

# POTENCIALIDADES ANALÍTICAS DO SISTEMA CU (II) - AMARELO DE ALIZARINA R:

## Um novo procedimento espectronalítico para determinação de Cu(II) no nível de micromolar e estudos de equilíbrios em solução

### ► Resumo

A interação de cobre [II] com Amarelo de Alizarina R [AAR] na presença de Brometo de Cetil Trimetil Amônia [BCTA] tem sido examinado por espectrofotometria. AAR reage em meio aquoso com cobre [II] para formar um quelato (absorção máxima em 422 nm). Os coeficientes de absorção molar para AAR e cobre[II]-AAR encontrados foram  $7,63 \times 10^4$  and  $5,3 \times 10^4$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, respectivamente. O método de Job (variação contínua) foi aplicado e a estequiometria do complexo é de 1:1 em meio aquoso. Um procedimento analítico é proposto baseado em respostas lineares para AAR e Cu(II) com as seguintes faixas de concentração, respectivamente:  $7 \times 10^{-6}$  to  $1 \times 10^{-5}$  and  $6 \times 10^{-6}$  to  $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>. A performance analítica do procedimento é dada através dos seguintes parâmetros, para AAR e Cu(II), respectivamente: (a) Limite de Detecção:  $4,0 \times 10^{-11}$  M e  $5,3 \times 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>; (b) equação da reta ( $y = a + bx$ ): AAR:  $a = -0,010178$ ,  $b = 76315$  and  $r = 0,997$  e Cu(II):  $a = 4,616 \times 10^{-4}$ ,  $b = 52764$ ,  $r = 0,999$  e (c) desvio padrão:  $s_{\text{AYR}} = 0,02744$  e  $s_{\text{Cu(II)}} = 0,00946$ .

**Palavras-chave:** espectrofotometria, cobre II, Amarelo de Alizarina R

### ► Summary

The interaction of copper[II] with Alizarin Yelow R [AYR] in the presence of cetyl trimethyl ammonium bromide has been examined by spectrophotometry. AYR reacts in aqueous media with copper[II] to give a chelate [absorption maximum at 422 nm]. The molar absorption coefficient for AYR and copper[II]-AYR were found to be  $7,63 \times 10^4$  and  $5,3 \times 10^4$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, respectively. Job's method (continuous variation) was applied and the complex stoichiometry is 1:1 in aqueous medium. A analytical procedure is described and linear calibration graphs for AYR and copper[II] were found with the following concentration ranges, respectively:  $7 \times 10^{-6}$  to  $1 \times 10^{-5}$  and  $6 \times 10^{-6}$  to  $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>. The analytical performance of the procedure is given through the following parameters, for AYR and copper[II], respectively: (a) Detection limits:  $4,0 \times 10^{-11}$  mol.L<sup>-1</sup> and  $5,3 \times 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>; (b) Linear equation ( $y = a + bx$ ): AYR:  $a = -0,010178$ ,  $b = 76315$  and  $r = 0,997$  and Cu(II):  $a = 4,616 \times 10^{-4}$ ,  $b = 52764$ ,  $r = 0,999$  and (c) standard deviation:  $s_{\text{AYR}} = 0,02744$  and  $s_{\text{Cu(II)}} = 0,00946$ .

**Keywords:** spectrophotometry, copper II, alizarin yellow R

*Claudete F. Pereira, Elizabeth N. Fernandes, Edmar P. Marques e Aldaléa L. B. Marques \**

Universidade Federal do Maranhão  
Departamento de Química e  
Tecnologia Química

\* Autor para correspondência:  
Departamento de Química e  
Tecnologia Química  
Av. Portugueses, s/n  
65080-040. São Luís. MA  
E-mail: aldalea@ufma.br

## Introdução

As alizarinas, corantes caracterizados pela presença de substituintes ligados à estrutura central de uma antraquinona ou de um azo-composto [Figura 1], constituem uma classe de compostos orgânicos que tem despertado um crescente interesse da comunidade científica. Dentre os inúmeros trabalhos existentes na literatura utilizando as alizarinas, destacam-se as pesquisas nas áreas da química ambiental (1-4), analítica (5-13) e orgânica/inorgânica (14-29). As propriedades complexantes têm sido as responsáveis pela larga aplicabilidade destas espécies na determinação de metais, associados a diversas técnicas analíticas, tais como, espectrofotometria (1, 2, 4, 7-11, 15, 17), polarografia (30-36), voltametria (5-6, 37-43) e cromatografia (14, 17-20, 28-29).

Uma outra grande aplicação das alizarinas é como indicador ácido-base. Suas soluções apresentam coloração dependente do pH (44), a exemplo do amarelo de alizarina R (AAR). O AAR, descoberto entre 1880 e 1890 (45), apresenta-se na forma de um pó amarelo ( $309,22 \text{ g mol}^{-1}$ ), solúvel em água, comumente utilizado como indicador de pH, com faixa de transição entre 10,0 - 12,0 e mudança de coloração de amarelo para vermelho.

