

1 - Introdução

O cromo geralmente é encontrado em dois estados de oxidação Cr(III) e Cr(VI). O cromo (III) é essencial para manutenção da taxa normal de glicose em animais inclusive o homem, enquanto que o cromo (VI) apresenta efeitos tóxicos e propriedades carcinogênicas. Assim, a especiação de cromo é de fundamental importância.

Métodos espectrofotométricos e eletroanalíticos têm sido usados para determinação específica de cromo(VI) e cromo(III). Contudo, quando os métodos espectrométricos, que fazem uso de técnicas de absorção e emissão atômicas são empregados, é necessário a separação prévia das espécies de cromo, uma vez que, tais técnicas determinam apenas a quantidade total do elemento. Um dos métodos mais usados para a determinação de cromo(VI) em presença de cromo(III) está baseado na reação direta da difenilcarbazida com cromo(VI) empregando a técnica de absorção molecular.

O presente trabalho tem como objetivo principal a determinação indireta de cromo(VI) em presença de cromo(III) usando o sistema ferro(II)-Br-PADAP.

Os métodos empregando espectrofotometria de absorção molecular, usados para fazer especiação, são geralmente baseados no uso de reagentes orgânicos com reações específicas. A seletividade destes reagentes permitem que sejam empregados para determinação direta e indireta de elementos. A difenilcarbazida é empregada para determinação específica de Cr(VI). O Br-PADAP tem sido usado como reagente espectrofotométrico para determinação direta e indireta de vários cátions metálicos¹.

2 - Corantes azóicos heterocíclicos

Corantes azóicos heterocíclicos têm diversas aplicações em química analítica. Tais corantes são formados a partir de reações de diazotação de aminas e acoplamentos com fenóis, naftóis, etc. Por serem substâncias orgânicas, apresentam baixa solubilidade em água e são facilmente solúveis em solventes orgânicos. Estes ligantes apresentam baixa seletividade, assim, artifícios como, mudança no pH, separação dos interferentes por troca iônica ou extração, uso de agentes mascarantes, podem ser usados com o objetivo de atingir a seletividade desejada.

O PAN foi o primeiro azo derivado da piridina usado com fins analíticos². Apresenta coloração amarela e forma complexos com muitos metais, sendo que a maioria dos quelatos formados é vermelha. O PAN complexa os metais através do nitrogênio do grupo azo, do nitrogênio do anel heterocíclico e do oxigênio da hidroxila. Os métodos espectrofotométricos usando este reagente normalmente requerem extração líquido- líquido, uma vez que os quelatos apresentam baixa solubilidade em água.

O PAR³ é também um corante azóico de vasta aplicação em química analítica. Métodos espectrofotométricos^{4,5} têm sido propostos usando este reagente. O PAR apresenta propriedades químicas semelhantes ao PAN, contudo, possui maior solubilidade em água devido à presença de um segundo grupo hidroxila, o que permite a formação de vários complexos metálicos solúveis.

Existem vários outros derivados azóicos que também têm sido usados como reagentes espectrofotométricos, dentre eles encontra-se o TAC. O TAC⁶ é

insolúvel em água, mas é solúvel em solventes orgânicos, ácidos minerais e álcalis. Este reagente foi usado para a determinação de níquel⁷ em ligas à base de cobre. O complexo formado apresentou absorvidade molar de $2,6 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 580 nm e pH 5,7. Tartarato e tiosulfato foram empregados para eliminação de interferentes. Chumbo⁸ também foi determinado em ligas a base de cobre usando TAC. O complexo formado, em pH 9,0-10,0, apresentou absorvidade molar da ordem de 10^4 em 650 nm e permaneceu estável por 4 horas. Vanádio⁹, índio¹⁰ e titânio¹¹ foram complexados com TAC e determinados espectrofotometricamente. Na determinação do titânio, o complexo formado apresentou absorvidade molar de $9,2 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 580 nm. E o método proposto foi aplicado para determinação de titânio em matrizes geológicas. Ferro¹² foi determinado ao nível de traços em sais alcalinos usando a técnica de ICP-AES, após ter sido pré-concentrado usando TAC como complexante.

