

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE TRAÇOS DE COBRE II PELA P-FENETIDINA*

OSÉ CALAZANS SOARES DA CÂMARA FILHO
Prof. Adjunto do Dep. de Química da UFRPE.

FRANCISCO DE OLIVEIRA MAGALHÃES
Prof. Assistente do Dep. de Química da UFRPE.

JOSETTE DE LOURDES SOUZA
Prof. Assistente do Dep. de Química da Universidade
Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

O sistema p-fenetidina – água oxigenada, em presença de cobre II, produz um composto corado, ao qual foi usado para determinar, espectrofotometricamente, traços de cobre. O produto apresenta máxima absorção a 490 nm e obedece a lei de Beer para o intervalo de 0,08 a 0,4 ppm de cobre II, com leituras de absorção de 0,08 a 0,38. A cinética da reação foi estudada nas temperaturas de 28°C e 40°C, para concentração de p-fenetidina e água oxigenada em grande excesso, em relação a do cobre II. Quando a razão cobre: interferente é igual ou menor que 1:100, não interferem os ions bário, cádmio, cálcio, carbonato, cobalto, estrôncio, fosfato, magnésio, manganês, níquel, nitrato, nitrito, potássio, sódio, sulfato e zinco. Os ions que mais interferem são: cromo III, ferro II e ferro III na relação 1:1 e cromato na relação 1:0,5. O método foi aplicado numa amostra de calcopirita e apresentou um desvio relativo da ordem de 2,8% em relação aos valores obtidos pela espectofotometria de absorção atômica.

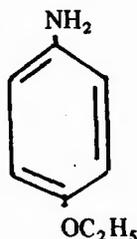
1 – INTRODUÇÃO

A fenetidina é uma amina aromática. Apresenta-se como um líquido incolor que passa a roxo ou pardo quando exposto à luz ou ao ar, (GRESSNER¹⁷). É solúvel em álcool ou éter e insolúvel em água. Na forma cloridrato, é solúvel em água, (MIALL & MIALL²³).

A fenetidina pode ser obtida por meio da etilação do nitrofenol, com o sulfato ou o cloreto de etila em meio básico e posterior redução do etoxi-nitrobenzeno, usando-se o ferro em presença do ácido clorídrico, (GRESSNER¹⁷). A separação dos isômeros pode ser feita por meio da extração com solventes imiscíveis, nos quais os isômeros são distribuídos em diferentes proporções, (FRANÇA¹⁴).

* Trabalho apresentado no 21º Congresso Brasileiro de Química, realizado em Porto Alegre, Rio Grande do Sul, em 1980.

No presente estudo, usou-se a p-fenetidina, cuja estrutura apresenta o seguinte aspecto, GIRAL¹⁵:



Este composto pode também receber as seguintes denominações, GIRAL¹⁵:

p-aminofenetol :
 p-etoxianilina
 p-aminó-fenol-etil-éter
 1 amino-4-etoxibenzeno
 4 etoxibenzenamina

Segundo BREWSTER⁵, o caráter básico da fenetidina deve-se ao fato dos grupos amino e alcoxi serem doadores de elétrons. Conseqüentemente, a p-fenetidina se oxida com muita facilidade.

LINCH²¹ verificou que aminas aromáticas, quando guardadas por muito tempo, se oxidam. Ele realizou pesquisas para verificar as condições de estabilidade dessas aminas. Constatou que uma adição de 0,001 a 0,05% de alquilxantato de sódio ou de potássio, dava estabilidade ao composto.

GOLDSMITH¹⁶ descobriu que a estabilidade da o-taluidina, o-anisidina e p-fenetidina pode ser feita por meio da acetoacetanilina. O mesmo autor cita ainda que a o-anisidina, a p-fenetidina e a o-cloroanilina podem ser estabilizadas pela acetoacetimida.

Devido as suas propriedades, a p-fenetidina apresenta grande variedade de aplicação tais como: intermediário na síntese de materiais corantes e produtos farmacêuticos, (ABLOV & NAZAROVA¹). Na medicina, um número relativamente sensível de derivados da p-fenetidina possuem ação fisiológica. O acetil-p-fenetidina (fenacetina), fenecol (p-fenetidina da glicocola), a lactofenina (p-fenetidina do ácido láctico) e o salacol, são usados muito freqüentemente, como antipiréticos e antineurálgicos. Um outro importante derivado da p-fenetidina, a halocaína, possui uma extraordinária ação anestésica, (SCHLENK²⁴). Um dos derivados mais usados da p-fenetidina é a dulcina ou sucrol. É um sólido 250 (duzentos e cinqüenta) vezes mais doce que o açúcar de cana e se emprega comercialmente como edulcorante, (FINAR¹³). LOGINOV & POLYANSKII²², obtiveram um rendimento de dulcina da ordem de 90% ao aquecer sete partes da uréia e uma parte de p-fenetidina em presença de cloreto de amônio.

BLOCK⁴ et alii estudaram o efeito das aminas primárias sob o crescimento do bacilo da tuberculose. Trinta e sete compostos foram pesquisados especialmente em relação a inibição do crescimento destes microorganismos, dentre eles a p-fenetidina. Testaram ainda o poder de inibição sobre o crescimento dos bacilos da tuberculose com produtos de combinação da p-fenetidina com bipropionil, bivaleril, bibutiril e 4,4 dimetilbenzil.

ALEKSANDROV³ pesquisou a ação tóxica de aminas aromáticas e nitrocompostos em ratos brancos, quando aplicados sobre a pele. Tendo concluído uma ordem decrescente da ação tóxica dos compostos estudados, na qual a p-fenetidina é a última da lista entre os líquidos.

ABLOV & NAZAROVA¹ estudaram espectrofotometricamente a estabilidade dos produtos da reação, da anilina e seus derivados com níquel, a 660 nm, em meio aquoso e a pH alcalino. As constantes de instabilidade obtidas demonstram que o sal complexo formado com a p-fenetidina é muito estável.

