

ÁCIDO CICLOEXILIDENO-BIS (TIOGLICÓLICO) COMO REAGENTE PARA A DETERMINAÇÃO UV-ESPECTROEOMÉTRICA DE Pd²⁺ E Hg²⁺

Edisson Anzolin Filho e Ayrton Figueiredo Martins

Departamento de Química. Centro de Ciências Naturais e Exatas. UFSM. Santa Maria, RS.

RESUMO

Preparou-se o ACETG a partir da Ciclohexanona e do Ácido Tioglicólico e estudou-se a sua aplicabilidade à determinação UV-espectrofotométrica dos metais Pd(II) e Hg(II).

SUMMARY

ANZOLIN FILHO, E., and MARTINS, A.F., 1990. Cyclohexiliden-bis(thioglycolic) acid as reagent for the UV-spectrophotometric determination of Pd²⁺ and Hg²⁺. *Ciência e Natura*, 11:69-76, 1989.

ACETG was prepared from cyclohexanone and thioglycolic acid and its applicability to UV-spectrophotometry of the metais Pd(II) and Hg(II) was studied.

INTRODUÇÃO

A presença de enxofre como elemento reativo em ácidos tiopolicarboxílicos aumenta grandemente sua afinidade para cátions moles, tais como Ag(I), Cu(I), Pd(II) e Hg(II)^{1,2}. Partindo-se de cetonas cíclicas pode-se chegar a tioacetais do ácido tioglicólico com características de bases moles variáveis, em função da maior ou menor tensão no anel (Figura 1). O derivado correspondente da ciclohexanona (ACETG) demonstrou grande tendência à formação de complexos, relativamente estáveis, com os íons Pd²⁺ e Hg²⁺, sendo, por esta razão, escolhido para o presente estudo.

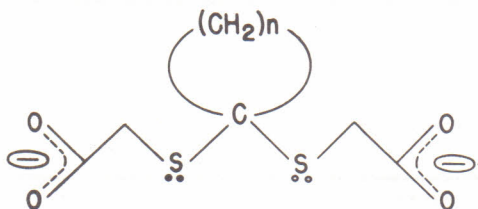


Figura 1. Tioacetais do Ácido Tioglicólico e Cetonas Cíclicas (n = 4, 5).

Trabalho anterior afirma que tioacetais semelhantes (Metileno- e Etileno-bis (tioglicólico) formam complexos com Cu(II), apresentando relação metal:ligante 1:1, sendo que, aquele com anel de cinco membros, é o mais estável.

Com exceção dos trabalhos de PITOMBO^{1,4} e de NAPOLI^{5,6} não há registro na literatura do emprego desta classe de ligantes na determinação espectrofotométrica de metais. Embora a faixa do ultravioleta seja muito sensível a interferências, o presente estudo demonstra que métodos espectrofotométricos, desenvolvidos nesta região do espectro, com base em reagentes orgânicos específicos, podem ser utilizados com vantagem, em muitos casos.

MATERIAL E MÉTODO

A preparação do ACETG foi realizada a partir dos reagentes puros, em meio clorídrico concentrado⁷ (gotas), à temperatura ambiente (40°C), sob boa agitação (Tabela 1). Após conveniente recristalização em meio aquoso, procedeu-se à caracterização do ligante (Tabela 2). As propriedades espectrofotométricas dos complexos correspondentes, de Pd(II) e de Hg(II), foram comprovadas, dentre outros, pelos métodos das Variações Contínuas, da Razão Molar, da Razão das Tangentes^{8,9,10,11}, com auxílio de computação (Tabela 3).

TABELA I - CARACTERÍSTICAS DE SÍNTESE DO LIGANTE ACETG.

Características	
Tempo de reação (min)	30
Temperatura (°C)	40
Catalisador	HCl conc., gotas
Concentração	Equimolar
Rendimento (%)	80
Recristalização	H ₂ O/<40°C

TABELA II - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO LIGANTE ACÉT.G.

