Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Estudo espectrofotométrico de oxidação no sistema
Ferro(II)/Tiocianato e seu aproveitamento analítico”**

Fernando Grine Martins

Dissertação apresentada à Faculdade
de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
da USP, como parte das exigências para a
obtenção do título de Mestre em Ciências, Área:
Química

RIBEIRÃO PRETO – SP

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Estudo espectrofotométrico do sistema Ferro(II)/Tiocianato e seu aproveitamento analítico”

Fernando Grine Martins

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

Orientador: Prof. Dr. José Fernando de Andrade

RIBEIRÃO PRETO – SP

2002

“Deus nos segura pela mão e nos diz: Não temas, Eu te ajudo”

Is 41, 13

As pegadas do Senhor

“Uma noite tive um sonho...”

Sonhei que estava andando na praia com o SENHOR e, através do céu, passavam-se cenas da minha vida.

Para cada cena que se passava, percebi que eram deixados dois pares de pegadas na areia, um era o meu e o outro era do SENHOR. Quando a última cena da minha vida passou diante de nós, olhei para trás, para as pegadas na areia, e notei que muitas vezes no caminho da minha vida havia apenas um par de pegadas na areia.

Notei, também, que isso aconteceu nos momentos mais difíceis e angustiantes do meu viver. Isso me aborreceu deveras, e perguntei então ao SENHOR: “Senhor Tu me disseste que, uma vez que eu resolvi Te seguir, Tu andarias sempre comigo, todo o caminho, mas notei que durante as maiores tribulações do meu viver havia na areia dos caminhos da vida apenas um par de pegadas. Não compreendo porque, nas horas que eu mais necessitava de ti, Tu me deixastes.”

O SENHOR me respondeu: “Meu precioso filho, Eu te amo e jamais te deixaria nas horas de tua prova e do teu sofrimento. Quando viste na areia apenas um par de pegadas, foi exatamente aí que Eu te carreguei nos braços...”

A Deus e aos seres superiores, meus
agradecimentos pela luz e
energia fornecidas para o
progresso e a vitória desta
etapa.

"Não existe caminho para a felicidade... A felicidade é o caminho!"

Mahatma Gandhi

"Seja a mudança que você deseja ver no mundo"

Mahatma Gandhi

Aos meus pais, **Vera e Fernando**,
agradeço pelo dom da vida
por mim recebido, pelos
momentos de aflição que
me ajudaram a enfrentar e
amor e carinho que sempre
tiveram. Quando penso nas
palavras para agradecer, só
encontro: "Muito obrigado...
por tudo..."

“Quero melhorar em tudo. Sempre”

Ayrton Senna da Silva

A minha irmã, Daniela, pela
compreensão, estímulo e
carinho que sempre pude
encontrar.

LENDA ÁRABE

Diz uma linda lenda árabe que dois amigos viajavam pelo deserto e, em um determinado ponto da viagem, discutiram. Um deles, ofendido, sem nada a dizer, escreveu na AREIA:

HOJE, MEU MELHOR AMIGO ME BATEU NO ROSTO.

Seguiram e chegaram a um oásis onde resolveram banhar-se.

O que havia sido esbofeteado começou a se afogar, sendo salvo pelo amigo.

Ao recuperar-se, pegou um estilete e escreveu numa PEDRA:

HOJE, MEU MELHOR AMIGO SALVOU-ME A VIDA.

Intrigado, o amigo perguntou:

Por que depois que ti bati, escreveu na areia e agora que te salvei escreveu na pedra?

Sorrindo, o outro amigo respondeu:

Quando um grande amigo nos ofende, devemos escrever na areia, onde o Vento do Esquecimento e do Perdão se encarregam de apagar; porém, quando nos faz algo grandioso, devemos gravar na pedra da Memória do Coração, onde vento nenhum do mundo poderá apagar.

"A gente tropeça sempre nas pedras pequenas, porque as grandes a gente logo enxerga"

Provérbio japonês

"Não faço esculturas, na verdade, elas sempre estiveram lá. Eu apenas retiro os excessos"

Leonardo da Vinci

Ao amigo e orientador **Prof. Dr. José
Fernando de Andrade**, que
me auxiliou com dignidade,
sabedoria, confiança e
camaradagem a caminhar
nesta jornada, meus sinceros
agradecimentos e respeito.

"O rio só atinge o seu objetivo porque aprendeu a contornar os obstáculos"

Anônimo

"Maior que a tristeza de não haver vencido é a vergonha de não ter lutado"

Ruy Barbosa

Ao amigo Adriano (Dri), pelo apoio e ajuda durante esta caminhada, sem os quais ela seria ainda mais penosa. Pelos anos de amizade e coleguismo que temos... Que continuem a crescer com o tempo.

“A vida é uma pedra de amolar; ela vos desgasta ou afia, conforme o metal que sois feito”

Bernard Shaw

“A gente envelhece quando os lamentos começam a substituir os sonhos”

Carvalhinho

Ao Amigo Leandro, Mago, por toda
a sua colaboração durante
este estudo e por seu
imprescindível auxílio nas
questões de informática.

“A imaginação é mais importante que o conhecimento”

Albert Einstein

Ao Amigo Valdir, o nosso técnico
“Mcgyver”, que sempre
esteve presente na hora
certa e com a idéia propícia.
Meu eterno agradecimento
e reconhecimento por toda
a ajuda.

Agradecimentos

Aos colegas do laboratório: Adriano, Ana Paula, Cíntia, Cristina, Denise, Olímpia, Leandro, pelo companheirismo inigualável.

Aos amigos e colegas que fiz durante a graduação, em especial à Vânia, Daniela e Cristiano.

Ao apoio de todos os amigos do Departamento de Química, Roberta, Luciene, Luiza, dentre outros.

Aos funcionários do Departamento de Química, e em especial, à Seção de Pós-Graduação, pela atenção dispensada.

Aos docentes do Departamento de Química, pelos conhecimentos e experiências compartilhados.

A todos meus familiares, pela paciência e carinho.

Ao CNPq, pela bolsa fornecida.

Ao Departamento de Física, pela disponibilidade do programa de interfaceamento computacional.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Minha determinação, minha dedicação e o desejo que tenho de ser o número um, essa é a minha força”

Ayrton Senna da Silva

(1960/1994)

ÍNDICE

	página
ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS	iv
LISTA DE ALGUNS SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
I – INTRODUÇÃO	01
I.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	01
I.2. PSEUDO-HALETOS E HALOGENÓIDES	11
<i>I.2.1. Aspectos Gerais</i>	11
<i>I.2.2. Tiocianato, SCN</i>	15
<i>I.2.3. Tiocianogênio, (SCN)₂</i>	16
<i>I.2.4. O sistema Ferro/ Tiocianato</i>	18
II – OBJETIVOS	20
III - PARTE EXPERIMENTAL	22
III.1. REAGENTES E SOLUÇÕES	22
III.2. APARELHAGEM	24
III.3. TRATAMENTO DAS AMOSTRAS	25
<i>III.3.1. Rochas</i>	25
<i>III.3.2. Fármaco</i>	26

IV – RESULTADOS EXPERIMENTAIS	27
IV.1. EFEITO DA NATUREZA DO SAL FÉRRICO	28
IV.2. EFEITO DA ACIDEZ DO MEIO REACIONAL	30
IV.3. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO LIGANTE	33
IV.4. EFEITO DA TEMPERATURA	36
IV.5. EFEITO DO SOLVENTE	38
IV.5.1 – <i>Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio</i>	40
IV.6. CURVAS ANALÍTICAS	44
IV.7. ESTUDO DE REPETIBILIDADE E ESTABILIDADE	48
IV.8. ESTUDO SOBRE ALGUNS POSSÍVEIS INTERFERENTE	50
 V - APLICAÇÃO ANALÍTICA	 55
V.1. ROCHAS	55
V.1.1. <i>Método Analítico Proposto</i>	55
V.1.2. <i>Absorção Atômica</i>	57
V.2. FÁRMACO	58
V.2.1. <i>Método Espectrofotométrico Proposto</i>	58
V.2.2. <i>Absorção Atômica</i>	60
 VI – CONCLUSÕES	 61
 VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 64

ÍNDICE DE FIGURAS

	página
Figura 1: O elemento químico ferro.	01
Figura 2: Hematita (Fe_2O_3).	03
Figura 3: Pirita (FeS_2), São José dos Pinhais/PR.	03
Figura 4: Pequenas dobras em Itabiritos.	04
Figura 5: Jazida de ferro em Congonhas (MG), Quadrilátero Ferrífero.	04
Figura 6a: Escorrimento de ferrugem ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) proveniente da corrosão.	05
Figura 6b: Trecho do tubo de uma serpentina.	05
Figura 7: Hemácia/Hemoglobina.	07
Figura 8: Efeito da natureza de ânions sobre a banda clássica de absorção do sistema ferro(III)/ SCN^- , em meio totalmente aquoso.	29

	página
Figura 9: Efeito da concentração do ácido perclórico, sobre a banda de absorção do sistema, em presença de acetona.	32
Figura 10: Efeito do aumento da concentração de íons tiocianato sobre a absorção máxima do sistema, em meio contendo acetona.	35
Figura 11: Oxidação de Fe(II) a Fe(III) em função do tempo usando 1 (uma) gota de H ₂ O ₂ (30%).	39
Figura 12: Oxidação do Fe(II) a Fe(III) em função do tempo usando 5 (cinco) gotas de H ₂ O ₂ (30%).	41
Figura 13: Absorbância do padrão, Fe(III), nas condições ideais, usando cinco gotas de peróxido de hidrogênio.	42
Figura 14: Absorbância do padrão, Fe(III), nas condições ideais, sem adição de solvente orgânico.	43

	página
Figura 15: Curva analítica para o sistema $\text{Fe(III)/SCN}^-/\text{H}_2\text{O}$, em 480 nm.	45
Figura 16: Curva analítica para o Fe(III) , em presença de Fe(II) em meio aquoso.	46
Figura 17: Lei de Beer o para ferro total em meio misto contendo acetona.	47
Figura 18: Espectros obtidos das amostras “Hematita1” e “Hematita2”.	56
Figura 19: Espectro da amostra do fármaco.	59

ÍNDICE DE TABELAS

	página
Tabela 1: Efeito do aumento da temperatura sobre a absorção, em meio contendo solvente.	37
Tabela 2: Estudo de estabilidade para a formação dos complexos usando ferro (II) em função do tempo.	49
Tabela 3: Estudo sobre os possíveis interferentes no método para determinação de ferro.	51
Tabela 4: Estudo sobre os possíveis interferentes no método para determinação de ferro.	53
Tabela 5: Resultados experimentais encontrados na determinação espectrofotométrica de rochas.	56
Tabela 6: Resultados experimentais encontrados na determinação por absorção atômica de rochas.	57
Tabela 7: Resultados experimentais comparativos (ferro em rochas).	58
Tabela 8: Resultados experimentais comparativos (ferro em fármaco).	60

LISTA DE ALGUNS SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	absorbância
C	concentração analítica
cm	centímetro
Δ	variação
ECS	eletrodo de calomelano saturado
E_R(%)	erro relativo percentual
ε	absortividade molar ($\ell\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
$\bar{\varepsilon}$	absortividade molar média ($\ell\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
g	grama(s)
K_a	constante de dissociação de um ácido fraco HA
km²	quilômetro(s) quadrado(s)
ℓ	litro
λ	comprimento de onda correspondente ao valor máximo de absorção(nm)
$\lambda_{\text{máx}}$	comprimento de onda no máximo de absorção (nm)
mg	miligrama(s)
molℓ^{-1}	concentração molar (molaridade)
mℓ	mililitro
mmolℓ^{-1}	milimolar (concentração)

mM	milimolar (concentração)
nm	nanômetro (comprimento de onda)
pH	log negativo da concentração hidrogeniônica
ppm	partes por milhão ($\text{mg}\ell^{-1}$; $\mu\text{g}\text{m}\ell^{-1}$)
pKa	log negativo da constante de dissociação de um ácido fraco
r	coeficiente de correlação linear
T	temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
THF	tetraidrofurano
% (v/v)	concentração percentual (volume / volume)

RESUMO

Uma das linhas mais tradicionais de trabalho na área da Química é a de formação de complexos. Em nossos laboratórios tal, estudo é realizado de modo sistemático, geralmente envolvendo pseudo-haletos e haletos com cátions de metais de transição.

As intensas colorações produzidas pela maioria das reações de complexação, entre um pseudo-haleto e um metal, têm sido bastante exploradas espectrofotometricamente para a determinação individual ou a especiação do respectivo metal. A forte cor vermelha característica de complexos formados entre o ferro e o tiocianato é uma das maiores evidências da analogia existente entre os ligantes tiocianato e azoteto (N_3^-).

A pouca sensibilidade dos complexos formados no sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{SCN}^-$, em meio aquoso, dificulta a aplicação de métodos clássicos fotométricos mais rigorosos. Estudos feitos em nossos laboratórios, em presença de alguns solventes e usando ferro-II, têm mostrado uma rápida oxidação do metal, seguida por imediata complexação, o que vêm possibilitando novas estratégias para se determinar o total de ferro em uma amostra, bem como a sua especiação.

