

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE Hg(II) COM
DITIZONA EMPREGANDO SISTEMA TERNÁRIO
HOMOGÊNEO DE SOLVENTES

Adriana Bernardes Barbosa

Uberlândia – MG

2001

SISBI/UFU



1000204132

Instituto de Química

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras

Prof. Dr. Patrício Guillermo Peralta Zamora

Prof^a Dra. Efigênia Amorim

**PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE Hg(II) COM DITIZONA
EMPREGANDO SISTEMA TERNÁRIO HOMOGÊNEO DE SOLVENTES**

Adriana Bernardes Barbosa – Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras

Uberlândia – MG

2001

RESUMO

Empregando sistema ternário homogêneo de solventes água-etanol-clorofórmio, denominado de solução fase única, foram desenvolvidos procedimentos para determinação espectrofotométrica de íon Hg^{2+} com ditizona. Nos procedimentos avaliados a porção água é substituída por solução de íon Hg^{2+} a pH 1,5 (ou amostra) e a porção clorofórmio substituída por solução de ditizona em clorofórmio.

O primeiro procedimento, que denominamos determinação direta em solução fase-única, emprega a solução de fase única de composição 1:6:3 v/v, respectivamente, para os solventes água-etanol-clorofórmio e concentração de ditizona em clorofórmio a 0,0025 % m/v, ocorrendo a formação do complexo $Hg(HDz)_2$ na solução fase-única. O íon Hg^{2+} é determinado comparando o sinal analítico em curva analítica de calibração, obtido a 486 nm. Com este procedimento determina-se íon Hg^{2+} no intervalo de concentração de 0,25 $\mu\text{g cm}^{-3}$ a 1,00 $\mu\text{g cm}^{-3}$.

O segundo procedimento avaliado emprega a mesma solução de ditizona do procedimento anterior, porém com uma solução fase-única de composição 50:51:7 v/v, respectivamente, para os solventes água-etanol-clorofórmio. Após a reação de complexação ocorrida nesta nova solução fase-única, o complexo $Hg(HDz)_2$ é extraído para a fase orgânica mediante a adição de 50,0 cm^3 de água a 40 °C. A seguir determina-se, a 486 nm, o íon Hg^{2+} extraído na fase orgânica comparando o sinal analítico em curva analítica de calibração. Neste procedimento observa-se uma pré-concentração de 7,1 vezes para a solução contendo o íon Hg^{2+} e uma curva analítica linear até 0,15 $\mu\text{g cm}^{-3}$ e descrita pela equação $\Delta Abs = 3,7566 C_{Hg^{2+}} + 0,0206$ ($r^2 = 0,995$). Foi encontrado um limite de detecção de 0,01 $\mu\text{g cm}^{-3}$.

Em ambos os procedimentos, observa-se interferência significativa de íons Fe^{3+} devido à reação de oxidação com a ditizona e também a interferência dos íons Cu^{2+} e Ag^+ , pois estes íons também reagem com a ditizona nas mesmas condições experimentais da reação do íon Hg^{2+} . Observou-se que uma alternativa viável para minimizar os efeitos destes interferentes é a aplicação do Método de Adição Padrão. Esta alternativa foi avaliada empregando soluções amostra

simuladas em laboratório contendo íons Hg^{2+} e também os três íons interferentes nas concentrações máximas permitidas em água, segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente. Observa-se que os efeitos dos interferentes tornam-se insignificantes para concentração de íon Hg^{2+} a partir de $0,30 \mu\text{g cm}^{-3}$.

A exatidão da metodologia com pré-concentração associada ao Método de Adição Padrão foi avaliada com amostras simuladas em laboratório contendo os interferentes e também por dopagem de amostras de água mineral obtidas no comércio local. Os valores de concentração de íons Hg^{2+} determinadas foram concordantes com os valores esperados, tanto para as amostras simuladas como para a dopagem.

ABSTRACT

Using a homogeneous ternary solvent system water-ethanol-chloroform, denominated of single-phase solution, procedures were developed for the spectrophotometric determination of Hg^{2+} with ditizone. In the evaluated procedures aqueous solution of Hg^{2+} at a pH 1,5 (or sample) substitutes the portion water and portion chloroform is substituted by ditizone-chloroform solution.

The first procedure, that we denominated direct determination in single-phase solution, uses the single-phase solution water-ethanol-chloroform 1:6:3 v/v, respectively, and ditizone-chloroform solution 0,0025 % m/v. In this single-phase solution, where happens the formation of the $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ complex, ions Hg^{2+} is determined comparing the analytic sign in analytic curve of calibration, obtained to 486 nm. With this procedure it is determined Hg^{2+} in the interval of concentration of $0.25 \mu\text{g cm}^{-3}$ to $1.00 \mu\text{g cm}^{-3}$.

The second appraised procedure uses the same solution of ditizone-chloroform of the previous procedure, even so with a single-phase solution water-ethanol-chloroform 50:51:7 v/v, respectively. After the complexation reaction happened in this new single-phase solution, the $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ complex is extracted for the organic phase by means of the addition of 50.0 cm^3 of water at 40°C . To follow the mercury extracted for the organic phase it is determined, to 486 nm, comparing the analytic sign in na analytic curve of calibration. In this procedure a pre-concentration of 7 times is observed for the solution Hg^{2+} and the calibration graph is lineal up to $0.15 \mu\text{g cm}^{-3}$, according to the equation $\Delta\text{Abs} = 3.7566 \text{ C}_{\text{Hg}^{2+}} + 0.0206$ ($r^2 = 0.995$). The detection limit for this linear concentration range was estimated as $0.01 \mu\text{g cm}^{-3}$.

In both procedures, significant interference of Fe^{3+} is observed due to oxidation reaction with ditizone and also the interference of the ions Cu^{2+} and Ag^+ because these ions also reacts with ditizone in the same experimental conditions of the reaction of the ion Hg^{2+} . It was observed that a viable alternative to minimize the effects of this interference is the application of the Standard Method of Addition. This alternative was evaluated using solutions samples simulated in laboratory with aqueous solutions Hg^{2+} with the three interference species (Fe^{3+} ,

Cu^{2+} and Ag^+) in the maximum concentrations allowed in waters, according to Conselho Nacional do Meio Ambiente. It was observed that the effects of the interferences become insignificant for concentration of ion Hg^{2+} starting from $0.30 \mu\text{g cm}^{-3}$.

The accuracy of the methodology with pre-concentration associated to the Standard Method of Addition was evaluated with samples simulated in laboratory contends the interferences and also for dopagem of samples of mineral water obtained in the local trade. Experimental values of the concentration of Hg^{2+} were compatible with the expected values, so much for the samples simulated in laboratory as for the dopagem of samples.

Sumário

Capítulo 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 01

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Mercúrio e suas diversas formas no ambiente	03
2.2 – Toxicidade do mercúrio	07
2.3 – Métodos de determinação de mercúrio	08
2.4 – Extração líquido líquido por Solventes	12
2.5 – Extração líquido líquido por Fase Única	14
2.6 – Determinação espectrofotométrica em solução fase única	15
2.7 – Complexante difeniltiocarbazona	17

Capítulo 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Diagrama de Fase de Roozeboom	21
3.2 – Espectro de absorção do complexo ditizonato de mercúrio em solução fase única	21
3.3 – Otimização da razão concentração do complexante/mercúrio	22
3.4 – Estudo da influência da iluminação e temperatura na solução de ditizona	22
3.5 – Estudo de tempo de reação entre mercúrio e ditizona	22
3.6 – Curva de complexação para o complexo ditizonato de mercúrio	23
3.7 – Curva analítica de calibração em solução fase única	23
3.8 – Estudo da viabilidade de extração com pré-concentração empregando sistema de extração por fase única	23
3.9 – Curva analítica de calibração com pré-concentração	24
3.10 – Estudo dos interferentes	25
3.11 – Estudo da exatidão empregando o Método da Adição Padrão	25
3.11.1 – Estimativa do coeficiente de absorvidade molar dos complexos formados entre os íons mercúrio, cobre, prata, respectivamente com a ditizona.	25
3.11.2 – Método da Adição Padrão com amostras simuladas em laboratório	26
3.12 – Dopagem das amostras de águas minerais	26
Capítulo 4	
RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 – Diagrama de fase de Roozeboom	28

4.2 – Determinação do comprimento de onda da absorção do complexo ditizonato de mercúrio	31
4.3 – Otimização do sistema	
4.3.1 – Otimização do razão concentração do complexante/mercúrio	32
4.3.2 – Influência da iluminação e temperatura na solução de ditizona	33
4.4 – Estudo do tempo de reação entre mercúrio e ditizona	34
4.5 – Curva de complexação para o complexo ditizonato de mercúrio	36
4.6 – Curva analítica de calibração em solução fase única	38
4.7 – Estudo da viabilidade de extração com pré-concentração empregando sistema de extração por fase única	40
4.8 – Curva analítica de calibração empregando extração por fase única com pré-concentração	43
4.9 – Estudo dos interferentes	45
4.9.1 – Método da Adição Padrão	49
4.10 – Dópagem de amostras de águas minerais	55
Capítulo 5	
CONCLUSÃO	56
APÊNDICES	
Apêndice 1: Preparo das Soluções Estoque	57
Apêndice 2: Procedimentos Multivariados de Otimização	59
Apêndice 3: Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Classificação dos tipos de água	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

Capítulo 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O mercúrio na forma metálica possui uma ampla aplicabilidade sendo utilizado em aparelhos como termômetros, barômetros, materiais elétricos, em indústrias de cloro-soda e processos de extração do ouro entre outras aplicações. Seus compostos orgânicos são também de grande utilidade, sendo utilizados como inseticidas, bactericidas e fungicidas. Com isso, um elevado teor de mercúrio é eliminado no meio ambiente sob diversas formas, inorgânica e orgânica, as quais são interconvertidas nos sistemas atmosféricos, aquáticos e terrestres, devido ao ciclo biogeoquímico do mercúrio^[01].

Porém, isto tem levado a uma grande agressão antropogênica ao ambiente sendo, que no Brasil, a contaminação de mercúrio no ambiente se deve principalmente a atividade garimpeira, no método de extração de ouro, o qual consiste na formação do amálgama Au-Hg que é queimado. Como o mercúrio é mais volátil este é liberado para a atmosfera e o restante é lançado diretamente em rios e solos.

Com o objetivo de monitorar o real impacto do mercúrio no meio ambiente (sistema aquático, vegetação e seres humanos) observa-se um grande progresso no desenvolvimento de métodos de análise para este metal. Uma outra grande preocupação é a alta toxicidade aliada ao baixo nível de mercúrio em algumas amostras fazendo com que seja necessário o desenvolvimento de métodos bastante sensíveis e preciosos para a sua determinação em diferentes amostras^[02,03].

Existem muitos métodos de determinação de compostos inorgânicos de mercúrio e organomercuriais com diferentes níveis de sensibilidade^[02]. O método colorimétrico é considerado o mais tradicional para a determinação de mercúrio^[04], tendo sido bastante utilizado devido a sua simplicidade, baixo custo e rapidez de execução. O agente colorimétrico mais empregado é a ditizona, que reagem com o mercúrio para formar um complexo colorido que absorve na região o visível (490 nm)^[04]. No entanto, este método sofre interferência de diversos elementos, exigindo várias etapas de separação.

Uma metodologia colorimétrica de determinação de íons metálicos, a qual emprega um sistema ternário homogêneo de solventes como meio reacional para a formação de complexos com os íons metálicos e posterior extração dos mesmos, rompendo o equilíbrio dos solventes foi proposto por Martins^[05].

Esta metodologia, denominada de extração líquido-líquido por fase única, é composta por uma mistura adequada de dois líquidos imiscíveis entre si e um terceiro líquido miscível em ambos o qual leva o sistema a formação de uma única fase, chamado de solução fase única, onde ocorre a reação química. Para romper essa solução fase única pode-se adicionar excesso de um dos líquidos imiscíveis, obtendo um sistema de duas fases, extraindo assim a espécie de interesse. Uma das vantagens da extração por fase única é a rapidez e simplicidade de execução laboratorial. Suas condições experimentais tem sido obtidas empiricamente para cada sistema de solventes empregado^[05,06,07]. A metodologia de separação empregando extração líquido-líquido por fase única, via de regra, apresenta uma composição dos solventes que após a separação das fases, leva a espécie de interesse a uma diluição. Dessa forma, sua aplicabilidade para determinação de quantidades traços do elemento de interesse é limitada. Este fato torna bastante atraente um estudo da variação da composição dos solventes para formar a solução fase única, que leve o sistema a uma extração com concentração para a posterior determinação analítica, tornando dessa forma viável uma metodologia para a determinação de baixas concentrações de espécies em amostras empregando a técnica de extração líquido-líquido por fase única.

Assim, empregando solução fase única composta pelos solventes água-etanol-clorofórmio e o complexante difeniltiocarbazona, os objetivos deste trabalho consistem em avaliar um procedimento de determinação espectrofotométrica de íons mercúrio diretamente na solução fase única e, também, avaliar o uso da técnica de extração líquido-líquido por fase única como técnica de pré-concentração para posterior determinação analítica do íon mercúrio na fase orgânica.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Mercúrio e Suas Diversas Formas no Meio Ambiente

O íon mercúrio ocorre no meio ambiente associado a outros elementos. O mais comum é o enxofre, com o qual forma o minério cinabio (HgS), composto de cor vermelha ou preta, cujas maiores reservas encontram-se na Espanha e na Itália. Outras fontes naturais de mercúrio são as erupções vulcânicas, evaporação natural e minas de mercúrio, as quais são responsáveis por emissões de mercúrio da ordem de 2700-6000 toneladas/ano^[08,09].

O mercúrio na forma metálica é líquido à temperatura ambiente, possui expansão volumétrica uniforme em ampla faixa de temperatura, possui alta tensão superficial, não aderência a superfícies vítreas sendo utilizado em aparelhos de medição de pressão e temperatura como termômetros, barômetros e manômetros. Por possuir baixa resistência elétrica e alta condutividade térmica é utilizado em materiais elétricos e eletrônicos e como agente resfriante^[01]. Devido ao seu alto potencial de oxidação em relação ao hidrogênio é utilizado em operações eletroquímicas (indústrias de cloro-soda). Possui uma enorme facilidade de formação de amalgamas com outros metais sendo utilizado na metalurgia, odontologia e em processos extractivos (garimpo). Seus compostos orgânicos por possuírem poder de assepsia por oxidação da matéria orgânica são utilizados como inseticidas, bactericidas e fungicidas^[01].

Devido a sua vasta aplicabilidade, a agressão antropogênica ao ambiente tem sido considerada de diversas formas como através de indústrias que queimam combustíveis fósseis, produção eletrolítica de cloro-soda, produção de acetaldeído, incineradores de lixo, póla de papel, tintas, pesticidas, fungicidas, lâmpadas de vapor de mercúrio, baterias, produtos odontológicos, amalgamação de mercúrio em extração de ouro^[02,08,10].

O método de extração de ouro com o mercúrio consiste em separar o amalgama Au-Hg formado, através da “queima”, onde mercúrio, mais volátil, é liberado para a atmosfera. Durante o processo de amalgamação, a relação Au-Hg utilizada varia entre 1:3 a 1:5, de tal modo que para cada quilograma de ouro produzido, pelo menos 1,32 kg de mercúrio são perdidos para o ambiente^[11]. Deste total, estima-se que cerca de 55 % são lançados na atmosfera através do processo de sublimação e o restante, aproximadamente 45 %, na forma de mercúrio, fica nos sedimentos de fundo dos cursos d’água^[12].

A emissão de mercúrio das atividades industriais é estimada em 2000 a 3000 toneladas/ano pela Organização Mundial de Saúde. Estimativas recentes indicam que das 200.000 toneladas de mercúrio emitidas para a atmosfera desde 1890, por volta de 95 % permanecem no solo terrestre, 3 % nas águas oceânicas superficiais e 2 % na atmosfera^[02,13].

A distribuição das diversas espécies de mercúrio que se encontram no sistema aquático é regulada por processos físicos, químicos e biológicos, os quais ocorrem na interface ar/água e água/sedimento^[02]. A conversão entre diferentes formas é a base do complexo padrão de distribuição do mercúrio em ciclos locais e globais e de seu enriquecimento biológico^[03]. Sejam quais forem os processos que regulam estes ciclos, o mercúrio que aporta nos diferentes compartimentos ambientais pode se apresentar na forma inorgânica e/ou orgânica. Na forma inorgânica pode ser encontrado sob três diferentes estados de oxidação: o mercúrio elementar (Hg^0), o qual se encontra principalmente na forma de gás, o íon mercuroso (Hg_2^{2+}), forma pouco estável em sistemas naturais, e o íon mercúrico (Hg^{2+}). Na forma orgânica, o íon mercúrio apresenta-se ligado covalentemente a um radical orgânico, sendo o metilmercúrio (CH_3Hg^+) e o dimetilmercúrio [$(CH_3)_2Hg$] os mais comuns, ou ainda com ligantes orgânicos naturais^[02,03,14].

Existe um ciclo biogeoquímico genérico no qual o metilmercúrio e os compostos de Hg^{2+} , dimetilmercúrio e Hg^0 são interconvertidos nos sistemas atmosféricos, aquáticos e terrestres. Uma pequena porção do Hg^0 que atinge a atmosfera é convertida em espécies solúveis em água (provavelmente Hg^{2+}), as quais podem ser reemitidas para a atmosfera como Hg^0 , através da deposição em solo ou troca na interface ar/água. O ciclo atmosférico envolve uma retenção do Hg^0 na atmosfera por períodos longos; consequentemente, este composto pode ser transportado através de grandes distâncias. O sedimento do fundo do oceano é tido como túmulo onde o mercúrio é depositado na forma insolúvel de sulfeto de mercúrio (HgS). No entanto, após a sua deposição como HgS , há um equilíbrio dinâmico entre as espécies contendo Hg e, mesmo tendo baixo produto de solubilidade, a pequena porção de íons mercúrio proveniente do HgS , que sofre redissolução, pode sofrer complexação de maneira a ter-se uma concentração de mercúrio total no corpo de água superior ao valor basal antes da contaminação^[01].

As trocas de espécies inorgânicas para as formas metiladas são o primeiro passo nos processos aquáticos de bioacumulação. Considera-se que estes processos ocorram tanto na coluna de água quanto nos sedimentos. O mecanismo de síntese do metilmercúrio ainda não foi completamente elucidado e, apesar deste composto ser a forma predominante nos organismos superiores, este representa apenas uma pequena fração do mercúrio total em ecossistemas aquáticos e atmosféricos.

Assume-se que as reações de metilação e desmetilação ocorram em todos os compartimentos ambientais, sendo que cada ecossistema atinge seu estado de equilíbrio com respeito as espécies individuais de mercúrio. No entanto, devido à bioacumulação de metilmercúrio, a metilação prevalece sobre a desmetilação em ambientes aquáticos^[03].

