

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ROGÉRIO LAUS

**EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DOS ÍONS CÁDMIO(II),
COBRE(II), MANGANÊS(II), NÍQUEL(II) E ZINCO(II) COM O
LIGANTE N,N',N,N'-BIS[(2-HIDROXI-3,5-DI-*TERC*-
BUTILBENZIL)(2-PIRIDILMETIL)]-ETILENODIAMINA**

FLORIANÓPOLIS

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ROGÉRIO LAUS

**EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DOS ÍONS CÁDMIO(II),
COBRE(II), MANGANÊS(II), NÍQUEL(II) E ZINCO(II) COM O
LIGANTE N,N',N,N'-BIS[(2-HIDROXI-3,5-DI-*TERC*-
BUTILBENZIL)(2-PIRIDILMETIL)]-ETILENODIAMINA**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA
(ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ANALÍTICA)**

Orientador: Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávere

FLORIANÓPOLIS

2007

Rogério Laus

**EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DOS ÍONS CÁDMIO(II), COBRE(II),
MANGANÊS(II), NÍQUEL(II) E ZINCO(II) COM O LIGANTE N,N',N,N'-BIS[(2-
HIDROXI-3,5-DI-*TERC*-BUTILBENZIL)(2-PIRIDILMETIL)]-ETILENODIAMINA**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Mestre em Química no Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 26 de fevereiro de 2007.

Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère
Orientador

Prof. Dr. Ademir Neves

Prof. Dr. Gustavo Amadeu Micke

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère pelas discussões, sugestões, críticas e amizade durante esses anos de orientação.

Aos Profs. Dr. Ademir Neves e Dr. Gustavo Amadeu Micke por aceitarem o convite para participar da banca examinadora.

A todos os meus familiares, em especial minha mãe Emília e meus irmãos Reinaldo e Nágila que sempre me apoiaram e me auxiliaram em todos os momentos de minha vida, especialmente durante o período de desenvolvimento deste curso.

Aos amigos do laboratório QUITTECH Adriana, Alessandra, Alexandre, Amarildo, Amauri, Bethânia, Daliana, Geneviève, Helder, Hellen, Inês, Profa. Iolanda, Karin, Karoline, Laura, Leila, Liliane, Loreana, Luciana, Luciano, Prof. Mauro, Mirella, Murilo, Reginaldo, Salete, Suellen, Taize, Profa. Tereza, Thalia, Vanessa e Viviane pela amizade, apoio, conversas, brincadeiras, festas e colaboração nos trabalhos executados.

Em especial, um agradecimento para o Ademir dos Anjos e a Renata El-Hage Meyer de Barros Osório do LABINC pela síntese do ligante.

Um agradecimento também muito especial para o “mano” Reginaldo Geremias que me ajudou muito nesta reta final.

Aos meus amigos do curso Alexandre Gonçalves Dal-Bó, Anderson Moreatti Sewald, Arlindo Cristiano Felipe, Cristian Soldi, Cristiano Mora, Daniel Lázaro Gallindo Borges, Fabio da Silva Miranda, Gilson Rodrigo de Miranda, José Luiz Westrup e Juliano Vicente pela amizade.

Aos funcionários da Central de Análises (em especial, ao Ângelo, Eliane, Fábio, Jucélia, Marcelene e Martha), da Secretaria da Pós-Graduação (em especial, à Graça e ao Jadir), da Biblioteca Setorial do CFM (em especial, à Eliane, Odete, Selma e Tania) e do Xerox do CFM (em especial, à Jaque) pelos serviços prestados.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudo que viabilizou a execução deste trabalho.

Enfim, a todos que direta e indiretamente estiveram presentes neste período de convívio.

SUMÁRIO

RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1. Extração líquido-líquido.....	16
1.2. Ligantes empregados para a extração de íons metálicos em solução.....	19
1.3. Ligante N,N',N,N'-bis[(2-hidroxi-3,5-di- <i>terc</i> -butilbenzil) (2-piridilmetil)]-etilenodiamina (H ₂ L) para a extração de íons metálicos em solução.....	21
1.4. Espectrometria de absorção atômica para a determinação de íons metálicos.....	22
2. OBJETIVOS.....	29
2.1. Objetivo Geral.....	29
2.2. Objetivos Específicos.....	29
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	30
3.1. Materiais.....	30
3.1.1. Reagentes.....	30
3.1.2. Soluções.....	30
3.1.3. Vidrarias.....	31
3.2. Instrumentação.....	31
3.3. Metodologia.....	32
3.3.1. Síntese do ligante N,N',N,N'-bis[(2-hidroxi-3,5-di- <i>terc</i> -butilbenzil) (2-piridilmetil)]-etilenodiamina (H ₂ L).....	32
3.3.2. Caracterização do ligante H ₂ L.....	33
3.3.3. Dependência do pH na extração dos íons metálicos.....	33
3.3.4. Determinação da capacidade máxima de extração dos íons metálicos.....	35
3.3.5. Cinética de extração dos íons metálicos.....	35

3.3.6.	Seletividade de extração dos íons metálicos.....	36
3.3.7.	Estudos de pré-concentração dos íons cobre(II).....	36
3.3.7.1.	Estudos de pré-concentração dos íons cobre(II) em solução tampão.....	36
3.3.7.2.	Estudos de pré-concentração dos íons cobre(II) em água mineral..	37
3.3.8.	Avaliação de interferentes em estudos de pré-concentração dos íons cobre(II) em solução tampão.....	37
3.3.9.	Determinação dos íons metálicos por F AAS.....	37
3.3.9.1.	Preparação das soluções padrão dos íons metálicos.....	37
3.3.9.2.	Preparação da curva de calibração para os íons cádmio(II).....	38
3.3.9.3.	Preparação da curva de calibração para os íons cobre(II).....	38
3.3.9.4.	Preparação da curva de calibração para os íons manganês(II).....	38
3.3.9.5.	Preparação da curva de calibração para os íons níquel(II).....	39
3.3.9.6.	Preparação da curva de calibração para os íons zinco(II).....	39
3.3.10.	Parâmetros operacionais.....	39
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1.	Síntese e caracterização do ligante H ₂ L.....	41
4.1.1.	Análise elementar de C e N.....	41
4.1.2.	Espectroscopia no Infravermelho (IV).....	41
4.1.3.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).....	43
4.2.	Estudos de extração líquido-líquido dos íons metálicos.....	46
4.2.1.	Dependência do pH na extração dos íons metálicos.....	46
4.2.2.	Mecanismo de extração dos íons metálicos.....	48
4.2.3.	Determinação da capacidade máxima de extração dos íons metálicos.....	50
4.2.4.	Razão estequiométrica entre H ₂ L e os íons metálicos.....	52
4.2.5.	Cinética de extração dos íons metálicos.....	53
4.2.6.	Determinação das constantes de velocidade de extração dos íons metálicos.....	55
4.2.7.	Seletividade de extração dos íons metálicos.....	57
4.2.8.	Estudos de pré-concentração dos íons cobre(II).....	58
4.2.8.1.	Estudos de pré-concentração dos íons cobre(II) em solução	

tampão.....	58
4.2.8.2. Estudos de pré-concentração dos íons cobre(II) em água mineral..	58
4.2.9. Avaliação de interferentes em estudos de pré-concentração dos íons cobre(II) em solução tampão.....	60
5. CONCLUSÕES.....	61
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Estrutura do ligante H ₂ L.....	22
Figura 2.	Processo de atomização em chama.....	24
Figura 3.	Rota da reação para a preparação do ligante H ₂ L.....	33
Figura 4.	Espectro no IV do ligante H ₂ L em pastilha de KBr.....	42
Figura 5.	Esquema de numeração para os átomos de hidrogênio e carbono utilizados nas atribuições de RMN do ligante H ₂ L.....	43
Figura 6.	Espectro de RMN ¹ H do ligante H ₂ L (CDCl ₃ ; 400 MHz).....	44
Figura 7.	Espectro de RMN ¹³ C do ligante H ₂ L (CDCl ₃ ; 100 MHz).....	45
Figura 8.	Espectro de RMN ¹³ C DEPT 135 do ligante H ₂ L (CDCl ₃ ; 100 MHz).....	46
Figura 9.	Dependência do pH na extração dos íons.....	47
Figura 10.	Equilíbrios químicos nos sistemas de extração M ²⁺ -H ₂ L-KNO ₃ ...	49
Figura 11.	Capacidade máxima de extração dos íons.....	51
Figura 12.	Razão estequiométrica [H ₂ L]/[M ²⁺].....	53
Figura 13.	Cinética de extração dos íons.....	54
Figura 14.	Cinética de primeira-ordem.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Exemplos de ácidos e bases de Lewis na escala duro-mole.....	21
Tabela 2.	Tipos de combustíveis e oxidantes empregados em F AAS.....	25
Tabela 3.	Concentração característica e limite de detecção para os íons metálicos determinados por F AAS.....	28
Tabela 4.	Parâmetros operacionais utilizados para a determinação da concentração dos íons metálicos na fase aquosa por F AAS.....	40
Tabela 5.	Análise elementar de C e N para $C_{44}H_{62}N_4O_2$ (MM = 679,0 g mol ⁻¹).....	41
Tabela 6.	Porcentagem de extração dos íons metálicos em diferentes pHs.....	57
Tabela 7.	Pré-concentração dos íons cobre(II) em solução tampão.....	58
Tabela 8.	Composição química da água mineral (pH = 7,0).....	59
Tabela 9.	Pré-concentração dos íons cobre(II) em água mineral.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

% Ext.	percentagem de extração
δ	deslocamento químico
a	coeficiente linear
A	absorbância
AAS	espectrometria de absorção atômica
b	coeficiente angular
CCl ₄	tetracloroeto de carbono
CDCl ₃	clorofórmio deuterado
C _f	concentração final dos íons metálicos na fase aquosa
C _i	concentração inicial dos íons metálicos na fase aquosa
cm ⁻¹	centímetro recíproco
Co	concentração característica
CP	concentração do padrão
CV AAS	espectrometria de absorção atômica com atomização por vapor frio
d	dublete
dd	duplo dublete
DEPT	intensificação do sinal sem distorção por transferência de polarização ($\theta = 135^\circ$: sinais de CH ₂ em fase oposta aos sinais de CH e CH ₃)
EDTA	ácido etilenodiaminotetracético
en	etilenodiamina
F AAS	espectrometria de absorção atômica com atomização em chama
GF AAS	espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite
HG AAS	espectrometria de absorção atômica com atomização por geração de hidreto
h	horas
H ₂ L	N,N',N,N'-bis[(2-hidroxi-3,5-di- <i>terc</i> -butilbenzil)(2-piridilmetil)]- etilenodiamina
HNO ₃	ácido nítrico
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IV	infravermelho

J	constante de acoplamento
k	constante de velocidade de extração dos íons metálicos
KBr	brometo de potássio
LD	limite de detecção
<i>m</i>	multiplete
mA	miliamper
MHz	megahertz
min	minuto
MM	massa molar
nm	nanômetro
P.A.	para análise
pH	potencial hidrogeniônico
ppm	partes por milhão
r	coeficiente de correlação
RMN	ressonância magnética nuclear
RMN ¹³ C	ressonância magnética nuclear de carbono -13
RMN ¹ H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
rpm	rotações por minuto
s	desvio padrão
s	singlete
TMS	tetrametilsilano

RESUMO

O presente trabalho propôs avaliar o potencial do ligante N,N',N,N'-bis[(2-hidroxi-3,5-di-*terc*-butilbenzil)(2-piridilmetil)]-etilenodiamina (H₂L) na extração líquido-líquido (água – clorofórmio) dos íons cádmio(II), cobre(II), manganês(II), níquel(II) e zinco(II). O ligante H₂L foi sintetizado e caracterizado através da análise elementar de C e N, espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono-13. Realizou-se estudos de determinação do pH ótimo, além da capacidade máxima de extração dos íons metálicos pelo ligante. Avaliou-se o comportamento da estequiometria e do mecanismo de extração, além da cinética de extração e suas constantes de velocidade. Verificou-se a seletividade de extração, bem como, realizou-se estudos de pré-concentração dos íons cobre(II) e de interferência de outros íons metálicos. Os resultados obtidos na síntese e caracterização do ligante permitem demonstrar que o rendimento (77 %) e o grau de pureza foram satisfatórios. Observou-se que a extração dos íons metálicos é dependente do pH, assumindo valores ótimos em 4,5 - 6,0 para cobre(II), 8,0 - 9,0 para zinco(II), 9,0 para cádmio(II) e manganês(II) e 10,0 para níquel(II). Foi sugerido que estes íons metálicos coordenam-se ao ligante através de dois átomos de nitrogênio piridínicos, dois átomos de nitrogênio das aminas terciárias, um átomo de oxigênio fenolato e um átomo de oxigênio fenólico. Na determinação da capacidade máxima de extração, foi observado que o ligante foi mais efetivo na extração dos íons cádmio(II), cobre(II) e zinco(II) (~ 100 %) quando comparado com os íons manganês(II) (~ 76 %) e níquel(II) (23,5 %). Constatou-se que a estequiometria ligante/metal foi de 1:1 para os íons cobre(II) e zinco(II), 2:1 para os íons níquel(II) e 3:1 para os íons cádmio(II), sendo que para os íons manganês(II) não foi possível estabelecer a estequiometria. Os estudos cinéticos revelaram que o tempo para atingir o equilíbrio de extração dos íons cobre(II), zinco(II) e cádmio(II) foi menor (1 h, 17 h e 18 h, respectivamente) quando comparado com os íons manganês(II) (50 h) e níquel(II) (70 h). A partir das constantes de velocidade de extração dos íons metálicos, obteve-se a ordem de extração como sendo Cu >> Cd ≥ Zn >> Mn >> Ni. O ligante apresentou alta seletividade na extração dos íons cobre(II) em solução com pH 4,0. Por fim, nos estudos de pré-concentração, observou-

se que o ligante foi capaz de extrair 100 % dos íons cobre(II) em solução tampão e água mineral, mesmo em presença dos íons cádmio(II), manganês(II), níquel(II) e zinco(II) como possíveis interferentes. A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o ligante H₂L poderia ser utilizado como uma alternativa na extração líquido-líquido dos íons cádmio(II), cobre(II) e zinco(II) em solução.

Palavras-chave: extração líquido-líquido; íons metálicos; ligante N,N',N,N'-bis[(2-hidroxi-3,5-di-*terc*-butilbenzil)(2-piridilmetil)]-etilenodiamina.