Objetivando dar continuidade a linha de pesquisa, que envolve o estudo da oxidação do ferro-II, vários parâmetros que afetam a velocidade de oxidação neste sistema reacional, assim como: acidez, concentração de ligante, temperatura e presença de solvente orgânico, foram cuidadosamente verificados. Reunindo as condições ideais necessárias para o estudo de complexação utilizando íons ferrosos, sendo elas:

$$\begin{aligned}C_{\text{HClO}_4} &= 30 \text{ mmol}\ell^{-1} \\C_{\text{SCN}^{--}} &= 250 \text{ mmol}\ell^{-1} \\C_{\text{Acetona}} &= 70 \% \text{ (v/v)} \\T &= 25^\circ\text{C} \\\lambda_{\text{máx}} &= 480\text{nm} \\\text{tempo de espera} &= 7 \text{ minutos}\end{aligned}$$

Após a sondagem espectrofotométrica do sistema, foram realizados estudos de calibração, de estabilidade, de precisão e de possíveis interferentes. A curva analítica espectrofotométrica, para a determinação de ferro total, obedece à lei de Beer ($r = 0,9993$), mostrando a potencialidade de aproveitamento analítico desse sistema. O valor da absorvidade molar média (ϵ) determinado foi da ordem de $2,10 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \ell\text{cm}^{-1}$. A faixa ideal de trabalho para a determinação de ferro é de 1 a 8 ppm. Comprovou-se uma boa precisão, bem como uma constância de leituras ótima para fins analíticos. Apenas as espécies NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , Co^{2+} e Cu^{2+} mostraram interferência significativas ($\text{Er} > 5 \%$) no método proposto.

Concluindo a aplicação analítica do método, foi realizada determinação de ferro em produtos farmacêuticos e rochas naturais. Estudos comparativos dos resultados foram feitos utilizando também a absorção atômica como medidas paralelas.

Na análise dessas amostras, o estudo comparativo entre a espectrofotometria e a absorção atômica apresentou resultados concordantes, não mostrando nenhuma interferência, visto que os erros percentuais obtidos acharem-se dentro do limite analítico comumente aceitável ($< 5\%$).

Os resultados obtidos mostraram a viabilidade e potencialidade do método espectrofotométrico proposto, como um método analítico alternativo para a determinação do ferro de maneira simples, precisa e exata.

ABSTRACT

One of the most traditional lines of work in the Chemistry is about the complex formation. In our laboratories this study is accomplished under a systematic way, principally involving pseudohalide and halide ligands with cations of transition metals.

The intense color produced by the reactions among the pseudohalide ligands and metal have been so much explored by spectrophotometric analyses. The strong red color characteristic of compounds formed between iron(III) and thiocyanate ions is one of the largest evidences of the analogy existent between the thiocyanate and azide(N_3^-) ligands.

Studies done in our laboratories in the presence of some solvents and using iron-II ion have showed a fast oxidation of this metal followed by immediate reaction between the pseudohalide ligand and the metal. The possibilities of new methods for determination of the total amount of iron in a sample, as well as its speciation, have been analysed.

During the study of the oxidation of the iron-II, several parameters that affect the oxidation speed in this system like: acidity, ligands concentration, temperature and presence of organic solvent, were verified carefully. This way, the recommended experimental conditions for a rapid oxidation and utilizing this system (determination of total iron) are:

$$C_{\text{HClO}_4} = 30 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 250 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{Acetone}} = 70\% \text{ (v/v)}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 480\text{nm}$$

$$\text{waiting time} = 7 \text{ minutes}$$

Calibration, stability, precision and diverse ions effect studies could be done using absorbances values for the ferric complexes that are measured at 480 nm. The analytical curve for the total iron determination, obeys the Beer law ($r = 0,9993$), showing potentiality for the analytical use of this system. The value of the average molar absorptivity is $2,10 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$. The ideal range of work for the determination of iron is from 1 to 8 ppm. A good precision was verified by suitable studies. About diverse ion effects, just the species NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , Co^{2+} and Cu^{2+} showed some interference on determination in the proposed method.

Concluding the analytical application of present method, determination of iron was tested in pharmaceutical product and natural rocks. Comparative studies of the results were made also using the atomic absorption as parallel measures.

In these analysis samples, the comparative study between the spectrophotometric and atomic absorption presented concordant results, not evidencing significant interferences (errors commonly acceptable, $<5\%$).

The obtained results showed the viability and potentiality of the proposed method, as an alternative analytical manner for the determination of the metal with precision and exactness.

I – INTRODUÇÃO

I – INTRODUÇÃO

I.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

O ferro (do latim **ferrum**) é conhecido e utilizado pela humanidade desde os tempos mais remotos. É o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, com 4,7% em peso, sendo também o elemento mais presente no núcleo terrestre^(1,2).

Por volta de quatro bilhões de anos atrás, a temperatura da Terra era de 2.000 °C. O planeta era uma mistura de diferentes elementos químicos, os mesmos que existem ainda hoje na Terra. A temperatura atingiu o ponto de fusão do ferro, que afundou até o centro do planeta em rotação, formando o núcleo, o qual está dividido em duas partes: o núcleo interno (formado por ferro sólido) e o núcleo externo (com ferro em estado líquido) por causa das condições de temperatura e pressão^(3,4). Tal fato é comprovado pela incapacidade do núcleo externo de transmitir ondas sísmicas, do tipo ondas secundárias, as quais conseguem passar apenas através de sólidos, não penetrando a parte externa ao núcleo terrestre⁽⁵⁾.

O ferro é um sólido acinzentado, maleável, ductível, duro, tenaz e brilhante (**Figura 1**). Entre as propriedades físicas, destaca-se seu **magnetismo** que é facilmente observado à temperatura ambiente, porém é de difícil observação quando aquecido, desaparecendo por volta de 790 °C⁽⁶⁾. Assim como esta, outras propriedades físicas do ferro dependem da

Figura 1 – O elemento químico ferro.

sua pureza e da natureza de suas impurezas⁽⁷⁾.

O ferro tem um ponto de fusão de 1535 °C e seu potencial padrão de oxidação (para formar o íon 2+) é de + 0,44 volt⁽⁴⁾.

Quanto às suas propriedades químicas, o ferro age como um metal: pode combinar-se com a maioria dos ametais sob aquecimento. Toma facilmente a posição do hidrogênio dos ácidos diluídos. Reage com o oxigênio produzindo um óxido misto de ferro (II) e ferro (III), Fe_3O_4 . O metal torna-se “passivo” quando mergulhado em ácido nítrico concentrado. Tal *passividade* é devido à formação de uma camada protetora de óxido; porém, quebrada a camada, perde-se a *passividade*⁽⁸⁾.

Não há certeza do início da ocorrência da produção de ferro no Brasil. Mas no século XIX, o barão de Eschwege construiu em Minas Gerais forjas catalãs, das quais saiu a matéria-prima para a fabricação de ferramentas de trabalho e ferraduras.

As maiores jazidas de minério de ferro ocorrem no centro daquele estado, na região conhecida como “Quadrilátero Ferrífero” ou “Central”, uma área de 7000 Km² formada pelas cidades de Belo horizonte, Santa Bárbara, Mariana e Congonhas, que formam os vértices de um quadrilátero.

A região do Quadrilátero Ferrífero é responsável por cerca de 75% da produção nacional de minério de ferro, sendo que mais da metade se destina ao mercado externo.

O metal ocorre na natureza como hematita (Fe_2O_3), Figura 2, de teor elevado (cerca de 60% a 70%), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ou hematita marrom (teor inferior a 60%), magnetita (Fe_3O_4), com elevado teor de 72%, siderita (FeCO_3) com médio teor (em torno de 48%), pirita (FeS_2) e como impureza em muitos minerais.

A pirita, **Figura 3**, não é aceita como uma fonte de ferro por causa da dificuldade de remover todo o sulfeto⁽⁹⁾. A *magnetita* também é conhecida como pedra-ímã, devido ao seu elevado poder magnético.

Na forma de substância simples aparece como ferro meteórico, embora seja raro.

Acredita-se que tenha sido provavelmente usado pelo Homem por volta de 6000 anos atrás e sua produção começou por volta de 1500 a.C., na atual Turquia, pelos hititas (antigo povo da Ásia Menor, séc. XIII-XII a.C)⁽¹⁰⁾.

Na natureza encontramos duas variedades de *hematita*, a rubra, quando pura, e a parda, quando hidratada, sendo neste último caso conhecida como *goethita*⁽¹¹⁾.

Figura 3 - Pirita (FeS_2).

Figura 2- Hematita (Fe_2O_3).

As grandes jazidas brasileiras de hematita originaram-se de antigos sedimentos limoníticos que sofreram desidratação por efeito de metamorfismo, cristalizando-se como óxido de ferro.

Ocorrem essas jazidas em rochas pré-cambrianas do Escudo Brasileiro.

Formam lentes dentro dos itabiritos (**Figura 4**), rochas metamórficas onde se observa a presença de lâminas escuras, constituídas de escamas brilhantes de hematita, que se alternam com lâminas claras compostas de quartzo granular.

As jazidas de ferro são trabalhadas a céu aberto, isto é, o minério é extraído sem a necessidade de abertura de galeria ou poços (**Figura 5**).

Figura 4 - Pequenas dobras em itabiritos.

Figura 5 - Jazida de ferro em Congonhas (MG), Quadrilátero Ferrífero.

É o metal produzido e consumido em maior quantidade. Quando puro, possui pouca utilidade prática; porém misturado com determinados elementos químicos como carbono, manganês, cromo, níquel, vanádio, molibdênio ou titânio, obtêm-se ligas com propriedades extremamente úteis, que são usadas em construção de edifícios, pontes, estruturas metálicas em geral, máquinas, veículos de todos os tipos, navios, ferramentas, etc⁽¹⁰⁾.

O termo arqueológico “Idade do Ferro” é aplicado, apropriadamente, ao período em que o ferro foi usado intensamente na produção de utensílios, como ferramentas, bem como ornamentos⁽⁶⁾. É quando ocorre o surgimento de cidades, processo que Gordon Childe chama de Revolução Urbana⁽¹²⁾.

A despeito de todas as suas muitas utilidades, o ferro apresenta um indesejável problema: ele sofre **corrosão** com facilidade (**Figura 6a e 6b**). É justamente em função disso que o ferro não é encontrado na natureza como elemento simples⁽¹⁰⁾. O Ferro exposto ao ar ou a ambientes úmidos, com o passar do tempo, apresenta sinais de corrosão. Esse processo, conhecido como enferrujamento, ocorre devido à presença de gases dissolvidos (CO_2 , O_2 ,...) nas águas de chuva e, em áreas industriais, pode também conter vestígios de muitas outras substâncias (ex. SO_2) que tornam a água ácida⁽⁴⁾, reduzindo a resistência e a durabilidade do ferro, tornando-o impróprio para muitos fins. A ferrugem, substância bem diferente do ferro, é marrom-avermelhada, porosa e quebradiça. Trata-se de óxido de ferro hidratado - composto constituído de ferro, oxigênio e água⁽¹³⁾. Uma vez iniciado o processo de ferrugem, ocorre um processo autocatalítico por natureza e que é bastante rápido. Por esta razão, é importante usar-se películas protetoras a fim de impedir a formação da ferrugem⁽⁴⁾.

Figura 6(a) - Escorrimento de ferrugem ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) proveniente da corrosão da armadura.

Figura 6(b) - Trecho de tubo de serpentina do resfriador apresentando severa corrosão.

A corrosão expressa a tendência espontânea do metal em retornar à sua forma de origem, ou seja, a de transforma-se no óxido do qual foi extraído.

O ferro se encontra em concentrações muito pequenas nos oceanos (0,05-2,0 mM), isso torna a especiação deste metal difícil. A determinação do estado de oxidação dos íons ferro torna-se importante, uma vez que este é um nutriente essencial ao metabolismo do fitoplâncton (fotossíntese, transporte de elétrons, redução de nitrato, dentre outras), sendo que Fe(II) é, provavelmente, seu nutriente preferido devido sua maior solubilidade.⁽¹⁴⁾

A determinação do ferro dissolvido e sua especiação em águas do mar requerem métodos analíticos rigorosos. Empregam-se técnicas como a espectrofotometria, que envolve ligantes com seletividade para o ferro ou um dos seus estados de oxidação, produzindo um complexo colorido com alta absorvidade molar. As técnicas de absorção atômica, voltametria de redissolução e quimioluminescência⁽²⁰⁾ também são utilizadas na determinação do ferro em águas de mares^(15,16).

Biologicamente, o ferro é um componente essencial na formação fisiológica da hemoglobina em quantidade suficiente para eritropoese (formação de hemácias) efetiva e para o transporte de oxigênio pelo sangue⁽³³⁾, além de servir como centro ativo de elétrons em metaloenzimas, tais como oxidases e desidratases⁽¹⁷⁾. Por ser um elemento fundamental aos seres vivos⁽¹⁾, é considerado o metal de transição mais importante para os sistemas biológicos. Aproximadamente 70% do ferro ativo nos mamíferos encontra-se na forma de complexos porfirínicos, tais como a hemoglobina (**Figura 7**), mioglobina e citocromos⁽¹⁸⁾.