2.1 - Br-PADAP

O PADAP e seus derivados são uma classe relativamente nova de reagentes espectrofotométricos¹³. Os derivados têm sido preparados variando os substituintes na posição 5 de ambos os anéis na estrutura do PADAP, conforme a figura 1.

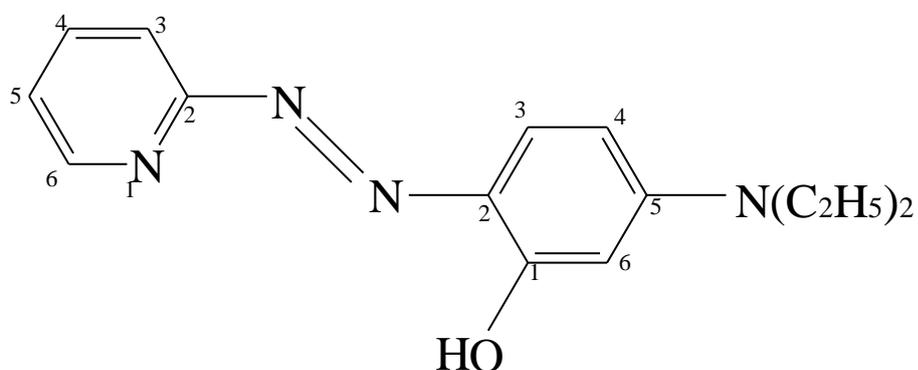


Figura 1. Fórmula estrutural do PADAP

O 2-(5-bromo-piridilazo)-5-dietilaminofenol, mais conhecido como Br-PADAP é um sólido cristalino de cor vermelha derivado do PADAP. O Br-PADAP é solúvel em solvente orgânico e insolúvel em água. A estrutura do reagente é mostrada na figura 2.

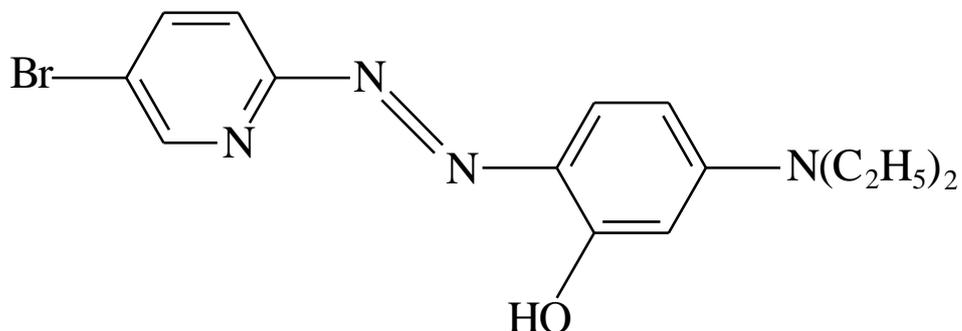


Figura 2. Fórmula estrutural do Br-PADAP

O Br-PADAP foi primeiramente sintetizado por Gusev e Schurova¹⁴, a partir do acoplamento do m-dietilaminofenol com 2-amino-5-bromo-piridilazo em solução etanólica. A recristalização em etanol¹⁵ a 50% (v/v) é recomendada e o produto apresenta ponto de fusão na faixa de 151-152° C.

Os complexos formados entre Br-PADAP e metais são geralmente de cor castanha e seus espectros de absorção exibem dois picos bem definidos, com exceção do complexo de Cu(II). A tabela 1 relata dados espectrais de complexos metálicos envolvendo o Br-PADAP.