ABSTRACT

The present work considered to evaluate the potential of the N,N',N,N'-bis[(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzyl)(2-pyridylmethyl)]-ethylenediamine (H₂L) ligand in the liquid-liquid extraction (water – chloroform) of ions cadmium(II), copper(II), manganese(II), nickel(II) and zinc(II). The H₂L ligand was synthesized and characterized through the elementary analysis of C and N, spectroscopy in the infrared and nuclear magnetic resonance of hydrogen and carbon-13. It was fulfilled studies of determination of optimum pH, beyond the maximum capacity of extraction of metallic ions for the ligand. Evaluated the behavior of the stoichiometry and the mechanism of extraction, beyond the kinetic of extraction and its rate constants. It was verified the selectivity of extraction, as well as, fulfilled studies of preconcentration of ions copper(II) and interference of others metallic ions. The results obtained in the synthesis and characterization of the ligand allow demonstrating that the yield (77 %) and the degree of pureness had been satisfactory. It was observed that the extraction of metallic ions is dependent of pH, assuming optimum values in 4.5 - 6.0 for copper(II), 8.0 - 9.0 for zinc(II), 9.0 for cadmium(II) and manganese(II) and 10.0 for nickel(II). It was suggested that these metallic ions coordinate it to the ligand through the two pyridine nitrogen atoms, two tertiary amine nitrogen atoms, one phenolate oxygen atom and one phenolic oxygen atom. In the determination of the maximum capacity of extraction, it was observed that the ligand was more effective in the extraction of ions cadmium(II), copper(II) and zinc(II) (~ 100 %) when compared with ions manganese(II) (~ 76 %) and nickel(II) (23.5 %). It was established that the stoichiometry ligand/metal was of 1:1 for ions copper(II) and zinc(II), 2:1 for ions nickel(II) and 3:1 for ions cadmium(II), being that for ions manganese(II) was not possible to establish the stoichiometry. The kinetic studies had showed that the time to reach the equilibrium of extraction of ions copper(II), zinc(II) and cadmium(II) was lesser (1 h, 17 h and 18 h, respectively) when compared with ions manganese(II) (50 h) and nickel(II) (70 h). From the rate constants of extraction of metallic ions, it was obtained the order of extraction as being Cu >> Cd ≥ Zn >> Mn >> Ni. The ligand presented high selectivity in the extraction of ions copper(II) in solution with pH 4.0. Finally, in the studies of preconcentration, it was observed that the ligand was capable to

extract 100 % of ions copper(II) in buffer solution and mineral water, even in presence of ions cadmium(II), manganese(II), nickel(II) and zinc(II) as possible interferences. From the results obtained, it can be concluded that the H₂L ligand could be used as an alternative in the liquid-liquid extraction of ions cadmium(II), copper(II) and zinc(II) in solution.

Keywords: liquid-liquid extraction; metallic ions; N,N',N,N'-bis[(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzyl)(2-pyridylmethyl)]-ethylenediamine ligand.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido é um método analítico que tem sido um dos mais extensivamente estudados e aplicados, sendo muito eficaz em procedimentos de separação, pré-concentração e para a determinação seletiva de íons metálicos em solução. Nesta técnica, o analito é distribuído entre duas fases líquidas imiscíveis e, em muitos casos, uma das fases é água pura ou uma solução tampão e a outra fase é um solvente orgânico. Além disso, as densidades do solvente orgânico e da fase aquosa devem ser bem diferentes para que se formem duas camadas bem definidas (Korn et al., 2006; Hirayama et al., 2005; Hirayama et al., 2001; Kubán, 1991; Mendham et al., 2002; Lajunen, 1992; Bassett et al., 1986).

As separações que podem ser efetuadas utilizando a extração líquido-líquido são simples, rápidas e práticas. Neste processo, as fases aquosa e orgânica são colocadas em um funil de separação ou em um frasco, o qual é agitado continuamente para aumentar a área superficial do solvente que está em contato com a fase aquosa. Após atingir o equilíbrio, a mistura é mantida em repouso para propiciar a separação completa das fases e, posteriormente, a fase de interesse é analisada (Bassett et al., 1986; Koester e Clement, 1993).

Como este método tem facilidade operacional e não necessita de nenhum instrumento específico, o mesmo também é muito eficaz para analisar algumas reações de complexação em solução (Hirayama et al., 1997 - a).

Nas aplicações práticas da extração líquido-líquido o interesse principal é do analito presente em uma das fases, sem levar em consideração o seu modo de dissociação, associação ou interação com outras espécies dissolvidas (Bassett et al., 1986).

O modo mais adequado de se extrair um analito inicialmente dissolvido em água para a fase orgânica é neutralizar a sua carga. Isto pode ser feito pela formação de um complexo neutro ou pela formação de um complexo iônico. Para melhorar a extração, é necessário modificar o analito de

modo a torná-lo preferencialmente solúvel na fase orgânica, isto é, tornar o analito mais hidrofóbico (Mendham et al., 2002; Lajunen, 1992; Bassett et al., 1986).

A extração líquido-líquido é, geralmente, empregada para se separar um analito (ou analitos) dos interferentes da matriz ou de substâncias interferentes, a fim de aumentar a seletividade da determinação do analito. A extração líquido-líquido também é utilizada para concentrar uma espécie que, na solução aquosa, esteja diluída demais para ser analisada (Bassett et al., 1986; Kubán, 1991).

Uma vez separado um analito por extração líquido-líquido, a etapa final envolve a sua determinação quantitativa. Para a medida analítica, o analito extraído pode ser diretamente medido na fase orgânica, utilizando-se métodos colorimétricos simples ou, preferivelmente, espectrofotométricos na região do ultravioleta ou do visível. Outro método que pode ser utilizado na determinação quantitativa do analito é a espectrometria de absorção atômica, a qual é empregada para a quantificação de íons metálicos (Korn et al., 2006; Bassett et al., 1986; Mizuike, 1983).

Para entender os princípios fundamentais da extração líquido-líquido, devemos primeiramente considerar os vários termos usados para se expressar a efetividade de uma separação. Para um analito *A* distribuído entre duas fases imiscíveis (orgânica e aquosa), a lei de distribuição de Nernst, estabelece que, desde que o estado molecular seja o mesmo em ambos os líquidos e que a temperatura seja constante, a constante de distribuição é dada pela equação 1:

$$K_D = \frac{[A]_{\text{org.}}}{[A]_{\text{aq.}}} \quad (1)$$

onde K_D é uma constante conhecida como coeficiente de distribuição e o subscrito “org.” significa fase orgânica e “aq.” fase aquosa.

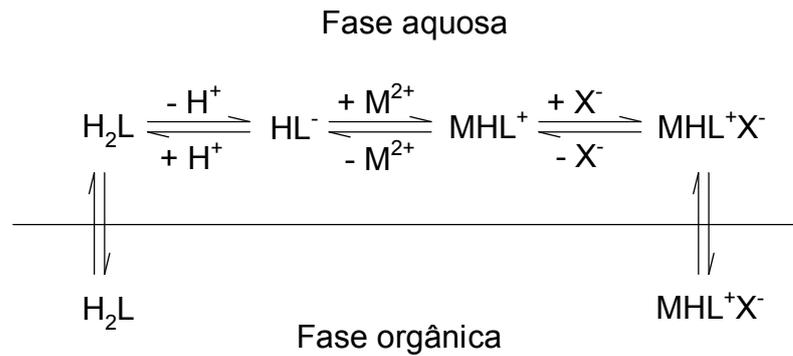
A lei de distribuição, conforme enunciada, não é termodinamicamente rigorosa, pois não leva em consideração as atividades das várias espécies. Por esta razão, ela é aplicável apenas a soluções muito diluídas, onde a razão entre as atividades se aproxima da unidade.

É conveniente introduzir-se o conceito de razão de distribuição D ,

$$D = \frac{(C_A)_{\text{org.}}}{(C_A)_{\text{aq.}}} \quad (2)$$

onde C_A representa a concentração de A em todas as suas formas, conforme é determinado analiticamente (Mendham et al., 2002; Bassett et al., 1986).

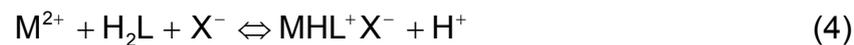
Considerando o equilíbrio abaixo (Hirayama et al., 1997 - a):



A razão de distribuição é expressa como segue:

$$D = \frac{[\text{MHL}^+\text{X}^-]_{\text{org.}}}{[\text{M}^{2+}] + [\text{MHL}^+]} \quad (3)$$

A constante de extração do par-iônico MHL^+X^- é representada pelas equações:



$$K_{\text{ex, MHLX}} = \frac{[\text{MHL}^+\text{X}^-]_{\text{org.}} [\text{H}^+]}{[\text{M}^{2+}] [\text{H}_2\text{L}]_{\text{org.}} [\text{X}^-]} \quad (5)$$

A constante de equilíbrio da reação de formação do complexo carregado MHL^+ é dada pelas equações:



$$\beta'_{\text{MHL}} = \frac{[\text{MHL}^+] [\text{H}^+]}{[\text{M}^{2+}] [\text{H}_2\text{L}]_{\text{org.}}} \quad (7)$$

No caso que $[\text{MHL}^+]$ é desprezível, a equação 3 pode ser simplificada em:

$$D = \frac{[\text{MHL}^+\text{X}^-]_{\text{org.}}}{[\text{M}^{2+}]} \quad (8)$$

Substituindo a equação 5 na equação 8, obtém-se:

$$D = \frac{K_{\text{ex, MHLX}} [\text{H}_2\text{L}]_{\text{org.}} [\text{X}^-]}{[\text{H}^+]} \quad (9)$$

Logaritmando a equação 9, resulta na equação:

$$\log D = \log K_{\text{ex, MHLX}} [\text{H}_2\text{L}]_{\text{org.}} [\text{X}^-] + \text{pH} \quad (10)$$

onde $[\text{H}_2\text{L}]_{\text{org.}}$ e $[\text{X}^-]$ são constantes no experimento. A partir do coeficiente linear da representação gráfica do $\log D$ em função do pH obtém-se $K_{\text{ex, MHLX}}$.

1.2. Ligantes empregados para a extração de íons metálicos em solução

Segundo Cotton e Wilkinson (1988), um ligante é definido como toda molécula ou íon que contém pelo menos um par de elétrons que pode ser doado. Os ligantes também podem ser chamados de base de Lewis ou em química orgânica de nucleófilos.

Íons como F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e grupos como CH_3^- e C_6H_5^- são, geralmente, denominados ligantes, mesmo quando ligados covalentemente em moléculas simples como SF_6 ou $\text{W}(\text{CH}_3)_6$. Tanto na molécula SiF_4 como no ânion complexo SiF_6^{2-} , a natureza das ligações Si-F em cada espécie é essencialmente a mesma (Cotton e Wilkinson, 1988).

Os átomos doadores mais comuns são os íons haletos, O, N, S e P em seus compostos e C em alguns exemplos como CO e CN^- . O ligante pode ser neutro ou aniônico (catiônico em alguns casos raros) e o complexo pode ser aniônico, catiônico ou neutro, dependendo da soma das cargas no átomo central e nos ligantes (Bailey et al., 1978).

Os ligantes também podem ser classificados em termos estruturais, ou seja, pelo número de ligações que fazem ao átomo central. Assim, os ligantes simples, tais como os haletos ou as moléculas de H_2O ou NH_3 , são denominados de monodentados, pois o ligante é unido ao íon metálico num só ponto, por doação de um par de elétrons ao metal. Quando, no entanto, a

molécula ou íon ligante tem dois átomos dos quais cada um deles tem um par de elétrons livres, a molécula tem dois átomos doadores e pode formar duas ligações coordenadas com o mesmo íon metálico, sendo chamado de ligante bidentado. Quando um ligante contém mais de dois átomos doadores é denominado de tridentado, tetridentado e assim por diante (Cotton e Wilkinson, 1988; Bassett et al., 1986).

Um ligante que apresenta átomos doadores diferentes é chamado de ambidentado. Um exemplo é o ligante SCN^- que pode ligar-se a um íon metálico pelo átomo de N, para formar complexos isotiocianato ou pelo átomo de S, para formar complexos tiocianato. Outro exemplo de ligante ambidentado é o NO_2^- como em M-NO_2^- onde o ligante é nitro ou em M-ONO^- onde o ligante é nitrito (Shriver e Atkins, 2003).

As interações metal-ligante são exemplos do comportamento ácido-base de Lewis e a preferência de um íon metálico para um ligante particular pode ser correlacionada com o conceito de ácidos e bases duros e moles. Os ácidos e as bases de Lewis podem ser classificados de acordo com uma propriedade empírica de duro ou mole, que são determinadas por fatores como o tamanho, a carga, a polarizabilidade e a natureza dos elétrons disponíveis para a interação (Bailey et al., 1978).

Um ácido duro é tipicamente pequeno, com carga positiva elevada, baixa polarizabilidade e elétrons quimicamente inativos, enquanto um ácido mole é grande, com carga positiva baixa ou zero, elevada polarizabilidade e elétrons em orbitais mais externos que são facilmente excitáveis a estados mais elevados. Uma base dura pode ser definida como aquela cujo átomo doador é pequeno, tem baixa polarizabilidade e está associada com orbitais vazios de alta energia que são inacessíveis. Uma base mole tem propriedades opostas, ou seja, o átomo doador é grande, tem elevada polarizabilidade e está associada com orbitais vazios de baixa energia. Os exemplos na Tabela 1 ilustram estas classes (Bailey et al., 1978; Hancock e Martell, 1989; Hoeschele et al., 1991).

Tabela 1. Exemplos de ácidos e bases de Lewis na escala duro-mole.

Ácidos duros	Ácidos intermediários	Ácidos moles
Alcalinos e Alcalinos terrosos Al(III), Co(III), Cr(III), Fe(III), Ti(IV), Zr(IV)	Co(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Os(II), Pb(II), Ru(II), Sn(II), Zn(II), Bi(III), Ir(III), Rh(III)	Ag(I), Au(I), Cu(I), Hg(I), Cd(II), Hg(II), Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Te(IV)
Bases duras	Bases intermediárias	Bases moles
F ⁻ , OH ⁻ , H ₂ O, ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₃ , RNH ₂ , ROH, RO ⁻ , R ₂ O	C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₅ H ₅ N, N ₃ ⁻ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , N ₂ , SO ₃ ²⁻	R ₂ S, RSH, RS ⁻ , I ⁻ , SCN, S ₂ O ₃ ²⁻ , R ₃ P, R ₃ As, (RO) ₃ P, CN ⁻ , RNC, CO, C ₂ H ₄ , H ⁻ , R ⁻

Um metal como Hg(II), que é um ácido mole, prefere complexar-se com o enxofre (base mole) do que com o oxigênio (base dura). Desta forma, pode-se formular um princípio geral que permite correlacionar a capacidade de complexação dos metais: “Os ácidos duros preferem se associar com as bases duras e os ácidos moles com as bases moles”. Isto não significa que o complexo entre a espécie dura e mole não ocorrerá, pois, sob condições adequadas, ácidos moles podem complexar-se com bases duras ou ácidos duros com bases moles (Bailey et al., 1978; Bassett et al., 1986; Hoeschele et al., 1991).

1.3. Ligante N,N',N,N'-bis[(2-hidroxi-3,5-di-*terc*-butilbenzil)(2-piridilmetil)]-etilenodiamina (H₂L) para a extração de íons metálicos em solução

O composto H₂L (Figura 1) é um ligante hexadentado, isto é, possui seis átomos doadores de elétrons, sendo dois átomos de oxigênio fenólicos, dois átomos de nitrogênio piridínicos e dois átomos de nitrogênio de amina terciária (Hirayama et al., 1997 - a). Os grupos fenólicos do ligante estão protegidos adequadamente pelos substituintes volumosos (*terc*-butil) nas

posições *-orto* e *-para*, que permitem ao ligante formar radicais fenoxil estáveis (Dos Anjos et al., 2005 - a e b).

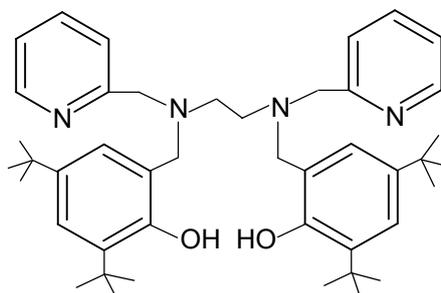


Figura 1. Estrutura do ligante H₂L.