Entre as alizarinas, o Vermelho de Alizarina S tem sido a mais estudada, principalmente em aplicações analíticas recentes, quer por espectrofotometria (46, 47- 50), como por técnicas eletroanalíticas (51-55). Esses trabalhos envolvem diferentes estudos eletroanalíticos, tais como: número de coordenação e mecanismo de interação metal-ligante (51), ajuste de curvas teóricas e experimentais de curvas de simulação corrente-concentração de alizarina (52), aplicações em voltametria adsortiva de redissolução (53, 55), estequiometria da reação metal-ligante (54).

Entre as aplicações espectroanalíticas (46, 47-50), nenhuma mostrou estudos com o ligante AAR, muito menos com o metal cobre, fato que motivou o presente trabalho. Por outro lado, os trabalhos mais recentes encontrados sobre o ligante AAR (56-59) envolvem os seguintes estudos: habilidade de sorção do ligante sobre acrílico (56), síntese, caracterização e estudos de condutividade elétrica dos complexos AAR de ferro, cobalto e cobre no estado sólido (57), síntese e caracterização de complexos mistos de ferro, cobalto, níquel e cobre em solução (58). O ligante AAR foi também estudado sob o ponto de vista de sua atividade como superóxido e antioxidante para supressão de radicais livres (59), oferecendo bons resultados.

Dando seqüência aos estudos anteriores realizados neste laboratório (5, 6, 41, 43), envolvendo algumas alizarinas, e com o objetivo de contribuir com as pesquisas dessa importante classe de compostos, o presente trabalho apresenta um estudo que envolve o sistema Cu[II]-Amarelo de Alizarina R, abrangendo aspectos de equilíbrio ácido-base, equilíbrio de complexação, estequiometria e performance analítica.

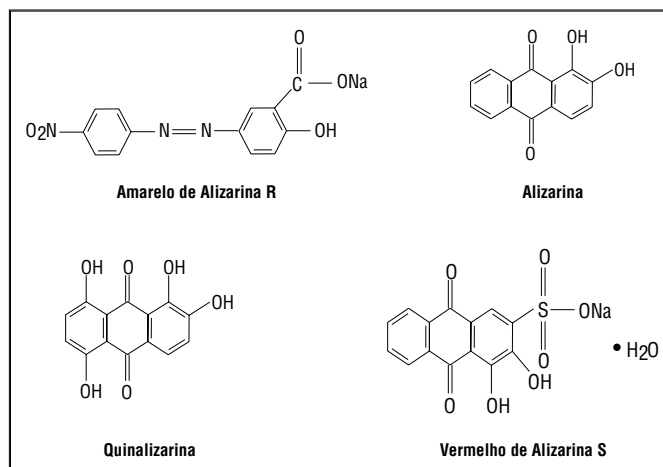


Figura 1: Fórmulas estruturais de algumas alizarinas

Quanto à complexação do composto AAR com íons metálicos, principal suporte do presente estudo, sabe-se que o forte poder de absorção desta espécie compromete a visualização espectrofotométrica dos seus complexos. Nos testes preliminares do sistema em estudo, verificou-se a dificuldade em se estudar, espectroanaliticamente, o sistema Cu[II]-AAR devido à coincidência dos espectros do ligante e do complexo de cobre. O Brometo de Cetil Trimetil Amônio (BCTA) tem sido proposto [60] para deslocar a banda de um complexo metálico de alizarina. Nesse estudo, o Fe[III]-amarelo de alizarina R também teve sua banda deslocada pela presença do BCTA [60]. No presente trabalho, o uso do BCTA tornou possível, tanto o estudo de características do sistema de interesse (estudo de equilíbrios em solução), como também a viabilização analítica para determinação do íon Cu[II].

## Parte Experimental

### Equipamentos, materiais e acessórios

As medidas espectrofotométricas foram feitas em um espectrofotômetro HP 8452A, acoplado a um microcomputador HP Vectra 386/16N, utilizando-se cubeta de quartzo de 1cm de caminho ótico. A água usada no preparo das soluções e na limpeza dos materiais de laboratório foi destilada e posteriormente purificada em sistema NANOpure (Ultrapure Water System), modelo D4741. As medidas de pH das soluções foram realizadas em pH-metro, modelo DMPH-1 e um eletrodo combinado de vidro. As diluições necessárias foram realizadas utilizando-se micropipetas adequadas, que propiciassem melhores respostas para a Lei de Lambert-Beer.

### Reagentes e soluções

Os reagentes usados, amarelo de alizarina R, sulfato de cobre pentahidratado, brometo de cetil trimetil amônio, bifosfato de potássio, hidrogenofosfato de sódio e hidróxido de sódio, foram todos de grau analítico e origem Merck.

As soluções tampão (sistema fosfato) foram preparadas conforme recomenda a literatura (61). Para a determinação do comportamento espectral do complexo Cu[II]-AAR, utilizou-se soluções tampão  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , pH igual a 8,0. Para a determinação da constante de dissociação ácida do AAR, aferiu-se a solução tampão (fosfato) com NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$  para a faixa de pH entre 9,0 e 13,1.