O ferro também é um cofator de diversas enzimas essenciais, incluindo os próprios citocromos, que estão envolvidos no transporte de elétrons. O ferro, também, é necessário para o metabolismo das catecolaminas e para o funcionamento adequado dos neutrófilos. A absorção é maior quando os estoques de ferro são diminuídos ou quando a produção de células vermelhas sangüíneas está aumentada. Inversa-

***Figura 7 – Hemácia/
Hemoglobina.***

mente, altas concentrações de ferro diminuem a absorção. Quando ingerido nos alimentos, ou como suplemento, o ferro passa através da mucosa no estado ferroso e se liga à proteína transferrina. A absorção ocorre principalmente no duodeno e no jejuno proximal. O metal é transportado até a medula óssea para a produção de células vermelhas, na forma de complexo ferro-transferrina. A ligação com as proteínas plasmáticas é alta (90% ou mais)⁽¹⁹⁾.

O Ferro é armazenado como ferritina ou hemossiderina, principalmente nos hepatócitos e no sistema reticuloendotelial. Também pode ser armazenado nos músculos.

Tal metal, na forma de um complexo protéico, chamado ferredoxina, tem uma participação especial no metabolismo das plantas durante a realização do processo de fotossíntese^(17,21).

Em um indivíduo adulto sadio há menos de 5 g de ferro. A sua ingestão, na forma de Fe^{3+} em alimentos, deve ser de 10-15 mg/dia. Em 1974, o Conselho Nacional de Pesquisa dos EUA, recomendou uma quota dietética diária para adultos de 18 mg de ferro para a mulher e 10 mg para o homem. A

maior ingestão para a mulher deve-se ao fato da perda de ferro na menstruação, gravidez e lactação, além da perda na urina, fezes, suor, descamação da pele, quebra ou corte de cabelos e unhas e respiração. Um dos fatores que vão afetar a absorção de ferro e seu aproveitamento biológico é a forma deste no alimento. Sais de ferro (II) são absorvidos com mais eficiência. Portanto, desde que a maior parte do ferro no alimento esteja na forma de sais férricos, eles devem ser reduzidos para uma melhor absorção^(22,23). Deficiência de ferro em seres humanos pode causar danos à saúde, tais como: anemia, dor epigástrica, disfagia, estomatite, apatia, fadiga muscular, irritabilidade, vitiligo e outros⁽²⁴⁾.

De uma maneira geral, o ferro é considerado um metal de baixa toxicidade, contudo, mostra-se potencialmente mais tóxico do que outros elementos traço. Somente doses maiores que 200 mg/dia são tóxicas ao ser humano, sendo a dose letal de 200-250 mg de ferro/kg de peso.

O Homem tem uma capacidade limitada de excretar o excesso de ferro; em particular, falta-nos um meio de proteger células e tecidos contra a sobrecarga de ferro. Em consequência, um aumento na ingestão de ferro pode, em pouco tempo, levar a um aumento no nível de ferro do organismo. Sendo o ferro um metal pesado presente em maior quantidade em nosso organismo, ele é capacitado para catalisar as reações de oxidação de biomoléculas, produzindo radicais livres nos seres vivos. Ingestão de doses elevadas de sais de ferro pode causar diarreias e hemorragias, entre outros distúrbios^(25,26).

Uma variedade de técnicas são utilizadas para determinar ferro em amostras inorgânicas⁽²⁷⁻³²⁾, biológicas^(1,17,21,22,24,27-31,33) e alimentos^(28,31). A necessidade, cada vez maior de determinar concentrações mais baixas de ferro, fez com que as técnicas volumétricas e gravimétricas, largamente

utilizadas, fossem aos poucos sendo substituídas por técnicas instrumentais mais sensíveis⁽³⁴⁾. Na literatura, encontram-se várias citações sobre o uso de técnicas eletroanalíticas para sua determinação, na maioria das vezes, na forma de Fe(III)^(21,29). Dentre as técnicas normalmente usadas para ferro, merecem destaque as determinações colorimétricas^(1,21,35,36), a absorção atômica⁽³⁷⁻³⁹⁾, além dos métodos de fluxo⁽³⁹⁻⁴²⁾ auxiliadas por detecções ópticas⁽⁴²⁾. A absorção atômica para ferro é uma técnica de grande sensibilidade, detectando níveis de concentração da ordem de 10^{-6} a 10^{-7} mol ℓ^{-1} ; porém sua exatidão pode ser comprometida, devendo-se levar em consideração efeitos de matriz e interações com outros íons metálicos^(1,43).

O ferro forma compostos em dois estado de oxidação comuns, 2+ (ferroso) e 3+ (férico). O íon Fe^{2+} , em solução, tende a se oxidar à Fe^{3+} , na presença de oxigênio dissolvido e do próprio ar. Os sais de ferro são coloridos, sendo que muitos sais ferrosos são esverdeados e muitos sais férricos são marrom-amarelados.

A forma mais estável do íon ferro em solução é o estado 3+, cuja estrutura apresenta cinco elétrons no nível *d* e dependendo do campo ligante pode ser de *spim alto* ou *baixo*. Isto fornece uma configuração estável da camada exterior para o ferro (III), paramagnético, com um elétron para cada orbital. Com o estado de oxidação 2+ do ferro, este é, também, relativamente estável ao perder os dois elétrons da quarta camada, ficando os elétrons 2,6,6 na terceira camada⁽⁴⁾.

O Fe^{3+} é um bom agente oxidante e o Fe^{2+} é facilmente oxidado a Fe^{3+} . Desse modo, entende-se que toda solução de Fe^{2+} contenha um pouco de Fe^{3+} . Este processo torna-se mais lento em soluções acidificadas. Uma fonte de Fe^{2+} mais usada em laboratórios é o sal de Mohr, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, uma vez

que este sal apresenta maior resistência à oxidação. Normalmente as soluções de Fe^{3+} são extensivamente hidrolisadas, apresentando espécies, tais como $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$ e $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+}$ ⁽⁴⁴⁾.

Os óxidos conhecidos de ferro são: FeO , Fe_2O_3 e Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), todos apresentando uma tendência acentuada de formar compostos não-estequiométricos. As fórmulas de alguns destes compostos são:

Na maioria dos métodos analíticos citados na literatura, tem-se a determinação de ferro total^(39,45,46,65), muitas vezes na forma de Fe(III) ^(46,65) ou ainda como Fe(II) ^(39,45,47,48,65). Alguns referem-se apenas à determinação de ferro (II)^(49,63,64), enquanto outros, somente a ferro (III)⁽⁶⁰⁻⁶²⁾, sendo poucos os métodos de determinação simultânea^(16,17,40,66-74). PEHKONEN⁽²¹⁾ apresentou recentemente uma interessante revisão sobre os métodos de especiação de Fe(II) e Fe(III) .

Na determinação de Fe(II) utilizam-se quelantes que formam complexos com este íon, produzindo, geralmente, compostos intensamente coloridos e estáveis, utilizados principalmente em determinações espectrofotométricas.

Entre estes reagentes destacam-se a 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina (ortofenantrolina), 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (batofenantrolina), 2,2',2''-tripiridina e 3-(2-piridil)-5,6-bis(fenilsulfônico)-1,2,4-triazina dissódica (ferrozina), entre outros^(21,35).

Nas determinações de Fe(III) são utilizados reagentes como o tiocianato, ácido tioglicólico, ácido salicílico, 8-hidroxiquinolina, ácido 5-sulfoantranílico, sal R nitroso, tiron, cupferron, etc. Um reagente que pode ser utilizado para distinguir íons Fe(III) de Fe(II), pois este não interage com íons Fe(II), é o ácido 8-hidroxi-7-iodo-5-quinolinossulfônico, mais conhecido por ferron. Este composto reage com íons Fe(III) numa proporção ligante:metal de 3:1, formando um complexo estável de coloração verde. A intensidade de cor varia com a concentração de ferro⁽⁷⁵⁾.

1.2. - PSEUDO-HALETOS E HALOGENÓIDES

1.2.1. - Aspectos Gerais

Existe um certo número de radicais inorgânicos que no estado livre possui propriedades semelhantes às das halogênios elementares e, quando em forma de ânions, têm propriedades análogas às dos haletos. Estas espécies foram chamadas halogenóides por BROWN e colaboradores e denominadas pseudo-haletos por BIRCKENBACH & KELLERMANN, conforme literatura citada por SANTOS⁽⁷⁶⁾, MOELLER⁽⁷⁷⁾ e BRASTED⁽⁷⁸⁾.

Assim, pseudo-haleta designa agrupamentos atômicos tais como OCN^- , SCN^- , SeCN^- , N_3^- , CN^- e seus isômeros estruturais. E o termo halogenóide denomina “qualquer agregado químico”, constituído por dois ou mais átomos

eletronegativos, que manifestem certas características dos halogênios e haletos, quando no estado molecular e iônico respectivamente.

De acordo com a literatura ainda, em 1934, WALDEN & AUDRIETH publicaram uma extensa revisão sobre “radicais inorgânicos livres” - especificamente os mesmos estudados por BIRCKENBACH & KELLERMANN, adotando também a definição “halogenóide” para qualquer agregado químico univalente, composto de pelo menos dois átomos eletronegativos, os quais mostram no estado livre características dos halogêneos e que combinam com hidrogênio para formar um ácido e, com prata, para formar um sal insolúvel em solução aquosa. No estado molecular seriam chamados de “halogenóides livres” e quando ânions “íons halogenóides”.

Os textos de MOELLER⁽⁷⁷⁾, BRASTED⁽⁷⁸⁾, COTTON⁽⁷⁹⁾, HUHEEY⁽⁸⁰⁾, entre outros, revelaram propriedades químicas e físicas comuns aos haletos e pseudo-haletos, que servem para evidenciar a estrita semelhança entre as duas classes. Dentre elas, algumas características são:

- A) Usualmente são muito voláteis, quando no estado livre;
- B) São freqüentemente isomorfos, quando no estado livre e sólido;
- C) Seus sais de Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+} são insolúveis em água (precipitados brancos);
- D) Reagem com hidrogênio formando ácidos correspondentes;
- E) Os íons halogenóides podem ser oxidados a halogenóides livres por agentes oxidantes;
- F) Formam compostos entre si (inter-halogenóides) e compostos com halogêneos (inter-halogenados).

Segundo BRASTED⁽⁷⁸⁾, uma possível razão para a similaridade entre as classes (haletos e halogenóides) está na constituição de suas estruturas eletrônicas. Considerando-se a teoria do octeto, os elétrons de valência de todos os átomos do grupo halogenóide podem ser arranjados de tal modo que resultem sempre orbitais saturados e mais um com apenas sete elétrons:

cianeto	=	(4+5) ou 2+7 = 9
Tiocianato	=	(6+4+5) ou 8+7 = 15
azida ou azoteto	=	(5+5+5) ou 8+7 = 15
Selenocianeto	=	(6+4+5) ou 8+7 = 15
1,2,3,4-tiatriazol-5-tiolato	=	(4+12+15) ou 8+8+8+7=31

Apesar da grande semelhança entre as duas classes (haletos e halogenóides), há pelo menos duas diferenças marcantes entre elas:

1ª) A insaturação dos halogenóides, a qual lhes confere acentuadas propriedades como agentes complexantes.

2ª) A força de seus ácidos. Ácidos constituídos por haletos são bem mais fortes conforme pode ser visto, por exemplo, pelos valores de pKa seguintes: $\text{HCl} \cong 0,7$; $\text{HN}_3 \cong 4,7$ e $\text{HCN} \cong 9,1$.

A principal característica dos pseudo-haletos é, sem dúvida, a capacidade de formação de complexos estáveis com a maioria dos metais de transição, permitindo o desenvolvimento de novos métodos analíticos e o estudo da obtenção de constantes de equilíbrio (formação) de complexos.

O alvorecer dos complexos de pseudo-haletos começou durante o século dezenove; de fato o primeiro complexo de coordenação, o Azul da Prússia, foi descoberto em 1704.

Desde então, vários estudos envolvendo pseudo-haletos vêm sendo realizados. De início usando cianeto, chegando-se ao azoteto e tiocianato, os quais têm sido objeto de uma linha de pesquisa neste grupo.

1.2.2. - Tiocianato, SCN⁻

Dentre os pseudo-haletos, o comportamento químicos do tiocianato é dos mais interessantes e, apesar de se conhecer diversos fenômenos que o envolvem, resta ainda elucidar muitos aspectos da química clássica deste ligante.

O ligante SCN⁻ apresenta a possibilidade de ligação com o metal pelo átomo do S ou do N, resultando nos complexos de tiocianato e isotiocianato, respectivamente. A mudança de coordenação da forma M-SCN para a forma M-NCS pode estar relacionada com o tipo de metal da classe *a* ou *b*, isto é, os “ácidos duros e moles”, segundo o clássico conceito de PEARSON⁽⁸¹⁾. No caso de “ácidos duros”, a ligação é feita através do N formando os isotiocianatos e, em “ácidos moles”, através do S originando os tiocianatos.

Nos compostos em que aparecem ligantes associados com capacidade π -receptora aumentada, evidências existem mostrando que a ligação através do S é favorecida. Outro aspecto a considerar é a natureza do solvente. Solventes com alta constante dielétrica dão lugar a uma só forma complexa, enquanto que os de baixa polaridade podem dar lugar a ambos os isômeros.

De acordo com a referência acima, BURMEISTER & BASOLO realizaram análises a respeito da isomeria de posição envolvendo metais de transição.

O ligante SCN⁻ pode atuar como ligante ponte exercendo marcada influência na estabilidade, estrutura e outras propriedades dos compostos de coordenação. Tal comportamento foi sustentado por estudos de raio X de alguns complexos.