Este ligante é um derivado da etilenodiamina (en), um ligante bidentado neutro que, devido sua habilidade relativamente elevada de coordenação, é usado freqüentemente como um agente de complexação. Outro derivado da en muito utilizado em química analítica é o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) (Hirayama et al., 1997 - b).

A literatura tem descrito que a partir deste ligante foram sintetizados e caracterizados novos complexos mononucleares de cobre(II), zinco(II), manganês(III), gálio(III), índio(III) e ferro(III). Todos os complexos foram obtidos reagindo-se sais dos metais de transição (acetato, nitrato ou perclorato) com o ligante H₂L em estequiometria 1:1, utilizando metanol como solvente e sob leve aquecimento. Em alguns casos, foi realizada a troca do contra-íon, mediante sais de perclorato de sódio (Dos Anjos, 2005).

Desta forma o ligante H₂L poderia ser utilizado como uma alternativa para a extração de íons metálicos em meio aquoso.

1.4. Espectrometria de absorção atômica para a determinação de íons metálicos

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é um método espectrométrico óptico atômico, o qual tem sido o mais utilizado para a determinação quantitativa de mais de 60 íons metálicos. Este método pode ser classificado de acordo com o tipo de atomização, podendo ser, espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS), em forno de grafite (GF AAS), por

geração de hidreto (HG AAS) e por vapor frio (CV AAS) (Skoog et al., 2002; Welz e Sperling, 1999).

Na atomização em chama, a amostra é aspirada e nebulizada por um fluxo de um combustível gasoso, misturado com um oxidante gasoso. O aerossol formado passa por uma série de placas defletoras que removem quase todas as gotas da solução (com exceção das menores) e chega à chama, a qual deve possuir temperatura suficiente para vaporizar e atomizar a amostra. Como resultado dos defletores, a maioria da amostra é coletada no fundo da câmara de mistura, de onde é drenada para um recipiente de descarte (Skoog et al., 2002; Welz e Sperling, 1999).

Como mostrado na Figura 2, na chama ocorre um conjunto complexo de processos inter-relacionados. O primeiro é a dessolvatação, no qual o solvente evapora, produzindo um aerossol molecular de partículas sólidas muito pequenas. A seguir essas partículas são volatilizadas, formando moléculas gasosas. A dissociação da maior parte dessas moléculas resulta em um gás atômico. Assim que são formados, alguns desses átomos se ionizam, gerando cátions e elétrons. Também são produzidos outros átomos e moléculas na chama como resultado das interações do combustível com o oxidante e com as várias espécies presentes na amostra. Uma fração das moléculas, átomos e íons também são excitados pelo calor da chama, resultando em espectros de emissão molecular, atômico e iônico. Com tantos processos complexos ocorrendo na chama, não é surpreendente que a atomização seja a etapa mais crítica na F AAS e a que limita a precisão de tal método. Por isso, é importante compreender as características das chamas e das variáveis que afetam estas características (Skoog et al., 2002; Lajunen, 1992; Metcalfe, 1987).

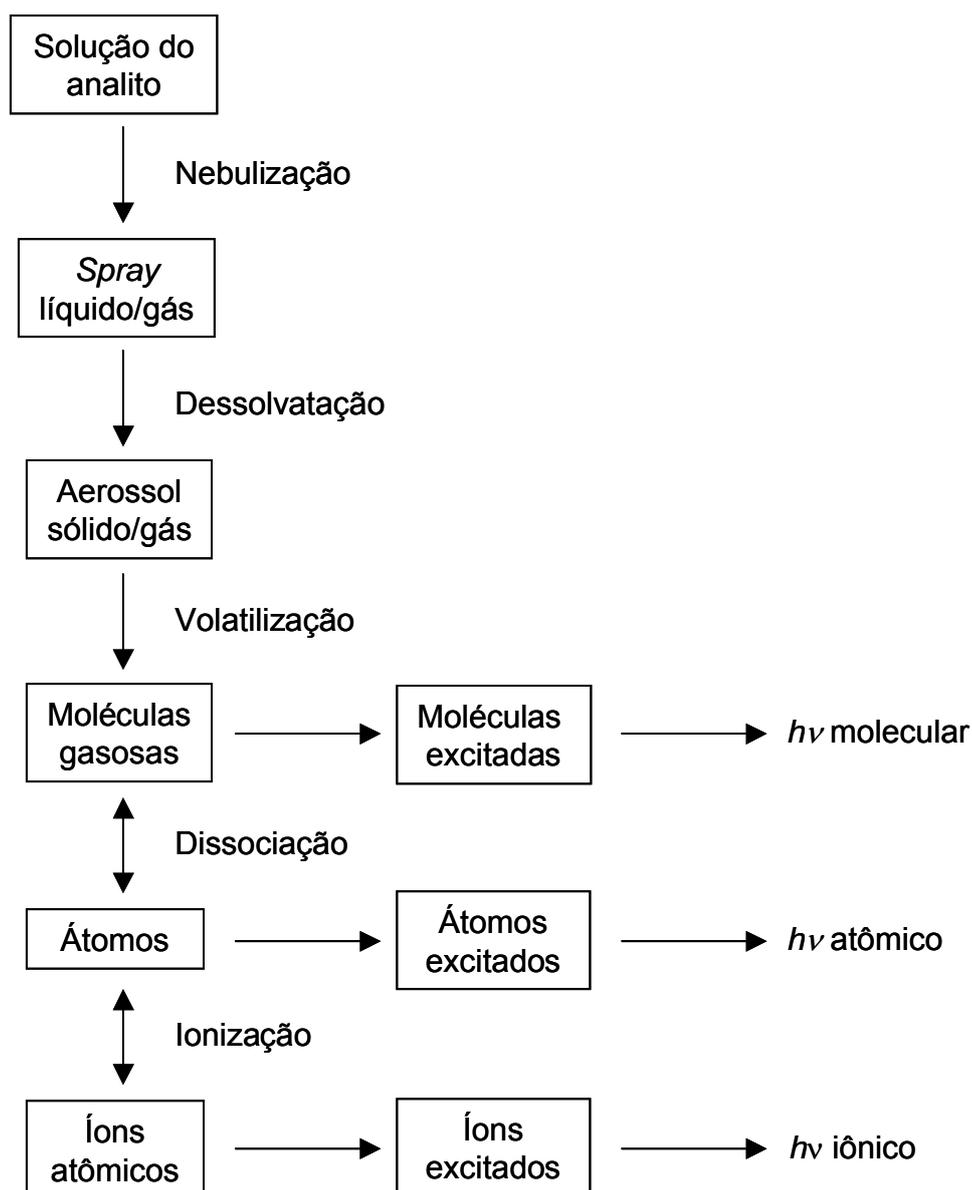


Figura 2. Processo de atomização em chama.

Uma variável importante que requer controle na F AAS é o fluxo do combustível e do oxidante. É desejável que seja possível variar cada um dentro de um intervalo considerável, de forma que as condições de atomização ótimas possam ser encontradas experimentalmente. O combustível e o oxidante são normalmente combinados com quantidades aproximadamente estequiométricas. Entretanto, para a determinação de metais que formam óxidos estáveis, pode ser mais desejável uma chama que contenha um excesso de combustível (Skoog et al., 2002).

Na F AAS, as misturas ar-acetileno e óxido nitroso-acetileno são as mais usadas, pois, para muitos elementos, oferece um ambiente e uma temperatura apropriados para a atomização (Lajunen, 1992; Metcalfe, 1987). Os principais tipos de combustíveis e oxidantes empregados em F AAS são apresentados na Tabela 2 (Welz e Sperling, 1999).

Tabela 2. Tipos de combustíveis e oxidantes empregados em F AAS.

Combustível	Oxidante	Temperatura máxima da chama (°C)	Observações
Acetileno	ar	2.250	Geralmente os mais usados
Acetileno	óxido nitroso	2.700	Usados para substâncias de difícil volatilização e atomização
Hidrogênio	ar	2.050	Usados para elementos de fácil ionização
Propano/butano	ar	1.920	Usados para elementos de fácil ionização

A fonte de radiação mais utilizada para medidas de absorção atômica é a lâmpada de cátodo oco. Esse tipo de lâmpada consiste de um ânodo de tungstênio, níquel, tantálio ou zircônio e um cátodo cilíndrico selado em um tubo de vidro preenchido com neônio ou argônio a uma pressão de 1 a 5 torr. O cátodo é construído com o metal cujo espectro é desejado ou serve para suportar uma camada desse metal (Skoog et al., 2002; Lajunen, 1992; Metcalfe, 1987).

Dois tipos de interferências podem ser encontradas nos métodos de absorção atômica. O primeiro tipo são as interferências espectrais que se originam quando a absorção de uma espécie interferente ou se sobrepõe ou fica muito próxima da absorção do analito de forma que a resolução pelo monocromador se torna impossível. O segundo tipo são as interferências químicas que resultam de vários processos químicos que ocorrem durante a

atomização e que alteram as características de absorção do analito (Skoog et al., 2002).

Interferências devido ao espalhamento de radiação também podem ser um problema se a amostra contém espécies orgânicas ou quando são empregados solventes orgânicos para dissolver a amostra. Nesse caso, a combustão incompleta da matriz orgânica deixa partículas carbonáceas que são capazes de espalhar a radiação (Skoog et al., 2002).

A utilização de solventes orgânicos em F AAS aumenta a eficiência do nebulizador, pois a maioria destes solventes tem viscosidade e tensão superficial mais baixa do que a da água, o que resulta em tamanhos de gotas menores e um conseqüente aumento na quantidade de amostra que chega à chama. Quando se utiliza solventes orgânicos, deve ser empregado um baixo fluxo do combustível e do oxidante. Entretanto, isto resulta em uma chama com temperatura mais baixa, o que provoca um aumento na possibilidade de interferências químicas (Welz e Sperling, 1999; Skoog et al., 2002). Além disso, os solventes orgânicos que contêm cloro (ex.: CCl_4) devem ser evitados, pois geram produtos tóxicos na chama ou podem provocar a extinção da chama ar-acetileno (Mendham et al., 2002).

Quando o solvente orgânico utilizado em processos de extração líquido-líquido de íons metálicos não pode ser introduzido diretamente no atomizador do espectrômetro de absorção atômica, o analito pode ser extraído da fase orgânica por uma solução aquosa ácida e posteriormente ser determinado a sua concentração por F AAS. A separação dos íons metálicos da fase orgânica também pode ser efetuada através da evaporação do solvente orgânico e posterior dissolução do resíduo em uma solução aquosa ácida, o qual, então, pode ser quantificado por F AAS (Lajunen, 1992; Kubán, 1991; Mizuike, 1983).

A concentração característica (C_0) (algumas vezes denominada de sensibilidade) é uma condição para definir a magnitude do sinal de absorbância que será produzido pelo ganho de concentração do analito. Para a absorção atômica com atomização em chama, esse termo é expresso como a concentração de um elemento em mg L^{-1} requerido para produzir 1% de sinal de absorção (0,0044 de absorbância). A equação 11 representa a C_0 , onde “CP” é a concentração do padrão e “A” é absorbância.

$$C_o = \frac{CP \times 0,0044}{A} \quad (11)$$

Uma vez que as medidas são feitas na região linear de trabalho, a concentração característica de um elemento pode ser determinada medindo-se a absorvância produzida por uma concentração conhecida do elemento (CP) e usando a equação 11 (Beaty e Kerber, 1993).

Há diversas razões práticas para conhecer o valor da concentração característica de um elemento. Este conhecimento permite que um operador determine se todas as condições instrumentais estão otimizadas pela simples medida da absorvância de uma concentração conhecida e comparando os resultados ao valor previsto. Um valor de concentração característica conhecida também permite que se prediga a absorvância que será observada a partir desta concentração (Beaty e Kerber, 1993).

Todos os fabricantes de espectrômetros de absorção atômica fornecem tabelas de valores de referência de modo que o desempenho dos instrumentos possa ser verificado. Desta forma, a sensibilidade deve ser medida regularmente e documentado, preferivelmente na forma de uma carta de controle (Welz e Sperling, 1999).

O limite de detecção (LD) é definido pela IUPAC como a concentração que produzirá um sinal de absorvância três vezes o desvio padrão do branco (Beaty e Kerber, 1993; Lajunen, 1992; Magyar, 1987).

A equação 12 representa o LD, onde “s” é o desvio padrão de uma série de dez ou mais medidas de absorvância consecutivas do branco e “b” é o coeficiente angular que representa a inclinação da reta da curva de calibração (Skoog et al., 2002).

$$LD = 3 \left(\frac{s}{b} \right) \quad (12)$$

Para muitos elementos determinados por F AAS, o limite de detecção está na faixa de 1 a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$. Em poucos casos são encontrados limites de detecção fora desses intervalos. A Tabela 3 fornece a concentração

característica e o limite de detecção para os íons metálicos estudados neste trabalho, os quais foram determinados por Welz e Sperling (1999) e por Skoog e colaboradores (2002).

Tabela 3. Concentração característica e limite de detecção para os íons metálicos determinados por F AAS.

Íons	Concentração característica (mg L ⁻¹)	Limite de detecção (µg L ⁻¹)
Cd(II)	0,02	0,8
Cu(II)	0,03	1,5
Mn(II)	0,03	1,5
Ni(II)	0,04	6,0
Zn(II)	0,01	1,5

Segundo Welz e Sperling (1999), os elementos cádmio, cobre, manganês, níquel e zinco são determinados freqüentemente por F AAS. Estes íons metálicos são facilmente atomizados e determinados livres de interferências, utilizando-se a chama ar-acetileno.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar o potencial do ligante N,N',N,N'-bis[(2-hidroxi-3,5-di-*terc*-butilbenzil)(2-piridilmetil)]-etilenodiamina (H₂L) na extração líquido-líquido dos íons cádmio(II), cobre(II), manganês(II), níquel(II) e zinco(II) e acompanhar este processo através da determinação da concentração destes íons metálicos por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar o ligante através da análise elementar de carbono e nitrogênio, espectroscopia no infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H), carbono-13 (RMN ¹³C) e ¹³C DEPT 135;
- Determinar o pH ótimo de extração para os íons metálicos em estudo;
- Estudar o mecanismo de extração dos íons metálicos;
- Determinar a concentração mínima do H₂L capaz de provocar a percentagem máxima de extração dos íons metálicos;
- Avaliar o comportamento da estequiometria de extração dos íons metálicos;
- Determinar a cinética de extração para os íons metálicos e suas constantes de velocidade;
- Verificar a seletividade de extração em uma solução contendo todos os íons metálicos;
- Realizar estudos de pré-concentração dos íons cobre(II) para avaliar a capacidade do ligante em remover íons metálicos em solução tampão e água mineral;
- Avaliar a possível interferência de outros íons metálicos nos estudos de pré-concentração dos íons cobre(II).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

3.1.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (P.A.), sendo adquiridos de fontes comerciais: ácido nítrico 65 %, ácido clorídrico 37 % e clorofórmio da marca Dinâmica; ácido acético glacial, ácido tricloroacético, acetato de sódio trihidratado, hidróxido de sódio, hidróxido de amônio e cloreto de amônio da marca Nuclear; ácido monocloroacético e tris (hidroximetil) aminometano da marca Synth; nitrato de potássio da marca Vetec.