### Procedimentos experimentais

#### - Tempo de reação

A partir de uma avaliação preliminar sobre a estabilidade das medidas, um tempo de dois minutos foi escolhido como intervalo entre o preparo e as leituras das soluções de AAR e de seu complexo de Cu[II]. Esse tempo diminui a possibilidade de desvios da Lei de Lambert-Beer, causados pelo desconhecimento do tempo da reação de decomposição do composto AAR, assim como o tempo da reação de formação do complexo Cu[II]-AAR.

#### - Estudo do comportamento espectral do composto AAR

A partir da solução estoque de AAR ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), preparou-se por diluição novas soluções de concentrações que obedecessem a Lei de Lambert-Beer. As diluições foram realizadas adequadamente, cujas soluções resultantes apresentassem concentrações entre  $7 \times 10^{-6}$  e  $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , que é a faixa de concentração da curva analítica do AAR.

As medidas foram realizadas em temperatura de aproximadamente  $25^\circ\text{C}$ .

#### - Determinação da constante de dissociação ácida do AAR

A constante de dissociação ácida do AAR foi determinada usando procedimentos espectrofotométricos de determinação de pKa de um indicador (61). Para obedecer a Lei de Lambert-Beer, as soluções de AAR, em todos os experimentos foram preparadas a partir de alíquota adequada ( $200 \mu\text{L}$ ) da solução estoque  $3,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de AAR, diluindo-se para  $25 \text{ mL}$  (61) para obtenção do pH desejado.

#### - Estudo do comportamento espectral do complexo Cu[II]-AAR

Após a otimização das concentrações dos reagentes, os estudos subseqüentes foram realizados, utilizando-se soluções estoque de AAR, Cu[II] e BCTA com concentrações iguais a  $5 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  e  $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , respectivamente em condições de diluição adequadas a uma boa resposta analítica.

#### - Estudo da estequiometria do complexo Cu[II]-AAR

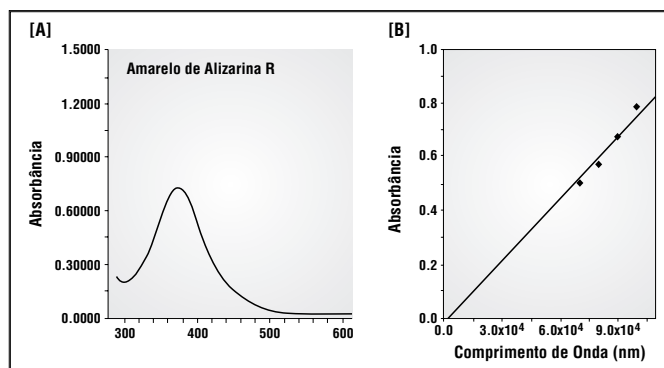
Para a determinação da estequiometria da reação entre o Cu[II] e AAR utilizou-se o método das variações contínuas (método de Job) (61).

## Resultados e Discussão

### Comportamento espectral do ligante AAR

Nas alizarinas, o oxigênio é o responsável pela atividade complexante, conforme mostra a fórmula estrutural do composto na Figura 1. O estudo do comportamento espectral, tanto do ligante puro como do seu complexo de Cu[II] em solução, foi considerado indispensável para a avaliação do desempenho analítico do sistema, através do obediência à Lei de Lambert-Beer, conforme é visto a seguir.

A Figura 2 (A) mostra o espectro de uma solução do composto AAR,  $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , na região de 190 a  $820 \text{ nm}$ . Nestas condições, o AAR apresenta um espectro com dois picos de absorção máxima, nos comprimentos de onda 272 e  $374 \text{ nm}$ . Além de maior comprimento de onda e mais próximo da região visível, a maior absorbância do pico em  $374 \text{ nm}$  indicou ser este o comprimento de onda mais adequado, analiticamente, para o estudo do composto, motivo pelo qual os demais experimentos, com referência ao ligante puro, foram realizados em  $374 \text{ nm}$ .



**Figura 2:** (A) Espectro de absorção do AAR; [AAR] =  $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ; Referência: água pura. Cubeta: 1 cm; tempo de medida: 2 minutos, após o preparo dos reagentes. Referência: água pura; (B): Curva analítica para o composto AAR, na faixa de  $7 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Para se avaliar o comportamento analítico (Lei de Lambert-Beer), alguns testes preliminares foram realizados a partir de soluções do ligante com concentrações conhecidas, nas quais foram medidas as absorbâncias. Observou-se uma dependência linear da absorbância pela concentração de AAR na faixa de  $7 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , cuja curva analítica é apresentada na Figura 2 (B). A relação linear observada mostra que os resultados obtidos obedecem a Lei de Lambert-Beer, conforme equação 1.