Uma vez formado, o metilmercúrio entra na cadeia alimentar através da rápida difusão e forte ligação com as proteínas da biota aquática, atingindo sua concentração máxima em tecidos de peixes do topo da cadeia alimentar aquática devido à biomagnificação. Os principais fatores que afetam os níveis de metilmercúrio em peixes são: dieta/nível trópico da espécie, idade do peixe, atividade microbiana, concentração de mercúrio na camada superior do sedimento local, conteúdo de carbono orgânico dissolvido, salinidade, pH e potencial redox^[03]. Durante os últimos dez anos, estudos feitos na Escandinávia e nos Estados Unidos mostraram que o transporte de Hg^0 a longas distâncias e o potencial de acidificação através da chuva ácida tornaram-se os principais fatores que regulam a exposição futura de seres humanos ao metilmercúrio. Como consequência deste transporte, o metilmercúrio excede os limites legais de segurança em peixes em muitos lagos distantes de seu ponto de introdução^[03]. Além disso, estudos^[15] sobre a velocidade de oxidação de Hg^0 pelo oxigênio atmosférico mostraram que esta é bem mais rápida do que se acreditava, quando estão presentes algumas espécies químicas com as quais o primeiro forma complexos estáveis, tal como íon cloreto. Tendo, portanto, uma possibilidade de interconversão de espécies de mercúrio com toxicidade variável. A figura 01 apresenta algumas dessas conversões.

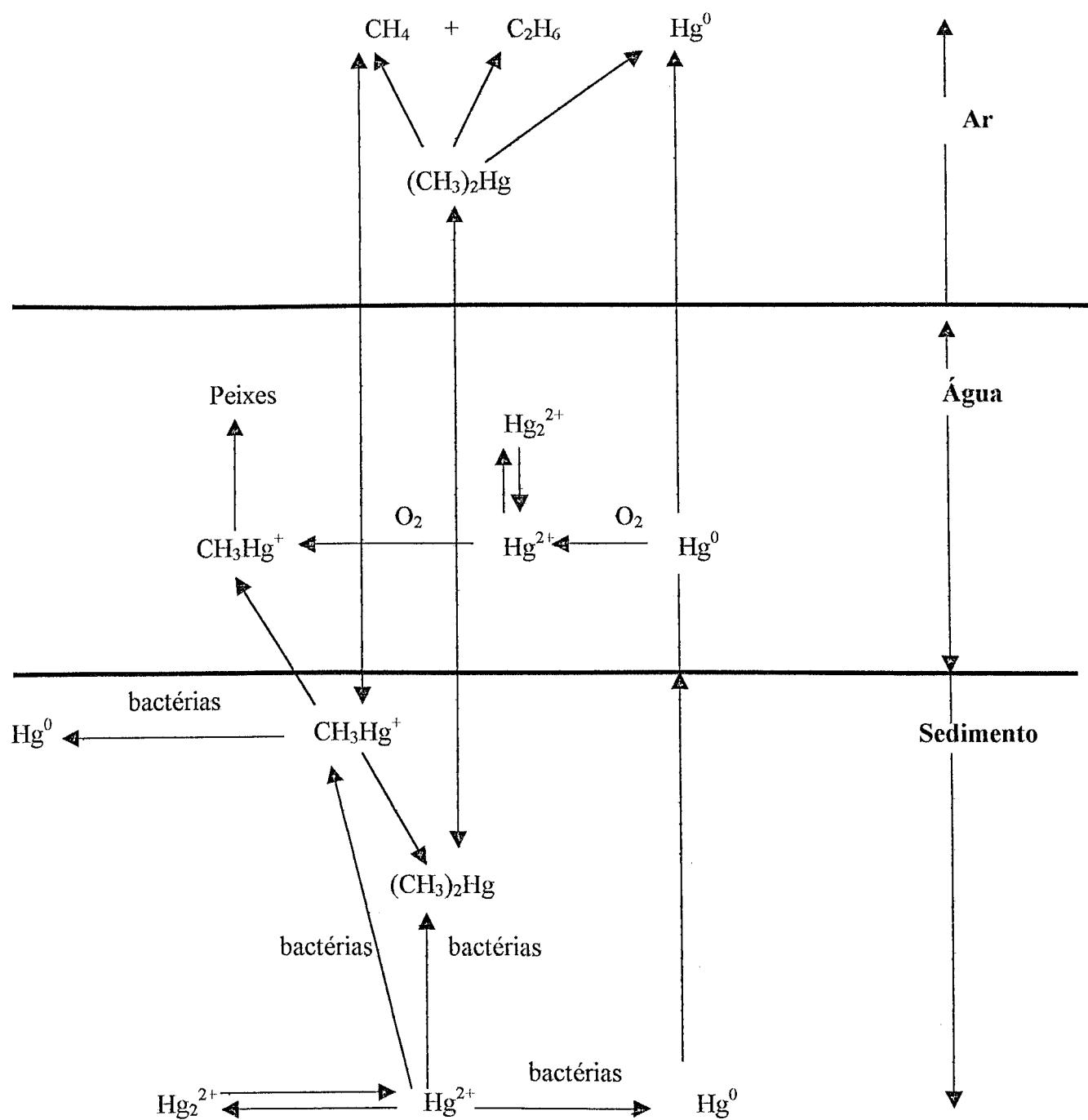


Figura 01: Ciclo do mercúrio no ambiente e seus mecanismos naturais de oxidação, redução e bioacumulação^[16].

2.2 – Toxicidade do Mercúrio

O primeiro desastre ambiental de repercussão mundial que expôs o risco do mercúrio ocorreu por volta de 1953 na Baía de Minamata, sudoeste do Japão. Uma planta de indústria química da Chisso Corporation utilizava sulfato de mercúrio como catalisador para a produção de ácido acético e seus derivados e cloreto de mercúrio como catalisador na produção de cloreto de vinila, sendo que o metilmercúrio era um subproduto na síntese do acetaldeído^[17]. O metilmercúrio que era despejado no esgoto contaminou a biota marinha e águas de sua vizinhança, chegando até a população pela ingestão de peixes e frutos do mar. A “Doença de Minamata” foi oficialmente descoberta em 1956, quando uma criança foi hospitalizada com mãos e pés paralisados, sendo então vários casos similares encontrados, atingindo níveis epidêmicos^[01].

Outros acidentes no Irã, Paquistão e Guatemala, causados pelo uso de metilmercúrio como fungicida para tratamento de sementes de grãos, permitem confirmar o problema do uso intensivo do mercúrio, principalmente na forma de compostos organomercuriais^[02,18,19].

Outro acidente com bastante repercussão nos meios científicos ocorreu com Karen E. Wetterhahn, uma renomada pesquisadora do Dartmout College que trabalhava com o impacto de metais tóxicos em organismos vivos e morreu em junho de 1997 vítima de intoxicação com dimetilmercúrio. A pesquisadora estava utilizando este composto para estabelecer um padrão para toxicidade dos demais compostos de mercúrio envolvidos em sua pesquisa. O exato modo pelo qual a contaminação ocorreu não é conhecido, mas acredita-se que algumas gotas de dimetilmercúrio tenham caído sobre a luva de látex permeando através dela e atingindo a pele da pesquisadora onde ocorreu a absorção, luvas de látex foram testadas para a permeação de dimetilmercúrio e observou-se que o processo de permeação leva no máximo 15 segundos. Os sintomas iniciais de contaminação foram dificuldades de equilíbrio, fala, visão e audição, os quais progrediram rapidamente ao coma que a levou à morte^[18,19].

No Brasil, na última década, a principal fonte de contaminação de mercúrio para o meio ambiente, tem sido devido ao aumento acelerado da atividade garimpeira de ouro, particularmente na Amazônia. A principal entrada de mercúrio para a Amazônia é via atmosfera, pela queima do amálgama durante o processo de separação do ouro, o restante é lançado diretamente em rios e solos durante as diferentes fases de extração do ouro^[20]. A concentração natural de mercúrio em rios da Amazônia não afetados por garimpo varia entre 0,02 e 0,1 µg/g.. Em rios contaminados estas concentrações geralmente encontram-se entre 0,5 e 4,0 µg/g, podendo atingir entretanto valores de até 19,8 µg/g.

A concentração de mercúrio na água parece ser bem mais variável em áreas de garimpo entre 0,01 e 8,0 $\mu\text{g/g}$, enquanto que em rios não afetados pelo garimpo estas concentrações raramente ultrapassam 0,01 $\mu\text{g/L}$ ^[20].

A toxicidade do mercúrio varia nos seus diferentes compostos. A forma orgânica é extremamente tóxica, não apenas para o ser humano, mas para toda a biota. Devido ao radical orgânico, esta espécie pode entrar rapidamente na corrente sanguínea, causando danos irreparáveis ao sistema nervoso central em acidentes por intoxicação. A vida intra-uterina é mais suscetível aos danos cerebrais causados pelo metilmercúrio, uma vez que este parece interferir nos processos de divisão celular. Em casos de exposição severa do feto, há relatos de problemas neurológicos graves e inclusive de má formação céfálica^[02]. O metilmercúrio pode se ligar ao grupos sulfidrilas existentes nas proteínas dos seres humanos. Uma vez no organismo, ele rapidamente se converte em um complexo protéico, mantendo grande mobilidade através dos tecidos animais. A lipossolubilidade dos compostos organomercuriais também facilita a sua passagem através dos tecidos. Estes compostos também podem ser absorvidos pela pele, e aproximadamente 100 % (comparando com menos de 10 % para compostos inorgânicos) pelo trato gastrointestinal^[01].

Em um estudo sobre a diferença de toxicidade das espécies Hg^0 e Hg^{2+} em meio de cultura contendo *Escherichia coli*, observou-se uma inibição na respiração das bactérias em função do tempo, usando 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de íons Hg^{2+} , similar àquela causada por 5000 mg mL^{-1} de Hg^0 , evidenciando a baixa toxicidade da espécie elementar^[21].

No entanto, o mercúrio na forma de vapor, como é liberado na maior parte em garimpos de ouro, é absorvido pelo organismo humano através do pulmão pelas membranas alveolares a proporção de 75 a 80 % quando inalado. No sangue o mercúrio é oxidado pelos eritrócitos (células vermelhas do sangue) e, uma vez oxidado, o íon Hg^{2+} é rapidamente distribuído pelo corpo através do sangue, podendo se ligar também à albumina e à hemoglobina^[02].

Os principais sintomas associados à toxicidade por exposição ao mercúrio incluem tremor, vertigem, entorpecimento, dor de cabeça, cãibra, fraqueza, depressão, distúrbios visuais, dispneia, tosse, inflamações gastrointestinais, queda de cabelo, náusea e vômitos^[02,22].

2.3 – Métodos de Determinação de Mercúrio

Nos últimos vinte anos, centenas de artigos sobre a determinação de compostos inorgânicos de mercúrio e organomercuriais em amostras ambientais foram publicados^[01].

O método colorimétrico é considerado o mais tradicional para a determinação de mercúrio, tendo sido bastante utilizado devido a sua simplicidade, baixo custo e rapidez. No entanto, este método sofre interferência de diversos elementos, exigindo várias etapas de separação. O agente colorimétrico mais empregado é a ditizona, que reage com o mercúrio para formar um complexo colorido que absorve na região do visível (490 nm)^[04,23].

O método de absorção atômica convencional, utilizando chama, é bastante simples, baseando-se na absorção da radiação pelos átomos de mercúrio em 253,7 nm. No entanto, é pouco sensível e alguns interferentes espectrais, como o cobalto, podem comprometer o resultado analítico. Devido à volatilidade apresentada pelo Hg elementar, este pode ser determinado sem a necessidade de utilização de chama. Neste caso, os íons deste metal são primeiramente reduzidos à forma elementar e carregados por um gás até o caminho óptico, onde os átomos sofrem interação com a radiação. Por não utilizar a chama este método é chamado de absorção atômica do vapor a frio. Esta técnica^[02,09,23] foi inicialmente descrita por Polluektov e Vitkun em 1963 e mais tarde popularizada por Hatch e Ott, sendo atualmente o método mais comum de análise e o recomendado oficialmente^[01] para análise de águas e efluentes. Uma das desvantagens deste método é a possível ocorrência de interferências espectrais devido à presença de NO₂, SO₂ ou O₃^[02]. O limite de detecção da espectrometria de absorção atômica no forno de grafite é de 1ng/g e no vapor frio de 0,01-1 ng/g^[03].

A espectrofotometria de fluorescência atômica do vapor frio, é também um método utilizado para a quantificação de mercúrio, e consiste na detecção do sinal de fluorescência emitido pelo mercúrio. Os átomos de mercúrio são excitados do estado fundamental, S₀, para o estado excitado, P₁, por uma radiação de comprimento de onda de 253,7 nm. O mercúrio é considerado um bom elemento porque absorve e emite no mesmo comprimento de onda. Substâncias gasosas como CO/CO₂, O₂ e N₂ causam interferência neste método. Este método é considerado mais sensível para a determinação do mercúrio do que o método de absorção atômica do vapor frio, pois a detecção da energia emitida é feita perpendicularmente ao feixe de luz incidente, sendo medido com relação ao sinal de valor zero e não como uma pequena variação de sinal intenso, como no caso da absorção atômica do vapor frio. Assim como a absorção atômica do vapor frio, a espectrofotometria de fluorescência atômica do vapor frio só detecta mercúrio na forma elementar (Hg⁰)^[02,03]. Na espectrometria de fluorescência atômica por vapor frio, o método consegue detectar até 0,001-0,01 ng/g de mercúrio^[03].

A análise por ativação com nêutrons é um método não destrutivo, específico e sensível para a determinação de mercúrio. No entanto, esta técnica é muito lenta e cara.

O método consiste na irradiação da amostra com um fluxo de nêutrons onde são produzidos cinco nuclídeos, mas somente o ^{197}Hg , com meia vida de 65 horas, e o ^{203}Hg , com meia vida de 47 dias são determinados^[02,03,09]. Este método possui como limite de detecção 1 a 10 ng/g através do instrumental e 0,01 a 1 n/g pelo radioquímico^[03].

A tabela 01 apresenta os métodos mais freqüentemente utilizados para a quantificação de mercúrio e seus respectivos limites de detecção^[01].

Tabela 01: Métodos mais utilizados para a determinação de mercúrio e seus respectivos limites de detecção^[01].

Métodos	Limite de Detecção Relatado
Colorimétrico	0,01-0,1 ng/g
Espectrometria de Absorção Atômica	
a) Forno de Grafite	1 ng/g
b) Vapor Frio	0,01-1 ng/g
Espectrometria de Fluorescência Atômica	
Vapor Frio	0,001-0,01 ng/g
Análise por Ativação com Nêutrons	
a) Instrumental	1-10 ng/g
b) Radioquímica	0,01-1 ng/g
Cromatografia Gasosa	
a) Detector de Captura Eletrônica	0,01-0,05 ng/g
b) Detector de Emissão Atômica	~ 0,05 ng/g
c) Espectrometria de Massa	0,1 ng/g
d) Absorção Atômica do Vapor Frio	0,01-0,05 ng/g
e) Espectrometria de Fluorescência Atômica do Vapor Frio	0,01-0,05 ng/g
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	
a) Detector de Ultra-violeta	1 ng/mL
b) Absorção Atômica do Vapor Frio	0,5 ng/mL
c) Espectrometria de Fluorescência Atômica do Vapor Frio	0,08 ng/mL
d) Eletroquímico	0,1-1 ng/mL
Métodos Eletroquímicos	0,1-1 µg/g
Plasma Acoplado Indutivamente	
a) Espectrometria de Massa	0,1 ng/mL
b) Espectrometria de Emissão Atômica	2 ng/mL
Espectrometria FotoAcústica	0,05 ng
Fluorescência de Raio X	5 ng/g-1 µg/g
Analizador de Filme de Ouro	0,05 µg/g

2.4 – Extração líquido-líquido por solventes

Um processo geral de separação envolve a formação de um sistema de duas fases, um contendo o interferente e a outra o constituinte a livrar da interferência. Envolve também a separação mecânica das duas fases e a recuperação quantitativa da fase que contém a espécie desejada^[24,25].

A extração por solvente é uma técnica na qual uma solução (usualmente aquosa) é posta em contato com um segundo solvente (usualmente orgânico), essencialmente imiscível com o primeiro, a fim de efetuar uma transferência de um ou mais solutos para o segundo solvente. Os íons metálicos a serem extraídos encontram-se na fase aquosa e o agente complexante na fase orgânica. Colocam-se as duas fases em contato em um funil de separação e agita-se por alguns minutos para aumentar a superfície de contato. Na fase aquosa ocorre a reação entre o metal e o agente complexante, formando uma espécie mais solúvel no solvente orgânico, efetuando-se, por esse processo, a extração do complexo formado. A descrição geral do processo de extração por solventes e os princípios em que se baseiam podem ser encontrados na literatura especializada^[04,26,27].

A extração por solvente é um processo simples quando uma das espécies a ser extraída possui coeficiente de partição^[04,25,26] bastante favorável e o outro um coeficiente de partição desfavorável, sendo a solução original contactada sucessivamente com até quatro a cinco porções novas de solventes. A circunstância favorável acima apontada somente se confirma quando se trata de dois solutos quimicamente muito diferentes^[07]. Quando os componentes de uma mistura possuem coeficientes de partição muito aproximados, a técnica de extração simples não é aplicável e, então, devem ser usadas técnicas especiais de separação.

A avaliação da eficiência da extração de um metal M geralmente é expressa de duas maneiras^[05,24,25]:

- Pelo coeficiente de distribuição (D), que indica a relação entre a concentração total de M na fase orgânica e a sua concentração total na fase aquosa

$$D = \frac{\text{concentração total de M na fase orgânica}}{\text{concentração total de M na fase aquosa}}$$

- Pela porcentagem de extração (%E), que indica a relação percentual do metal na fase orgânica em relação a quantidade total inicial na fase aquosa

$$\% E = \frac{|M|_{org}}{|M|_{aq} + |M|_{org}}$$

A extração por solventes apresenta interesse maior em processos de separação relacionados a análise inorgânica e na separação de metais. Os métodos de extração são geralmente escolhidos em preferência aos métodos de troca iônica para a separação de metais, devido a rapidez, o pequeno volume de solvente no qual o constituinte de interesse pode ser obtido e, algumas vezes, a não necessidade de agentes mascarantes na solução final.

De acordo com o tipo de espécie extraída é possível classificar os sistemas de extração por solvente em dois grandes grupos: sistemas de associação iônica e sistemas de formação de complexos.

Nos sistemas que ocorre a formação de complexos existe um grande e importante grupo de agentes complexantes tais como difeniltiocarbazonas, hidroxiquinonas que formam, na maioria das vezes, complexos não carregados os quais são extraídos em uma grande variedade de solventes orgânicos.

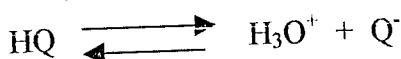
Na formação do complexo, o cátion metálico é mais ou menos rodeado por radicais orgânicos hidrofóbicos, e a molécula sem carga é geralmente pouco solúvel em água, mas bastante solúvel em solventes orgânicos^[28], o que permite sua transferência para o solvente orgânico.

