

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

DETERMINAÇÃO SEQUENCIAL DE Cr(III) E DE
Cr(VI), POR INJEÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO

TESE DE MESTRADO

Autor: Julio Cesar, Rocha

Orientador: Prof. Dr. João Carlos de Andrade

1983

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

"NA PRIMEIRA NOITE,
ELES SE APROXIMAM
E COLHEM UMA FLOR
DE NOSSO JARDIM
E NÃO DIZEMOS NADA.
NA SEGUNDA NOITE,
JÁ NÃO SE ESCONDEM:
PISAM AS FLORES,
MATAM NOSSO CÃO,
E NÃO DIZEMOS NADA.
ATÉ QUE UM DIA
O MAIS FRÁGIL DELES
ENTRA SOZINHO EM NOSSA CASA,
ROUBA-NOS A LUA E,
CONHECENDO NOSSO MEDO,
ARRANCA-NOS A VOZ DA GARGANTA,
E PORQUE NÃO DISSEMOS NADA,
JÁ NÃO PODEMOS DIZER NADA".

(MAIAKOWSKY)

Aos meus pais
(VÔ MALIA e VÔ FITTI)
pelo apoio, incentivo e amor
durante toda minha vida.

Aos meus irmãos: TEREZA, JOÃO (Raquel-Taisa),
ELZA (Wilson-Daniilo-Gustavo-Janine-Marcel), ANTONIO (Márcia-
Lucas) e MÔNICA (Vitor-Michael-Sara) um agradecimento espe-
cial por tudo que fizeram por mim.

A minha esposa LANDA
pelo amor, dedicação e carinho
que sempre demonstrou
mesmo nas horas menos agradáveis.

Landa e eu dedicamos este trabalho ao CAIO,
nosso filho, por tudo que ele nos representa.

Sou imensamente grato ao Sr. Prof. Dr. JOÃO CARLOS DE ANDRADE, do Instituto de Química da UNICAMP, por ter acreditado no êxito deste trabalho, orientando-me com segurança, eficiência, amizade e o mais alto espírito de solidariedade humana.

Obrigado João Carlos

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), em especial à Diretoria do Instituto de Química, pelas facilidades concedidas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelas bolsas de estudo recebidas.

Ao Prof. Dr. Célio Pasquini e ao Prof. Dr. Nivaldo Baccan, ambos do Instituto de Química da UNICAMP, pelas sugestões, críticas e principalmente pela amizade demonstrada durante este curso.

Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química da UNICAMP que, direta ou indiretamente nos ajudaram no decorrer deste curso, em especial aos amigos Paulo, Aparecido, Dna. Iraídes, Dna. Maria e Dna. Erondi.

Aos meus amigos de trabalho agradeço de maneira muito especial pela amizade e participação durante este período: Solange, Bell, Chagas, Efraim, Benjamim, Ângelo, Efigênia, Lúcia, Sebastião, Aina, Rosa, Pierina, Cida, Clara, Reny, Antonio, Luiz, Antonio Carlos e Orlando Roberto.

Ao meu cunhado, Advogado Prof. Dr. Vitor Hugo Branquinho, pela confecção dos desenhos.

À amiga Taka Ota Perroni pelos serviços datilográficos.

Aos meus irmãos: Advogado Prof. Dr. João Batista Rocha e Dr. Antonio Fernando Rocha, agradeço de forma especial, não só pelo tratamento fraterno mas também por terem financiado meus gastos pessoais durante minha graduação e pós-graduação.

À Deus, pela saúde e pelo bom relacionamento com todos.

APRESENTAÇÃO

Esta tese visa essencialmente estabelecer uma metodologia simples, rápida e, principalmente, de baixo custo operacional, para a determinação sequencial de Cr(III) e de Cr(VI) em águas naturais e amostras afins, utilizando-se a técnica de Injeção em Fluxo Contínuo, IFC.

O texto apresentado encontra-se dividido em quatro capítulos e dois apêndices. Cada capítulo contém sua própria bibliografia, de modo que o leitor não necessite recorrer ao final do texto para procurar as referências citadas mas, por outro lado, deverá ter em mente que uma mesma referência poderá ser citada em mais de um capítulo. O apêndice "A" foi colocado para evitar repetições desnecessárias, quando da descrição da metodologia utilizada na preparação de algumas soluções. O apêndice "B" consta de um programa em BASIC, desenvolvido para calcular os diversos parâmetros de interesse no trabalho desta tese.

Enfim, procurou-se dar acesso ao leitor aos resultados colhidos e às suas interpretações da melhor maneira possível, mas o autor receberá bem quaisquer tipo de comentários, sugestões ou críticas que tenham como objetivo aprimorar o seu trabalho aqui apresentado.

Í N D I C E

	<u>Pág.</u>
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	01
BIBLIOGRAFIA DO CAPÍTULO I	04
CAPÍTULO II	
REVISÃO DA LITERATURA	06
A TÉCNICA DE ANÁLISE EM FLUXO CONTÍNUO, IFC	06
O ELEMENTO CROMO	11
a. Algumas características físico-químicas	11
b. A química em solução aquosa	12
c. As espécies hidrolíticas mononucleares e poliméricas..	14
d. Atividade biológica do cromo	16
A DETERMINAÇÃO DE CROMO	17
a. Reação do Cr(VI) com 1,5-difenilcarbazida	17
b. Alguns métodos utilizados na oxidação de Cr(III) a Cr(VI)	18
c. Algumas técnicas utilizadas para determinação de cro mo	21
BIBLIOGRAFIA DO CAPÍTULO II	22
CAPÍTULO III	
PARTE EXPERIMENTAL	27
BIBLIOGRAFIA DO CAPÍTULO III	36

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
A DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE Cr(VI) POR IFC .	38
A OXIDAÇÃO DO CROMO(III) EM LINHA	52
a. A oxidação do Cr(III) em solução de $K_2S_2O_8$	53
b. A oxidação do Cr(III) com solução de $Ce(SO_4)_2$	58
ESTUDO DOS INTERFERENTES	65
A DETERMINAÇÃO SEQUÊNCIAL DE Cr(III) e Cr(VI)	73
BIBLIOGRAFIA DO CAPÍTULO IV	87
APÊNDICE A	88
APÊNDICE B	90

R E S U M O

Foi desenvolvido um método para a determinação sequencial de Cr(III) e de Cr(VI), usando-se a técnica de Injeção em Fluxo Contínuo (IFC), baseado na reação do Cr(VI) com a 1,5-difenilcarbazida, DFC, em meio ácido.

Neste método, o Cr(III) é oxidado à Cr(VI) na linha de oxidação, antes da reação com o agente complexante, DFC. Os melhores resultados foram obtidos usando-se uma solução de sulfato cérico 0,025% (m/V) em H_2SO_4 0,07M em confluência com a linha da amostra. O pH das amostras é ajustado em 2,0.

A concentração do Cr(III) é determinada por diferença entre o sinal devido ao Cr(VI) e o sinal referente ao cromo total, levando-se em consideração a diluição da amostra, ocorrido durante a oxidação.

Nas condições de rotina, as curvas de calibração para o Cr(III) e para o Cr(VI) são lineares até pelo menos 2,0 e 4,0 $\mu g \cdot ml^{-1}$, respectivamente. O limite de detecção calculado, considerando-se a razão sinal-ruído igual a três, é de 18 $ng \cdot ml^{-1}$ para o Cr(VI) e de 55 $ng \cdot ml^{-1}$ para o Cr(III). Nestas condições, pode-se efetuar cerca de 100 determinações por hora.

A B S T R A C T

A spectrophotometric method for the sequential determination of Cr(III) and Cr(VI) using the Flow Injection Technique (FIA) was developed, based on the reaction of Cr(VI) with 1,5-diphenylcarbazide (DPC) in an acid medium.

In this method, Cr(III) is converted into Cr(VI) by an on-line oxidation, prior to the reaction with the complexing reagent, DPC. The best results were obtained by using a 0.025% (m/V) ceric sulfate solution containing 0,07M H₂SO₄ in confluence with the sample line. The pH of the sample is adjusted to 2.0.

The concentration of Cr(III) is determined by the difference between the signal due to Cr(VI) and the signal related to the total chromium, taking into account the dilution which occurred during the oxidation step. The calibration graphs for Cr(III) and Cr(VI) were obtained through FIA calibration runs.

Under routine conditions, the calibration graphs for Cr(VI) and Cr(III) are linear, at least up to 2.0 and 4.0 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, respectively. The calculated detection limit, considering a signal to noise ratio of three is 18 $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ for Cr(VI) and 55 $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ for Cr(III). Under these conditions, a sampling rate of at least 100 samples per hour is possible.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O contínuo crescimento da população implica, necessariamente, em um aumento na produção de bens de consumo duráveis e não duráveis. Assim, a agricultura e a indústria têm que acompanhar este crescimento, evitando ao máximo um desequilíbrio entre a oferta e a procura destes bens.

Nesta corrida para o desenvolvimento de novos produtos, com menores custos, a química analítica ocupa um lugar de destaque pois, por exemplo, o controle da qualidade dos produtos é fundamental⁽¹⁾. Além disso, como o volume de produtos processados é cada vez maior, é também necessário um controle rígido dos detritos e resíduos químicos lançados nos efluentes industriais, para evitar a deterioração da qualidade de vida das populações que vivem ao redor dos centros industriais.

Com respeito ao controle ambiental, existe um interesse muito grande no desenvolvimento e aperfeiçoamento das técnicas utilizadas na determinação de metais em águas naturais, por causa dos efeitos tóxicos que muitos deles provocam nos seres vivos. Entretanto, a não ser pela existência de uma fonte poluidora nas proximidades do local de coleta da amostra, é mínima a ocorrência da maioria dos metais em águas naturais (alguns na ordem de ng.ml^{-1} ou menos), incluindo a água potável. Assim, a análise de águas naturais exige o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis (e específicos, se possível), com níveis aceitáveis de precisão e exatidão. Sabe-se que a precisão e a exatidão de uma determinação podem ser afetadas por alguns fatores, tais como a amostragem, a preservação e/ou contaminação da amostra, a destruição da matéria or-

gênica da matriz, etc, os quais estão associados ao próprio método analítico⁽²⁻⁴⁾ mas, no entanto, nem sempre são levados a sério pelos pesquisadores, refletindo em resultados discordantes para uma mesma determinação⁽²⁾.

Vários são os métodos e técnicas de análise disponíveis para um determinado elemento ou composto químico^(5,6) mas, a escolha de uma metodologia pode se tornar difícil, por causa da complexidade da matriz a ser analisada. Muitas vezes a concentração prévia do elemento ou composto e a utilização de uma técnica mais simples, é mais adequada do que o uso de aparelhos sofisticados.

Sob este aspecto, a técnica de Análise por Injeção em Fluxo Contínuo (IFC) introduzida por Růžická e Hansen^(7,8), que é uma variação mais simples e eficiente da técnica de análise por Injeção em Fluxo introduzida por Skeggs⁽⁹⁾, mostrou-se rápida e reprodutível, com baixo custo operacional, já tendo sido aplicada com sucesso em análises de águas naturais⁽¹⁰⁻¹³⁾, porquanto a substituição de operações manuais tais como pipetagens, diluições, misturas e separações, por processos automatizados sempre leva a um aumento da precisão do método analítico.

Com respeito ao elemento cromo, o estudo da sua ação sobre os sistemas biológicos é ainda um caso em aberto. O Cr(VI), por causa da sua ação oxidante, é mais tóxico que o Cr(III) e pode causar várias lesões orgânicas⁽¹⁴⁾. Isto justifica a existência de um grande interesse, por parte de alguns pesquisadores, na determinação de cromo em águas naturais.

Embora nos despejos industriais predominem os compostos de cromo com número de oxidação (III), dependendo de alguns parâmetros característicos do efluente tais como a vazão, o grau de aeração, a temperatura, o pH, a profundidade e a distância entre os vários despejos, a oxidação de Cr(III) à Cr(VI), pode ser favorecida, colocando em risco a fauna, a flora e talvez toda uma po-

pulação que dependa de abastecimento de água deste efluente.

Por outro lado, a determinação de cromo em níveis de traços pode se tornar complicada por que a química em solução aquosa deste elemento, especialmente em baixas concentrações, é muito complexa⁽¹⁵⁾. Apesar dos vários procedimentos descritos na literatura para determinação de cromo, muitas são ainda as discordâncias encontradas^(2,14).

Conscientes da complexidade do problema e considerando a importância atual dos estudos ambientais, concentrou-se esforços no sentido de se desenvolver uma metodologia simples, rápida e reprodutível, que permitisse a determinação seqüencial de Cr(III) e de Cr(VI) em águas naturais e amostras afins, cujos resultados estão descritos nesta tese.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - S.H. JENKINS "Aspects of Enviromental Protection", Ed. William Clowes & Sons Ltd. 1972, p. 89-100.
- 2 - J. VERSIEK e R. CORNELIS, Anal. Chim. Acta, 116, (1980), 217.
- 3 - J.W. OWENS, E.S. GLADNEY e W.D. PURTYMUN, Anal. Letters, 13, (1980), 253.
- 4 - J.C. MÉRANGER, K.S. SUBRAMANIAN e C. H. LANGFORD, Rev. Anal. Chem., 5, (1980), 29.
- 5 - Z. MARCZENKO, "Spectrophotometric Determination of Elements", John Wiley & Sons, 1976. p. 213-223.
- 6 - J. C. VAN LOON, "Analytical Atomic Absortion Spectroscopy Selected Methods", Academic Press, 1980.
- 7 - J. RŮŽIČKA e E.H. HANSEN, "Flow Injection Analysis", John Wiley & Sons, 1981.
- 8 - Vários autores, Anal. Chim. Acta, 114, (1980) - Coletânea sobre Análise por Injeção em Fluxo Contínuo.
- 9 - L.T. SKEGGES, Anal. Chem., 38 (6), 31A, (1966).
- 10 - B.F. REIS, "Determinação Colorimétrica de Alumínio em Águas Naturais, Plantas e Solos por Injeção em Fluxo Contínuo", Tese de Mestrado, CENA/ESALQ/USP, Brasil, 1978.
- 11 - J. RŮŽIČKA, J.W.B. STEWART e E.A. ZAGATTO, Anal. Chim. Acta, 81 (1976), 137.
- 12 - F.J. KRUG, H. BERGAMIN Fº, E.A. ZAGATTO e S.S. JØRGENSEN , Analyst, 102, (1977), 503.

- 13 - J. RÜŽIČKA e J.W. STEWART, Anal. Chim. Acta, 79, (1975), 79.
- 14 - E. BERMAN, "Toxic Metals and their Analysis", Heyden, 1980, p. 74-81.
- 15 - J.E. EARLEY e R.D. CANNON, "Transition Metal Chemistry - A series of advances", Ed. Richard L. Carlin, Vol. I, 1965, Marcel Dekker, Inc. New York, p. 34-89.

CAPÍTULO II

REVISÃO DA LITERATURA

1 - A TÉCNICA DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO, IFC.

A técnica de Análise em Fluxo Contínuo começou a ser desenvolvida há alguns anos atrás, para atender a grande demanda das análises clínicas. Com esta finalidade, equipamentos tais como o "Technicon Auto-Analyser" de funcionamento relativamente complexo, começaram a ser utilizados nos centros clínicos mais atualizados⁽¹⁾. Posteriormente, Růžická e Hansen⁽²⁾ introduziram modificações nesta técnica, que reduziram o seu custo operacional, expandindo ainda mais a sua aplicação, principalmente em áreas tais como a agricultura e o meio ambiente^(3,4).

As modificações feitas por Růžická e Hansen criaram um novo ramo no campo da automação de análises, o qual ficou conhecido por Injeção em Fluxo Contínuo, IFC. De um modo geral esta técnica baseia-se na injeção de pequenas quantidades da amostra em solução, dentro de uma linha contendo um reagente adequado, também em solução. Após a sua injeção, a amostra é transportada até o detetor por um fluxo contínuo de carregador, que pode ser o próprio reagente, onde o sinal é detectado e então registrado. Como o detetor pode ser usado qualquer instrumento que indique uma variação nas propriedades físicas do sistema químico, como um espectrofotômetro, ou um potenciômetro, dentre outros. O equipamento básico de um sistema de análise por Injeção em Fluxo Contínuo (Figura II.1), consiste de uma bomba peristáltica, um injetor⁽⁵⁾, um detetor e um registrador. Os reagentes e a amostra são bombeados pela bomba peristáltica através de tubos de pequenos diâmetros, ge

ralmente de polietileno. A amostra é injetada na linha que contém os reagentes e é carregada até o detetor. A zona da amostra se dispersa e a reação desejada ocorre durante o seu transporte.

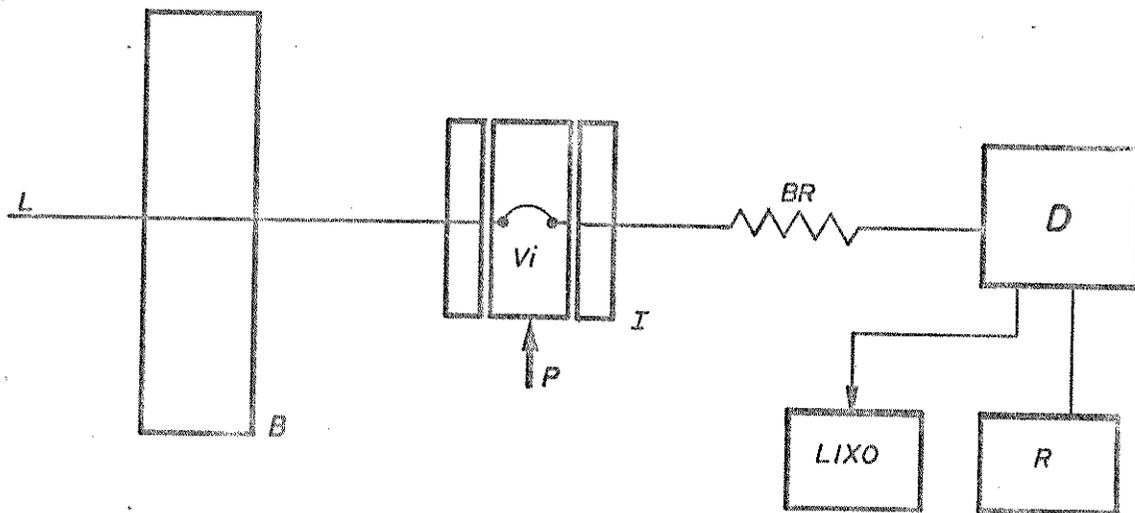
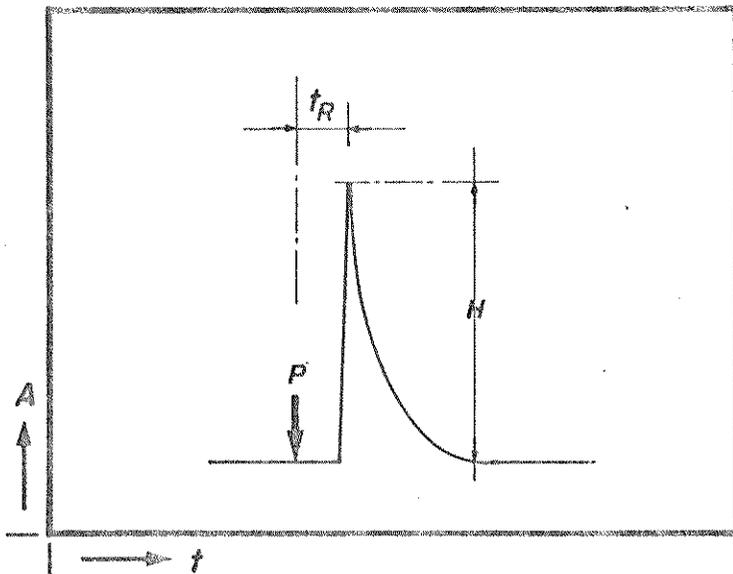


Figura II.1 - Sistema simples de Injeção em Fluxo Contínuo (IFC).

L: Linha do reagente; B: Bomba peristáltica; P: Ponto de injeção da amostra; I: Injetor; BR: Bobina de reação; D: Detetor; R: Registrador.

A Figura II.2 mostra o sinal típico obtido por IFC, usando-se um espectrofotômetro como detetor. A altura H está relacionada com a concentração da amostra. O tempo de residência, t_R , decorrido entre o ponto de injeção da amostra (P) e o máximo do pico é o tempo transcorrido entre a injeção e a detecção do pico transiente. A resposta é geralmente rápida por que t_R usualmente situa-se entre 5 a 20 segundos. Isto possibilita, na maioria dos casos, duas ou mais determinações por minuto.



- A: Absorbância
 P: Ponto de Injeção da amostra
 t_R : Tempo de residência
 H: Altura do pico
 t: tempo

Figura II.2 - Sinal típico obtido em IFC através de uma determinação espectrofotométrica (de Růžička e Hansen⁽⁶⁾).

Em determinações espectrofotométricas (e fluorimétricas), a amostra é convertida em espécies sensíveis ao detetor, através de reações com reagentes adequados. Para isto ocorrer, durante o transporte até o detetor, a amostra e o reagente devem se misturar ao máximo no menor espaço de tempo possível, produzindo quantidades detectáveis e reprodutíveis do produto. Neste caso ocorrerá, inevitavelmente, Dispersão e diluição da amostra na linha. Estes dois parâmetros devem ser muito bem controlados pois a sensibilidade do método analítico em fluxo é inversamente proporcional à diluição e à Dispersão da zona da amostra sofrida na linha.

Em IFC, as leituras dos sinais analíticos são geralmente baseadas na medida das alturas dos picos. Assim, a Dispersão da zona da amostra (D) foi definida por Růžička e Hansen⁽⁶⁾ como:

$$D = \frac{C_0}{C_{\max}} = \frac{H_0}{H}$$

onde C_0 é a concentração real da espécie contida na amostra e C_{\max} é a concentração da espécie química medida no detetor. Entretanto, o conceito Dispersão deve ser usado cuidadosamente se parâmetros cinéticos estiverem envolvidos na reação em linha^(7,8). Este tópico será discutido em detalhes mais adiante no Capítulo IV.

O valor de C_{\max} de um sistema de Injeção em Fluxo Contínuo pode ser obtido (Figura II.3), injetando um determinado volume do composto pré-formado (ou um corante que tenha o máximo de absorção no mesmo comprimento de onda) diretamente na linha, usando um carregador adequado para levá-lo até ao detetor. O valor de C_0 é encontrado bombeando-se continuamente o mesmo corante ou o composto colorido, formado previamente por reação da espécie de interesse com o reagente colorimétrico, diretamente através do detetor, sem sofrer diluição na linha.

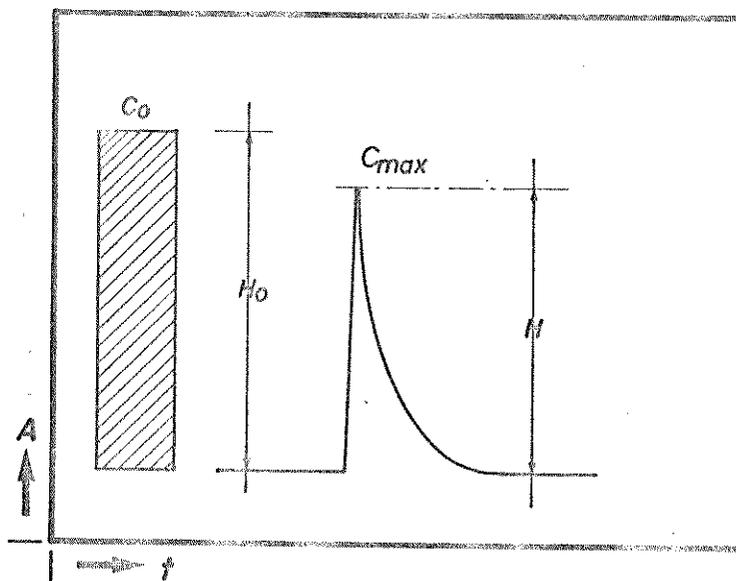


Figura II.3 - Dispersão D , definida como sendo a razão entre a concentração real da espécie contida na amostra, C_0 , e a concentração da espécie química no detetor, C_{\max} (de Růžicka e Hansen⁽⁶⁾).

Por exemplo, quando $D=2$, significa que a amostra foi diluída na linha pelo carregador na razão de 1:1. Além do parâmetro de diluição, a Dispersão está também relacionada com o tempo de residência da amostra na linha, t_R , que aumenta proporcionalmente com a distância a ser percorrida entre a injeção da amostra e o detetor e decresce com a velocidade do fluxo⁽⁶⁾. A sensibilidade do método IFC pode ser modificada (até um certo limite) variando-se o volume de amostra injetado.

A técnica IFC permite que as determinações possam ser efetuadas antes que a reação atinja o seu estado de equilíbrio. Isto aumenta bastante a flexibilidade no uso desta técnica, pois ela pode ser aplicada tanto a sistemas que apresentam cinética rápida como também àqueles de cinética lenta. O fato de uma reação lenta não ter o seu produto completamente formado na linha no momento da sua passagem pelo detetor, influirá apenas na sensibilidade do método (ou na velocidade de amostragem caso se use a técnica de "Stopped-Flow") mas, se as respostas forem reprodutíveis, a técnica IFC poderá ser aplicada. Um exemplo disto é a determinação de fosfato através da reação com molibdato⁽⁶⁾. A sensibilidade de determinações envolvendo reações com cinéticas lentas podem ser aumentadas usando-se a técnica "Stopped-Flow"⁽⁸⁻¹²⁾. Esta técnica é baseada na interrupção do fluxo em intervalos de tempo regulares. Isto pode ser efetuado automaticamente adaptando-se dispositivos eletrônicos à bomba peristáltica ou ao injetor, possibilitando um bombeamento intermitente de reagentes e amostra. Na falta de tais dispositivos, uma outra opção seria a de se fazer modificações nas linhas de fluxo no injetor, de modo a se poder parar o fluxo manualmente. Em ambos os casos, o injetor usado deve ser do tipo proporcional⁽⁵⁾.