$$A = \epsilon bc$$

$$\text{Equação 1}$$

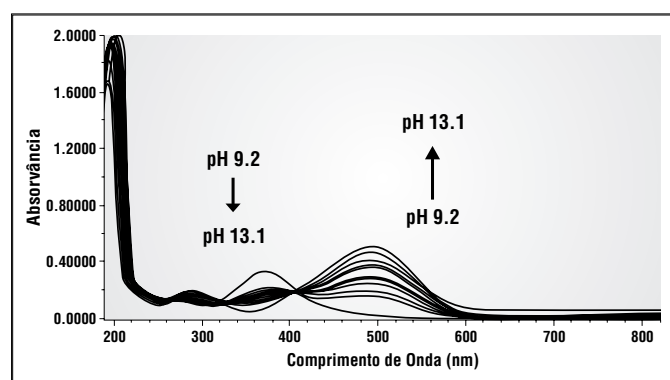
Nesta equação [1],  $A$  é a absorbância;  $\epsilon$  é o coeficiente de absorvidade molar (parâmetro que mede a sensibilidade das medidas);  $b$ , o caminho ótico e  $c$ , a concentração do analito. A partir da regressão linear (Figura 2 B), obteve-se um coeficiente de absorvidade molar igual a  $7,63 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , com um desvio padrão ( $s$ ) de 0,02744 e a seguinte equação da reta:

$$A = -0,01 + 7,63 \times 10^4 [\text{AAR}] \cong A = 7,63 \times 10^4 [\text{AAR}]$$

#### Determinação da constante de dissociação ácida do AAR

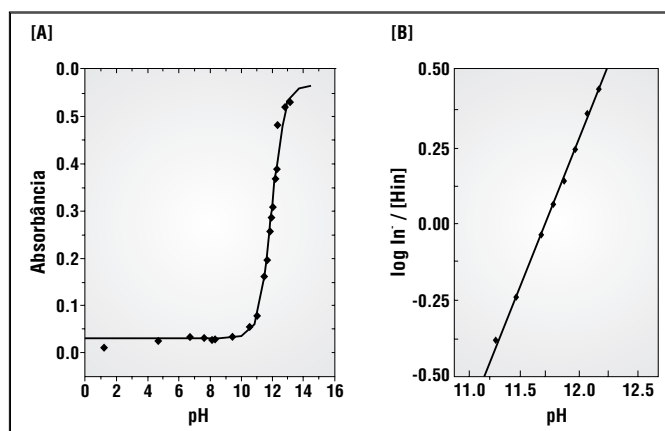
O AAR é um indicador de pH conhecido pela mudança de cor de amarelo para vermelho, quando a solução torna-se básica. Esta mudança de cor está relacionada com a dissociação do grupo hidroxil fenólico em solução alcalina, formando o fenolato [62-64].

A Figura 3 mostra os espectros do ligante AAR ( $3,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) em função do pH, que variou de 9,2 a 13,1. A banda em torno de 374nm é observada em toda a região ácida até pH 9,2, onde observa-se a cor amarela. A partir de pH 9,2 até pH 13,1 há uma diminuição da absorbância em 374nm, ao mesmo tempo em que se observa o surgimento de uma nova banda com absorção máxima em 494nm, que corresponde à cor vermelha. Este comportamento reflete o fato de que as formas ácida e neutra (tipo fenol), mostram cor amarela com absorção em torno de 374nm, enquanto a forma fenolato, a qual existe em solução alcalina, mostra cor vermelha com absorção máxima em torno de 494nm. O espectro do AAR, apresentado na Figura 3, exhibe dois pontos isobésticos, em 322nm e 406nm, demonstrando o equilíbrio entre as duas formas do composto (9).



**Figura 3:** Espectros de absorção do AAR em diferentes valores de pH.  $[\text{AAR}] = 3,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH: 9,2 a 13,1 (sistema tampão  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Referência: água pura; Cubeta: 1 cm; tempo de medida: 2 minutos após o preparo dos reagentes.

O AAR é um indicador monoprótico cujo  $pK_a$  pode ser determinado (60, 61) através do estudo do comportamento espectrofotométrico do indicador (AAR) em toda a região de pH, conforme mostra a Figura 4. Neste gráfico (4A), são traçadas duas tangentes paralelas ao eixo de pH, as quais correspondem às formas ácida e básica do indicador. A inflexão desta curva é matematicamente igual ao valor do  $pK_a$  do indicador (61).



**Figura 4:** (A) Comportamento do ar em função do pH,  $\lambda_{\text{Max}} = 494 \text{ Nm}$ . (B) gráfico  $\text{Log} [\text{In}^-] / [\text{HIn}]$  Versus pH.

