

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA
DE CROMO(VI) NA PRESENÇA DE
CROMO(III) USANDO Br-PADAP**

Sérgio Anunciação Rocha

**Dissertação apresentada ao Colegiado do Curso de Pós-
Graduação em Química como parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre em Ciências Químicas.**

Orientador: Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira

Salvador - Fevereiro de 2000

COMISSÃO EXAMINADORA

Orientador:

Prof. Dr. SÉRGIO LUÍS COSTA FERREIRA
IQ/UFBA

Prof. Dr. JAILSON BITTENCOURT DE ANDRADE
IQ/UFBA

Prof. Dr. PEDRO VITORIANO DE OLIVEIRA
IQ/USP

Homologada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em
Química em ___/___/2000

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, presente em todos os momentos.

Aos meus pais e familiares, sempre dispostos a contribuir.

O Prof. Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira pela compreensão, confiança, incentivo e orientações na elaboração deste trabalho.

Aos colegas e amigos dos laboratórios do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UFBA. Especialmente a Valfredo Azevedo Lemos e Clarivaldo Santos Sousa.

Aos amigos, em especial a família “Rabelo Cunha”, e a família “Marinúbia”.

Aos companheiros estudantes do Instituto de Química, pela convivência sadia.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química pelo apoio imprescindível.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

LISTA DE TABELAS

1 - Dados espectrais de complexos metal-Br-PADAP	06
2 - Toxicidade de algumas espécies em águas naturais	16
3 - Soluções de variados pH	36
4 - Soluções tampões 2 mol l⁻¹ a variados pH	38
5 - Ordem de adição dos reagentes na reação do Fe(II) com o Br-PADAP	45
6 - Reprodutibilidade do Método	53
7 - Parâmetros estatísticos do método	54
8 - Efeito de outros íons sobre o método proposto	56
9.- Resultados das análises das amostras de água do efluente do rio Catu na Bahia	60

LISTA DE FIGURAS

1 - Fórmula estrutural do PADAP	04
2 - Fórmula estrutural do Br-PADAP	05
3 - Espectro de absorção do Br-PADAP	29
4 - Espectro de absorção do sistema Fe(II)-Br-PADAP	31
5 - Curva analítica do sistema ferro(II)-Br-PADAP	32
6 - Efeito do volume da solução de referência no sistema de oxi-redução	34
7 - Efeito do pH da solução de referência na reação de oxi-redução	37
8 - Efeito do pH na reação de Fe(II)-Br-PADAP	39
9.- Efeito da quantidade de Br-PADAP	41
10 - Efeito da quantidade de EDTA	43
11 - Potencial formal do sistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} / \text{Cr}^{+3}$	46
12 - Titulação espectrofotométrica de 0,36 μmol de Fe(II) com Cr(VI)	48
13 - Efeito da quantidade de Cr(III)	50
14 - Curvas analíticas para determinação indireta de cromo(VI)	52
15 - Esquema do procedimento recomendado	57