2 - O ELEMENTO CROMO

a - Algumas características físico-químicas

O elemento cromo foi descoberto por Nicolas-Louis Vauquelin em 1797 na Sibéria⁽¹³⁾, como componente de um minério avermelhado, o cromato de chumbo, $PbCrO_4$. O cromo foi isolado em 1798 através da redução do CrO_3 com carvão mineral, em altas temperaturas. Sugeriu-se o nome cromo (do grego, cromo = cor) para este novo elemento, devido a cor intensa de seus compostos.

É um metal branco, lustroso, duro e quebradiço, de densidade $7,19 \text{ g} \cdot (\text{cm}^3)^{-1}$ e ponto de fusão $1930 \pm 10^\circ\text{C}$, que se apresenta na forma cúbica de corpo centrado. Possui isótopos cujos números de massa variam de 46 a 57, sendo os isótopos 50, 52, 53 e 54 os naturais com abundâncias relativas de 4,35%, 83,76%, 9,51% e 2,38%, respectivamente⁽¹⁴⁾. Raramente é encontrado na natureza na forma de metal e possui um comportamento muito similar ao do urânio, tungstênio e molibidênio. Em temperaturas elevadas este elemento pode se ligar diretamente aos halogênios, enxofre, silício, boro, nitrogênio, carbono e oxigênio.

A maior parte do cromo utilizado no mercado em geral é extraído da cromita, minério que apresenta 62-68% de $FeCr_2O_4$. Tem grande utilidade na siderurgia pois é componente essencial de aços e ligas metálicas de alta dureza⁽¹⁵⁾. Este metal é extremamente resistente aos agentes corrosivos comuns, mas dissolve-se em ácidos minerais não oxidantes como HF, HCl, HBr, HI, H_2SO_4 , etc. Por causa da sua estabilidade é usado como agente anticorrosivo sobre outros metais (via eletrodeposição)⁽¹³⁾.

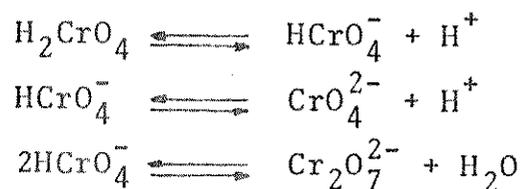
b - A química em solução aquosa⁽¹⁶⁾.

Pode-se encontrar compostos de cromo com o metal nos estados de oxidação II, III, IV; V e VI. Os compostos de Cr(IV) e Cr(V) são relativamente raros, sendo os de Cr(IV) (ex.: Sr_2CrO_4) um pouco mais numerosos e estáveis que os de Cr(V) (ex.: CrOF_3). O estado V não é ainda bem conhecido em compostos simples, mas dados de ressonância paramagnética eletrônica (R.P.E.) sugerem que muitos retículos de óxidos de cromo podem conter Cr^{5+} , quando adequadamente oxidados ou reduzidos⁽¹⁷⁾. Em solução aquosa no entanto, somente os estados de oxidação II, III e VI são observados.

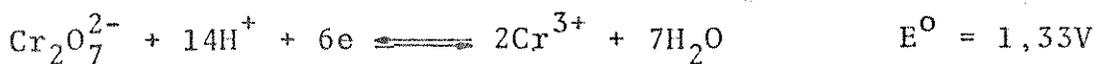
Os íons Cr(II), instáveis em solução aquosa, são rapidamente oxidados pelo ar e, em pH próximo de 6, precipitam como $\text{Cr}(\text{OH})_2$, que também é facilmente oxidável.

O estado de oxidação (III) para o cromo é bastante comum e existem centenas de compostos sob esta forma. Os íons Cr^{3+} , com poucas exceções, apresentam-se hexacoordenados. Os complexos de Cr(III) (ex.: F^- , NH_3 , CN^- , SCN^- , SO_4^{2-} , etc) são bastante estudados porque são muito úteis nos estudos da teoria do campo ligante e da ligação química⁽¹⁸⁾. O íon hexaaquo, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, que possui uma geometria de octaedro regular, ocorre em solução aquosa e em numerosos sais, tais como hidratos (ex.: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ - cor violeta).

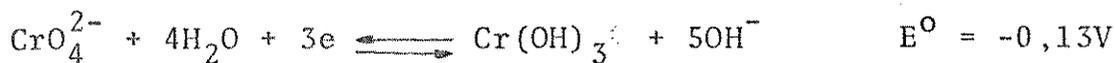
O Cr(VI) é hidrolisado extensivamente em água, gerando espécies neutras ou aniônicas. As espécies hidrolíticas, muito bem estabelecidas, são os íons HCrO_4^- , CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Existem evidências da formação de H_2CrO_4 em meio ácido concentrado. Os equilíbrios envolvidos são:



As soluções ácidas de Cr(VI) são oxidantes fortes,



mas em meio básico o seu poder oxidante é muito reduzido



O cromo (VI) representa, depois do cromo (III), o estado de oxidação mais estável do elemento. O óxido de cromo (VI) tem caráter ácido e dele deriva o ácido crômico, H_2CrO_4 , conhecido apenas em solução. Por condensação com eliminação de água, o ácido crômico origina ácidos policrômicos como o ácido dicrômico, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, o ácido tricrômico, $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, e o ácido tetracrômico, $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$. Os sais correspondentes, especialmente os cromatos e dicromatos, são bastante estáveis.

Os monocromatos, ou simplesmente cromatos, são sais do tipo M_2CrO_4 . Sua coloração é amarela, a menos que sua cor seja alterada pelo componente catiônico. Todos os cromatos alcalinos são solúveis em água. A solubilidade dos cromatos alcalinos terrosos diminui bastante do sal de magnésio ao de bário^(13,14). Os sais de chumbo, bismuto, prata e mercúrio (I) e (II) são praticamente insolúveis. As soluções aquosas dos cromatos apresentam reação básica.



Quando as soluções amarelas dos cromatos são acidificadas, aparece a coloração vermelha, própria do íons dicromato.



Embora o íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ predomine amplamente em solução ácida, há ainda quantidades suficiente do íon CrO_4^{2-} em equilíbrio para atingir o produto de solubilidade de um cromato pouco solúvel.

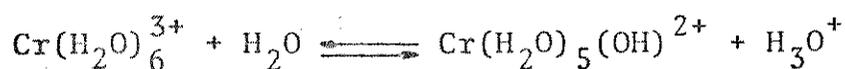
Os dicromatos apresentam-se sob a fórmula geral $\text{M}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Um estudo da estrutura cristalina do $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mostrou que o íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ consiste de dois octaedros compartilhando um vértice e com as duas ligações da ponte Cr—O—Cr formando um ângulo de 115° (19). Os dicromatos são em sua maior parte, solúveis em água. O sal de prata é entretanto pouco solúvel. As soluções aquosas dos dicromatos são ácidas em virtude do equilíbrio.



O cromato e dicromato de sódio são os sais de Cr(VI) mais importantes nos processos industriais, por servirem de ponto de partida para obtenção de novos compostos, os quais são utilizados nas indústrias de tinta, fotográfica, curtumes, etc, como agentes anticorrosivo, refratário e fungicidas (13,14).

c - As espécies hidrolíticas mononucleares e poliméricas (16)

As reações de hidrólise mononucleares para o íon hexa-aquocromo (III) ocorrem rapidamente. Rich et al. (20), estudaram a cinética do primeiro estágio da hidrólise do íon Cr^{3+} e encontraram que a constante de velocidade para a perda de próton



é de $1,4 \cdot 10^5 \text{s}^{-1}$. Esta reação é muito rápida se comparada com a eliminação de uma molécula de água da esfera de coordenação,



que tem uma constante de velocidade da ordem de 10^{-5} a 10^{-6} s^{-1} (21).

Também o primeiro quociente de hidrólise (*), Q_{11} , para o íon hexaaque foi determinado por vários pesquisadores mas sem boa precisão (22),



enquanto que o da segunda reação de hidrólise



foi bem determinado por Schwarzenbach (23), usando um método de fluxo ($\log Q_{12} = -9,7$ em NaClO_4 0,1M e a 20°C).

O íon $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ possui um comportamento hidrolítico em solução, caracterizado por reações poliméricas cineticamente lentas.

N. Bjerrum (24) foi o primeiro a demonstrar que soluções hidrolisadas de Cr^{3+} contêm uma certa quantidade de espécies poliméricas. Também foi ele (25) quem demonstrou, através de estudos de equilíbrio, que um dos produtos da hidrólise poderia ser o dímero $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$.

(*) O quociente de formação global para um produto formado por reação com a água, chamado quociente de hidrólise, é definido por:

$$Q_{xy} = \frac{[\text{M}_x(\text{OH})_y^{(xz-y)+}] [\text{H}^+]^y}{[\text{M}^{z+}]^y}$$

onde M é o metal envolvido no processo, x e y são os índices estequiométricos do produto de hidrólise e z a carga do íon metálico em equilíbrio (22).

Este mesmo composto foi descrito em artigos de Ardon, Plane et al. (26,27), como resultado da oxidação do Cr(II) pelo oxigênio molecular em solução ácida diluída, apesar do espectro da solução oxidada pelo oxigênio (26) mostrar-se diferente daquele obtido para solução de Cr(II) oxidada com H_2O_2 (28). A observação de uma mudança na condutividade da solução indicou a ocorrência de polimerização. A carga por átomo de cromo foi determinada como sendo $1,97 \pm 0,04$ por titulação condutométrica e o comportamento desta espécie contendo cromo em uma coluna de troca iônica, indicou que a carga total mais provável para este complexo seria $+4$ (27).

Estas conclusões foram confirmadas por medidas crioscópicas, que mostraram ser dimérica a espécie em questão (29), com duas estruturas possíveis, $[(H_2O)_5Cr]_2O^{4+}$ e $[(H_2O)_4Cr(OH)]_2^{4+}$. Estudos envolvendo troca de ^{18}O mostram que a estrutura $[(H_2O)_4Cr(OH)_2]^{4+}$ é a correta (30). O mesmo complexo pode ser obtido por meio da polimerização direta do íon monohidroxocromo (III), durante o aquecimento de uma mistura equimolar de NaOH e $Cr(NO_3)_3$. O produto deste aquecimento possui um espectro muito similar àquele dímero proposto por Ardon (26).

Polímeros são também obtidos quando sais de hexaaquocromo (III) são refluxados em água (sem adição de base) por algumas horas (31).

d - Atividade biológica do cromo

Até alguns anos atrás o cromo foi considerado como tóxico e pouco sabia-se a respeito da sua atividade biológica. Entretanto, verificou-se recentemente que este elemento é considerado essencial em vários metabolismos bioquímicos (15).

Em 1959 Schwarz e Mertz⁽³²⁾ observaram decréscimo da quantidade de glicose no sangue em ratos submetidos a dietas deficientes em cromo. Este trabalho evidenciou a importância deste elemento no metabolismo da glicose⁽³³⁾. Mertz formulou a hipótese de que o Cr(III) age como cofator da insulina a nível celular, através da formação de um complexo ternário entre os sítios da membrana, a insulina e o cromo. Ratos submetidos a dietas pobres em proteínas e cromo, exibiram pouca capacidade de incorporar os aminoácidos, glicina, cerina, metionina e α -aminobutirato nas proteínas do coração^(34,35).

O cromo é encontrado em vários alimentos na forma de complexos com os ácidos nicotínico e glutâmico, cistina, glicina e proteína animal. No corpo humano sua concentração é estimada ao redor de $0,5-5\mu\text{g.l}^{-1}$ e na urina entre 5 e $100\mu\text{g.l}^{-1}$ ⁽³⁶⁾.

O agente oxidante ácido crômico e os sais de dicromato irritam as mucosas e os tecidos conjuntivos. Alergias, dermatites e lesões da mucosa nasal podem ser induzidas através do contato com estes compostos. Ocorre a incidência de bronquites crônicas e tumores pulmonares em pessoas que trabalham diariamente com cromo e seus compostos. O cromo contido nos detergentes tem sido apontado como causador de dermatites em donas de casa na Europa e Israel⁽¹³⁻¹⁵⁾.

3 - A DETERMINAÇÃO DE CROMO

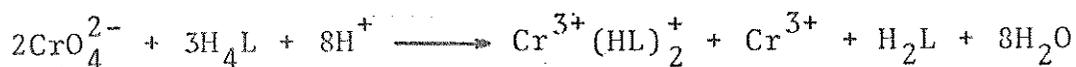
a - Reação do Cr(VI) com 1,5-difenilcarbazida.

A 1,5-difenilcarbazida (DFC), é um sólido branco de peso molecular 242,3 que torna-se cor-de-rosa pela exposição ao ar.

É pouco solúvel em água mas, apresenta boa solubilidade em álcool, acetona e outros solventes orgânicos. As soluções de DFC tornam-se castanhas pela oxidação quando em contato com ar e devem ser protegidas da luz.

A reação entre o cromo(VI) e a 1,5-difenilcarbazida em meio ácido é, até o momento, o melhor método para a determinação colorimétrica de traços de cromo^(37,38). Cazenouve⁽³⁹⁾ foi o primeiro a utilizar esta reação e logo depois Moulin⁽⁴⁰⁾ tentou isolar o seu produto.

Existem várias proposições para o mecanismo da reação e a composição do produto, um composto solúvel em água, de forte coloração púrpura, o qual tem sido objeto de pesquisa nos últimos anos⁽⁴¹⁾. Trabalhos relativamente recentes têm revelado que a espécie colorida é um quelato do Cr(III) (formado pela redução do Cr(VI) pela DFC) e difenilcarbazona. Esta reação poderia ser descrita como:



onde $\text{Cr}^{3+}(\text{HL})_2^+$ é o quelato, H_2L é a difenilcarbazona e H_4L é difenilcarbazida⁽⁴²⁾.

A reação direta entre Cr(III) e 1,5-difenilcarbazida em solução aquosa é difícil de ocorrer. A 1,5-difenilcarbazida reage também com Re, Tc(IV), Au(III) e Se(IV). Os íons que, dependendo das condições do meio reacional, podem apresentar interferência na reação Cr(VI) - DFC é o vanádio(V), mercúrio (I) e (II), molibidênio (VI) e cobre(II)^(37,38).

b - Alguns métodos utilizados na oxidação de Cr(III) a Cr(VI).

Grande parte das determinações de Cr(III) são realiza-

das através da oxidação de Cr(III) a Cr(VI) com eliminação do excesso de oxidante antes da determinação. O método clássico de oxidação de Cr(III) com peróxido de hidrogênio ou de sódio em meio alcalino, com aquecimento, está sujeito a erros, se todo o excesso de peróxido não for removido. Traços de peróxido pode reduzir um pouco do ácido crômico formado durante a acidificação, antes da determinação ou pode reagir com o iodeto se a iodometria for utilizada⁽⁴³⁾.

Para facilitar a remoção de todo o peróxido de hidrogênio, Feigl et al.⁽⁴⁴⁾ adicionaram nitrato de níquel logo após a oxidação do cromo(III). Willard et al.⁽⁴⁵⁾, aqueceram a solução de Cr(III) com ácido perclórico concentrado e, após o resfriamento, adicionaram um excesso de sulfato ferroso amoniacal, o qual foi posteriormente retro-titulado com solução de permanganato. Smith⁽⁴⁶⁾ levantou a hipótese de que, neste método, um pouco do ácido crômico formado poderia ser reduzido pelo peróxido de hidrogênio, que é um sub-produto da reação.

Kolthof e Sandell⁽⁴⁷⁾, oxidaram o Cr(III) com excesso de bromato de potássio em ácido sulfúrico diluído, contendo ácido fosfórico e cloreto manganoso. O excesso de bromato é eliminado por aquecimento com sulfato de amônio e ácido clorídrico. Este método também apresenta perda de ácido crômico por reação com o brometo. Willard e Yong⁽⁴⁸⁾ oxidaram cromo (III) através de aquecimento com excesso de sulfato de cério (IV) em ácido sulfúrico e determinaram o cromo por retro-titulação do excesso de Ce(IV) com oxalato de sódio ou nitrito de sódio. Ambos os procedimentos estão sujeitos a erros causados pela redução do cério (IV) quando a solução é aquecida.

A tabela abaixo apresenta algumas reações de oxidação do cromo.

Tabela II.1 - Mecanismos propostos para algumas reações de óxido-redução envolvendo o elemento cromo^(a) (modificada de J.C. BAILAR et al.⁽¹³⁾).

Oxidante	Redutor	
Cr(VI)	Fe(II)	$\text{Fe(II)} + \text{Cr(VI)} \rightleftharpoons \text{Fe(III)} + \text{Cr(V)}$
		$\text{Fe(II)} + \text{Cr(V)} \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{Cr(IV)}$
		$\text{Fe(II)} + \text{Cr(IV)} \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{Cr(III)}$
Cr(VI)	V(IV)	$\text{V(IV)} + \text{Cr(VI)} \rightleftharpoons \text{V(V)} + \text{Cr(V)}$
		$\text{V(IV)} + \text{Cr(V)} \rightarrow \text{V(V)} + \text{Cr(IV)}$
		$\text{V(IV)} + \text{Cr(IV)} \rightarrow \text{V(V)} + \text{Cr(III)}$
Cr(VI)	Np(V)	$\text{Np(V)} + \text{Cr(VI)} \rightleftharpoons \text{Np(VI)} + \text{Cr(V)}$
		$\text{Np(V)} + \text{Cr(V)} \rightarrow \text{Np(VI)} + \text{Cr(IV)}$
		$\text{Np(V)} + \text{Cr(IV)} \rightarrow \text{Np(VI)} + \text{Cr(III)}$
Ce(IV)	Cr(III)	$\text{Cr(III)} + \text{Ce(IV)} \rightleftharpoons \text{Cr(IV)} + \text{Ce(III)}$
		$\text{Cr(IV)} + \text{Ce(IV)} \rightarrow \text{Cr(V)} + \text{Ce(III)}$
		$\text{Cr(V)} + \text{Ce(IV)} \rightarrow \text{Cr(VI)} + \text{Ce(III)}$
Cr(VI)	*Cr(III) ^b	$\text{Cr(III)} + 2\text{Cr(VI)} \rightleftharpoons 3\text{Cr(V)}$
		$*\text{Cr(III)} + \text{Cr(V)} \rightarrow \text{Cr(III)} + *\text{Cr(V)}$
		$*\text{Cr(V)} + \text{Cr(VI)} \rightarrow *\text{Cr(VI)} + \text{Cr(V)}$
		$*\text{Cr(VI)} + \text{Cr(II)} \rightarrow *\text{Cr(V)} + \text{Cr}^{3+}$
Cr(VI) ^b	Cr(II)	$\text{Cr(V)} + \text{Cr(III)} \begin{cases} \xrightarrow{-80\%} *\text{Cr(IV)} + \text{Cr}^{3+} \\ \xrightarrow{-20\%} *\text{Cr}^{3+} + \text{Cr(IV)} \end{cases}$
		$*\text{Cr(IV)} + \text{Cr(II)} \rightarrow [*\text{Cr(OH)}_2\text{Cr}]^{4+}$
		$\text{Cr(IV)} + \text{Cr(II)} \rightarrow [\text{Cr(OH)}_2\text{Cr}]^{4+}$

(a) - Em soluções ácidas

(b^{*}) - O asterisco indica átomo de cromo radioativo.

c - Algumas técnicas utilizadas para determinação de cromo.

Crosmum e Mueller⁽⁴⁹⁾, utilizaram Polarografia de Pulso Diferencial para determinar Cr(VI) em águas naturais e atingiram um limite de detecção de 10ng.ml^{-1} . Tande et al.⁽⁵⁰⁾ determinaram Cr(III) e Cr(VI) seqüencialmente em águas utilizando Cromatografia Líquida de Alta Resolução, após quelação com dietilditiocarbamato de sódio. As técnicas de Ativação Neutrônica⁽⁵¹⁾ e Protônica⁽⁵²⁾, também têm sido aplicadas para determinar cromo em materiais biológicos e águas, respectivamente. Miyazaki e Barnes⁽⁵³⁾ propõem a determinação seqüencial de Cr(III) e Cr(VI) através de resina quelante usando a Espectroscopia de Emissão em Plasma de Argônio Induzido Indutivamente (ICP-AES). Batley e Matousek⁽⁵⁴⁾ desenvolveram um método para a especiação de cromo em águas naturais por eletrodeposição das espécies em tubos de grafite.

O uso das técnicas espectroscópicas na determinação de cromo, que são de nosso interesse mais direto, encontram-se reunidas nas referências bibliográficas⁽⁵⁵⁻⁶⁹⁾.

Obviamente este não é um levantamento exaustivo dos métodos de determinação de cromo mas, com certeza, os mais relevantes, relacionados com o trabalho aqui descrito, encontram-se dentre os mencionados acima. Aos interessados, sugere-se a consulta dos fascículos do mês de abril do periódico "Analytical Chemistry", como um ponto de partida para uma revisão mais detalhada.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - "Aspects of Environmental Protection", Editado por S.H. JENKINS, Editora William Clowes & Sons Ltd. (London), p. 99-125.
- 2 - J. RÜŽIČKA, e E.J. HANSEN, Anal. Chim. Acta, 78, (1975), 145.
3. M.F. GINÉ, H. BERGAMIN Fº., E.A. ZAGATTO e B.F. REIS, Anal. Chim. Acta, 114 (1980), 191.
- 4 - E.H. HANSEN, J. RÜŽIČKA e A.K. GHOSE, Anal. Chim. Acta, 100, (1978), 151.
- 5 - H. BERGAMIN Fº., E.A. ZAGATTO, F.J. KRUG e B. F. REIS, Anal. Chim. Acta, 101, (1978), 17.
- 6 - J. RÜŽIČKA e E.H. HANSEN, "Flow Injection Analysis", John Wiley e Sons, 1981.
- 7 - C.C. APINTON e H.A. MOTTOLA, Anal. Chem., 53 (1981), 1713.
- 8 - J.C. de ANDRADE, J.C. ROCHA, C. PASQUINI e N. BACCAN, The Analyst, 108 (1983), 621.
- 9 - J. RÜŽIČKA e E.H. HANSEN, Anal. Chim. Acta, 99, (1978), 37.
- 10 - J. RÜŽIČKA e E.H. HANSEN, Anal. Chim. Acta, 106, (1979), 207.
- 11 - J. RÜŽIČKA e E.H. HANSEN, Anal. Chim. Acta, 114, (1980), 19.
- 12 - C.S. LIM e J.N. MILLER, Anal. Chim. Acta, 114, (1980), 183.
- 13 - J.C. BAILAR et. al., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 3, 3ª Ed., Editado por Pergamon Press, p. 624-700.

- 14 - KOLTHOFF e ERVING, "Treatise on Analytical Chemistry", Vol. 8. PARTE (II), p. 273-377.
- 15 - E. BERMAN, "Toxic Metals and their Analysis", Heyden International Topics in Science. Editor L. C. Thomas.
- 16 - J.C. de ANDRADE - Tese de Doutorado, "Efeitos Térmicos e Radiolíticos em Cristais de $K_2Cr_2O_4$ Dopados com ^{51}Cr ". UNICAMP, 1980.
- 17 - F.A. COTTON e G. WILKINSON, "Advanced Inorganic Chemistry" , 3ª Edição, Interscience Publishers, p. 330, 1972.
- 18 - J.E. EARLEY e R.D. CANNON, "Transition Metal Chemistry - A series of advances", Vol. I, editado por R.L. Carlin, Marcel Dekker, Inc., p. 33, 1965.
- 19 - A. BYSTRÖN e K.A. WILHELMI, Acta Chem. Scand., 5, (1951), 1003
- 20 - L.D. RICH, D.L. COLE e E.M. EYRING., J. Phys. Chem., 73 (1969) 713.
- 21 - M. EIGEN e R.G. WILKENS, "Mechanisms of Inorganic Reactions", em Advances in Chemistry Series, nº 49, editado por R. F. Gould, American Chemical Society, 1965.
- 22 - C.F. BAES e R. E. MESMER, "The Hidrolysis of Cations", John Wiley e Sons Inc., p. 211, 1976.
- 23 - G. SCHWARZENBACH, Pure Appl. Chem., 5, (1962), 377.
- 24 - N. BJERRUM, Z. Physik, Chem., 73 (1910), 724 (citação da ref. 16).
- 25 - N. BJERRUM, "Studier orer Basike Kromiformbindelser", Inaugural Dissertation, Copenhagen, Dinamarca, 1903 (citação da ref. 16).

- 26 - M. ARDON e G. STEIN, J. Chem. Soc., (1956), 2095.
- 27 - M. ARDON e R.A. PLANE, J. Am. Chem. Soc., 81 (1959), 3197.
- 28 - J. TAUBE e H. MYERS, J. Am. Chem. Soc., 76 (1954), 2103.
- 29 - M. ARDON e A. LINENBERG, J. Phys. Chem., 65 (1961), 1443.
- 30 - R.W. KOLACZOKOWSKI e R.A. PLANE, Inorg. Chem., 3, (1964), 322.
- 31 - J.A. LASWICK e R.A. PLANE, J. Am. Chem. Soc., 81, (1959), 3564.
- 32 - K. SCHWARZ e W.M. MERTZ, Arch. Biochem. Biophys., 72, (1957), 515. (citado da ref. 13).
- 33 - K. SCHWARZ e W. M. MERTZ, Arch. Biochem. Biophys., 85, (1959), 292. (citado da ref. 13).
- 34 - L.L. HOPKINS, Jr., O. RANSOME-KUTI e A.S. MAJAJ, Am. J. Chim. Nutr., 21, (1968), 203. (citado da ref. 13).
- 35 - E.E. ROGINSKI e W.M. MERTZ, J. Nutr., 97, (1966), 525. (citado da ref. 13).
- 36 - W.M. MERTZ, Proc. Nutr. Soc., 33, (1974), 307.
- 37 - Z. MARCZENKO, "Spectrophotometric Determination of Elements", Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1976.
- 38 - E.B. SANDELL, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", Interscience Publishers, Inc. New York, 1959, p. 257-270.
- 39 - A. CAZENOUVE, Bull. Soc. Chim., 23 (1900), 701 e 25, (1901), 761 (citado da ref. 36).
- 40 - A. MOULIN, Bull. Soc. Chim., 31, (1904), 295. (citado da ref. 36).