3.1.2. Soluções

As soluções padrão dos íons cádmio(II), cobre(II), manganês(II), níquel(II) e zinco(II) para os estudos de extração líquido-líquido foram preparadas a partir de diluições apropriadas de soluções estoque, nas concentrações de 1000 mg L^{-1} adquiridos em ampolas de polietileno com alto grau de pureza (Titrisol® - Merck). Todas as soluções estoque contendo os íons metálicos foram armazenadas em frascos de polietileno e mantidas sob refrigeração.

Soluções tampão de pH 4,0 e 7,0 da marca Synth foram utilizadas para a calibração do pH-metro a 25 °C.

As seguintes soluções tampão foram usadas para ajustar o pH das soluções: tampão ácido tricloroacético / tricloroacetato de sódio utilizado para os valores de pH 1,5 e 2,0; tampão ácido monocloroacético / monocloroacetato de sódio utilizado para a faixa de pH 2,5 - 3,5; tampão ácido acético / acetato de sódio para a faixa de pH 4,0 - 6,0; tampão tris (hidroximetil) aminometano para o intervalo de pH 7,0 - 9,0; tampão hidróxido de amônio / cloreto de amônio utilizado para os valores de pH 10 e 11.

3.1.3. Vidrarias

As vidrarias de laboratório foram lavadas com detergente neutro e enxaguadas com água potável, em seguida, foram mantidas em solução de ácido nítrico 10 % (v/v) durante 24 horas, posteriormente foram enxaguadas com água destilada. Os procedimentos na preparação das vidrarias foram repetidos a cada novo experimento. O controle da limpeza nas vidrarias requer cuidados, do contrário os mesmos se tornam uma fonte de contaminação. As micropipetas volumétricas usadas para o preparo das soluções diluídas com suas respectivas ponteiros, foram constantemente calibradas através de uma balança analítica, para evitar erros de diluição devido ao manuseio constante das mesmas.

3.2. Instrumentação

A determinação dos percentuais de carbono e nitrogênio do ligante H₂L foi realizada em um analisador elementar CE Instruments, modelo CHNS EA 1100, na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

A análise de infravermelho foi obtida utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo FT – IR 16 PC, na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C foram realizados em um espectrofotômetro Varian, modelo Oxford NMR AS, na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

As pesagens foram realizadas em uma balança analítica Shimadzu, modelo AY220.

As medidas de pH foram realizadas utilizando um pHmetro Corning, modelo pH/ion analyzer 350, com eletrodo de vidro combinado (Ag/AgCl).

Para os experimentos de extração líquido-líquido dos íons cádmio(II), cobre(II), manganês(II), níquel(II) e zinco(II) foi empregada uma incubadora refrigerada com agitação Marconi, modelo MA 832.

Para a determinação da concentração dos íons metálicos foi empregado um espectrômetro de absorção atômica com atomização em chama Varian, modelo SpectrAA 50 e lâmpadas de cátodo oco Hitachi® específicas para cada íon metálico.

3.3. Metodologia

3.3.1. Síntese do ligante N,N',N,N'-bis[(2-hidroxi-3,5-di-*terc*-butilbenzil)(2-piridilmetil)]-etilenodiamina (H₂L)

A síntese do ligante H₂L foi realizada no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia (LABINC) do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pelo doutorando Ademir dos Anjos e a mestrandia Renata El-Hage Meyer de Barros Osório sob a orientação do Prof. Dr. Ademir Neves, os quais gentilmente forneceram o ligante para os nossos estudos.

O ligante H₂L foi sintetizado através da reação entre etilenodiamina e 2-piridinacarboxialdeído seguido pela redução com borohidreto de sódio e posterior adição de 2-clorometil-4,6-di-*terc*-butilfenol, obtendo-se um rendimento de 77 % em relação à amina. A Figura 3 ilustra as etapas da preparação do ligante H₂L (Dos Anjos et al., 2005 - b).

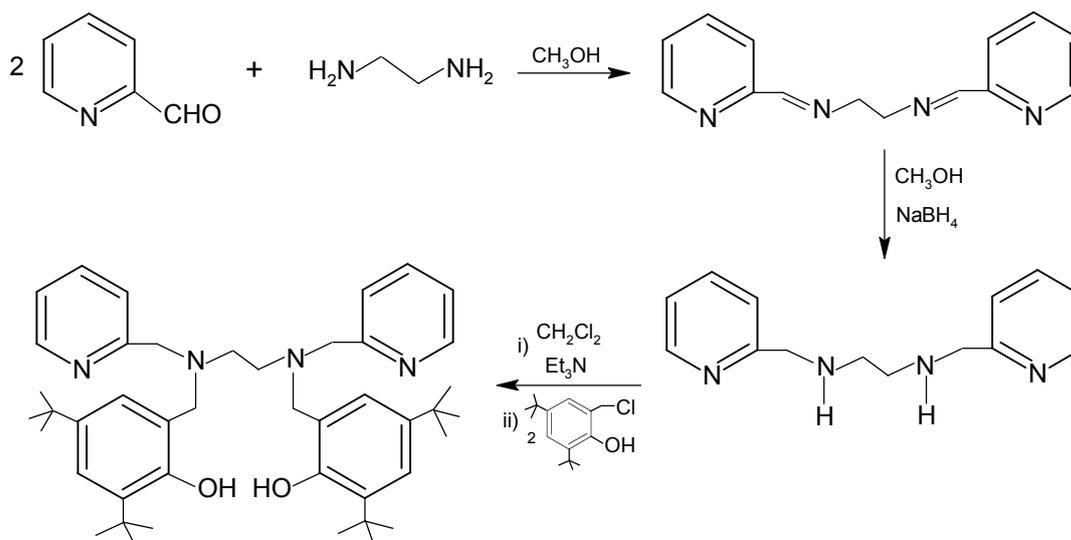


Figura 3. Rota da reação para a preparação do ligante H₂L.

3.3.2. Caracterização do ligante H₂L

O ligante H₂L foi caracterizado por análise elementar de C e N, IV, RMN ¹H, RMN ¹³C, RMN ¹³C DEPT 135.

Para análise elementar de C e N o ligante foi seco em estufa a 100 °C por 24 horas e a seguir foi colocado em um analisador elementar.

O espectro de infravermelho do ligante foi obtido em pastilha de KBr e utilizando um espectrofotômetro na região de 4000 - 400 cm⁻¹.

Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C do ligante foram realizados num espectrofotômetro a 400 MHz e 100 MHz, respectivamente. O ligante foi solubilizado em 750 µL de clorofórmio deuterado (CDCl₃) e como padrão interno foi utilizado tetrametilsilano (TMS). No espectro de RMN de ¹H as áreas relativas dos picos foram obtidas por integração eletrônica e suas multiplicidades são descritas como: *s* (singlete), *d* (dublete), *dd* (duplo dublete) e *m* (multiplete).

3.3.3. Dependência do pH na extração dos íons metálicos

O estudo da dependência do pH na extração dos íons cádmio(II) foi realizado utilizando-se uma alíquota de 10 mL de fase aquosa contendo cádmio(II) a 5 mg L⁻¹ (4,45 x 10⁻⁵ mol L⁻¹), nitrato de potássio a 5 x 10⁻² mol L⁻¹

e solução tampão a $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ na faixa de pH 1,5 - 11,0. A esta solução, acrescentou-se 10 mL do ligante H_2L a $44,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido em clorofórmio.

Para os íons cobre(II), utilizou-se uma alíquota de 10 mL de fase aquosa contendo cobre(II) a 5 mg L^{-1} ($7,87 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), nitrato de potássio a $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e solução tampão a $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ na faixa de pH 2,5 - 6,0. A esta solução, acrescentou-se 10 mL do ligante H_2L a $78,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido em clorofórmio.

Na extração dos íons manganês(II), utilizou-se uma alíquota de 10 mL de fase aquosa contendo manganês(II) a 5 mg L^{-1} ($9,10 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), nitrato de potássio a $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e solução tampão a $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ na faixa de pH 1,5 - 9,0. A esta solução, acrescentou-se 10 mL do ligante H_2L a $91,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido em clorofórmio.

Na extração dos íons níquel(II), utilizou-se uma alíquota de 10 mL de fase aquosa contendo níquel(II) a 5 mg L^{-1} ($8,52 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), nitrato de potássio a $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e solução tampão a $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ na faixa de pH 1,5 - 11,0. A esta solução, acrescentou-se 10 mL do ligante H_2L a $85,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido em clorofórmio.

Para a extração dos íons zinco(II), utilizou-se uma alíquota de 10 mL de fase aquosa contendo zinco(II) a 5 mg L^{-1} ($7,65 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), nitrato de potássio a $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e solução tampão a $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ na faixa de pH 1,5 - 9,0. A esta solução, acrescentou-se 10 mL do ligante H_2L a $76,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido em clorofórmio.

As soluções foram colocadas em erlenmeyers de 50 mL, sendo mantidas sob agitação de 250 rpm e temperatura de 25 °C em banho termostaticado, no intervalo de tempo de 24 a 72 horas. Alíquotas da fase aquosa foram retiradas e, a seguir, determinou-se o pH por potenciometria e a concentração dos íons metálicos por F AAS.

A percentagem de extração (% Ext.) de cada íon metálico foi determinada utilizando a equação 13:

$$\% \text{ Ext.} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (13)$$

onde,

C_i = concentração inicial dos íons metálicos na fase aquosa

C_f = concentração final dos íons metálicos na fase aquosa

3.3.4. Determinação da capacidade máxima de extração dos íons metálicos

Os estudos para determinar a capacidade máxima de extração dos íons metálicos pelo ligante H_2L foram conduzidos em erlenmeyers de 50 mL, num banho termostatizado a 25 °C e sob agitação de 250 rpm, num intervalo de tempo de 24 - 72 horas. Para tanto, utilizou-se uma alíquota de 10 mL de fase aquosa contendo 5 mg L^{-1} dos íons metálicos (Cd, Cu, Mn, Ni ou Zn), nitrato de potássio a 5×10^{-2} mol L^{-1} e solução tampão a $4,5 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} com pH ótimo de extração para cada íon metálico. A esta solução, acrescentou-se 10 mL do ligante com concentrações variando entre 1×10^{-5} a 500×10^{-5} mol L^{-1} . Alíquotas da fase aquosa foram retiradas, colocadas em balões volumétricos e avolumados com HNO_3 1 % (v/v) para posteriormente determinar a concentração remanescente dos íons metálicos por F AAS.

3.3.5. Cinética de extração dos íons metálicos

O tempo necessário para o sistema atingir as condições de equilíbrio foram determinadas em erlenmeyers de 50 mL, num banho termostatizado a 25 °C e sob agitação de 250 rpm. Para tanto, utilizou-se uma alíquota de 10 mL de fase aquosa contendo 5 mg L^{-1} dos íons metálicos (Cd, Cu, Mn, Ni ou Zn), nitrato de potássio a 5×10^{-2} mol L^{-1} e solução tampão a $4,5 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} com pH ótimo de extração para cada íon metálico. A esta solução, acrescentou-se 10 mL do ligante com concentração adequada para a percentagem de extração máxima de cada íon metálico. A fase aquosa foi separada da fase orgânica em intervalos de tempos. Após a separação das fases, alíquotas da fase aquosa foram colocadas em balões volumétricos e avolumados com HNO_3 1 % (v/v) para posteriormente determinar a concentração remanescente dos íons metálicos por F AAS.

3.3.6. Seletividade de extração dos íons metálicos

Os ensaios de seletividade foram realizados em triplicata empregando soluções aquosas tamponadas em três diferentes valores de pH contendo todos os cinco íons metálicos estudados. Os ensaios foram realizados em erlenmeyers de 50 mL, num banho termostaticado a 25 °C e sob agitação de 250 rpm. Nestes ensaios 10 mL de fase aquosa contendo 5 mg L⁻¹ de cada íon metálico, nitrato de potássio a 5 x 10⁻² mol L⁻¹ e solução tampão a 3,5 x 10⁻² mol L⁻¹ com pH 4,0, 7,0 ou 9,0 foram colocados em contato com 10 mL do ligante com concentração 100 x 10⁻⁵ mol L⁻¹. No ensaio em pH 4,0 as fases aquosa e orgânica permaneceram em contato por 3 horas, enquanto que em pH 7,0 e 9,0 este contato foi de 24 horas. A seguir, a fase aquosa foi separada da fase orgânica e alíquotas da fase aquosa foram colocadas em balões volumétricos e avolumados com HNO₃ 1 % (v/v) para posteriormente determinar a concentração remanescente dos íons metálicos por F AAS.

3.3.7. Estudos de pré-concentração dos íons cobre(II)

Para estes estudos foram realizados dois diferentes tipos de ensaios em triplicata, os quais serão descritos a seguir.

3.3.7.1. Estudos de pré-concentração dos íons cobre(II) em solução tampão

Os ensaios de pré-concentração para os íons cobre(II) foram realizados num agitador magnético à temperatura ambiente. Nestes ensaios, 100 mL de fase aquosa contendo três diferentes concentrações de cobre(II) (0,05, 0,1 ou 0,2 mg L⁻¹), nitrato de potássio a 5 x 10⁻² mol L⁻¹ e solução tampão a 4,7 x 10⁻² mol L⁻¹ com pH 4,0 foram colocados em contato com 10 mL do ligante com concentração 10 x 10⁻⁵ mol L⁻¹. Após 3 horas de contato, a fase aquosa foi separada da fase orgânica e, a seguir, alíquotas de 5,0 mL da fase orgânica foram colocadas em tubos de ensaio e evaporadas. Em seguida adicionou-se 5,0 mL de HNO₃ 6 mol L⁻¹ para posteriormente determinar a concentração de cobre(II) por F AAS.

3.3.7.2. Estudos de pré-concentração dos íons cobre(II) em água mineral

Estes ensaios de pré-concentração dos íons cobre(II) foram realizados num agitador magnético à temperatura ambiente. Para tanto, uma alíquota de 100 mL de água mineral contendo três diferentes concentrações de cobre(II) (0,05, 0,1 ou 0,2 mg L⁻¹) foi colocada em contato com 10 mL do ligante com concentração 10 x 10⁻⁵ mol L⁻¹. Após 3 horas de contato, a fase aquosa foi separada da fase orgânica e, a seguir, alíquotas de 5,0 mL da fase orgânica foram colocadas em tubos de ensaio e evaporadas. Em seguida adicionou-se 5,0 mL de HNO₃ 6 mol L⁻¹ para posteriormente determinar a concentração de cobre(II) por F AAS.

3.3.8. Avaliação de interferentes em estudos de pré-concentração dos íons cobre(II) em solução tampão

Para a avaliação de interferentes em estudos de pré-concentração dos íons cobre(II) foi preparada em triplicata 100 mL de uma solução de fase aquosa contendo cobre(II) a 0,2 mg L⁻¹, íons cádmio(II), manganês(II), níquel(II) e zinco(II) a 10 mg L⁻¹, nitrato de potássio a 5 x 10⁻² mol L⁻¹ e solução tampão a 2,8 x 10⁻² mol L⁻¹ com pH 4,0. A esta solução, acrescentou-se 10 mL do ligante com concentração 10 x 10⁻⁵ mol L⁻¹. Após 3 horas de contato por agitação magnética e temperatura ambiente, a fase aquosa foi separada da fase orgânica e, a seguir, alíquotas de 5,0 mL da fase orgânica foram colocadas em tubos de ensaio e evaporadas. Em seguida adicionou-se 5,0 mL de HNO₃ 6 mol L⁻¹ para posteriormente determinar a concentração de cobre(II) por F AAS.