1.2.3. - Tiocianogênio, (SCN)₂

Este halogenóide é obtido por cristalização de soluções concentradas em cloreto de etila, brometo de etila ou éter dietílico, quando resfriadas até -70 °C.

Funde-se entre -2 e -3 °C resultando um líquido amarelo, que se polimeriza irreversivelmente para dar um paratiocianogênio (SCN)_x de cor avermelhada. Medidas crioscópicas do tiocianogênio em soluções de bromoformio levam à fórmula (SCN)₂.

Estudos de seus polímeros ainda estão incompletos. Um grande número de reações químicas do tiocianogênio em soluções tem sido estudados. As de maior interesse envolvem o poder de oxidação do halogenóide em questão, bem como seu caráter analógico ao dos halogênios:

Análogo ao I₂, o tiocianogênio pode ser utilizado como reativo volumétrico de oxidação e para determinar o grau de saturação de estruturas orgânicas.

O tipo de reação acima indica a seguinte estrutura:

..

..

Experiências com raio X também indicam tal estrutura.

Tiocianogênio em soluções foi primeiramente obtido por SÖDERBÄCK, segundo as referências citadas, através da oxidação em uma suspensão etérea de tiocianato de prata com iôdo ou bromo.

1.2.4 – O Sistema Ferro/Tiocianato

Dentre os metais de transição o ferro é o mais estudado, isso é dado a sua importância biológica^(1,17-19,22-24,33), seja para o diagnóstico da anemia ou para a sua determinação em águas e alimentos. Por ser um elemento essencial à vida apresenta uma rica literatura sobre suas influências e aplicações ao Homem, bem como técnicas para sua determinação^(13, 15, 16, 20, 26, 39, 41).

A aplicação do íon tiocianato (SCN^-), como complexante para alguns cátions, tem sido investigada em diversos laboratórios de Química Analítica, o melhor entendimento de sua coordenação leva ao desenvolvimento de método de determinação analítica.

Ao funcionar como complexante, o íon tiocianato, assemelha-se particularmente ao íon azoteto (N_3^-), outro pseudo-haleto, quanto às reações com alguns íons metálicos. A principal analogia é a intensa coloração vermelha desenvolvida, em meio ácido, com cátions de ferro (III)⁽⁵¹⁻⁶³⁾, muitas vezes explorada para fins analíticos, em especial, “colorimetricamente”^(1,21,35,36). Apresentando coeficientes de absorvidade molar na ordem de 7000 para o SCN^- e 3500 para o N_3^- , em meio aquoso. O íon tiocianato, embora tenha mostrado menor poder complexante que o azoteto, apresenta boa estabilidade química.

Há a possibilidade da aplicação de tal propriedade em determinações instrumentais mais sensíveis, isto é, as determinações combinadas com outras técnicas, as chamadas injeções de fluxo⁽³⁹⁻⁴²⁾.

O mesmo efeito “colorimétrico” é observado em ferro (II), com menor absorção, porém não menos útil para sua determinação⁽⁶⁴⁾.

Em seus estudos, ANDRADE⁽³⁵⁾ verificou que a presença de solventes orgânicos torna mais sensível a banda de absorção, comparada àquela observada pela formação dos complexos vermelhos em meio aquoso.

CHACAROLLI⁽¹³⁾ observou uma rápida oxidação do ferro (II) no sistema ferro/azoteto e a subsequente complexação. Dada a analogia, já citada, o mesmo poderia ser observado para o meio reacional ferro/tiocianato.

Dessa forma, a forte coloração avermelhada, bem típica dos complexos formados em meio ácido, vem sendo explorada espectrofotometricamente, o que permitiu a montagem de vários métodos analíticos para a determinação do metal^(61,62,65), do ligante^(16,82) e das constantes de equilíbrio envolvidas⁽⁵⁵⁾, além de outros parâmetros^(39,66,67).

Tendo-se como base os estudos mais recentes realizados em nossos laboratórios, utilizando o meio reacional ferro/azoteto/tetraidrofurano, pretendeu-se neste projeto observar o sistema análogo ferro /tiocianato/acetona, quanto a oxidação do metal, complexação e possível aproveitamento analítico (espectrofotometria). Os resultados certamente permitiriam uma comparação entre os citados sistemas complexos.

II – OBJETIVOS

II – OBJETIVOS

A acentuada presença do elemento químico ferro na sua crosta da Terra, bem como a sua participação em sistemas biológicos, o torna um elemento de intenso interesse seja no campo da ciência ou no campo da medicina.

Uma das linhas mais tradicionais de trabalho na Química é a de formação de complexos. Em nossos laboratórios tal estudo é realizado de modo sistemático, envolvendo geralmente pseudo-haletos e haletos com cátions de metais de transição.

As intensas colorações produzidas pela maioria das reações de complexação, entre um pseudo-haleto e um metal, têm sido bastante exploradas espectrofotometricamente para a determinação individual ou a especiação do respectivo metal. A forte cor vermelha característica de complexos formados entre o ferro (III) e o tiocianato são resultado de sua alta estabilidade, que justifica o grande interesse do ponto de vista analítico.

Assim, o principal objeto de estudo deste projeto é analisar a oxidação que todo o ferro (II) sofre para ferro (III), em meio contendo solvente orgânico, reunindo as melhores condições experimentais para que tal processo ocorra: acidez do meio reacional, concentração do ligante, temperatura e a presença do solvente orgânico. Feito isso, procurou-se utilizar tais condições para o aproveitamento analítico do sistema, criando novos métodos espectrofotométricos na determinação do ferro com tiocianato, em meio de acetona, para quantizá-lo de maneira simples, precisa, exata e com baixo custo.

Após reunir as condições ideais (otimização), serão realizados estudos de calibração, de estabilidade, de precisão e de possíveis interferentes, bem como ainda, a aplicação prática do método desenvolvido em amostras reais.

Para tal, decidiu-se verificar a concentração de ferro total em rochas e fármacos.

Estudos comparativos dos resultados espectrofotométricos serão realizados, empregando-se a absorção atômica como medidas paralelas.

III – PARTE EXPERIMENTAL

III – PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados foram de procedência Merck, Aldrich, Reagen, Mallinckrodt (grau analítico PA).

As padronizações potenciométricas utilizadas realizaram-se através de titulações com soluções de hidróxido de sódio, nitrato de prata e EDTA (empregadas como padrões secundários), isto é, suas concentrações foram exatamente obtidas ($\text{NaOH} = 0,0994 \text{ mol}\ell^{-1}$, $\text{AgNO}_3 = 0,0876 \text{ mol}\ell^{-1}$ e $\text{EDTA} = 0,0461 \text{ mol}\ell^{-1}$. Usando-se adequadas e respectivas soluções padrão (ftalato ácido de potássio, cloreto de potássio e solução de zinco-II).

A cada sistema reacional (neutralização, argentimétrica ou complexação) empregou-se um eletrodo indicador adequado e outro de referencia (ex. de vidro, calomelano saturado, prata/cloreto de prata, etc).

Construindo-se uma tabela dos volumes gastos (padrão) e das variações (pH ou potencial) calculando-se a primeira e segunda derivadas, a fim de determinar o ponto de viragem. A concentração da substância é conhecida através dos resultados gráficos e cálculos.

As soluções estoque de ferro (III) $4,31.10^{-2} \text{ mol}\ell^{-1}$ foram preparadas usando-se os sais de perclorato de ferro(III), $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3.x\text{H}_2\text{O}$, e de sulfato de amônio e ferro (III), $(\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2.12\text{H}_2\text{O})$. O meio deve estar inicialmente acidificado com ácido perclórico, para a solução final permanecer num $\text{pH} \cong 1-2$. A padronizado foi feita com EDTA, $4,61.10^{-2} \text{ mol}\ell^{-1}$, via volumetria de complexação.

A preparação da solução estoque de ferro (II) $8,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\ell^{-1}$ foi feita usando sal de Mohr, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Antes de seu preparo, desoxigenou-se a solução através do borbulhamento de nitrogênio na água destilada usada na preparação, para garantir a existência apenas da espécie ferrosa. A oxidação do ferro (II) a ferro (III) é espontânea em solução, não devendo-se estocá-la por um período longo, para os determinados fins deste trabalho.

A solução de ácido perclórico $2,94 \text{ mol}\ell^{-1}$ foi padronizada com hidróxido de sódio $9,940 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\ell^{-1}$ por volumetria potenciométrica de neutralização (eletrodo combinado de vidro), usado para ajustar o pH das soluções de ferro.

O solvente utilizado, acetona (Mallinckrodt-PA), foi usado sem qualquer tratamento prévio.

A solução de tiocianato de sódio (NaSCN) $2,86 \text{ mol}\ell^{-1}$ foi padronizado potenciometricamente com nitrato de prata $8,76 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\ell^{-1}$ via titulação volumétrica de precipitação (com eletrodo de fio de prata mais ECS).

Todas as soluções salinas usadas nos estudos de interferência, foram preparadas em concentrações de $0,2 \text{ mol}\ell^{-1}$, a partir de reagentes de grau analítico. As padronizações não foram realizadas devido ao caráter de tal estudo. Para a análise dos cátions utilizou-se preferencialmente os respectivos nitratos e cloretos e, na análise dos ânions os de sódio e amônio. Tais escolhas se devem à indiferença dessas espécies quanto à interação com os íons de interesse.

III.2 - APARELHAGEM

As medidas espectrofotométricas foram realizadas num aparelho UV-V BECKMAN, modelo DU-70, munido com cubetas de quartzo de 1,00 cm de percurso óptico.

Os experimentos envolvendo espectrofotometria por chama foram realizados num espectrofotômetro SHIMADZU, modelo AA-680, utilizando lâmpada (fonte) de ferro da mesma procedência.

O estudo do efeito da temperatura foi realizado com um Banho Termostático Tecnal, modelo TE-184, o qual permitiu manter controlada a temperatura da célula e do meio reacional.

As titulações potenciométricas foram feitas usando vidraria diversa e aparelhos comuns de laboratório, além do medidor de pH e do potenciômetro MICRONAL, modelo B-374 e bureta de pistão (5 mL) da Metrohm.

Programa de computador, desenvolvido pelo Departamento de Física desta Faculdade, permitindo o uso dos dados oriundos do espectrofotômetro para a confecção de gráficos num programa especializado para tal finalidade, ORIGIN. A versão do ORIGIN utilizada foi a 5.0.

III.3 – TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

III.3.1 – Rochas

Para esse estudo foram utilizadas duas amostras (hematita1 e hematita2), as quais já estavam à disposição em nosso laboratório. Quanto à origem, as rochas foram cedidas pelo antigo Setor de Geologia que existia em nossa Faculdade (DFM), porém poderiam ser de uma outra fonte qualquer. As amostras passaram por uma análise de fluorescência de raio-X, realizada no NIPEM (FORP)- USP, para determinação qualitativa dos elementos presentes em cada uma delas. Na “Hematita 1” foram encontrados os seguintes elementos: Fe, Ti, Mn, Ca, Si, Al, Y, Nd, Ce e La e na amostra “Hematita 2” os elementos obtidos foram : Fe, Ti, Mn, Ca, Al e Si. Sendo hematitas. A quantidade de ferro (óxido) é predominante em ambas e muito desse “contaminantes” são apenas traços.

As amostras foram preparadas para ter uma concentração de $2,86 \text{ mol}\ell^{-1}$, considerando-se 100 % de óxido de ferro (Fe_2O_3) nas amostras, pesando-se em torno de 0,11 g de cada rocha, massas que foram transferidas para um béquer, juntamente com água destilada. Foram adicionadas, sob agitação e aquecimento, aproximadamente 30 mL de HClO_4 e de 50 mL de HCl concentrados até a completa dissolução. Em seguida, foram tratadas com fervura e várias adições de água, isso foi feito para eliminar o excesso de cloreto. Sendo a solução transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 500 mL, completando-se até a marca com água destilada.

III.3.2 – Fármaco

O Fármaco IRONFER (Laboratório União Química, lote 008616) apresenta-se na forma de comprimidos, que segundo a bula tem 40 mg de ferro elementar cada. Para romper o revestimento foram adicionados, em um erlenmeyer, 10 mL de água destilada e cerca de 15 mL de HClO₄ concentrado sob cuidadoso aquecimento e agitação, nessa etapa a solução adquiriu uma coloração negra. Em seguida adicionaram-se pequenas e seguidas porções de carvão ativado, sob severa agitação. Após repouso para a decantação filtrou-se a vácuo usando papel de filtro quantitativo (FRAMEX 125 cm Ø 389²). Transferiu-se, quantitativamente, o filtrado para um erlenmeyer e em seguida prosseguiu-se com a diminuição do volume. Após repousar uma noite a solução foi transferida, quantitativamente, para um balão volumétrico de 50 mL e completado com água destilada até a marca. A solução 1,43.10⁻² molL⁻¹ estava límpida e estável.

IV – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

IV – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Na etapa preliminar do trabalho, o intuito principal foi a determinação das condições ideais, otimização, para que as reações de oxidação e a de complexação do sistema ferro(II)/tiocianato pudessem ocorrer, permitindo o seu estudo espectrofotométrico. Toda a comparação foi feita considerando-se a oxidação total, equivalente a 100%, de todo ferro (II) e tendo como referência uma solução de ferro (III), de mesma natureza química.