- 41 - M. BOSE, Anal. Chim. Acta, 10, (1954), 201-221.
- 42 - SANDELL e ONISHI, "Photometric Determination of Traces of Metals", John Wiley e Sons., Vol. 3, 4^a edição, 1977, p. 398-393.
- 43 - G.G. RAO, K.S. MURTY e M. GANDIKOTA, Talanta, 19, (1972), 65.
- 44 - F. FEIGL, K. KLAUFER e L. WEIDENFELD, Z. Anal. Chem., 80, (1930), 5.
- 45 - H.H. WILLARD e P. YONG, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6, (1934), 48.
- 46 - G.F. SMITH, Analyst, 80, (1955), 16.
- 47 - I.M. KOLTHOF e E.B. SANDELL, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 2, (1930), 140.
- 48 - H.H. WILLARD e P. YONG, J. Am. Chem. Soc., 51 (1929), 139.
- 49 - S.I. CROSMUM e T.R. MUELLER, Anal. Chim. Acta, 75, (1975), 199.
- 50 - T. TANDE, J.E. PETERSEN e T. TORGRIMSEN, Chromatographia, Ou tubro (1980), 607.
- 51 - R. CORNELIUS, A. SPEECKE e J. HOSTE, Anal. Chim. Acta, 68, (1973), 1.
- 52 - S.F. BANKERT, S.D. BLOOM e G.D. SAUTER, Anal. Chem., 45 (1973), 692.
- 53 - A. MIYAZAKI e R.M. BARNES, Anal. Chem., 53, (1981), 364.
- 54 - G.E. BATLEY e J.P. MATOUSEK, Anal. Chem., 52 (1980), 1571.
- 55 - C. GUO e Y. FENG, Fen Hsi Hua Hsueh, 9 (4) (1981), 414 (Analytical Abst., 42 (3), (1982), 310, Abst. n^o 3B190).

- 56 - A. MUELLEROVA, KOZARSTVI, 30 (8), (1980), 230. (Analytical Abst., 42 (4), (1982), 483, Abst. n° 4C102).
- 57 - B. UPADHYAY e A. UPADHYAI, J. Indian Chem. Soc., 54 (4), (1977), 431.
- 58 - H. MUELLER; J. MATTUSCH e G. WERNER, Mikrochim. Acta, II (5-6), (1980), 349. (Analytical Abst., 41 (4), (1981), 477, Abst. n° 4B137).
- 59 - L. CHECAS e J.P. RILEY, Anal. Chim. Acta, 35 (2), 1966, 240.
- 60 - D. XIA, Fen Hsi Hua Hsueh, 9 (2), (1981), 196. (Analytical Abst., 41 (4), (1981), 477, Abst. n° 4B139).
- 61 - A.B. FARAG et al., Analyst (London), 106 (1264), (1981), 809.
- 62 - T. ZAWADZKA, Roczn. Panstw. Zakl. Hig., 31 (4), 1980), 394. (Analytical Abst., 41 (1), (1981), 95, Abst. n° 1F22).
- 63 - F. BET-PERA, e B. JASELSKIS, Analyst (London), 106 (1268), (1981), 1234.
- 64 - W. G. BRYSON e C.M. GOODALL, Anal. Chim. Acta, 124 (2), (1981) 391.
- 65 - P.F. URONE e H.K. ANDERS, Anal. Chem., 22 (1950), 1317.
- 66 - E. THOMSEN e R. STERN, Scand. J. Work Environ. Health, 5 (4), (1979), 386. (Analytical Abst., 41 (2), (1981), 262, Abst. n° 2H16).
- 67 - Y. YAJIMA, H. OGUCHI e S. KOIDE, Kogyo Yosui, 263, (1980), 15. (Analytical Abst. 42 (3), (1982), 406, Abst. 3H119).
- 68 - M. AOYAMA, T. HOB0 e S. SHIGETAKA, Anal. Chim. Acta, 129 (1981), 237.
- 69 - H. YAMAZAKI, Anal. Chim. Acta, 113 (1980), 131.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

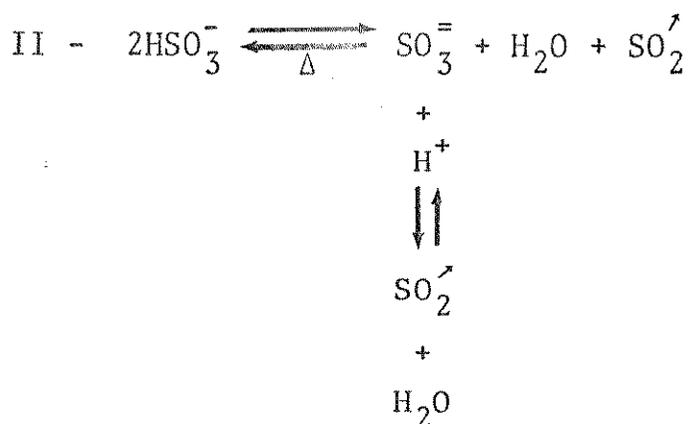
Todo o material de vidro e os frascos de polietileno de alta densidade utilizados na estocagem das soluções foram lavados exaustivamente com água destilada e deionizada, pela ordem, após serem deixados em contato com solução sulfonítrica (H_2SO_4 conc./ HNO_3 conc. 1:1) por cinco minutos.

Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas usando-se água deionizada (resistividade 18,0 Mohm.cm) e reagentes de, no mínimo, grau analítico, em temperatura ambiente entre 20°C e 22°C.

Foram preparadas soluções padrão estoques de 1000 $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ de Cr(III) e de Cr(VI) em H_2SO_4 0,10M. A solução de Cr(VI) foi preparada com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (100% de pureza, certificado pelo fabricante: THE FREDERICK SMITH CHEMICAL Co.), considerado como padrão primário⁽¹⁾. Para tal, dissolveu-se 2,8290g de dicromato de potássio (seco por 2 horas a 150°C) em bēquer de 100 ml, adicionou-se 5,33 ml de H_2SO_4 conc. (Merck-PA) e, após a transferência quantitativa para um balão volumétrico de um litro, completou-se o volume com água.

A solução padrão estoque de Cr(III) foi obtida a partir da redução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ com bissulfito de sódio (o bissulfito usado é uma mistura de aproximadamente 20:1 de bissulfito de sódio (NaHSO_3) com meta-bissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)) em meio sulfúrico⁽²⁾. Dissolveu-se 2,8290g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em 100 ml de água em um bēquer de 250 ml, adicionou-se 2,57 ml de H_2SO_4 conc. e 3,50 g (cerca de 0,5 g em excesso) de bissulfito de sódio (Fisher-PA).

A mistura foi colocada em banho-maria até a secura. O precipitado foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de um litro, adicionando-se mais 2,76 ml de H_2SO_4 conc. e completou-se o volume com água. Este procedimento pode ser representado pelas equações abaixo, onde I representa a redução de Cr(VI) a Cr(III) e II a eliminação do excesso de meta-bissulfito, por aquecimento.



Nas determinações rotineiras de Cr(VI) utilizou-se como reagente uma solução 0,05% (m/v) de 1,5-difenilcarbazida (DFC) (Merck-PA), em uma solução de acetona/água na proporção de 1:10. Devido sua pouca solubilidade em água, a DFC foi primeiramente dissolvida em 50 ml de acetona (Merck-PA), e então transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 500 ml, completando-se o volume com água. Por ser sensível à luz, a solução de DFC era sempre guardada em frasco escuro envolto em papel alumínio⁽³⁾. Esta solução era preparada diariamente, como também as soluções padrão de trabalho de Cr(III) e Cr(VI), obtidas através de diluições adequadas das respectivas soluções estoques padrão. Estas soluções de trabalho continham ácido sulfúrico suficiente para deixá-las em pH - 2.

As diluições das soluções padrão estoques foram feitas usando-se uma micro-bureta de pistão Metrohn modelo E 457, com uma ponteira de volume máximo 0,5000 ml. As soluções de HCl (Carlo-Erba-RPE), HNO_3 (Carlo-Erba-RPE), HClO_4 (Carlo-Erba-RPE) e H_2SO_4 (Merck-PA) foram preparadas diluindo-se volumes apropriados do respectivo ácido concentrado em água, medidos em buretas comuns de 50,00 ml.

Como neste trabalho as determinações espectrofotométricas de cromo foram feitas através da reação entre os íons de Cr(VI) e a 1,5-difenilcarbazida (DFC) (vide Capítulo II pág. 17), a concentração de íons Cr(III) foi determinada após a oxidação prévia destes íons ao estado de oxidação (VI) com íons persulfato, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, ou com íons Ce(IV), em um banho termostaticado (Ultra Thermostat modelo 606 MTA KUTESZ).

Esta oxidação foi feita em linha, usando-se tubo de polietileno (CPL - Ref. 90; 0,8mm de diâmetro interno) imerso no banho.

As soluções de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Merck-PA) foram preparadas dissolvendo-se quantidades adequadas deste reagente em béqueres de 50 ml, transferindo-as quantitativamente, após a dissolução, para balões volumétricos de 100 ml. Acima de 2,5% (m/V) obtêm-se soluções saturadas de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. A solução de nitrato de prata usada como catalizador da reação entre Cr(III) e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, foi preparada dissolvendo-se 0,1250g de AgNO_3 (Merck-PA) em 50 ml de água, usando-se um balão volumétrico. Por ser sensível à luz, esta solução também foi estocada em frasco escuro, envolto em papel alumínio⁽⁴⁾.

O sistema de Injeção em Fluxo Contínuo (IFC) utilizado na determinação espectrofotométrica de Cr(VI) com 1,5-difenilcarbazida encontra-se descrito na Figura III-1. Nas condições de trabalho, reagentes e amostra foram bombeados com velocidade de fluxo de $1,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ com uma bomba peristáltica Ismatec Mini S-840,

usando-se tubos de bombeamento de Tygon marca Technicon. Os reagentes confluem a 180° em conectores de acrílico^(*)(5) (Figura III.2). Como linhas de transmissão e bobinas de mistura e de reação também foram usados tubos de polietileno (CPL - Ref. 90; 0,8 mm de diâmetro interno). O diâmetro interno médio foi calculado com base na massa de água a 25°C contida em um tubo com 3,50m de comprimento. As amostras foram injetadas na linha da 1,5-difenilcarbazida (em meio ácido) por meio de um injetor tipo proporcional^(6,7) modificado, construído em acrílico^(*) (Figura III.3).

O estudo sobre a influência do volume de amostra injetado (V_i) no sinal IFC foi realizado utilizando-se tubos de polietileno de mesmo diâmetro interno, com diferentes comprimentos.

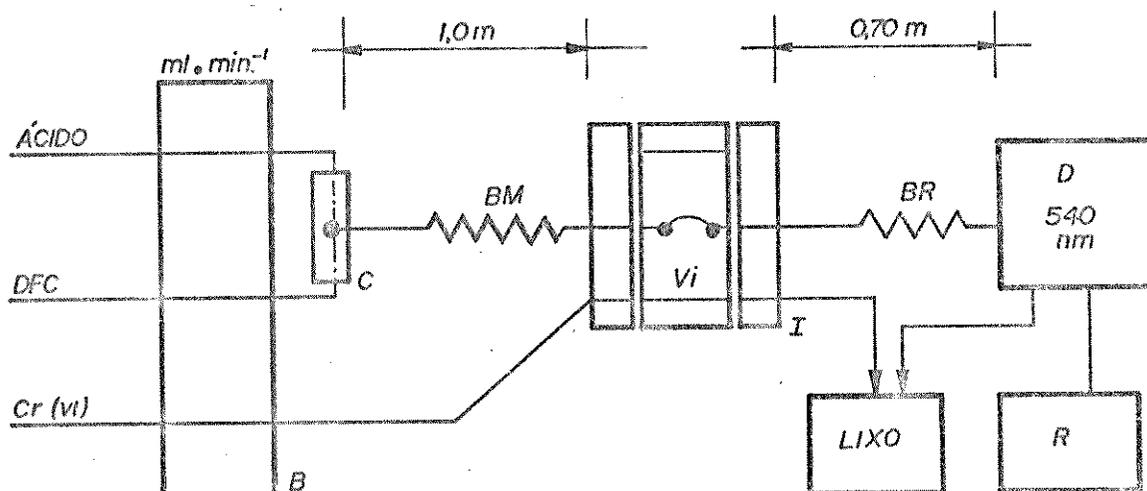


Figura III.1 - Sistema de Injeção em Fluxo Contínuo utilizado para determinação de Cr(VI) com 1,5-difenilcarbazida (DFC), mostrando o injetor na posição de injeção da amostra. B: Bomba peristáltica; C: Conector de acrílico (Veja Figura III.2); BM: Bobina de mistura; V_i : Volume injetado; I: Injetor proporcional; BR: Bobina de reação; D: Espectrofotômetro; R: Registrador.

(*) Injetores, conectores e outras partes do sistema IFC, utilizados neste trabalho, foram construídos por J.C. de Andrade e C. Pasquini nas oficinas do Instituto de Química da UNICAMP.

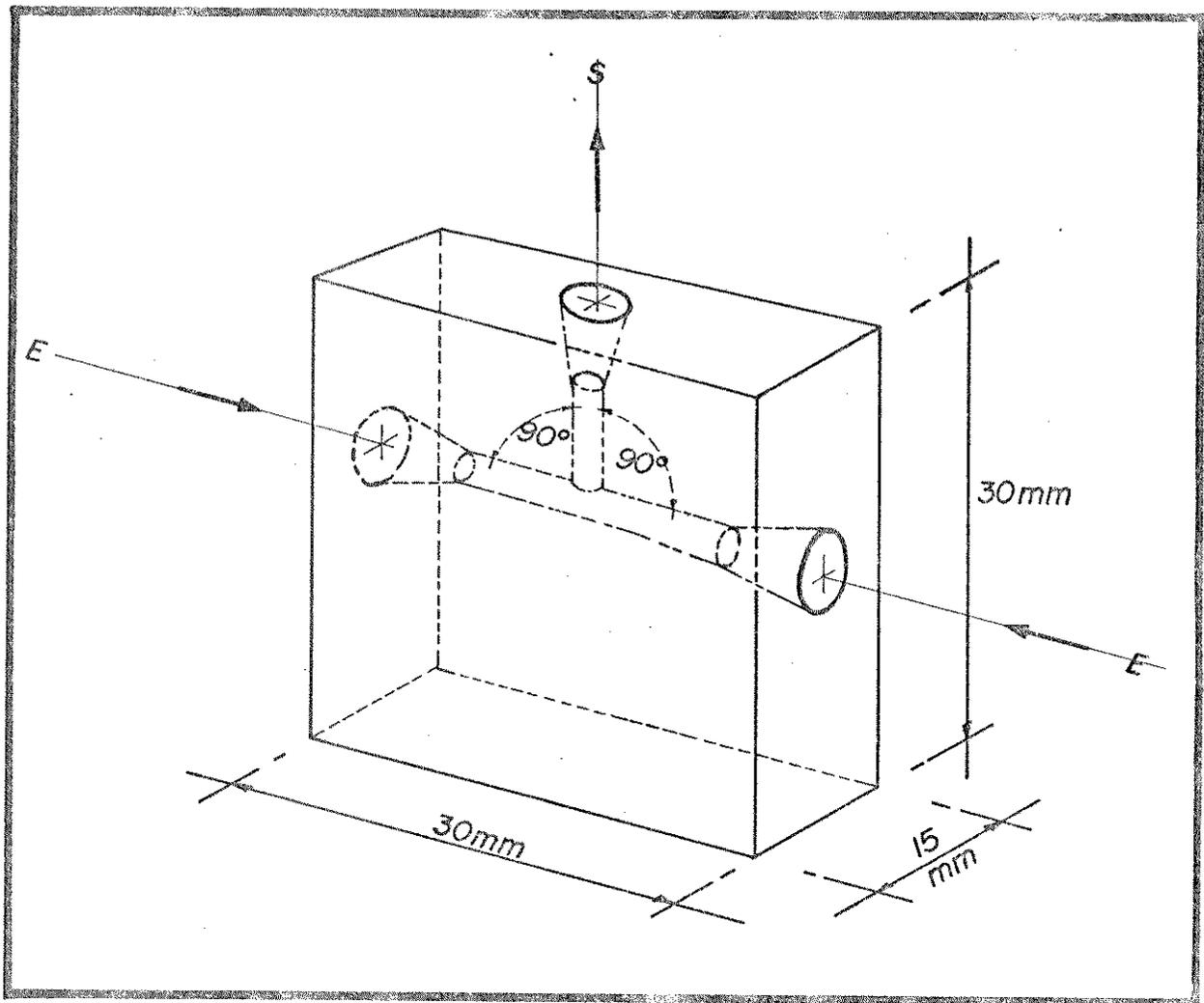


Figura III.2 - Conector de acrílico utilizado na confluência de fluxos a 180° . As linhas de transmissão são fixadas sob pressão nos furos cônicos.

E: Entrada dos reagentes; S: Saída dos reagentes.

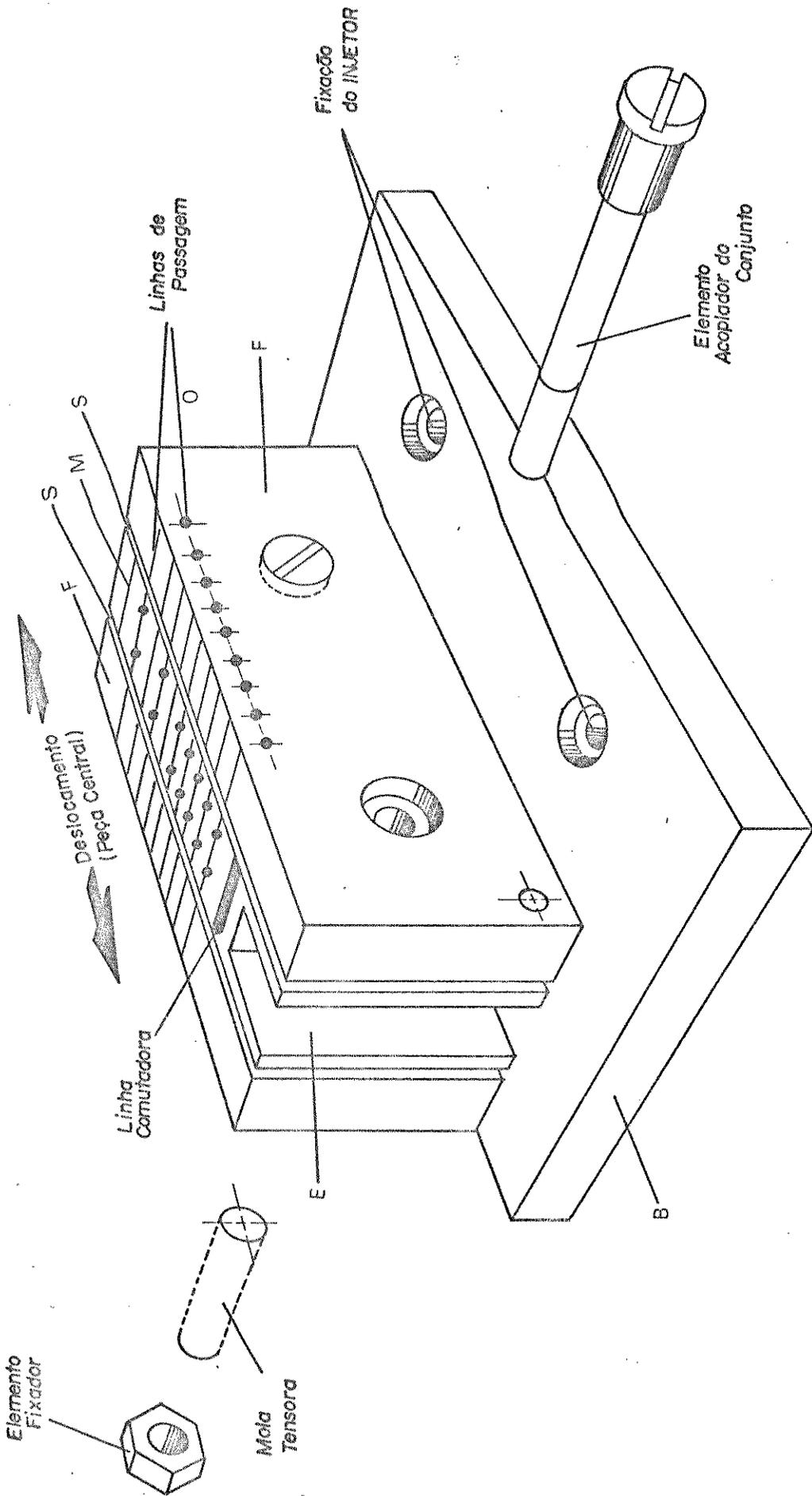


Figura III.3 - Injetor tipo proporcional (7,8) modificado para injeção das amostras na linha de 1,5-difenilcarbazida (em meio ácido).

B: Base de apoio para a fixação; E: Encaixe para acoplar a alavanca, através da qual o injetor é operado; F: Parte externas fixas; M: peça central móvel; O: orifícios cônicos para encaixe das linhas de transmissão; S: tiras de borracha de silicone para vedação.

Os parafusos laterais devem ser regulados no sentido de se evitarem vazamentos, sem tornar difícil a comutação.

As medidas de absorbâncias foram realizadas em um espectrofotômetro Zeiss modelo PM2A em 540nm, usando cela de fluxo Zeiss de 80 μ l e caminho ótico de 10mm.

As experiências de "Stopped-Flow"⁽⁸⁻¹²⁾, foram realizadas utilizando-se o sistema IFC mostrado na Figura III.4-b, e o estudo da ação dos íons interferentes mais comuns são discutidos no Cap. IV. A preparação das soluções de interferentes encontram-se descritas no Apêndice A, pag. 88).

A determinação seqüencial de Cr(III) e Cr(VI) foi estudada primeiramente utilizando-se amostras sintéticas contendo quantidades conhecidas de Cr(III) e de Cr(VI), preparadas a partir das soluções padrões de Cr(III) e de Cr(VI). Como amostra real usou-se uma alíquota da água residual de um curtume localizado na região de Campinas-SP. Esta água foi coletada logo após sua utilização no curtimento do couro ou seja, antes de passar por processos de tratamentos utilizados pela indústria. A amostra foi filtrada, no momento da coleta, em papel filtro comum, para a retenção de partículas maiores em suspensão e então recolhida em um frasco de polietileno de alta densidade e acidificada com H_2SO_4 (Merck-PA) até pH ~ 1,0.

Uma alíquota de 10,0 ml da amostra foi tratada com 0,25g de ácido tricloroacético (ATCA) para desnaturação e a conseqüente coagulação das proteínas de couro presentes na solução⁽¹³⁾. Após um repouso de 20 minutos para a decantação do material sólido, filtrou-se o sobrenadante em uma membrana de celulose com porosidade de 0,45 μ m, segundo o procedimento usual para análise de águas⁽¹⁴⁾. A solução resultante foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 100 ml e completou-se o volume com água.

Para a determinação seqüencial de Cr(III) e Cr(VI) por IFC, tomou-se 2,0ml da amostra real tratada em balão volumétrico de 100 ml, adicionou-se H_2SO_4 1,50M suficiente para se obter pH -

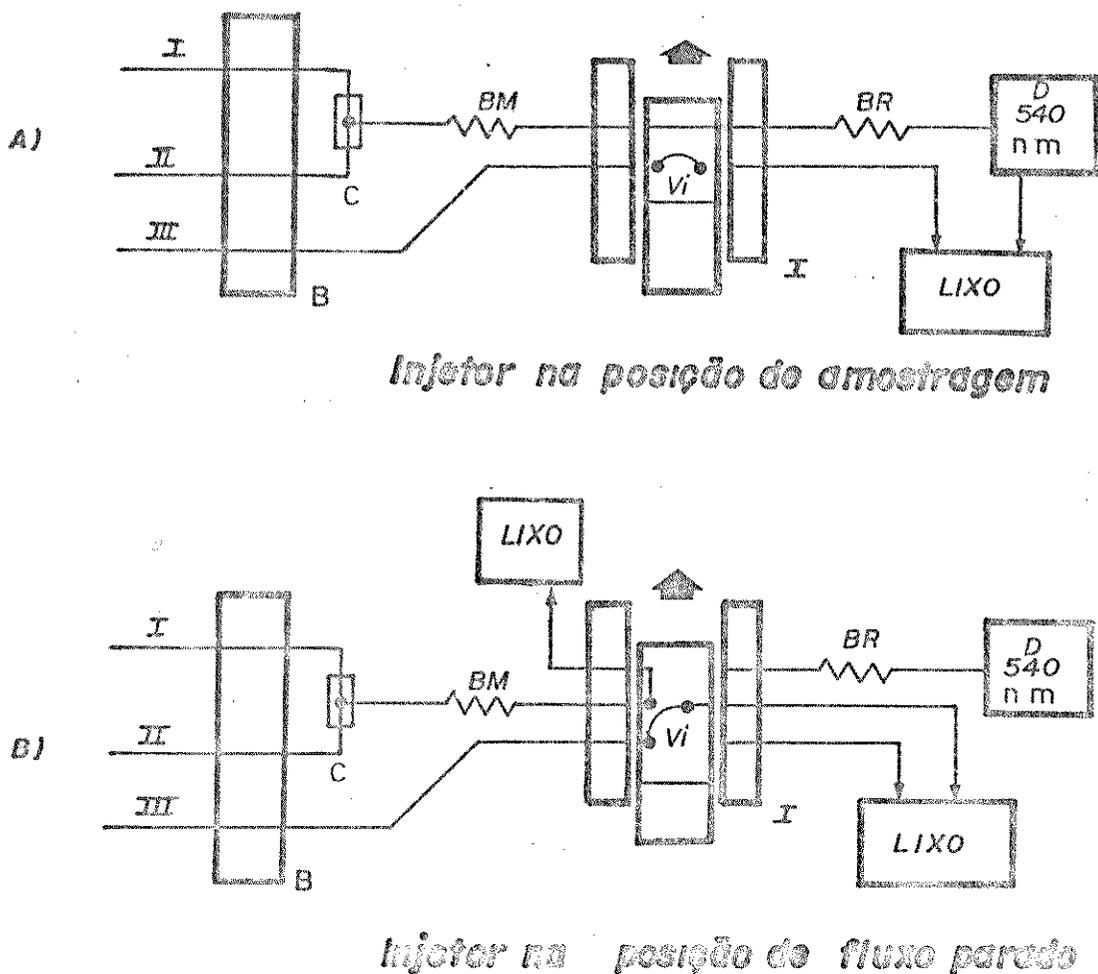


Figura III.4 - Sistema de Injeção em Fluxo utilizado para realizar os experimentos de "Stopped-Flow".