Tabela 1. Dados espectrais de complexos metal-Br-PADAP¹⁶

Cátion metálico	PH*	Comprimento de onda de absorção Máxima, nm		Razão molar M:L
		A	B	
Mn (II)	10	525	560	1:2
Co (II)	8	554	558	1:2
Ni (II)	8	526	559	1:2
Zn (II)	8	522	553	1:2
Cu (II)	8	NR	560	1:2
Fe (III)	8	542	594	-
Eu (III)	8	536	568	-
Zr (IV)	4,8	544	580	-
U (VI) F	8	546	578	1:1
U (VI) OH	8	547	580	1:1
U (VI)	4	552	586	1:1

pH* para o máximo de absorvância

NR – não resolvido

O Br-PADAP apresenta a mesma estrutura quelante que o PAR que é largamente usado como reagente espectrofotométrico, contudo, para a determinação de muitos metais, os complexos com Br-PADAP chegam a ser duas vezes mais sensíveis que com o PAR. Para a determinação espectrofotométrica de urânio(VI) em rochas, a absorvidade molar do complexo urânio(VI)-Br-PADAP é duas vezes maior que a do urânio(VI)-PAR¹⁷. Outra vantagem do Br-PADAP é a possibilidade de extração de muitos dos seus complexos, o que permite grande seletividade e ganho de sensibilidade quando comparado com o PAR, uma vez que o PAR forma complexos que geralmente não são facilmente extraídos.

2.1.1 - Emprego do Br-PADAP em Espectrofotometria de Absorção Molecular

O reagente Br-PADAP, que forma quelatos estáveis com alta absorvidade molar, tem sido largamente usado como agente complexante para separação e determinação de íons metálicos, principalmente cátions dos metais de transição. No entanto, devido à baixa solubilidade do reagente e dos quelatos formados, requer o uso de meios não-aquosos.

Um método para determinação de urânio (VI) baseado na extração prévia do cátion com óxido tri-n-octilfosfórico seguido por desenvolvimento direto da cor na fase orgânica foi proposto por Johnson e Florence¹⁵. A absorvância do quelato foi medida a 578 nm e pH 7,6 e apresentou absorvidade molar de $7,4 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. O método foi aplicado para análise de águas, óxido de tório, ácido fosfórico e rochas.

Nan e Chun-xiang¹⁸ propuseram um método para determinação de Mn(II) em presença de ascorbato. O quelato formado apresentou absorvidade molar de $1,0 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 570 nm e pH 8-9.

Chen e colaboradores¹⁹ descreveram um método de injeção em fluxo para determinação de IO_3^- baseado na reação de associação entre Br-PADAP protonado, IO_3^- e SCN^- em meio ácido. O composto formado é de cor vermelho-violeta, o qual é estável por cerca de 20 minutos. O máximo de absorvância do composto associado foi observado a 550 nm.

Fu-sheng e colaboradores²⁰ propuseram um método para determinação de níquel(II). O complexo apresentou absorvidade molar de $1,26 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 560 nm e pH 5,5 em meio etanólico.

Cianeto foi determinado indiretamente usando a reação níquel-Br-PADAP a pH 8. O cianeto atua como supressor da reação entre o cátion e o quelante²¹.

Martinez e colaboradores²² desenvolveram um procedimento para determinação de neodímio (III) em rochas. O método é baseado na reação do cátion com Br-PADAP a pH 10,2 em meio etanólico. A absorvidade molar do complexo formado foi da ordem de $10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A reação entre o cátion érbio (III) e o Br-PADAP foi usada para determinação de érbio em materiais geológicos e vidros²³.

Fang e Miao²⁴ propuseram um método para determinação de cromo(III) e ou cromo(VI) em águas residuais. Na análise sequencial, inicialmente foi determinado cromo(VI) usando difenilcarbazida e em seguida foi determinado o cromo total sob a forma de quelato com o Br-PADAP. Rathaiah e Eshwar²⁵ determinaram cromo(III) usando dodecil sulfato de sódio para acelerar a reação entre o cátion e o Br-PADAP. A absorvidade molar do quelato foi $7,93 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 595 nm e pH variando entre 5,0 e 5,8.

O Br-PADAP tem sido empregado em nosso grupo de pesquisa para determinações espectrofotométricas de: ferro²⁶, níquel^{26,27}, cobalto em presença de grandes quantidades de níquel²⁸, ácido ascórbico em frutas e medicamentos²⁹, vanádio(IV) em presença de vanádio(V)³⁰.