IJÍMA & HASHIMOTO¹⁹ estudaram espectrofotometricamente o composto vermelho obtido da ação catalítica do níquel II, na reação p-fenetidina-ferricianeto de potássio. Na faixa de pH 5,6 – 7,0, o limite de detecção é da ordem de $0,003\mu\text{g}$ de Ni^{+2} em 0,05 ml.

FILIPPOV¹² et alii estudaram a ação catalítica do Osmio IV, VI e VIII sobre a reação da p-fenetidina com o ion brometo. Constataram que o Osmio IV não possui ação catalítica e a elevação da temperatura não altera a sensibilidade da reação. A curva de calibração para determinação do Osmio é linear para o intervalo de 1×10^{-3} a $8 \times 10^{-2} \mu\text{g/ml}$. A maioria dos ions metálicos na concentração de 2×10^{-4} M, não interfere na determinação de Osmio, podendo ser usado EDTA para mascarar alguns ions.

DOLMANOVA⁸ et alii estudaram a ação catalítica do manganês na cinética da reação p-fenetidina e periodato de potássio, verificando que a absorbância da solução é proporcional à concentração da p-fenetidina para valores inferiores a 5×10^{-3} M. Propuseram também dois métodos espectrofotométricos para determinação deste ion. O primeiro, o pH 7,0, usando-se solução tampão de borato. O segundo, no intervalo de pH 3-4.

ALEKAIEV² et alii recomendaram um método, altamente sensível, para determinar ferro em soro sangüíneo. O método baseia-se na oxidação da p-fenetidina pela água oxigenada sob a ação catalítica do ferro III.

DOLMANOVA⁹ et alii estudaram o sistema p-fenetidina – água oxigenada – 2,2'bipiridil-dimetilformamida. As medidas de absorção do produto violeta, resultante da oxidação da p-fenetidina, foram usadas para determinação espectrofotométrica de traços de ferro III, num limite de detecção de $5 \times 10^{-5} \mu\text{g/ml}$. O método é mais seletivo do que o sistema p-fenetidina – 2,2'bipiridil – periodato de potássio – ferro.

Para BULGAKOVA⁶ et alii o cobre pode ser determinado espectrofotometricamente pela ação catalítica do cobre I sobre a p-fenetidina. O complexo cobre I – neocuproina. Após extração com clorofórmio, oxida a p-fenetidina na presença do sistema hidroperóxido de cumeno – álcool. As medidas de absorção foram realizadas no intervalo entre 15 – 20 minutos após início da reação.

Segundo FEIGL & ANGER¹¹ o cobre pode ser identificado através de sua ação catalítica sobre a reação de oxidação da p-fenetidina pela água oxigenada.

Tendo como base esta informação, procurou-se estabelecer um processo espectrofotométrico para a determinação de traços de cobre. Foram estudados alguns aspectos da reação tais como: espectro de absorção, pH, tempo, temperatura, velocidade de reação, concentração mínima dos reagentes, curva de calibração e a influência de alguns ions interferentes na aplicação do método.

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Aparelhagem

pHmetro “METROHM” modelo E 200 de fabricação suíça.

Espectrofotômetro visível – ultravioleta SPEKTROMOM modelo 204 de fabricação húngara, célula de vidro de 1 cm de luz.

Ultratermostato M. T. A. KUTEST, modelo 606, de fabricação húngara.

2.2 – Soluções

Alcoólica de p-fenetidina a 1%

Aquosa de água oxigenada a 10%

Aquosa de nitrato de cobre 2 ppm

Aquosa de nitrato de cobre 5 ppm

Aquosa de ácido sulfúrico (diversas concentrações)

Aquosa de cloreto de sódio a 10%

2.3 – Espectro de absorção

Para definir o $\lambda_{\text{máx}}$. levantou-se o espectro de absorção do composto corado, medindo-se uma mesma solução em diferentes comprimentos de onda.

Experimento I – Determinação do $\lambda_{\text{máx}}$.

Em balões aferidos de 25 ml foram adicionados 1 ml da solução de p-fenetidina 1%, 1 ml da solução de água oxigenada a 10% e 2 ml da solução de cobre II 5 ppm. Completados os volumes com água, foram feitas leituras em vários comprimentos de onda contra uma prova em branco, preparada de maneira similar.

Os resultados do experimento I estão apresentados na tabela 1 e no gráfico 1, os quais mostram que o produto corado resultante da reação p-fenetidina e água oxigenada apresenta maior absorção a 490 nm.

Tabela 1 – Determinação do $\lambda_{\text{máx}}$.