- A - Configuração em linha única
- B - Configuração "Stopped-Flow"

I: Solução de ácido ou água; II: Solução de 1,5-di-fenilcarbazida (DFC) ou água; III: Solução de Cr(VI) ou complexo Cr-DFC pré-formado; B: Bomba Peristáltica; C: Conector de acrílico; BM: Bobina de Mistura; V_i : Volume injetado; I: Injetor proporcional; BR: Bobina de reação; D: Espectrofotômetro.

2,0 e completou-se o volume com água.

A determinação do cromo total pelo método estático foi efetuada após oxidação da amostra com persulfato de amônio⁽¹⁵⁾. Também neste caso foram tomados 2,0 ml da amostra em um béquer de 100 ml, adicionou-se 6,0 ml de solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,05% (m/V), 5 gotas de AgNO_3 0,025% (m/V) e 30 ml de água. Cobriu-se o béquer com um vidro de relógio e aqueceu-se por 15 minutos, após o sistema entrar em ebulição. Depois de esfriada, esta solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 100 ml e o volume foi completado com água. O procedimento descrito acima foi também usado no preparo das amostras sintéticas, oxidadas pelo método convencional.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - W.B. GUENTHER, "Química Quantitativa (Medições e Equilíbrio)", Editora Blücher, 1972.
- 2 - R. BELCHER e L. GORDON, "International Series of Monographs on Analytical Chemistry", Vol. 7, p. 369.
- 3 - SANDELL e ONISHI, "Photometric Determination of Traces of Metals", John Wiley & Sons, 1977, 4^a Ed., Vol. 3, p. 389.
- 4 - Z. MARCZENCKO, "Spectrophotometric Determination of Elements", Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1976, pag. 215.
- 5 - J. RŮŽIČKA e E.H. HANSEN, "Flow Injection Analysis", John Wiley & Sons, 1981, p. 109.
- 6 - H.F. BERGAMIN, E.A. G. ZAGATTO, F. J. KRUG e B.F. REIS, Anal. Chim. Acta, 101, (1978), 17.
- 7 - B.F. REIS, E.A.G. ZAGATTO, A.O. JACINTHO, F.J. KRUG e H. F. BERGAMIN, Anal. Chim. Acta, 119, (1980), 59.
- 8 - J. RŮŽIČKA e E.H. HANSEN, Anal. Chim. Acta, 106 (1979), 207.
- 9 - J. RŮŽIČKA e E.H. HANSEN, Anal. Chim. Acta, 114 (1980), 19.
- 10 - J. RŮŽIČKA e E.H. HANSEN, Anal. Chim. Acta, 99, (1978), 37.
- 11 - C.S. LIM e J. N. MILLER, Anal. Chim. Acta, 114, (1980), 137.
- 12 - J.C. de ANDRADE, J.C. ROCHA, C. PASQUINI e N. BACCAN, The Analyst (London), 108 (1983), 621.
- 13 - E. BERMAN, "Toxic Metals and Their Analysis", Heyden International Topics in Science - Editor: L.C. Thomas.

- 14 - J.C. VAN LOON, "Analytical Atomic Absorption Spectroscopy Selected Methods", Academic Press, 1980.
- 15 - A. VOGEL , "Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 4^a Edição, p. 362.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1 - A DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE Cr(VI) POR IFC.

Considerando-se trabalhos anteriores^(1,2), montou-se um sistema IFC para determinação espectrofotométrica de Cr(VI) com a 1,5-difenilcarbazida (DFC) (Figura III.1 pág. 30) em 540nm. O valor de λ_{\max} foi determinado experimentalmente em um espectrofotômetro Zeiss modelo DMR-21.

A reação entre o Cr(VI) e a DFC é dependente do pH⁽³⁾. O procedimento convencional^(3,4), usa H_2SO_4 de concentração entre 0,05 e 0,10M (pH~1), proporcionando um meio adequado para o completo desenvolvimento da cor do complexo Cr-DFC. De acordo com a literatura⁽³⁾, em concentrações de ácido menores que 0,05M a cor não se desenvolve imediatamente e, para concentrações de ácido acima de 0,10M, o complexo é instável.

Por ser a acidez um parâmetro fundamental na formação do complexo Cr-DFC, foi realizado um estudo completo deste parâmetro em fluxo, variando-se o ácido e a sua concentração, utilizando o sistema IFC descrito na Figura III.1, pág. 30. A Figura IV.1 mostra a influência dos ácidos (usados em confluência com uma solução 0,05% (m/V) de 1,5-difenilcarbazida) no sinal analítico. As formas das curvas são similares entre si, mas a sensibilidade observada com HNO_3 foi maior, embora o H_2SO_4 seja o ácido especificado nos procedimentos convencionais^(3,4). Por exemplo, usando H_2SO_4 e HNO_3 , ambos em concentração 0,80M, o sinal obtido com HNO_3 é cerca de 5% maior que o obtido com H_2SO_4 , nas mesmas condições experimentais. Observou-se que a sensibilidade diminui muito quan-

do se usa baixas concentrações de ácido em confluência com a DFC, sendo este fato mais acentuado para o HCl. Bons resultados foram obtidos usando-se $C_{\text{HNO}_3} > 0,80\text{M}$ em confluência com uma solução 0,05% (m/V) de 1,5-difenilcarbazida.

A Figura IV.2 mostra os sinais IFC típicos obtidos nas determinações de Cr(VI) injetando-se as amostras em triplicata. Nestas condições experimentais podem ser realizadas 120 determinações por hora.

Fixando-se C_{HNO_3} em 0,80M como a condição de trabalho mais adequada, fez-se uma avaliação da concentração de 1,5-difenilcarbazida utilizada na confluência com o ácido (HNO_3 0,80M). Observa-se pela Figura IV.3 que concentrações de DFC maiores que 0,05% (m/V) não levam a um ganho significativo no sinal analítico. Resolveu-se usar então esta concentração de DFC nos trabalhos de rotina, a qual, coincidentemente é a mesma usada no método estático convencional^(3,4).

O aumento da altura do pico (sinal IFC), e conseqüentemente a sensibilidade do método, é proporcional ao aumento do volume de amostra injetado (V_i). Várias determinações foram feitas utilizando-se uma solução padrão contendo $1,00 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ de Cr(VI), para se observar o comportamento da absorbância com o volume de amostra injetado no sistema IFC. Os resultados estão agrupados na Tabela IV.1.

Observou-se experimentalmente que, quando são injetados volumes acima de 164 μl a reprodutibilidade não é boa e há o aparecimento de picos duplos, indicando a falta do reagente 1,5-difenilcarbazida (DFC) no centro da zona de amostra.

Os estudos dos parâmetros IFC para a determinação de Cr(VI) com 1,5-difenilcarbazida foram feitos usando-se um volume injetado (V_i) de 77 μl e uma cela de fluxo de 80 μl (razão de volumes de aproximadamente 1:1), para permitir uma melhor compara-

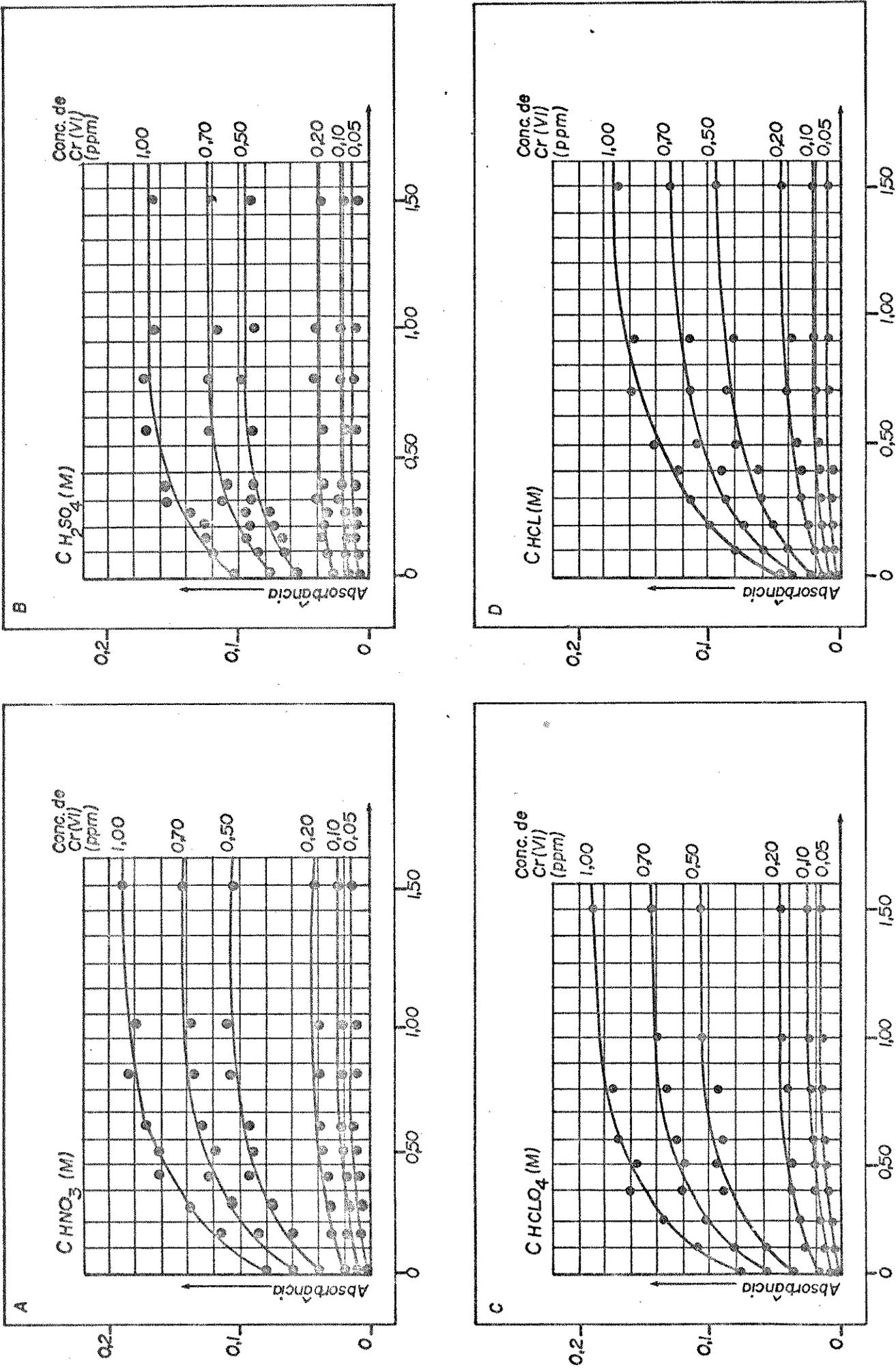


Figura IV.1 - Estudo da formação do complexo Cr-DFC, em linha IFC, frente a vários ácidos em diversas concentrações analíticas (Cácid). DFC: 0,05% (m/V); V_i : 77 μl .

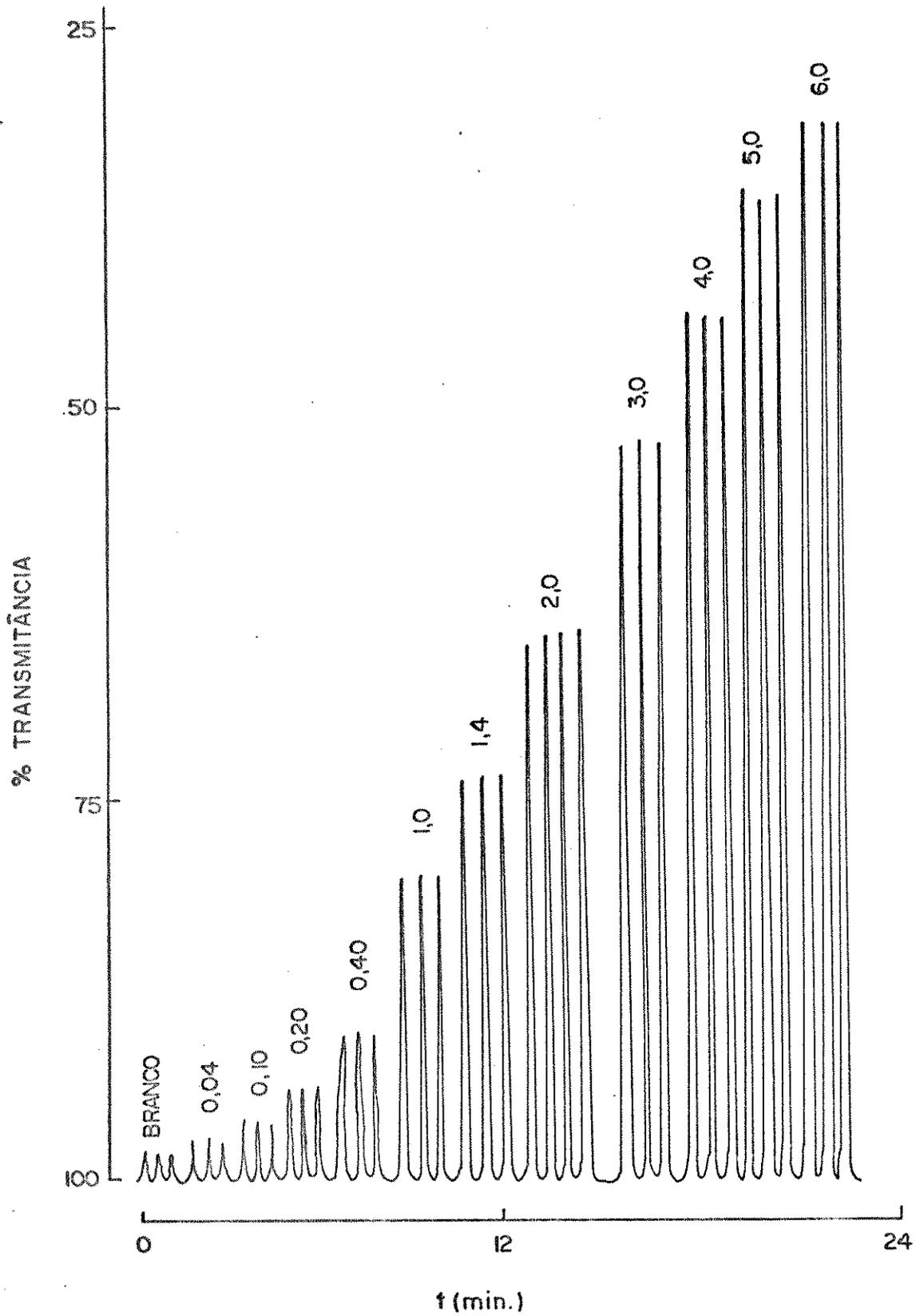


Figura IV.2 - Sinais IFC típicos, de determinações de Cr(VI) com 1,5-difenil-carbazida, obtidos diretamente do registrador, injetando-se cada amostra em triplicata. O sistema de Injeção em Fluxo Contínuo usado encontra-se descrito na Figura III.1, pág.30. Concentração de Cr(VI) ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$).

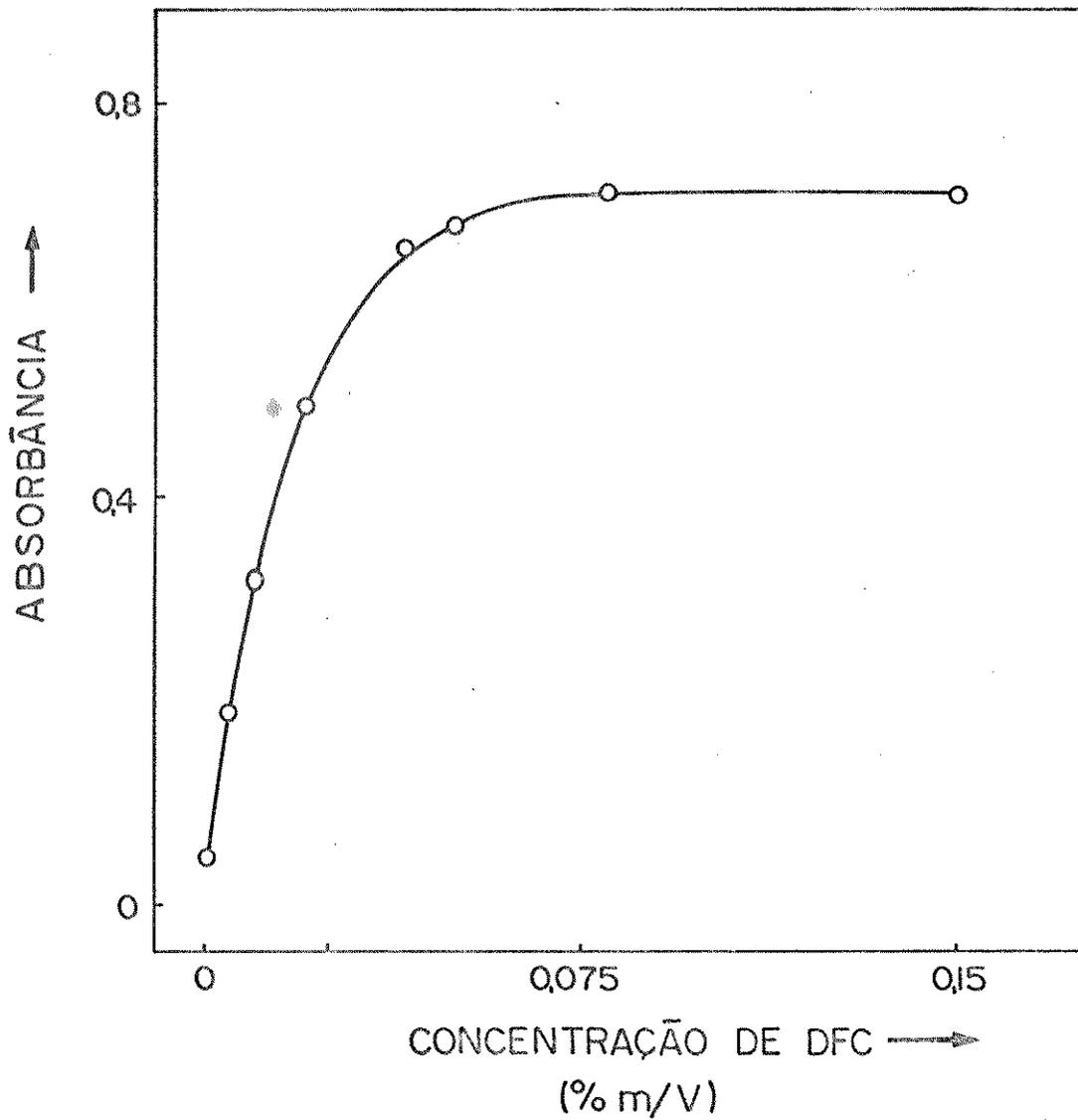


Figura IV.3 - Variação da absorbância para várias concentrações de 1,5-difenilcarbazida (DFC), em confluência com HNO_3 0,80M. O sistema de Injeção em Fluxo Contínuo usado encontra-se descrito na Figura III.1, pág. 30). Concentração de Cr(VI) : $3,0 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$; V_i : $77 \mu\text{l}$.

Tabela IV.1 - Variação da absorbância (A) em função do volume de amostra injetado (V_i) usando-se o sistema IFC descrito na Figura III.1, pág. 30.

Cr(VI): $1.00 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$; DFC: 0,05% (m/V); HNO_3 :
0,80M

V_i (μl)	A
77	0,175
137	0,213
164	0,231
209	0,240
274	0,258

ção com os dados da literatura⁽²⁾. Entretanto, vale a pena ressaltar desde já que as determinações seqüenciais de Cr(III) e de Cr(VI) foram feitas usando-se um volume de amostra injetado de 164 μl .

A curva padrão obtida usando-se o sistema IFC descrito na Figura III.1, pag. 30, com V_i : 77 μl e HNO_3 0,80M em confluência com a solução de DFC 0,05% (m/V), é linear até $4,00\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ ($A=0,0008+0,1937 \text{ Cr}(\mu\text{g}.\text{ml}^{-1})$; coeficiente de correlação $r = 0,999$). O desvio padrão relativo (DPR) para dez determinações em replicata variou de 11% para $50 \text{ ng}.\text{ml}^{-1}$ a 2,5% para $4,00 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ (DRP mínimo = 1,2% para $1,00 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$). O limite de detecção, considerando-se a relação sinal/ruído igual a três, foi estimado em $15\text{ng}.\text{ml}^{-1}$ (5).

A sensibilidade de um método analítico em um sistema IFC é diretamente proporcional à Dispersão⁽⁶⁾, que em última análise, está relacionado com a concentração da espécie a ser detectada quando da sua passagem pelo detetor. Este parâmetro entretanto deve ser bem estudado em cada caso, pois além de um componente físico, existe um outro, químico, relacionado principalmente com a cinética da reação, que em muitas circunstâncias não pode ser desprezado. Somente quando se emprega reações de cinética rápida, é que a Dispersão total (D_t) reduz-se ao valor da Dispersão física (D_f). Entretanto, como os parâmetros cinéticos da reação entre o Cr(VI) e a 1,5-difenilcarbazida (DFC) e a estabilidade química do complexo Cr-DFC dependem do pH, não basta apenas calcular o valor da Dispersão física (D_f) mas, deve-se também considerar a Dispersão química (D_q). A contribuição química no valor da Dispersão total (D_t) é dado pela equação:

$$D_q = D_t - D_f \quad (7)$$

Assumindo-se que a lei de Beer é obedecida, estes valores de Dispersão podem ser calculados pela razão A_0/A_{\max} . Os valores de A_0 foram obtidos experimentalmente bombeando-se continuamente através do detetor o complexo Cr-DFC preparado convencionalmente^(3,4) (veja Figuras IV.4a e IV.4c). Para tal, 0,8000 ml da solução estoque padrão de Cr(VI) foi diluído a 100 ml em balão volumétrico contendo 50,0ml de HNO_3 0,20M e 20,0 ml de DFC 0,05% (m/V). Um procedimento semelhante foi utilizado para se preparar o complexo Cr-DFC em H_2SO_4 . Os valores de A_{\max} utilizados para o cálculo da D_f foram obtidos injetando-se 77 μl do complexo Cr-DFC pré-formado dentro da linha IFC, usando-se água como carregador. (Figuras IV.4b e IV.4f). Para calcular a Dispersão total, D_t , injetou-se uma amostra com $0,80 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ de Cr(VI) na linha carregadora contendo a mistura DFC 0,05% (m/V) - HNO_3 0,80M. Neste caso o complexo Cr-DFC foi formado na linha IFC (Figura IV.4c). Para fins de comparação com os dados da literatura⁽²⁾, este procedimento foi repetido usando-se como linha carregadora DFC 0,05% (m/V) - HNO_3 0,04M; DFC 0,05% (m/V) - H_2SO_4 0,80M e DFC 0,05% (m/V) - H_2SO_4 0,04M, cujos sinais IFC são mostrados na Figura IV.4d, IV.4g e IV.4h, respectivamente.

Os valores da Dispersão observados para o IFC descrito na Figura III.1, pág. 30, foram obtidos tomando-se as absorvâncias calculadas a partir dos sinais registrados na Figura IV.4 e estão relacionados na Tabela IV.2.