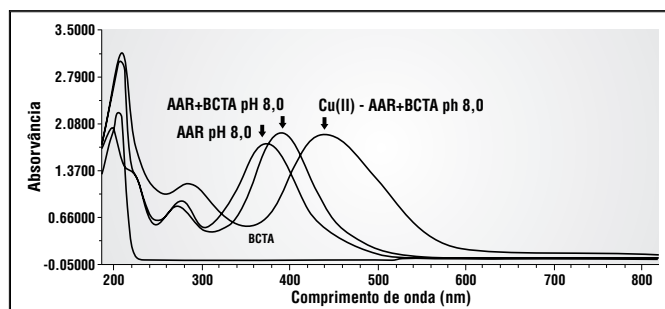
A constante de equilíbrio é determinada a partir da equação 3, atendendo ao equilíbrio " $\text{HIn} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{In}^-$ ".

$$\text{Log} [\text{In}^-] / [\text{HIn}] = \text{pH} - pK_a \quad \text{Equação 2}$$

O gráfico de  $\text{log} [\text{In}^-] / [\text{HIn}]$  versus pH, em 494nm, usado para a determinação do  $pK_a$  é apresentado na Figura 4B, cujo comportamento é linear. Como a Equação 3 é de primeiro grau, seu gráfico resulta em uma reta com o valor do coeficiente linear numericamente igual ao  $pK_a$ . Assim, através do coeficiente linear da reta, obteve-se um valor igual a 10,98, através do qual pôde-se estimar a constante de dissociação ácida ( $K_a$ ) para o AAR, em aproximadamente igual a  $1 \times 10^{-11}$ . Este valor está em concordância com o esperado (9, 44, 65) para esta classe de compostos.

#### Comportamento espectral do complexo Cu[II]-AAR

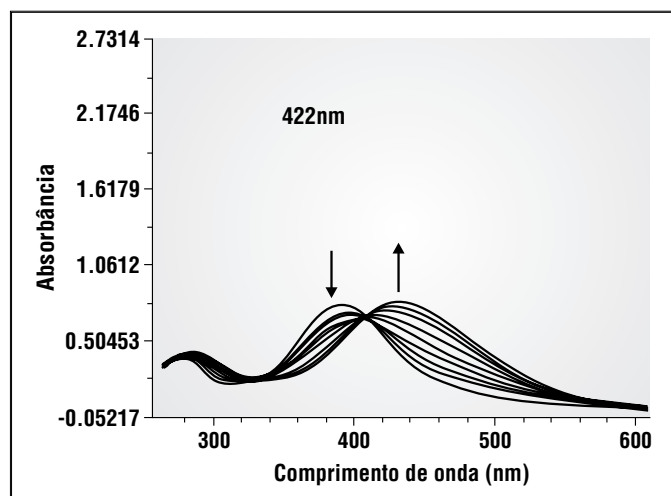
A Figura 5 mostra os espectros do BCTA, do ligante AAR puro e do complexo Cu[II]-AAR, na presença de BCTA e de Cu[II]. Esse estudo mostra a influência do BCTA sobre o sistema Cu[II]-AAR em pH 8,0. Na ausência de BCTA, o espectro do complexo Cu[II]-AAR coincide com o espectro do ligante puro, no qual a única diferença é o aumento de absorbância, demonstrando que o ligante puro e o complexo de cobre absorvem na mesma região.



**Figura 5:** Espectros de absorção do BCTA, Aar, Aar+BCTA e do complexo Cu[II]-Aar + BCTA. pH: 8,0;  $[\text{Aar}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{Cu[II]}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{BCTA}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Referência: água pura. Cubeta: 1 cm; Tempo de medida: 2 minutos após o preparo dos reagentes. O pH foi ajustado com o sistema tampão  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Conforme pode ser observado, o BCTA não absorve na região do visível e sua presença não apresentou mudança significativa no espectro do ligante AAR mas propiciou o deslocamento espectral da banda de absorção do complexo Cu[II]-AAR. Isto indica, por um lado, a possibilidade do BCTA funcionar como um ligante competitivo formando, com Cu[II], um complexo mais fraco que o complexo Cu[II]-AAR. Uma outra explicação seria a de que a propriedade surfactante do BCTA aumente a energia de ativação necessária para a reatividade entre o Cu[II] e o ligante. Ambas as possibilidades justificam o deslocamento de comprimento de onda observado e, portanto, a relevância do uso do BCTA para a viabilização analítica do sistema em estudo.

A Figura 6 mostra que a adição de [Cu(II)] aumenta a absorbância em 422nm, enquanto o espectro do ligante AAR mostrou um decréscimo na absorbância. Nestes estudos, a concentração de ligante foi mantida constante em  $5 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>, enquanto a concentração do íon Cu[II] variou de  $5 \times 10^{-6}$  a  $5 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>. Conforme é esperado, quanto menor a concentração de Cu[II], o  $\lambda_{\text{máx}}$  refere-se ao ligante AAR, uma vez que este se encontra em maior concentração e, à medida que se aumenta a concentração de Cu[II], há um aumento relativo da absorção do complexo Cu[II]-AAR em 422nm, até a proporção 1:1, na qual as concentrações de ligante e metal são iguais. A presença do ponto isobéstico indica o equilíbrio entre as duas formas, ligante e complexo.



