

ESTUDO DO EFEITO DE MISTURAS DE SOLVENTES NA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA POR ABSORÇÃO ATÔMICA

Sebastião de Paula Eiras*

Departamento de Química - Universidade Federal de Uberlândia - Cx. P. 593 - 38400-902 - Uberlândia - MG

Patrício Guillermo Peralta Zamora

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - Cx. P. 6154 - 13081-970 - Campinas - SP

Efraim Lázaro Reis

Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa - 36570-000 - Viçosa - MG

Recebido em 30/11/93; cópia revisada em 30/5/94

Organic solvents have been extensively used for increasing the sensitivity of analysis in atomic absorption spectrophotometry. The most widely used solvent is 4-methyl-2-pentanone (methyl isobutyl ketone, MIBK). In the present work solvents mixtures have been used in place of MIBK. The use of ternary mixtures of water-ethanol-acetone or water-ethanol-MIBK, in adequate proportions, give an important enhancement of sensitivity in comparison with aqueous solutions. The results show a similar effect with pure MIBK or any one of the ternary solvent system studied.

Keywords: atomic absorption spectrophotometry; organic solvents.

INTRODUÇÃO

O aumento de sensibilidade conseguido nas análises, através de Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS), pela utilização de solventes orgânicos é um fato bastante conhecido¹⁻³. Além de melhorar os processos de nebulização e combustão das amostras, o uso de solventes orgânicos pode permitir importantes graus de concentração, quando utilizados em procedimentos preliminares de extração líquido-líquido⁴⁻⁶.

Dentre os muitos solventes utilizados com este propósito, destaca-se o 4-metil-2-pentanona (metilisobutilcetona, MIC), amplamente empregado em métodos de extração-determinação via AAS¹⁻⁶.

Utilizando misturas homogêneas de três solventes, da Silva e Martins⁷ desenvolveram um sistema de extração, denominado Extração Líquido-Líquido em "Fase Única". Estes sistemas são constituídos por água, um solvente orgânico pouco solúvel em água e um segundo solvente, miscível em todas as proporções com os solventes anteriores. O sistema ternário de solventes, assim constituído, apresenta propriedades análogas tanto a solventes orgânicos como aquoso, destacando-se, neste último caso, a sua capacidade de dissolver sais inorgânicos.

Embora o efeito dos solventes orgânicos seja fenômeno bastante conhecido e explorado, não existem trabalhos sistemáticos que permitam comparar a eficiência de um ou de outro solvente, ou ainda de misturas de solventes de modo a facilitar a escolha de um sistema de solventes, que além de eficiente, seja mais econômico para determinações via AAS.

Neste trabalho avalia-se o efeito da composição de dois sistemas ternários de solventes na determinação de cobre (II) através de AAS. Para o primeiro caso, água-etanol-acetona, o sistema apresenta-se monofásico para qualquer proporção dos solventes. Para o segundo caso, água-etanol-MIC, o sistema apresenta regiões monofásica e bifásica que podem ser definidas através da obtenção da curva binodal, recorrendo à técnica de titulação de fases⁸. A existência de duas fases neste sistema, fez com que o estudo se limitasse apenas à região homogênea do sistema.

A avaliação dos resultados foi realizada estatisticamente

recorrendo-se à técnica de regressão múltipla, disponíveis em programas quimiométricos para microcomputadores.

EXPERIMENTAL

Reagentes

A solução padrão de cobre (II) foi preparada a partir de cobre metálico em lâminas, Riedel-de-Haen (99,8%), enquanto que os solventes, todos de procedência Merck (grau P.A.), foram utilizados sem purificação prévia, porém, neste trabalho, foram denominados de solventes puros.

Aparelhagem

Os volumes de solução padrão de cobre (II) foram tomados com microbureta de pistão Metrohm, modelo E-547, equipada com ponteira de 0,5 mL e as medidas de absorbância foram tomadas num espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo 5000, utilizando-se chama de ar-acetileno.

Procedimento

O trabalho consistiu em verificar a leitura absorciométrica para soluções ternárias homogêneas contendo cobre (II) na concentração de 2,5 µg.mL⁻¹.

As composições das soluções ternárias foram escolhidas, seguindo recomendações para estudos de misturas propostas por Cornell⁹, de tal modo a serem distribuídas simetricamente pela região explorada nos sistemas estudados (água-etanol-acetona e água-etanol-MIC), mostradas nas figuras 1 e 2.