Características	
PF (°C)	122
λ _{ot}	268nm
Solubilidade	água/metanol
Estabilidade em solução (h)	96
Cristais	brancos, agulhas

(PF = ponto de fusão)

A estabilidade dos complexos foi testada pelo método da diluição (Tabela 4) e a constante de estabilidade foi determinada pelo Método das Razões Molares (Tabela 3). As curvas de absorção características dos complexos em tela podem ser vistas na Figura 2.

Reta de Calibração para a Determinação de Hg(II):

Em três séries de sete balões aferidos de 50ml, foram colocados

0,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0; 12,0 e 15,0 ml de solução de Hg(II) 5.10^{-4} M, completando-se ao volume com solução metanólica (95% metanol) de ACETG 5.10^{-4} M. Todas as soluções foram reguladas com solução ácida clorídrica, prévia e posteriormente à mistura, ao pH_{ot} 5,0, selecionado como o melhor para a execução do método (não há precipitação por longos períodos de armazenagem). As leituras de absorvância foram feitas em λ_{ot} 260nm, à temperatura ambiente. A melhor reta foi obtida com auxílio de computação: $y=1,62.10^{-2} x$ (y =Absorvância; x =ppm de Hg(II)).

TABELA III - PROPRIEDADES ESPECTROFOTOMÉTRICAS DOS COMPLEXOS ACETG/Hg²⁺ E ACETG/Pd²⁺.

Propriedades	Complexos	
	ACETG/Hg ²⁺	ACETG/Pd ²⁺
Relação Molar	1:1	1:1
Solvente*	Metanol	Metanol
Influência do pH(4,5-9,0)	Desprezível	Desprezível
pH_{ot}	5,0	5,0
λ_{ot} (nm)	260	268
$a\lambda_{ot}$ ($mol^{-1} l.cm$)	3200	3100
K_e ($1.10^8 M^{-1}$)	0,98	1,11
Lei de Beer (ppm)	6,0-36,7	3,6-22,4
C_{min} ($1.10^{-5} M$)	1,4	1,6
E_{rel} (%)	6,6	1,1
Redução da polaridade do solvente	$\Delta\lambda_{ot}=0; a$ cresce	$\Delta\lambda_{ot}=0; a$ cresce

*Metanol com 5% água

TABELA IV - VERIFICAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS COMPLEXOS ACETG/Hg²⁺ E ACETG/Pd²⁺, EM SOLUÇÃO

Complexos*	Cubeta 1 cm		Cubeta 2 cm	
	(M)	(A)	(M)	(A)
ACETG/Hg ²⁺	$1,0.10^{-4}$	0,220	$0,5.10^{-4}$	0,200
ACETG/Pd ²⁺	$1,0.10^{-4}$	0,380	$0,5.10^{-4}$	0,350

* Variação da ordem de 10%: relativamente estáveis (leituras em pH_{ot} e λ_{ot}).

Reta de Calibração para a Determinação UV-Espectrofotométrica de Pd(II):

Também em três séries de sete balões aferidos de 50ml, foram colocados 0,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0; 12,0 e 15,0 ml de solução de Pd(II) 5.10^{-4} M. As soluções foram reguladas, prévia e posteriormente

ã mistura, ao $\text{pH}_{\text{ot}} 5,0$. Decorridos cinco minutos, procedeu-se à leitura em $\lambda_{\text{ot}} 260\text{nm}$ (escolhido pela presença de inflexão na curva ascendente), à temperatura ambiente. A melhor reta foi calculada, também, com auxílio de computação: $y=2,47.10^{-2} x$ (y =absorbância; x =ppm Pd(II)).

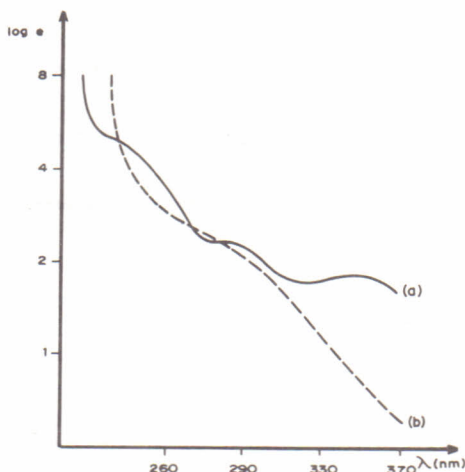


Figura 2. Curva de absorção dos complexos (a) ACETG/ Pd^{2+} e (b) ACETG/ Hg^{2+} .