IV.1 – EFEITO DA NATUREZA DO SAL FÉRRICO

O primeiro desafio enfrentado foi o fato da não disponibilidade de um sal de perclorato de ferro (II), o qual possuiria o ânion de menor poder complexante. Assim sendo, foi necessário o uso do sal sulfato de amônio e ferro (II), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, como fonte de ferro (II) para a oxidação.

Para o nosso padrão de ferro (III), a melhor escolha também seria o perclorato de ferro (III), mas para reduzir o erro do efeito competitivo entre os íons sulfato e perclorato foi usado um sal de características semelhantes ao de ferro (II), o sal $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Fez-se um exame qualitativo mostrando o efeito competitivo, **Figura 8**, nele se pode observar as respectivas bandas de absorção que ocorrem no sistema, quando se usam sais com os ânions perclorato e sulfato. Tal diminuição é explicada pela competição existente entre os ânions sulfato e tiocianato na complexação do cátion ferro, quase inexistente quando se emprega sal de perclorato férrico.

Fica demonstrado também que haveria a necessidade de uma correção nas bandas de absorção caso fosse usado ânions diferentes para o estudo. Assim, as fontes de íons Fe (II) e (III) foram de natureza iônica bem parecida para efeito de comparação, uma vez que a solução ferro (III) será a nossa referência.

Figura 8: Efeito da natureza de ânions sobre a banda clássica de absorção do sistema ferro(III)/ SCN^- , em meio totalmente aquoso.

Condições:

$$C_{\text{HClO}_4} = 100 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 250 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3} = 0,0431 \text{ mmol}\ell^{-1} (2,41 \text{ ppm})$$

$$C_{\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}} = 0,0431 \text{ mmol}\ell^{-1} (2,41 \text{ ppm})$$

Amostra = Branco + metal

IV.2 – EFEITO DA ACIDEZ DO MEIO REACIONAL

Nesta parte dos estudos, verificou-se o comportamento do sistema, com solvente acetona, frente a várias concentrações do HClO_4 . A escolha desse ácido se deve à presença do ânion perclorato, cuja coordenação tem um caráter fraco, indicando a não competição deste com o ânion tiocianato na formação do complexo de ferro. Caso fossem usados ácidos mais comuns, como o ácido clorídrico ou o ácido sulfúrico, estes competiriam na formação do complexo de ferro, uma vez que têm poder complexante maior do que o tiocianato.

A presença de ânions competidores afeta quantitativamente a leitura da absorção máxima, uma vez que além das interações de interesse também teríamos as interações do ferro com os outros ânions, limitando a sensibilidade esperada do sistema de interesse.

Ao verificarmos o pK_a do ácido tiociânico⁽⁸³⁾, -1,8 (25 °C), nota-se ser o ácido relativamente forte, concluiu-se que o meio não seria tamponado como é o caso do ácido azotídrico ($\text{K}_a = 1,9 \cdot 10^{-5}$).

A aplicação do ácido tem por finalidade minimizar a hidrólise do ferro, uma vez que, este acha-se hidratado em solução. Tal aquo-complexo sofre dissociação, doando um próton para a água:

A alta carga positiva do ferro atrai elétrons da água, enfraquecendo as ligações O-H, de maneira que um ou mais prótons serem transferidos para as moléculas do solvente. O íon Fe^{3+} é precipitado como hidróxido:

Tal precipitação diminui quantitativamente a presença do ferro na solução.

O efeito da acidez foi verificado preparando-se soluções em balões volumétricos de 25 mL, onde as condições foram mantidas constantes: concentração de ferro (II) de 2,79 ppm e de tiocianato de 250 mmol ℓ^{-1} e de acetona 70% (v/v) [escolhidas segundo estudos anteriores⁽¹³⁾], variando-se a concentração do ácido perclórico nos valores de 30, 50, 100, 200 e 400 mmol ℓ^{-1} .

Na **Figura 9**, verificaram-se as bandas de absorção para várias concentrações de ácido:

Figura 9: Efeito da concentração do ácido perclórico, sobre a banda de absorção do sistema, em presença de acetona.

Condições:

$$C_{\text{acetona}} = 70\% \text{ (v/v)}$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 250 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{HClO}_4} = 30 \text{ a } 400 \text{ mmol}\ell^{-1} = \text{variável}$$

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,05 \text{ mmol}\ell^{-1} \text{ (2,79 ppm)}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5 \text{ gotas}$$

Amostra = branco + metal

Pode-se concluir que a variação ocorrida é pouco significativa, embora a absorvância lida para a C_{H^+} de $30 \text{ mmol}\ell^{-1}$ seja ligeiramente menor. Isso se deve, provavelmente, pela perda parcial de ferro por hidrólise. Segundo o bom senso, tal concentração poderá ser usada como ideal, uma vez que a diferença existente entre a $A_{\text{máx}}$ desta concentração, nas condições ideais, e a absorvância máxima esperada é desprezível.

Portanto, fixou-se tal acidez de $30 \text{ mmol}\ell^{-1}$ como condição ideal do sistema.

IV.3 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO LIGANTE

O estudo espectrofotométrico feito neste trabalho visa a possibilidade de aplicação analítica do ferro (II) na presença do tiocianato em excesso. O interesse maior é obrigar a complexação do ferro, não se importando com as espécies ou famílias de complexo ferro/tiocianato que serão formadas, mas sim com a sensibilidade ganha.

Na metodologia, esse parâmetro foi averiguado mantendo-se a concentração de ferro (II) em 2,79 ppm, a do ácido em $30 \text{ mmol}\ell^{-1}$ e trabalhando-se com a concentração do tiocianato de 100, 150, 200, 250, 350, e $550 \text{ mmol}\ell^{-1}$. As soluções foram preparadas em balões volumétricos de 25 mL. Pela Figura 10, observou-se que o aumento da concentração do ligante favorece a complexação (formação dos complexos sucessivos) e portanto a $A_{\text{máx}}$ do sistema. Um exemplo de diagrama de distribuição das espécies é mostrado por ANDRADE ⁽³⁵⁾, página 246, onde pode ser visto para as famílias do sistema ferro (III)/azoteto.

Dado o fraco poder oxidante apresentado pelo ligante tiocianato, o auxílio de um agente oxidante mais poderoso mostrou-se ser interessante. Assim, o aumento da C_{SCN^-} permitiu uma maior sensibilidade devido à complexação “forçada”, porém, perde-se em estabilidade quando em presença de água oxigenada. O peróxido reage, possivelmente com o tiocianato, levando a uma turvação após 5-10 minutos; para as duas soluções mais concentradas em ligante (350 e 550 $\text{mmol}\ell^{-1}$)

A C_{SCN^-} de 250 $\text{mmol}\ell^{-1}$ permite a reação de complexação e oxidação do Fe(II) a Fe(III), principal objetivo do estudo.

Figura 10: Efeito do aumento da concentração de íons tiocianato sobre a absorção máxima do sistema, em meio contendo acetona.

Condições:

$$C_{\text{HClO}_4} = 30 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{acetona}} = 70\% \text{ (v/v)}$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 100 \text{ a } 550 \text{ mmol}\ell^{-1} = \text{variável}$$

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,05 \text{ mmol}\ell^{-1} \text{ (2,79 ppm)}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5 \text{ gotas}$$

Amostra = branco + metal

O aumento da concentração do íon tiocianato, que causa o deslocamento do comprimento de onda com o a formação de diferentes espécies complexas, formadas uma a uma, conforme Bjerrum, que absorvem em energias diferentes causando deslocamento do máximo de absorção. A banda é uma somatória da absorção de todas as espécies individuais presentes no meio.

IV.4 – EFEITO DA TEMPERATURA

A formação de uma substância pode ocorrer de forma lenta ou rápida, dependendo das condições em que a reação for efetuada. A velocidade e o mecanismo pelos quais ocorrem constituem a cinética da reação.

A cinética da reação é traduzida pela velocidade com que a reação química ocorre podendo, muitas vezes, ser alterada por fatores como luz, pressão, catalisador, temperatura, etc.

Em muitos casos, a velocidade observada de uma reação química aumenta com o aumento da temperatura, mas a extensão deste aumento varia muito de reação para reação, o que pode ser explicado teoricamente a partir do conceito de energia de ativação.

Quando consideramos uma distribuição (Maxwell-Boltzmann) de energias cinética, a qualquer temperatura, à temperaturas mais altas, a distribuição posiciona-se de tal forma que tenhamos uma quantidade mais moléculas mais rápidas, aumentando a fração de moléculas propensa a superar a energia de ativação.

Assim sendo, procurou-se verificar se a variação da temperatura levaria a uma mudança na velocidade da reação de oxidação do ferro(II)/ferro(III) juntamente com a sua complexação com o ligante tiocianato.

Dessa forma, tal parâmetro foi verificado preparando-se soluções em balões volumétricos de 25 mL onde foram mantidas as concentrações do ferro 2,79 ppm, do ácido perclórico 30 mmol ℓ^{-1} , solvente 70% do volume do balão volumétrico utilizado (v/v) e de ligante 250 mmol ℓ^{-1} .

A tabela1 abaixo mostra os valores da absorbância em relação à temperatura:

Tabela 1: Efeito do aumento da temperatura sobre a absorção, em meio contendo solvente

Condições:

$$C_{\text{HClO}_4} = 30 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{acetona}} = 70\% \text{ (v/v)}$$

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,05 \text{ mmol}\ell^{-1} \text{ (2,79 ppm)}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5 \text{ gotas}$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 250 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

Amostra = branco + metal

Tempo/temperatura	10 °C (A)	Ambiente (A)	40 °C (A)
0 minutos	0,954	0,952	0,962
10 minutos	1,01	1,07	1,04
15 minutos	1,02	1,10	1,05

A variação da temperatura apresentou pouca influência, nesta faixa estudada, sendo mantida a temperatura ambiente para o desenvolvimento da metodologia.

IV.5 – EFEITO DO SOLVENTE

O uso do solvente orgânico destina-se a favorecer a formação dos complexos, devido aos efeitos já conhecidos de solvatação. Nesse processo o solvente toma o lugar da água, facilitando a troca pelo ligante e favorecendo a troca de elétrons para a formação de uma banda de absorção muito mais sensível.

Uma vez que a oxidação do ferro estava atingindo valores menores do que o teórico, em THF, tentou-se forçar a uma oxidação completa aplicando peróxido de hidrogênio. Resultando num aumento da eficiência da velocidade da reação.

A opção por esse agente oxidante se deu por não estar adicionando íons estranhos ao sistema e pelo seu excesso ser facilmente removido com aquecimento.

Porém, tal tentativa se mostrou inválida, dado que ocorrem deformações no espectro (deslocamento e aparecimento de uma “cauda” da banda espectrofotométrica, entre 400 a 450 nm), conforme visto na **Figura 11**.

Tal fato mostrou que o THF é afetado pelo peróxido de hidrogênio, assim sendo resolveu-se trocar o solvente. O solvente orgânico escolhido foi a acetona, por ser um reagente de uso comum em laboratórios e já ter sido aplicado em outros estudos do nosso grupo de pesquisa.

Estudando a troca do solvente através da análise com o padrão, ferro (III), conclui-se que a troca seria interessante. Com o intuito de assegurar a oxidação completa para o ferro (II), fez-se testes para verificar a dosagem de peróxido de hidrogênio necessária para tal fim.

Figura 11: Oxidação de Fe(II) a Fe(III) em função do tempo usando 1(uma) gota de H_2O_2 (30%)

Condições:

$$C_{\text{HClO}_4} = 30 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{THF}} = 70\% \text{ (v/v)}$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 250 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,05 \text{ mmol}\ell^{-1} \text{ (2,79 ppm)}$$

Amostra = Branco + metal

IV.5.1 – Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio.

Mantendo-se as concentrações escolhidas para o ácido perclórico ($30 \text{ mmol}\ell^{-1}$), para ferro (II) (2,79 ppm), solvente acetona (70%) e ligante tiocianato ($250 \text{ mmol}\ell^{-1}$) em balões volumétricos de 25 mL adicionou-se 1,3,5 e 10 gotas de peróxido de hidrogênio concentrado, que corresponde a volume de 50, 150, 250 e 500 $\mu\ell$ respectivamente.

Verificou-se que nas duas primeiras amostras o tempo necessário para a oxidação completa era relativamente longo sendo desconsiderados, nas duas últimas o tempo foi satisfatório e não houve diferenças significativas entre eles. Assim sendo optou-se pela adição de 5 gotas ($\cong 250 \mu\ell$) nos balões volumétricos como a ideal, **Figura 12**.

Pela **Figura 13**, mesmo o ferro estar na forma férrica, a leitura de absorvância continua aumentando, indicado à presença de reações paralelas no meio reacional. Há indícios do peróxido de hidrogênio pode estar reagindo com o solvente, uma vez que, a “estabilidade” do sistema foi verificada ao se remover o solvente orgânico (**Figura 14**).

Após várias análises confirmou-se que o peróxido de hidrogênio, mesmo no solvente acetona, era prejudicial uma vez que a reprodutibilidade dos dados não era conseguida e podia-se verificar distorções nas bandas causadas provavelmente por reações paralelas ocorridas com o solvente.

Dada a essas observações, o agente oxidante foi removido e o método simplificado.