Nos sistemas de formação de complexos, os agentes complexantes mais comuns são os complexantes fracamente acídicos, que designaremos HQ. Nestes sistemas, os seguintes equilíbrios estão envolvidos na extração^[95]:

- a) distribuição ou partição do agente complexante nas duas fases

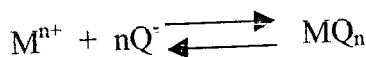
$$K_{HQ} = \frac{[HQ]_{org}}{[HQ]_{aq}}$$

- b) dissociação do agente complexante na fase aquosa



$$K_i = \frac{[H_3O^+] \times [Q^-]}{[HQ]}$$

- c) formação do complexo pela reação com o íon metálico na fase aquosa. Como na formação de outros complexos, a complexação pode-se dar também por etapas; pode-se considerar contudo uma constante de formação total, K_f , definida como:



$$K_f = \frac{[MQ_n]}{[M^{n+}] \times [Q^-]^n}$$

d) distribuição ou partição do quelato entre as duas fases

$$K_{MQn} = \frac{[MQ_n]_{org}}{[MQ_n]_{aq}}$$

Dessa forma, qualquer outra substância presente, que reaja com o agente complexante ou com o íon metálico, competirá pela formação de outras espécies nos equilíbrios mostrados acima. É o caso das reações de hidrólise ou presença de outros agentes complexantes. Igualmente a seleção do solvente influencia na partição tanto do agente complexante como do complexo, alterando a eficiência da extração^[95].

De uma maneira geral, para aumentar a eficiência de extrações com agentes complexantes, as seguintes variáveis podem ser usadas: modificação do pH^[29], uso de outros agentes complexantes^[30], variação do estado de oxidação do íon metálico^[30], variação do solvente^[31], concentração do complexante^[32], uso de aditivos orgânicos à fase aquosa^[33,34], agentes salificadores^[30], e efeitos sinérgicos pela adição de outros complexantes^[35,36].

2.5 – Extração líquido-líquido por fase única

A técnica de extração líquido-líquido por fase única, ou simplesmente extração por fase única foi proposta por Martins^[05] na qual íons metálicos são extraídos com agentes complexantes, empregando o processo de formação de uma única fase líquida. Esta fase é formada por uma fase aquosa. E um líquido orgânico imiscível em água, e um terceiro líquido orgânico miscível em ambos, separando-a, a seguir, pela adição de excesso de água, em duas fases líquidas e extraído o complexo formado. A solução homogênea antes da separação é denominada de solução fase única.

A extração por fase única apresenta diferenças fundamentais da extração líquido-líquido por solventes tais como:

- O sistema formado na extração por fase única apresenta como única fase líquida até o momento da separação de fases, quando ocorre a extração^[05,07]
- As reações químicas que acontecem no sistema ocorrem todas na solução fase única, ao contrário do que acontece na extração líquido-líquido por solvente tradicional, onde ocorrem na fase aquosa. Assim o contato entre o metal e o agente complexante é dificultado sendo necessário uma agitação mecânica, a qual provoca o aparecimento de emulsões, que torna ineficiente a extração.

Para efeito de ilustração da diferença entre as duas técnicas de extração, apresentamos na figura 02, um diagrama de blocos^[07], onde o solvente imiscível com a água é o clorofórmio, o quelante é a difeniltiocarbazona (H_2Dz), o líquido orgânico miscível em ambos é o etanol e o íon metálico é o Hg^{2+} .

Uma das vantagens da extração por fase única é a eficiência, rapidez e simplicidade de execução comparando-a com a extração líquido-líquido por solvente tradicional. Porém, apesar das vantagens, o sistema ternário empregado nas extrações sempre se optou por uma composição dos solventes que provoca diluição da amostra após a separação das fases, o que torna pouco eficiente sua aplicação para quantidades traço do elemento de interesse a ser determinado.

2.6 – Determinação espectrofotométrica em solução fase única

Na extração por fase única, após a separação das fases, uma orgânica e outra aquosa, comumente ambas são igualmente tratadas até o fim da marcha analítica com o objetivo de destruir o material orgânico presente nas fases e restar o íon metálico apto para determinações quantitativas da extração, seja por espectrofotometria molecular no UV visível ou absorção atômica com chama. Entretanto, o procedimento de destruição de matéria orgânica é bastante demorado^[37] e apresenta riscos à segurança do operador, pois os ácidos normalmente empregados (HNO_3 e $HClO_4$) podem causar grandes explosões devido a erros experimentais, erro comum nesse tipo de procedimento.

O uso de solução fase única para determinações quantitativas de íons metálicos tem sido objeto de estudos em determinações espectrofotométricas tanto por absorção atômica com chama^[38,39] como por absorção molecular no visível^[40,41,42]. Este procedimento tem se mostrado eficiente pois elimina a etapa de destruição da matéria orgânica nas extrações por fase única devido a reconstrução da solução fase única através da fase orgânica obtida da extração.

O estudo de determinação de íons metálicos em solução fase única pode tornar a técnica extração por fase única um procedimento analítico ainda mais ágil além de eliminar do procedimento a etapa que apresenta riscos ao analista operador.

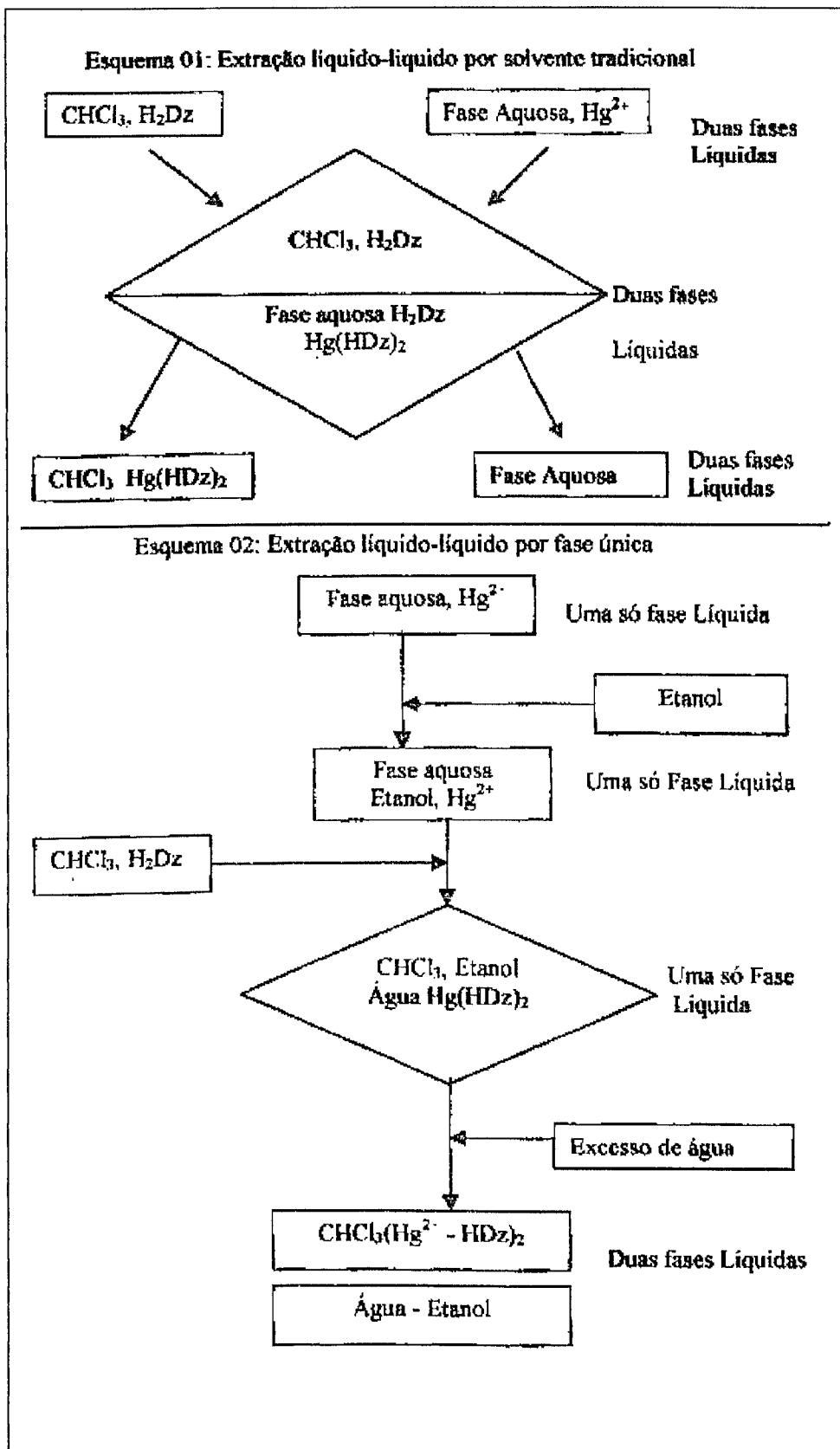


Figura 02: Diagrama de blocos: extração por solvente e extração fase única

2.7 – Complexante difeniltiocarbazona

A difeniltiocarbazona, mais conhecida como ditizona, foi primeiramente introduzida por Emil Fischer, o qual notificou sua reação com metais pesados dando produtos coloridos brilhantes^[23]. Em 1925, Hellmut Fischer^[04] mostrou ter a ditizona um grande valor para a determinação de trações de metais. Desde então, a ditizona tem sido extensivamente estudada como reagente para a separação e determinação, principalmente fotométrica, de íons metálicos.

Ditizona (H_2Dz) é um composto cristalino violeta-preto, de massa molecular 256,3, praticamente insolúvel em água e em ácido. É solúvel em clorofórmio e menos solúvel em tetracloreto de carbono. Estes dois solventes são quase que exclusivamente usados para preparar soluções de ditizona com fins analíticos. Soluções de ditizona diluídas tendo como solvente clorofórmio e tetracloreto de carbono são verdes. E, se diluídas com solventes fortemente polares como o nitrobenzeno, possui um coloração amarela^[04,26].

A grande sensibilidade das reações da ditizona com íons metálicos deve-se à alta absorvividade das soluções em solvente orgânico^[23].

O espectro de absorção da ditizona em solventes orgânicos apresenta dois máximos, como apresentado na figura 03, os quais as alturas variam de um solvente para outro^[23]. As duas absorções máximas e a mínima (na região do visível) da ditizona em clorofórmio são, respectivamente, 442, 605 e 504 nm^[23].

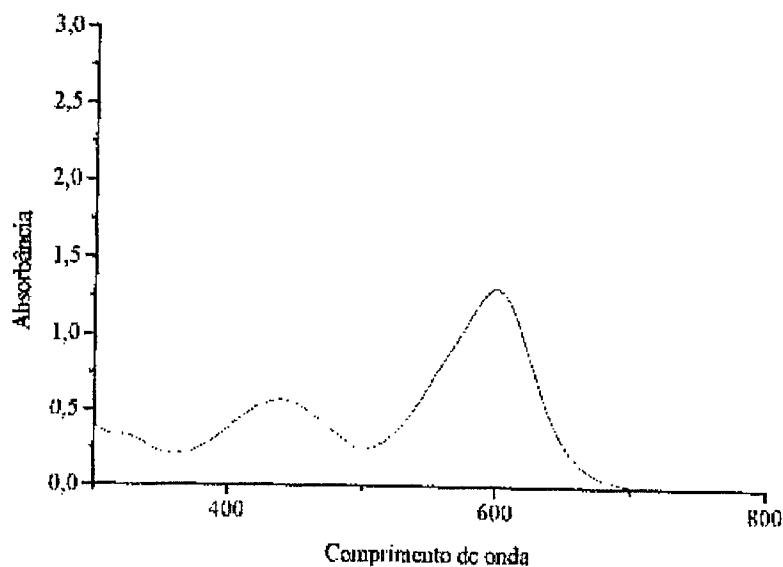


Figura 03: Curva de Absorção da ditizona

$$\lambda_{\text{max1}} = 442 \text{ nm} \quad \lambda_{\text{max2}} = 605 \text{ nm} \quad \lambda_{\text{min}} = 504 \text{ nm}$$

Concentração de $\text{H}_2\text{Dz}/\text{CHCl}_3$: 0,002 % m/v

Referência: clorofórmio

Os dois picos são correspondentes às duas formas da ditizona no equilíbrio tautomérico, sendo que o máximo de maior comprimento de onda corresponde à forma ceto e o de menor à forma enol^[23], como apresentado na figura 04.



Figura 04: Forma ceto e enol da ditizona

Soluções de ditizona decompõem-se rapidamente se expostas à luz intensa e sujeitas à temperaturas relativamente altas. Também está sujeita à oxidação pelo ar, pelos produtos da fotodecomposição de solventes orgânicos e pelas soluções amostras oxidantes, como por exemplo, o Fe(III).

Vários produtos da oxidação da ditizona podem ser formados, muitos dos quais são amarelos em soluções diluídas. Dois produtos analiticamente importantes da oxidação são o dissulfeto e meso iônico compostos, apresentados na figura 05.

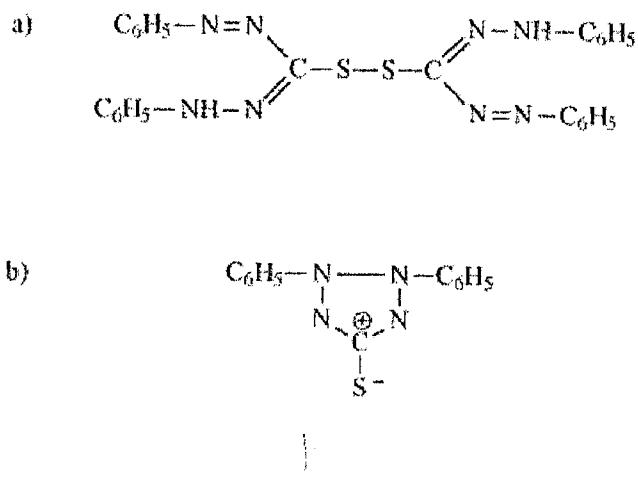
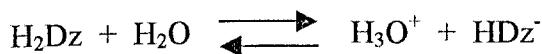


Figura 05: Produtos da oxidação da ditizona

- a) Dissulfeto
- b) Meso Iônico

O dissulfeto apresenta banda de absorção forte, no visível, a 420 nm, em solução de clorofórmio e duas bandas de absorção no ultra violeta, em 257 e 305 nm^[23]. O composto meso, em solução de clorofórmio, possui bandas de absorção espectral em 226 e 467 nm^[23].

Ditzona em solução aquosa comporta-se como ácido monobásico com uma constante de dissociação K_a de $2,8 \times 10^{-5}$. O segundo hidrogênio não é removido abaixo de pH 12^[26].



Os dois átomos de hidrogênio da estrutura da ditizona podem ser substituídos por um metal equivalente. Quando um hidrogênio da molécula da ditizona é substituído, o ditizonato primário [e formado, quando ambos são substituídos, o ditizonato secundário é formado^[23]].

As estruturas dos ditizonatos primários e secundários estão apresentadas, respectivamente, na figura 06.

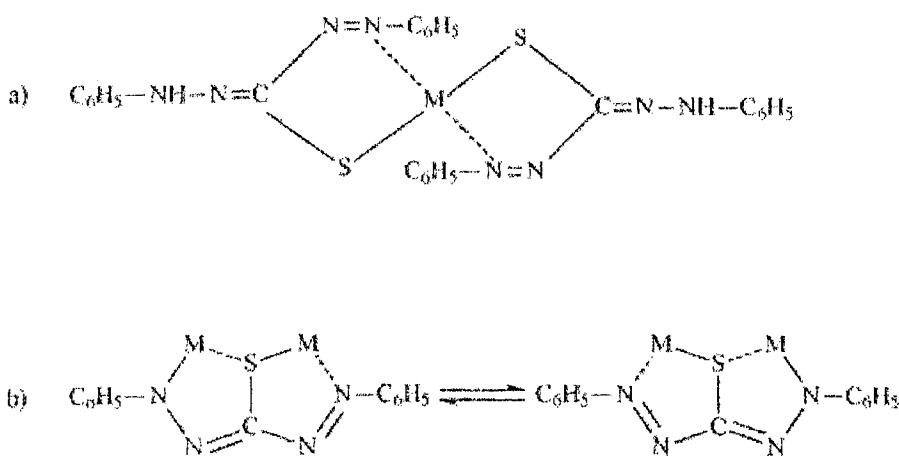


Figura 06: Estrutura dos ditizonatos

- a) Primários
b) Secundários

Todas as reações entre ditizona e metal formam ditizonatos primários, mas nem todas formam ditizonatos secundários. Os ditizonatos primários são muito mais importantes e estáveis que os ditizonatos secundários^[23].

Os ditizonatos primários são mais solúveis em solventes orgânicos do que os ditizonatos secundários^[23], sendo a solubilidade do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ em CCl_4 $6,6 \times 10^{-5}$ mol/cm³. Os complexos ditizonatos primários são preferencialmente formados em soluções ácidas e os secundários em soluções alcalinas^[26].

Todos os metais ditizonatos absorvem fortemente na região do visível assim como a ditizona, sendo que estudos mostram que os ditizonatos tetraédricos e octaédricos [$\text{Hg}(\text{HDz})_2$ – complexo octaédrico] apresentam uma banda de absorção forte na região do visível e ditizonatos planares apresentam várias bandas de absorção.

Capítulo 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Diagrama de fase de Roozeboom

Para a obtenção do sistema fase única escolheu-se os solventes água-etanol-clorofórmio visto que o clorofórmio tem sido proposto como solvente extrator em extração convencional com o íon mercúrio^[04,23,26] e estes solventes formam facilmente uma solução de um só fase líquida, não sendo necessário um grande volume de etanol para levar o par água-clorofórmio ao estado de miscibilidade total^[28].

Para fixar a relação dos componentes na mistura a ser utilizada utilizou-se a titulação de fases^[43,49], em que a amostra, consistindo de dois componentes miscíveis, é titulada com o terceiro componente, miscível em relação a apenas um dos componentes da amostra.

Titulou-se diversas vezes, separadamente, com água o par etanol-clorofórmio, mantendo-se fixo o volume de etanol e variando-se o volume de clorofórmio. Tendo ainda como titulante a água, fixou-se o volume de clorofórmio e variou-se o de etanol. Titulando-se também o par água-etanol com clorofórmio. O ponto final das titulações é observado quando se atinge o ponto de opalescência.

3.2 – Espectro de absorção do complexo ditizonato de mercúrio

Para a obtenção do espectro de absorção do complexo formado entre mercúrio e ditizona, foi preparado uma solução fase única contendo 2,0 cm³ de solução aquosa contendo Hg²⁺ em concentração 0,1 µg/cm³, 12,0 cm³ de etanol e 6,0 cm³ de solução de H₂Dz em CHCl₃ 0,001 % m/v e obteve-se um espectro de absorção no espectrofotômetro HP 8453, na região de 300 à 800 nm, com cela de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico, empregando um branco de solventes como referência.

3.3 – Otimização da razão de concentração de complexante/mercúrio

Para a otimização da concentração do complexante foi empregado a técnica quimiométrica de otimização seqüencial simplex modificado^[44,46]. O sistema fase única foi o mesmo empregado para a determinação do comprimento de onda máximo do complexo, variando-se a concentração do Hg^{2+} e H_2Dz no meio e a resposta otimizada foi o valor de absorbância do sistema medido a 486 nm.