2.1.2 - O Br-PADAP como reagente cromogênico para o ferro

O Br-PADAP reage com o ferro nos dois estados de oxidação. Ferro(II) forma com Br-PADAP um complexo do tipo 1:2 com absorção máxima em 555 nm e pH 5-7. O complexo apresenta absorvidade molar de $7.2 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e é estável por duas horas. EDTA é usado para eliminar interferências de cátions metálicos³¹. Abu-Zuhri³² determinou ferro(II) em solução etanólica a 552 nm e pH 4. A medida de absorvância pode ser feita a 740 nm com objetivo de evitar sérias interferências causadas pelo níquel, cobalto, cobre e tiosulfato. Wu³³ usou Br-PADAP para determinação de ferro(II) em águas, em zinco e em ligas de zinco. A absorvância do complexo foi medida a 600 nm. Solução de EDTA foi usada como mascarante. Ferro(II) foi determinado em carbonato de cálcio e uréia usando ácido ascórbico com redutor do ferro(III) presente na amostra³⁴.

Ferro(II) e ferro(III) foram determinados simultaneamente em sistemas inorgânicos. Os complexos catiônicos foram formados a pH variando entre 2,5 a 3,5 na presença de etanol. Os complexos de ferro(II) e ferro(III) apresentaram, respectivamente, absorção máxima a 557 nm (absorvidade molar de $8.40 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e 592 nm (absorvidade molar de $8.98 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)³⁵.

2.1.3 - Outras aplicações analíticas

A baixa solubilidade dos complexos de Br-PADAP faz com que também seja usado como reagente em técnicas de separação e pré-concentração de metais. Slawomir³⁶ usou HPLC para separar, simultaneamente, complexos formados entre Ti(IV), Nb(V) e Ta(V) com o Br-PADAP. Wang e colaboradores descreveram um método de separação de V(V), Nb(V) e Ta(V) usando RP-HPLC³⁷. Br-PADAP foi usado para concentrar traços de cobalto³⁸ e de ferro³⁹.

Traços de manganês⁴⁰ e titânio⁴¹ foram determinados por voltametria adsortiva com redissolução anódica usando Br-PADAP como reagente complexante. Voltametria foi usada para determinação de traços de ferro(III) em alimentos empregando Br-PADAP como ligante⁴².

3 - O Elemento químico cromo

3.1 - Ocorrência, obtenção e uso

O cromo foi descoberto por Vauquelin, em 1797 no mineral crocolita, PbCrO_4 ⁴³. O cromo é um metal branco, duro e bastante resistente a alta temperatura. O cromo é geralmente obtido da cromita, que é o seu principal minério. É empregado na produção de aços especiais e fabricação de camadas protetoras por não sofrer oxidação pelo ar, nem mesmo em presença de umidade à temperatura elevada. Ocorre nas fontes naturais de água, no ar, solo, plantas, alimentos e animais inclusive o homem⁴⁴.

3.2 - Propriedades

O cromo é um metal de transição, localizado no grupo VIA da tabela periódica. A química do cromo envolve os estados de oxidação de +I a +VI. O cromo(VI), depois do cromo(III), é considerado o estado de valência mais estável. O óxido de cromo(VI) apresenta caráter ácido do qual é originado o ácido crômico, H_2CrO_4 , que por condensação com eliminação de água, origina ácidos policrômicos, como: ácido dicrômico, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ácido tricrômico, $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, e ácido tetracrômico, $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$. Os sais correspondentes, principalmente os cromatos(VI) e dicromatos(VI), são bastantes estáveis. Soluções concentradas de dicromatos ou cromatos alcalinos quando tratadas

com H_2SO_4 em excesso, formam um precipitado de CrO_3 . A solução de óxido de cromo(VI) contém os íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, HCrO_4^- e CrO_4^{-2} , havendo um equilíbrio entre os íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ e HCrO_4^- . Em tal solução diluída predominam o HCrO_4^- e CrO_4^{-2} . Quando em meio ácido, o equilíbrio é deslocado para a formação de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, cor laranja, que é um forte agente oxidante. As soluções aquosas dos cromatos são amarelas. A maior parte dos dicromatos são solúveis em água, sendo que nas soluções aquosas predominam o equilíbrio:



Em solução ácida o potencial padrão do par Cr(III)-Cr(VI) é:



O cromo(VI) também forma halocromatos e peroxocompostos. Dentre os compostos de cromo(V), o pentafluoreto, CrF_5 , e o pentóxido, Cr_2O_5 , são os mais simples. O CrF_5 sofre hidrólise pela água formando compostos de cromo(III) e cromo(VI). Os cromatos(V) são bastantes numerosos, são conhecidos como sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos, e quando atacados por ácidos diluídos se decompõem resultando em soluções contendo cromo(VI) e cromo(III). Os compostos de cromo(IV) são geralmente instáveis e raros. O CrCl_4 é decomposto a CrCl_3 a -80°C . O cromo também apresenta capacidade de formar peroxocompostos e peróxidos binários. Quando soluções ácidas de cromatos são tratadas com peróxido de hidrogênio ocorre a formação de CrO_5 produzindo uma coloração azul intensa que decompõe-se rapidamente, produzindo uma coloração verde devido a formação de sais de cromo(III). Peroxocompostos do tipo CrO_4 também são conhecidos. A forma mais estável

do cromo é a trivalente, sendo que em meio aquoso predominam o íon hidratado $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ ou simplesmente Cr^{+3} , violeta, e o íon $\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, verde, estável em soluções de cloreto e comumente escrito como CrCl_2^+ . Os sais de cromo(III) do tipo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_3$ são de coloração violeta, onde $\text{X} = \text{BrO}_3^-$, SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , ClO_3^- , F^- , Cl^- , I^- , etc., enquanto que os do tipo $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ são isômeros verdes. O cloreto de cromo(III) pode ser obtido a partir do aquecimento de CrO_3 com S_2Cl_2 , etc. Óxido de cromo(III), Cr_2O_3 , pode ser preparado por aquecimento de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ou CrO_4^{2-} com enxofre. As soluções de sais de cromo(III) quando em presença de OH^- geram óxido de cromo(III) hidratado. O cromo(III) apresenta forte tendência para a formação de complexos, sendo os mais estáveis e mais numerosos aqueles em que o cromo se liga ao nitrogênio. Em especial estão as aminas, nas quais o cromo apresenta geralmente número de coordenação 6 e em alguns casos número menor do que 6. Os compostos de cromo(II) apresentam menor estabilidade quando comparados aos compostos de cromo(III). Soluções contendo íon Cr^{+2} , azuis, são fortemente redutoras, sendo rapidamente oxidadas pelo ar para cromo(III) e somente estão presentes em soluções na ausência de oxigênio. O cromo pode também se apresentar nos estados cromo(I), como por exemplo, no composto $[\text{Cr}(\text{dipi})_3]\text{ClO}_4$ ($\text{dipi} = \alpha, \alpha$ -dipiridila), que é rapidamente oxidado ao ar, e cromo(0) sob a fórmula empírica $\text{K}_6\text{Cr}(\text{CN})_6$. Poucos são os compostos encontrados nestes estados⁴⁵.

3.3 - Essencialidade e toxicidade

A partir de 1975, o cromo passou a ser considerado como elemento essencial ao homem, quando alguns sintomas causados pela deficiência de cromo e até então só observados em animais de laboratórios, foram diagnosticados em seres humanos. Foram observadas perturbações no metabolismo das proteínas, glicose e lipídios, lesão na córnea, além de anomalias no crescimento e longevidade de animais. A administração de cromo revertia os sintomas apresentados. Posteriormente, foi reconhecido que a espécie de cromo (III), a nível de traços, é que era a responsável pela manutenção do fator de tolerância à glicose e que atuava no metabolismo de lipídios reduzindo o nível de colesterol sanguíneo. O cromo(VI) apresenta efeitos tóxicos que vão desde dermatites de contato até efeitos irritantes, corrosivos e carcinogênicos. Os compostos de cromo(VI) penetram facilmente através das membranas biológicas e são reduzidos, promovendo a oxidação do tecido celular, que é uma das principais causas da toxicidade do cromo.^{44,46}