COMPRIMENTO DE ONDA	ABSORVÂNCIA
410	0,035
430	0,045
450	0,055
470	0,065
490	0,070
510	0,065
530	0,055
550	0,035

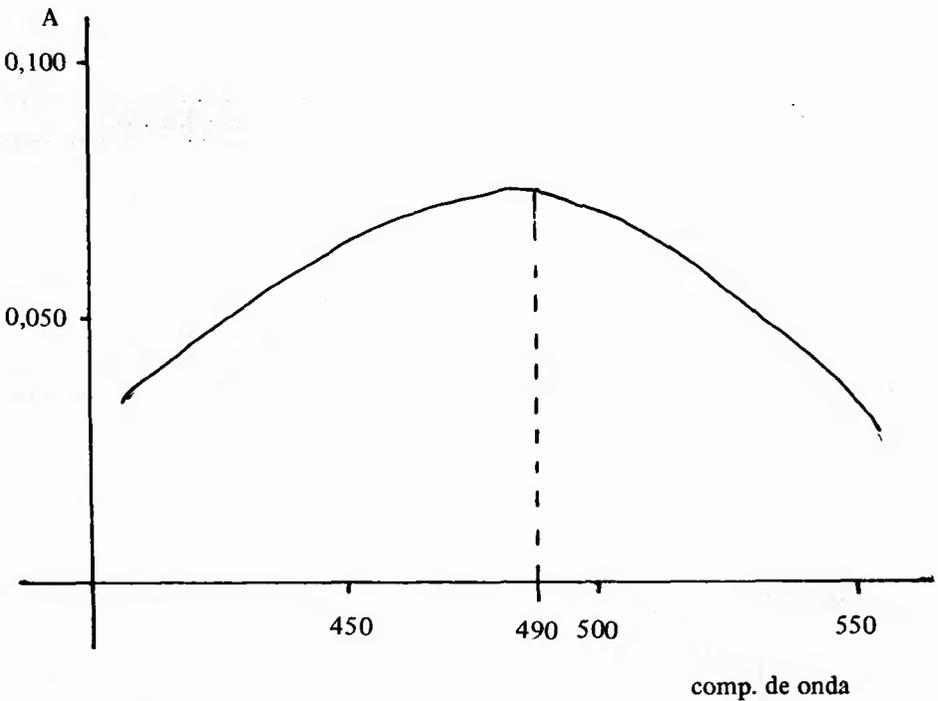


Gráfico 1 - Determinação do $\lambda_{\text{máx}}$.

2.4 – Estudo das condições da reação

2.4.1 – Estudo do pH

Para definir o pH da reação foram preparadas soluções em que se conservaram constantes as concentrações de todos reagentes e se fez variar o pH, com adição de hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico de diversas concentrações.

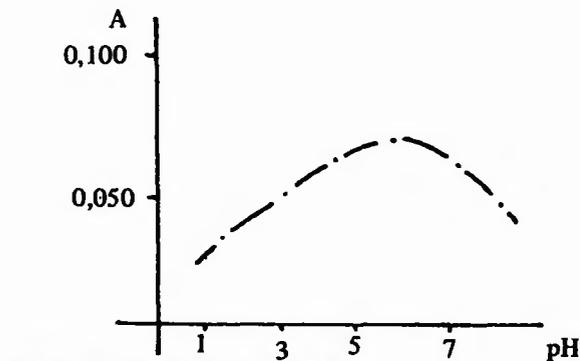
Experimento II – Estudo do pH da Reação

Em béqueres de 50 ml, adicionou-se 1 ml da solução de p-fenetidina a 1%, 1 ml da solução de água oxigenada a 10%, 2 ml da solução de cobre II 5 ppm e 16 ml de água. As soluções foram reguladas para o intervalo de pH 1 -7, verificou-se que acima de pH = 6, ocorre outro tipo de reação, dando principalmente um composto de coloração amarela, que absorve em uma faixa próxima do ultravioleta. Após regulado o pH, as soluções foram transportadas para balões de 25 ml e medidas a 490 nm contra uma prova em branco.

Os resultados dos experimentos II estão apresentados na tabela 2 e gráfico 2. Como se pode verificar, a reação se processa melhor no intervalo de pH 4-5.

Tabela 2 – Estudo do pH da reação

pH	ABSORBÂNCIA
1	0,030
2	0,050
3	0,065
4	0,080
5	0,085
6	0,075
7	0,060



2.4.2 – Tempo de formação do complexo

Para definir experimentalmente o tempo de formação do complexo da p-fenetidina, preparou-se uma série de soluções em que se conservaram constantes todos os reagentes e se fez variar o tempo entre a adição destes e as medidas de absorção.

Experimento III – Tempo de Formação do Complexo

Em balões aferidos de 25 ml foram adicionados 1 ml da solução de p-fenetidina a 1%, 1 ml da solução de água oxigenada a 10% e 2 ml da solução de cobre II 5 ppm. Em seguida, regulou-se o pH da solução para 5,0 com ácido sulfúrico e completou-se o volume com água. As amostras foram medidas a 490 nm contra um branco, conforme os tempos indicados na tabela 3.

De acordo com os resultados obtidos e expressos na tabela 3, a reação se completa após decorridos 120 minutos.

Tabela 3 – Medidas de absorção em função do tempo

TEMPO (min)	ABSORBÂNCIA
0	0,060
10	0,085
20	0,105
30	0,125
40	0,140
50	0,145
60	0,160
70	0,170
80	0,175
90	0,185
100	0,190
110	0,200
120	0,200
130	0,200
140	0,200
150	0,200
160	0,200
180	0,200
200	0,200

2.4.3 – Velocidade de reação e variação de temperatura

Tendo em vista que nas condições ambiente e reação em estudo completa-se após 120 minutos, estudou-se experimentalmente, a velocidade de formação do com-

posto corado em função do tempo e da temperatura. Com esta finalidade, realizaram-se alguns experimentos em que se conservou constante a concentração dos reagentes, fazendo-se variar os tempos entre a adição dos reativos e as leituras de absorção para uma determinada temperatura.

Experimento IV – Temperatura da Reação

Em béqueres de 50 ml foram adicionados 1 ml da solução de p-fenetidina a 1%, 1 ml da solução de água oxigenada a 10%, 2 ml da solução de cobre II 5 ppm e 16 ml de água. Após regulado o pH das soluções, estas foram transferidas para balões de 25 ml e aquecidas.

Cada série de solução foi estudada a uma determinada temperatura e durante os tempos de 5, 10, 20 e 30 minutos. Depois de aquecidas foram resfriadas à temperatura ambiente e em seguida completadas aos volumes e medidas a 490 nm contra seu respectivo branco. Cada amostra foi repetida 5 vezes e aos seus resultados aplicou-se o teste “Q”.

Os resultados do experimento IV estão apresentados nas tabelas 4, 5 e 6.

Na temperatura de 40°C, a reação se completa após 30 minutos. Para 50 e 60°C, os valores obtidos foram praticamente iguais, o que define como melhor resultado o tempo de 10 minutos e a temperatura de 50°C.