Titulação Espectrofotométrica de Mercúrio, em Amostra Real, com auxílio de ACETG:

Após conveniente abertura ácida da amostra de Produto Veterinário (Mercúrio Doce), em bomba de teflon, à pressão, com auxílio de ácido nítrico pA (10ml), obteve-se uma solução estoque final (1g de Mercúrio Doce/500ml). Tomou-se alíquotas de 10ml da solução e procedeu-se à titulação com solução de ACETG 1.10^{-3}M . As soluções foram previamente reguladas ao $\text{pH}_{\text{ot}} 5,0$ e as leituras efetuadas em $\lambda_{\text{ot}} 260\text{ nm}$. Para a titulação complexométrica com EDTA utilizou-se a mesma abertura ácida, acima descrita.

Titulação Espectrofotométrica de Paládio, em Amostra Real, com auxílio de ACETG:

Da mesma forma, após conveniente abertura da amostra de catalisador Pd/Carvão Ativo, com ácido nítrico pA (10ml), posteriormente, com água régia, tomou-se 100ml da solução estoque final (0,5g de catalisador/l) e procedeu-se à titulação com solução aquosa de ACETG (0,5% metanol) 1.10^{-3}M . As soluções foram previamente reguladas ao $\text{pH}_{\text{ot}} 5,0$ e as leituras efetuadas em $\lambda_{\text{ot}} 268\text{nm}$. Utilizou-se a mesma solução estoque para a determinação complexométrica de Pd (II) com EDTA.

Determinação UV-Espectrofotométrica de Mercúrio e Paládio, em Amostras Reais, com ACETG:

Da mesma forma como na obtenção da reta de calibração, tomou-se alíquotas das soluções estoques das amostras reais acima descritas, e procedeu-se como para a série de padrões. Para a determinação da reprodutibilidade do Método UV-Espectrofotométrico de ACETG para Mercúrio e Paládio tomou-se dez alíquotas, de 10ml cada, de soluções estoques reais, procedendo-se, também, da mesma maneira como descrito na determinação da reta de calibração.

Verificação de Interferentes para o Método Espectrofotométrico com ACETG:

Mantendo-se constantes as concentrações dos reagentes, como prescrito para a determinação de Mercúrio e Paládio, fez-se variar a concentração de diversos íons interferentes, dentre eles: Cu(II), Zn(II), Co(II), Fe(III), Al(III), Ni(II), Cd(II), CO_3^{2-} , MnO_4^- , SO_4^{2-} e NO_3^- .

RESULTADOS

Na Determinação UV-Espectrofotométrica de Mercúrio e de Paládio com ACETG, a lei de Lambert-Beer é obedecida nas faixas de 2,5 a 35,0 e de 3,0 a 15,0 ug/ml, respectivamente. Os resultados da verificação da reprodutibilidade do método UV-espectrofotométrico podem ser vistos na Tabela 5. Quanto à aplicação à amostras reais, de Paládio e Mercúrio, e, comparação com a Complexometria clássica e a Titulação Espectrofotométrica, os resultados podem ser observados na Tabela 6. A influência de diversos íons interferentes pode ser apreciada nas Tabelas 7 e 8, respectivamente. Todas as séries de resultados foram testadas quanto à existência de valores marginais, com auxílio do teste Q.

TABELA V - VERIFICAÇÃO DE REPRODUTIBILIDADE DO MÉTODO UV-ESPECTROFOTOMÉTRICO DO ACETG PARA MERCÚRIO E PALÁDIO (EM AMOSTRAS DE MERCÚRIO DOCE E DE CATALISADOR Pd/CARVÃO ATIVADO)

Dados (ppm)	Analito			
	Mercúrio		Paládio	
Média, \bar{x}	19,2		10,0	
Desvio Padrão da Média, $S\bar{x}$	0,6		0,02	
Limite de Detecção, Ld	1,4		0,11	
Intervalo de Confiança, IC	19,2	4,5	10,0	0,0

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

ACETG é solúvel em mistura metanol/água, bem como seus complexos com Pd(II) e Hg(II). O espectro do ligante na região do

infravermelho pouco permite concluir, mas por ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C são observados desdobramentos característicos de S-CH₂-COO, em 3,47 ppm, e, de S-C-S, em 40 ppm, respectivamente.