3.4 – Estudo da influência da iluminação e da temperatura na solução de ditizona

A influência da luz e da temperatura na solução do complexante foram investigadas empregando-se a técnica quimiométrica simultânea do planejamento fatorial^[44,45] do tipo 2^2 , sendo as variáveis temperatura e iluminação. Considerou-se para a temperatura o nível baixo como sendo a temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o nível alto a $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para a variável iluminação, o nível baixo ausência de luz (balão volumétrico que continha a solução envolto em papel alumínio) e o nível alta na presença de luz, isto é, condições normais de trabalho no laboratório iluminado com lâmpada fluorescente. Para cada uma dessas condições e solução fase única idênticas às empregadas no estudo anterior, obteve-se o seu respectivo espectro de absorção no espectrofotômetro HP 8453, na região de 300 à 800 nm, com cela de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico, empregando um branco de solventes como referência.

3.5 – Estudo do tempo de reação entre mercúrio e ditizona

Este estudo foi realizado empregando-se uma solução fase única composta por 2,0 cm³ de solução aquosa contendo mercúrio em concentração 0,2 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ (ajustou-se o pH da porção aquosa para 1,5 com solução de HNO_3 0,1 mol/dm³) 12,0 cm³ de etanol e 6,0 cm³ de solução de H_2Dz em clorofórmio 0,0025 % m/v.

Medidas de absorbância em função do tempo foram obtidas no comprimento de onda fixo ($\lambda = 486\text{ nm}$), em um espectrofotômetro METERTEK AS-850 de feixe simples utilizando cela cilíndrica de vidro, diâmetro de 1,0 cm.

3.6 – Curva de complexação para o complexo ditizonato de mercúrio

Para obter a curva de complexação foi realizado um estudo espectrofotométrico em função da concentração hidrogeniônica do meio, ou seja, variou-se o pH da porção aquosa ($2,0\text{ cm}^3$) do sistema fase única, o qual contém Hg^{2+} em concentração $2,0\text{ }\mu\text{g/cm}^3$, adicionou-se $12,0\text{ cm}^3$ de etanol e $6,0\text{ cm}^3$ de $\text{H}_2\text{Dz}/\text{CHCl}_3\text{ 0,0025 \% m/v}$ e após 5 minutos efetuou-se as leituras de absorbância em comprimento de onda fixo ($\lambda = 486\text{ nm}$), em um espectrofotômetro METERTEK AS-850 de feixe simples utilizando cela cilíndrica de vidro, diâmetro de $1,0\text{ cm}$.

3.7 – Curva analítica de calibração em solução fase única

Para cada concentração do íon Hg^{2+} pipetou-se uma solução de $\text{Hg}^{2+}\text{ 2,0 }\mu\text{g/cm}^3$ em $\text{pH} = 1,5$ e completou-se com água ionizada também a $\text{pH} = 1,5$ e obteve-se o sistema fase única, adicionando-se $12,0\text{ cm}^3$ de etanol e $6,0\text{ cm}^3$ de $\text{H}_2\text{Dz}/\text{CHCl}_3\text{ 0,0025 \% m/v}$. Em seguida adotou-se como tempo fixo de reação 5 minutos, para que depois fossem efetuadas as leituras de absorbância em comprimento de onda fixo ($\lambda = 486\text{ nm}$), em um espectrofotômetro METERTEK AS-850 de feixe utilizando cela de vidro de $1,0\text{ cm}$.

3.8 – Estudo da viabilidade de extração com pré-concentração empregando o sistema de extração fase única

Diferentes composições do sistema fase única foram avaliadas titulando-se cada uma delas com água para romper o equilíbrio das fases^[43] para a técnica de extração líquido-líquido por fase única com pré-concentração. Em bêckeres separados foram colocados os respectivos volumes para a água, etanol e clorofórmio, formando assim diferentes sistemas de uma só fase. Em seguida utilizando-se uma bureta de $50,0\text{ cm}^3$ titulou-se com água destilada até o momento em que cada sistema de uma só fase se rompe, isto é, ponto de opalescência do sistema. Anotou-se então os respectivos volumes de água gastos para romper a fase para cada um dos pontos com as devidas observações experimentais.

3.9 – Curva analítica de calibração empregando fator de concentração

Para cada concentração do íon Hg^{2+} pipetou-se uma alíquota da solução de Hg^{2+} 1,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ em pH = 1,5, completou-se com água ionizada a pH = 1,5 e montou-se o sistema fase única, adicionando 51,0 cm^3 de etanol e 7,0 cm^3 de $H_2\text{Dz}/\text{CHCl}_3$ 0,001 % m/v. Em seguida adotou-se como tempo fixo de reação 5 minutos, para que depois fossem efetuadas as extrações com a adição de 50,0 cm^3 de água a 40 °C como procedimento ilustrado na figura 09. A fase orgânica extraída é recolhida em um balão volumétrico de 5,0 cm^3 contendo 0,5 cm^3 de álcool para retirar a opalescência devido à provável emulsão formada no momento da extração e em seguida efetuou-se a leitura de absorbância a 486 nm.

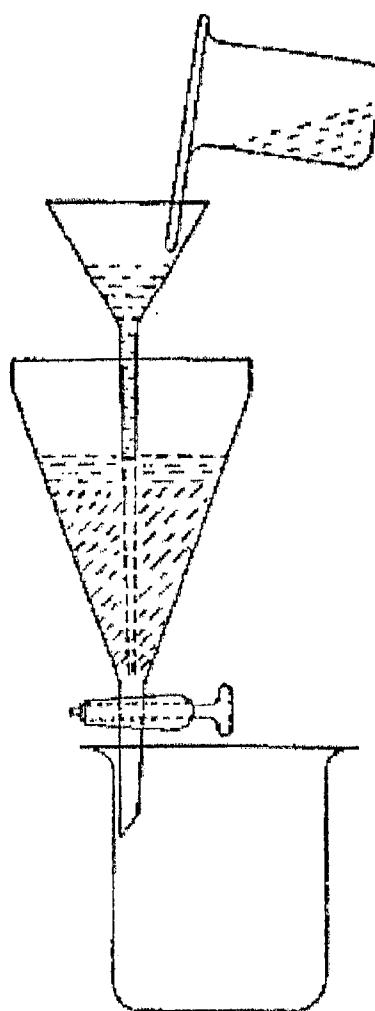


Figura 08: Esquema para a separação de fases do sistema fase única^[06,07]

3.10 – Estudo dos interferentes

O comportamento dos interferentes foi estudado, fixando-se três pontos de concentração do íon mercúrio os quais estão dentro da faixa linear da curva analítica de calibração obtida com procedimento de extração com pré-concentração. Os interferentes em suas respectivas concentrações avaliadas foram baseadas em suas concentrações máximas permitidas em águas de efluentes^[47]. Para determinar o grau de interferência de cada um dos interferentes estudados foi utilizado o Fator de Interferência^[48].

Neste estudo, utilizou-se soluções de Hg(II) e dos interferentes Cu(II), Ag(I) e Fe(II), sendo o íon mercúrio e o interferente adicionados na porção aquosa (50,0 cm³) do sistema fase única. A essa porção aquosa de 50,0 cm³ contendo o íon mercúrio com o respectivo interferente foi adicionado a mistura de solventes contendo 51,0 cm³ de etanol e 7,0 cm³ de H₂Dz/CHCl₃ 0,001 % m/v obtendo-se assim o sistema fase única. Após um tempo fixo de reação de 5 minutos foi efetuada a extração com 50,0 cm³ de água a 40 °C. A fase orgânica extraída foi recolhida em um balão volumétrico de 5,0 cm³ contendo 0,5 cm³ de álcool e em seguida efetuou-se a leitura de absorbância a 486 nm.

Para estudar o efeito da força iônica do meio, foi calculada a concentração de íons máxima encontrada no meio, em mol/dm³ de acordo com o CONAMA^[47], simulando estas concentrações iônicas com uma solução de nitrato de sódio $9,3 \times 10^{-4}$ mol/dm³ adicionada na porção aquosa da solução fase única.

3.11 – Estudo da exatidão empregando o Método da Adição Padrão

3.11.1 – Estimativa do coeficiente de absorvidade molar (ϵ) dos complexos formados entre os íons mercúrio, cobre e prata respectivamente, com a ditizona

Para a obtenção de espectros de absorção dos complexos formados entre cada um dos íons com a ditizona, para estimar os ϵ de cada complexo formado, foi preparado uma solução fase única contendo 50,0 cm³ de solução aquosa contendo o respectivo íon, todos em concentração $5,0 \times 10^{-7}$ mol/dm³, 51,0 cm³ de etanol e 7,0 cm³ de solução de H₂Dz/CHCl₃ 0,001 % m/v. Em seguida aguardou-se 5 minutos, para que depois fossem efetuadas as extrações com 50,0 cm³ de água a temperatura de 40 °C.

A fase orgânica extraída foi recolhida em um balão volumétrico de 5,0 cm³ contendo 0,5 cm³ de álcool e em seguida obteve-se os espectros de absorção de cada complexo formado, em um espectrofotômetro de absorção óptica HP 8453 na região de 300 a 800 nm.

3.11.2 – Método da Adição Padrão com amostras simuladas em laboratório

O método de adição padrão consiste na adição de um ou mais incrementos de solução padrão do analito (mercúrio) a um volume fixo da solução amostra simulada (mercúrio e interferentes).

As soluções amostras foram simuladas em laboratório as quais continham os interferentes em suas máximas concentrações encontradas em água de efluentes^[47], Cu²⁺ = 1,0 µg/cm³, Ag¹⁺ = 0,1 µg/cm³ e Fe³⁺ = 15,0 µg/cm³. Para a dopagem preparou-se duas amostras simuladas com mercúrio em concentrações 0,2 e 0,3 µg/cm³, respectivamente.

Utilizando três balões volumétricos de 50,0 cm³, em um deles adicionou-se apenas 5,0 cm³ da solução amostra e completou-se com água destilada. Nos outros dois foram adicionados 5,0 cm³ da solução amostra simulada, 5,0 e 10,0 cm³ da solução padrão de mercúrio 0,2 µg/cm³ e completou-se o balão de 50 cm³ com água ionizada.

Sobre 50,0 cm³ da fase aquosa em pH 1,5, adicionou-se 51,0 cm³ de etanol, 7,0 cm³ de H₂Dz/CHCl₃ 0,001 % m/v para compor o sistema fase única. Aguardou-se 5 minutos para depois efetuar a extração com 50,0 cm³ de água a 40 °C. A fase orgânica extraída foi recolhida em balão volumétrico de 5,0 cm³ contendo 0,5 cm³ de álcool e em seguida realizou-se a medida analítica (absorbância) em um comprimento de onda fixo (λ = 786 nm) em um espectrofotômetro de absorção óptica de feixe simples, Metertek AS-850.

O mesmo procedimento foi realizado para a dopagem de amostras simuladas contendo mercúrio em concentração 0,3 µg/cm³ e a solução padrão de mercúrio 0,3 µg/cm³ para a adição padrão.

3.12 – Dopagem de amostras de águas minerais

Para estudar a exatidão do método proposto, empregou-se a técnica de dopagem de amostras de águas minerais.

Para a dopagem das águas minerais foram escolhidas duas concentrações (0,055 e 0,1 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$) de íon mercúrio, as quais estão dentro da faixa linear da curva analítica de calibração empregando a técnica de extração com pré-concentração. Para cada ponto foi adicionado um volume fixo de solução padrão de mercúrio 1,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ em pH 1,5 e o restante de água mineral em pH 1,5 até completar o volume final de 50,0 cm^3 (volume da fase aquosa para compor a fase única). Em seguida, adicionou-se 51,0 cm^3 de etanol e 7,0 cm^3 de $\text{H}_2\text{Dz}/\text{CHCl}_3$ 0,001 % m/v e aguardou-se 5 minutos para depois efetuar a extração com adição de 50,0 cm^3 de água ácida a 40 °C. A fase orgânica foi recolhida em balão volumétrico de 5,0 cm^3 contendo 0,5 cm^3 de álcool para em seguida, realizar a leitura de absorbância a 486 nm em um espectrofotômetro de absorção óptica de feixe simples, Metertek AS-850.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Diagrama de fase de Roozeboom

Titulações foram feitas empregando água como titulante do par clorofórmio-etanol fazendo duas séries de titulações, uma mantendo fixo o volume de clorofórmio (10,0 cm³) e variando o volume de etanol na faixa de 7,5 a 20 cm³ e a outra fixando o volume de etanol (10,0 cm³) e variando o volume de clorofórmio de 2,0 a 13,0 cm³. Empregando-se clorofórmio como titulante do par água-etanol fazendo também duas séries de titulações, uma mantendo constante volume de água (10,0 cm³) e variando o volume de etanol na faixa de 7,5 a 15,0 cm³ e, em seguida, fixou-se o volume de etanol (10,0 cm³) e variou-se o volume de água na faixa de 5,0 a 18,5 cm³. As titulações foram conduzidas com os dois titulantes água e clorofórmio até o ponto de opalescência. Os volumes do titulante água gastos nas titulações de cada série, assim como suas porcentagens em massa, são apresentados nas tabelas 02 e 03. Os volumes gastos de clorofórmio nas titulações de cada série até o aparecimento da opalescência, assim como suas porcentagens em massa, são apresentados nas tabelas 04 e 05.

Tabela 02: Titulação de solução de clorofórmio e etanol com águaVolume de clorofórmio fixo: 10,0 cm³

Volume Variável	Titulante	% em Massa (m/m)			
		Água (cm ³)	Água	Etanol	Clorofórmio
Etanol (cm ³)					
7,5		1,10	5,07	27,18	67,76
10,0		2,30	9,24	31,63	59,12
15,0		5,60	17,41	36,76	45,81
20,0		10,60	25,80	38,35	35,84

Densidades (g/cm³) 25 °C ± 2 °C: água = 0,999, etanol = 0,787, clorofórmio = 1,741

Tabela 03: Titulação de solução de clorofórmio e etanol com águaVolume de etanol fixo = 10,0 cm³

Volume Variável	Titulante	% em Massa (m/m)		
		Água	Etanol	Clorofórmio
Clorofórmio (cm ³)	Água (cm ³)			
2,0	11,10	50,66	35,92	13,43
5,0	5,40	26,13	38,10	35,80
10,0	2,30	9,24	34,63	59,13
11,0	2,00	7,66	30,20	62,00
12,0	1,96	7,12	28,62	65,00
13,0	1,70	5,95	27,55	66,50

Densidades (g/cm³) 25 °C ± 2 °C: água = 0,999, etanol = 0,787, clorofórmio = 1,741**Tabela 04: Titulação de solução de etanol e água com clorofórmio**Volume de água fixo: 10,0 cm³

Volume Variável	Titulante	% em Massa (m/m)		
		Água	Etanol	Clorofórmio
Etanol (cm ³)	Clorofórmio (cm ³)			
7,5	0,80	58,50	34,56	6,90
8,0	1,30	54,00	36,00	10,23
10,0	1,96	48,17	37,95	13,89
12,0	3,40	41,00	38,50	20,50
15,0	5,86	33,00	38,80	28,34

Densidades (g/cm³) 25 °C ± 2 °C: água = 0,999, etanol = 0,787, clorofórmio = 1,741**Tabela 05: Titulação de solução de etanol e água com clorofórmio**Volume de etanol fixo: 10,0 cm³

Volume Variável	Titulante	% em Massa (m/m)		
		Água	Etanol	Clorofórmio
Água (cm ³)	Clorofórmio (cm ³)			
5,0	1,10	24,30	4,23	71,50
7,5	0,96	4,50	27,40	68,20
10,0	0,50	2,21	34,10	64,00
17,0	0,50	1,18	47,00	51,40
18,5	0,26	0,87	50,10	49,10

Densidades (g/cm³) 25 °C ± 2 °C: água = 0,999, etanol = 0,787, clorofórmio = 1,741

Os valores percentuais de massa da água, do etanol e do clorofórmio, obtidos na titulação, forma plotados no gráfico para construir a curva binoidal de separação do diagrama ternário, também chamado de diagrama de Gibbs e Roozeboom^[49], como apresentado na figura 09. Este é um diagrama em percentagem de massa formado de duas regiões: um região de uma só fase líquida (região monofásica) e a outra de duas fases líquidas (região bifásica), as quais neste caso são aproximadamente iguais, com isso pode-se manter o sistema tanto em um como no outro desses estados de equilíbrio em faixas de composição do sistema bastante flexíveis. Seria desvantajoso trabalharmos com um sistema em que uma dessas regiões fosse muito restrita, indicando que o equilíbrio poderia ser rompido a qualquer momento por um pequeno excesso de algum dos constituintes. Qualquer composição da mistura de solventes que se encontra na região monofásica é denominada solução fase única.

Através da obtenção do diagrama de fases de Roozeboom, escolheu-se empiricamente o ponto, o qual está assinalado no diagrama, correspondendo em massa a 10:47:44 % m/m que em volume é dado por 1:6:3 v/v, respectivamente para água, etanol e clorofórmio. Este ponto escolhido ocupa no diagrama uma posição em que pequenas variações nas quantidades de água ou clorofórmio, não ocorre uma “quebra” involuntária do sistema, o que poderia ocorrer se este ponto estivesse bem próximo à curva de separação.

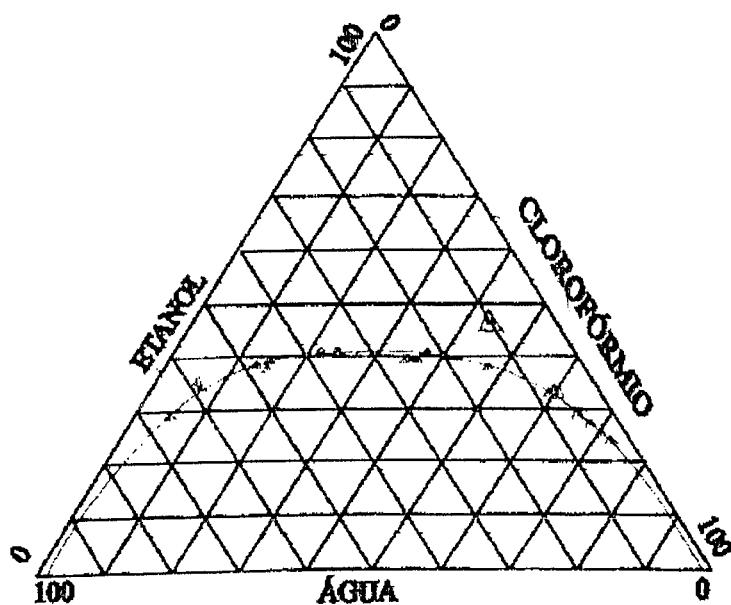


Figura 09: Diagrama de fases para o sistema água-etanol-clorofórmio

Δ solução fase única (vol. Total: 10,0 cm³ ou água – 1,0 cm³, etanol – 6,0 cm³, clorofórmio – 3,0 cm³)

4.2 – Determinação do comprimento de onda de absorção do complexo ditizonato de mercúrio em solução fase única

De acordo com a literatura^[23], complexos ditizonatos tetraédricos e octaédricos apresentam uma banda de absorção forte na região do visível em clorofórmio^[23]. Assim, foi obtido um espectro de absorção do complexo ditizonato de mercúrio^[50] na solução fase única, figura 10.

