231-237.
- 90- Krásenský, P., Komárek, J., Knápek, J.; Determination of cadmium by electrothermal atomic absorption spectrometry using electrochemical separation in a microcell: Spectrochimica Acta Part-B, **2005**, Vol. 60, p. 393-398.

- 91- Ege, A., Doner, G.; Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide: Analytica Chimica Acta, **2005**, p. 1-4
- 92- Flores, M. D. M. E., Dressler, L. V., Paniz, G. N. J., et al; Use of paper capsules for cadmium determination in biological samples by solid sampling flame absorption spectrometry: spectrochimica Acta Part-B, **2005**, p.1-6
- 93- Ferreira, C. L. S., Amorim, C. A. F.; Determination of cadmium and lead in table salt by sequential mult-element flame atomic absorption spectrometry: Talanta, , **2005**, Vol. 65, p. 960-964.
- 94- Pan, J., Tang, J. L. Z.; Determination of cadmium in tableware leach solution by spectrophotometry using 2,6-dimethylphenyldiazoaminobenzene: Food Control, **2005**, p. 1-6.
- 95- Curtius, J. A., Ribeiro, S. A., et al; Determination of Cd in biological samples by flame AAS following on-line preconcentration by complexation with O,O-diethyldithiophosphate and solid phase extraction with Amberlite XDA-4: Talanta, **2005**, Vol. 65, p. 593-597.
- 96- Hashem, Y. E.; Spectrophotometric studies on the simultaneous determination of cadmium and mercury with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol: spectrochimica Acta Part-A, **2002**, Vol. 58, p. 1401-1410.
- 97- Yin, J., Jiang, C., Wang, B., et al; Determination of transition metal ions in tobacco as their 2-(2-quinolinyazo)-5-dimethylaminophenol derivatives using reversed-phase liquid chromatography with UV – VIS detection. Journal of Chromatography A, **2002**, Vol. 971,p. 243-248.

- 98- Lin, Y. L., W., M. C.; Utilization of albumin-based sensor chips for the detection of metal content and characterization of metal-protein interaction by surface plasmon resonance: Sensors and Actuators B, **2005**, p. 1-8
- 99- Burritt, F. M., Butz, A. J., et al; Comparison of tunable bandpass reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry with conventional inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of heavy metals in whole blood and urine: Spectrochimica Acta Part-B, **2004**, Vol. 59, p. 1377-1387.
- 100- Gómez, D., Marrero, J., Smichowski, P.; Inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination of trace element in PM₁₀ airborne particulate matter collected in an industrial area of Argentina: Microchemical Journal, **2005**, Vol. 80, p. 9-17.
- 101- Bashir, W., Twohill, E., Paull, B.; Determination of trace cadmium n environmental water samples using ion-interaction reversed-phase liquid chromatography with florescence detection: Journal of chromatography A, **2000**, Vol. 877, p. 123-132.
- 102- Haddad, R. P., Shaw, J. M.; The determination of trace metal pollutants in environmental matrices using ion chromatography: Environment International, **2004**, Vol. 30, p. 403-431.
- 103- Tsalev, L. D., Salvetti, C., Lampugnani, L.; Hydride generation atomic absorption spectrometry with different flow system and in-atomizer trapping for determination of cadmium in water and urine – overview of existing data on cadmium vapour generation and evaluation of critical parameters: Talanta, **2003**, Vol. 61, p. 683-698.

- 104- Stanislavova, L. D., Atanassova, M., Nedeltcheva, T.; Determination of mobile form contents of Zn, Cd, Pb and Cu in soil extracts by combined stripping voltammetry: Analytica Chimica Acta, **2005**, Vol. 528, p. 143-146.
- 105- Rath, S., Abreu, D. F. M., et al; Simultaneous determination of cadmium and lead in medicinal plants by anodic stripping voltammetry: Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, **2005**, Vol. 37, p. 709-713.
- 106- Teo, C. K., Chen, J.; Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction: Analytica Chimica Acta, **2001**, Vol. 450, p. 215-222.
- 107- Arruda, Z. A. M., Coelho, M. L.; Preconcentration procedure using cloud point extraction in the presence of electrolyte for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry: Spectrochimica Acta Part-B, **2005**, p. 1-6.
- 108- Nezhad, K. G., Manzoori, L. J.; Development of a cloud point extraction and preconcentration method for Cd and Ni prior to flame atomic absorption spectrometric determination: Analytica Chimica Acta, **2004**, Vol. 521, p. 173-177.
- 109- Curtius, J. A., Veiga, A. M. S. M., et al; Cloud point extraction for the determination of cadmium and lead in biological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry: Spectrochimica Acta Part-B, **2005**, p. 1-5.
- 110- Moore, W. J.; Physical chemistry. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1959**.
- 111- Atkins, P. W.; Physical Chemistry, Oxford University, Oxford Press, New York, **1994**.
- 112- Barros Neto, B., et al.; Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2ª Edição, Editora da Unicamp, Campinas, **2003**.

- 113- da Silva, E. A. B.; Extração líquido-líquido fase única: Estudo da técnica de bloqueio com Cu, Co e Ni. sistema água-etanol-metilisobutilcetona e tenoiltrifluoroacetona. (Tese de Mestrado – Instituto de Química, UNICAMP,) Campinas, **1983**.
- 114- Programas de domínio público para microcomputadores. IN: Barros Neto, B. et al ; Planejamento e otimização de experimentos. Editora da Unicamp, Campinas, **1995**.
- 115- Zamora, P. G. P.; Estudo de separação de zircônio e háfnio através de extração líquido-líquido por fase única no sistema água-etanol-metilisobutilcetona e tenoiltrifluoroacetona. (Tese de Doutorado – Instituto de Química, UNICAMP), Campinas, **1995**.