TABELA VI - ANÁLISE DE AMOSTRAS REAIS: DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO(II) EM PRODUTO VETERINÁRIO (a) E DE PALÁDIO (II) EM CATALISADOR DE HIDROGENAÇÃO (b).

Método	Analito			
	Hg(II)		Pd(II)	
	g	recuperação(%)	g	recuperação(%)
Complexometria com EDTA	0,80	95,2	0,83	97,6
Titulação Fotométrica com ACETG	0,87	102,6	0,82	96,5
Espectrofotometria com ACETG	0,78	92,6	0,82	96,5

(a) - Mercúrio Doce, (b) - Catalisador de Pd/Carvão Ativado (Método Analítico de Referência: FAAS).

TABELA VII - VERIFICAÇÃO DE INTERFERENTES PARA O MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO(II) COM ACETG (EM $\text{pH}_{\text{ot}} 5,0$ E $\lambda_{\text{ot}} 260\text{nm}$).

Ions Interferentes	Relação Hg/Interf.	Quantidade Hg presente	Quantidade Hg encontrado	Desvio (%)
2+	1:1	20,0	22,4	+12,0
Cu	1:10	20,0	28,4	+44,0
2+	1:50	20,0	20,0	-----
Zn	1:100	20,0	22,5	+12,5
2+	1:5	20,0	21,6	+ 8,0
Co	1:10	20,0	22,5	+12,5
3+	1:1	20,0	23,1	+15,5
Fe	1:10	20,0	27,2	+36,0
3+	1:50	20,0	20,0	-----
Al	1:100	20,0	22,5	+12,5
2+	1:50	20,0	20,8	+ 4,0
Ni	1:100	20,0	24,2	+21,0
2+	1:50	20,0	23,2	+16,0
Cd	1:100	20,0	27,2	+36,0
2-	1:50	16,0	16,0	-----
CO ₃	1:100	16,0	17,0	+6,25
2-	1:1	16,0	17,6	+10,0
CrO ₄	1:5	16,0	18,5	+15,6
-	1:10	16,0	17,0	+ 6,2
NO ₃	1:50	16,0	19,2	+20,0
-	1:50	16,0	16,0	-----
MnO ₄	1:100	16,0	17,8	+12,5
2-	1:50	16,0	16,6	+ 4,0
SO ₄	1:100	16,0	19,2	+20,0

TABELA VIII - VERIFICAÇÃO DE INTERFERENTES PARA O MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE DETERMINAÇÃO DE PALÁDIO COM ACETG (EM $\text{pH}_{\text{ot}} 5,0$ E $\lambda_{\text{ot}} 268\text{nm}$)

Íons Interferentes	Relação Pd/Interf. (ppm)	Quantidade Pd presente (ppm)	Quantidade Pd encontrado (ppm)	Desvio (%)
2+	1:10	10,6	10,8	+1,8
Cu	1:50	10,6	11,3	+9,0
2+	1:50	10,6	11,3	+6,6
Zn	1:100	10,6	12,4	+17,6
2+	1:50	10,6	11,0	+3,0
Co	1:100	10,6	11,0	+3,0
3+	1:10	10,6	11,2	+5,6
Fe	1:50	10,6	12,8	+20,8
3+	1:50	10,6	10,9	+3,5
Al	1:100	10,6	11,0	+3,8
2+	1:50	10,6	11,7	+10,7
Ni	1:100	10,6	12,7	+19,8
2+	1:50	10,6	10,8	+1,8
Cd	1:100	10,6	11,5	+8,5
2-	1:50	8,0	9,0	+12,5
CO ₃	1:100	8,0	10,4	+30,0
2-	-----	-----	-----	-----
CrO ₄	1:1	8,0	9,0	+12,5
-	1:10	8,0	8,2	+6,2
NO ₃	1:100	8,0	8,9	+11,2
-	1:50	8,0	8,0	-----
MnO ₄	1:100	8,0	8,0	-----
2-	1:50	8,0	8,5	-----
SO ₄	1:100	8,0	10,3	+28,7