Nota-se que nas condições dinâmicas de fluxo contínuo (Figuras IV.4c e IV.4g) o sinal é maior quando se usa HNO_3 0,80 M em confluência com a DFC, apesar de que em condições estáticas (ou quando o complexo Cr-DFC é pré-formado e bombeado na linha), o uso de H_2SO_4 , com a mesma concentração analítica, parece ser o mais adequado (Figura IV.4b e IV.4f). Sem dúvida alguma o efeito

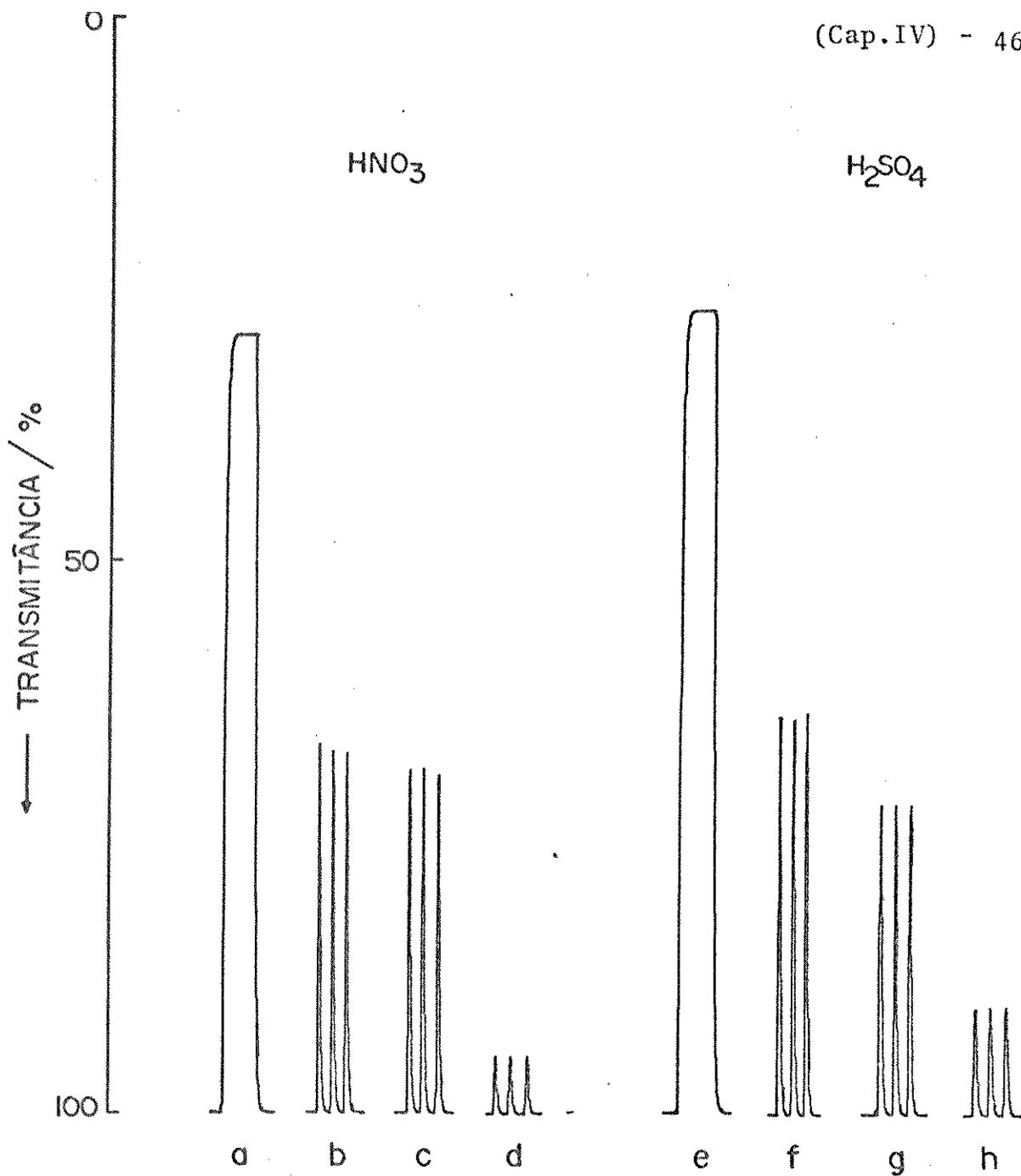


Figura IV.4 - Sinais IFC obtidos diretamente do registrador, utilizando o sistema de Injeção em Fluxo Contínuo, descrito na Figura III.1, pág. 30, com V_i : 77 μ l.

a,e - Complexo de Cr-DFC, pré-formado em HNO_3 e em H_2SO_4 , bombeados continuamente através do detetor.

b,f - Complexo de Cr-DFC, pré-formado em HNO_3 e em H_2SO_4 , injetados na linha IFC, usando-se água como carregador.

c,d - Complexo de Cr-DFC formado na linha IFC, injetando-se uma amostra de $0,8\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ de Cr(VI) na linha carregadora contendo DFC 0,05% (m/V) - HNO_3 0,80M e DFC 0,05% (m/v) - HNO_3 0,04M, respectivamente.

g,h - Complexo de Cr-DFC formado na linha IFC injetando-se uma amostra de $0,8\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ de Cr(VI) na linha carregadora contendo DFC 0,05% (m/V) - H_2SO_4 0,80M e DFC 0,05% (m/V) - H_2SO_4 0,04M, respectivamente.

Tabela IV.2 - Valores de Dispersão para a reação entre Cr(VI) e 1,5-difenilcarbazida usando o sistema IFC descrito na Figura III.1, pág. 30.

Cr(VI): $0,80 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $V_i: 77 \mu\text{l}$.

Ácido	Concentração ^(*) do ácido (M)	A_o	A_{max}	D_f	A_{max}	D_t
		0,53				
HNO ₃	0,040		-	-	0,03	17,6
	0,80		0,18	2,9	0,16	3,3
		0,56				
H ₂ SO ₄	0,040		-	-	0,05	11,2
	0,80		0,20	2,8	0,14	4,2

(*) A concentração de ácido refere-se à solução de ácido usada em confluência com 1,5-difenilcarbazida no sistema IFC.

cinético é dependente do ácido usado e da sua concentração, como pode ser verificado observando-se os sinais registrados (Figuras IV.4c, d e IV.4g, h). A mesma conclusão pode ser obtida observando-se as curvas da Figura IV.5, que descreve as experiências de "Stopped-Flow", descritas abaixo.

Para observar a estabilidade do complexo Cr-DFC, formado na linha IFC, utilizou-se a técnica "Stopped-Flow". Para tal montou-se o sistema de Injeção em Fluxo Contínuo descrito na Figura III.4, pág. 35, o qual possibilita parar o fluxo manualmente através de um arranjo das linhas de fluxo no injetor proporcional.

As Figuras IV.5a e IV.5c mostram que não ocorre decomposição do complexo Cr-DFC durante estas medidas, nestas condições experimentais. Quando o fluxo é parado com o complexo no interior da cela, o complexo formado em meio H_2SO_4 0,80M decompõe-se mais rapidamente que aquele formado em meio HNO_3 0,80M. As figuras IV.5b e IV.5d mostram que, mesmo parando-se o fluxo, para proporcionar um maior tempo de reação na linha, ainda assim, os valores de absorvância obtidos no patamar com H_2SO_4 0,04M em confluência com 1,5-difenilcarbazida, (Figura IV.5d) são menores que aqueles obtidos em fluxo contínuo utilizando-se HNO_3 0,08M em confluência com DFC (Figura IV.5a).

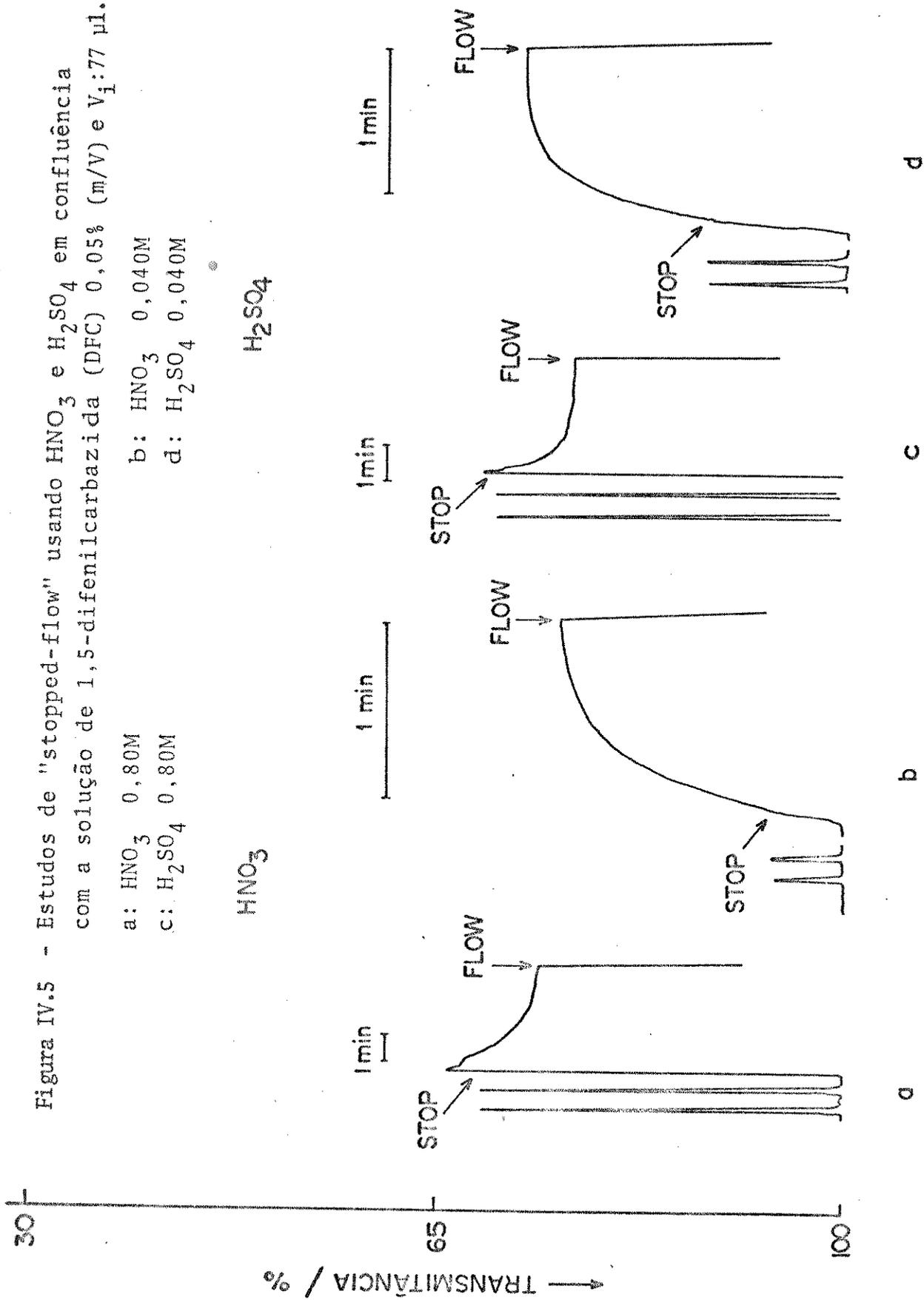
Usando-se H_2SO_4 0,040M em confluência com a solução de 1,5-difenilcarbazida 0,05% (m/V), nas condições experimentais descritas na Figura III.1, pág. 30, a Dispersão total é 11,2. Este valor é próximo ao valor 11,6 encontrado por Jørgensen e Regitano (2) em condições similares de velocidade de fluxo e tempo de residência.

Como a sensibilidade da técnica IFC está relacionada com a Dispersão, observa-se que a sensibilidade do método FIA-DFC para o cromo pode ser melhorada de um fator de 2,8 somente usando H_2SO_4 0,80M ao invés de H_2SO_4 0,040M (veja Tabela IV.2). Estes

Figura IV.5 - Estudos de "stopped-flow" usando HNO_3 e H_2SO_4 em confluência com a solução de 1,5-difenilcarbazida (DFC) 0,05% (m/V) e $V_i:77 \mu\text{l}$.

- a: HNO_3 0,80M
- c: H_2SO_4 0,80M

- b: HNO_3 0,040M
- d: H_2SO_4 0,040M



resultados são três vezes mais sensíveis quando comparados com aqueles obtidos por Jørgensen e Regitano⁽²⁾ sob suas melhores condições experimentais (Dispersão 9,7) e cerca de nove vezes mais sensíveis que os resultados encontrados por estes autores em suas condições de rotina (Dispersão de 29,1).

Os valores de Dispersão encontrados por Jørgensen e Regitano⁽²⁾ provavelmente tem uma alta contribuição do termo relativo à Dispersão química (D_q), devido a uma cinética de reação mais lenta na linha IFC, causada pela baixa concentração de ácido utilizada por aqueles autores. Experiências usando "Stopped-Flow" (Figura IV.5) indicam que não existe tempo suficiente para formação de todo o complexo Cr-DFC na linha IFC, quando H_2SO_4 0,040M é usado em confluência com 1,5-difenilcarbazida (DFC). O uso de uma bobina de reação maior permitiria o desenvolvimento de toda a cor mas, neste caso, o aumento da contribuição da Dispersão física é altamente indesejável.

Estes resultados podem explicar as inconsistências encontradas na literatura⁽²⁾, quais sejam, uma sensibilidade constante mudando-se o comprimento da bobina de reação e uma grande variação nos valores de Dispersão quando a velocidade de fluxo é alterada. No primeiro caso, existe provavelmente uma compensação entre o aumento da Dispersão física (D_f) e o decréscimo da Dispersão química (D_q). No segundo caso, como uma menor velocidade de fluxo resulta em um aumento no tempo de residência (t_R), uma quantidade maior de complexo é formada na linha, resultando em valores mais baixos para a Dispersão total (D_t). A Tabela IV.3 mostra que o efeito da mudança da velocidade de fluxo sobre a Dispersão total (D_t) é muito pequena, se existir tempo suficiente para a reação se completar totalmente na linha.

Tabela IV.3 - Valores da Dispersão total (D_t) observados variando-se a velocidade de fluxo, sistema IFC, Figura III.1 pág. 30 , usado para determinação de Cr(VI) pelo método da 1,5-di fenilcarbazida (DFC)

Cr(VI): $0,80\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$; DFC: 0,05% (m/V); V_i : $77\mu\text{l}$

HNO_3 ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)	DFC ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)	Valores de D_t	
		HNO_3 0,040M	HNO_3 080M
0,4	0,4	6,8	3,3
0,7	0,7	12,0	3,3
1,2	1,2	17,6	3,3
1,4	1,4	25,0	4,1
2,0	2,0	37,9	4,1
2,8	2,8	48,2	4,4
3,4	3,4	66,3	5,6

A Figura IV.5 indica também que, utilizando-se a técnica de "Stopped-Flow", pode-se melhorar a sensibilidade obtida por Jørgensen e Regitano⁽²⁾ mas, o número de determinações por unidade de tempo diminui e, como já foi mencionado anteriormente, a sensibilidade ainda é menor que a obtida usando-se o sistema IFC descrito na Figura III.1, pág. 30, e HNO_3 0,80M em confluência com a DFC (veja novamente a Figura IV.4a, IV.4d).

A Dispersão total em nossas condições de trabalho, em relação ao procedimento espectrofotométrico convencional^(3,4) é 3,5, calculado pela razão $A_0(\text{H}_2\text{SO}_4)/A_{\text{max}}(\text{HNO}_3\ 0,80\text{M})$. Isto indica que a sensibilidade observada em IFC é aproximadamente três vezes menor que a sensibilidade obtida no procedimento espectrofotométrico convencional, certamente devido à Dispersão física. Entretanto, o sistema IFC apresenta uma precisão melhor que a do método convencional, além de outras vantagens como o baixo custo e a alta velocidade de amostragem.

2 - A OXIDAÇÃO DO CROMO (III) EM LINHA

Vários agentes oxidantes tais como o permanganato de potássio (KMnO_4), o persulfato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), o persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) e o sulfato cérico ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) foram testados. O uso de KMnO_4 é inconveniente porque este composto tem um máximo de absorção próximo ao λ máximo do complexo Cr-DFC, de modo que o excesso de reagente adicionado teria que ser eliminado antes da sua passagem pelo detetor. Esta eliminação poderia ser feita usando-se uma solução de EDTA em confluência com a linha de oxidação, ou adicionando-se EDTA diretamente na amostra. No primeiro caso o sinal IFC diminuiria, porque ocorreria mais uma diluição da amostra na linha e no segundo poderia ocorrer complexa-

ção parcial do Cr(III) quando a amostra fosse aquecida no banho termostaticado. Azateto de sódio (NaN_3) poderia também ser utilizado para reduzir os íons MnO_4^- , mas a formação de N_2 torna este procedimento ainda mais inconveniente, devido à inevitável formação de bolhas de gás na linha IFC. Por estas razões exclui-se o KMnO_4 de nossos estudos. A utilização do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ foi também descartada devido a sua estabilidade relativamente baixa quando em solução aquosa ácida, aquecida. Como foi observada a formação de bolhas na linha, resolveu-se testar o sal de potássio no lugar do de amônio, por ser este um pouco mais estável. Os melhores resultados no entanto foram obtidos usando-se Ce(IV) como agente oxidante, como será visto a seguir.

2.a - A oxidação do Cr(III) com solução de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Com o sistema IFC descrito na Figura IV.6 estudou-se as melhores condições de oxidação do Cr(III) em linha usando-se $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante. Primeiramente foram determinadas as concentrações mais adequadas do oxidante, (Figura IV.7), e do catalizador, AgNO_3 ⁽⁸⁾ (Figura IV.8), para esta oxidação, usando-se como amostra uma solução aquosa de cromo contendo $3,00 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ de Cr(III) e um volume de amostra injetado (V_i) de 77 μl .

A partir destas experiências foram encontradas que as melhores condições de trabalho, neste caso, eram obtidas usando-se solução de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2,50% (m/V) contendo 1,00 ml de uma solução de AgNO_3 0,25% (m/V).

Foi estudado então o comportamento da reação entre Cr(III) e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ com variação da temperatura do banho (TB) e o comprimento da bobina de oxidação (LB), usando-se o mesmo sistema de fluxo descrito pela Figura IV.6. Os resultados encontrados foram agrupados na Figura IV.9.

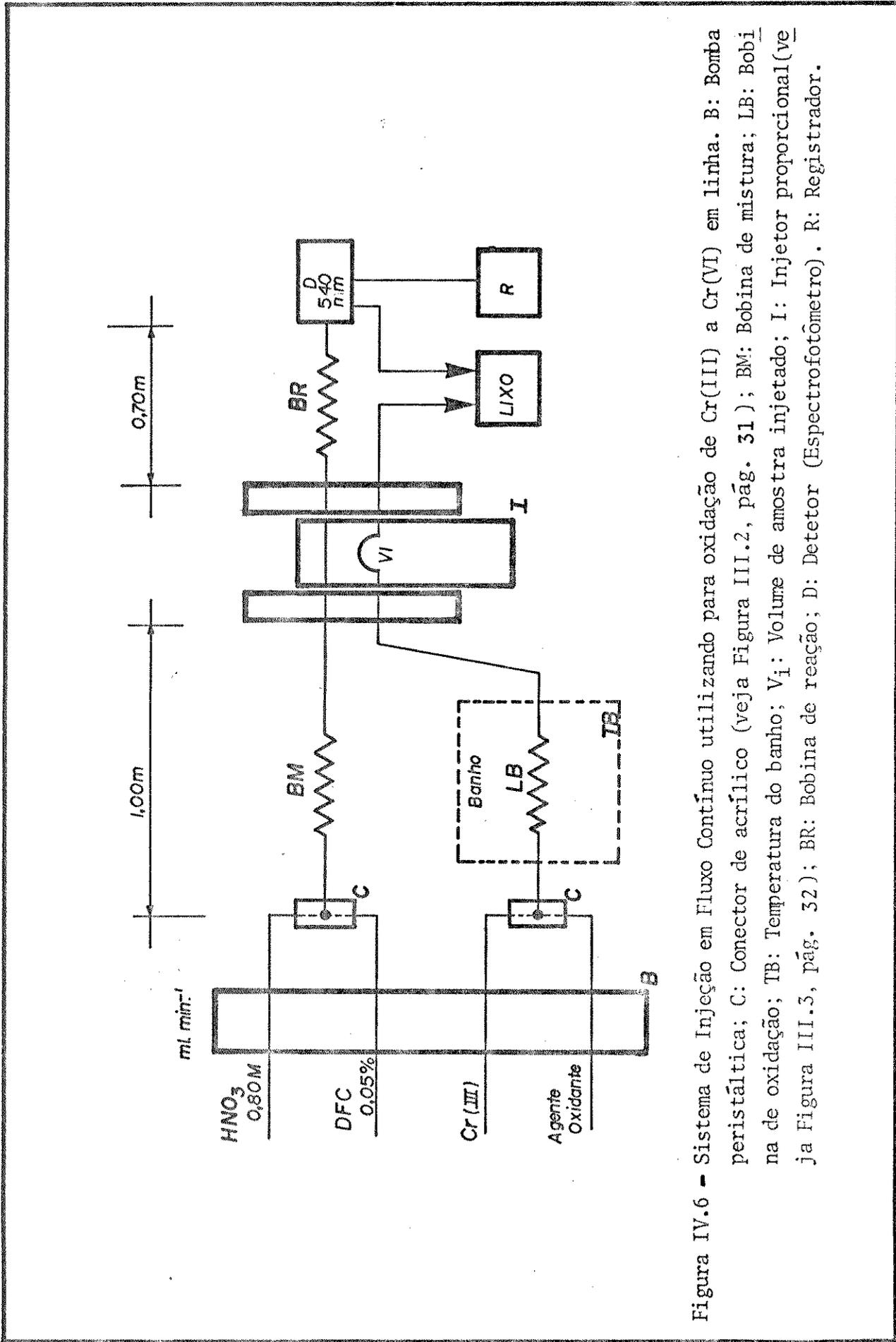


Figura IV.6 - Sistema de Injeção em Fluxo Contínuo utilizando para oxidação de Cr(III) a Cr(VI) em linha. B: Bomba peristáltica; C: Conector de acrílico (veja Figura III.2, pág. 31); BM: Bobina de mistura; LB: Bobina de oxidação; TB: Temperatura do banho; V_i: Volume de amostra injetado; I: Injetor proporcional (veja Figura III.5, pág. 32); BR: Bobina de reação; D: Detetor (Espectrofotômetro). R: Registrador.

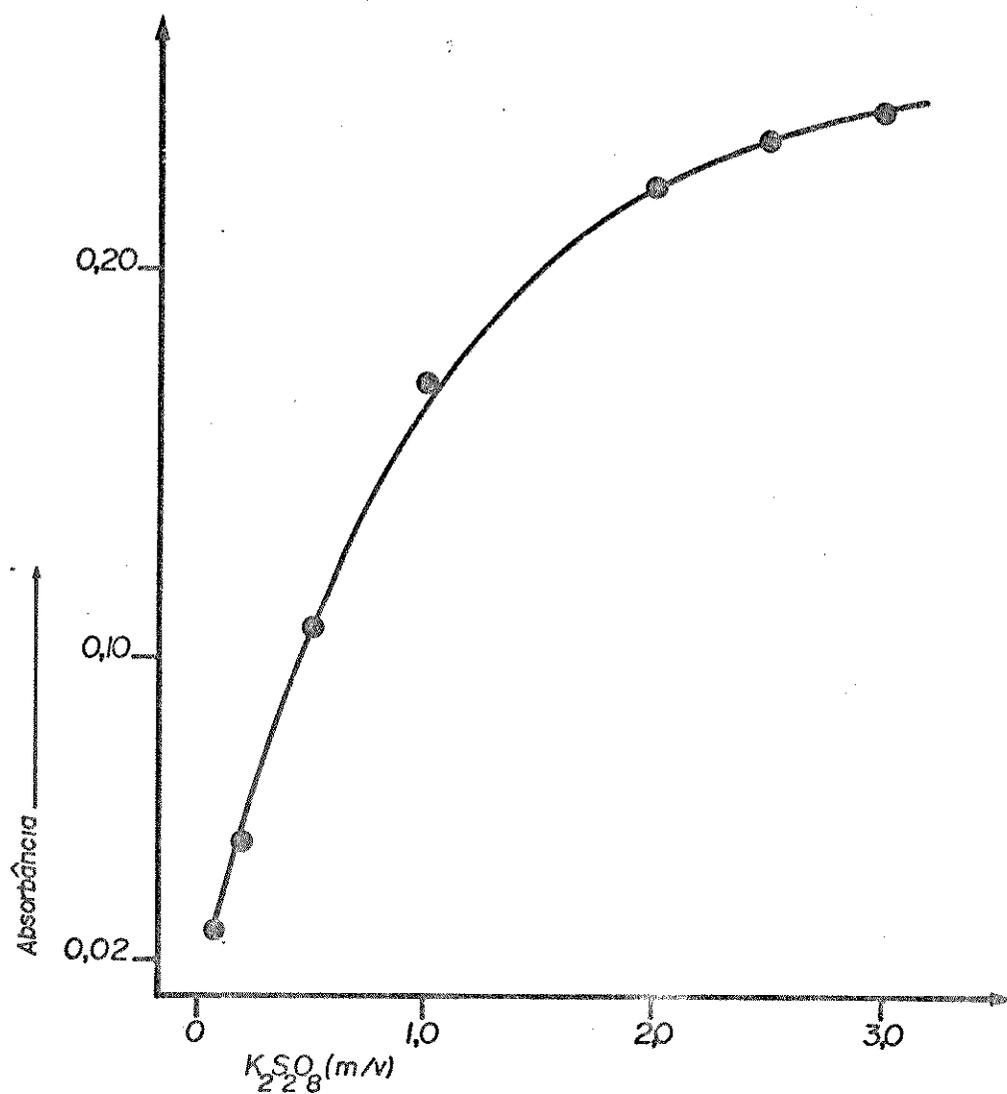


Figura IV.7 - Estudo sobre a variação da absorbância em função da concentração de persulfato de potássio na oxidação do Cr(III) a Cr(VI) em linha, utilizando o sistema IFC descrito na Figura IV.6, pág. 54 .
Cr(III): $3,00 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$; LB: 9,0m; TB: 60°C ; V_1 : $77 \mu\text{l}$.