Tabela 4 – Medidas de absorção à temperatura de 40°C

TEMPO (min)	ABSORBÂNCIA
5	0,115
10	0,125
20	0,150
30	0,170
40	0,170

Tabela 5 – Medidas de absorção à temperatura de 50°C

TEMPO (min)	ABSORBÂNCIA
5	0,140
10	0,170
20	0,170
30	0,170
40	0,170

Tabela 6 – Medidas de absorção à temperatura de 60°C

TEMPO (min)	ABSORBÂNCIA
5	0,150
10	0,170
20	0,170
30	0,170
40	0,170

2.4.4 – Estudo da concentração dos reagentes no sistema

Experimento V – Concentração da p-Fenetidina no Sistema

Em béqueres de 50 ml foram adicionados volumes constantes das soluções de água oxigenada e de cobre II, fazendo-se variar as concentrações de p-fenetidina no sistema. Corrigido o pH para 5,0, as soluções foram transferidas para balões volumétricos de 25 ml e aquecidas a 50°C durante 10 minutos. As amostras foram resfriadas à temperatura ambiente, completadas aos volumes e finalmente medidas a 490 nm, contra seu respectivo branco.

Tabela 7 – Concentração de p-fenetidina

Ref.	ml de p-Fenetidina	ml água Oxigenada	ml de Cobre 2 ppm	Absorbância
1	0,5	1,0	2,0	0,185
B ₁	0,5	1,0	—	—
2	1,0	1,0	2,0	0,210
B ₂	1,0	1,0	—	—
3	1,5	1,0	2,0	0,210
B ₃	1,5	1,0	—	—
4	2,0	1,0	2,0	0,205
B ₄	2,0	1,0	—	—
5	2,5	1,0	2,0	0,210
B ₅	2,5	1,0	—	—

Os resultados obtidos e expressos na tabela 7 mostram que acima de 1 ml da solução de p-fenetidina não há modificações nas leituras de absorção, demonstrando que esta quantidade é suficiente.

Experimento VI – Concentração de Água Oxigenada no Sistema

Em béqueres de 50 ml foram adicionados 1 ml da solução de p-fenetidina e 2 ml da solução de cobre II, fazendo-se variar as concentrações de água oxigenada nos sistemas. A seguir procedeu-se de maneira idêntica a descrita no experimento IV.

A tabela 8 apresenta as estimativas médias das leituras de absorção pelas quais se verifica que volumes de água oxigenada acima de 1 ml não modificam o comportamento do sistema em relação à absorção.

Tabela 8 – Concentração de água oxigenada

Ref.	ml de p-Fenetidina	ml água Oxigenada	ml de Cobre II 2 ppm	Absorbância
1	1	1	2	0,205
B ₁	1	1	—	—
2	1	2	2	0,205
B ₂	1	2	—	—
3	1	3	2	0,210
B ₃	1	3	—	—
4	1	4	2	0,205
B ₄	1	4	—	—
5	1	5	2	0,210
B ₅	1	5	—	—

2.4.5 – Constante de velocidade da reação da p-fenetidina – Água oxigenada, em presença de cobre II

Segundo DANIELS & ALBERTY⁷, se todos os reagentes, exceto um, estiverem em grande excesso, de modo que suas concentrações relativas não mudem significativamente durante a reação, a velocidade do sistema pode ser calculada como de pseudo-primeira ordem em relação ao reagente de concentração mais baixa. Por este motivo foram usados somente sistemas em que as concentrações de p-fenetidina e de água oxigenada estavam em grande excesso em relação à do cobre.

Experimento VII – Constante de Velocidade à Temperatura Ambiente

Em béqueres de 50 ml foram preparadas 5 séries de amostras, contendo 1 ml da solução de p-fenetidina $7,3 \times 10^{-2}$ M, 1 ml da solução de água oxigenada $9,7 \times 10^{-1}$ M e 2 ml da solução de cobre II $7,8 \times 10^{-5}$ M. Após regulado o pH, durante o período de uma hora, em intervalos de 10 em 10 minutos, foram feitas leituras de absorção, a 490 nm, contra uma prova em branco.

Os resultados do experimento VII estão apresentados na tabela 9. O gráfico 3 foi construído projetando-se o logaritmo neperiano das médias das leituras contra o tempo em minutos. A constante de velocidade em relação a concentração do ion Cu^{2+} , foi determinada por meio da tangente do ângulo de inclinação.

Tabela 9 – Medidas de absorção à temperatura ambiente

TEMPO (min)	MEDIDAS DE ABSORÇÃO	ln A
10	0,085	- 2,5
20	0,105	- 2,3
30	0,125	- 2,1
40	0,140	- 2,0
50	0,145	- 1,9
60	0,160	- 1,8

Experimento VIII – Constante de Velocidade à Temperatura de 40°C

Em béqueres de 50 ml foram preparadas 5 séries de amostras conforme o procedimento descrito no experimento VII. Cada série de soluções foi aquecida à temperatura de 40°C, durante os períodos de 5, 10, 20 e 30 minutos. As amostras, após resfriadas à temperatura ambiente, foram completadas aos volumes com água e medidas contra seus respectivos brancos.

Os valores médios obtidos no experimento VIII estão apresentados na tabela 10 e no gráfico 4.