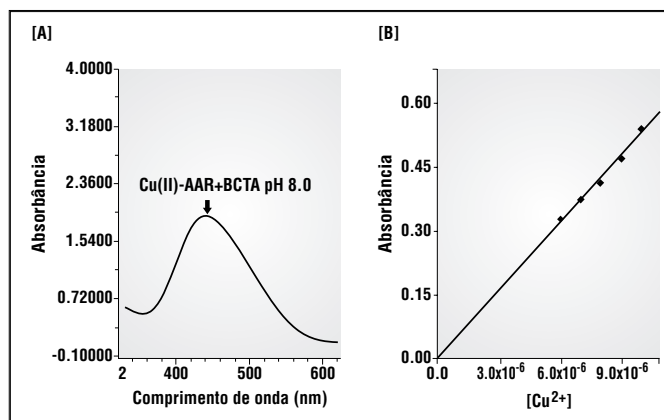
**Figura 6:** Espectros de absorção do complexo Cu[II]-Aar, em presença do BCTA, pH 8,0. [Aar] =  $5 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>; [Cu[II]] =  $5 \times 10^{-6}$  a  $5 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> em pH 8,0.

A absorbância do complexo em 422nm, mostrou-se dependente da concentração do metal, conforme mostra a Figura 6, a mesma dependência foi observada para a concentração do ligante, no mesmo comprimento de onda. Por outro lado, não houve alteração no espectro do Cu[II] pela adição do BCTA e apenas um pequeno deslocamento foi observado no espectro do ligante (Figura 5).

### Resposta Analítica para Cu[II]

A Figura 7 apresenta a resposta do procedimento analítico otimizado para determinação de Cu(II). Em (A), tem-se o espectro na região do visível do complexo de Cu(II) com AAR e em (B) tem-se a curva analítica para Cu[II] no comprimento de onda do complexo. Um comportamento linear é observado, o qual obedece a Lei de Lambert-Beer na faixa de concentração de  $6 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>. A análise por regressão linear mostrou um valor de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) para o complexo igual a  $5,3 \times 10^4$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

A performance analítica para Cu(II) foi avaliada a partir dos seguintes parâmetros: (a) Limite de Detecção:  $5,3 \times 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>; (b) equação da reta ( $y = a + bx$ ):  $a = 4,616 \times 10^{-4}$ ,  $b = 52764$ ,  $r = 0,999$  e (c) desvio padrão:  $s_{\text{Cu(II)}} = 0,00946$ . O limite de detecção foi calculado a partir dos valores de desvio padrão e do coeficiente angular da reta apresentada na Figura 7.

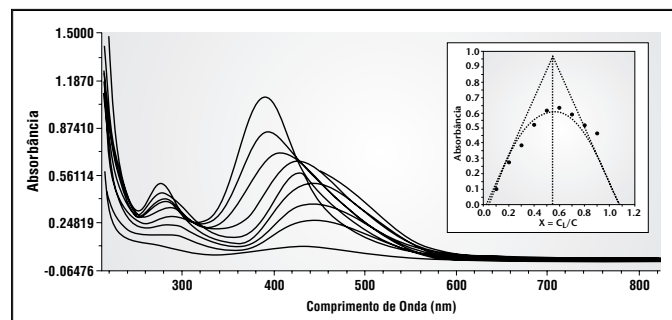


**Figura 7:** (A) espectro de absorção do complexo Cu(II)-Aar. (B) curva analítica para Cu[II] na faixa de  $6 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>, em pH 8,0. Demais condições são iguais às da Figura 5.

### Estequiometria da reação de formação do complexo Cu[II]-AAR

A estequiometria de reação do complexo foi determinada com base nos resultados espectrais obtidos para o sistema Cu[II]-AAR, utilizando-se o método das variações contínuas (método de Job) [52]. Conforme propõe o método, tomou-se alíquotas das soluções estoque de Cu[II] e AAR em concentrações iguais a  $5 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. Como o número de moles deve ser mantido constante, fixou-se o volume total (Cu[II] + AAR) em 1mL, variando-se apenas a razão entre os volumes de Cu[II] e AAR. O volume da solução final foi completado para 10mL com tampão fosfato para conseguir o pH desejado, pH 8,0. Nestes experimentos, a concentração de BCTA foi mantida sempre dez vezes maior (dez vezes mais concentrado) que a concentração do AAR. Os espectros de absorção obtidos para o sistema são mostrados na Figura 8. Observou-se que até a proporção 1:1 (L:M), há um aumento linear da absorbância do

complexo, havendo uma diminuição desta, à medida que [Cu(II)] é diminuído. Estes resultados deram origem a um gráfico da fração molar ( $X = C_L/C$ ) versus a absorbância em 442nm (banda do complexo) (Figura 8, interna), no qual obteve-se uma curvatura próxima a 0,5, indicando a predominância da espécie 1:1 [61], como é típico dos complexos do tipo e fórmula ML.