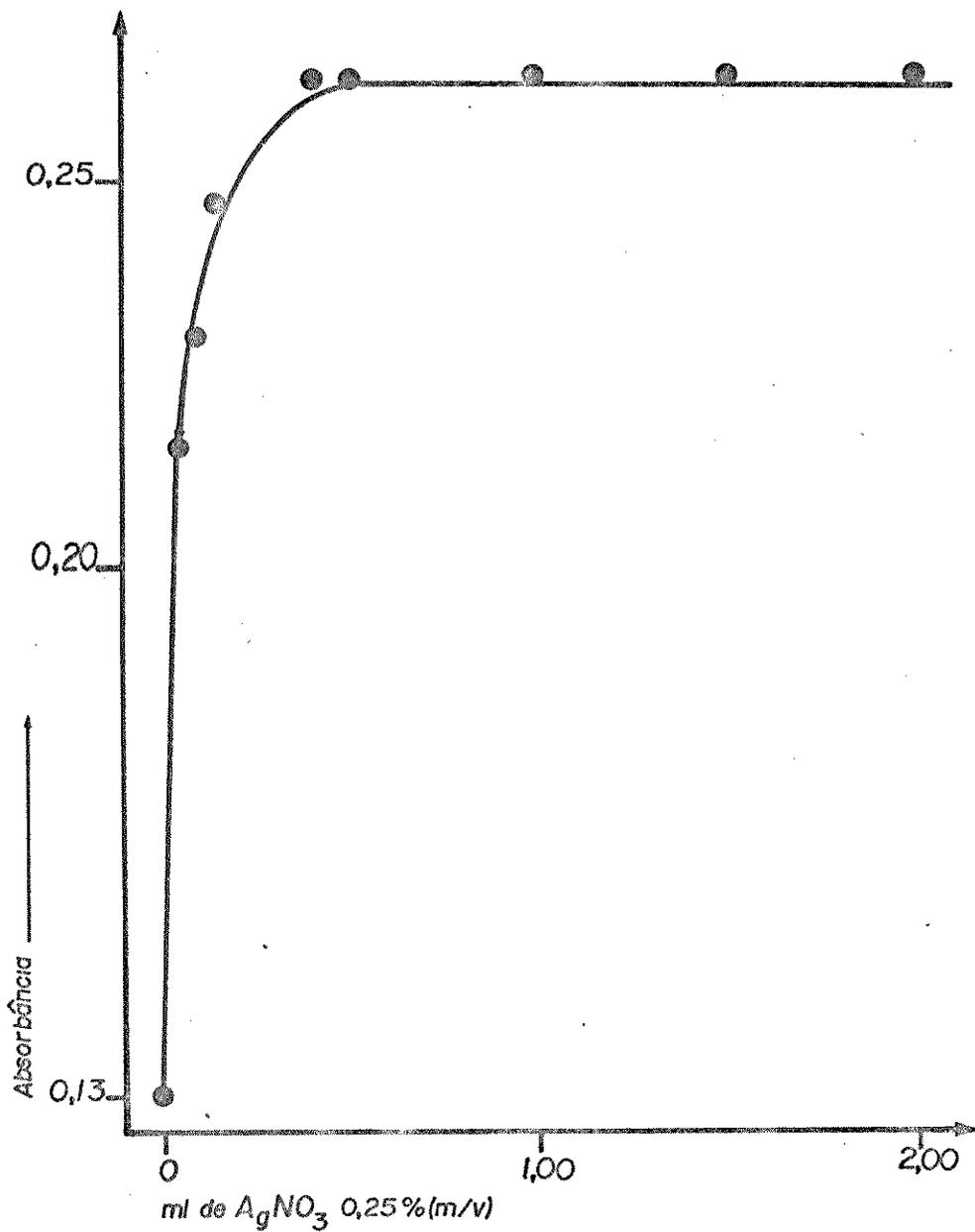


Figura IV.8 - Estudo sobre a variação da absorbância em função do volume da solução de AgNO_3 0,25% (m/v) na solução de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ durante a oxidação do Cr(III) a Cr(VI) em linha, utilizando o sistema IFC descrito na Figura IV.6, pág. 54. Cr(III): $3,00 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$; Oxidante: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2,50% (m/V); LB: 9,0m; TB: 60°C ; V_i : $77 \mu\text{l}$.

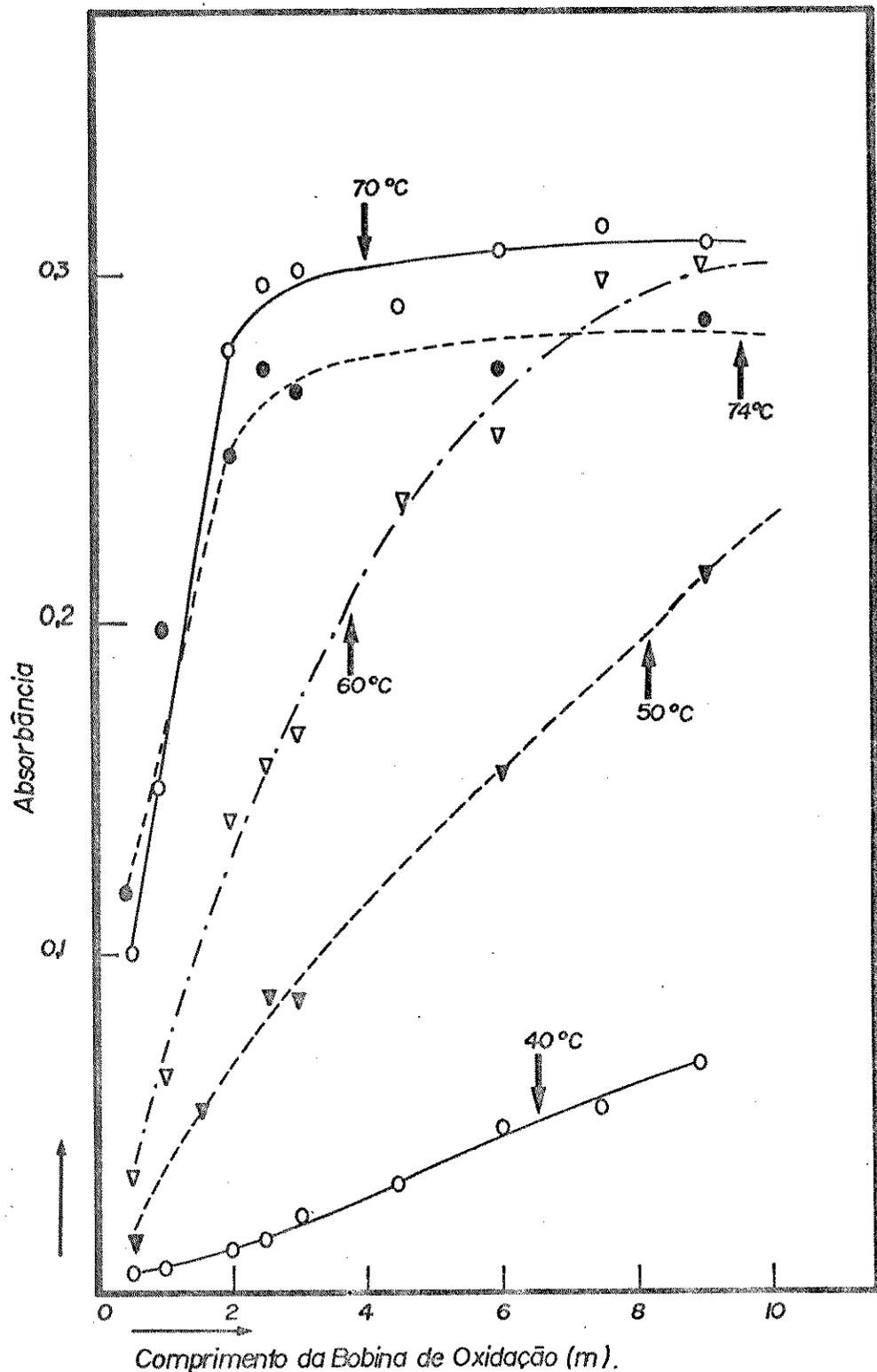
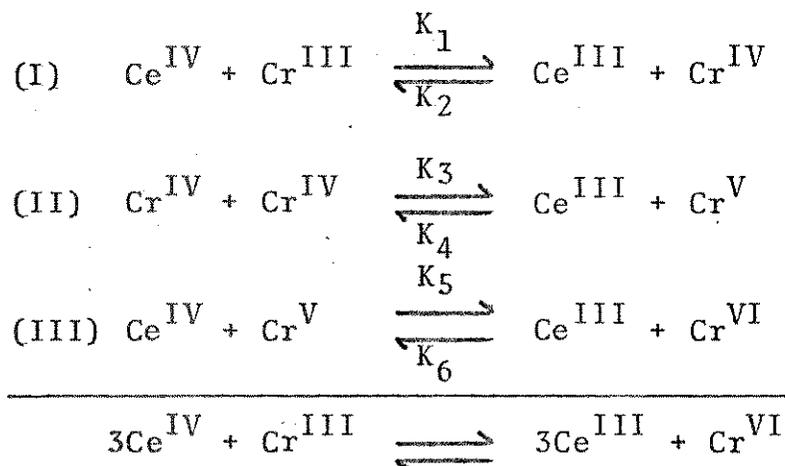


Figura IV.9 - Estudo sobre o comportamento da reação entre o Cr(III) e o $K_2S_2O_8$, variando-se o comprimento da bobina de oxidação (LB) e a temperatura do banho (TB), utilizando o sistema IFC descrito na Figura IV.6, pág. 54.
 Cr(III): $3,00 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$; Oxidante: $K_2S_2O_8$ 2,50% (m/V) / $AgNO_3$ $2,5 \cdot 10^{-3}$ % (m/V); V_i : 77 μl .

A oxidação do Cr(III) utilizando $K_2S_2O_8$ como agente oxidante e $AgNO_3$ como catalizador mostrou que, embora sendo uma reação de cinética relativamente rápida, os resultados não foram reprodutíveis em linha. Além disso, temperaturas acima de $35^\circ C$ induzem o aparecimento de bolhas na linha (uma das causas seria a decomposição dos íons persulfato), os quais dificultam muito o uso da técnica IFC. Descontinuidades no fluxo de líquido na linha podem acarretar desvios nas medidas de absorvância e, conseqüentemente, os sinais IFC tornam-se menos reprodutíveis, o que leva a uma dispersão maior dos resultados, como ficou patente na Figura IV.9.

2.b - A oxidação do Cr(III) com solução de $Ce(SO_4)_2$

A reação entre o Cr(III) e o Ce(IV) já foi utilizada para fins analíticos⁽⁹⁾. Tong e King⁽¹⁰⁾ estudando a cinética desta reação propuseram o seguinte mecanismo:



onde a reação (II) seria a etapa determinante da reação. A solução de Ce(IV) em meio H_2SO_4 0,50M é estável por um período de 40 semanas, não apresentando sensibilidade ao ar ou à luz⁽⁹⁾.

Todos os parâmetros referentes à oxidação de Cr(III) com Ce(IV) em Fluxo Contínuo foram estudados usando-se o mesmo siste-

ma descrito anteriormente para o $K_2S_2O_8$, Figura IV.6, pág. 54. Primeiramente determinou-se a temperatura do banho mais adequado para a reação Cr(III) - Ce(IV) em linha e fez-se um estudo preliminar sobre o comprimento da bobina de oxidação (LB). Nos estudos feitos para observar a variação do sinal analítico em função dos parâmetros acima mencionados foram usadas solução aquosa de sulfato cérico 0,01% (m/V) em H_2SO_4 0,10M e solução de Cr(III) contendo $3,00 \mu g \cdot ml^{-1}$ de cromo.

Observou-se, na Figura IV.10, que para temperaturas acima de $45^\circ C$ também ocorre o aparecimento de bolhas na linha, mas em menor quantidade de que o caso do $K_2S_2O_8$. Nota-se que a dispersão dos pontos em temperaturas acima de $45^\circ C$ (veja Figura IV.10) é pequena, quando comparada com a Figura IV.9, relativa ao uso do $K_2S_2O_8$ como oxidante. Por este motivo escolheu-se $45^\circ C$ como a temperatura máxima para oxidação de Cr(III) em linha por IFC, mesmo sabendo-se que sob estas condições a conversão de cromo (III) a cromo (VI) não é total. Entretanto, se esta conversão em linha for constante nas condições experimentais escolhidas, este fato apenas influirá na sensibilidade do método.

Como a melhor concentração de Ce(IV) não havia sido ainda fixada até esta etapa, não foi possível se determinar com segurança o comprimento da bobina de oxidação (LB) mais adequadas condições experimentais. Entretanto sabia-se que LB deveria ser fixado entre 0,5 e 2,0m, visto que, acima de 2,0m o aumento do sinal analítico é pequeno considerando-se o consumo de reagentes e o tempo gasto na determinação.

A concentração mais adequada do agente oxidante Ce(IV), foi determinada utilizando-se bobina de oxidação de 2,0m. As soluções de $Ce(SO_4)_2$ foram preparadas em meio H_2SO_4 0,10M. A literatura⁽⁹⁾ recomenda meio sulfúrico 0,50M mas, como a solução de Ce(IV) é diluída aproximadamente a metade na confluência da linha do

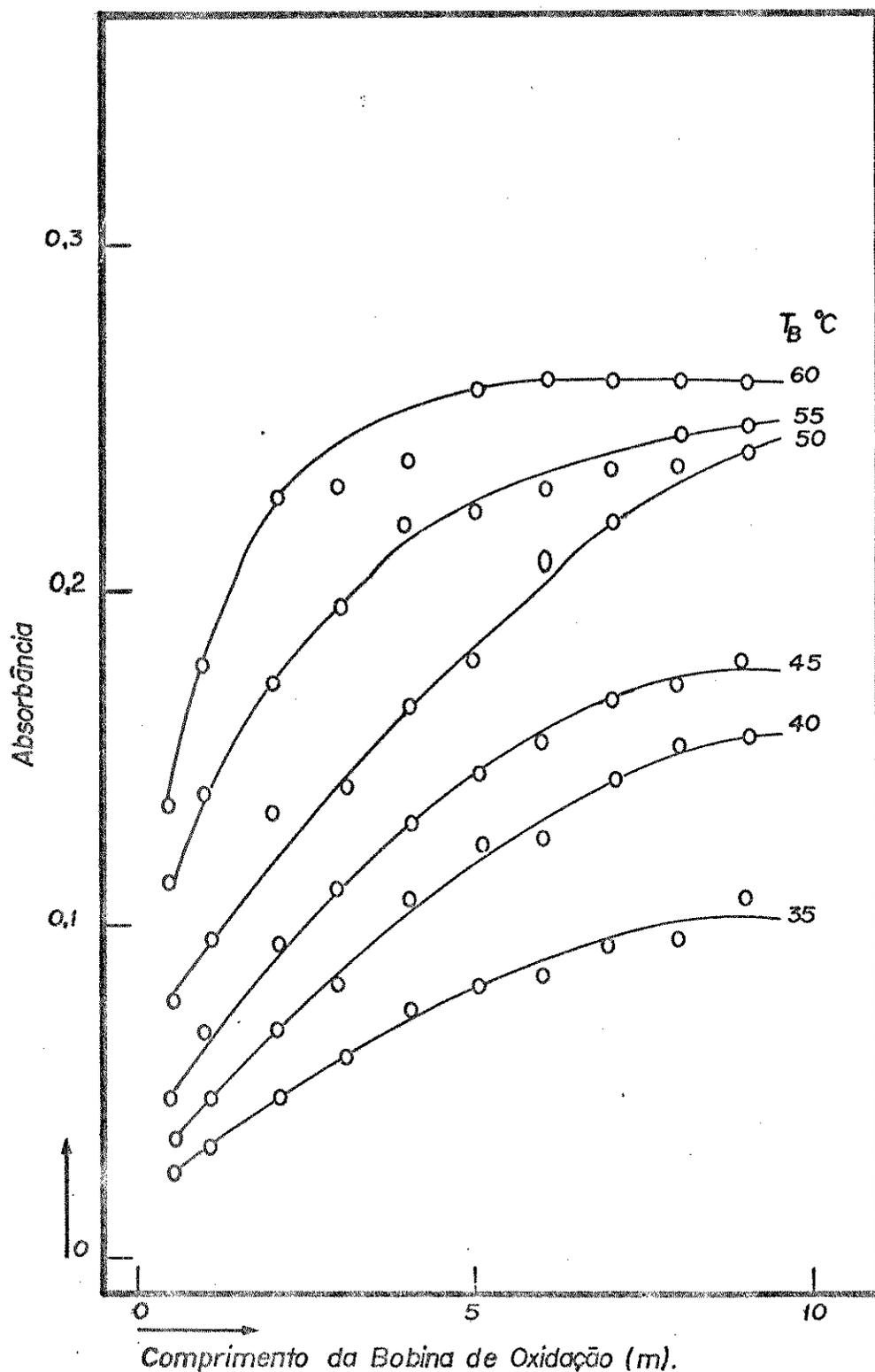


Figura IV.10 - Estudo sobre o comportamento da reação de oxidação entre o Cr(III) e o Ce(IV) em linha, variando-se o comprimento da bobina de oxidação (LB) e a temperatura do banho (TB), utilizando-se o sistema IFC descrito na Figura IV.6, pág. 54 . Cr (III): $3,00 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$; Oxidante: $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,01% (m/V) em H_2SO_4 0,10M; V_1 : 77 μl .

Ce(IV) com a linha do Cr(III), a concentração de ácido resultante ficaria próxima daquela recomendada pela literatura. A concentração de Ce(IV) para as condições de trabalho foi fixada em 0,025% (m/V) de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, Figura IV.11. Acima desta concentração de Ce(IV) (por exemplo: acima de 0,030% (m/V) o sinal analítico começa a apresentar irregularidades, como por exemplo, o aparecimento de picos duplos, que estaria indicando falta de reagente (DFC) no centro da zona da amostra quando da sua passagem pelo detetor. Isto sugere que nestas concentrações o Ce(IV) interage de alguma forma com a 1,5-difenilcarbazida.

Foram preparadas soluções aquosas de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,025% (m/V) em várias concentrações analíticas de H_2SO_4 diferentes, para se verificar o comportamento da reação de oxidação do Cr(III) a Cr(VI) com o Ce(IV) em linha, em função da acidez da solução de Ce(IV). Os resultados (Figura IV.12) mostram que, sob as condições experimentais utilizadas, o rendimento desta reação diminui com o aumento da acidez.

Como o $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ é um composto que se hidrolisa facilmente, as soluções aquosas foram preparadas dissolvendo-se preliminarmente o composto em H_2SO_4 concentrado, adicionando-se água posteriormente. Assim, é inevitável a introdução de uma solução ácida de Ce(IV) na bobina de oxidação.

Para se minimizar o efeito da acidez na oxidação do Cr(III) a Cr(VI), a solução de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ foi preparada utilizando-se a menor quantidade possível de H_2SO_4 concentrado, suficiente para dissolver o $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Preparou-se então, 500 ml de uma solução de Ce(IV) 0,25% (m/V) em H_2SO_4 0,20M e a partir desta solução estoque, por diluição, foram preparadas as soluções de trabalho de Ce(IV) (0,025% (m/V) em $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$), adicionando-se uma quantidade suficiente de H_2SO_4 1,50M, para a concentração analítica final

de ácido ficar ao redor de 0,07M. Escolheu-se esta concentração de H_2SO_4 porque em acidez menor o Ce(IV) poderá sofrer hidrólise.

Estabelecidas estas condições, foi necessário fazer uma reavaliação do comprimento da bobina de oxidação (LB). Para tal foi utilizada a mesma configuração IFC mostrada na Figura IV.6, pág. 54, e a temperatura do banho foi fixada em $45^{\circ}C$. Sob estas condições experimentais o valor mais adequado para LB é 1,0m (Tabela IV.4). Este comprimento proporciona uma boa relação entre os parâmetros: limite de detecção, tempo gasto para fazer a determinação e consumo de reagentes.

Tabela IV.4 - Oxidação de Cromo(III) utilizando diferentes comprimentos de bobina de oxidação (L_B).

Cr(III): $3,00 \mu g \cdot ml^{-1}$; Oxidante: $Ce(SO_4)_2$ 0,025% (m/V) em H_2SO_4 0,07M, T_B : $45^{\circ}C$; V_i : 77 μl .

L_B (m)	$A(HNO_3)^a$	$A(H_2SO_4)^b$
0,50	0,212	0,202
1,00	0,215	0,202
2,00	0,215	0,204
3,00	0,215	0,207
4,00	0,217	0,213
5,00	0,220	0,213
7,00	0,226	0,213
9,00	0,224	0,199

a) Valor medido da absorvância, confluindo-se DFC 0,05% (m/V) com HNO_3 0,80M.

b) Valor medido da absorvância, confluindo-se DFC 0,05% (m/V) com H_2SO_4 0,80M.

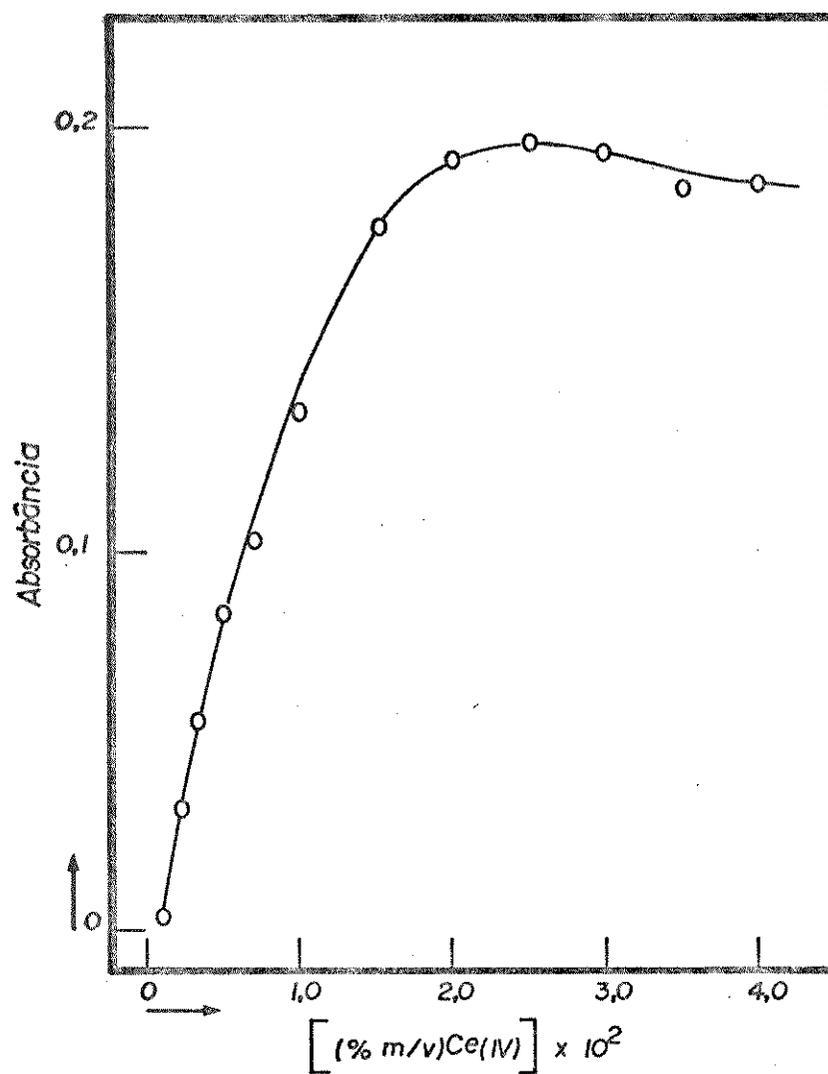


Figura IV.11 - Estudo sobre a concentração mais adequada de Ce(IV) para oxidação de Cr(III) à Cr(VI) em linha, utilizando-se o sistema IFC descrito na Figura IV.6, pág. 54 . Cr(III): $3,00 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$; Oxidante: $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 / \text{H}_2\text{SO}_4$ 1,0M; LB: 2,0m; TB: 45°C ; V_i : $77 \mu\text{l}$.

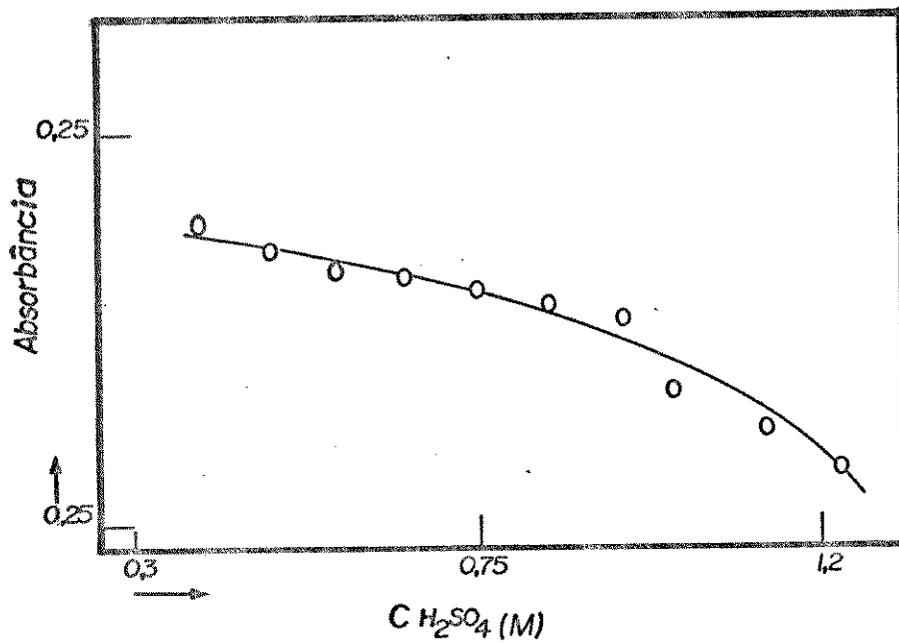


Figura IV.12 - Estudo sobre a influência da acidez da solução de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,025% (m/V) na oxidação de Cr(III) a Cr(VI) em linha, utilizando-se o sistema IFC descrito na Figura IV.6, pág. 54. Cr(III): 3,00 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$; Oxidante: Ce(IV)/ H_2SO_4 ; LB: 2,0m; TB: 45°C; V_i : 77 μl .

3 - ESTUDO DOS INTERFERENTES

O método espectrofotométrico de determinação de cromo com a 1,5-difenilcarbazida (DFC) é altamente específico⁽³⁾. As espécies de Mo(VI) são as únicas que formam complexos com a DFC com λ_{max} próximo ao do complexo Cr-DFC mas as absortividades molares destes compostos são muito menores que a do complexo de cromo.

As espécies Hg(I) e Hg(II) também são complexadas pela 1,5-difenilcarbazida (coloração azul-violeta) mas as melhores condições de formação do complexo Cr-DFC são inadequadas para a reação dos íons mercúrio com o agente complexante, especialmente se o meio contiver altas concentrações de cloreto⁽³⁾.

Os íons Fe(III) formam com a DFC um composto amarelo-castanho mas, em baixas concentrações de cloreto. Em meio sulfúrico ou fosfórico esta coloração não é forte, apresentando pouca interferência em 540 nm, principalmente se a leitura da absorbância for realizada logo após a complexação⁽³⁾.

O vanádio (V) forma com a 1,5-difenilcarbazida um composto de coloração amarelo-castanho intensa, mas bastante instável no meio usado para a formação do complexo entre o Cr(VI) e a 1,5-difenilcarbazida. A intensidade da coloração diminui rapidamente com o tempo. Se a leitura for feita entre 10 e 15 minutos após a formação do complexo, o vanádio (V) interfere muito pouco na determinação de cromo com a DFC⁽³⁾. Entretanto, como o tempo decorrido entre a complexação e a passagem do complexo pelo detetor é pequeno, quando se usa a técnica de Injeção em Fluxo Contínuo (IFC)⁽¹¹⁾, uma amostra contendo vanádio (V) deve passar por um tratamento prévio para a eliminação deste íon da matriz. Isto pode ser feito, usando-se extração por solventes, adicionando-se 8-hidroxiquinolina à solução da amostra e extraído-se o composto $V_2O_3(C_9H_6ON)_4$, em pH 4,0, com clorofórmio. O excesso de 8-hidroxiquinolina é também extraído com clorofórmio⁽³⁾.