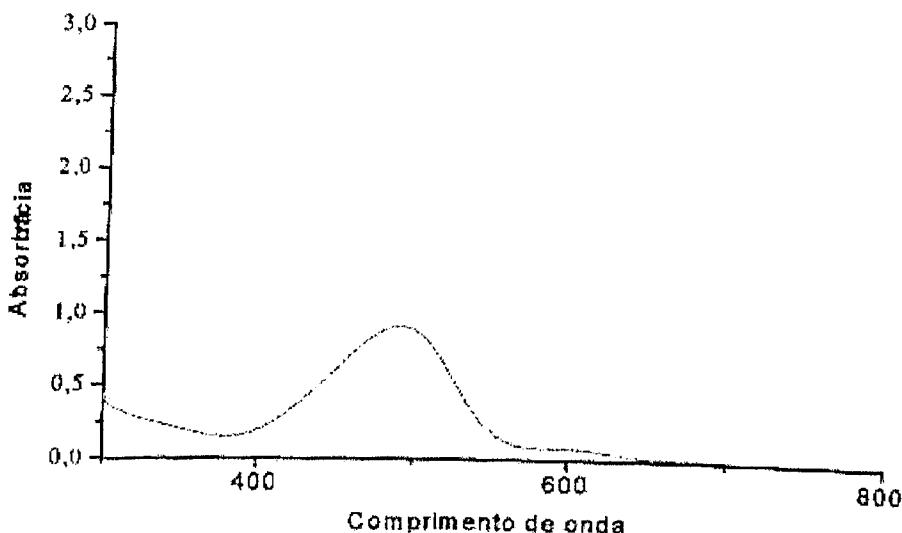


Figura 10: Espectro do ditizonato de mercúrio em solução fase única

Solução fase única (1:6:3 v/v água-etanol-clorofórmio)

Concentração de $\text{Hg}^{2+} = 0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ na fase aquosa

Concentração de $\text{H}_2\text{Dz}/\text{CHCl}_3 = 0,002 \% \text{ m/v}$ na porção clorofórmio

Referência: fase única pura

De acordo com o espectro, o comprimento de onda de absorção máxima ocorre em 486 nm, sendo que no solvente orgânico clorofórmio puro^[04,26,27] um máximo é obtido em $\lambda = 485 \text{ nm}$. Comparando este espectro com o espectro do mesmo complexo em clorofórmio^[23] observa-se que o perfil da curva não se altera e que não há diferença significativa dos comprimentos de onda máximos de absorção. Isto permite concluir que a fase única não proporciona o efeito de deslocamento de banda^[51] para o complexo ditizonato de mercúrio, quando comparado com o complexo no clorofórmio puro. Assim, acreditamos que as informações sobre este complexo em clorofórmio^[23] podem ser consideradas similares quando em sistema água-etanol-clorofórmio.

Desde então, todas as leituras de absorbância do complexo formado foram obtidas no comprimento de onda fixo de 486 nm.

4.3 – Otimização do sistema

4.3.1 – Otimização da razão concentração do complexante/mercúrio

Para otimizar a concentração do complexante ditizona utilizou-se a técnica quimiométrica do Simplex Modificado^[44-46]. Sendo uma técnica seqüencial de otimização, tem como características básicas a comparação de resultados experimentais para a definição do próximo ensaio do processo de otimização.

Para o desenvolvimento da estratégia de otimização manteve-se constante a solução fase única (1:6:3 água-etanol-clorofórmio, respectivamente) e variando a concentração de íons mercúrio na porção aquosa e a concentração de ditizona no clorofórmio. Para o vértice inicial escolheu-se os valores de 6,25 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de Hg^{2+} e 0,001 % m/v de ditizona de forma aleatória.

Os resultados experimentais para o valor de absorbância como função da concentração do complexante e da concentração do íon mercúrio estão apresentados na tabela 06. As respostas para os vértices 05, 08, 10, 12 não foram válidas pois as leituras de absorbância ultrapassaram o limite experimental estabelecido.

Seguindo a movimentação do simplex, observa-se que a partir do vértice 10 todos os movimentos têm como vértices retidos os vértices 04 e 09, podendo concluir que na região que une estes dois vértices contém possivelmente um ponto ótimo da razão das concentrações em estudo. Com os experimentos 13 e 14 observa-se que o simplex está contraindo e provavelmente tendendo a chegar no vértice 4, onde se encontra as condições experimentais que definem o ponto ótimo do sistema estudado.

Com as condições experimentais do vértice 4 pode-se obter as concentrações ideais para o sistema, isto é, solução aquosa de Hg^{2+} 12,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ e ditizona em clorofórmio 0,0025 % m/v, o que equivale a dizer que em mol a relação 2,34:1 de ditizona e mercúrio proporciona a complexação máxima. Portanto, estas concentrações devem ser as melhores para determinação de Hg^{2+} no sistema proposto.

Tabela 06: Método Simplex Modificado para a otimização da Concentração Analítica**H₂Dz/CHCl₃**

Solução fase única: 2:12:6 água-etanol-clorofórmio

Vértice	Vértice	Movimento ^(a)	C _{H₂Dz/CHCl₃}	C _{Hg²⁺}	Absorbância
			% m/v	μg/cm ³	
01	-	-	0,001	12,5	0,669
02	-	-	0,0025	6,25	0,552
03 ^(b)	-	-	0,001	6,25	0,547
04	1-2	Reflexão	0,0025	12,5	1,149
05*	1-2	Expansão	0,003	15,6	-
06	1-4	Reflexão	0,001	18,8	0,686
07	4-6	Reflexão	0,0025	18,8	1,024
08*	4-7	Reflexão	0,0033	12,5	-
09	4-7	Contração	0,0021	17,2	1,059
10*	4-9	Reflexão	0,0021	11,0	-
11	4-9	Contração	0,0024	16,8	1,045
12*	4-9	Reflexão	0,0022	12,9	-
13	4-9	Contração	0,0023	15,8	1,040
14	4-9	Contração	0,0023	14,8	1,019

(b) vértice inicial do simplex

* os vértices 05, 08, 10, 12 não foram válidos, pois as leituras de absorbância ultrapassaram o limite experimental estabelecido, absorbância > 1,5.

4.3.2 – Influência da iluminação e da temperatura na solução de ditizona

Em concentração da solução de H₂Dz/CHCl₃ relativamente baixa pode ocorrer decomposição à luz forte e estão sujeitas ao mesmo efeito para temperaturas relativamente altas^[23]. Por isso estudou-se a estabilidade da solução H₂Dz/CHCl₃ 0,002 % m/v em uma concentração inferior à concentração da ditizona estudada anteriormente, visto que as condições experimentais suportadas por esta solução seriam também suportadas por soluções mais concentradas.

Para estudar a influência da iluminação e temperatura foi feito um planejamento fatorial^[44,45] do tipo 2². Os resultados do experimentos com as respectivas absorbâncias nos comprimentos de onda da espécie HDz⁻, H₂Dz e no comprimento de onda de absorção máxima do complexo (486 nm) estão na tabela 07, bem como os valores dos efeitos principais e efeitos de interação

luz x temperatura. Entende-se por efeito a variação média causada na resposta quando passa-se do nível baixo da variável para o seu correspondente nível alto^[44,45].

Pode-se observar que o efeito da temperatura de diminuir o sinal analítico (efeito negativo) é maior em comparação ao da luz em todos os comprimentos de onda. No comprimento de onda de absorção máxima do complexo ($\lambda = 486$ nm) tanto a temperatura, a iluminação e interação não influenciam. Observa-se que mesmo em concentração de H₂Dz inferior a concentração empregada no presente trabalho, a variação de temperatura e iluminação que estão sujeitos nossos experimentos não afetam de maneira significativa a concentração da solução do complexante. Assim. Para a solução de ditizona que empregamos em laboratório não há necessidade de condições especiais para o seu manuseio e armazenamento.

4.4 – Estudo do tempo para a reação entre mercúrio e ditizona

O tempo em que a solução fase única ficava em repouso antes de efetuar a medida analítica (absorbância), provocava variação significativa no sinal analítico. Logo, se fez necessário um estudo do tempo de reação do mercúrio com a ditizona, o qual foi realizado estipulando-se um ponto fixo de concentração conhecida 0,2 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ e Hg²⁺ na porção 2,0 cm^3 a pH = 1,5 da porção aquosa do sistema fase única, adicionando 12,0 cm^3 de etanol e 6,0 cm^3 de solução de H₂Dz em CHCl₃ 0,0025 % m/v. Assim, foram efetuadas várias leituras de absorbância do complexo formado na fase única a diversos intervalos de tempo e a curva obtida é apresentada na figura 11.

Tabela 07: Planejamento fatorial 2^2 para a influência da luz e temperatura na estabilidade da solução $\text{H}_2\text{Dz}/\text{CHCl}_3$ 0,002 % m/v

Variáveis		Níveis	
		Baixo (-)	Alto (+)
A: Temperatura		25 °C	
B: Luz		Ausência	
Variáveis		Absorbância	
A	B	$\lambda = 437$	$\lambda = 597$
-- 0,030	0,063 0,020		$\lambda = 486$
- + 0,028	0,054 0,018		
+ - 0,019	0,038 0,015		
++ 0,020	0,037 0,013		
Absorbância			
Efeitos		$\lambda = 437$	$\lambda = 597$
Principal (A)		-0,010	-0,021
Principal (B)		-0,001	-0,005
Interação (AxB)		0,002	0,004
			0,000

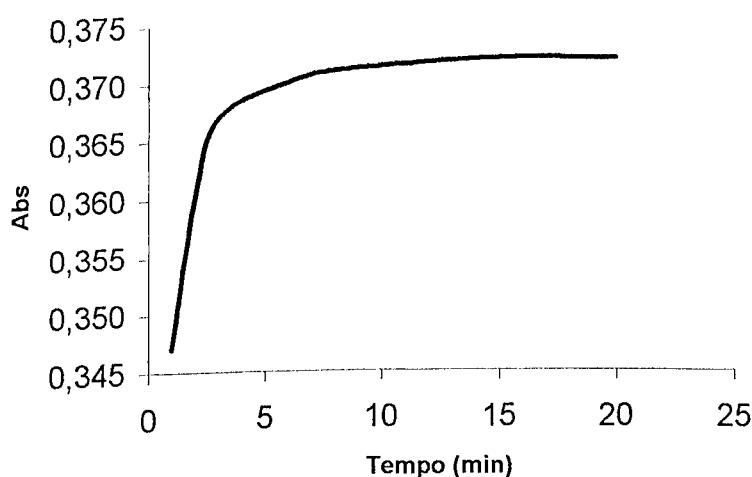


Figura 11: Estudo do tempo necessário para a reação entre mercúrio e ditizona.

Concentração de $\text{Hg}^{2+} = 0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ em $2,0 \text{ cm}^3$ da fase aquosa.

Concentração de $\text{H}_2\text{Dz}/\text{CHCl}_3 = 0,0025 \%$.

Referência = fase única pura

Observa-se que a partir de 5 minutos, o sinal analítico vai tendendo a uma constante, indicando que este é o tempo mínimo para que o sistema entre em equilíbrio e apresente repetibilidade dos resultados. Assim, 5 minutos foi fixado como tempo mínimo de reação, após a mistura dos reagentes, para todas as operações subsequentes. Seja determinação ou extração de íon Hg(II).

4.5 – Curva de complexação para o complexo ditizonato de mercúrio

Com a finalidade de determinar a melhor faixa de acidez para a formação do complexo e, conseqüentemente, a melhor condição experimental para a determinação e extração do mesmo, foi realizado um estudo espectrofotométrico em função da concentração hidrogeniônica do meio. Por isso, variou-se o pH da porção aquosa do sistema fase única e então efetuou-se as leituras de absorbância a 486 nm. Esses valores foram plotados em um gráfico (Figura 12) para a construção da Curva de Complexação.

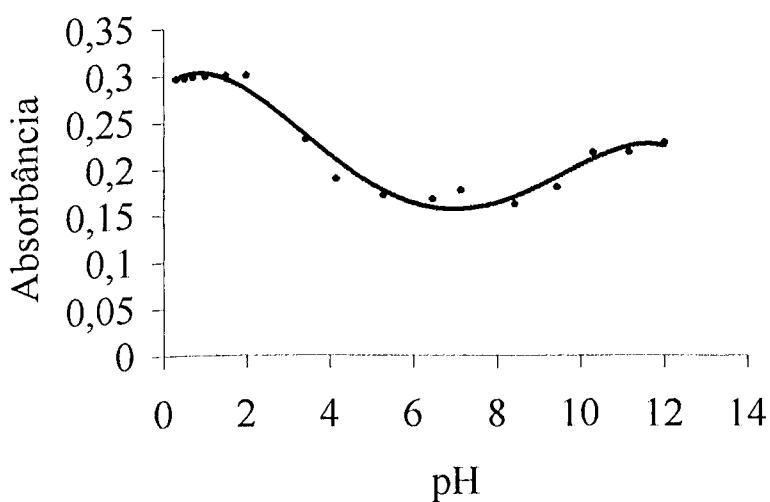


Figura 12: Curva de complexação de mercúrio com ditizona em função do pH

Concentração de $\text{Hg}^{2+} = 0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ em $2,0 \text{ cm}^3$ da fase aquosa

Concentração de $\text{H}_2\text{Dz}/\text{CHCl}_3 = 0,0025 \% \text{ m/v}$

Tempo fixo de reação = 5 minutos

Referência: fase única pura

$\lambda = 486 \text{ nm}$

Podemos observar através da curva de complexação que no meio ácido ($\text{pH} = 0,5$ a $2,0$) tem-se uma maior leitura de absorbância implicando provavelmente em uma maior quantidade de complexo formado. Ao aumentar o valor de pH do meio observa-se uma diminuição nas leituras de absorbância. Logo, em meio básico, pode estar formando quantidade menor de complexo ou então, complexos diferentes com absorvividades molares diferentes.

Observou-se também que em meio fortemente ácido temos uma solução de coloração laranja e, em meio básico uma coloração rósea, indicando que a formação de complexos diferentes pode estar ocorrendo. Com isso, foi realizado um estudo obtendo-se, nestas duas condições, espectros para verificar se esses dois complexos são mesmo diferentes. Observa-se ainda que por volta de $\text{pH} 4$ e superiores, há uma variação bastante acentuada no valor da absorbância, não apresentando uma tendência de comportamento.

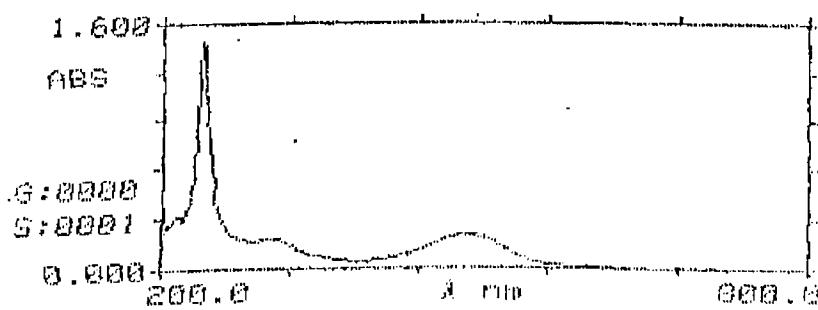


Figura 13: Espectro solução fase única (cor laranja) em $\text{pH} = 2,0$

Concentração de $\text{Hg}^{2+} = 0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ em $2,0 \text{ cm}^3$ da fase aquosa

Concentração de $\text{H}_2\text{Dz}/\text{CHCl}_3 = 0,0025 \%$ m/v

$\lambda_{\text{máx}} = 486 \text{ nm}$

Tempo fixo de reação = 5 minutos

Referência: fase única pura

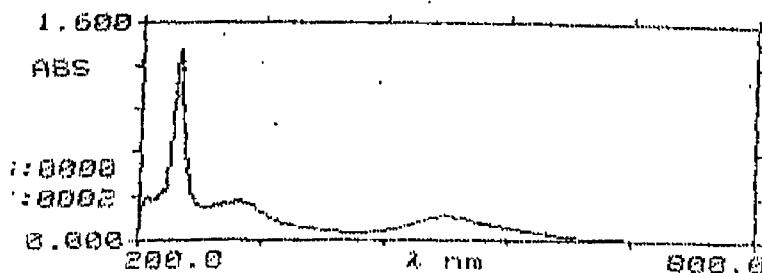


Figura 14: Espectro solução fase única (cor rósea) em pH = 9,0

Concentração de $\text{Hg}^{2+} = 0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ em $2,0 \text{ cm}^3$ da fase aquosa

Concentração de $\text{H}_2\text{Dz}/\text{CHCl}_3 = 0,0025 \% \text{ m/v}$

$\lambda_{\text{máx}} = 486 \text{ nm}$

Tempo fixo de reação = 5 minutos

Referência: fase única pura

Pode-se concluir, com os espectros das figuras 13 e 14, que provavelmente não se trata de complexos diferentes. Em estudo qualitativo em solução aquosa, observa-se que a solução de mercúrio em meio levemente ácido fica castanha, e com excesso de OH^- precipita $\text{Hg}(\text{OH})_2$.

Portanto, em pH básico ocorre uma competição para formar o complexo $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ e o precipitado $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Com isso uma menor quantidade de complexo e consequentemente, a solução adquire uma coloração diferente nesta região de pH (róseo). A provável formação de $\text{Hg}(\text{OH})_2$ explica a dispersão dos valores de absorbância para a solução fase única com pH superior a 4.

Sendo assim, a melhor região de trabalho, é em meio ácido, aproximadamente no pH = 2,0, pois nesta região de pH ocorre uma maior quantidade de complexo formado.

4.6 – Curva analítica de calibração em solução fase única

Para a obtenção da Curva Analítica de Calibração foi realizado um estudo espectrofotométrico em função da concentração do íon metálico no sistema fase única.

Para determinar qual seria o melhor intervalo de concentração do íon metálico no meio, estudos foram realizados até se obter a melhor reproduzibilidade de resultados no intervalo de 0,10 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ – 2,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ para a concentração de Hg^{2+} . Dentro desse intervalo, variou-se a concentração do íon Hg^{2+} e efetuou-se as leituras de absorbância a 486 nm.

Através das leituras de absorbância do complexo formado em função da concentração do íon Hg^{2+} no meio obteve-se a Curva Analítica de Calibração (Figura 15) a qual apresenta uma linearidade de até 1,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de Hg^{2+} . O limite de detecção é de 0,1 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. Este limite foi calculado em relação a leitura de absorbância do branco e considerando-se três vezes o seu desvio padrão, sendo esta a menor concentração que o método consegue determinar do íon mercúrio^[48,52].