**Figura 8:** Espectros de absorção do Cu(II)-Aar [Fração molar do sistema Aar/Cu(II)]. Outras condições são iguais às da Figura 5. Figura interna: verificação da estequiometria pelo método das variações contínuas [Método de Job].

## Conclusão

Os resultados revelam que, tanto o ligante AAR como seu complexo de Cu(II), apresentam espectros de absorção molecular característicos e separados, nas condições estudadas. Na região espectral estudada (200 a 600nm), o ligante AAR apresentou absorção máxima em 374nm, enquanto seu complexo de Cu(II), em 422nm. A presença do BCTA, em concentração dez vezes maior que a do AAR e em pH 8, proporcionou a separação dos picos do ligante e do complexo. A Lei de Lambert-Beer para o ligante é obedecida na faixa de concentração entre  $7 \times 10^{-6}$  e  $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>, apresentando uma absorvidade molar de  $7,63 \times 10^4$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. O sistema Cu(II)-AAR apresentou uma boa performance analítica ( $R=0,999$ ; coef. linear =  $4,6 \times 10^{-4}$ ; coef. angular =  $5,27 \times 10^4$ ;  $S = 0,00946$ ), com um comportamento linear entre a concentração de Cu(II) e a absorbância, na faixa de  $3 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> e uma absorvidade molar de  $5,3 \times 10^4$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> para o complexo. O limite de detecção para Cu(II) foi de  $5,3 \times 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>. A reação demonstrou comportamento típico de um complexo ML, com estequiometria 1:1 (Cu(II)-AAR). A constante de dissociação ácida,  $K_a$ , do composto AAR, determinada espectrofotometricamente foi de, aproximadamente,  $1 \times 10^{-11}$ .