Tabela 10 – Medidas de absorção à temperatura de 40°C

TEMPO (min)	MEDIDAS DE ABSORÇÃO	ln A
5	0,115	- 2,2
10	0,125	- 2,1
20	0,150	- 1,9
30	0,170	- 1,8

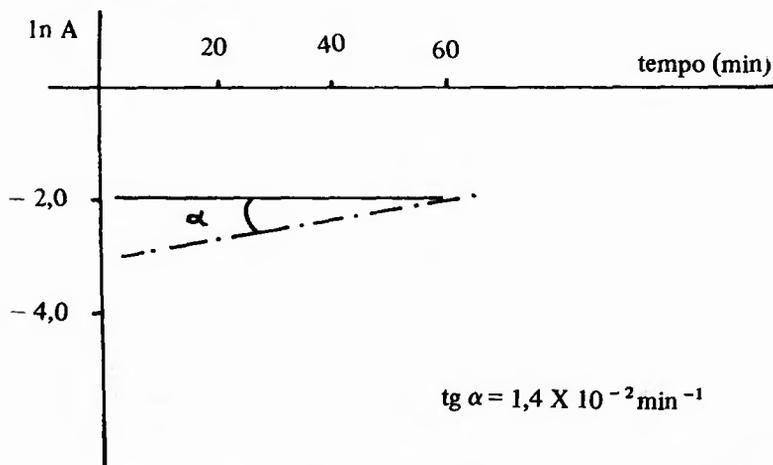


Gráfico 3 – Estudo da constante de velocidade à temperatura ambiente

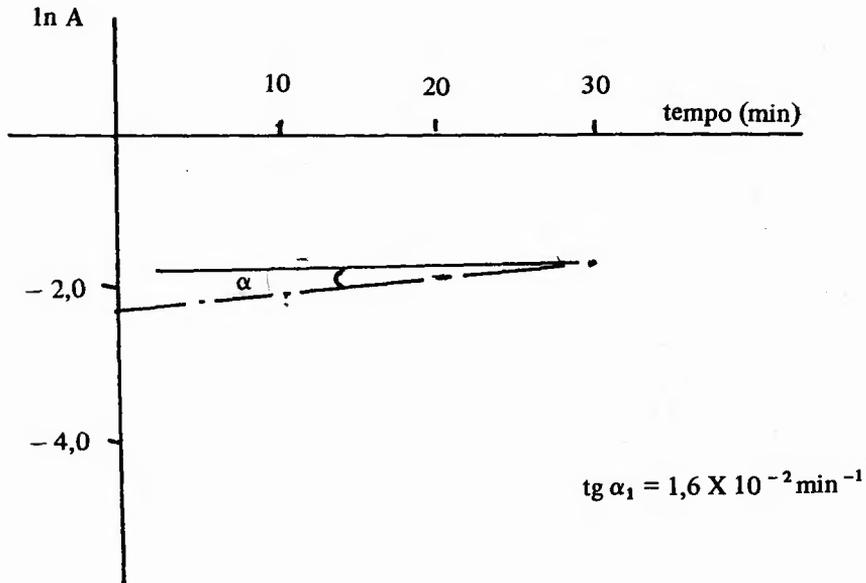


Gráfico 4 – Estudo da constante de velocidade temperatura de 40°C

3 – DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE COBRE

Definidas as condições do sistema, estudou-se a possibilidade de utilizar o composto corado, resultante da reação, como método para determinar traços de cobre II.

3.1 – Curva de calibração

Experimento IX – Determinação dos Pontos da Curva Padrão

Em 5 séries de 6 balões aferidos de 25 ml foram colocados 0, 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução de cobre II 2 ppm, 1ml de solução de água oxigenada a 10%, 1 ml de solução de p-fenetidina a 1% e 5 ml de cloreto de sódio a 10%. O pH da solução foi regulado para 5,0 com soluções de ácido sulfúrico.

As amostras foram aquecidas à temperatura de 50°C, durante o período de 10 minutos. Após resfriadas às condições ambientes, foram completadas aos volumes e em seguida, lidas a 490 nm contra as suas respectivas provas em branco.

A tabela 11 apresenta o esquema usado na preparação de cada série de amostra referente a esta parte experimental.

Tabela 11 – Distribuição dos volumes dos reagentes

REFERÊNCIA	ml Cobre	ml p-Fenetidina	ml H ₂ O ₂	ml NaCl	Vol. (ml)
1	1,0	1,0	1,0	5,0	25
2	2,0	1,0	1,0	5,0	25
3	3,0	1,0	1,0	5,0	25
4	4,0	1,0	1,0	5,0	25
5	5,0	1,0	1,0	5,0	25

Tabela 12 – Pontos da curva de calibração

REFERÊNCIA	LEITURAS DE ABSORÇÃO					\bar{X}
1	0,085	0,090	0,080	0,075	0,075	0,081
2	0,150	0,150	0,145	0,150	0,155	0,150
3	0,205	0,210	0,215	0,210	0,220	0,212
4	0,300	0,310	0,305	0,285	0,305	0,301
5	0,385	0,360	0,385	0,370	0,390	0,378

3.2 – Aplicação do teste “Q”

As medidas de absorção obtidas no experimento IX aplicou-se o critério estatístico proposto por DEAN & DIXON citados por ECKSCHLAGER¹⁰, para a eliminação dos resultados distorcidos em relação as estimativas das médias.

Tabela 13 – Comparativos dos valores de “Q”

REFERÊNCIA	Q _t	Q ₁	Q ₅
1	0,765	0,333	0,333
2	0,941	0,500	0,500
3	0,765	0,333	0,333
4	0,765	0,600	0,200
5	0,765	0,333	0,166

A tabela 13 contém os valores obtidos na aplicação do teste “Q”. Em todos os casos estudados, os valores de Q₁ e Q₅ foram inferiores aos tabelados, justificando que a estimativa da média de cada série representa os valores paralelos obtidos em cada conjunto.

3.3 – Regressão linear

A regressão linear é um tratamento matemático que tem como finalidade cor-

rigir os valores dispersos obtidos para os pontos da curva da calibração. É de grande importância sua aplicação ao método fotométrico, pois assegura a construção de um gráfico com maior precisão, diminuindo os possíveis erros de interpolação que somados aos experimentais podem desviar em muito os resultados analíticos.

Tendo como base estas informações, aplicou-se este processo aos valores experimentais obtidos no experimento IX, de acordo com a tabela 14.