O desvio padrão relativo da menor concentração e da maior concentração varia pouco sobre a faixa de concentração de trabalho. Para um conjunto de 10 replicatas o desvio padrão variou de 13 % no nível 0,25 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de Hg^{2+} a 7 % no nível de 1,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. Logo, a faixa de trabalho na qual o método permite uma reproduzibilidade é de 0,25 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ a 1,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

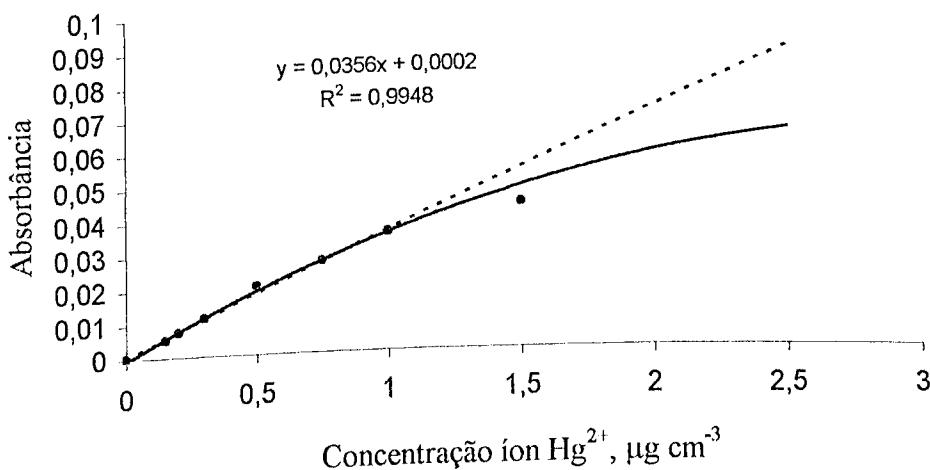


Figura 15: Curva Analítica de Calibração em Solução Fase Única

Concentração de $\text{H}_2\text{Dz}/\text{CHCl}_3 = 0,0025\% \text{ m/v}$

$\text{pH} = 1,5$

Tempo fixo de reação = 5 minutos

Referência: fase única pura

$\lambda = 486 \text{ nm}$

4.7 – Estudo da viabilidade de extração com pré-concentração empregando o sistema fase única

Como já mencionado na extração por fase única, os íons metálicos são extraídos com quelantes, empregando o sistema de formação de uma única fase líquida, formada por uma fase aquosa, um líquido orgânico imiscível em água (clorofórmio), e um terceiro líquido orgânico miscível em ambos (etanol), separando-se a seguir, pela adição de excesso de água, em duas fases líquidas e extraíndo o quelato formado o qual fica retido na fase orgânica.

Apesar de inúmeras vantagens da extração por fase única, ela é uma técnica de extração com diluição visto que o íon metálico que está em um volume de $2,0 \text{ cm}^3$ (volume da fase aquosa) seria extraído para um volume de $6,0 \text{ cm}^3$ (volume da fase orgânica), no respectivo ponto escolhido empiricamente no diagrama de fase de Roozeboom, figura 09. Para este ponto é necessário $50,0 \text{ cm}^3$ de água para romper a fase única e assim extraír o complexo formado ditizonato de mercúrio.

Observa-se que a razão de concentração do complexo no solvente orgânico após extração, $6,0 \text{ cm}^3$ e a concentração do íon metálico antes da extração, $2,0 \text{ cm}^3$ é dado por $FC = 2/6 = 0,33$. Assim, nota-se uma diluição após a separação e extração do íon metálico.

Para tornar a extração por fase única uma técnica de extração e também de pré-concentração é necessário partir de um maior volume de água e um menor volume de clorofórmio isto é, no diagrama de fase, deslocar a composição da solução fase única empregada no sentido do aumento da porção água e diminuição da porção clorofórmio. Logo foi realizado um estudo teórico da composição da mistura dos solventes empregados para formar a fase única calculando os seus respectivos valores para o fator de concentração teórico como apresentado na tabela 08.

Tabela 08: Estudo da composição das misturas de solventes empregados para formar a fase única.

% m/m			Volume, mL			Fator de concentração esperado
H ₂ O	ETOH	CHCl ₃	H ₂ O	ETOH	CHCl ₃	FC = V _{H₂O} /V _{CHCl₃}
5,0	45,0	50,0	5,0	57,5	34,0	0,15
26,0	45,0	29,0	26,0	57,5	19,5	1,33
50,0	45,0	5,0	50,0	57,5	3,5	14,3
26,0	67,0	7,0	26,0	85,0	5,0	5,20
5,0	90,0	5,0	5,0	114,5	3,5	1,43
5,0	67,0	28,0	5,0	85,0	19,0	0,30
13,5	71,0	15,5	13,5	90,5	10,5	1,30
11,5	52,0	36,5	11,5	66,0	24,5	0,5
35,0	52,0	13,0	35,0	66,0	9,0	3,9
55,0	40,0	5,0	55,0	51,0	3,5	15,7
50,0	40,0	10,0	50,0	51,0	7,0	7,1
51,0	45,0	5,0	51,0	57,0	3,5	14,6
45,0	45,0	10,0	45,0	57,0	7,0	6,6

Através do estudo teórico da composição da mistura de solventes empregados para formar a fase única foram testados os pontos de maiores fatores de concentração, o 15,7 e o 14,6 e por último o ponto de fator de correção 7,1 sendo os resultados obtidos mostrados na tabela 09.

A figura 16 apresenta o diagrama de fases para o sistema água-etanol-clorofórmio com os respectivos pontos da composição da mistura dos solventes empregados para formar a solução fase única sem a pré-concentração e a composição para uma extração com pré-concentração e fator de concentração de 7,1.

Tabela 09: Resultados obtidos nos diferentes pontos possíveis de concentração da fase única.

Fator de Concentração	Observações
15,7	Neste ponto não é possível romper a fase única, devido ao fato do volume da solução de clorofórmio ($V = 3,5 \text{ cm}^3$) ser muito pequeno em relação do volume de água ($V = 51,0 \text{ cm}^3$) que este fica solubilizado ^[53] .
7,1	Neste ponto é possível romper as fases com $50,0 \text{ cm}^3$ de água sendo a mesma quantidade de água que é utilizada para romper as fases na composição fase única sem concentração. Nesta condição verifica-se reproducibilidade de recuperação do volume da fase orgânica que é de 81 %.
14,6	Neste ponto é possível romper as fases com $150,0 \text{ cm}^3$ de água porém, após a separação das fases, esta nem sempre é nítida, formando emulsão e tornando a separação pouco reproduzível.

Os resultados desse estudo mostram que é possível utilizar a extração por fase única como uma técnica de concentração, obtendo um fator de concentração na ordem de 7,1 vezes. Fatores de concentração maiores provavelmente serão possíveis de serem empregados no sistema de extração por fase única desde que substitua o solvente clorofórmio por outro solvente extrator menos solúvel em água do que o clorofórmio^[53] (Solubilidade do clorofórmio em água a $20^\circ\text{C} = 0,822 \text{ g/100 g}$).

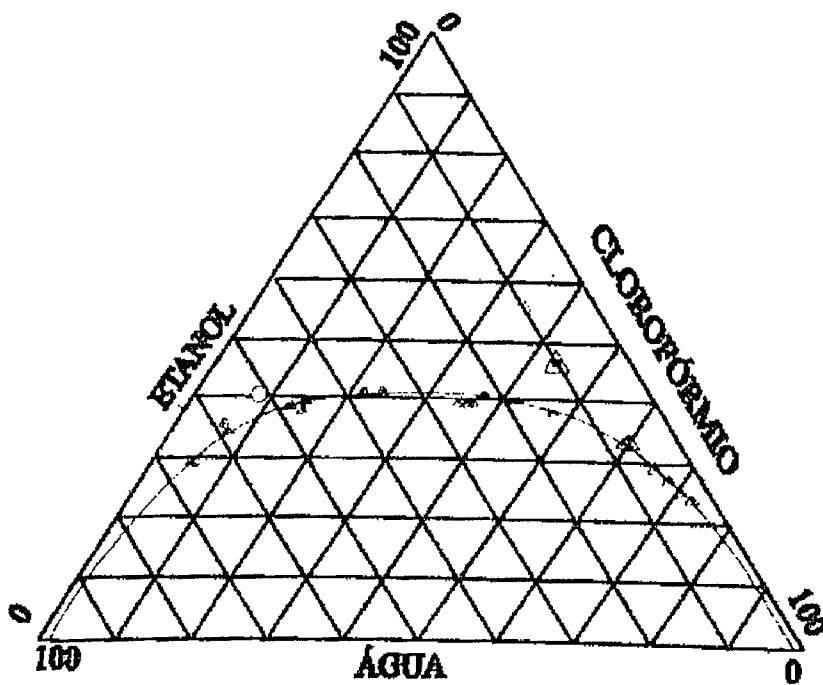


Figura 16: Diagrama de Fases para o sistema Água-Etanol-Clorofórmio

△ Solução fase única sem concentração (vol. total: 20,0 cm³ ou água-2,0 cm³, etanol-12,0 cm³, clorofórmio-6,0 cm³)

○ Solução fase única para a extração com pré-concentração (vol. total: 108 cm³ ou água-50 cm³, etanol-51 cm³, clorofórmio-7 cm³)

4.8 – Curva analítica de calibração empregando extração por fase única com pré-concentração

Através do estudo da viabilidade da pré-concentração no sistema solução fase única pôde-se fixar o seguinte ponto de misturas dos solventes 50:51:7 v/v, respectivamente para a água, etanol e clorofórmio, tendo dessa forma após a extração com adição de 50,0 cm³ de água, uma concentração na ordem de 7,1 vezes.

Logo, se faz necessário, a obtenção de uma curva analítica de calibração para determinar qual seria o novo intervalo de variação da concentração do íon metálico na porção aquosa da solução fase única.

O intervalo de concentração de mercúrio com melhor reprodutibilidade foi de $0,005 \text{ } \mu\text{g/cm}^3$ – $0,4 \text{ } \mu\text{g/cm}^3$. Dentro desse intervalo variou-se a concentração do íon Hg^{2+} e efetuou-se as leituras de absorbância da fase orgânica extraída a 486 nm. Também foram feitas várias leituras do branco para obter a média e subtrair das leituras de absorbância da fase orgânica extraída tendo assim somente leituras de absorbância do complexo formado. Através das leituras de absorbância do complexo extraído em função da concentração do íon mercúrio no meio obteve-se a curva analítica de calibração (Figura 17) a qual a apresenta uma linearidade até $0,15 \text{ } \mu\text{g/cm}^3$ de Hg^{2+} . O limite de detecção é de $0,003 \text{ } \mu\text{g/cm}^3$. O desvio padrão relativo da menor concentração e da maior concentração varia de 30 % no nível de $0,01 \text{ } \mu\text{g/cm}^3$ de Hg^{2+} a 6,5 % no nível de $0,15 \text{ } \mu\text{g/cm}^3$. Logo, a faixa de trabalho a qual o método permite uma reprodutibilidade é de $0,01 \text{ } \mu\text{g/cm}^3$ a $0,15 \text{ } \mu\text{g/cm}^3$.

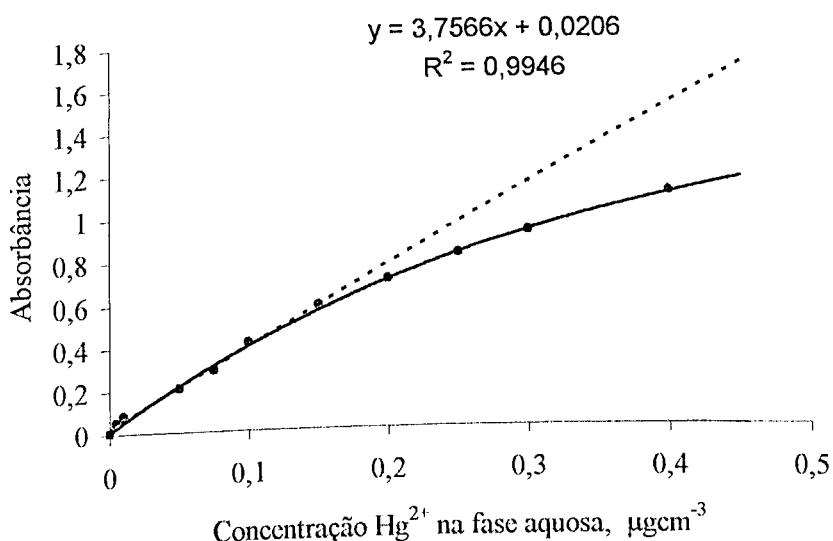


Figura 17: Curva Analítica de Calibração obtida com a fase orgânica extraída

Concentração de $\text{H}_2\text{Dz}/\text{CHCl}_3 = 0,0010 \text{ } \mu\text{gcm}^{-3}$ m/v

pH da fase aquosa = 1,5

Tempo fixo de reação = 5 minutos

Referência: fase única pura

$\lambda = 486 \text{ nm}$

4.9 – Estudo dos interferentes

Analisando a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986^[47], a classificação das águas em todo o território nacional é dividida em 9 classes sendo que as águas doces (salinidade < 0,05 %) é subdividida em 5 tipos: Classe Especial, Classe 1, Classe 2, Classe 3 e Classe 4. As águas salinas (salinidade igual ou superior a 3 %) são subdivididas em classes 5 e 6. E por último, as águas salobras (salinidade entre 0,05 % e 3 %) que são as classes 7 e 8. O detalhamento de cada uma dessas classes, bem como a que são destinadas estão no **Apêndice 3**.

A resolução também determina os níveis máximos permitidos para as substâncias potencialmente prejudiciais como o mercúrio. Para a classe 1, o teor máximo de mercúrio permitido é de 0,0002 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, para a classe 2 é de 0,002 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, para as classes 5 e 7 é de 0,0001 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ e para a classe 8 é de 0,01 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

O método em estudo da técnica de extração por fase única com pré-concentração para a determinação de Hg^{2+} possui sensibilidade para detectar mercúrio pois, de acordo com a resolução, em águas da classe 8, isto é, águas de efluentes de qualquer fonte poluidora a concentração máxima de mercúrio permitida é de 0,01 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ e o limite de determinação do método é de 0,01 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

Neste tipo de água, é possível encontrar todos os íons listados na tabela 10, com as suas respectivas concentrações máximas no meio. A tabela também apresenta quais destes íons complexam com a ditizona e qual a faixa de pH é necessária para a formação dos devidos complexos.

Através da tabela, é possível verificar que dentre os íons que formam complexos com a ditizona, apenas dois, cobre(II) e prata(I), formam complexos nas condições do sistema proposto isto é, em soluções ácidas ($\text{pH} = 1,5$). O Fe(III) apesar de não formar complexo com a ditizona este oxida a mesma levando a dois produtos: o dissulfeto e o composto iônico meso^[23].

Tabela 10: Íons mais comumente encontrados em águas salobras, com as respectivas concentração máxima permitida e íons que formam complexos com a ditizona em uma dada faixa de pH.

Ions	Concentrações Máximas encontradas*	Formam complexos com a ditizona**	Faixa de pH**
Presentes em águas	encontradas* μg/cm ³		
Al	0,1	Não	
Sb	4,0	Não	
As	0,5	Não	
Ba	5,0	Não	
Be	0,02	Não	
Bi	0,01	Sim	3-10
Cd	0,2	Sim	7-14
Ca	0,035	Não	
Cr(III)	2	Não	
Cr(VI)	0,5	Não	
Co	0,025	Sim	8
Cu(II)	1,0	Sim	1-4
Fe(II)	15	Sim	7-9
Fe(III)	15	Não	
Pb	0,5	Sim	8,5-11,5
Li	0,02	Não	
Mg	0,009	Não	
Mn	0,04	Sim	10
Mo	0,1	Não	
Ni	2,0	Sim	8-11
K	0,025	Não	
Rb	0,01	Não	
Se	0,05	Sim	Neutro – Alcalino
Ag	0,1	Sim	Ácido
Na	0,06	Não	
Sr	0,02	Não	

Te	0,003	Sim	Alcalino
Ta	0,001	Não	
V	0,003	Não	
U	0,001	Não	
Zn	1,0	Sim	7-10
B	5,0	Não	
Sn	4,0	Sim	5-9

*Concentrações estipuladas pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA)

**Dados obtidos do Sandell, Photometric Determination of Trace Metals

Portanto, os interferentes estudados foram Cu(II), Ag(I), Fe(III). Foi também investigada a força iônica, pois esta poderia influenciar tanto o equilíbrio de dissociação da ditizona como o equilíbrio da formação do complexo, visto que, em ambos os equilíbrios, existe a presença de espécies com carga, com isso o efeito da força iônica no meio poderia ser pronunciado.

O comportamento dos sistemas interferentes foi estudado utilizando-se soluções constituídas por mercúrio em concentração 0,02; 0,05 e 0,1 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, os quais estão dentro da faixa linear da curva analítica de calibração, e os interferentes nas respectivas máximas concentrações permitidas em águas de efluentes. Para avaliar o efeito da força iônica, diferentes quantidades de solução de nitrato de sódio $9,3 \times 10^{-4}$ mol/dm³ foram adicionadas à alíquota da solução aquosa para compor o sistema fase única.

Para determinar o grau de interferência de cada um dos interferentes estudados foi utilizado o Fator de Interferência^[40,48]. Este é definido como a razão do valor da absorbância da fase orgânica contendo o complexo extraído na presença do interferente e o valor de absorbância da fase orgânica contendo o complexo extraído na ausência do interferente. Uma variação de até 5 % em torno do fator de interferência permite afirmar que a interferência avaliada é desprezível.

Nas tabelas 11,12, 13 e 14 tem-se a influência da força iônica e os fatores de interferência exercidos pelos íons Cu(II), Ag(I), Fe(III) sobre Hg^{2+} presentes nas concentrações 0,02; 0,05 e 0,1 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. Dos valores obtidos conclui-se que somente a força iônica não interfere significativamente no ponto de concentração 0,1 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de Hg^{2+} (Tabela 11).

Tabela 11: Influência da força iônica na determinação de Hg(II).

Força Iônica, mol/dm ³ *	Fator de Interferência		
	Concentração Hg(II), µg/cm ³	0,02	0,05
1,5x10 ⁻⁴	0,66	1,23	1,06
4,5x10 ⁻⁴	0,44	1,05	1,06
9,1x10 ⁻⁴	0,65	1,03	1,11

* ajustado com solução de nitrato de sódio

Observa-se que para os três níveis de mercúrio tanto Cu(II), Ag(I) e Fe(III) interferem significativamente, não encontrando um nível tolerável deles no meio. Sendo que os íons Cu(II) e Ag(I) (Tabelas 12 e 13) apresentam comportamento semelhante, isto é, a interferência desses íons é bastante acentuada em todos os níveis de mercúrio, e estes interferem aumentando a leitura de absorbância, visto que eles formam complexos de alta absorvidade molar com a ditizona e estes absorvem na mesma região do complexo ditizonato de mercúrio^[04,23,26,50].

Os íons Fe(III) também interferem de forma significativa nos três níveis de mercúrio (Tabela 14) porém, este interferente diminuindo a leitura de absorbância visto que ele degrada a ditizona e desta forma a concentração dela no meio irá diminuir ocorrendo uma menor quantidade de formação do complexo ditizonato de mercúrio.