3.3.9. Determinação dos íons metálicos por F AAS

3.3.9.1. Preparação das soluções padrão dos íons metálicos

As soluções padrão estoque de 1000 mg L⁻¹ dos íons cádmio(II), cobre(II), manganês(II), níquel(II) e zinco(II) foram preparadas em balões volumétricos de 1000 mL e acondicionadas sob refrigeração. As soluções padrão estoque foram utilizadas para o cálculo das diluições posteriores para a

preparação das curvas de calibração dos íons cádmio(II), cobre(II), manganês(II), níquel(II) e zinco(II). As curvas de calibração foram preparadas com soluções padronizadas nas concentrações específicas para cada íon metálico segundo as recomendações do fabricante.

3.3.9.2. Preparação da curva de calibração para os íons cádmio(II)

Para se obter a curva de calibração para os íons cádmio(II), foram preparados uma série de soluções padrão, onde foram adicionados alíquotas de 200, 400, 600, 800 μL de uma solução padrão estoque de 100 mg L^{-1} de cádmio(II), em balões volumétricos de 100 mL, avolumados com HNO_3 1 % (v/v). Estas soluções contêm respectivamente 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 mg L^{-1} de cádmio(II). Preparou-se o branco, em seguida fez-se as medidas de absorbâncias das soluções padrão e das amostras por F AAS.

3.3.9.3. Preparação da curva de calibração para os íons cobre(II)

Para se obter a curva de calibração para os íons cobre(II), foram preparados uma série de soluções padrão, onde foram adicionados alíquotas de 125, 250, 500, 750 μL de uma solução padrão estoque de 100 mg L^{-1} de cobre(II), em balões volumétricos de 25 mL, avolumados com HNO_3 1 % (v/v). Estas soluções contêm respectivamente 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 mg L^{-1} de cobre(II). Preparou-se o branco, em seguida fez-se as medidas de absorbâncias das soluções padrão e das amostras por F AAS.

3.3.9.4. Preparação da curva de calibração para os íons manganês(II)

Para se obter a curva de calibração para os íons manganês(II), foram preparados uma série de soluções padrão, onde foram adicionados alíquotas de 50, 100, 200, 300 μL de uma solução padrão estoque de 1000 mg L^{-1} de manganês(II), em balões volumétricos de 100 mL, avolumados com HNO_3 1 % (v/v). Estas soluções contêm respectivamente 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 mg L^{-1} de manganês(II). Preparou-se o branco, em seguida fez-se as medidas de absorbâncias das soluções padrão e das amostras por F AAS.

3.3.9.5. Preparação da curva de calibração para os íons níquel(II)

Para se obter a curva de calibração para os íons níquel(II), foram preparados uma série de soluções padrão, onde foram adicionados alíquotas de 125, 250, 375, 500 μL de uma solução padrão estoque de 100 mg L^{-1} de níquel(II), em balões volumétricos de 25 mL, avolumados com HNO_3 1 % (v/v). Estas soluções contêm respectivamente 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 mg L^{-1} de níquel(II). Preparou-se o branco, em seguida fez-se as medidas de absorbâncias das soluções padrão e das amostras por F AAS.

3.3.9.6. Preparação da curva de calibração para os íons zinco(II)

Para se obter a curva de calibração para os íons zinco(II), foram preparados uma série de soluções padrão, onde foram adicionados alíquotas de 100, 200, 300, 400 μL de uma solução padrão estoque de 100 mg L^{-1} de zinco(II), em balões volumétricos de 100 mL, avolumados com HNO_3 1 % (v/v). Estas soluções contêm respectivamente 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 mg L^{-1} de zinco(II). Preparou-se o branco, em seguida fez-se as medidas de absorbâncias das soluções padrão e das amostras por F AAS.

3.3.10. Parâmetros operacionais

As concentrações dos íons cádmio(II), cobre(II), manganês(II), níquel(II) e zinco(II) na fase aquosa, foram determinadas em um espectrômetro de absorção atômica com atomização em chama, onde foram utilizados os parâmetros operacionais descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros operacionais utilizados para a determinação da concentração dos íons metálicos na fase aquosa por F AAS.

Condições de trabalho	cádmio	cobre	manganês	níquel	zinco
Corrente da lâmpada (mA)	4	4	5	4	5
Combustível	acetileno	acetileno	acetileno	acetileno	acetileno
Oxidante	ar	ar	ar	ar	ar
Chama	oxidante	oxidante	oxidante	oxidante	oxidante
Comprimento de onda (nm)	228,8	324,7	279,5	232,0	213,9
Largura da fenda espectral (nm)	0,5	0,5	0,2	0,2	1,0
Taxa de aspiração (mL min ⁻¹)	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Concentração característica (mg L ⁻¹) (n = 7)	0,021 ±0,004	0,032 ±0,003	0,028 ±0,004	0,041 ±0,006	0,010 ±0,001
Coeficiente linear (a) (n = 7)	- 0,00045 ±0,00118	0,00323 ±0,00102	0,00871 ±0,00079	0,00262 ±0,00099	0,00110 ±0,00047
Coeficiente angular (b) (n = 7)	0,28007 ±0,00506	0,13080 ±0,00500	0,17930 ±0,00139	0,08414 ±0,00575	0,61401 ±0,03331
Coeficiente de correlação (r) (n = 7)	0,99963 ±0,00011	0,99968 ±0,00013	0,99922 ±0,00018	0,99950 ±0,00021	0,99972 ±0,00013
Limite de detecção (µg L ⁻¹) (n = 10)	1,5	6,3	9,3	18,2	4,3

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese e caracterização do ligante H₂L

O ligante sintetizado neste trabalho apresenta grupos substituintes *terc*-butil nas posições *-orto* e *-para* aos grupos fenólicos. Estes substituintes permitem a formação de radicais fenoxil, além de proporcionarem uma maior estabilização dos mesmos. O ligante H₂L foi obtido com bom rendimento de acordo com a rota sintética descrita na seção experimental (Dos Anjos et al., 2005 - b).

A caracterização do ligante H₂L foi realizada empregando as técnicas de análise elementar de C e N, espectroscopia no infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H), carbono-13 (RMN ¹³C) e RMN ¹³C DEPT 135, cujos resultados e discussão estão descritos a seguir.

4.1.1. Análise elementar de C e N

O ligante foi caracterizado por análise elementar de C e N e o resultado obtido foi concordante com as proposições esperadas. A Tabela 5 mostra as percentagens de C e N calculadas e obtidas para o ligante H₂L.

Tabela 5: Análise elementar de C e N para C₄₄H₆₂N₄O₂ (MM = 679,0 g mol⁻¹).

	% C	% N
Calculadas	77,83	8,25
Obtidas	77,54	8,22
std	0,18	0,05
% rel std	0,45	0,59

4.1.2. Espectroscopia no Infravermelho (IV)

O espectro no IV do ligante é mostrado na Figura 4. No espectro a banda de absorção na região de 3055 cm⁻¹ provém das vibrações de

deformação axial das ligações C-H de aromáticos. As bandas entre 2956 e 2903 cm^{-1} correspondem, respectivamente, às vibrações de deformação axial assimétrica das ligações C-H de metila e de metileno. A banda em 2868 cm^{-1} é referente à deformação axial simétrica da ligação C-H de metila. As bandas de deformação axial das ligações C=C e C=N de aromáticos (bandas de esqueleto) aparecem na região entre 1592 e 1446 cm^{-1} . Também na região entre 1475 e 1446 cm^{-1} estão presentes as bandas de deformação angular das ligações C-H de metila e metileno. As bandas (dublete) em 1390 e 1367 cm^{-1} são características de deformação angular da ligação C-H dos grupos *terc*-butil. Observa-se uma banda presente em 1230 cm^{-1} que é atribuída à vibração de deformação axial da ligação C-O dos grupos fenólicos e as bandas nas regiões de aproximadamente 882 e 757 cm^{-1} que correspondem à deformação angular fora do plano das ligações C-H dos anéis fenólicos e piridínicos (Silverstein e Webster, 2000; Bellamy, 1986; Nakamoto, 1986; Dos Anjos, 2005).

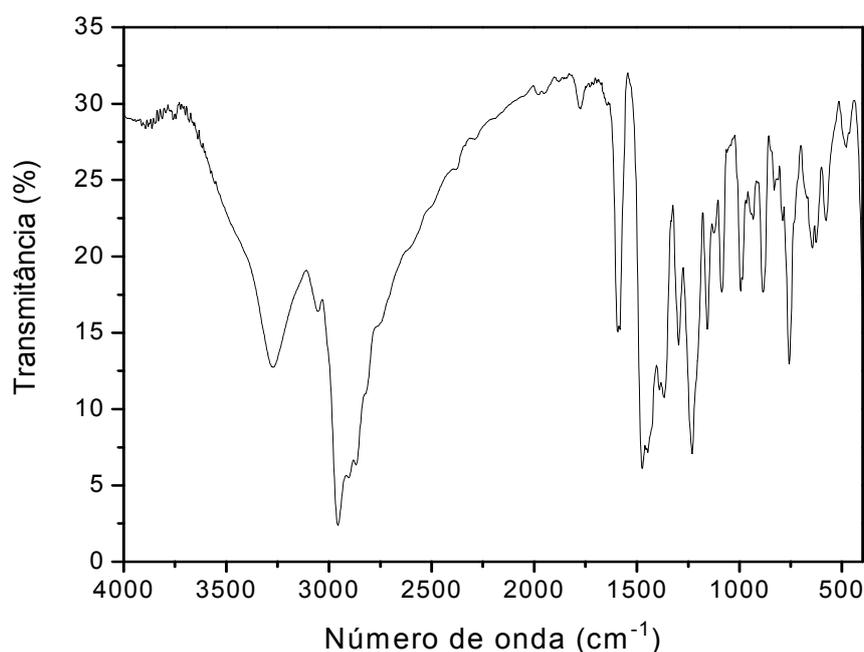


Figura 4. Espectro no IV do ligante H₂L em pastilha de KBr.

4.1.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

A espectroscopia de RMN ^1H também foi uma ferramenta bastante útil para a caracterização do ligante sintetizado. Os deslocamentos químicos e a integração dos sinais observados no espectro de RMN ^1H permitiram determinar o número de hidrogênios presentes no composto, assim como foi possível distingui-los. A espectroscopia de RMN ^{13}C foi precisa na caracterização do ligante H_2L , onde todos os átomos de carbono puderam ser identificados. A técnica de RMN ^{13}C DEPT 135 permitiu a distinção entre os grupos CH_3 , CH_2 e CH .

Para facilitar a discussão dos espectros de RMN e a atribuição dos sinais, os átomos de hidrogênio e carbono foram numerados como mostra a Figura 5.

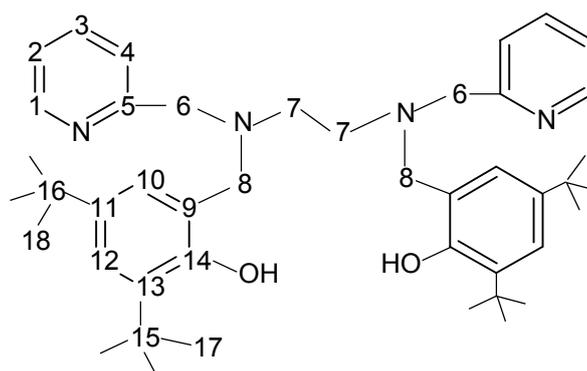


Figura 5. Esquema de numeração para os átomos de hidrogênio e carbono utilizados nas atribuições de RMN do ligante H_2L .

No espectro de RMN de ^1H do ligante H_2L (Figura 6), os deslocamentos químicos em 8,51 e 7,58 ppm foram atribuídos aos 4 átomos de hidrogênio (2H_1 , 2H_3) presentes nos dois grupos metilpiridil. O átomo de hidrogênio H_1 está acoplado ao átomo H_2 , o que implica na formação de um dublete com uma constante de acoplamento $^3J_{\text{H}_1/\text{H}_2} = 4,0$ Hz. Da mesma forma, o átomo H_3 se acopla aos seus vizinhos H_2 e H_4 , formando um duplo dublete com constantes de acoplamento $^3J_{\text{H}_3/\text{H}_2} = ^3J_{\text{H}_3/\text{H}_4} = 7,2$ Hz. As demais constantes de acoplamento não foram determinadas devido à sobreposição de sinais na região dos prótons aromáticos.

Um multiplete na região entre 7,26-7,13 ppm foi observado para os outros 4 átomos de hidrogênio dos anéis piridínicos ($2H_2$, $2H_4$) e para os 2 átomos de hidrogênio dos anéis fenólicos ($2H_{12}$). Um simples sinal de ressonância em 6,82 ppm foi observado para os outros 2 átomos de hidrogênio dos anéis fenólicos ($2H_{10}$).

O singlete em 3,73 ppm corresponde aos 8 átomos de hidrogênio metilênicos ($4H_6$, $4H_8$) presentes nas unidades metilpiridil e hidroxibenzil. Os 4 átomos de hidrogênio da etilenodiamina ($4H_7$) aparecem como um singlete em 2,84 ppm. Os dois simples sinais de ressonância na região entre 1,40-1,26 ppm foram atribuídos aos 36 átomos de hidrogênio dos quatro grupos *terc*-butil ($18H_{17}$, $18H_{18}$). Os hidrogênios dos dois grupos fenólicos no ligante H_2L foram observados em 10,48 ppm (Silverstein e Webster, 2000; Dos Anjos, 2005).

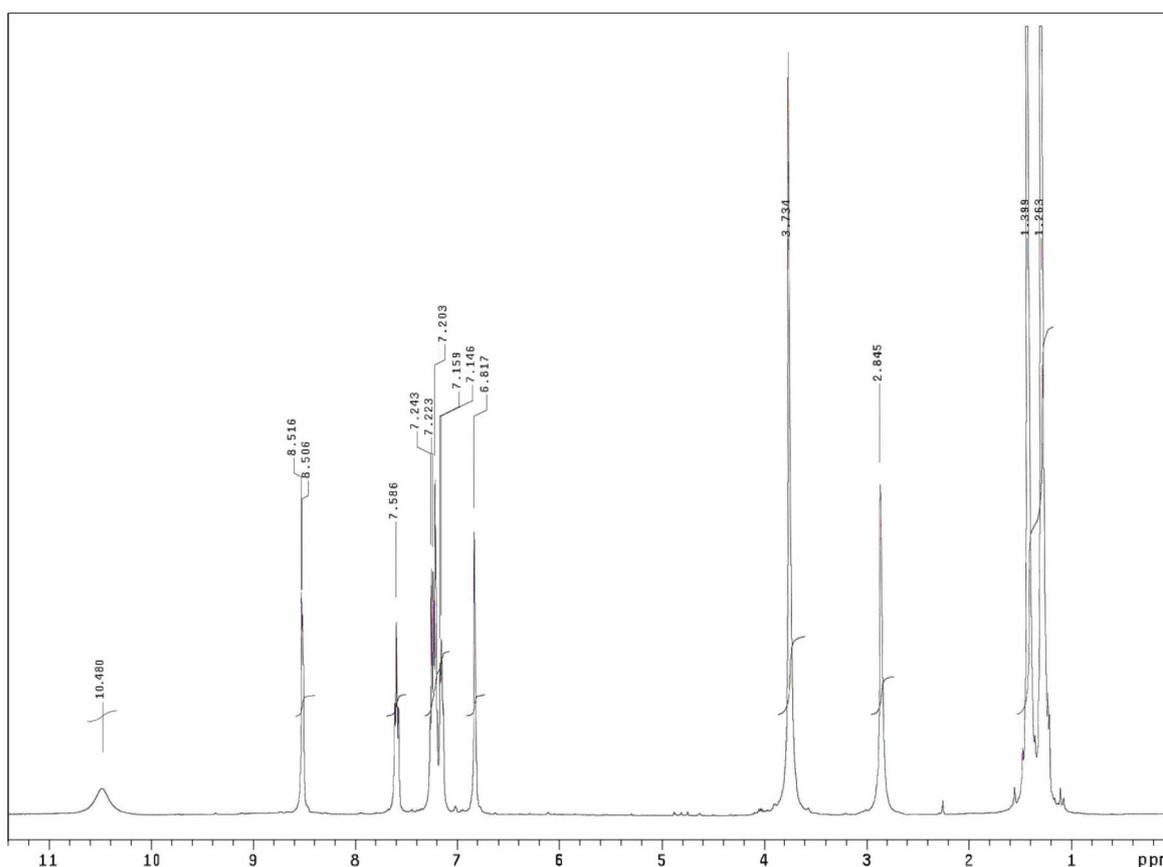


Figura 6. Espectro de RMN 1H do ligante H_2L ($CDCl_3$; 400 MHz).