Tabela 14 – Desenvolvimento da processão de regressão

REF.	x _i	y _i	x _i ²	x _i y _i	y
1	0,08	0,081	0,0064	0,0065	0,075
2	0,16	0,150	0,0256	0,0240	0,150
3	0,24	0,212	0,0576	0,0508	0,224
4	0,32	0,301	0,1024	0,0962	0,299
5	0,40	0,378	0,1600	0,1512	0,374

$$(\sum x_i) = 1,200$$

$$(\sum y_i) = 1,122$$

$$\sum x_i^2 = 0,352$$

$$\sum x_i y_i = 0,329$$

$$(\sum x_i)^2 = 1,440$$

$$(\sum y_i)^2 = 1,259$$

$$\sum x_i \sum y_i = 1,346$$

$$n = 5$$

3.3.1 – Coeficiente de inclinação da curva ou coeficiente de regressão de Y sobre X

$$b = \frac{\sum x_i \sum y_i - n \sum x_i y_i}{(\sum x_i)^2 - \sum x_i^2} = 0,934$$

3.3.2 – Coeficiente de interseção da linha de regressão

$$a = 1/n (\sum y_i - b \sum x_i) = 0,0002$$

3.3.3 – Equação da reta

$$Y = 0,934 x + 0,0002$$

3.4 – Coeficiente de extinção molar

O coeficiente de extinção molar é uma medida utilizada para expressar, de modo relativo, a sensibilidade de um método espectrofotométrico. Pode ser definido pela tangente do ângulo de inclinação da curva padrão, em que o cateto oposto repre-

sentas as leituras de absorção e o adjacente a concentração do ion metálico, em moles por litro, GRUWALD & KIRSCHENBAUN¹⁸. Pode também ser obtido por meio de lei de Beer.

$$A = \xi bc$$

$$A = 0,212$$

$$b = 1 \text{ cm de luz}$$

$$c = 0,38 \times 10^{-5} \text{ moles/l}$$

$$\xi = \frac{A}{bc} = 55,8 \times 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

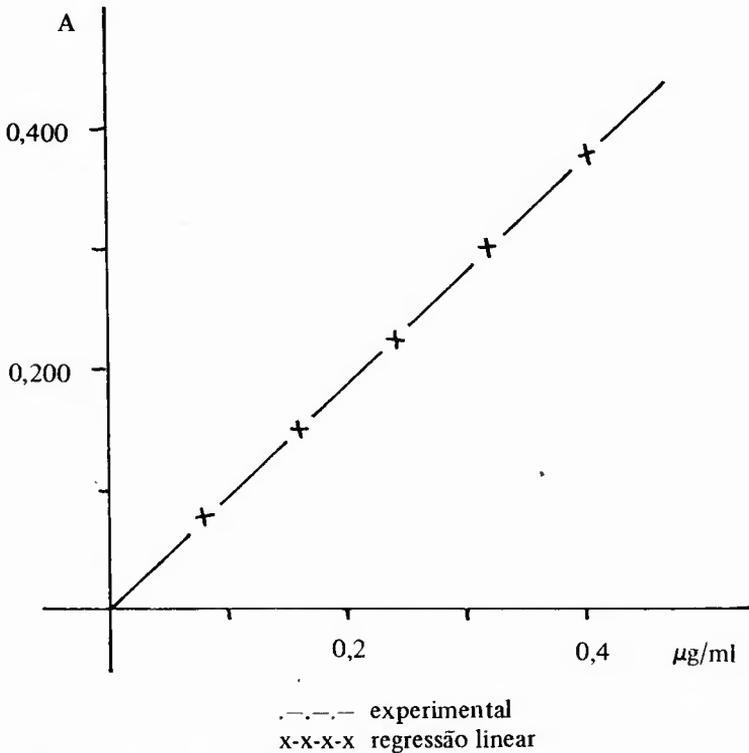


Gráfico 5 - Curva de calibração

4 - IONS INTERFERENTES E APLICAÇÃO DO MÉTODO

4.1 - Ions interferentes

Para estudar a influência de alguns ions em relação ao sistema p-fenetidina - água oxigenada - cobre II, realizou-se uma série de experimentos em que se conserva-

ram constantes as concentrações dos reagentes e se fez variar as dos interferentes.

Em béqueres de 100 ml foram adicionados 1 ml da solução de p-fenetidina a 1%, 1 ml da solução de água oxigenada a 10%, 5 ml da solução de cloreto de sódio 10%, 2 ml da solução de cobre II 2 ppm e alíquotas das soluções dos interferentes. As presenças destes últimos no sistema variaram em relação ao ion cobre II nas proporções 1:0,025; 1:0,05; 1:0,1; 1:0,5; 1:1; 1:5; 1:10; 1:25; 1:50; 1:100. Após ajustado o pH para 5,0, as soluções foram transferidas para balões aferidos de 100 ml, aplicando-se, em seguida, o mesmo processo usado para a obtenção da curva de calibração. Cada amostra foi repetida 3 vezes, tomando-se como base os valores médios, cujos resultados estão expressos nas tabelas 15 e 16.

Tabela 15 – Anions interferentes

Anion Interferente	Relação Cu/Interf	$\mu\text{g Cu/ml}$ presente	$\mu\text{g Cu/ml}$ encontrado	dif. $\mu\text{g Cu}$	desvio %
Carbonato	1:100	0,155	0,155	—	—
Cromato	1:1	0,155	0,300	0,145	+ 93,5
	1:0,5	0,155	0,260	0,105	+ 67,7
	1:0,1	0,155	0,170	0,015	+ 9,7
	1:0,05	0,155	0,160	0,005	+ 3,3
Nitrato	1:100	0,155	0,160	0,005	+ 3,3
Nitrito	1:100	0,155	0,155	—	—
Orto fosfato	1:100	0,155	0,145	0,010	— 6,5
	1:50	0,155	0,155	—	—
Sulfato	1:100	0,155	0,155	—	—