Tabela 12: Interferência de Cu(II) na determinação de Hg(II)

Concentração de Cu(II), µg cm ⁻³	Fator de Interferência		
	Concentração Hg(II), µg/cm ³	0,02	0,05
0,5	3,20	2,29	1,37
1,0	3,23	2,15	1,31
2,0	4,22	2,40	1,53

Tabela 13: Interferência de Ag(I) na determinação de Hg(II)

Concentração de Ag(I), $\mu\text{g cm}^{-3}$	Fator de Interferência		
	Concentração Hg(II), $\mu\text{g/cm}^3$	0,05	0,1
1,0	3,73	2,55	1,15
2,0	2,56	1,77	1,00
4,0	3,05	2,50	1,28

Tabela 14: Interferência de Cu(II) na determinação de Hg(II)

Concentração de Fe(III), $\mu\text{g cm}^{-3}$	Fator de Interferência		
	Concentração Hg(II), $\mu\text{g/cm}^3$	0,05	0,1
2,5	0,80	0,14	0,61
5,0	1,16	0,12	0,53
10,0	1,68	0,32	0,55

Como não foi possível encontrar um nível de tolerância dos interferentes no meio, uma possível forma de minimizar seus efeitos na determinação de Hg(II) é retirá-los do meio através de uma separação física.

Porém, vários métodos foram testados para retirar só os interferentes do meio ou o íon mercúrio. Foram testados os complexantes 8-hidroxiquinolina e o dietiltiocarbamato de sódio tendo clorofórmio como solvente extrator como recomendado pela literatura^[54,55]. Mas os complexantes formam complexos estáveis tanto com o íon mercúrio como com os interferentes, não conseguindo dessa forma uma separação física eficiente.

Como não foi possível propor uma forma de separação física dos interferentes, foi realizado o estudo com Método de Adição Padrão com o objetivo de avaliar o quanto ele seria eficaz na minimização do efeito dos interferentes na metodologia estudada.

4.9.1 – Método da Adição Padrão

O método da adição padrão, é muito útil para a análise de amostras complexas onde a probabilidade de interferência do efeito matriz é substancial^[24,56].

No método da adição padrão, ocorre a adição de um ou mais incrementos de solução padrão a um volume fixo da solução amostra. Medidas analíticas (absorbância) são feitas para cada uma dessas soluções e como a absorbância é proporcional à concentração, o método de adição padrão é aplicado.

Supondo uma solução aquosa contendo a espécie de interesse X, os interferentes A e B, nas concentrações C_x , C_a e C_b , respectivamente. Para aplicação do Método de Adição Padrão duas alíquotas iguais desta solução são transferidas para dois balões volumétricos, respectivamente de volumes V_t . No segundo balão volumétrico adiciona-se um volume V_p de solução padrão da espécie de interesse X na concentração C_p . Ambos os balões são completados ao volume V_t e obtém-se a medida analítica para cada um, no caso absorbância. Supondo que a Lei de Beer está sendo obedecida^[24].

Para o primeiro balão volumétrico que contém somente a amostra tem-se

$$A_1 = Ax + Aa + Ab$$

Sendo Ax = absorbância do analito (Hg^{2+})

Aa = absorbância do interferente “a”

Ab = absorbância do interferente “b”

Como:

$$A = \varepsilon b C \text{ temos}$$

$$A_1 = (\varepsilon_x b C_x) + (\varepsilon_a b C_a) + (\varepsilon_b b C_b)$$

Considerando a diluição no volume V_t do balão volumétrico temos

$$A_1 = (\varepsilon_x b C_x V_x) / V_t + (\varepsilon_a b C_a V_x) / V_t + (\varepsilon_b b C_b V_x) / V_t$$

$$V_t / b = 1 (\varepsilon_x C_x V_x + \varepsilon_a C_a V_x + \varepsilon_b C_b V_x) / A_1 \quad \text{equação I}$$

Para o segundo balão volumétrico, que contém a amostra mais a alíquota da solução padrão

do analito tem-se:

$$A_2 = Ax + Aa + Ab + Ap$$

$$A_2 = (\varepsilon_x b C_x) + (\varepsilon_a b C_a) + (\varepsilon_b b C_b) + (\varepsilon_p b C_p)$$

Como o analito da amostra (mercúrio) é o mesmo da solução padrão, $\varepsilon_x = \varepsilon_p$

$$A_2 = (\varepsilon_x b C_x V_x) / V_t + (\varepsilon_a b C_a V_x) / V_t + (\varepsilon_b b C_b V_x) / V_t$$

$$V_t / b = 1 (\varepsilon_x C_x V_x + \varepsilon_a C_a V_x + \varepsilon_b C_b V_x) / A_2 \quad \text{equação II}$$

Igualando-se as equações I e II tem-se

$$C_x = A_1 / (A_2 - A_1) \times C_p V_p / V_x - [(\varepsilon_a C_a / \varepsilon_x) + \varepsilon_b C_b / \varepsilon_x]$$

$$\text{Se } A_2 \rightarrow 0 \quad A_1 / (A_2 - A_1) \rightarrow -1$$

Então

$$C_x = - C_p (V_p)_0 / V_x - [\varepsilon_a C_a / \varepsilon_x + \varepsilon_b C_b / \varepsilon_x]$$

Sendo

C_x = concentração do analito

C_p = concentração do padrão

$(V_p)_0$ = volume do padrão quando absorbância tende a zero

V_x = volume da amostra

ε_a = coeficiente de absorvidade molar do interferente a

ε_b = coeficiente de absorvidade molar do interferente b

C_a = concentração do interferente a

C_b = concentração do interferente b

ε_x = coeficiente de absorvidade molar do analito

Pela dedução matemática, o Método da Adição Padrão pode anular o efeito dos interferentes quando a razão entre os coeficientes de absorvidade molar (ε) do interferente e do analito tenderem a zero ou quando a concentração dos interferentes tendem a zero.

Como a literatura não fornece o coeficiente de absorvidade molar dos interferentes (Ag e Cu) com a ditizona em clorofórmio e também o do analito (mercúrio) foi realizado um estudo para estimar o ε desses íons com ditizona na solução fase única.

Para estimar os valores dos coeficientes de absorvidade molar da prata, cobre e mercúrio obteve-se espectros de absorção da fase orgânica extraída, a qual contém o complexo formado entre o íon e a ditizona, conforme apresentam as figuras 18, 19 e 20. Admitindo-se que todos os complexos possuem estequiometria 1:2, metal – ditizona.

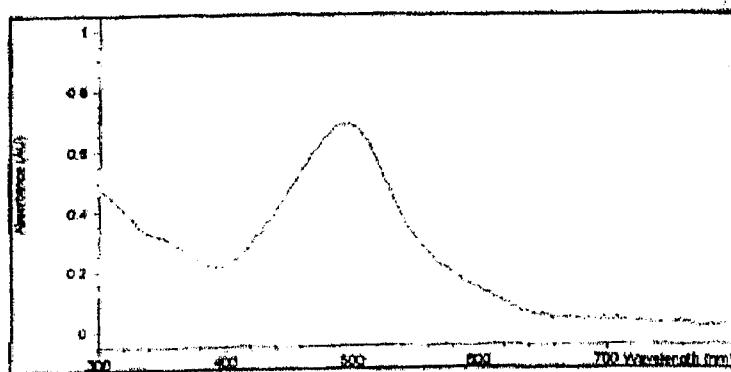


Figura 18: Curva de Absorção da fase orgânica extraída que contém mercúrio e ditizona em clorofórmio.

$$\lambda_{\text{máx}} = 486 \text{ nm}$$

$$A_{486} = 0,68108$$

Concentração de $\text{Hg}^{2+} = 5,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ em $50,0 \text{ cm}^3$ fase aquosa

Concentração de $\text{H}_2\text{Dz} / \text{CHCl}_3 = 0,001 \text{ \% m/v}$

Referência: fase única pura

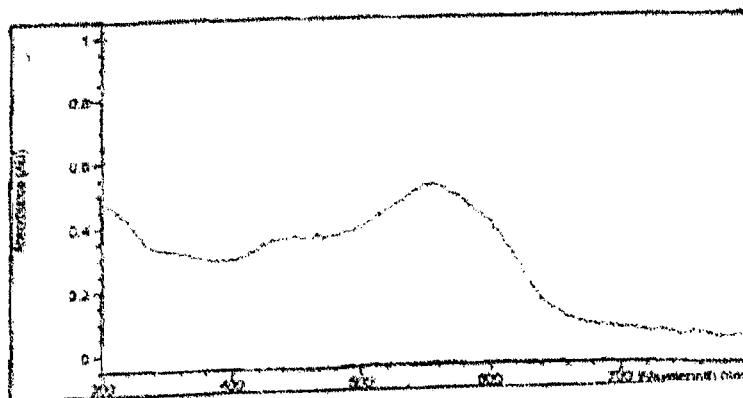


Figura 19: Curva de Absorção da fase orgânica extraída a qual contém o complexo formado entre cobre e ditizona em clorofórmio.

$$\lambda_{\text{máx}} = 486 \text{ nm}$$

$$A_{486} = 0,37468$$

Concentração de $\text{Cu}^{2+} = 5,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ em $50,0 \text{ cm}^3$ fase aquosa

Concentração de $\text{H}_2\text{Dz} / \text{CHCl}_3 = 0,001 \text{ \% m/v}$

Referência: fase única pura

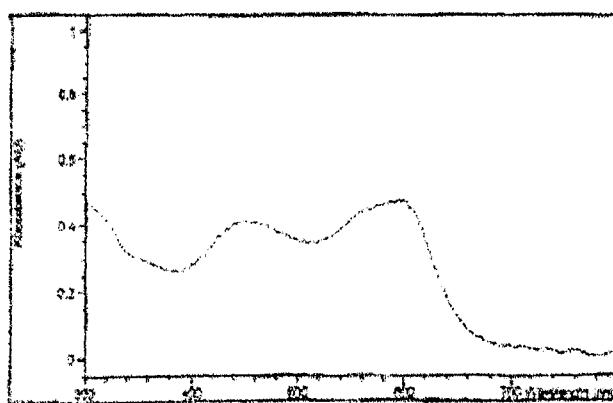


Figura 20: Curva de Absorção da fase orgânica extraída a qual contém o complexo formado entre prata e ditizona em clorofórmio.

$$\lambda_{\text{máx}} = 486 \text{ nm}$$

$$A_{486} = 0,37465$$

Concentração de $\text{Ag}^+ = 5,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ em $50,0 \text{ cm}^3$ fase aquosa

Concentração de $\text{H}_2\text{Dz} / \text{CHCl}_3 = 0,001 \text{ \% m/v}$

Referência: fase única pura

Os valores estimados dos coeficientes de absorvidade molar para os complexos ditizonados dos íons Hg^{2+} , Cu^{2+} e Ag^{1+} , bem como a razão entre os ε (Tabela 15) mostram que o efeito dos interferentes não será anulado pelas razões do coeficiente de absorvidade molar do interferente pelo coeficiente de absorvidade molar do mercúrio, visto que essas razões não tendem a zero.

Tabela 15: Estimativa do ε para os íons mercúrio, cobre e prata com a ditizona e a razão entre o ε do interferente e o ε do mercúrio.

Íons	Estimativa dos ε $\text{Mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\varepsilon_{\text{interferente}} / \varepsilon_{\text{mercúrio}}$	
		-	0,55
Hg^{2+}	$1,3622 \times 10^6$	-	
Cu^{2+}	$7,4936 \times 10^5$	0,55	
Ag^{1+}	$7,493 \times 10^5$	0,55	

Logo, para que o método da adição padrão anule o efeito dos interferentes na amostra dependerá da concentração dos interferentes no meio bem como da concentração do analito (mercúrio).

Para avaliar o efeito da adição padrão na concentração máxima de interferentes no meio de acordo com o CONAMA^[47] foi realizado estudo de amostras simuladas em laboratório com soluções padrões de mercúrio em concentrações 0,2 e 0,3 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. As duas soluções amostras simuladas continham os interferentes em suas concentrações máximas $\text{Cu}^{2+} = 1,0 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, $\text{Ag}^{1+} = 0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ e $\text{Fe}^{3+} = 15 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ e o íon mercúrio em concentração 0,2 e 0,3 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, respectivamente.

Através das leituras de absorbância das amostras simuladas sem padrão de mercúrio e as leituras de absorbância das amostras com 5 e 10,0 cm^3 de soluções padrões de mercúrio em concentrações 0,2 e 0,3 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ respectivamente, pode-se obter o $(Vp)_0$ para cada dopagem, consequentemente a concentração de mercúrio na amostra.

Para mercúrio em concentração 0,3 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ obtém-se $(Vp)_0 = 5,0 \text{ cm}^3$ e consequentemente uma $C_x = 0,3 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ conforme apresentado no gráfico da figura 21. E para mercúrio em concentração 0,2 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ obtém-se $(Vp)_0 = 3,33 \text{ cm}^3$ e uma $C_x = 0,1332 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, como apresentado na figura 22.

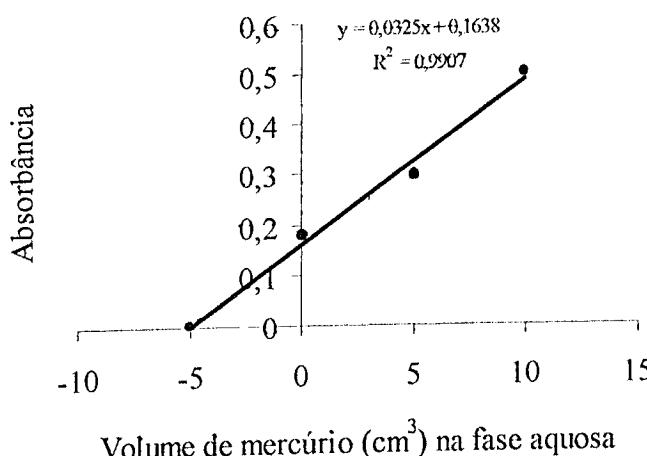


Figura 21: Gráfico do método de adição padrão para mercúrio em concentração 0,3 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$

Concentração $\text{H}_2\text{Dz} / \text{CHCl}_3 = 0,001 \text{ \% m/v}$

$\text{pH} = 1,5$

Tempo de reação = 5 minutos

Referência: fase única pura

$\lambda = 486 \text{ nm}$

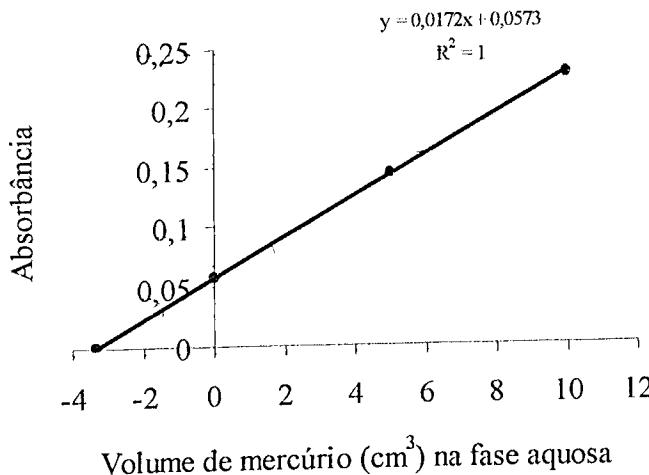


Figura 22: Gráfico do método de adição padrão para mercúrio em concentração 0,2 µg/cm³

Concentração H₂Dz / CHCl₃ = 0,001 % m/v

pH = 1,5

Tempo de reação = 5 minutos

Referência: fase única pura

λ = 486 nm

Os resultados obtidos com a adição padrão, mostram que para mercúrio em concentração 0,3 µg/cm³ a adição padrão anula a presença dos interferentes. Já mercúrio em concentração 0,2 µg/cm³ a adição padrão não anula o efeito dos interferentes o que é explicado pela dedução matemática da equação da adição padrão.

Logo, sem eliminação dos interferentes a determinação de mercúrio em águas de efluentes empregando o sistema ternário homogêneo de solventes 50:51:7 em volume respectivamente para água-etanol-clorofórmio tendo difeniltiocarbazona como agente complexante é possível com o Método da Adição Padrão para amostras contendo mercúrio em uma concentração em torno de 0,3 µg/cm³ ou superior.

4.10 – Dopagem de amostras de águas minerais

Devido a falta de possibilidade de padrões de mercúrio certificados, a exatidão do método para a determinação de mercúrio utilizando a técnica de extração líquido-líquido por fase única com

pré-concentração, foi avaliada através da dopagem de amostras de águas minerais com solução padrão de mercúrio em concentração 0,055 e 0,1 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

Para cada amostra de água mineral foi retirado duas alíquotas que foram dopadas com solução padrão de mercúrio em concentração 0,055 e 0,100 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, respectivamente. Através da Curva Analítica de Calibração obtida com soluções padrões de mercúrio foi possível obter a equação da reta e consequentemente calcular pela Curva Analítica de Calibração a concentração obtida de mercúrio em cada amostra de acordo com a respectiva leitura de absorbância e desta forma estimar a exatidão do método proposto.

Tabela 18: Concentração de mercúrio obtida nas amostras pela Curva Analítica de Calibração

$$\text{Equação da reta: } 3,7566x + 0,0206$$

$$R^2 = 0,995$$

Concentração de Hg^{2+} adicionado, $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	Água Mineral	Concentração de Hg^{2+} encontrado, $\mu\text{g}/\text{cm}^3$
0,055	Água 1	0,056
	Água 2	0,055
	Água 3	0,055
0,100	Água 1	0,101
	Água 2	0,101
	Água 3	0,096

Verifica-se para todas as amostras nas duas concentrações, que haverá recuperação de sinal analítico e os resultados obtidos encontram-se dentro do intervalo de confiabilidade aceitável com erro inferior a 2 %.

Capítulo 5

CONCLUSÃO

A técnica de extração líquido-líquido por fase única, além de ser uma técnica de separação, como proposta por Martins^[05], pode ser empregada como técnica de determinação espectrofotométrica diretamente na solução fase única sem separação das fases. Para o íon estudado, é possível determinar mercúrio utilizando a difeniltiocarbazona como agente complexante em um intervalo de concentração de 0,25 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ a 1,00 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. Para essa determinação emprega-se o sistema de solventes água-etanol-clorofórmio (1:6:3 v/v, respectivamente).

A técnica de extração líquido-líquido por fase única pode ser empregada como técnica de pré-concentração, com fator de concentração que pode variar com os solventes orgânicos empregados para formar a solução fase única. Para o sistema água-etanol-clorofórmio (50:51:7 v/v, respectivamente) um fator de concentração 7,1 vezes apresenta reprodutibilidade na determinação de mercúrio com ditizona em concentração a partir de 0,01 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ na solução aquosa, porém na ausência dos interferentes ferro, prata e cobre.

Na presença dos interferentes ferro, prata e cobre a técnica extração líquido-líquido por fase única com pré-concentração, citada acima, associada ao Método de Adição Padrão permite determinar mercúrio em concentração a partir de 0,3 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ na solução aquosa. A exatidão da metodologia foi verificada com amostras de águas simuladas em laboratório e dopagem de água mineral.

Apêndice 1

Preparo das Soluções Estoque

Neste trabalho todos os reagentes utilizados, tais como, difeniltiocarbazona, ácidos, bases e sais, foram de grau analítico. Os solventes utilizados como etanol e clorofórmio foram previamente destilados^[52].