O espectro de RMN de ^{13}C (Figura 7) apresentou 18 sinais de ressonância de ^{13}C , em virtude da simetria do ligante e conseqüente

equivalência dos átomos de carbono. Com o auxílio do espectro de RMN de ^{13}C DEPT 135 (Figura 8) todos os átomos de carbono foram devidamente identificados como segue: onze sinais atribuídos a carbonos sp^2 ($\delta_{\text{C}1}$ 149,26; $\delta_{\text{C}2}$ 123,35; $\delta_{\text{C}3}$ 136,88; $\delta_{\text{C}4}$ 124,29; $\delta_{\text{C}5}$ 157,68; $\delta_{\text{C}9}$ 121,38; $\delta_{\text{C}10}$ 123,94; $\delta_{\text{C}11}$ 140,88; $\delta_{\text{C}12}$ 122,61; $\delta_{\text{C}13}$ 135,99 e $\delta_{\text{C}14}$ 154,04 ppm) e sete sinais referentes a carbonos sp^3 , sendo três sinais de carbonos metilênicos ($\delta_{\text{C}6}$ 59,18; $\delta_{\text{C}7}$ 50,66 e $\delta_{\text{C}8}$ 59,50 ppm), dois sinais de carbonos quaternários ($\delta_{\text{C}15}$ 35,12 e $\delta_{\text{C}16}$ 34,36 ppm) e dois sinais das metilas ($\delta_{\text{C}17}$ 31,92 e $\delta_{\text{C}18}$ 29,82 ppm). O sinal em 77,28 ppm foi atribuído ao solvente residual (CDCl_3). Salienta-se que os pares de atribuições $\text{C}_4 - \text{C}_{10}$, $\text{C}_6 - \text{C}_8$, $\text{C}_{15} - \text{C}_{16}$ e $\text{C}_{17} - \text{C}_{18}$ podem estar invertidos.

Em todos os casos, a atribuição dos sinais foi auxiliada pela realização de cálculos de previsão baseados em tabelas descritas na literatura (Silverstein e Webster, 2000; Herse et al., 1991; Gottlieb et al., 1997).

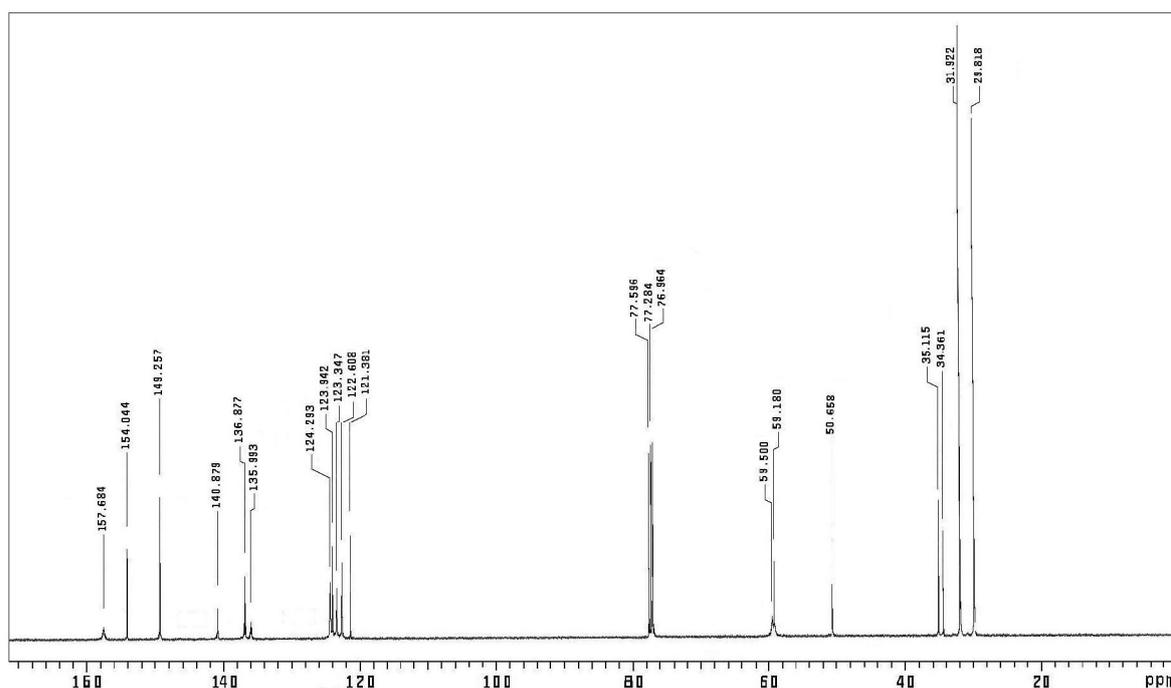


Figura 7. Espectro de RMN ^{13}C do ligante H_2L (CDCl_3 ; 100 MHz).

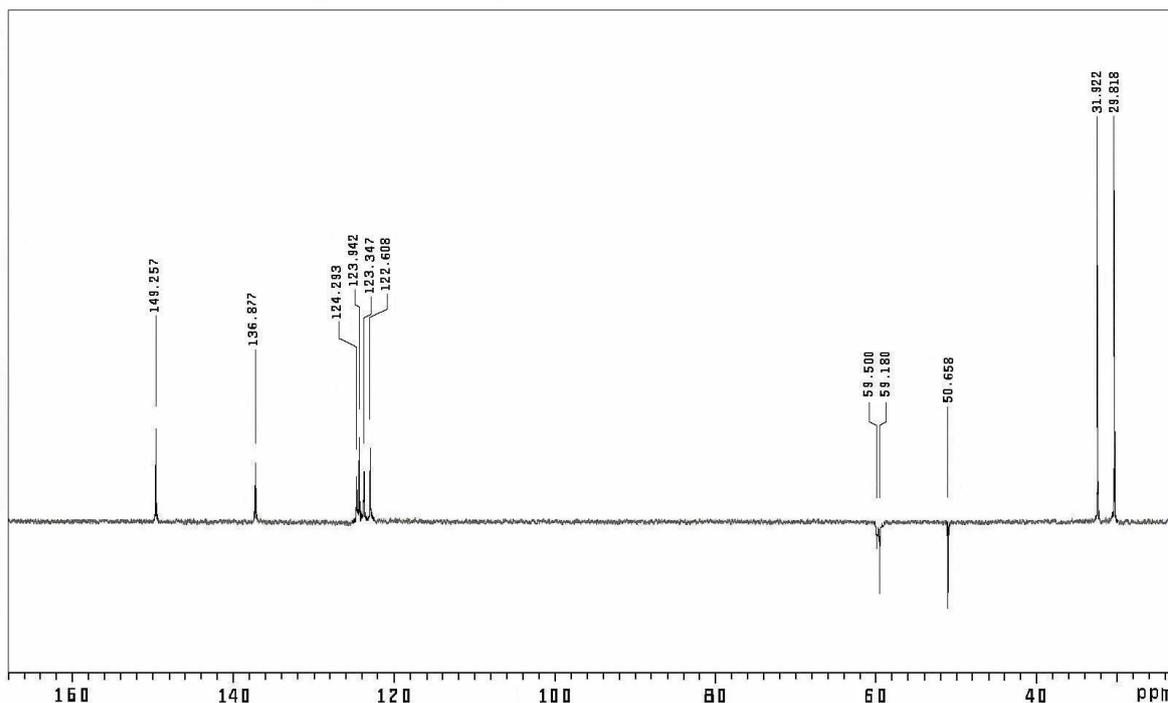


Figura 8. Espectro de RMN ^{13}C DEPT 135 do ligante H_2L (CDCl_3 ; 100 MHz).

4.2. Estudos de extração líquido-líquido dos íons metálicos

Após ter sido sintetizado e caracterizado o ligante H_2L foram realizados estudos de extração líquido-líquido dos íons cádmio(II), cobre(II), manganês(II), níquel(II) e zinco(II) pelo ligante, cujos resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

4.2.1. Dependência do pH na extração dos íons metálicos

A Figura 9 ilustra a percentagem de extração dos íons cádmio(II), cobre(II), manganês(II), níquel(II) e zinco(II) pelo ligante H_2L em função da variação do pH. A partir dos resultados obtidos, observou-se que o processo de extração dos íons cobre(II) foi praticamente constante na faixa de pH estudado, enquanto os outros íons metálicos foi dependente do pH, onde a percentagem de extração, em geral, aumentou com a elevação do pH.

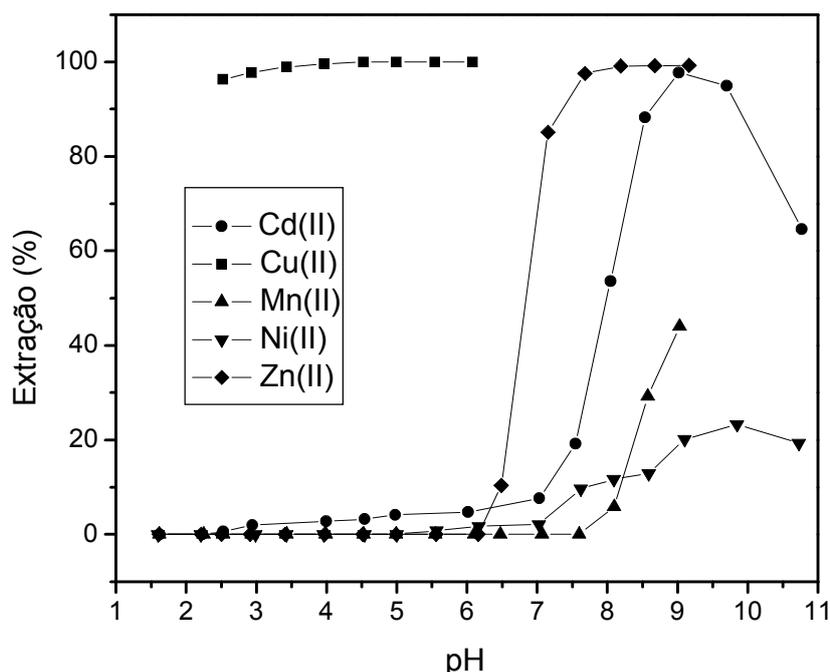


Figura 9. Dependência do pH na extração dos íons.

Em relação à extração dos íons cádmio(II), pode-se observar que na faixa de pH entre 2,5 - 7,0 o cádmio foi extraído da fase aquosa em uma quantidade muito baixa. A partir de um pH maior do que 7,5, a extração deste íon aumentou significativamente, sendo que a extração ótima (~ 98 %) ocorreu em pH 9,0. Entretanto, a partir de pH maior do que 9,0 a extração diminuiu. Possivelmente o complexo em pH > 9,0 esteja carregado, sendo assim, mais solúvel no meio aquoso, uma vez que os complexos devem ser neutros para poderem ser extraídos em solventes orgânicos.

A extração dos íons cobre(II) permaneceu praticamente constante na faixa de pH entre 2,5 - 6,0, sendo que na faixa entre 4,5 - 6,0 o mesmo foi extraído 100 %. Neste estudo, as fases aquosa e orgânica permaneceram em contato por um período de tempo menor quando comparado aos estudos com os outros íons, uma vez que foi observado o aparecimento de uma coloração violeta logo após o início da agitação, a qual foi se intensificando visivelmente com o tempo, sugerindo-se que houve a formação de um complexo em um tempo menor de contato.

Em relação à extração dos íons manganês(II), pode-se observar que na faixa de pH entre 1,5 - 7,5 não houve extração. Verificou-se que o pH ótimo

para extração do manganês(II) foi 9,0, onde foi possível extrair 44 % deste íon. Estudos com pH maiores do que 9,0 também foram realizados, mas devido a ocorrência de precipitação, os resultados foram desconsiderados.

Na extração dos íons níquel(II) verificou-se que, não foi possível extrair-lo na faixa de pH entre 1,5 – 5,0. A partir de um pH maior do que 7,0 a extração deste íon aumentou consideravelmente, sendo que a máxima extração (~ 23 %) ocorreu em pH 10,0. Entretanto, a partir de pH maior do que 10,0 houve uma pequena redução da extração.

Nos estudos de extração dos íons zinco(II), verificou-se que, não foi observada a sua extração na faixa de pH entre 1,5 – 6,0. Observou-se também que na faixa de pH entre 6,5 – 7,5 houve uma abrupta elevação da extração deste íon (de 10,4 % para 97,6 %). Entretanto, a partir de pH 8,0, a extração deste íon permaneceu praticamente constante e muito próxima dos 100 %.

Portanto, estes resultados indicaram que o ligante não apresentou uma boa capacidade de extração dos íons manganês(II) e níquel(II). Já para os íons cádmio(II), cobre(II) e zinco(II) o ligante foi capaz de extrair aproximadamente 100 % destes íons, em seus pHs ótimos. Por outro lado, a capacidade de extração foi superior para os íons cobre(II) em pH menor do que 6,0, sugerindo uma possível seletividade para este íon.

Os resultados de extração não puderam ser interpretados pela equação 10 ($\log D = \log K_{\text{ex, MHLX}} [\text{H}_2\text{L}]_{\text{org}} [\text{X}^-] + \text{pH}$) em função de não ser obtidas retas a partir dos dados experimentais.

4.2.2. Mecanismo de extração dos íons metálicos

A Figura 10 apresenta os equilíbrios químicos envolvidos no mecanismo de extração dos íons metálicos pelo ligante H_2L .