Tabela 16 – Cations interferentes

Cátion Interferente	Relação Cu/Interf	µg Cu/ml presente	µg Cu/ml encontrado	dif. µg Cu	desvio %
Alumínio	1:100	0,155	0,165	0,010	+ 6,5
	1:50	0,155	0,155	—	—
Bário	1:100	0,155	0,155	—	—
Cádmio	1:100	0,155	0,160	0,005	+ 3,3
Cálcio	1:100	0,155	0,150	0,005	- 3,3
Chumbo	1:100	0,155	0,165	0,010	+ 6,5
	1:50	0,155	0,155	—	—
Cobalto	1:100	0,155	0,160	0,005	+ 3,3
Cromo III	1:5	0,155	0,170	0,015	+ 9,7
	1:2	0,155	0,165	0,010	+ 6,5
	1:1	0,155	0,160	0,005	+ 3,3
Estrôncio	1:100	0,155	0,160	0,005	+ 3,3
Ferro II	1:5	0,155	0,175	0,020	+ 12,9
	1:2	0,155	0,170	0,015	+ 9,7
	1:1	0,155	0,160	0,005	+ 3,3
Ferro III	1:100	0,155	0,275	0,120	+ 77,4
	1:50	0,155	0,200	0,045	+ 29,0
	1:10	0,155	0,175	0,020	+ 12,9
	1:5	0,155	0,170	0,015	+ 9,7
	1:2,5	0,155	0,165	0,010	+ 6,5
	1:1	0,155	0,160	0,005	+ 3,3
Magnésio	1:100	0,155	0,155	—	—
Manganês	1:100	0,155	0,155	—	—
Niquel	1:100	0,155	0,160	0,005	+ 3,3
Potássio	1:100	0,155	0,155	—	—
Sódio	1:100	0,155	0,155	—	—
Zinco	1:100	0,155	0,155	—	—

4.2 – Aplicação do método

Para testar a capacidade do método, o mesmo foi aplicado a uma amostra de calcopirita e seus resultados comparados aos obtidos pela espectrofotometria de absorção atômica.

4.2.1 – Análise da amostra de Calcopirita (KOLTHOFF²⁰ et alii)

Amostra = Calcopirita

Granulação = 200 Mesh

Em béqueres de teflon de 150 ml colocou-se 0,2g da amostra, 20 ml de ácido clorídrico 1:1 e 2 ml de ácido nítrico concentrado. O sistema foi aquecido e levado a seco em banho maria. Quando seco, juntou-se 1 ml de ácido clorídrico a 20% e 10 ml de água. Separada a sílica, o filtrado foi transferido para um balão volumétrico de 500 ml e completado ao volume com água.

Uma alíquota de 25 ml da solução obtida foi transferida para um béquer de 150 ml e levada a seco em banho maria. O resíduo foi dissolvido em 25 ml de ácido clorídrico a 20% e transferido para um funil de separação. O ferro foi eliminado do sistema por extração em éter etílico. A fase aquosa foi novamente levada a seco e o resíduo dissolvido em água. Corrigido o pH da solução para 5,0, a mesma foi transferida para um balão de 100 ml e completada ao volume. Alíquotas de 1 ml desta solução foram transferidas para balões de 25 ml, nas quais aplicou-se o mesmo procedimento para obtenção dos pontos da curva de calibração.

Os resultados médios das análises realizadas pelos dois métodos estão apresentados na tabela 17. O valor médio obtido pelo método proposto apresentou um desvio de 2,8% quando comparado ao obtido pela absorção atômica.

Tabela 17 – Resultados médios obtidos nas análises

	Absorção Atômica	Método Proposto	Desvio Relativo %
% Cobre	5,0	4,86	2,8

5 – CONCLUSÕES

A reação p-fenetidina – água oxigenada, em presença de cobre II, na temperatura ambiente se completa após 120 minutos e a 50°C, depois de 10 minutos. O composto corado obtido é estável por 90 minutos.

A cinética da reação foi estudada para as temperaturas ambientes e 40°C. As constantes de velocidade foram estabelecidas considerando o sistema de pseudo-primeira ordem em relação ao íon cobre II, obtendo-se respectivamente $1,4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $1,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

O composto corado obtido obedece à lei de Beer para o intervalo de concentração de 0,08 – 0,40 ppm de cobre II, com leituras de absorção de 0,08 – 0,38.

Para estudar a capacidade do método proposto, foi definido o coeficiente de extinção molar, cujo valor $55,8 \times 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, o classifica como um processo muito sensível para a determinação de traços de cobre II.

Entre os íons estudados, não interferem no método os íons bário, cádmio, cálcio, carbonato, cobalto, estrôncio, fosfato, magnésio, manganês, níquel, nítrato, ni-

trito, potássio, sódio, sulfato e zinco. Os que mais interferem são os ions ferro II, ferro III, cromato e cromo III, que devem ser eliminados da solução.

O método foi aplicado em amostra de calcopirita e apresentou um desvio relativo da ordem de 2,8% quando comparado aos valores obtidos pela espectrofotometria de absorção atômica.