1 – Mercúrio

A solução estoque do íon mercúrio em concentração 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, foi preparada a partir de 0,6995 g do sal $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o qual foi dissolvido em água ionizada, acrescentou-se 100,0 cm^3 de HNO_3 4 mol/L e o volume completado a 500,0 cm^3 em balão volumétrico

2 – Cobre

Pesou-se 0,0025 g do sólido $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ de grau analítico, e dissolveu-se em água destilada até o volume de 100,0 cm^3 em balão volumétrico, obtendo uma solução de concentração 0,1 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

3 – Prata

Pesou-se 0,003 g do sólido AgNO_3 de grau analítico, e dissolveu-se em água destilada até volume de 100,0 cm^3 em balão volumétrico, obtendo uma solução de concentração 0,2 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

4 – Ferro

Pesou-se 0,02 g do sólido $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ de grau analítico, e dissolveu-se em água destilada até volume de 100,0 cm^3 em balão volumétrico, obtendo uma solução de concentração 0,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

5 – Nitrato de Sódio

A solução de nitrato de sódio utilizada para ajuste da força iônica do meio foi preparada pela dissolução de 0,04 g do sólido NaNO_3 de grau analítico, em água destilada levando a um volume de 500,0 cm^3 em balão volumétrico, obtendo uma solução de concentração $9,3 \times 10^{-4}$ mol/L.

6 – Difeniltiocarbazona

A solução estoque de ditizona 0,01 % m/v foi preparada a partir do pó cristalino pesando 0,01 g e dissolvendo-se em clorofórmio destilado elevando o volume a 100,0 cm^3 em balão volumétrico.

Apêndice 2

Procedimentos Multivariados de Otimização

1 – Método Simplex Modificado

O Webster's Collegiate dictionary^[44] define simplex como uma figura geométrica. Nos métodos de otimização simples, essa figura geométrica é um polígono de $n + 1$ vértices, onde n é o número de variáveis independentes a ser otimizado^[44-46]. Um simplex com duas variáveis é um triângulo, com três um tetraedro, e com quatro ou mais um hiperpoliedro sendo aplicado o método simplex para qualquer número de variáveis apesar da visualização dos simplex tornar-se difícil. O desenvolvimento do método simplex é efetuado por aplicação de regras de movimentação que descarta o resultado menos desejado e se desloca na direção do melhor resultado. Isso é feito de acordo com cinco regras^[44-46].

Regra 1: O primeiro simplex é determinado fazendo-se um número de experimentos igual ao número de variáveis controladas mais um. Na figura 19 o primeiro simplex é definido pelos vértices 1, 2, 3.

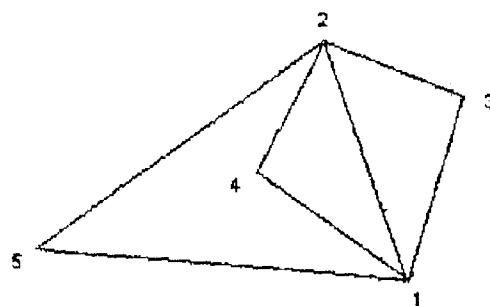


Figura 19: Movimentos possíveis para o Simplex Modificado^[46]

Regra 2: O novo simplex é formado rejeitando-se o vértice correspondente à pior resposta (na figura 19 é o vértice 3) e substituindo-o por um novo vértice obtido através da reflexão. Na figura 19 o novo vértice é o 4 e o novo simplex será o triângulo 1, 2, 4. A observação da resposta do vértice 4 pode resultar em 4 possibilidades.

- A) Se a resposta no vértice 4 for melhor do que todas as respostas do simplex anterior indica que o simplex está caminhando na direção correta, e que vale apenas continuar as investigações neste sentido, sendo recomendado um movimento de expansão. Com isso, realizou-se uma nova determinação no ponto 5. Dependendo da resposta no ponto 5 temos duas possibilidades.
- A.1) $5 > 4$ – A resposta ficou ainda melhor. A expansão valeu a pena. O novo simplex passaria a ser 1, 2, 5.
- A.2) $5 < 4$ – O resultado piorou com a expansão. Deve-se manter o simplex não expandido, 1, 2, 4.
- B) Se a resposta no vértice 4 for pior do que a do vértice 3, significa que o simplex está com tamanho inadequado e uma contração com mudança de direção se faz necessário.
- C) Se a resposta do vértice 4 for pior do que a do vértice 2, mas melhor do que 3, significa que o tamanho do simplex está demasiadamente grande, mas com direção correta sugerindo que faça uma contração.
- D) Se a resposta do vértice 4 for intermediária às respostas dos vértices 1 e 2, estas operações não são recomendadas e o novo simplex será 1, 2, 4, aplicando-se novamente a regra 2.

Regra 3: Quando os recursos dos itens a, b, c e d da regra 2 se mostrarem falhos, uma redução no simplex é recomendada, também chamada de contração maciça.

Às vezes o método simplex pode especificar para o próximo ensaio condições experimentais impossíveis ou muito difíceis de executar. Por exemplo, a reflexão do simplex poderia levar a figura para uma região de concentração negativa isto é, os limites experimentais do sistema. Em situações desse tipo a regra 4 diz que

Regra 4: Se o novo simplex ultrapassar os limites aceitáveis para qualquer uma das variáveis que estão sendo otimizadas, deve-se atribuir um valor indesejável à resposta nesse vértice (por exemplo leitura de absorbância igual a zero).

Regra 5: Se um vértice for retido em $K + 1$ simplex, o simplex permanece ancorado neste ponto, e passa a descrever um movimento circular ao seu redor, indicando que chegamos a um região de máximo. Para determinar melhor o máximo, ou seja, o que chamamos de ponto ótimo, seria conveniente abandonarmos o método simplex modificado e mapear a região em torno do vértice máximo, empregando a metodologia de superfície de resposta.

2 – Planejamento Fatorial

Para avaliar a influência de uma ou mais variáveis sobre uma variável de interesse utiliza-se como técnica de otimização o planejamento fatorial sendo este classificado como um método do tipo simultâneo. Este, também nos permite saber se uma variável apresenta efeito positivo ou negativo na variável de interesse quando ela passa de um nível (valor) para outro, e se as variáveis são independentes ou apresentam interação. As variáveis controladas tanto podem ser qualitativas (como o tipo de catalisador) como quantitativas (como a temperatura). Para realizar um planejamento fatorial, escolhe-se um número de níveis (valores) para cada uma das variáveis (fatores) e efetua-se experimentos em todas as combinações possíveis destes níveis selecionados^[44,45].

O planejamento fatorial pode ser representado de uma maneira geral por b^a , onde a é o número de variáveis estudadas e b é o número de níveis escolhidos.

Os fatoriais do tipo 2^2 são os mais comuns e mais simples de todos eles pois requerem poucos experimentos e embora sejam incapazes de explorar completamente uma grande região no espaço das variáveis, podem indicar tendências para posteriores realizações de experimentos.

Como exemplo de um planejamento fatorial do tipo 2^2 a influência da temperatura e do catalisador (variáveis) no rendimento (resposta) de uma determinada reação química.

Escolheremos os níveis 40°C e 60°C para a temperatura, e admitiremos que existem dois tipos de catalisadores A e B. A execução do planejamento 2^2 consiste em realizar ensaios e registrar as respostas observadas (rendimento, neste caso) em todas as possíveis combinações desses níveis (40°C , A), (40°C , B), (60°C , A), (60°C , B). A listagem dessas combinações, chamadas de matriz de planejamento, é apresentada na Tabela 19.

Tabela 19: Resultados do planejamento fatorial 2^2 para estudar o efeito da temperatura e do catalisador no rendimento de uma reação química.

Ensaio	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Catalisador	Rendimento (%)		Média
1	40	A	57	61	59
2	60	A	92	88	90
3	40	B	55	53	54
4	60	B	66	70	68

Nos planejamentos de dois níveis costuma-se identificar os níveis superior e inferior com os sinais (+) e (-), respectivamente. Usando essa notação, vemos que os ensaios 2 e 4 na tabela 19 correspondem ao nível (+) da temperatura, enquanto que os ensaios 1 e 3 correspondem ao nível (-).

Os efeitos, definidos como mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo para o nível alto são classificados em duas categorias, efeito principal (isto é, efeito causado por cada uma das variáveis) e efeitos de interação (isto é, efeito causado pela interação entre as variáveis).

- Efeito Principal = $Y_+ - Y_-$, onde Y = média da resposta observada

(+) = nível alto (-) nível baixo

- Efeito Principal da temperatura, T

$$T = (Y_2 - Y_1) + (Y_4 - Y_3) / 2$$

$$T = 22.5$$

- Efeito da interação Temperatura x Catalisador: uma medida de interação é fornecida pela diferença entre o efeito da temperatura em relação ao nível inferior do catalisador (A) e o efeito da temperatura com o nível superior (B) do catalisador.

Catalisador	Média do efeito temperatura
-------------	-----------------------------

(+) B	$68 - 54 = 14$
-------	----------------

(-) A	$90 - 59 = 31$
-------	----------------

$$\text{Efeito de interação } T \times C = 14 - 31 / 2 = -8.5$$

Apêndice 3

Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente

Classificação dos tipos de água

Na resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986, a classificação das águas em todo o território nacional é dividida em 9 classes sendo que as águas doces (salinidade < 0,05 %) são subdivididas em 5 tipos:

- I - Classe Especial – águas destinadas ao abastecimento doméstico sem prévia ou simples desinfecção e à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.
- II - Classe 1 – águas destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado: à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho); à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.
- III - Classe 2 – águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho); à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas; à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.
- IV - Classe 3 – águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; à dessedentação de animais.
- V - Classe 4 – águas destinadas à navegação; à harmonia paisagística e aos usos menos exigentes.

As águas salinas (salinidade igual ou superior a 3 %) são subdivididas em classe 5 e 6.

- VI - Classe 5 – águas destinadas à recreação de contato primário; à proteção das comunidades aquáticas; à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.
- VII - Classe 6 – águas destinadas à navegação comercial; à harmonia paisagística; à recreação de contato secundário.
- VIII - Classe 7 – águas destinadas à recreação de contato primário; à proteção das comunidades aquáticas; à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

E por último, as águas salobras (salinidade entre 0,05 % e 3 %) que são as classes 7 e 8.

As águas salobras (salinidade entre 0,05 % e 3 %) que são as classes 7 e 8.

IX - Classe 8 – águas destinadas à navegação comercial; à harmonia paisagística; à recreação de contato secundário.

A resolução também determina os níveis máximos permitidos para as substâncias potencialmente prejudiciais como o mercúrio. Para a classe 1, o teor máximo de mercúrio permitido é de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$, para a classe 2 é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$, para as classes 5 e 7 é de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e para a classe 8 é de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$.

Referências Bibliográficas

- 1 - Micaroni, R. C. D. C. M.; Bueno, M. I. S.; Jardim, W. F. Química Nova **2000**, 4, 487.
- 2 - Canela, M. C.; Determinação de Mercúrio a Nível Traço: aplicação em amostras ambientais, Campinas, 1995. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp).
- 3 - Horvat, M.; In Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balance; **1996**.
- 4 - Stary, J.; The Solvent Extraction of Metals Chelates. Pergamon Press Ltda. Oxford, **1964**.
- 5 - Martins, J. W.; Extração líquido-líquido por fase única. Estudo de separação no sistema Fe-Cu-Co com tenoiltrifluoracetona e água-etanol-ciclohexano (ou benzeno). Campinas, **1974** (Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp).
- 6 - Silva, J. F. and Martins, W.; Extraction of Fe(III), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) with thenoytrifluoroacetone using the ternary solvent water/ethanol/methylisobutylketone. Talanta. **1992**.
- 7 - 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 tenoiltrifluoracetona. Campinas, **1982** (Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp).
- 8 - Clarkson, T. W.; Environ Health Perspect. **1992**.
- 9 - Bueno, M. I. M. S.; Determinação de traços de mercúrio em fluxo contínuo, por emissão atômica em plasma de hélio de baixa potência. Campinas, **1990** (Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp).
- 10 - Consulta nas páginas da Internet: Atavista.com-mercury.
- 11 - Maron, M. A. C.; Situação Atual e Perspectiva do Mercado de ouro no Brasil, Relatório técnico do Departamento Nacional de Pesquisas Minerais, Ministério das Minas e Energia, Brasília, **1987**.
- 12 - De Andrade, J. C.; Bueno, M. I. S.; Química Nova. **1989**, 12, 2.
- 13 - Osa, R. H.; Mercury Atmospheric Processes: A Synthesis Report, Workshop Proceedings, Tampa, **1994**.
- 14 - Jardim, W. F.; Ciência Hoje. **1998**.
- 15 - Tubino, M.; Magalhães, M. E. A.; Ciência Hoje. **1997**.
- 16 - O'Neill, P.; Environmental Chemistry, 2nd Edition, Chapman & Hall, London. **1993**.

- 17 - Lacerda, L. D.; Ciência Hoje. **1997**.
- 18 - Consulta nas páginas da Internet Homepage da EPA (<http://www.epa.gov.br>)
- 19 - Consulta nas páginas da Internet: New York Times (<http://www.kenewtimes.com>)
- 20 - Lacerda, L. D.; Pfeiffer, W. C.; Mercury from gold Mining in the Amazon environment overview. *Química Nova*. **1992**, 15(2).
- 21 - Jardim, W. F.; Gimenez, S. M. N.; Canela, M. C. e Moraes, S. G.; *Chem. Spec. and Bioav.* **1993**.
- 22 - Branches, F. J. P.; Erickson, T. B.; Aks, S. E. e Hryhoreszuk, D. O.; *Clin. Toxicol.* **1993**.
- 23 - Sandell, E. B. *Photometric Determination of Trace of Metals*, Vol. 3 Part 1, 4th edition, John Wiley & Sons, New York **1906**.
- 24 - Skoog, D.; West, D. M.; Holler, F. J.; *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Seven Edition, Saunders College Publishing, New York **1999**.
- 25 - Ohlweileir, O. A.; *Química Analítica Quantitativa* – Vol. 1; 3^a edição. Livros Técnicos e Científicos Editora AS. Rio de Janeiro, **1984**.
- 26 - De, A. K.; Khopkar, S. M. E Chalmers, R. A.; *Solvent Extraction of Metals*. Van Nostrand Reinhold Company. London, **1970**.
- 27 - Pombeiro, A. J. L. O.; *Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial*, 2^a Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa. **1991**.
- 28 - Seron, L. H.; Extração líquido-líquido por fase única. Estudo no sistema água-etanol clorofórmio com 8-hidroxiquinolina e Al, Fe, Cu e Zn, Campinas, **1981** (Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp).
- 29 - Bronaugh, H. J. & Suitte, J. F.; *Chelation of Rare Earth Elements as a Function of pH using thenoyl trifluoracetone*, **1953**.
- 30 - Morrison, G. H. & Freiser, H.; *Solvnet Extraction in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1957**.
- 31 - Goldstein, G.; Menis & Manning, D. L.; Extraction of Thorium with thenoyltrifluoracetone. *Anal. Chem.* **1960**.
- 32 - Bolomey, R.; Wish, L.; Thenoyltrifluoracetone as a Complexing Agent for the Isolation and Purification of Carrier – free Radioberyllium. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**.
- 33 - De, A. K. & Rahaman, S.; Rapid Extraction of Manganese (II) with 2-thenoyltrifluoracetone. *Anal. Chem.* **1963**.
- 34 - Juriaase, A. & Moore, F. L.; Use of Organic Additives to Induce Selective Liquid-Liquid Extraction of Niobium with 2-thenoyltrifluoracetone. *Anal. Chem.* **1962**.

- 35 - Irving, H. & Edginton, D. N.; Synergic Effects in Solvent Extraction. *Chem. And Ind.* 1961.
- 36 - Da Silva, J. ; Extração Líquido-Líquido por Fase Única de Fe, Cu e Estudo de Sinergismo para Co, Ni, Zn e U; Sistema água-acetona-benzeno com tenoiltrifluoroacetona e fosfato de tri-n-butila, Campinas, 1978 (Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp).
- 37 - Gorsuch, T. T.; *The Destruction of Organic Matter*. Pergamon Press Ltda, Oxford, 1970.
- 38 - Eiras, S. P.; Reis, E. L. e Zamora, P. G. P.; Estudo do efeito de misturas de solventes na determinação espectrofotométrica por absorção atômica. *Química Nova* 1994, 17.
- 39 - Custódio, U. M.; Eiras, S. P. e Pavanin, L. A.; Extração por fase única com determinação por absorção atômica em sistemas ternário homogêneos de solventes. Livro de Resumos do 7º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – MG, Uberlândia, 1993.
- 40 - De Andrade, J. C.; Cueblas, J. C.; Eiras, S. P.; Spectrophotometric determination of Mo(IV) in steel using a homogeneous ternary solvent system after singler-phase extraction, *Talanta* 47, 1998.
- 41 - Bernardes, A.; Spoto, M. A. S.; Eiras, S. P.; “Estequiometria e curva de complexação da formação do complexo entre Hg^{2+} e ditizona no sistema água-etanol-clorofórmio”. Livro de Resumos do IX Encontro Nacional de Química Analítica. São Carlos 1997.
- 42 - Cuelbas, J. C.; Uso de misturas de solventes para a determinação de molibdênio com tiocianato: estudo das condições de extração líquido-líquido por fase única no sistema água-etanol-clorofórmio com α -benzoinoxima. Campinas, 1994 (Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp).
- 43 - Bueno, W. A. e Degréve, L.; *Manual de Laboratório de Físico Química*. São Paulo: MacGraw-Hill do Brasil. 1980.
- 44 - Barros Neto, B.; Scarmínio , I. S. e Bruns, R. E.; Planejamento e Otimização de Experimentos. Editora da Unicamp. Campinas-SP, 1995.
- 45 - Consulta na página da internet: <http://gdamcq.iqm.unicamp.br>
- 46 - Eiras, S. P. e De Andrade, J. C.; O Uso do Simplex Modificado Como Estratégia de Otimização em Química Analítica. *Química Nova*. 1996.
- 47 - Resolução CONAMA nº 20, de 18 de Junho de 1986.
- 48 - Eiras, S. P.; Determinação catalítica de molibdênio em plantas, usando análise em fluxo contínuo monossegmentado com detecção espectrofotométrica. Campinas, 1991 (Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp).

-
- 49 - Atkins, P. W.; Fisical Chemistry, Oxford Universital, Oxford Press. New York, **1994**.
- 50 - Borderie, B.; Lanabre, D.; Levy, G.; Micheair, J. C.; A single method for analyzing first-order kinetics. *J. Chem. Ed.* **1990**, 67(6).
- 51 - Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morril, T. C.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, Quinta Edição, Editora Guanabara Koogan.
- 52 - Leite, F. Validação em análise química, 3^a edição, Campinas, SP, **1998**.
- 53 - D. R. Lide. *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, New York, **1998-1999**.
- 54 - Perrin, D. D.; Masking and demasking of chemical reactions, New York, Inc. Publ., **1970**.
- 55 - Adad, T. M. J.; Controle Químico de Qualidade, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, **1982**.
- 56 - Skoog, D.; Holler, F. J.; Nieman T. A.; *Principles of Instrumental Análisis*, Fifth Edition, Saunders College Publishing, Philadelphia, **1999**.
- 57 - Perin, D. D.; Armarego, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemicals*. Oxford: Pergamon Press. **1988**, 369.