Os valores de absorção obtidos foram submetidos a programas quimiométricos, originários do Sistema Arthur para microcomputadores¹⁰, que por regressão múltipla, proporcionaram a equação da superfície de resposta ajustada aos parâmetros experimentais.

Finalmente foram construídas curvas de calibração, utilizando-se para os dois sistemas as composições que permitem uma resposta máxima em valores de absorbância. Para efeito de comparação, uma curva de calibração em meio aquoso também foi obtida.

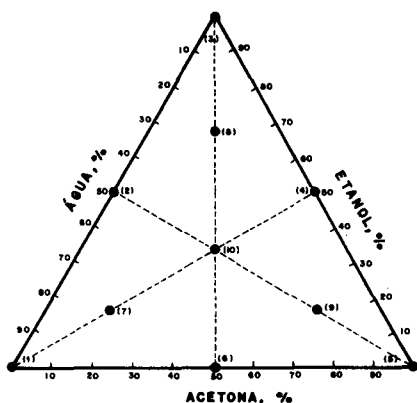


Figura 1. Planejamento experimental empregando o sistema água-etanol-acetona.

% em massa			
Nº	Água	Etanol	Acetona
1	100,0	0,0	0,0
2	50,0	50,0	0,0
3	0,0	100,0	0,0
4	0,0	50,0	50,0
5	0,0	0,0	100,0
6	50,0	0,0	50,0
7	66,7	16,6	16,6
8	16,6	66,7	16,6
9	16,6	16,6	66,7
10	33,3	33,3	33,3

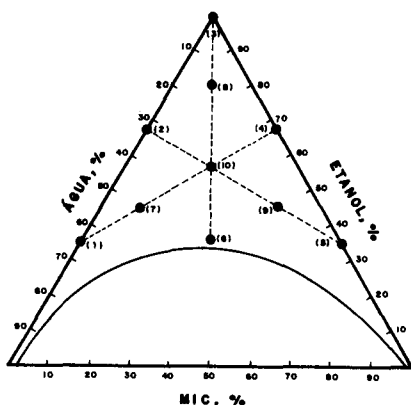


Figura 2. Planejamento experimental empregando o sistema água-etanol-MIC.

% em massa			
Nº	Água	MIC	Etanol
1	65,0	0,0	35,0
2	32,5	0,0	67,4
3	0,0	0,0	100,0
4	0,0	32,6	67,4
5	0,0	65,0	35,0
6	32,5	32,5	35,0
7	43,0	12,0	45,0
8	77,8	11,1	11,1
9	11,4	43,6	45,0
10	22,0	22,0	56,0

A linha cheia interna é correspondente à curva binodal.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O sistema constituído por água-etanol-acetona apresenta uma região de resposta máxima relativamente extensa, figura 3, que claramente não inclui os vértices correspondentes a solventes puros. Assim, misturas adequadas destes solventes poderão proporcionar determinações com maior sensibilidade, se comparadas ao emprego dos solventes puros para determinações em AAS.

Para o sistema água-etanol-MIC, figura 4, obtém-se uma região de resposta máxima ainda maior que a do sistema anterior, porém, neste caso, a região de resposta máxima inclui o vértice correspondente ao MIC puro. Conseqüentemente, para melhorar a sensibilidade em determinações por AAS, não é absolutamente necessário a utilização de MIC puro, pois resultados análogos podem ser obtidos utilizando-se misturas de solventes que se localizam dentro de uma larga faixa de possíveis composições entre os solventes água-etanol-MIC.

A sensibilidade em determinações por AAS verificadas através de curvas de calibração, figura 5, indicam que aquelas obtidas com a mistura dos solventes, para ambos os sistemas numa composição referente à região de resposta máxima, figuras 3 e 4, apresentam uma significativa melhoria dos resultados, isto é, uma melhora no sinal que corresponde a ganhos de sensibilidade da ordem de 100%, se comparada à curva de calibração obtida em meio aquoso.