4 - Especiação

Análise de especiação tem despertado grande interesse principalmente em estudos ambientais devido ao fato de que a toxicidade de um elemento está relacionado às suas formas físico-químicas as quais incluem compostos gasosos, formas sólidas ou fases e formas dissolvidas. Até então, em determinação de traços de metais em amostras ambientais dava-se ênfase a determinação da concentração total do elemento na amostra, contudo isto não era suficiente o bastante para predizer qual a quantidade total do elemento na amostra que definiria a toxicidade⁴⁷. Assim, especiar, ou seja, identificar e quantificar a forma química do elemento tornou-se indispensável. *Florence*⁴⁸ definiu análise de *Especiação* como sendo "a determinação da concentração individual das formas físico-químicas do elemento em uma amostra que juntos constituem sua concentração total". O termo especiação é geralmente empregado para análise de metais e semi-metais, incluindo compostos organometálicos e tem como objetivo fornecer informações sobre a biodisponibilidade do elemento.

Elementos como mercúrio, alumínio, cromo, arsênio e cobre são conhecidos por apresentarem variadas toxicidade em função das suas formas químicas. A tabela 2 ilustra como varia a toxicidade de algumas espécies em águas naturais. Vale ressaltar que a toxicidade de uma determinada espécie varia com o organismo monitorado. Assim, trimetilestanho é mais tóxico para insetos, trietilestanho para mamíferos e tributilestanho para peixes, etc.

Tabela 2. Toxicidade de algumas espécies em águas naturais⁴⁸

Espécies	Toxicidade
Cr(III)	*
Cr(VI)	***
As(III)	***
As(V)	*
Cu(II)	***
CuCl ₂	***
CuCO ₃	*
Cu(II) - ácido fúlvico	*
Cu(II) – ácido húmico - Fe ₂ O ₃	**
Cu(II) – DMP	***

* = baixa, ** = média, *** = alta

DMP = 2, 9 - dimetil - 1, 10- fenantrolina

Geralmente, empregam-se duas técnicas complementares para especiação de elementos, uma com um confiável procedimento de separação e outra provida de um adequado sistema de detecção e quantificação. O acoplamento dessas técnicas requer compatibilidade na introdução da amostra e menor modificação instrumental com máximo de eficiência e resposta de cada técnica. Análise de especiação é particularmente exigente quando aplicado a traços de elementos, uma vez que as dificuldades analíticas não se referem apenas à escolha da técnica para medida de espécies individuais, mas também pelo fato de que a concentração dos elementos é freqüentemente tão baixa que quase sempre a concentração total é extremamente difícil de determinar. A determinação dessas separadamente, é então raramente possível, a menos que

técnicas de pré-concentração que não perturbem a distribuição das espécies estejam envolvidas.

Dos métodos instrumentais disponíveis poucos apresentam sensibilidade e seletividade para a determinação de espécies individuais de elementos. As técnicas de emissão atômica e absorção atômica são bastantes sensíveis, contudo quando se refere a análise de especiação, elas são geralmente empregadas em combinação com uma técnica de separação, já que tais técnicas determinam apenas a quantidade total do elemento. Quando a espécie a ser determinada permite a formação de hidretos voláteis, como é o caso de espécies como Sn, As, Se, Hg, a Espectrometria Atômica pode ser empregada sem a necessidade de combinação com uma técnica de separação. Com relação à Espectrofotometria de Absorção Molecular, são poucas as espécies que podem ser analisadas diretamente em solução, sem a necessidade de uso de reagente colorimétrico seletivo, dentre elas, oxi-ânions de cromo e manganês, os quais absorvem fortemente na região do ultravioleta e visível.⁴⁷