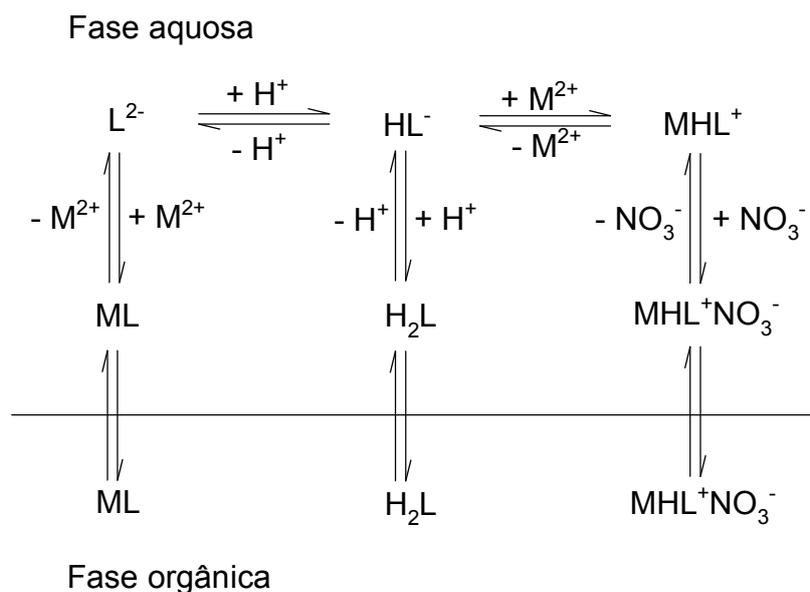


Figura 10. Equil\u00edbrios qu\u00edmicos nos sistemas de extra\u00e7\u00e3o M^{2+} - H_2L - KNO_3 .

Fonte: Hirayama et al., 1997 - a.

O ligante na fase org\u00e2nica na forma de H_2L apresenta alta hidrofobicidade devido aos grupos *terc*-butil nas posi\u00e7\u00f5es *-orto* e *-para* aos grupos fen\u00f3licos, sendo que o mesmo pode estar em equil\u00edbrio com a fase aquosa. Na fase aquosa, o H_2L poder\u00e1 sofrer a desprotona\u00e7\u00e3o de um pr\u00f3ton dos grupos fen\u00f3licos, tornando-se um ligante monovalente (HL^-). O ligante na forma HL^- pode formar com os \u00edons M^{2+} (Cd, Cu, Mn, Ni ou Zn) o complexo carregado MHL^+ que, por sua vez, pode encontrar-se em equil\u00edbrio com o par-i\u00f4nico $MHL^+NO_3^-$. Devido \u00e0 elevada hidrofobicidade do par-i\u00f4nico, o mesmo ser\u00e1 preferencialmente extra\u00eddo para a fase org\u00e2nica. Al\u00e9m disso, o ligante na forma HL^- , dependendo das condi\u00e7\u00f5es do meio reacional, poder\u00e1 sofrer a desprotona\u00e7\u00e3o do segundo pr\u00f3ton fen\u00f3lico e formar um ligante divalente (L^{2-}), o qual pode reagir com os \u00edons M^{2+} (Cd, Cu, Mn, Ni ou Zn) e formar o complexo ML. Devido a neutralidade do complexo ML, o mesmo apresentar\u00e1 maior solubilidade na fase org\u00e2nica.

Em trabalho realizado por Dos Anjos (2005) foi poss\u00edvel ser sintetizado e caracterizado o complexo $[Cu(HL)](ClO_4) \cdot 0,5H_2O$ a partir do ligante H_2L em presen\u00e7a de uma solu\u00e7\u00e3o de $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Estudos de equil\u00edbrio qu\u00edmico deste complexo foi realizado em solu\u00e7\u00e3o etanol/\u00e1gua (70:30

% v/v) por meio de titulação potenciométrica. As constantes de desprotonação/protonação (pKa) dos grupos fenólicos coordenados aos íons cobre(II) obtidas foram 3,34 e 11,28.

Da mesma forma foi sintetizado e caracterizado o complexo $[Zn(HL)](ClO_4)$ a partir do ligante H_2L em presença de uma solução de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. Para o complexo com os íons zinco(II), as curvas de equilíbrio potenciométrico revelaram a presença de três prótons tituláveis para os seguintes valores de pKa: 4,04, 7,81 e 11,34. Os valores de pKa 4,04 e 11,34 são atribuídos à desprotonação dos dois átomos de oxigênio fenólicos, enquanto o valor de pKa 7,81 é consistente com a dissociação de uma molécula de água coordenada ao centro metálico (Dos Anjos, 2005).

Então, a partir da faixa de pH estudado neste trabalho e baseado nos estudos de titulação potenciométrica realizado por Dos Anjos (2005), sugere-se que os íons M^{2+} (Cd, Cu, Mn, Ni ou Zn) coordenam-se ao ligante através de dois átomos de nitrogênio piridínicos, dois átomos de nitrogênio das aminas terciárias, um átomo de oxigênio fenolato e um átomo de oxigênio fenólico.

4.2.3. Determinação da capacidade máxima de extração dos íons metálicos

Para os estudos de determinação da capacidade máxima de extração dos íons metálicos pelo ligante H_2L foram utilizados os mesmos tempos de contato entre as fases aquosa e orgânica descritos nos estudos da dependência do pH.

A Figura 11 ilustra a percentagem de extração dos íons cádmio(II), cobre(II), manganês(II), níquel(II) e zinco(II) em função da concentração do ligante.

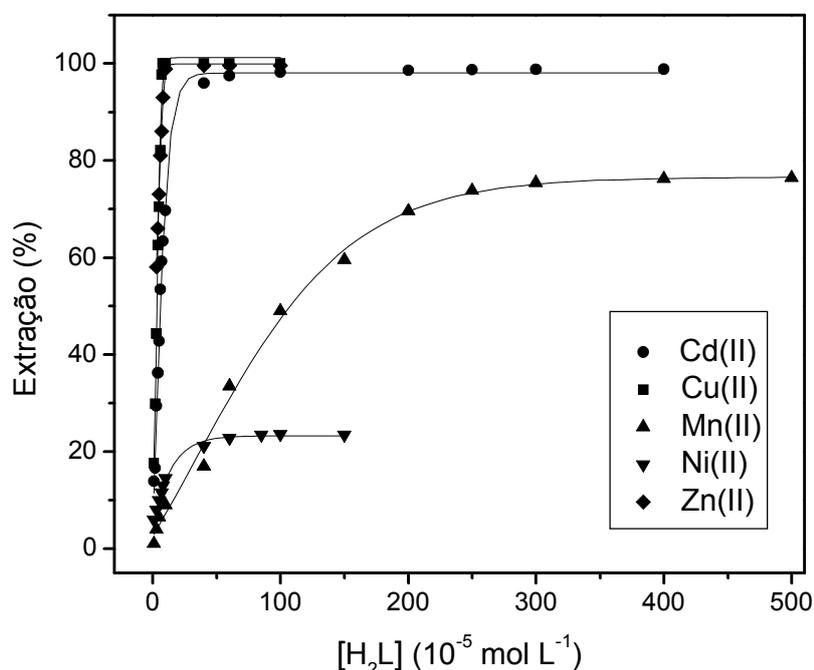


Figura 11. Capacidade máxima de extração dos íons.

Os estudos de extração dos íons cádmio(II) foram realizados em tampão a pH 9,0. Através dos resultados obtidos observou-se que, para a extração de 98 % destes íons, foi necessário uma concentração de 100×10^{-5} mol L⁻¹ de ligante, uma vez que em concentrações maiores a extração permaneceu praticamente constante.

Para os estudos de extração dos íons cobre(II) foi utilizado o tampão em pH 5,5. Os resultados obtidos permitem demonstrar que, para extrair 100 % destes íons, foi necessário uma concentração de 8×10^{-5} mol L⁻¹ de ligante, sendo que em concentrações maiores a extração se manteve constante.

Os estudos de extração dos íons manganês(II) foram realizados em tampão a pH 9,0. Pelos resultados obtidos observou-se que a remoção deste íon foi gradativa na medida em que aumentava-se a concentração do ligante, sendo que para os outros íons houve uma elevação abrupta da extração. Pode-se constatar que, para a extração de aproximadamente 76 % destes íons, foi

necessário uma concentração de $300 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ligante, uma vez que em concentrações maiores a extração permaneceu praticamente constante.

Para estudar a extração dos íons níquel(II) foi utilizado tampão em pH 10,0. Através dos resultados obtidos observou-se que, para a extração de 23,5 % destes íons, foi necessário uma concentração de $85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ligante, sendo que em concentrações maiores não houve alteração no percentual de extração.

Os estudos de extração dos íons zinco(II) foram realizados em pH 9,0. Através dos resultados obtidos observou-se que o perfil da curva foi semelhante ao perfil da curva de extração dos íons cobre(II), onde foi constatado que, para a extração de 99 % destes íons, foi necessário uma concentração de $10 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ligante, uma vez que em concentrações maiores a extração permaneceu praticamente constante.

Portanto, os resultados obtidos permitem mostrar que a extração foi mais efetiva para os íons cádmio(II), cobre(II) e zinco(II) uma vez que foram necessárias menores concentrações de ligante para obter uma maior percentagem de extração destes íons.

4.2.4. Razão estequiométrica entre H_2L e os íons metálicos

A Figura 12 apresenta a quantidade estequiométrica de ligante para cada concentração de íon metálico estudada. Para os íons cobre(II) e zinco(II) a razão estequiométrica $[\text{H}_2\text{L}]/[\text{M}^{2+}]$ foi de 0,91 e 1,15, respectivamente. Estes resultados sugerem a estequiometria ligante/metal de 1:1. Para os íons níquel(II), a razão estequiométrica $[\text{H}_2\text{L}]/[\text{M}^{2+}]$ foi de 2,28 e para os íons cádmio(II) foi de 2,97. A estequiometria ligante/metal possível para os íons níquel(II) seria de 2:1, já para os íons cádmio(II) seria de 3:1. Para os íons manganês(II) a razão estequiométrica $[\text{H}_2\text{L}]/[\text{M}^{2+}]$ foi de 16,7 sugerindo, possivelmente, a formação de diversos complexos mono e polinucleares.

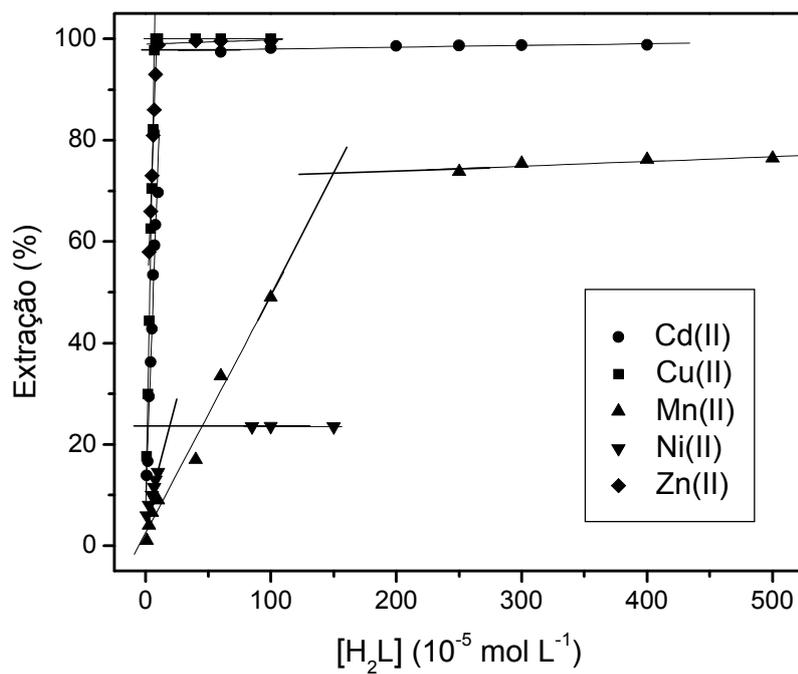


Figura 12. Razão estequiométrica $[H_2L]/[M^{2+}]$.

4.2.5. Cinética de extração dos íons metálicos

Os estudos da cinética de extração dos íons metálicos foram conduzidos nos pHs ótimos e nas concentrações do ligante mais efetivas para cada íon.

A Figura 13 ilustra a percentagem de extração dos íons cádmio(II), cobre(II), manganês(II), níquel(II) e zinco(II) pelo ligante H_2L em função do tempo.

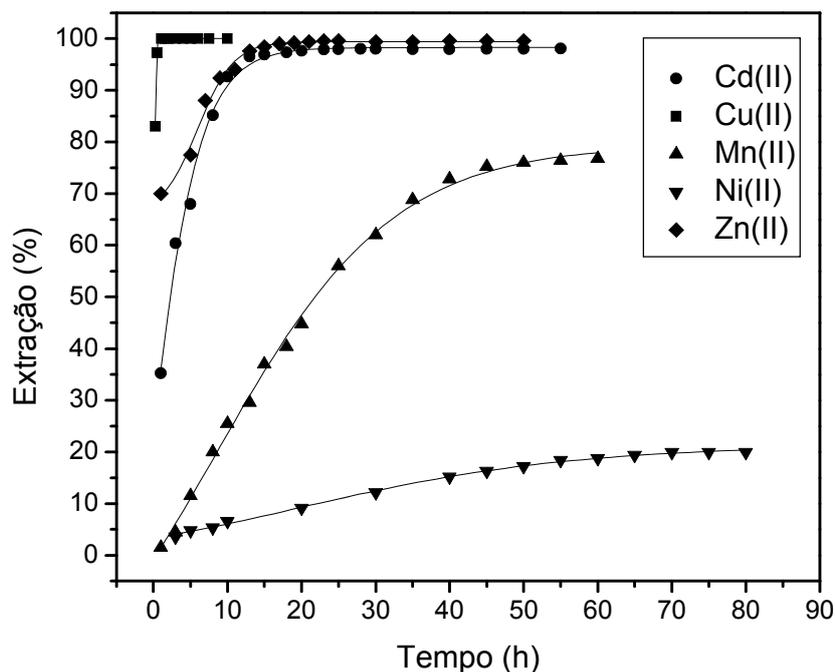


Figura 13. Cinética de extração dos íons.

Os resultados obtidos dos estudos da cinética de extração dos íons cádmio(II) mostrou que o equilíbrio foi alcançado em 18 horas, sendo obtida uma extração de aproximadamente 98 % destes íons.

Os estudos da cinética de extração dos íons cobre(II) mostrou que o equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 1 hora, onde obteve-se uma extração de 100 % dos íons.

Para os estudos cinéticos de extração dos íons manganês(II), observou-se que o equilíbrio foi alcançado em 50 horas, o qual foi capaz de provocar a extração de 76 % destes íons.

Por outro lado, a extração dos íons níquel(II) apresentou um perfil cinético mais lento, quando comparado com o tempo para atingir o equilíbrio de extração dos demais íons metálicos. Para este íon, o equilíbrio foi alcançado em torno de 70 horas com uma extração de 20 % do mesmo.

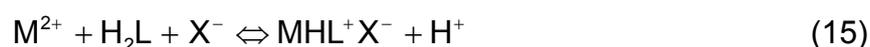
Os estudos da cinética de extração dos íons zinco(II) apresentaram comportamento similar ao cádmio(II), vindo a atingir o equilíbrio após 17 horas, com uma extração de 99 % destes íons.

Desta forma, os resultados obtidos permitem mostrar que o tempo para atingir o equilíbrio de extração dos íons cádmio(II), cobre(II) e zinco(II) foi menor quando comparado com os íons manganês(II) e níquel(II).

4.2.6. Determinação das constantes de velocidade de extração dos íons metálicos

Nas reações de cinética de primeira-ordem utilizadas para determinar as constantes de velocidade de extração (k) dos íons metálicos existe uma proporcionalidade direta entre a velocidade de reação e a concentração (Skoog, 1992; Russell, 1994).