6 – ABSTRACT

The p-phenetidine/hydrogen peroxide system in presence of copper II produces a colored compound, which was used to determine spectrophotometrically traces of copper. The compound presents the maximum absorption at 490 nm and follows Beer's law in the interval between 0,08 ppm and 0,4 ppm of copper II, with an absorption range from 0,08 to 0,38. The kinetic of the reaction was studied at the temperature of 28°C and 40°C, the quantities of p-phenetidine and hydrogen peroxide used in the reaction greatly exceeding those of copper II. When the ratio of copper to p-phenetidine/hydrogen peroxide is less than of equal to 1:100, there is no interference from the following ions: barium, cadmium, calcium, carbonate, cobalt, magnesium, manganese, nickel, nitrate, nitrite, phosphate, potassium, sodium, strontium, sulphate, and zinc. The ions that show the highest interference are chromate, at the ratio of 1:0,5 and chromium III, iron II and iron III at the ratio of 1:1. The method was applied to a sample of chalcopyrite and presented a relative error of the order of 2,8% relative to the values obtained by spectrophotometric atomic absorption.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – ABLOV, A. V. & NAZAROVA, L. V. Effect of functional group in the ligand molecule on the stability of complex salts of nickel. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, Moscow, 5:1735-7, 1960. Apud *Chemical Abstracts*, Easton, 56 (6):5627, Mar. 1962.
- 2 – ALEKAIEV, A. A.; BONCHEV, P. R. ; RAIKOVA, D. Catalytic method for determination of iron in blood serum. *Mikrochim Acta*, Sofia 4:751-8, 1974. Apud *Chemical Abstracts*, Easton, 82(3):216, Jan. 1975.
- 3 – ALEKSANDROV, I. S. The relative toxic action of aromatic amine and nitro compounds on white mice when applied on the skin. *Journal of Physiology*, London, 20:1100-9, 1936; *Chemisches Zentralblatt*, Berlin, 2: 4360, 1937. Apud *Chemical Abstracts*, Easton, 33(16):6449, Aug. 1939.
- 4 – BLOCK, Hubert; LEHR, H.; ERLNMEYER, H. The metabolism of the tubercle bacillus. III. The effect of primary amines on the growth of tubercle bacillus. *Helvetica Chemica Acta*, Basel, 28:1406-10, 1945. Apud *Chemical Abstracts*, Easton, 40(17):5089, Sept. 1946.

- 5 – BREWSTER, R. Q. *Química orgânica*. Buenos Aires, Ed. Médico Cirúrgico, s.d. v. 2, p. 694.
- 6 – BULGAKOVA, A. M.; ANTIPOVA, G. Yu.; AGOROVA, L. A. Determination of copper. 20 Nov. 1969, Appl. 20 May 1968. Apud *Chemical Abstracts*, Easton, 72(24):536, June, 1970.
- 7 – DANIELS, F. & ALBERTY, R. A. *Física-química*. Rio de Janeiro, Ed. Livro Técnico, 1960. p. 88, 374-5, 378.
- 8 – DOLMANOVA, I. F.; PODDUBIENKO, V. P.; PESHKOVA, V. M. Determination of manganese by a kinetic method using the oxidation of p-phenetidine by potassium periodate. *Zh. Anal. Khim.*, Moscow, 25(11):2146-50, 1970. Apud *Chemical Abstracts*, Easton, 74(12):488, Mar. 1971.
- 9 – —; ZOLOTOVA, G. A.; MASKO, T. N. Kinetic determination of iron oxidation of p-phenetidine with hydrogen peroxide in the presence of dimethylformamide (D.M.F.). Moscow, Klim, Fak., Mosk. Gos. Univ., 1977. 15 p. Deposited Doc. 1977. VINITI. Apud *Chemical Abstracts*, Easton, 90(10):559, Mar. 1979.
- 10 – ECKSCHLAGER, Karel. *Errors measurements and results in chemical analysis*. London, Van Nostrand Reinhold, 1969. p. 124-6, 137-44.
- 11 – FEIGL, Fritz & ANGER, Vinzenz. Tests for the elements, their ions and compounds. In: — & —. *Spot tests in inorganic analysis*. 6. ed. Amsterdam, Elsevier Publ., 1972. cap. 4, p. 219.
- 12 – FILIPPOV, A. P.; ZYATKOVSKII, V. M.; YATSIMIRSKII, K. B. Kinetic method for osmium (VIII) determination based on the oxidation of p-phenetidine by bromate. *Zh. Anal. Khim.*, Moscow, 25(9): 1769-76, 1970. Apud *Chemical Abstracts*, Easton, 74(6):364, Feb. 1971.
- 13 – FINAR, I. L. *Química orgânica*. Madrid, Ed. Morota, 1960. p. 700.
- 14 – FRANÇA, 852, 377. Fractionating a mixture of organic isomers. Jan. 31, 1940. Apud *Chemical Abstracts*, Easton, 36(7): 1944, Apr. 1942.
- 15 – GIRAL, Francisco & ROJAHN, C. A. *Produtos químicos y farmacéuticos*. México, Ed. Atlante, 1946, v. 2, p. 933.
- 16 – GOLDSMITH, F. Wm. Stabilization of arylamines. Nov. 17, 1959. Apud *Chemical Abstracts*, Easton, 54(7):6671, Apr. 1960.

- 17 – GRESSNER, G. H. *Discionário de química y productos químicos*. Barcelona, Ed. Omega, 1975. p. 387.
- 18 – GRUWALD, E. & KIRSCHENBAUN, J. L. *Introduccion al analisis química quantitativa*. Madrid, Ed. Printice-Hall, 1973. p. 44, 91, 190, 287.
- 19 – IJIMA, Schunichiro & HASHIMOTO, Jinzo. Photoelectric colorimetry. IV. J. Chem. Soc. Japan, *Tokio*, 74:558-60, 1953. Apud *Chemical Abstracts*, Easton, 48(5):2505, Mar. 1954.
- 20 – KOLTHOFF, I. M.; SANDELL, E. B.; MEEHAN, E. J.; BRUCKENSTEIN, Stanley. *Quantitative chemical analisis*. London, MacMillan, 1972. p. 343.
- 21 – LINCH, Adrian L. Stabilization of aromatic amines. Sept. 18, 1956. Apud *Chemical Abstracts*, Easton, 51(10):7423, May, 1957.
- 22 – LOGINOV, N. E. & POLYANSKII, T. V. Dulcin. Jan. 31, 1946. Apud *Chemical Abstracts*, Easton 40(22):7234, Nov. 1946.
- 23 – MIALI, S. & MIALI, L. M. *Discionário de química*. 2. ed. México, Ed. Atlante, 1953. p. 429.
- 24 – SCHLENK, W. Fenoles. In: —. *Tratado de química orgánica*. Madrid, Ed. Morata, 1943. t. 2, p. 305-6.