Figura 12: Oxidação do Fe(II) a Fe(III) em função do tempo usando 5 (cinco) gotas de H_2O_2 (30%)

Condições:

$$C_{\text{HClO}_4} = 30 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{Acetona}} = 70\% \text{ (v/v)}$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 250 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,05 \text{ mmol}\ell^{-1} \text{ (2,79 ppm)}$$

Amostra = Branco + metal

Figura 13: Absorvância do padrão, Fe(III), nas condições ideais, usando cinco gotas de peróxido de hidrogênio.

Condições:

$$C_{\text{HClO}_4} = 30 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{acetona}} = 70\% \text{ (v/v)}$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 250 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,05 \text{ mmol}\ell^{-1} \text{ (2,79 ppm)}$$

Amostra = Branco + metal

Figura 14: Absorvância do padrão, Fe(III), nas condições ideais, sem adição de solvente orgânico.

Condições:

$$C_{\text{HClO}_4} = 30 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 250 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,05 \text{ mmol}\ell^{-1} \text{ (2,79 ppm)}$$

Amostra = Branco + metal

IV.6 - CURVAS ANALÍTICAS

De posse das condições ideais estabelecidas, passou-se o interesse pelo aspecto quantitativo do método.

Sempre que possível é interessante a uma nova metodologia a determinação simultânea, especiação, da espécie escolhida. Para sanar a deficiência do método apresentado, propõe-se que primeiramente, fosse feita a determinação do complexo Fe(III)/SCN^- em meio aquoso, uma vez que os complexos de ferro (II) são instáveis nesse meio. A determinação do ferro total seria realizada dentro das condições propostas pelo método, e finalmente, o valor do ferro (II) seria dado pela diferença entre eles.

A reta mostrada na **Figura 15** mostra que a Lei de Lambert-Beer é obedecida para o Fe(III) em meio aquoso.

A reta que da **Figura 16** foi resultado da preocupação de verificar se realmente a presença do ferro-II seria um interferente para a determinação isolada do ferro-III.

O coeficiente de absorvidade molar, para a **Figura 15**, é de $1,07 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \ell\text{cm}^{-1}$, enquanto que o da **Figura 16** é de $1,10 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \ell\text{cm}^{-1}$. Como visto pelos valores de ϵ , a diferença não é significativa podendo haver ferro-II, em meio aquoso, sem a preocupação deste íon interferir na especiação da amostra.

Por fim, fez-se a reta para determinação do ferro total na amostra, **Figura 17**, segundo as condições de otimização e cujo valor é a confirmação da faixa de trabalho, bem como o coeficiente de absorvidade molar aplicável à especiação e determinação do ferro.

Figura 15: Curva analítica para o sistema Fe(III)/SCN⁻/H₂O, em 480 nm.

Condições:

$C_{\text{HClO}_4} = 30 \text{ mmol}\ell^{-1}$

$C_{\text{Fe}^{3+}} = 1 \text{ a } 8 \text{ ppm} = \text{variável}$

$C_{\text{SCN}^-} = 250 \text{ mmol}\ell^{-1}$

Tempo de espera = 2 min

Amostra = branco + metal

Figura 16: Curva analítica para o Fe(III), em presença de Fe(II) em meio aquoso.

Condições:

$C_{\text{HClO}_4} = 30 \text{ mmol}\ell^{-1}$

$C_{\text{Fe}^{3+}} = 1,0 \text{ a } 5,0 \text{ ppm} = \text{variável}$

$C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,5 \text{ a } 3,0 \text{ ppm} = \text{variável}$

$C_{\text{SCN}^-} = 250 \text{ mmol}\ell^{-1}$

Figura 17: Lei de Beer o para ferro total em meio misto contendo acetona.

Condições:

$C_{\text{HClO}_4} = 30 \text{ mmol}\ell^{-1}$

$C_{\text{Fe}^{3+}} = 1,0 \text{ a } 5,0 \text{ ppm} = \text{variável}$

$C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,0 \text{ a } 3,0 \text{ ppm} = \text{variável}$

$C_{\text{Fe}^{2+}} = \text{variável}$

$C_{\text{acetona}} = 70\% \text{ (v/v)}$

$C_{\text{SCN}^-} = 250 \text{ mmol}\ell^{-1}$

Neste gráfico a linearidade é bem obedecida, seguindo a equação de reta para oito pontos:

$$y = b \cdot x, \quad \text{na qual}$$

$$b = 0,3757$$

$$r = 0,9993$$

$$\text{Desvio padrão} = 0,0396$$

Sendo y corresponde a absorvância, x a concentração (ppm) e b é o coeficiente angular.

IV.7 - ESTUDO DE REPETIBILIDADE E ESTABILIDADE

Após a determinação das melhores condições, bem como a faixa de aplicação, analisou-se sob essas condições otimizadas ter-se-ia a repetibilidade e a estabilidade que são necessárias para esse tipo de estudo.

Uma amostra de ferro foi preparada num balão volumétrico 25 mL, dentro das condições ideais, para a realização do estudo de estabilidade do sistema. Os resultados são mostrados na Tabela 2

Tabela 2: Estudo de estabilidade para a formação dos complexos usando ferro (II) em função do tempo

Condições:

$C_{\text{HClO}_4} = 30 \text{ mM}$

$C_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ (2,79 ppm)

$C_{\text{acetona}} = 70\%$

$C_{\text{SCN}^-} = 250 \text{ mM}$

Tempo, min	A_{480}
2	1,05
5	1,06
10	1,06
15	1,06
20	1,06
30	1,06
60	1,06
120	1,06
360	1,06

Baseando-se nas mesmas condições, seguiu-se para a determinação da repetibilidade para o sistema férrico estudado, 20 amostras foram preparadas em balões volumétrico 25 mL, lendo a absorbância de cada amostras montou-se aos valores que se seguem:

$$\bar{A}_{480} = 1,03$$

$$\text{Desvio Médio Absoluto} = 0,01$$

$$\text{Desvio Padrão} = 0,013$$

$$\text{Confiância (95\%)} = 1,03 \pm 0,01$$

Os valores foram bastante concordantes em função do tempo, mostrando a existência de uma boa estabilidade dos complexos formados. Tal fato veio reforçar os aspectos promissores das condições experimentais empregadas

IV.8 – ESTUDO SOBRE ALGUNS POSSÍVEIS INTERFERENTES

Uma vez estabelecido o método analítico para a determinação de ferro, o próximo passo foi a verificação das espécies iônicas que poderiam constituir prováveis interferentes no processo de análise espectrofotométrica. Como em toda a metodologia desenvolvida é interessante verificar a possibilidade da existência de interferentes. Para tal, é preciso identificar e quantizar as espécies que influenciarão na determinação, segundo a metodologia apresentada, do ferro.

Nesse estudo, a identificação foi realizada pela preparação de soluções, $0,2 \text{ mol } \ell^{-1}$, de vários cátions e ânions diferentes.

Dessa forma, em balões de $25 \text{ m}\ell$, uma grande série de cátions e ânions, disponíveis no laboratório foram individualmente introduzidos no meio reacionais. Para os cátions, procurou-se utilizar sais de nitrato e, para o estudo dos ânions procurou-se usar sais de sódio (sais de sódio e nitrato não afetam o sistema). Observando-se o efeito sobre a leitura de uma amostra controle (sem íons estranhos), no comprimento de onda máximo (480 nm) selecionado, calculou-se o erro percentual causado por cada espécie individualmente.

As condições ideais encontradas foram mantidas e a espécie concomitante colocada, primeiramente, em concentrações de cem e cinquenta vezes superior à concentração teórica do ferro ($2,79 \text{ ppm}$).

A concentração controle encontrada, para cem vezes, foi de $2,78 \text{ ppm}$ e para cinquenta, dez, cinco e uma vezes, a concentração foi de $2,79 \text{ ppm}$. Usando como base a leitura da amostra controle ($2,78$ e $2,79 \text{ ppm}$), calculou-se no comprimento de onda a leitura feita para a amostra sob estudo. Através desse valor pode-se chegar a um erro relativo percentual ($\text{Er}\%$)

causado pela presença do íon estranho. O resultados gerais podem ser vistos na tabela abaixo Tabela 3:

Tabela 3- Estudo sobre os possíveis interferentes no método para determinação de ferro

Condições:

$$C_{\text{HClO}_4} = 30 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{acetona}} = 70\% \text{ (v/v)}$$

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,05 \text{ mmol}\ell^{-1} \text{ (2,79 ppm, teórica)}$$

$$C_{\text{interf}} = 279^{(a)} \text{ ou } 139^{(b)} \text{ ppm}$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 250 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

Possíveis Interferentes	$C_{\text{Fe(II)}}$, ppm (encontrada)	Er(%)
^(a) Cl ⁻	2,82	1,59
^(a) HCO ₃ ⁻	2,84	2,16
^(a) SO ₄ ²⁻	2,78	0
^(b) F ⁻	277	-0,72
^(a) NO ₃ ⁻	2,83	1,80
^(a) BrO ₃ ⁻	2,86	2,88
^(a) OH ⁻	2,79	0,63
^(b) Br ⁻	2,76	-1,07
^(b) I ⁻	2,70	-3,19
^(b) S ₂ O ₈ ²⁻	2,78	-0,36
^(b) CO ₃ ²⁻	2,81	0,72
^(b) S ₂ O ₅ ²⁻	2,82	1,07
^(b) H ₂ PO ₄ ⁻	2,13	-23,4

^(b) HC ₈ H ₄ O ⁻	2,86	2,51
^(b) CH ₃ COO ⁻	2,89	3,96
^(a) NO ₂ ⁻	2,03	-27,1
^(a) S ₂ O ₃ ²⁻	0,24	-91,4
^(a) C ₂ O ₄ ²⁻	0,27	-90,2
^(a) HPO ₄ ²⁻	2,24	-19,4
^(a) NH ₄ ⁺	2,82	1, 59
^(a) Li ⁺	2,78	0
^(a) Ca ⁺²	2,77	-0,35
^(a) K ⁺	2,80	0,72
^(a) Al ³⁺	2,83	1,80
^(a) Mn ²⁺	2,93	5,41
^(a) Cd ²⁺	2,90	4,44
^(a) Ba ²⁺	2,85	2,20
^(a) Na ⁺	2,79	0,36
^(a) Hg ²⁺	2,79	0,36
^(a) Zn ²⁺	2,64	-4,85
^(a) Cr ²⁺	2,89	3,96
^(b) Co ²⁺	3,00	7,53
^(a) Cu ²⁺	13,2	375

Nos estudos acima não houve problemas de turvação (exceto quando se adicionou o solvente ao meio reacional de algumas espécies, mas a solução tornou-se límpida com a adição do ligante).

Normalmente, considera-se como interferente aquela espécie cujo erro relativo percentual causado maior que 5%. Para o método apresentado, os mais significantes seriam: NO₂⁻, S₂O₃²⁻, C₂O₄²⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, Co²⁺ e Cu²⁺.

As espécies NO_2^- e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ são agentes oxidantes e redutoras, respectivamente. As espécies $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$ e HPO_4^{1-} interagem com os íons férricos. O Co^{2+} e Cu^{2+} são fortemente coloridos e reagem com o tiocianato.

As espécies que interferem nas concentrações de interferentes (100 e 50 vezes) foram retomados para novo estudo. Numa segunda fase, as concentrações foram diminuídas para valores de 10, 5 e 1 vezes o valor da concentração do ferro. Os valores de Er(%) apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Estudo sobre os possíveis interferentes no método para determinação de ferro

Condições:

$$C_{\text{HClO}_4} = 30 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{acetona}} = 70\% \text{ (v/v)}$$

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,05 \text{ mmol}\ell^{-1} \text{ (2,79 ppm, teórico)}$$

$$C_{\text{interf}} = 27,9^{(a)}, 35,0^{(b)} \text{ ou } 2,79^{(c)} \text{ ppm}$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 250 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

Possíveis Interferentes	$C_{\text{Fe(III)}}$, ppm (encontrada)	Er(%)
$^{(c)}\text{NO}_2^-$	2,48	-4,61
$^{(c)}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	2,54	-2,31
$^{(c)}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	2,39	-8,07
$^{(c)}\text{HPO}_4^{2-}$	2,79	6,92
$^{(c)}\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$	2,78	-0,36
$^{(a)}\text{Co}^{2+}$	2,59	-0,38
$^{(b)}\text{Cu}^{2+}$	3,51	35,0

Verificamos que os erros relativos percentuais para as espécies $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HPO_4^{2-} e Cu^{2+} continuam sendo insatisfatórios, mesmo com a grande diminuição de suas concentrações. Isso nos leva a crer que as interações entre eles são muito fortes, competindo com o metal ou com o ligante tiocianato.

Num passado recente, foi verificado em nosso laboratório que determinação simultânea de ferro e cobre pode ser feita usando-se sistema de equação⁽⁸⁴⁾. Também, em meios reacionais semelhantes (azoteto) a interferência do ferro (III) sobre a banda do cobre, pode ser eliminada com a introdução de íons fluoreto.

V – APLICAÇÃO ANALÍTICA

V – APLICAÇÕES ANALÍTICAS

V.1 – ROCHAS

V.1.1 – Método Analítico Proposto

Na análise espectrofotométrica, tomou-se uma alíquota da solução estoque de cada rocha (Hematita). Tais soluções já estavam preparadas e a dispor em nosso laboratório, as quais haviam sido dissolvidas com HCl concentrado e HClO_4 , em seguida foram tratadas com fervura e várias adições de água, isso foi feito para eliminar o excesso de cloreto.