GLOSSÁRIO

Br-PADAP: 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol

EDTA: Ácido etilenodiaminotetracético

PAN: 1-(2-piridilazo)-2-naftol

PAR: 4-(2-piridilazo)-resorcinol

TAC: 1-(2-tiazolilazo)-p-cresol

PADAP: 2-(2-piridilazo)-5-dietilaminofenol

HPLC: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

RP-HPLC: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência-Fase Reversa

DPP: Polarografia de Pulso Diferencial

ASV: Voltametria de Redissolução Anódica

GC: Cromatografia Gasosa

FAAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

GF-AAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Forno Grafite

ICP-AES: Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado

ICP-MS: Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

FIA: Análise por Injeção em Fluxo

RESUMO

A especiação de cromo é muito importante porque o cromo(VI) é conhecido por ser tóxico para seres humanos, enquanto que o cromo(III) é essencial a nível de traços para manutenção da taxa normal de glicose em animais inclusive o homem. No presente trabalho, é proposto um método indireto para a determinação de cromo(VI) na presença de cromo(III). O método é baseado na reação de redução do cromo(VI) por ferro(II) e reação de complexação do ferro(II) que não reagiu com o reagente 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol (Br-PADAP). O ferro(II) reage com Br-PADAP, formando um complexo estável que absorve a 560 e 748 nm. Os seguintes parâmetros foram estudados: efeito do volume da solução de referência na reação de oxidação, efeito de pH na reação de oxidação, quantidade de ferro(II), efeito de pH na reação de complexação, quantidade de Br-PADAP, quantidade de EDTA, sensibilidade de calibração, sensibilidade analítica, efeito de outros íons e precisão. Os resultados demonstraram que cromo(VI) pode ser determinado na presença de cromo(III), com absorvidade molar aparente de $7,3 \times 10^4 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 748 nm. O uso de EDTA permite um procedimento com boa seletividade. Os resultados revelaram que 275,0 μg de cromo(III) não interfere durante a determinação de 5,0 μg de cromo(VI). Uma boa precisão (R.S.D. < 2%) foi obtida. Este método foi usado para determinação de cromo(VI) em amostras de água coletadas no efluente do rio Catu na cidade de Pojuca, na Bahia.

ABSTRACT

The speciation of chromium is very important because the chromium(VI) is known to be toxic to humans, while that the chromium(III) is essential at trace levels to maintain normal glucose to animals and man. In the present work an indirect method for chromium(VI) determination in the presence of chromium(III) is proposed. It is based on the oxidation reaction of iron(II) by chromium(VI) and complexation reaction of unreacted iron(II) with the spectrophotometric reagent 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (Br-PADAP). The iron(II) reacts with Br-PADAP, forming a stable complex which absorbs at 560 and 748 nm. The subsequent parameters were studied: effect of reference solution volume on the oxidation reaction, effect of pH of reference solution on the oxidation reaction, amount of iron(II), effect of pH on the complexation reaction, amount of Br-PADAP, amount of EDTA, calibration sensitivity, analytical sensitivity, effect of other ions and precision. The results demonstrated that chromium(VI) can be determined in the presence of chromium(III), with apparent molar absorptivity of $7,3 \cdot 10^4 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 748 nm. The use of EDTA as masking agent allowed a procedure with great selectivity. The results revealed that $275.0 \mu\text{g}$ of chromium(III) do not interfere during the determination of $5.0 \mu\text{g}$ of chromium(VI). A good precision (R.S.D. < 2%) was obtained. This method was used for chromium(VI) determination in water samples in the effluent of the Catu river, in the Pojuca city, Bahia.

ÍNDICE

Lista de Tabelas	iii
Lista de Figuras	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1 - Introdução	01
2 - Corantes azo heterocíclicos	02
2.1 - Br-PADAP	04
2.1.1 - Emprego do Br-PADAP em espectrofotometria de absorção molecular	07
2.1.2 - Br-PADAP como reagente cromogênico para o ferro	09
2.1.3 - Outras aplicações analíticas	10
3 - O Elemento químico cromo	11
3.1 - Ocorrência, obtenção e uso	11
3.2 - Propriedades	11
3.3 - Essencialidade e toxicidade	14
4 - Especificação	15
5 - Métodos de separação	19
5.1 - Extração	19
5.2 - Precipitação	20
5.3 - Troca iônica	20
6 - Métodos espectrofotométricos para determinação de Cr(VI)	21
6.1 - Outros métodos para determinação de Cr(VI)	23
7 - Parte Experimental	24

7.1 - Equipamentos	25
7.2 - Preparo de soluções	25
7.3 – Resultados e discussão	28
7.3.1 - Espectro de absorção do reagente Br-PADAP	28
7.3.2 - Espectro de absorção e curva analítica do sistema Fe(II)-Br-PADAP	30
7.3.3 - Efeito do volume da solução de referência no sistema de oxi-redução	33
7.3.4 - Efeito do pH da solução de referência no sistema de oxi-redução	35
7.3.5 - Efeito do pH na reação Fe(II)-Br-PADAP	38
7.3.6 - Efeito da quantidade de Br-PADAP	40
7.3.7 - Efeito da quantidade de EDTA	42
7.3.8 - Efeito da ordem de adição de reagentes na reação do Fe(II) com o Br-PADAP	44
7.3.9 - Estequiometria da reação do Cr(VI) com o Fe(II)	46
7.3.10 - Efeito da quantidade de Cr(III)	49
7.3.11 - Curva analítica para a determinação indireta de Cr(VI)	51
7.3.12 - Reprodutibilidade do método proposto	53
7.3.13 - Características analíticas do método	54
7.3.14 - Efeito de outros íons sobre o método proposto	55
7.3.15 - Procedimento recomendado	57
7.3.16 - Aplicação	58
8 - Conclusões	61
9 - Referências bibliográficas	63