## Referências

- Kumagai H, Tajima I, Sakai T, Inoue Y. 1995, *Anal. Sci.*, 11 [6], 995.
- Quentel F, Elleouet C, Madec C. 1994, *Anal. Chim. Acta*, 295 [1-2], 85.
- Johnson KE, Brichta AK, Holter KL. 1988, *Can. J. Chem.*, 66 [1], 139.
- Akhtar P, Devereaux HÁ, Downard AJ, O'Sullivan B, Powell KJ. 1999, *Anal. Chim. Acta*, 381 [1], 49.
- Mouchrek Filho VE, Marques ALB, Zhang J, Chierice GO. 1999, *Electroanalysis*, 11[15], 1130.
- Mouchrek Filho VE, Chierice GO, Marques ALB. 1999, *Química Nova*, 22 [03], 312.
- Downard AJ, Powell HKJ, XU S. 1991, *Anal. Chim. Acta*, 251 [1-2], 157.
- Issa YM, Amin AS. 1994, *Analytical Letters*, 27 [6], 1147.
- Aoyagi T, Nakamura A, Ikeda H, Ikeda T, Mihara H, Ueno A. 1997, *Analytical Chemistry*, 69 [4], 659.
- Kakade SM, Shinde VM. 1995, *Talanta*, 42 [4], 635.
- Bhilare NG, Shinde VM. 1997, *Fres. J. Anal. Chem.*; 357 [4], 462.
- Campana AMG, Barrero FA, Ceba MR. 1996, *Anal. Chim. Acta*, 329 [3], 319.
- Blanco CC, Campana AMG, Barrero FA, Ceba MR. 1995, *Talanta*, 42 [8], 1037.
- Campana AMG, Rodriguez LC, Linares CJ, Barrero FA, Ceba MR. 1995, *Anal. Lett.*, 28 [2], 369.
- Abollino O, Sarzanini C, Mentasti E, Liberatori A. 1994, *Talanta*, 41 [7], 1107.
- Komiha M, Kabbaj OK, Chraibi OKJ. 2002, *Mol. Struct. [Theochem]*, in press.
- van den Berg DJ, van den Berg KJE, Boon JJ. 2001, *Progress In Org. Coat.* 41 [1-3], 43.
- Milonjic SK, Cokesa DM, Stevanovic RV. 1992, *J. Radional. Nucl. Chem.*; 158 [1], 79.
- Sharma SD, Misra S. 1992, *J. Planar. Chromatogr. Mod. TLC.*, 5 [2], 141.
- Misra AK, Rajput RPS. 1990, *J. Planar. Chromatogr. Mod. TLC.* 3 [1-2], 83.
- Campi GL, Ingle JD. 1989, *Anal. Chim. Acta*, 224 [2], 363.
- Salinas F, Berzas NJJ, Mansilla EA, Galan RT. 1987, *Quim. Anal. [Barcelona]*, 6 [2], 232.
- Agrawal YK, Bhatt PN. 1986, *Anal. Lett.*, 19 [23-24], 2231.
- Srivastava N, Pitre KS. 1986, *J. Electrochem. Soc. India*, 35 [1], 65.
- Gonzalez BE, Mendel SA. 1985, *Anal. Quim.*, Ser. B, 1, 60.
- Safronova VG. 1985, *Ukr. Khim. Zh. [Russ. Ed.]*, 51 [6], 636.
- Srivastava SP, Brushan R, Chauhan RS. 1985, *J. Liq. Chromatogr.*; 8 [3], 571.
- Srivastava SP, Brushan R, Chauhan RS. 1984, *J. Liq. Chromatogr.*; 7 [7], 1341.
- Kriszan K, Szokan G, Toth ZA, Hollosy F, Laszlo ME, Khlafula A. 1996, *J. Liq. Chromatogr. & Related Technologies*, 19 [14], 2295.
- Keim K, Sommer HD, Umland F. 1980, *Fres. Z. Anal. Chem.*; 301 [3], 207.
- Sommer HD, Umland F. 1980, *Fres. Z. Anal. Chem.*, 301 [3], 203.
- Johnson KE, Brichta AK, Holter KL. 1988, *Can. J. Chem.*; 66 [1], 139.
- Nawar N, El Askalany AM, El Defrawy MM. 1995, *Analyst*, 120 [10], 2505.
- Sanchez-Misiego A, Carra GMR, Cabanillas GA, Garcia GP, Garmez CC. 1985, *Mikrochim. Acta*, [5-6], 469.
- An J, Zhou J. 1985, *Huaxue-Xuebao*, 43 [6], 524.
- Li J, Zhao Z. 1984, *Fenxi-Huaxue*, 12 [5], 347.
- Fogg AGE, Shrestha R. 1989, *Lab. Pract.*; 38 [8], 67.
- Zhao JZ, Sun DZ, Liu DJ. 1996, *Fenxi-Huaxue*, 24 [1], 101.
- Shiu KK, Chan OY, Pang SK. 1995, *Anal. Chem.*; 67 [17], 2828.
- Shiu KK, Chan OY. 1995, *J. Electroanal. Chem.*; 388 [1-2], 45.
- Cordeiro CRB. 2002, *Voltametria Catalítico-adsortiva de Redissolução na determinação de ultratraços de Cu(II) com eletrodo de grafite quimicamente modificado por Vermelho de Alizarina S.* Dissertação de mestrado; UFMA, São Luís.
- Zhang JJ, Lever ABP, Pietro WJ. 1995, *J. Electroanalytical Chemistry*, 385 [2], 191.
- Fernandes EN. 1998, *Estudo comparativo de algumas alizarinas por voltametria e espectrofotometria.* Dissertação de mestrado; UFMA, São Luís.
- Barbosa J, Bosch E, Carrera R. 1985, *Talanta*, 32 [11], 1077.
- Shreve NR, Brink Jr JA. 1977, *Indústria de processos químicos.* 4 ed.; Guanabara; Rio de Janeiro; p. 653.
- Amin AS. 2002, *J. Pharm. Biomed. Anal.*; 29 [4] 729.
- Abbaspour A, Baramakeh L. 2002, *Talanta*; 57 [4] 807.
- Puzanowska-Tarasiewicz H, Ku ZL, Kleszczewska E, 2001, *J. Pharm. Biomed. Anal.*; 26[1], 1.
- Gary JJ, Hugel EF, Powell LD. 2001, *The Journal of Prosthetic Dentistry*; 85 [6], 614.
- Fatibello-Filho O, Marcolino LH, Pereira JAV. 1999, *Anal. Chim. Acta*; 384 [2], 167.
- Sun W, Jiao K. 2002, *Talanta*, 56 [6] 1073.
- Yamaguchi T, Yokono Y, Takahashi K, Komura T. 2002, *Electrochim. Acta*, 47 [11], 1713.
- Li JN, Zhang J, Deng PH, Peng YP. 2001, *Anal. Chim. Acta*, 431, 81.
- Komura T, Isogai S, Yamaguchi T, Takahashi K. 2002, *J. Electroanal. Chem.*, 490, [1-2], 70.
- Shams E. 2000, *Anal. Lett.*, 33 [3] 465.
- Simitzis J. 1995, *Polymer*, 36 [5]: 1017.
- Soliman EM, Elshabasy M. 1994, *Journal of Materials Science*, 29 [17]: 4505.
- Soliman EM, Hassaan AMA. 1994, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-organic Chemistry*, 24 [2]: 255.
- Zhou YC, Zeng RL, 1991, *Biochemical Pharmacology*, 42 [6]: 1177.
- Chen Y, Sha M, Chen Z. 1986, *Liuxue-Shiji*, 8[6], 365.
- Sawyer DT, Heineman WR, Beebe JM. 1984, *Chemistry experiments for instrumental methods.* John Wiley & Sons, Inc.; New York,
- Issa IR, Mahmoud MR, Temerik YMZ. 1973, *Phys.Chem.*; 253, 289.
- Issa IR, Mahmoud MR, Temerik YMZ. 1973, *Electrochem. Acta*, 18 139.
- Gustavo-Gonzalez A, Herrador MA, Agustín GA. 1991, *Anal. Chim. Acta* 246 , 429.