Os métodos eletroanalíticos são geralmente mais seletivos que os métodos espectroscópicos, no que se refere à detecção de espécies, porém existem muitas limitações para o uso destes métodos. Potenciometria direta com eletrodo de íon seletivo pode ser usada para detecção de íons aquosos livres em solução, porém é necessário que a concentração total do elemento seja relativamente alta. Íons metálicos livres e complexos metálicos correspondentes podem ser detectados por DPP. Polarografia clássica pode ser usada para distinguir diferentes estados redox, o que nem sempre é possível usando a DPP. ASV, pode ser usada para determinação de traços. Contudo, complexos metálicos, geralmente, não são detectados e o número de elementos que podem ser determinados é restrito. Devido ao tempo de pré-concentração, os

complexos metálicos podem se decompor na superfície do eletrodo, resultando em erro positivo na concentração do íon metálico livre.⁴⁷

Métodos cromatográficos são bastante empregados para determinação de espécies, porém os detectores originais dos instrumentos usados em cromatografia não são específicos para determinação de metais e semi-metais. Por isso, o acoplamento de técnicas cromatográficas com espectrometria atômica tem sido bastante usado. HPLC é geralmente mais usada para especificação do que GC, já que para que GC seja empregada é necessário que as espécies sejam suficientemente voláteis ou que possam formar compostos voláteis e apresentem estabilidade térmica. Por isso, GC tem sido mais usada para determinação de compostos organometálicos de mercúrio, estanho e chumbo. Cátions, ânions e complexos metálicos têm sido separados de compostos organometálicos usando HPLC e detectados por FAAS, GF-AAS, ICP-AES. A combinação de HPLC com ICP-MS apresenta grande vantagem por possuir sistema de detecção bastante sensível⁴⁷.

5 - Métodos de separação

Uma das problemáticas na determinação de Cr(VI) é a necessidade da sua separação do Cr(III) presente e de outros metais interferentes. Assim, na maioria dos procedimentos, é indispensável a remoção ou mascaramento do interferente. Dentre os principais métodos de separação de cromo destaca-se a extração, precipitação e a troca iônica.

Métodos de separação e determinação de cromo são relatados por Marczenko⁴⁹.

5.1 - Extração

Adam e Pribil⁵⁰ determinaram Cr(VI) colorimetricamente utilizando clorofórmio para extrair o complexo proveniente da reação entre Cr(VI) e a difenilcarbazida. Gardner e Ravenscroft⁵¹, propuseram a determinação de Cr(III) e cromo total após extração do complexo formado entre Cr(III) e 8-hidroxiquinolina com metil iso-butil cetona. A determinação simultânea de Co(II), Cr(VI), Ni(II) e Pb(II) foi proposta por Au-Yeung e colaboradores⁵² usando clorofórmio como solvente extrator dos complexos metálicos sob a forma de dietilditiocarbamato.

Manzoori e Shemirani⁵³ realizaram a separação de Cr(VI) do Cr(III) usando tributilfosfato como solvente extrator do Cr(VI) da amostra, seguida de uma nova extração usando solução de acetato de amônio e carbonato de amônio.

5.2 - Precipitação

Cline e colaboradores⁵⁴ promoveram a separação de Cr(III) de Cr(VI) por co-precipitação do Cr(III) com hidróxido de alumínio. O precipitado foi separado da solução e a fração contendo o cromo(III) foi inicialmente oxidada. Em seguida foi adicionado difenilcarbazida à fração oxidada e a não oxidada. A quantidade de cromo em cada fração foi determinada espectrofotometricamente. Fuhrman e Latimer Jr.⁵⁵ separaram cromo(III) do cromo(VI) por co-precipitação do cromo(III) com hidróxido de zinco.

5.3 - Troca iônica

Beere e Jones⁵⁶ promoveram a separação entre Cr(III) e Cr(VI) usando uma coluna trocadora aniônica Dionex AS4A. Sule e Ingle Jr.⁵⁷ fizeram especificação de cromo empregando sistema on-line. Para tanto usaram uma coluna contendo resina chelex-100 para retenção de espécies catiônicas de Cr(III) e outra contendo a resina AG MP-1 para retenção de espécies aniônicas de Cr(VI). Demirata e colaboradores⁵⁸ desenvolveram um método de separação de cromo(VI) do cromo(III) por adsorção do cromo(VI) sobre a resina melamina-formaldeído. Solução de acetato de sódio foi usada como eluente.