Em balões de 25 mL, as alíquotas foram adicionadas de acordo com as condições ideais já determinadas: 30 mmol L^{-1} de ácido, $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ (2,79 ppm) de metal, 70% (v/v) de acetona e 250 mmol L^{-1} de ligante. Devido ao tratamento digestivo não houve necessidade do tem de espera, uma vez que todo o ferro(II) já teria oxidado a ferro(III).

As bandas foram largas e definidas, conforme visto na figuras abaixo:

Figura 18: Espectros obtidos das amostras “Hematita1” e “Hematita2”, respectivamente.

Condições:

$$C_{\text{HClO}_4} = 30 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{H}_2} = 0,05 \text{ mmol}\ell^{-1} (2,79 \text{ ppm})$$

$$C_{\text{acetona}} = 70\% \text{ (v/v)}$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 250 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{H}_1} = 0,05 \text{ mmol}\ell^{-1} (2,79 \text{ ppm})$$

Os resultados encontrados são mostrados na Tabela 5:

Tabela 5 - Resultados experimentais encontrados na determinação espectrofotométrica de rochas

Condições:

$$C_{\text{HClO}_4} = 30 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{acetona}} = 70\% \text{ (v/v)}$$

$$C_{\text{H}_1} = 0,05 \text{ mmol}\ell^{-1} (2,79 \text{ ppm})$$

$$C_{\text{H}_2} = 0,05 \text{ mmol}\ell^{-1} (2,79 \text{ ppm})$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 250 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

Amostras	A_{480}	C_{Fe} (ppm)
Hematita 1 (H1)	1,01	124,6
Hematita 2 (H2)	1,03	149,4

V.1.2 – Absorção Atômica

Com a finalidade de verificar a validade do método proposto, realizaram-se análises via absorção atômica, adição padrão, para assim obter um “valor de referência”. De posse desse valor verdadeiro pode-se calcular o erro relativo percentual para cada amostra.

A adição padrão foi feita usando-se quatro balões de 25 mL, em cada um deles se adicionou um volume fixo das soluções de hematita (H1 e H2), em seguida adicionou-se o padrão de ferro nas concentrações de 0, 2, 4 e 6 ppm e completando até o menisco com uma solução aquosa de HCl ($\text{pH} \cong 1,0$). Esse ácido foi usado por ser mais volátil e por não apresentar o risco de explosão. Os resultados encontrados foram:

Tabela 6 - Resultados experimentais encontrados na determinação por absorção atômica de rochas

Amostras	C _{Fe} (ppm)
Hematita 1 (H1)	129,6
Hematita 2 (H2)	151,2

Usando os valores de referência, acima mostrados, podemos calcular os erros relativos percentuais que o método espectrofotométrico apresenta. Os valores são expressos na tabela abaixo:

Tabela 7 - Resultados experimentais comparativos (ferro em rochas)

Amostras	Método	Absorção	
	Espectrofotométrico	Atômica*	Er(%)
	C _{Fe} (ppm)	C _{Fe} (ppm)	
Hematita 1 (H1)	124,6	129,6	-3,9
Hematita 2 (H2)	149,4	151,2	-1,1

* triplicata

Comparando-se as leituras, nota-se que as rochas possuem composição diferenciada, sendo a segunda apresenta um teor de ferro maior do que a primeira. Embora os erros relativos percentuais estejam dentro do limite aceitável, a diferença entre eles pode ser atribuída à presença de outros elementos, que compõem o mineral.

V.2 – FÁRMACO

V.2.1 – Método espectrofotométrico

O fármaco, Ironfer, usado é vendido na forma de comprimido, que possui um revestimento. Para a digestão usou-se, aproximadamente, 10 mL de ácido perclórico concentrado, usado para romper o revestimento, e o mesmo volume de água. Sob aquecimento e agitação foram sendo adicionadas pequenas quantidades de carvão ativado, até não mais se observar coloração na solução. Após repouso de uma hora, a solução foi filtrada a vácuo, usando

papel de filtro quantitativo e em seguida, transferida para o balão de 50 mL. A solução $14,3 \text{ mmol}\ell^{-1}$ se mostrou límpida e estável.

A leitura espectrofotométrica do método se mostrou larga e definida, conforme verificado abaixo:

Figura 19: Espectro da amostra do fármaco.

Condições:

$$C_{\text{HClO}_4} = 30 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{acetona}} = 70\% \text{ (v/v)}$$

$$C_{\text{fármaco}} = 0,05 \text{ mmol}\ell^{-1} \text{ (2,79 ppm)}$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 250 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

Sendo o valor de absorbância máxima encontrada de 1,01, obtendo a concentração de ferro de 39 mg.

V.2.2 – Absorção Atômica

A análise do fármaco, também, foi feita por adição padrão. Para isso, usamos cinco balões de 25 mL, com massas de ferro de 0, 17, 34, 51 e 68 ppm. O resultado encontrado foi de 39,7 mg, valor de referência. Assim, temos um resumo comparativo das técnicas na **Tabela 8**, abaixo:

Tabela 8: Resultados experimentais comparativos (Ferro em fármaco)

Amostra	M _{Fe} (mg)		Er(%)
	Absorção	Método	
	Atômica	Espectrofotométrico	
Ironfer	39,7	39	-1,8

O método se mostrou muito preciso aqui, a pequena diferença com o valor da concentração de ferro descrito na bula (40 mg) e as técnicas se revelou mínimo.

VI – CONCLUSÕES

VI – CONCLUSÕES

A coloração avermelhada obtida nas amostras mostra que a oxidação do sistema ferro (II)/tiocianato seguida da complexação está ocorrendo. Contudo, diferentemente do pseudo-haleta azoteto, sua oxidação total não é bem sucedida. Os parâmetros experimentais considerados e que normalmente afetam a reação de complexação e que podem influenciar também na oxidação foram: acidez do meio, concentração do ligante (tiocianato), concentração do solvente (acetona) e temperatura.

Como a absorção obtida revelou uma oxidação/complexação em torno de 90%, a introdução de um oxidante mais forte foi testada. Contudo a utilização da água oxigenada mostrou ser prejudicial, já que foram verificados indícios de reações paralelas no meio reacional. Há indícios da reação da água oxigenada contra o solvente, mostrada pelo contínuo aumento da absorção em função do tempo e pela estabilidade adquirida do sistema Fe(III)/SCN^- , em meio aquoso, na presença de H_2O_2 .

No estudo da influência da acidez, fixou-se o valor de $30 \text{ mmol}\ell^{-1}$ como concentração ideal de HClO_4 . Os demais valores de concentração analisados não apresentavam grande influência nos valores de absorbância lidos.

No efeito da concentração do ligante verificou-se que o aumento da espécie favorece a complexação, sendo o valor adotado, como ideal, o de $250 \text{ mmol}\ell^{-1}$. Embora houvessem valores mais sensíveis, garantindo a formação “forçada” dos complexos de interesse, estudos posteriores como o de interferência e amostras reais influenciaram pela escolha de tal limite. Além do fato de estar próximo ao valor de absorbância igual a um, usado por razões

históricas. Tal valor de absorbância esta no extremo da Curva Analítica e na Curva de Ringbom em aparelhos mais antigos.

O comportamento cinético da oxidação do ferro (II)/tiocianato não sofreu influência do aumento ou diminuição da temperatura. O mesmo pode ser verificado para o sistema ferro (II)/azoteto (estudos anteriores).

Considerando a cinética, quanto a natureza do solvente, concluí-se que solventes acetona ou THF apresentam o fenômeno de solvatrocromismo. O aumento da concentração do solvente contribuiu para aumento da banda de absorção, o que pode ser explicado pelo solvatação, onde o solvente toma o lugar da água, facilitando a troca pelo ligante. Das concentrações analisadas a mais interessante foi a de 70% de acetona, tendo sido tomada como ideal.

Assim, de acordo com os diversos estudos realizados na busca das condições ideais para o desenvolvimento método analítico, reuniram-se os seguintes resultados:

$$C_{\text{HClO}_4} = 30 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$C_{\text{acetona}} = 70\% \text{ (v/v)}$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 250 \text{ mmol}\ell^{-1}$$

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\lambda_{\text{máx}} = 480 \text{ nm}$$

$$\text{Tempo de espera} = 7 \text{ minutos}$$

As curvas analíticas ou de calibração para o ferro(III) e para o ferro total seguem a lei de Beer, apresentando respectivamente os coeficientes de absortividade molar médias de $1,07 \cdot 10^4$ para ferro(III) e $2,10 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \ell \text{cm}^{-1}$ (ferro total).

Estudos de repetibilidade e estabilidade comprovaram a boa precisão e constância de leituras para fins analíticos.

No estudo feito sobre o efeito de espécies “estranhas” no meio reacional, verificamos a potencialidade analítica do método montado. A maioria não causa interferência apreciável (<5%) na determinação do ferro quando presentes em até 100 vezes mais que o metal de interesse. Outras como o iodato, carbonato, fluoreto, brometo não interferem se presentes em até 50 vezes mais. Contudo, há alguns íons que, mesmo estando na mesma concentração do ferro, causam interferência como é o caso do cobre, oxalato e fosfato ácido. Outros não foram testados por serem oxidantes fortes, complexantes ou fortemente coloridos, exemplo: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, EDTA, os quais apresentam interferências já conhecidas pela Química Analítica.

A comparação das análises feitas para as rochas e fármaco, entre a espectrofotometria e a absorção atômica, apresentou resultados bastantes próximos, apresentando uma boa concordância dos limites analíticos (≤ 5).

Os resultados aqui obtidos revelam a potencialidade do método e a viabilidade de algumas aplicações reais, de maneira simples, fácil e de baixo custo, meta deste projeto.

VII-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MERIAN, E. **Metals and their compounds in the environmental**. New York: VCH, 1990. p.946-1126.
2. Hiper tabela Periódica, Scipione.
3. Nosso planeta. **Coleção universo: uma viagem fantástica rumo ao infinito**, São Paulo, n.3, p.41-47, 1999.
4. ANDREWS, D. H.; KOKES, R.J. **Química Geral**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1968. p.725-7.
5. **Atlas geográfico mundial da Folha de S. Paulo/Times Books**. São Paulo: Empresa Folha da manhã, 1994. 23 p.
6. “Iron”, Microsoft (R) Encarta(1994), Funk e Wagnalls Cooperation, compact disk.
7. NICHOLLS, D. **Complexes and first-row transition elements**. London: The Whitefriars Press, 1974. 172 p.
8. PAULING, L. **Química geral**. Rio de Janeiro: Editora da Universidade de São Paulo, 1966. 590 p.
9. RUSSEL, J. B. **Química geral**. São Paulo: McGrall-Hill, 1981. 745 p.

10. CANTO, E. L. Ferro. In: _____. **Minerais, minérios, metais**. 4. ed. São Paulo: Polêmia, 1997. cap.8, p.66.
11. TERRA, L. H. S. A. **Desenvolvimento de métodos espectrofotométricos para determinação de níquel (II) na ausência e presença de ferro (II/III)**. 1997. 203f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
12. OLIVIERI, C. O. **Pré-história**. 3. ed. São Paulo: Ática, 1990. 30 p.
13. CHACAROLLI, C. J. **Estudo espectrofotométrico da oxidação do sistema ferro(II)/azoteto e seu aproveitamento analítico**. 1998. 100f. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
14. ZUANG, G., YI, Z.; WALLACE, G.T. Iron (II) in rainwater, snow and surface seawater from a coasted environment. **Mar. Chem.**, New York, v.50, p.41-50, 1955.
15. ACHTERBERG, E. P.; HOLLAND T. W.; BOWIE A. R.; MANTOURA R. F.C.; WORSFOLD P. J. Determination of iron in seawater. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v.442, p.1–14, 2001.

16. BAGHERI H.; GHOLAMI A.; NAJAFI A. Simultaneous preconcentration and speciation of iron (II) and iron(III) in water samples by 2-mercaptobenzimidazole-silica gel sorbent and flow injection analysis system. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v.424, p.233–42, 2000.
17. PEHKONEN, S.; EREL, Y.; HOFFMANN, M. R. Simultaneous spectrophotometric measurement of iron (II) and iron (III) in atmospheric water. **Environ. Sci. Technol.**, v.26, n.9, p.1731-6, 1992.
18. WORWOOD, M. The laboratory assessment of iron status - an update. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v.259, p.3-23, 1997.
19. BENITO, P.; MILLER, D. Iron absorption and bioavailability: an update review. **Nutr. Res.**, v.18, n.3, p.581-603, 1998.
20. SAITOH K.; HASEBE T.; TESHIMA N.; KURIHARA M.; KAWASHIMA T. Simultaneous flow-injection determination of iron(II) and total iron by micelle enhanced luminol chemiluminescence, **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v.376, n.2, p.247-54, 1998.
21. PEHKONEN, S. Determination of the oxidation states of iron in natural water. **Analyst**, Amsterdam, v.120, p.2655-63, 1995.
22. LOPES M. C. S.; FERREIRA L. O. C.; MALAQUIAS B. F. Uso diário e semanal de sulfato ferroso no tratamento de anemia em mulheres no período reprodutivo. **Caderno de Saúde Pública**, v.15, n.4, 1999.