Considerando, por exemplo, as reações 14 e 15



e utilizando a expressão $-d[M^{2+}]/dt$ para representar a velocidade na qual M^{2+} é consumido, a proporcionalidade pode ser expressa por:

$$\frac{-d[M^{2+}]}{dt} \propto [M^{2+}] \quad (16)$$

Expressando a equação 16 como uma igualdade, obtém-se a equação de velocidade:

$$\frac{-d[M^{2+}]}{dt} = k[M^{2+}] \quad (17)$$

Rearranjando a equação 17, obtém-se:

$$\frac{d[M^{2+}]}{[M^{2+}]} = -k dt \quad (18)$$

Integrando a equação 18 de tempo zero, quando $[M^{2+}] = [M^{2+}]_0$ a tempo t, quando $[M^{2+}] = [M^{2+}]_t$, tem-se:

$$\int_{[M^{2+}]_0}^{[M^{2+}]_t} \frac{d[M^{2+}]}{[M^{2+}]} = -k \int_0^t dt \quad (19)$$

Aplicando-se a integral, resulta-se:

$$\ln [M^{2+}]_t = -kt + \ln [M^{2+}]_0 \quad (20)$$

A equação 20 é representada por uma reta em que $\ln [M^{2+}]_t = y$ e $t = x$. Assim, a representação gráfica do logaritmo natural de $[M^{2+}]_t$ em função do tempo resulta numa reta somente se a reação for de primeira-ordem, com inclinação - k (Skoog, 1992; Russell, 1994).

As constantes de velocidade de extração dos íons metálicos foram determinadas a partir do coeficiente angular das retas presentes na Figura 14.

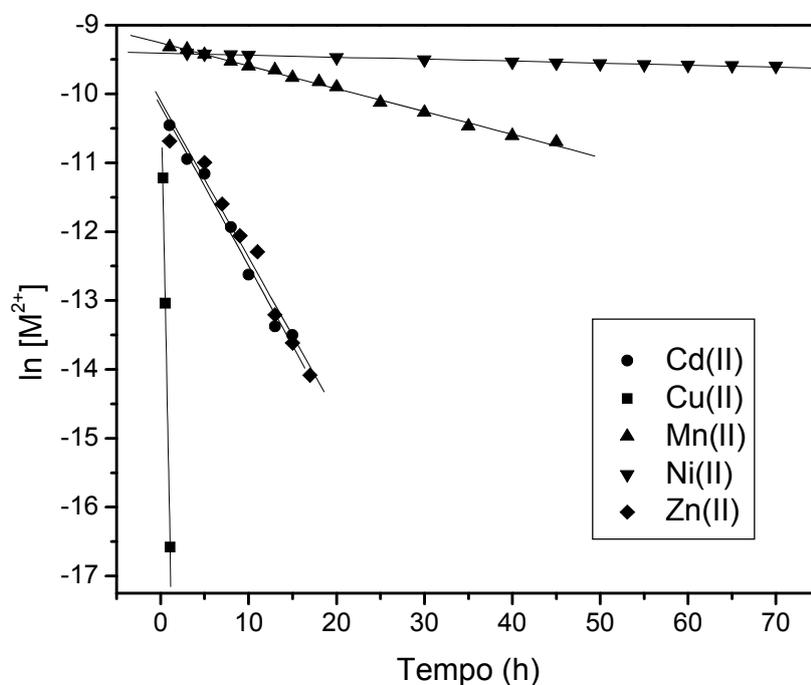


Figura 14. Cinética de primeira-ordem.

Os valores das constantes de velocidade de extração dos íons metálicos obtidas foram $0,232 \text{ h}^{-1}$ para cádmio(II), $6,39 \text{ h}^{-1}$ para cobre(II), $0,033 \text{ h}^{-1}$ para manganês(II), $2,88 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ para níquel(II) e $0,227 \text{ h}^{-1}$ para zinco(II). A partir das constantes de velocidade encontradas, pode-se obter a seguinte ordem de velocidade de extração dos íons metálicos estudados:



Em todas retas obtidas, os coeficientes de correlação foram maiores do que 0,98.

4.2.7. Seletividade de extração dos íons metálicos

Os resultados de seletividade de extração dos íons metálicos estão apresentados na Tabela 6. Verificou-se que o ligante apresentou uma alta seletividade na extração dos íons cobre(II) a pH 4,0, quando comparados aos demais íons. Em pH 7,0, o ligante teve também uma elevada capacidade de extração dos íons cobre(II), entretanto observou-se que os íons zinco(II) também foram extraídos de forma significativa. Por sua vez, em pH 9,0 além de ocorrer uma elevada percentagem de extração dos íons cádmio(II) e uma baixa extração dos íons cobre(II), verificou-se um aumento no percentual de extração dos íons zinco(II) em relação ao experimento em pH 7,0. Além destes resultados, observou-se que os íons manganês(II) e níquel(II) não foram extraídos nestes pHs estudados.

Tabela 6: Percentagem de extração dos íons metálicos em diferentes pHs.

Íons	Extração (%)		
	pH = 4,0	pH = 7,0	pH = 9,0
Cd(II)	0	0	$96,86 \pm 0,06$
Cu(II)	$99,54 \pm 0,06$	$99,77 \pm 0,04$	$12,93 \pm 0,04$
Mn(II)	0	0	0
Ni(II)	0	0	0
Zn(II)	0	$58,17 \pm 0,11$	$96,20 \pm 0,08$

4.2.8. Estudos de pré-concentração dos íons cobre(II)

4.2.8.1. Estudos de pré-concentração dos íons cobre(II) em solução tampão

Os resultados dos estudos de pré-concentração dos íons cobre(II) em solução tampão estão apresentados na Tabela 7. Os resultados obtidos demonstram que o ligante foi capaz de pré-concentrar os íons cobre(II), uma vez que estes íons, inicialmente presentes em 100 mL da fase aquosa nas três diferentes concentrações, foram totalmente extraídos para os 10 mL da fase orgânica, ou seja, para um volume 10 vezes menor do que o volume da fase aquosa.

Tabela 7. Pré-concentração dos íons cobre(II) em solução tampão.

Cobre(II) (mg L ⁻¹) antes da pré-concentração	Cobre(II) (mg L ⁻¹) após a pré-concentração
0,05	0,51 ± 0,02
0,1	1,02 ± 0,03
0,2	2,02 ± 0,03

4.2.8.2. Estudos de pré-concentração dos íons cobre(II) em água mineral

A composição química presente no rótulo da água mineral utilizada nestes estudos encontra-se na Tabela 8.

Tabela 8. Composição química da água mineral (pH = 7,0).

Espécie química	Concentração (mg L ⁻¹)
HCO ₃ ⁻	33,88
SO ₄ ²⁻	1,10
F ⁻	1,00
Cl ⁻	4,11
Li ⁺	0,01
Na ⁺	7,99
K ⁺	5,49
Mg ²⁺	0,73
Ca ²⁺	3,92
Zn ²⁺	0,008

Os resultados da eficiência do ligante na pré-concentração dos íons cobre(II) em água mineral estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Pré-concentração dos íons cobre(II) em água mineral.

Cobre(II) (mg L ⁻¹) antes da pré-concentração	Cobre(II) (mg L ⁻¹) após a pré-concentração
0,05	0,53 ± 0,01
0,1	1,02 ± 0,01
0,2	2,04 ± 0,02

Estes resultados mostram que com a utilização do ligante foi possível extrair 100 % dos íons cobre(II) adicionados em água mineral. Desta forma, o ligante poderia ser utilizado como uma alternativa para a pré-concentração de amostras aquosas contendo íons cobre(II).

4.2.9. Avaliação de interferentes em estudos de pré-concentração dos íons cobre(II) em solução tampão

O resultado da avaliação de interferentes demonstrou que, mesmo em presença dos íons cádmio(II), manganês(II), níquel(II) e zinco(II) nas concentrações de 10 mg L^{-1} , não houve interferência na pré-concentração dos íons cobre(II), uma vez que antes da pré-concentração, a concentração de cobre(II) era de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ para um volume de 100 mL de solução e após a pré-concentração utilizando 10 mL de solução de ligante, a concentração de cobre(II) foi de $2,01 \pm 0,02 \text{ mg L}^{-1}$, sendo semelhante à obtida nos estudos de pré-concentração dos íons cobre(II) em solução tampão (Tabela 7).

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados pode-se chegar às seguintes conclusões:

O ligante H₂L foi obtido com bom rendimento.

Foi possível a caracterização do ligante empregando as técnicas de análise elementar de C e N, espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono-13.

Nos estudos de pH, observou-se que o processo de extração dos íons metálicos estudados é dependente do pH, sendo que a percentagem de extração, em geral, aumenta com a elevação do pH.

No mecanismo de extração dos íons metálicos, sugere-se que os íons metálicos coordenam-se ao ligante através de um átomo de oxigênio fenolato, um átomo de oxigênio fenólico, dois átomos de nitrogênio das aminas terciárias e dois átomos de nitrogênio piridínicos.

Os estudos de determinação da capacidade máxima de extração dos íons metálicos revelaram que foram necessárias menores concentrações de ligante para obter uma maior percentagem de extração dos íons cádmio(II), cobre(II) e zinco(II) quando comparado com os íons manganês(II) e níquel(II).

Nos estudos estequiométricos, os resultados permitem sugerir que a estequiometria ligante/metal foi de 1:1 para os íons cobre(II) e zinco(II), 2:1 para os íons níquel(II) e 3:1 para os íons cádmio(II). Entretanto, para os íons manganês(II) não foi possível estabelecer uma estequiometria, sugerindo a possível formação de diversos complexos mono e polinucleares.

Os resultados obtidos nos estudos cinéticos de extração dos íons metálicos permitiram mostrar que o tempo para atingir o equilíbrio de extração dos íons cádmio(II), cobre(II) e zinco(II) foi menor quando comparado com os íons manganês(II) e níquel(II).

A partir das constantes de velocidade de extração dos íons metálicos estudados, obteve-se a ordem de velocidade de extração como sendo Cu >> Cd ≥ Zn >> Mn >> Ni.

Os estudos de seletividade mostraram que o ligante apresentou alta seletividade na extração dos íons cobre(II) a pH 4,0, sendo que neste pH os demais íons metálicos estudados não foram extraídos.

Nos estudos de pré-concentração dos íons cobre(II) tanto em solução tampão quanto em água mineral observou-se que o ligante foi capaz de extrair 100 % destes íons, sugerindo-se que o mesmo poderia ser utilizado como uma alternativa para a pré-concentração de amostras aquosas contendo íons cobre(II).

Por fim, os estudos da avaliação de interferentes na pré-concentração dos íons cobre(II) em solução tampão revelaram que a presença dos íons cádmio(II), manganês(II), níquel(II) e zinco(II), não influenciaram na sua pré-concentração.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAILEY, R. A.; CLARK, H. M.; FERRIS, J. P.; KRAUSE, S.; STRONG, R. L. **Chemistry of the Environment**. London: Academic Press, Inc., 1978.

BASSETT, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. **Vogel: Análise Inorgânica Quantitativa**. 4 ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1986.

BEATY, R. D.; KERBER, J. D. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry**. The Perkin-Elmer Corporation, 1993.

BELLAMY, L. J. **The Infrared Spectra of Complex Molecules**. 3 rd ed. London: Chapman and Hall, v. 1, 1986.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry**. 5 th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1988.

DOS ANJOS, A. **Novos Complexos Metalo-Radicalares de Relevância Bioinorgânica: 1) Modelos Biomiméticos para a Enzima Galactose Oxidase, 2) Modelos Complexos Metalo-Fenoxil**. 2005. 241f. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DOS ANJOS, A.; BORTOLUZZI, A. J.; OSÓRIO, R. E. H. M. B.; PERALTA, R. A.; FRIEDERMANN, G. R.; MANGRICH, A. S.; NEVES, A. New mononuclear Cu^{II} and Zn^{II} complexes capable of stabilizing phenoxyl radicals as models for the active form of galactose oxidase. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 8, p. 249 – 253, 2005 - a.

DOS ANJOS, A.; BORTOLUZZI, A. J.; SZPOGANICZ, B.; CARO, M. S. B.; FRIEDERMANN, G. R.; MANGRICH, A. S.; NEVES, A. Synthesis, characterization and structure of a new zinc(II) complex containing the hexadentate N,N',N,N'-bis [(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)(2-pyridylmethyl)]-

ethylenediamine ligand: Generation of phenoxyl radical species. **Inorganica Chimica Acta**, v. 358, p. 3106 – 3114, 2005 - b.

GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 62, p. 7512 - 7515, 1997.

HANCOCK, R. D.; MARTELL, A. E. Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous solution. **Chemical Reviews**, v. 89, p. 1875 - 1914, 1989.

HERSE, M.; MEIER, H.; ZEEH, B. **Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie**. 4 th ed. Stuttgart: Thieme, Inc., 1991.

HIRAYAMA, N.; DEGUCHI, M.; KAWASUMI, H.; HONJO, T. Use of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids as chelate extraction solvent with 4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione. **Talanta**, v. 65, p. 255 - 260, 2005.

HIRAYAMA, N.; HORITA, Y.; OSHIMA, S.; KUBONO, K.; KOKUSEN, H.; HONJO, T. Selective extraction of gallium from aluminum and indium using tripod phenolic ligands. **Talanta**, v. 53, p. 857 – 862, 2001.

HIRAYAMA, N.; ICHITANI, N.; KUBONO, K.; MATSUOKA, Y.; KOKUSEN, H.; HONJO, T. Extraction behavior of divalent first row transition metal ions with *N,N'*-bis(2-hydroxyphenylmethyl)-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine and its derivatives. **Talanta**, v. 44, p. 2019 – 2025, 1997 - a.

HIRAYAMA, N.; IIMURO, S.; KUBONO, K.; KOKUSEN, H.; HONJO, T. Ion-pair extraction behavior of transition metal(II) cations as charged complexes with ethylenediamine derivatives having heterocyclic pendant arms. **Analytica Chimica Acta**, v. 339, p. 115 – 121, 1997 - b.

HOESCHELE, J. D.; TURNER, J. E.; ENGLAND, M. W. Inorganic concepts relevant to metal binding, activity, and toxicity in a biological system. **The Science of the Total Environment**, v. 109, p. 477 – 492, 1991.

KOESTER, C. J.; CLEMENT, R. E. Analysis of drinking water for trace organics. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 24, p. 263 – 316, 1993.

KORN, M. G. A.; DE ANDRADE, J. B.; DE JESUS, D. S.; LEMOS, V. A.; BANDEIRA, M. L. S. F.; DOS SANTOS, W. N. L.; BEZERRA, M. A.; AMORIM, F. A. C.; SOUZA, A. S.; FERREIRA, S. L. C. Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review. **Talanta**, v. 69, p. 16 – 24, 2006.

KUBÁN, V. Liquid-liquid extraction flow injection analysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 22, p. 477 – 557, 1991.

LAJUNEN, L. H. J. **Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1992.

MAGYAR, B. Fundamental aspects of atomic absorption spectrometry. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 17, p. 145 – 191, 1987.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. **Vogel: Análise Química Quantitativa**. 6 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2002.

METCALFE, E. **Atomic Absorption and Emission Spectroscopy**. London: John Wiley & Sons, Inc., 1987.

MIZUIKE, A. **Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis**. Berlin: Springer, 1983.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 4 th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1986.

RUSSELL, J. B. **Química Geral**. 2 ed. São Paulo: Makron *Books*, v. 2, 1994.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2003.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2000.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 6 th ed. Orlando: Saunders College Publishing, 1992.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3 rd ed. Weinheim: British Library, 1999.