Variando-se o pH das soluções dos complexos de ACETG com Hg(II) e Pd(II), entre 4,5 e 9,5, não se observou nenhum deslocamento significativo do λ_{ot} , nem tampouco mudança apreciável do valor da absorvidade molar, de ambos os complexos. Não foi possível obter-se cristais definidos, de ambos os complexos, para análise cristalográfica por difração de raios-x.

A razão molar metal-ligante, no intervalo de pH 5,0-9,0, foi confirmada como sendo 1:1, por três métodos diferentes (Job, Yoe & Jones e Harvey & Manning), confirmando dados da literatura para complexos semelhantes. A estabilidade de ambos os complexos, em solução, é apreciável, conforme constatado pelo método da diluição e pelos valores das constantes de estabilidade correspondentes (método do espectrofotométrico).

Na verificação de interferentes do Método Espectrofotométrico constatou-se que um reduzido número de íons, relativamente,

podem constituir sério problema de interferência: p. ex., Cu(II), Co(II), Fe(III) e cromatos, para a determinação de Mercúrio e de Paládio, respectivamente. Porém, com adequado procedimento de separação prévia, estas interferências podem ser afastadas.

A aplicação de ACETG à titulação e à análise espectrofotométrica de Hg(II), em produto veterinário (Mercúrio Doce), e, de Pd(II), em amostra de Catalisador Pd/Carvão Ativo, permite concluir que os resultados obtidos são, no mínimo, comparáveis aqueles obtidos pela Complexometria clássica. A precisão e a reprodutibilidade do método espectrofotométrico, para ambos os analitos, Hg(II) e Pd(II), na análise das soluções de amostras reais, é excelente.

O método UV-espectrofotométrico do ACETG, para a determinação de Hg(II) e Pd(II), não sendo sensível à variações de pH, sendo de fácil e de baixo custo de preparação, de boa seletividade, sensibilidade, exatidão e reprodutibilidade, relativamente, pode ser recomendado como reagente orgânico alternativo para a Análise Espectrofotométrica dos metais, aqui investigados.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao Prof. Dr. Luiz Roberto de Moraes Pitombo pela revisão do artigo.

LITERATURA CITADA

1. PITOMBO, L.R.M. Anal. Chim. Acta 62 (1972) 103-12.
2. NAPOLI, A. Ann. Chim. 68 (1978) 363.
3. SAINI, G. & OSTACOLI, G. Atti Accad. Sci. Torino. 92,483 (1957-8) (In OLIVEIRA NETO, G. "Estudo sobre as possibilidades de Aproveitamento analítico, em solução aquosa, de alguns Sulfetos-Ácidos". Tese de Doutorado, USP, São Paulo, 1972).
4. PITOMBO, L.R.M. Anal. Chim. Acta 46 (1969) 158.
5. NAPOLI, A. & PAOLILO, M. Mikrochim. Acta 1978, II, 297-301.
6. NAPOLI, A. Ann. Chim. 68 (1978) 367-70.
7. HOUBEN-WEYL. "Methoden der Organischen Chemie". Hrsg. E.Muller. Band IX. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1985 p. 199-201.
8. GONÇALVES, M.L.S. "Métodos Instrumentais para análise de Soluções - Análise Quantitativa". Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1985 p.69.73.
9. WILLARD, H., MERRIT, L., J. & DEAN, J. "Análise Instrumental". 2ª Edição. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1979 p.140-142.
10. BABKO, A. & PILIPENKO, A. "Photometric Analysis-General Principles and Working Tools", Mir Publishers, Moscow, 1971 p. 51-55.
11. SKOOG, D.A. & WEST, D.M. "Principles of Instrumental Analysis". Hol, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1971 p.103-107.

Recebido em janeiro, 1990; aceito em fevereiro, 1990.