23. MITCHELL, H. S.; RYNBERGEN, H. J., ANDRESON, L.; DIBBLE, M. V. **Nutrição**. 16. ed. Rio de Janeiro: Interamericana, 1978. p.59-63.
24. OGA, S.; BASILE, A. C. **Medicamentos e suas interações**. São Paulo: Atheneu, 1994. p.176-7.
25. GAVINO F.; CRISPONI G. Iron chelating agents in clinical practice. **Coord. Chem. Rev.**, Amsterdam, v.189, p.291-310, 1999.
26. MATSUBARA L.S.; FERREIRA, A.L.A. Radicais livres: conceitos, doenças relacionadas, defesa e estresse oxidativo. **Rev Ass Med Brasil**, v.43, n.1, p.61-8, 1997.
27. YAN, G.; SHI, G.; LIU, Y. Fluorimetric determination of iron with 5-(4-methyphenylazo)-8-aminoquinoline in presence of surfactants. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v.264, p.121-14, 1992.
28. CLADERA, A.; GÓMEZ, E.; ESTELA, J. M.; CERDA, V. Determination of iron by flow injection based on the catalytic effect of iron (III)-ethylenediaminetetraacetic acid complex on the oxidation of hydroxylamine by dissolved oxygen. **Analyst**, Amsterdam, v.116, p.913-7, 1991.
29. HASSAN, S. S. M.; MARZOUK, S. A. M. A novel ferroin membrane sensor for potentiometric determination of iron. **Talanta**, London, v.41, p.891-9, 1994.

30. HASE, U.; YOSHIMURA, K. Determination of trace amounts of iron in highly purified by ion-exchanger phase absorptiometry combined with flow analysis. **Analyst**, Amsterdam, v.117, n.9, p.1501-6, 1992.
31. WANG, L.; MA, C.; ZHANG, X.; WANG, J. Adsorptive voltammetric measurement of trace level of iron (III) with 4-(2-pyridylazo) resorcin. **Anal. Lett.**, New York, v.27, n.6, p.1165-73, 1994.
32. STADEN J. F.; SALING C.; MALAN D.; TAJAARD R. E. Non-linearity with metal-metal complex reactions in flow injections systems. metal-thiocyanate reactions. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v.350, n.12, p.37-50, 1997.
33. PAIVA A. A.; RONDÓP. H. C.; SHINOHARA E. M. G. Parâmetros para avaliação do estado nutricional de ferro. **Revista de Saúde Pública**, v.34, n.4, 2000.
34. WARD, N. I. Trace elements In: Fifield, F. W.; Haines, P. J., (Ed). **Environmental Anal. Chem.**, 5. ed. London: Chapman & Hall, 1995, p.320-350.
35. ANDRADE, J. F. **Estudo espectrofotométrico e aproveitamento analítico das reações do íon azoteto com cobre (II) e ferro (III). Formação de complexos e equilíbrios.** 1981. 354f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

36. FRESENIUS, W.; QUENTIN, K. E.; SCHNEIDER, W. **Water analysis: a practical guide to physico-chemical, chemical and microbiological water examination and quality assurance**. Berlin: Springer-Verlag, 1987, p.305-10.
37. PORWAL, N. K.; THULASIDAS, S. K.; GOODBOLE, S. V.; PUROHIT, P. P. J.; GOYAL, N.; PAGE, A. C. Low level determination of metallics in graphite by analytical spectroscopy. **Anal. Lett.**, New York, v.29, n.5, p.821-831, 1996.
38. GREENBERG, A. E.; CLESCERI, L. S.; EATON, A. D. **Standard methods for the examination of and wastewater**. 18. ed. Washington: American Public Health Association, 1992, p.65-68.
39. HIRATA S.; YOSHIHARA H.; MASATO A. Determination of iron (II) and total iron in environmental water samples by flow injection analysis with column preconcentration of chelating resin functionalized with N-hydroxyethylethylenediamine ligands and chemiluminescence detection. **Talanta**, London, v.49, n.5, p.1059–67, 1999.
40. TESHIMA N.; AYUKAWA K.; KAWASHINA T. Simultaneous flow injection determinations of iron (III) and vanadium (V) and iron (III) and chromium (VI) based in redox reactions. **Talanta**, London, v.43, n.10, p.1755-60, 1996.

41. YAN X. P.; HENDRY M. J.; KERRIK R. Speciation of dissociation iron (III) and Iron (II) in water by on line coupling of flow injection separation and preconcentration with inductively coupled plasma mass spectrometry. **Anal. Chem.**, Washington DC, v.72, p.1879-84, 2000.
42. CONCEIÇÃO A.C.L.; TENA M.T.; SANTOS M.M.C.; GONÇALVES M.L.S.; CASTRO M.D.L. Flow injection-assisted optical sensor for determination of iron (II) and iron (III) in natural water. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v.343, n.3, p.191-7, 1997.
43. RUBESKA, I. Determination of trace elements in natural waters by atomic absorption spectrometry. In: West, T. S. & Nurnberg, H. W. (Ed). **The Determination of Trace Metals in Natural Water**, Oxford: Blackwell, 1998, p.91-104.
44. BUENO W.; BOODTS J. F. C.; DEGREVE L.; LEONE F. A. **Química geral**. São Paulo: McGrall-Hill do Brasil, 1978. 588 p.
45. ELROD, V. A.; JOHNSON, K. S.; COALE, K. H. Determination of subnanomolar leves of iron (II) and total dissolved iron in seawater by flow injection analysis with chemiluminescence detection. **Anal. Chem.**, Washington DC, v.63, n.9, p.893-8, 1991.
46. WANG, J.; MANNINO, S. Application of adsorptive stripping voltammetry to speciation and determination of iron (III) and total iron in wines. **Analyst**, Amsterdam, v.114, p.643-7, 1989.

47. STOOKEY, L. L. Ferrozine: a new spectrophotometric reagent for iron. **Anal. Chem.**, Washington DC, v.42, p.779-81, 1970.
48. CARTER, P. P. Spectrophotometric determination of serum iron at the submicrogram level with a new reagent. **Anal. Biochem.**, Baltimore, v.40, p.450-8, 1971.
49. KING, D. W.; LIN, J.; KESTER, D. R. Spectrophotometric determination of iron (II) in seawater at nanomolar concentrations. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v.247, p.125-32, 1991.
50. ZIEGLER, M.; STEPHAN, G. Extractive-spectroph determination of iron as the dibenzyl sulphoxide-iron (III) thiocyanate complex. **Mikrochim Acta**, Vienna, v.6, p.1270-6, 1970.
51. BABENKO, A. S.; ALFERO, E. A. Spectrophotometric characteristics of complexes of iron (III), Cobalt (II) and Vanadium (IV) with thiocyanate and benzyldimethyloctadecyl-ammonium ions in dichloroethane medium. **Manuscript n° 6365**, v.73 deposited at *Vsesoyuzniu Institut Naichnoi i Tekhnicheskoi Informatsii*, 1973.
52. MEDISTSH, O. J. Semi-qualitative determination of iron. **Rev. Quim. Ind.**, v.46(538), n.7, 1977.

53. GADIA, M. K.; MEHRA, M. C. Solid-state exchange colorimetry in the successive analysis of iron (II) and iron (III) in solution, **Microchemical Journal**, New York, v.22, n.1, p.27-33, 1977.
54. LUKACHINA, V. V. [Mixed] complexan-thiocyanate complexes of iron (III), and their use in [spectrophotometric]. **Zh. Anal. Khim.**, Mezhdunar kinga, v.33, n.7, p.1375-9, 1979.
55. HAYASHI, K. S. Y. Spectrophotometric determination of iron (III) and non-ionic surfactant. **Bunseki Kagaku**, Tóquio, v.27, n.6, p.338-342, 1978.
56. PAK, J. Spectrophotometric determination of iron after extraction of iron (III)-thiocyanate system by high-molecular-weight amines. **Sci. Ind. Res.**, v.23, n.3-4, p.148-52, 1980.
57. ZHANG, R. & ZHU, X. Spectrophotometric determination of iron (III) with thiocyanate in the presence of Triton X-100 [and its application to analyses of limestone aluminium or water. **Fen Hsi Hua Hsueh**, Changchung, v.9, n.4, p.499, 1981.
58. SULTAN, S. M.; BISHOP, E. Study of formation and stability of iron (III)-thiocyanate complex in acidic media. **Analyst**, Amsterdam, v.107, p.1060-4, 1982.

59. LUCA, R.; BEVILACQUA, J.E.; ANDRADE, J.F.; NEVES, E.A. Spectrophotometric determination of iron (III) as azide complexes in aqueous tetrahydrofuran. **Anal. Lett.**, New York, v.20, n.3, p.389-401, 1987.
60. ALEXIEV, A.; RUBIO, S.; DEYANOVA, M.; STOYANOVA, A.; SICILIA, D.; PÉREZ-BENDITO, D. Improved catalytic photometric determination of iron (III) in cetylpyridinium premicellar aggregates. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v.295, p.211-219, 1994.
61. JAGNER, D.; RENMAN, L.; STEFANSDOTTIR, S. H. Determination of iron (III) and titanium as their solochrome violet RS complexes by constant-current stripping potentiometric. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v.281, p.305-314, 1993.
62. ABU-BAKR, M. S.; SEDAIRA, H.; HASHEM, E. Y. Complexation equilibria and spectrophotometric determination of iron (III) with 1-amino-4-hydroxyanthraquinone. **Talanta**, London, v.41, n.10, p.1669-74, 1994.
63. YI, Z.; ZHUANG, G.; BROWN, P. P. R.; DUCE, R. A. High-performance liquid chromatographic method for the determination of ultratrace amounts of iron (II) in aerosols. **Anal. Chem.**, Washington DC, v.64, n.22, p.2826-30, 1992.

64. GAO, Z.; LI, PP.; WANG, G.; ZHAO, Z. Preconcentration and differential-pulse voltammetric determination of iron (II) with nafion-1,10-phenanthroline modified carbon paste electrodes. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v.241, p.137-46, 1990.
65. SCHÄFFER S.; GAREIL P.; DEZAEL C.; RICHARD D. Direct determination of iron (II), iron (III) and total by capilar electrophoresis. **J. Chromatogr.**, Amsterdam, v.740, p.151-7, 1996.
66. KUBAN, V. Simultaneous determination of several components by flow injection analysis. **CRC Crit. Rev. Anal. Chem.**, v.23, p.15-53, 1992.
67. Liu, R., Liu, D.; Sun, A. Studies on the applications of photochemical reactions in a flow injection system. **Analyst**, Amsterdam, v.117, n.11, p.1767-79, 1992.
68. KREKLER, S.; FRENZEL, W.; SCHULZE, G. Simultaneous determinations of iron (II)/iron (III) by sorbent extraction with flow injection atomic absorption detection. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v.296, n.2, p.115-7, 1994.

69. MÜLLER, H.; MÜLLER, V. Simultaneous differential rate determination of iron (II) and iron (III) by flow injection analysis. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v.230, p.113-23, 1990.
70. KOCHANA, J.; MADEJ, K.; PAREZEWSKI, A. Determination of Fe(II)-Fe(III)-Ni(II) by the two-component potentiometric complexometric titration. **Anal. Chem.**, Washington DC, v.342, p.54-7, 1992.
71. URASA, I. T.; MACHA, S. F. Speciation of heavy metals in soils, sediments and sludges using D.C. plasma atomic emission spectrometry coupled with ion chromatography. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, v.64, p.83-95, 1996.
72. VISALAKSHI, G.; NARASIMHAN, S. V.; VENKATESWARLU, K. S. Polarographic determination of iron (II) and iron (III) complexes with EDTA. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v.212, p.335-9, 1988.
73. DOHERTY, A. P.; FORSTER, R. J.; SMYTH, M. R.; VOS, J. G. Speciation of iron (II) and iron (III) using a dual electrode with electrocatalytic polymers. **Anal. Chem.**, Washington DC, v.64, p.572-5, 1992.
74. GLEDHILL, M.; VAN DEN BERG, C. M. G. Measurement of redox speciation of iron in seawater by catalytic cathodic stripping voltammetry. **Mar. Chem.**, New York, v.50, p.51-61, 1995.

75. YOE, J. H. 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid as a reagent for the colorimetric determination of ferric iron. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington DC, v.54, p.4139-43, 1932.
76. SANTOS Z. L.; NEVES E. A. O caráter pseudo-halogênio, pseudo-haleto. **Química Nova**, São Paulo, v.7, n.1, p.15-20, 1984.
77. MOELLER, T. halogenoids. In: _____. **Inorganic Chemistry: an advanced textbook**, 10. ed., New York, John Willey & Sons, 1963, cap.13, p.463-80.
78. BRASTED, R. C. halogenoids. In: _____. **The Halogens in comprehensive inorganic chemistry**. New York: D. Van Nostrand Company, 1954, v.3, cap.9, p.233-42.
79. COTTON, F. A. **Advanced inorganic chemistry: a comprehensive text**. 2. ed. New York: Interscience Publ., 1967. 1136 p.
80. HUHEEY, J. E. **Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity**. 3. ed. New York: Haper & Row, 1983. 936p.
81. PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington DC, v.85, n.22, p.3533-39, 1963.

82. STADEN J. F.; BOTH A. Spectrophotometric determination of thiocyanate by sequential injection analysis. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v.403, p.279-86, 2000.
83. LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. West Palm Beach: CRC Press, 1997/98, 78.ed.
84. PIMENTA, A. C. **Aproveitamento analítico e estudos de equilíbrio do sistema ferro(III)/azoteto/tetraidrofurano**. 2000. 103f. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.