Entretanto, como as condições experimentais para um procedimento estático convencional nem sempre são as melhores ou as mais adequadas para o sistema IFC⁽¹²⁾, as interferências dos íons acima mencionadas na determinação espectrofotométrica de Cr(VI) com a 1,5-difenilcarbazida e na oxidação do Cr(III) à Cr(VI) com Ce(IV) em linha foram estudadas em fluxo, utilizando-se, respectivamente, os sistemas IFC descritos nas Figuras III.1, pág. 30 e IV.6, pág. 54. As condições experimentais bem como a preparação das soluções estão descritas no apêndice A (pág. 87). Os resultados obtidos foram agrupados nas tabelas mostradas a seguir onde, $A(\text{HNO}_3)$ e $A(\text{H}_2\text{SO}_4)$ são os valores das absorbâncias obtidas para soluções de cromo, livre de interferentes, confluindo-se respectivamente HNO_3 0,80M e H_2SO_4 0,80M com a solução de 1,5-difenilcarbazida (DFC) 0,05% (m/V). Estes valores estão corrigidos contra o branco.

Nestas tabelas um fator de interferência (FI)^(*) igual a 1,00 significa não interferência, dentro de um erro relativo máximo de $\pm 3\%$. Fatores maiores que 1,00 indicam aumento de sinal e fatores menores que 1,00 indicam uma diminuição do sinal.

Estas experiências foram realizadas usando-se soluções contendo $2,00 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ de Cr(III) ou $1,00 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ de Cr(VI), às quais foram adicionadas quantidades crescentes (em $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$) do interferente em estudo. As concentrações acima mencionadas foram escolhidas baseando-se no fato que o valor da absorbância observado para $1,00 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ de cromo complexado com a DFC, encontra-se em uma faixa que permite uma observação adequada da ação do interfe-

(*) $FI = A_{CI}/A_{SI}$; A_{CI} : Valor da absorbância do complexo Cr-DFC com interferente; A_{SI} : Valor da absorbância do complexo Cr-DFC sem interferente.

rente, seja ela positiva (aumento do sinal, $FI > 1,00$) ou negativa (redução do sinal, $FI < 1,00$). A solução de Cr(III) $2,00 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ é diluída na linha devido a confluência com a solução de Ce(IV), de modo que a concentração de Cr(VI) será próxima de $1,00 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ quando da sua passagem pelo detetor, pois todas as linhas são bombeadas com cabos semelhantes. A diluição real da amostra original na linha no entanto, dependerá basicamente da velocidade de fluxo usada na linha do Ce(IV).

Os resultados experimentais mostram que o Cr(III) não interfere na reação entre Cr(VI) e a 1,5-difenilcarbazida e que o Cr(VI), por sua vez, também não interfere na reação de oxidação do Cr(III) com o Ce(IV) (Tabela IV.5). Observou-se que as espécies de Fe(III) (Tabela IV.6) e o íon cloreto (Tabela IV.7), mesmo em concentrações altas, não chegam a interferir muito na reação de complexação ou na reação de oxidação. O Mo(VI) (Tabela IV.8) e o Fe(II) (Tabela IV.9), apresentam interferência negativa (redução do sinal), mesmo estando em baixas concentrações. O Hg(II) (Tabela IV.10), Mn(II) (Tabela IV.11), V(V) (Tabela IV.12) e o Cu(II) (Tabela IV.13), só começam a interferir nas reações de oxidação e de complexação quando estão em concentrações acima de $5,00 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$. Deve-se notar também que a ação dos interferentes, de um modo geral, é menor quando se usa HNO_3 em confluência com a 1,5-difenilcarbazida.

Tabela IV.5 - a) Interferência do Cr(III) na formação do complexo Cr-DFC; b) Interferência Cr(VI) na reação de oxidação do Cr(III) com o Ce(IV).

a) $A_{SI}(\text{HNO}_3):0,252$; $A_{SI}(\text{H}_2\text{SO}_4):0,233$			b) $A_{SI}(\text{HNO}_3):0,103$; $A_{SI}(\text{H}_2\text{SO}_4):0,101$		
Cr(III) ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	FI (HNO_3)	FI (H_2SO_4)	Cr(VI) ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	FI (HNO_3)	FI (H_2SO_4)
0	1,00	1,00	0	1,00	1,00
50,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
100,00	1,00	1,00	1,50	1,00	1,00
200,00	1,00	1,00	5,00	1,00	1,00

Tabela IV.6 - a) Interferência do Fe(III) na formação do complexo Cr-DFC; b) Interferência do Fe(III) na reação de oxidação do Cr(III) com o Ce(IV).

a) $A_{SI}(\text{HNO}_3):0,187$; $A_{SI}(\text{H}_2\text{SO}_4):0,173$			b) $A_{SI}(\text{HNO}_3):0,162$; $A_{SI}(\text{H}_2\text{SO}_4):0,137$		
Fe(III) ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	FI (HNO_3)	FI (H_2SO_4)	Fe(III) ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	FI (HNO_3)	FI (H_2SO_4)
0	1,00	1,00	0	1,00	1,00
5,00	1,00	1,00	10,00	1,00	1,00
10,00	1,00	1,00	20,00	1,00	1,00
20,00	1,00	1,00	50,00	1,00	1,15
50,00	1,04	1,08	100,00	1,00	1,18

Tabela IV.7 - a) Interferência do íon cloreto na formação de complexo Cr-DFC; b) Interferência do íon cloreto na reação de oxidação do Cr(III) com o Ce(IV).

a) $A_{SI}(HNO_3):0,188$; $A_{SI}(H_2SO_4):0,167$			b) $A_{SI}(HNO_3):0,140$; $A_{SI}(H_2SO_4):0,138$		
Cl^- ($\mu g \cdot ml^{-1}$)	FI (HNO_3)	FI (H_2SO_4)	Cl^- ($\mu g \cdot ml^{-1}$)	FI (HNO_3)	FI (H_2SO_4)
0	1,00	1,00	0	1,00	1,00
20,00	1,00	1,00	20,00	1,00	1,00
50,00	1,00	1,00	50,00	1,00	1,00
500,00	1,00	1,00	500,00	1,00	1,00

Tabela IV.8 - a) Interferência do Mo(VI) na formação do complexo Cr-DFC; b) Interferência do Mo(VI) na reação de oxidação do Cr(III) com o Ce(IV).

a) $A_{SI}(HNO_3):0,194$; $A_{SI}(H_2SO_4):0,173$			b) $A_{SI}(HNO_3):0,150$; $A_{SI}(H_2SO_4):0,133$		
Mo(VI) ($\mu g \cdot ml^{-1}$)	FI (HNO_3)	FI (H_2SO_4)	Mo(VI) ($\mu g \cdot ml^{-1}$)	FI (HNO_3)	FI (H_2SO_4)
0	1,00	1,00	0	1,00	1,00
5,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
10,00	1,00	0,97	3,00	0,93	0,93
20,00	0,96	0,95	10,00	0,66	0,68
50,00	0,93	0,78	20,00	0,50	0,52

Tabela IV.9 - a) Interferência do Fe(II) na formação do complexo Cr-DFC; b) Interferência do Fe(II) na reação de oxidação do Cr(III) com o Ce(IV)

a) $A_{SI}(HNO_3):0,188$; $A_{SI}(H_2SO_4):0,173$			b) $A_{SI}(HNO_3):0,137$; $A_{SI}(H_2SO_4):0,135$		
Fe(II) ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	FI (HNO_3)	FI (H_2SO_4)	Fe(II) ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	FI (HNO_3)	FI (H_2SO_4)
0	1,00	1,00	0	1,00	1,00
1,00	1,00	1,00	2,00	1,00	1,00
2,00	0,96	0,92	3,00	1,00	1,00
5,00	0,92	0,63	5,00	1,00	1,00
10,00	0,82	0,33	10,00	0,91	0,93

Tabela IV.10 - a) Interferência do Hg(II) na formação do complexo Cr-DFC; b) Interferência do Hg(II) na reação de oxidação do Cr(III) com o Ce(IV).

a) $A_{SI}(HNO_3):0,191$; $A_{SI}(H_2SO_4):0,162$			b) $A_{SI}(HNO_3):0,142$; $A_{SI}(H_2SO_4):0,136$		
Hg(II) ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	FI (HNO_3)	FI (H_2SO_4)	Hg(II) ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	FI (HNO_3)	FI (H_2SO_4)
0	1,00	1,00	0	1,00	1,00
5,00	1,00	1,00	5,00	1,00	1,00
10,00	0,96	1,05	10,00	1,00	0,91
50,00	0,92	1,05	20,00	1,00	0,82
200,00	0,92	1,05	50,00	1,00	0,82

Tabela IV.11 - a) Interferência do Mn(II) na formação do complexo Cr-DFC; b) Interferência do Mn(II) na reação de oxidação do Cr(III) com o Ce(IV)

a) $A_{SI}(HNO_3):0,175$; $A_{SI}(H_2SO_4):0,157$			b) $A_{SI}(HNO_3):0,133$; $A_{SI}(H_2SO_4):0,130$		
Mn(II)	FI	FI	Mn(II)	FI	FI
($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	(HNO_3)	(H_2SO_4)	($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	(HNO_3)	(H_2SO_4)
0	1,00	1,00	0	1,00	1,00
10,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
50,00	1,00	1,00	2,00	1,00	1,00
100,00	1,00	1,00	5,00	0,93	0,95
200,00	1,00	1,00	10,00	0,77	0,81

Tabela IV.12 - a) Interferência do V(V) na formação do complexo Cr-DFC; b) Interferência do V(V) na reação de oxidação do Cr(III) com o Ce(IV).

a) $A_{SI}(HNO_3):0,180$; $A_{SI}(H_2SO_4):0,162$			b) $A_{SI}(HNO_3):0,136$; $A_{SI}(H_2SO_4):0,112$		
V(V)	FI	FI	V(V)	FI	FI
($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	(HNO_3)	(H_2SO_4)	($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	(HNO_3)	(H_2SO_4)
0	1,00	1,00	0	1,00	1,00
5,00	1,00	1,00	5,00	1,00	1,00
10,00	1,03	1,03	10,00	1,05	1,08
20,00	1,08	1,10	20,00	1,13	1,21

Tabela IV.13 - a) Interferência do Cu(II) na formação do complexo Cr-DFC; b) Interferência do Cu(II) na reação de oxidação do Cr(III) com o Ce(IV).

a) $A_{SI}(\text{HNO}_3):0,188$; $A_{SI}(\text{H}_2\text{SO}_4):0,157$			b) $A_{SI}(\text{HNO}_3):0,128$; $A_{SI}(\text{H}_2\text{SO}_4):0,125$		
Cu(II) ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	FI (HNO_3)	FI (H_2SO_4)	Cu(II) ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	FI (HNO_3)	FI (H_2SO_4)
0	1,00	1,00	0	1,00	1,00
10,00	1,00	1,00	5,00	1,00	1,00
20,00	1,14	1,08	10,00	0,93	0,92
50,00	1,18	1,13	20,00	0,78	0,80

4 - A DETERMINAÇÃO SEQUENCIAL DE Cr(III) e Cr(VI)

Uma vez estabelecidas as condições mais adequadas para a reação do Cr(VI) com a 1,5-difenilcarbazida e para a reação de oxidação do cromo (III) a cromo (VI) com sulfato cérico, ambas em linha, montou-se um sistema de Injeção em Fluxo Contínuo (IFC) para a determinação seqüencial de Cr(III) e Cr(VI) (Figura IV.13). Para tal, foi necessário adaptar um segundo injetor (chamado no texto de comutador) na linha, situado antes do injetor utilizado para injeção da amostra, com a finalidade de comutar os fluxos entre as determinações de Cr(III) e de Cr(VI).

Assim, estando o comutador na posição indicada pela Figura IV.13a (denominada no texto como posição I), a amostra é injetada na linha do carregador (HNO_3 0,80M/DFC 0,05% (m/V)), sem confluir com o agente oxidante Ce(IV) e sem passar pelo banho térmico. Neste caso, o sinal obtido no detetor será proporcional à concentração de Cr(VI) existente na amostra, uma vez que o Cr(III), caso esteja presente, não interfere na reação do Cr(VI) com a 1,5-difenilcarbazida (vide Tabela IV.5, pag. 68). Por outro lado, quando o comutador é colocado na posição indicada pela Figura IV.13b (denominada no texto como posição II), a amostra conflui com o agente oxidante Ce(IV) no conector (C) e ambos passam pela bobina de oxidação (LB) imersa no banho térmico a 45°C, antes de ser injetada na linha do carregador. Nestas condições o sinal obtido será proporcional à concentração total de cromo existente na amostra, ou seja, a concentração de Cr(VI) existente inicialmente, mais a concentração de Cr(III) que foi oxidado a Cr(VI) na linha pelo Ce(IV), levando se em conta a diluição sofrida na linha de oxidação, como será descrito a seguir.

Com o comutador na posição II, o sinal obtido no detetor, além de depender de todos os parâmetros já discutidos até o

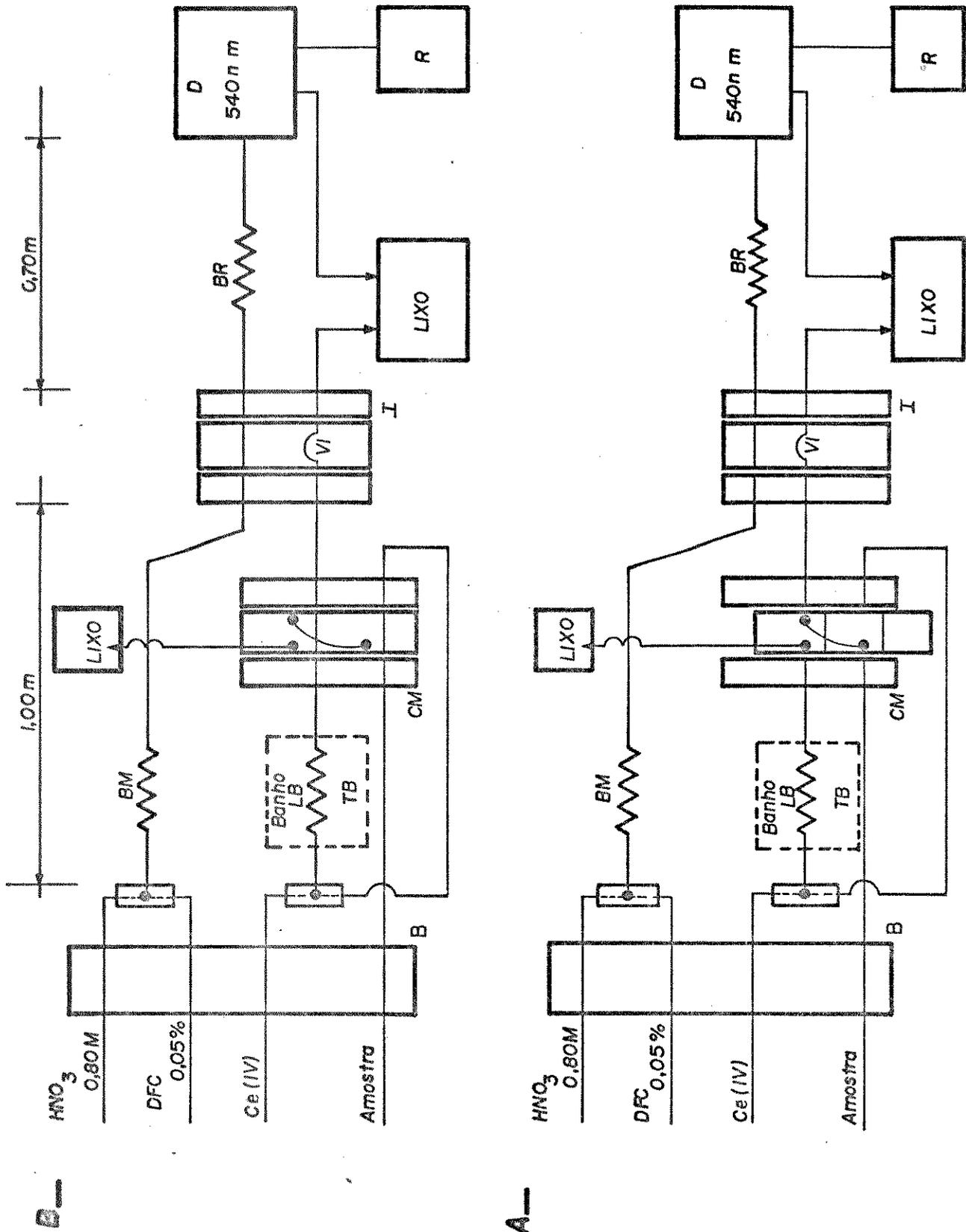


Figura IV.13 - Sistema de Injeção em Fluxo Contínuo utilizado para determinação seqüencial de Cr(III) e Cr(VI) em linha.

A - Comutador na posição utilizada para determinar a concentração de Cr(VI) (chamada no texto de posição I)

B - Comutador na posição utilizada para determinar a concentração de cromo total (chamada no texto de posição II).

B: Bomba peristáltica; C: Conector de acrílico; BM: Bobina de mistura; LB: Bobina de oxidação; TB: Temperatura do banho ($^{\circ}$ C); CM: Comutador; V_i : Volume injetado (164 μ l); I: Injetor proporcional; BR: Bobina de reação; D: Espectrofotômetro; R: Registrador.

momento, dependerá também da diluição que a amostra é submetida quando da sua confluência com a solução do agente oxidante. A diluição da amostra e a porcentagem de oxidação relativa do Cr(III) a Cr(VI) em linha estão diretamente relacionadas com as velocidades de fluxo da solução de Ce(IV) e da amostra, como será visto mais adiante (Tabela IV.15).

Uma maneira de se levar em consideração a diluição da amostra na linha, devido a confluência com o Ce(IV), é encontrar a Razão entre os fluxos R_f , definida aqui como A_{II}^p/A_I^p , onde A são os valores de absorvância de uma solução padrão de Cr(VI) contendo, por exemplo, $1,00 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$, com o comutador na posição I e na posição II. O símbolo p significa valores obtidos com uma solução padrão de Cr(VI), nas condições descritas acima, e é usado aqui para evitar confusões desnecessárias.

A Razão entre os fluxos (R_f) deve ser calculada no início das determinações e tem que permanecer constante durante as medidas. É aconselhável verificar o valor de R_f a cada 2 horas de bombeamento pois, às vezes, pode ocorrer mudanças no fluxo e, conseqüentemente, R_f poderá sofrer variações com o tempo. As alterações no fluxo podem ser provocadas por pequenas variações na rotação da bomba peristáltica, devido, por exemplo, a oscilação de tensão da rede elétrica e/ou alteração na flexibilidade dos cabos de bombeamento, devido ao atrito sofrido na bomba.

Para a determinação seqüencial de Cr(III) e de Cr(VI) deve-se construir diariamente uma curva de calibração para cada espécie. Por precaução, alguns pontos das curvas de calibração devem ser também testados a cada duas horas de bombeamento constante. Em caso de bombeamento intermitente, aconselha-se levantar uma curva de calibração após cada parada. Em seguida, a amostra é primeiramente passada pelo sistema de Injeção em Fluxo Contínuo com o comutador na posição II registrando-se o sinal referente a A_{II} (absorvância relativa à concentração do cromo total: Cr(III) oxi-

dado na linha mais o Cr(VI), no mínimo em triplicata. Muda-se então o comutador para a posição I registrando-se, também em triplicata, os valores de A_I (absorbâncias referentes somente ao Cr(VI)). Assim, cada amostra analisada apresentará uma seqüência de no mínimo seis picos, onde os três primeiros referem-se aos valores de A_{II} (cromo total) e os outros referem-se aos valores de A_I (cromo (VI)).

Para trocar as amostras não é necessário parar a bomba. Basta retirar o cabo de bombeamento da amostra analisada, colocá-lo na amostra seguinte e aguardar alguns segundos para limpeza da linha. Nestas condições, pode-se fazer cerca de 100 determinações por hora. Sugere-se iniciar as determinações pelas amostras mais diluídas.

A absorbância devida somente ao Cr(III), A_{III} , após a sua oxidação na linha, é obtida através da equação:

$$A_{II} = A_I \times R_f + A_{III}$$

onde A_{II} é o valor da absorbância total da mistura (obtido com o comutador na posição II), A_I é o valor da absorbância do Cr(VI) (obtido com o comutador na posição I) e R_f é a Razão entre os fluxos.

As concentrações de Cr(III) e de Cr(VI) são encontradas substituindo-se os valores de A_{III} e de A_I , graficamente ou analiticamente, nas curvas de calibração de Cr(III) e de Cr(VI). Todas as leituras foram corrigidas contra o branco.

A curva padrão para o Cr(VI), obtida usando-se o sistema IFC descrito na Figura IV.13a pag. 74 (V_i : 164 μ l; HNO₃ 0,80M em confluência com a solução de DFC 0,05% (m/V), é linear até pelo menos 2,00 μ g.ml⁻³ ($A = 6,7 \cdot 10^{-3} + 2,817 \cdot 10^{-1} [Cr]$ (μ g.ml⁻¹);

coeficiente de correlação $r=9,998.10^{-1}$), é mostrada na Figura IV.14a. O desvio padrão relativo (DPR) para dez determinações em replicata variou de 2,87% para $0,10 \mu\text{g.ml}^{-1}$ a 0,63% para $2,00 \mu\text{g.ml}^{-1}$, com DPR mínimo de 0,35% para $1,50 \mu\text{g.ml}^{-1}$. O limite de detecção, considerando-se a relação sinal/ruído igual a três, foi calculado em 18 ng.ml^{-1} (13).

A curva padrão para o Cr(III), obtida usando-se o sistema IFC descrito na Figura IV.13b, pág. 74 (V_i : $164 \mu\text{l}$; HNO_3 0,80M em confluência com a solução de DFC 0,05% (m/V) e solução de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,025% (m/V) em H_2SO_4 0,07M), é linear até pelo menos $4,00 \mu\text{g.ml}^{-1}$ ($A=3,7.10^{-3} + 1,274.10^{-1} [\text{Cr}] (\mu\text{g.ml}^{-1})$), coeficiente de correlação $r = 9,981.10^{-1}$) e encontra-se descrita na Figura IV.14b. Acima de $4,00 \mu\text{g.ml}^{-1}$ a linearidade é prejudicada devido provavelmente, a uma variação no rendimento da oxidação do Cr(III) à Cr(VI), causada possivelmente pela falta de Ce(IV) na linha, já que o menor erro espectrofotométrico é encontrado justamente nesta região de absorvância. O desvio padrão relativo (DPR) para dez determinações em replicata variou de 1,70% para $0,20 \mu\text{g.ml}^{-1}$ a 0,50% para $4,00 \mu\text{g.ml}^{-1}$, com DPR mínimo de 0,30% para $1,00 \mu\text{g.ml}^{-1}$. O limite de detecção, considerando-se a relação sinal/ruído igual a três, foi calculada em 55 ng.ml^{-1} (13).

A curva de calibração do Cr(VI) obtida pelo método estático convencional^(3,4) é linear pelo menos até $1,20 \mu\text{g.ml}^{-1}$ ($A = -1,21.10^{-2} + 7,401.10^{-1} [\text{Cr}] (\mu\text{g.ml}^{-1})$); coeficiente de correlação $r = 9,982.10^{-1}$), encontra-se descrita na Figura IV.15c.

Nota-se por estes dados que a determinação de Cr(VI) é mais precisa pelo método IFC, apesar do método convencional^(3,4) ser mais sensível. A precisão do método estático convencional para o Cr(VI) é comparável à do método de determinação de Cr(III) por Injeção em Fluxo Contínuo.