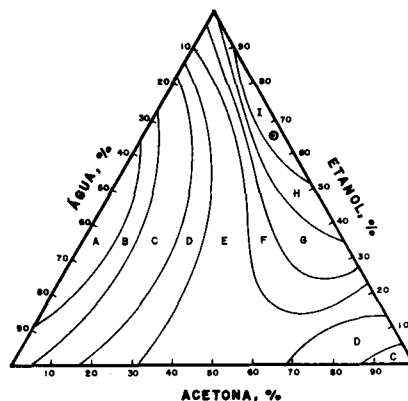


Figura 3. Linhas de contorno da superfície de resposta para o sistema água-etanol-acetona. Concentração de cobre (II), $2,5\mu\text{g mL}^{-1}$; valores de absorvância para as regiões: $A < B < C < D < E < F < G < H < I$. (O) Composição empregada para a curva de calibração.

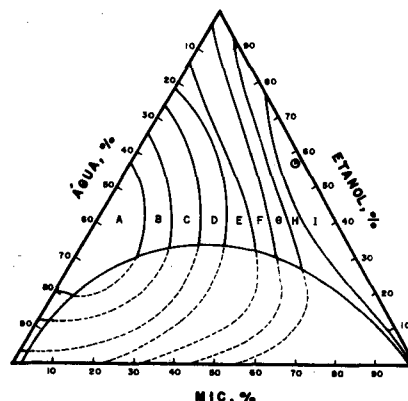


Figura 4. Linhas de contorno da superfície de resposta para o sistema água-etanol-MIC. Concentração de cobre (II), $2,5\mu\text{g mL}^{-1}$; valores de absorvância para as regiões: $A < B < C < D < E < F < G < H < I$. (O) Composição empregada para a curva de calibração.

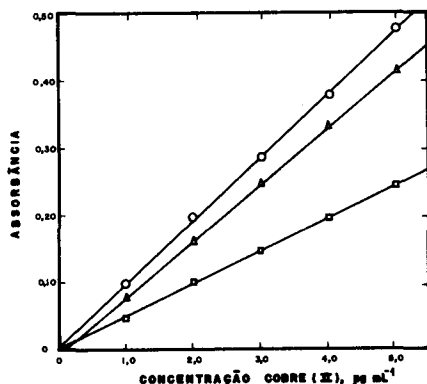


Figura 5. Curvas de calibração para Cobre (II) nos sistemas água-etanol-MIC, água-etanol-acetona e em água.

(○) Água-etanol-MIC

$$\text{Abs} = 0,093 C_{\text{Cu(II)}} + 9,2 \times 10^{-3}$$

$$r = 0,9999$$

(#) Água-etanol-acetona

$$\text{Abs} = 0,084 C_{\text{Cu(II)}} - 7,0 \times 10^{-3}$$

$$r = 0,9998$$

(□) Água

$$\text{Abs} = 0,051 C_{\text{Cu(II)}} + 1,6 \times 10^{-3}$$

$$r = 0,9990$$

O emprego de misturas de solventes para determinações por AAS, além de melhorar a sensibilidade do método analítico diminui os custos, pois evita o consumo de solventes puros. Os resultados mostram ainda que esta metodologia

quimiométrica é promissora no tocante à definição da melhor proporção dos componentes de uma mistura de solventes com relação à otimização de uma resposta analítica, evidenciando claras vantagens sobre o procedimento univariado da otimização que não considera os efeitos de interações das variáveis. O procedimento quimiométrico permite também a descrição do comportamento global da resposta em toda extensão do diagrama ternário estudado, o que seria inviável com o procedimento univariado.

REFERÊNCIAS

1. Allan, J. E.; *Spectrochim. Acta*, (1961), 17, 467.
2. Robinson, J. W.; *Anal. Chim. Acta*, (1960), 23, 479.
3. Everson, R. J.; Parker, H. E.; *Anal. Chem.*, (1974), 13, 2040.
4. Vogel, A. I.; "Quantitative Inorganic Analysis", Lowe & Bridone, London, (1961).
5. Tsalev, D. L.; Zaprianov, Z. K.; "Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice", CRC Press, Florida, (1984).
6. Price, W. J.; "Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption", John Wiley & Sons, New York, (1985).
7. da Silva, J. F.; Martins, J. W.; *Talanta*, (1992), 39, 1307.
8. Siggia, S.; Hanna, J. G.; *Anal. Chem.*, (1949), 21, 1086.
9. Cornell, J. A.; "Experiments with Mixtures", John Wiley & Sons, New York, (1981).
10. Bruns, R. E.; Scarmínio, I. S.; "Sistema Computacional Arthur para Microcomputadores. Manual do Usuário", IQ/UNICAMP, Campinas, (1982).