Foi realizado um estudo sobre o rendimento da reação

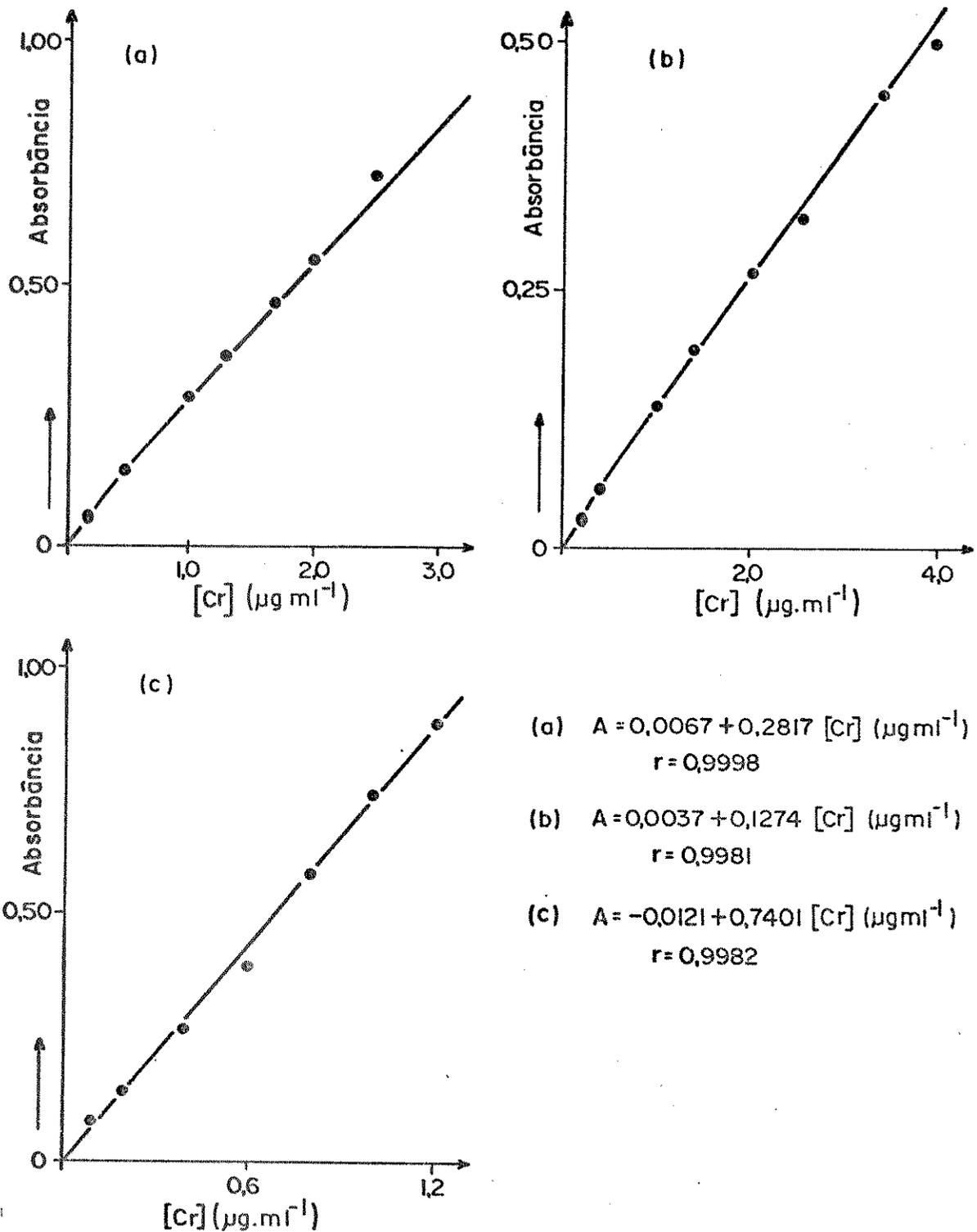


Figura IV.14 - (a) Curva padrão de Cr(VI) utilizando-se o sistema IFC descrito na Figura IV.13a, com o comutador na posição I.
 (b) Curva padrão de Cr(III) oxidado em linha à Cr(VI) pelo Ce(IV) utilizando-se o sistema IFC descrito na Figura IV.13b, com o comutador na posição II.
 (c) Curva padrão de Cr(VI) obtida pelo método estático convencional^(3,4).

de oxidação do Cr(III) à Cr(VI) pelo Ce(IV) em linha, variando-se a acidez da solução de Cr(III). Foram preparadas várias soluções contendo $1,50 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ de Cr(III) em diferentes concentrações de H_2SO_4 . Para calcular R_f , utilizou-se uma solução contendo $1,50 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ de Cr(VI), em pH-2,0, com a qual foram registrados a valores de A_I^P e A_{III}^P . Neste caso, para efeito de comparação, considerou-se como 100% o valor de A_I^P .

Após terem sido registrados os valores de A_{III}^P com uma solução padrão contendo $1,50 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ de Cr(III), em diferentes concentrações de ácido sulfúrico, e com o comutador na posição II, observou-se que o rendimento da reação de oxidação diminuiu acen-tuadamente com o aumento da acidez na solução de Cr(III). Os resultados estão listados na Tabela IV.14 e reforçam a interpretação anteriormente dada à Figura IV.12, pág. 64.

Tabela IV.14 - Estudo sobre o rendimento da oxidação de Cr(III) à Cr(VI) pelo Ce(IV) variando-se a acidez da solução de Cr(III), utilizando o sistema IFC descrito na Figura IV.13 pág. 74 . Cr(III): $1,50 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$; Oxidante: $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,025% (m/V) em H_2SO_4 0,07M; LB: 1,0m; TB: 45°C ; V_i : $164 \mu\text{l}$; R_f : 0,433; $A_I^P=0,432$.

Concentração (M) de H_2SO_4 na solução de Cr(III)	A_{III}^P	A_{III}^P/R_f	Oxidação relativa (%)
1.10^{-3}	0,179	0,413	95,6
1.10^{-2}	0,179	0,413	95,6
3.10^{-2}	0,179	0,413	95,6
1.10^{-1}	0,150	0,346	80,0
$1,8.10^{-1}$	0,119	0,275	63,7
3.10^{-1}	0,069	0,159	36,8
5.10^{-1}	0,035	0,081	18,7
1,0	0,009	0,021	4,9
1,5	0	0	0

Levando-se em conta os resultados obtidos na Tabela IV.14 resolveu-se fixar o pH das amostras em aproximadamente 2,0 visto que, neste pH, o rendimento da reação de oxidação do Cr(III) à Cr(VI) em linha, é relativamente bom e constante. Esta decisão foi tomada de modo a se obter a maior sensibilidade possível no registro do sinal referente ao cromo total, visto que a amostra sofre necessariamente neste caso, uma diluição na linha de oxidação. Isto foi feito sabendo-se que com esta acidez, nas condições de rotina aqui estabelecidas, o sinal IFC para o Cr(VI), A_I , (obtido com o comutador na posição I) não é muito diferente do que os obtidos quando a solução da amostra é colocada em acidez maiores, como pode ser comprovado comparando-se a Figura IV.14a com a Figura IV.15a. A primeira mostra a curva de calibração do Cr(VI) em pH 2,0 (ver pag. 78) e a segunda a curva de calibração do Cr(VI) em pH 1,0 ($A = -7,211 \cdot 10^{-3} + 2,853 \cdot 10^{-1} [\text{Cr(VI)}] (\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1})$; $r = 9,999 \cdot 10^{-1}$). Com a amostra em pH 1,0 a curva padrão de Cr(VI) (Figura IV.14a) , obedece a lei da Beer até pelo menos, $3,0 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, mas, além de uma menor sensibilidade, a linearidade não é observada na curva de calibração do Cr(III), nas mesmas condições experimentais (Figura IV.15b).

A influência da Razão entre os fluxos, R_f , no rendimento da reação de oxidação do Cr(III) à Cr(VI) em linha, pela solução de Cr(IV), utilizando-se o sistema IFC descrito na Figura IV.13, pág. 74 , também foi estudada. Nestas experiências manteve-se a amostra com um fluxo constante de $1,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, como nas condições de rotina, e variou-se o fluxo do agente oxidante, Ce(IV). Foram utilizadas soluções padrões de Cr(III) e de Cr(VI), ambas em pH=2,0, preparadas separadamente, cada uma delas contendo $1,00 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ de cromo.

Os valores de A_{II}^P (solução padrão de Cr(VI) confluindo com a solução de Ce(IV), com o comutador na posição II) e de

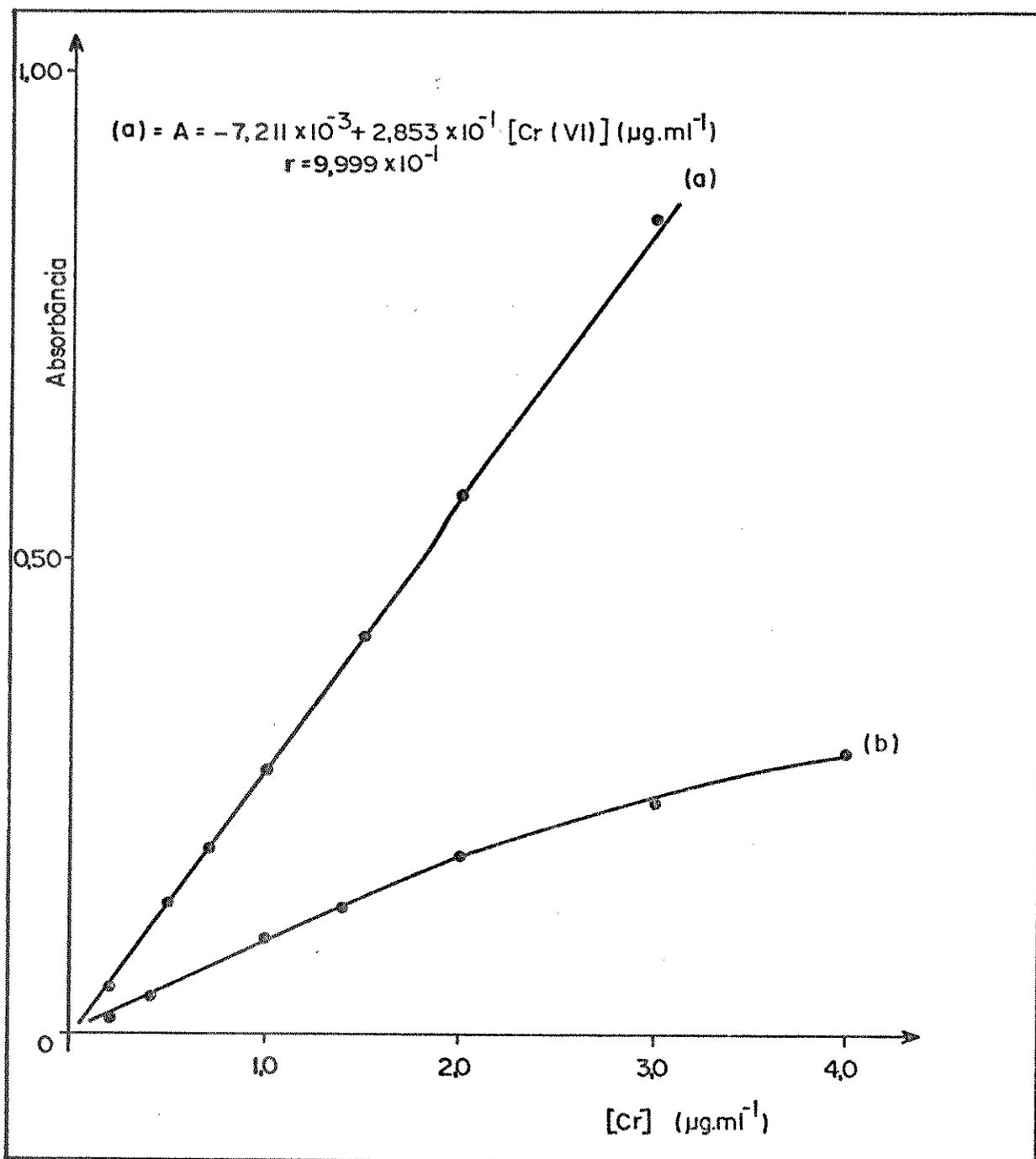


Figura IV.15 - (a) Curva padrão de Cr(VI) utilizando o sistema IFC descrito na Figura IV.13a (com comutador na posição II) e a amostra em pH 1,0. V_i : 164µl; DFC:0,05% (m/V); HNO_3 0,80M.
 (b) Curva padrão de Cr(III) utilizando o sistema IFC descrito na Figura IV.13b (com o comutador na posição II) e a amostra em pH 1,0. Oxidante: $Ce(SO_4)_2$ 0,025% (m/V) em H_2SO_4 0,07M; HNO_3 0,80M; DFC 0,05% (m/V); LB: 1,0m; TB:45°C; V_i :164µl.

A_{III}^P (solução padrão de Cr(III) confluindo com a solução de Ce(IV) com o comutador na posição II) foram então registrados. Os fluxos da solução de Ce(IV) foram modificados trocando-se os cabos de bombeamento em uma bomba peristáltica Ismatec Modelo mp 13 GJ-4 . Os resultados estão listados na Tabela IV.15.

Tabela IV.15 - Influência da Razão entre os fluxos, R_f , na oxidação de Cr(III) a Cr(VI) em linha, utilizando-se o sistema IFC descrito na Figura IV.13, pág. 74 .

Cr(III): $1,00 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$; Cr(VI): $1,00 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$;

Oxidante:

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,025%(m/V) em H_2SO_4 0,07M; LB: 1,0m; TB: 45°C ; V_i : $164 \mu\text{l}$; Velocidade de fluxo da amostra: $1,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

R_f	A_{II}^P	A_{III}^P	Oxidação Relativa (%) $[(A_{III}^P/A_{II}^P) \times 100]$
0,746	0,235	0,224	95,3
0,575	0,181	0,179	98,8
0,422	0,133	0,128	96,2
0,333	0,105	0,100	95,2
0,263	0,083	0,083	100
0,232	0,073	0,073	100

Através dos dados da Tabela IV.15 observa-se que a sensibilidade aumenta com o aumento da Razão entre os fluxos, R_f . Isto significa que, mantendo-se constante a velocidade de fluxo da amostra (no caso $1,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$), a sensibilidade aumenta na proporção inversa da velocidade de fluxo da solução de Ce(IV), porquanto um menor fluxo de Ce(IV) implica em uma menor diluição da amostra na linha de oxidação. Entretanto, esta conclusão só pode ser

tirada se houver Ce(IV) suficiente para oxidar convenientemente o Cr(III) presente na amostra e este particular deve ser observado com muita atenção para se evitar conclusões errôneas.

Aparentemente a sensibilidade das determinações de Cr(III) poderia ser aumentada diminuindo-se ao máximo as velocidades de fluxo da amostra e do Ce(IV) e aumentando-se a concentração da solução de Ce(IV).

Entretanto, com este procedimento, a velocidade de amostragem diminui muito. Além disso, um aumento muito grande na concentração de Ce(IV), provoca o aparecimento de picos duplos, indicando uma provável interação entre o excesso de Ce(IV) e a 1,5-difenilcarbazida, pois como já vimos, a presença de picos duplos indicam a falta de reagente no centro da zona da amostra. Ainda mais, estes picos diminuem bastante a reprodutibilidade das determinações. Como pode-se observar, existe um compromisso real entre todos estes parâmetros, que devem ser levados em consideração quando da fixação das condições de rotina. No presente caso optou-se por condições experimentais que permitiam uma boa velocidade de amostragem e uma sensibilidade razoável, sem a perda da precisão das medidas (veja Tabela IV.16).

Tabela IV.16 - Condições de rotina usadas na determinação seqüencial de Cr(III) e de Cr(IV), utilizando-se o sistema IFC descrito na Figura IV.13, pág. 74.

Ácido em confluência com o reagente: HNO_3 0,80M
 Reagente: 1,5-difenilcarbazida (DFC), 0,05% (m/V)
 Oxidante para Cr(III): $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,025% (m/V) em H_2SO_4 0,07M
 Amostra em pH 2,0
 Velocidade de fluxo da amostra e reagentes: $1,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
 Bobina de mistura (BM): 1,0m; Bobina de oxidação (LB): 1,0m
 Bobina de reação (BR): 0,7m; Temperatura do banho térmico: 45°C
 Volume de amostra injetado (V_i): 164 μl
 Comprimento de onda: 540 nm.

Para se observar a validade do método de determinação seqüencial de Cr(III) e de Cr(VI) por Injeção em Fluxo Contínuo (IFC), foi feito um estudo comparativo com o método estático convencional, envolvendo amostras sintéticas contendo concentrações variáveis de Cr(III) e de Cr(VI) e uma amostra real, tratada como descrito na parte experimental (Capítulo III, pág. 33). Os resultados estão listados nas tabelas IV.17 a IV.19.

Tabela IV.17 - Determinação de Cr(III) e de Cr(VI) pelo método convencional^(3,4), sem oxidação prévia. Volume total de solução: 100ml.

Amostra	Cr adicionado (μg)	Cr encontrado ^(*) (μg)
1	Cr(III) - 25	Cr(III) - 0
	Cr(VI) - 100	Cr(VI) - 102
2	Cr(III) - 100	Cr(III) - 0
	Cr(VI) - 100	Cr(VI) - 102
3	Cr(III) - 100	Cr(III) - 0
	Cr(VI) - 25	Cr(VI) - 27
4	Amostra real	Cr(III) - 0
		Cr(VI) - 0

(*) Resultados médios de determinações feitas em triplicata.

Tabela IV.18 - Determinação de cromo total pelo método convencional, após a oxidação do Cr(III) a Cr(VI) com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. (vide Capítulo III, pág. 34). Volume total de solução: 100 ml.

Amostra	Cr adicionado (μg)	Cr total encontrado (*) (μg)
1	Cr(III) - 25 Cr(VI) - 100	133
2	Cr(III) - 100 Cr(VI) - 100	200
3	Cr(III) - 100 Cr(VI) - 25	133
4	Amostra real (**)	110

(*) Resultados médios de determinações feitas em triplicata.

(**) Dos resultados encontrados, a concentração de Cr(III) na amostra real foi calculada em $5550 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$.

Tabela IV.19 - Determinação seqüencial de Cr(III) e de Cr(VI) por Injeção em Fluxo Contínuo, utilizando o sistema IFC descrito na Figura VI.13, pág. 74. Os valores abaixo foram calculados através da equação $A_{II} = A_I \times R_f + A_{III}$, com uma Razão entre os fluxos, R_f de 0,440.

Amostra	Cr adicionado (μg)	Cr encontrado (*) (μg)
1	Cr(III) - 25	Cr(III) - 25
	Cr(VI) - 100	Cr(VI) - 95
2	Cr(III) - 100	Cr(III) - 94
	Cr(VI) - 100	Cr(VI) - 95
3	Cr(III) - 100	Cr(III) - 103
	Cr(VI) - 25	Cr(VI) - 25
4	Amostra real (**)	Cr(II) - 111
		Cr(VI) - 0

(*) Resultados médios de determinações feitas em triplicata.

(**) Dos resultados encontrados, a concentração de Cr(III) na amostra real foi calculada em $5555 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, não tendo sido encontrado cromo no estado de oxidação VI.

O erro absoluto máximo encontrado para cada determinação de cromo dentro desta faixa de concentração, é de $6 \mu\text{g}$ em 100 ml de solução quando se usa o método de Injeção em Fluxo Contínuo e de $8 \mu\text{g}$ para o método estático convencional, na mesma faixa de concentração.

Deve-se notar que um erro absoluto de $6 \mu\text{g}$ em 100 ml de solução está bem próximo do limite de detecção encontrado para o método IFC, usado na determinação de Cr(III).

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Vários autores, Anal., Chim. Acta, 114, (1980) - Revisão sobre Análises por Injeção em Fluxo Contínuo.
- 2 - S. S. JØRGENSEN e M. A. B. REGITANO, Analyst, 105, (1980), 292.
- 3 - E. B. SANDELL "Calorimetric Determination of Traces of Metals", Interscience Publishers, Inc. New York, 1959, p. 257-270.
- 4 - Z. MARCZENKO, "Spectrophotometric Determination of Elements", Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1976.
- 5 - H. POPE, Anal. Chim. Acta, 114 (1980), 59.
- 6 - J. RŮZIČKA e E.H. HANSEN, Anal. Chim. Acta, 99, (1978), 37.
- 7 - C.C. PAINTON e H.A. MOTTOLA, Anal. Chem., 53 (1981), 1713.
- 8 - "VOGEL'S Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 4^a Edição, pag. 362.
- 9 - H. H. WILLARD e P. YOUNG, J. Am. Chem. Soc., 51, (1929), 139.
- 10 - J. Y. Tong e E. L. KING, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960), 3805.
- 11 - J. RŮZIČKA e E. H. HANSEN, "Flow Injection Analysis", John Wiley & Sons, 1981.
- 12 - J. C. de ANDRADE, J. C. ROCHA, C. PASQUINI e N. BACCAN, The Analyst (London), 108 (1983), 000.
- 13 - "Nomenclature, Symbols, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis-II". Data Interpretation. Spectrochim. Acta, 33B, (1978), 245.

APÊNDICE A

SOLUÇÃO DE INTERFERENTES

- 1 - Solução de Fe(III) $1000 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$: Dissolveu-se 0,4840g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba-RPE) em bēquer de 50 ml, transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 100 ml e completou-se o volume com água.
- 2 - Solução de cloreto $1000 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$: Dissolveu-se 0,1548 g de NaCl (Carlo Erba-RPE) em balão volumétrico de 100 ml e completou-se o volume com água.
- 3 - Solução de Mo(VI) $1000 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$: Dissolveu-se 0,1840g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck-PA) em bēquer de 50ml, transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 100 ml e completou-se o volume com água.
- 4 - Solução de Fe(II) $1000 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$: Dissolveu-se 0,7022g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (J.T. Baker-PA) em bēquer de 50ml, transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 100 ml e completou-se o volume com água.
- 5 - Solução de Hg(II) $1000 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$: Dissolveu-se 0,1353g de HgCl_2 (Fisher-PA) em bēquer de 50ml, transferiu-se quantitativamente para um balão de 100 ml e completou-se o volume com água.
- 6 - Solução de Mn(II) $1000 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$: Dissolveu-se 0,3602g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba-RPE) em bēquer de 50 ml. transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 100 ml e completou-se o volume com água.

- 7 - Solução de Vanádio (V) $1000 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$: Dissolveu-se 0,2296 g de NH_4VO_3 (Merck-PA) em bēquer de 50 ml, transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 100 ml e completou-se o volume com água.
- 8 - Solução de Cu(II) $1000 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$: Dissolveu-se 0,3930 g de $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Carlo-Erba-RPE) em balão volumétrico de 100 ml completando-se o volume com água.

APÊNDICE B

Foi desenvolvido um programa em BASIC, composto por três sub-programas endereçáveis, "A", "B" e "C", para calcular os diversos parâmetros de interesse no trabalho desta tese. Este programa está listado em (a).

Os sub-programas "A" (CURVA PADRÃO) e "B" (CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO) usam a sub-rotina que se inicia no comando 500 até o comando 670, onde as alturas de pico dadas em Transmittância são transformadas em Absorbância, descontando-se o branco. Em ambos os casos, os números encontrados são convenientemente arredondados (comandos 87 e 370).

O programa "C" (ESTATÍSTICA) é independente dos demais e calcula a média e o desvio padrão de qualquer conjunto de números, além de registrar o número de entradas e a somatória dos números introduzidos.

O registro dos cálculos efetuados são realizados como descrito em (b). Estes dados referem-se à curva padrão de Cr(VI) descrita na Figura IV.15, pag. 81.

O programa foi desenvolvido para um computador de bolso SHARP, modelo PC 1211/RP, acoplado a uma interface usada para registros gráficos e gravações em fita cassete. O programa foi desenvolvido pelo Prof. Dr. João Carlos de Andrade, no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

(a) Programa

```

10:"A":CLEAR :
PRINT " CUR
VA PADRAO"
20:FOR A=17TO 2
1
30:A(A)=0
40:NEXT A
50:BEEP 1:INPUT
"H.<MAX.><CM
)= "H
60:BEEP 1:INPUT
" NUM. DE P0
NTOS=";0
70:FOR P=1TO 0
80:BEEP 1:INPUT
" CONC.<PPM
)=";N
85:PRINT "PPM =
";USING "##.
###^";N:
GOSUB 500
87:A(30)=3:A(31
)=INT (A(29)
*10^A(30)+.5
)/10^A(30)
89:PRINT "ABS =
";A(31)
90:Q=Q+N
95:R=R+A(31)
100:S=S+N*N
120:T=T+N*A(31)
130:U=U+A(31)*A(
31)
140:NEXT P
150:Q=Q/O;R=R/O
160:S=S-O*Q*Q;T=
T-O*Q*R;U=U-
O*R*R
170:V=T/S;W=R-V*
Q;X=T/I(S*U)
180:PRINT "C.L.=
";W
190:PRINT "C.A.=
";V
200:PRINT "C.R.=
";X
210:END
300:"B":H=0:
PRINT " CALC
. DA CONC."
303:FOR A=22TO 3
3
306:A(A)=0
309:NEXT A
310:BEEP 1:INPUT
"COEF.LIN.="
;N
320:BEEP 1:INPUT
"COEF.ANG.="
;V
325:BEEP 1:INPUT
"H.<MAX.><CM
)= "H
330:BEEP 1:INPUT
"NUM. DE DET
ERM.=";Y
340:FOR Z=1TO Y
350:PRINT "DET.N
UMERO";USING
"###.";Z:
GOSUB 500
360:A(27)=((A(29
)-W)/V)
370:A(32)=3:A(33
)=INT (A(27)
*10^A(32)+.5
)/10^A(32)
380:PRINT "PPM =
";USING "##.
###^";A(33)
390:NEXT Z
400:END
500:A=0;D=0;L=0
510:BEEP 1:INPUT
"S/BRANCO=1;
C/BRANCO=2 "
;F
520:IF F=2GOTO 5
50
530:I=0;GOTO 610
550:BEEP 1:INPUT
"NUM. DE BRA
NCOS=";J
560:FOR K=1TO J
570:BEEP 1:INPUT
"H.<BRANCO><
CM)=";G
580:L=L+G
590:NEXT K
600:M=L/J;G=M
605:I=-LOG (H-G

```

(b) Registro de saída

```

) / H)
CURVA PADRAO
610:BEEP 1:INPUT
" NUM. DE P
ICOS=";A
620:FOR B=1TO A
630:BEEP 1:INPUT
"H.<PICO><CM
)=";C
640:D=D+C
650:NEXT B
660:E=D/A;A(28)=
-LOG ((H-E)/
H)
665:A(29)=A(28)-
I
670:RETURN
710:"C":PRINT "E
STATISTICA"
720:N=0;T=0;S=0:
A=0
723:BEEP 1:INPUT
" NUM. DE P0
NTOS=";0
726:FOR P=1TO 0
730:BEEP 1:INPUT
" X=";X
740:F=1
750:N=N+F
760:T=T+F*X
770:S=S+F*X*X
775:NEXT P
780:X=T/N
785:B=4;C=INT (X
*10^B+.5)/10
^B
790:S=I((S-N*X*X
)/(N-1))
795:D=4;E=INT (S
*10^D+.5)/10
^D
800:PRINT " N=
";N
810:PRINT "SOM.=
";T
820:PRINT "MED.=
";USING "##.
###^";C
830:PRINT "D.P.=
";E
840:END
PPM = 5.000E-02
ABS = 1.000E-02
PPM = 7.000E-02
ABS = 7.000E-03
PPM = 1.000E-01
ABS = 1.800E-02
PPM = 2.000E-01
ABS = 5.000E-02
PPM = 5.000E-01
ABS = 1.370E-01
PPM = 7.000E-01
ABS = 1.970E-01
PPM = 1.000E 00
ABS = 2.820E-01
PPM = 1.500E 00
ABS = 4.200E-01
PPM = 2.000E 00
ABS = 5.600E-01
PPM = 3.000E 00
ABS = 8.490E-01
C.L.=-7.211E-03
C.A.= 2.853E-01
C.R.= 9.999E-01

```