6 - Métodos espectrofotométricos para determinação de Cr(VI)

A difenilcarbazida² é o principal reagente usado para determinação de Cr(VI). Embora a alta sensibilidade do complexo formado da reação da difenilcarbazida com Cr(VI) seja conhecida desde 1900, a natureza das espécies coloridas permaneceram desconhecidas até parte da década de 50. Sabe-se hoje que a difenilcarbazida é oxidada a difenilcarbazona e o Cr(VI) é reduzido para Cr(III) em meio ácido, e que ocorre a formação de um complexo de difenilcarbazona e Cr(III), o qual tem máximo de absorção próximo a 540 nm.

Um procedimento foi desenvolvido para a determinação de Cr(VI) em misturas contendo Ni, Zn e Cd como interferentes. O método é baseado na deposição destes interferentes sobre sílica-gel em meio básico, deixando assim o Cr(VI) em solução. O Cr(VI) foi determinado usando difenilcarbazida com reagente⁵⁹

O Cr(VI)⁵⁰ reage com difenilcarbazida diretamente em extrato clorofórmico e em meio ácido resultando em solução violeta. O reagente é altamente seletivo, permitindo assim que cromo seja determinado em presença de grande quantidade de outros elementos. Oxalato interfere, e a presença de nitrato (KNO₃ 3% m/v) impossibilita a extração do complexo formado da reação do Cr(VI) com a difenilcarbazida. O complexo apresenta absorvidade molar de $2.2 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Métodos para determinação de cromo(VI) a nível de traços em águas de torneira e de poço usando difenilcarbazida após a separação de cátions interferentes foram propostos por Ososkov e colaboradores⁶⁰. Trocadores aniônicos foram empregados na etapa de pré-concentração.

Pannain e Santelli⁶¹ determinaram espectrofotometricamente cromo (VI) após pré-concentração deste sobre alumina ativada usando sistema de fluxo. O Cr(VI) foi eluído com solução de hidróxido de amônio, misturado com difenilcarbazida em meio ácido e feita a medida de absorvância do complexo a 540 nm. Fosfato, sulfato e ferro(III) interferem no sistema, sendo que ferro(III) apresenta interferência mais crítica.

Um método indireto para a determinação de cromo(VI) em presença de cromo(III), ferro(III) e outros íons foi desenvolvido por Bet- Pera e Jaselskis⁶². O cromo(VI) foi reduzido a cromo(III) usando solução padrão de ferro(II) e o excesso de ferro(II) foi determinado sob a forma de complexo com a ferrozina. Outro método⁶³ para determinação indireta de Cr(VI) baseado na reação de redução do Cr(VI) por Fe(II) foi proposto. Utilizando um sistema FIA, o Fe(II) inicialmente complexado pela fenantrolina e medido a 510 nm de absorvância era consumido durante a reação com o Cr(VI). A concentração de Cr(VI) na amostra estava diretamente relacionada com a diminuição na absorvância do complexo Fe(II) fenantrolina.

Em um método indireto, Cr(VI) oxida Fe(II) para Fe(III), que forma complexo colorido com Tiron⁶⁴.

Gao e colaboradores⁶⁵ também determinaram Cr(VI) indiretamente. O método é baseado na reação de oxidação do reagente espectrofotométrico BERILON III em meio ácido e posterior medida de absorvância de BERILON III que não reagiu. O decréscimo de absorvância de BERILON III é medido a 482 nm. O método é empregado para determinação de Cr(VI) em águas residuais.

Cromo(VI) foi determinado após combinação de duas sucessivas extrações com tribenzilamina em clorofórmio. A absorvância do complexo no extrato foi medida a 355 ou 458 nm. Elementos como Fe, Co, Cu, Ga, e Cd, são

também extraídos em grande proporção quando em meio muito ácido ou altas concentrações de tribenzilamina. O extrato orgânico foi seco usando sulfato de sódio anidro⁶⁶.

Zhao e colaboradores⁶⁷ desenvolveram um método para determinação de cromo(VI) em água usando ácido cromotrópico como reagente espectrofométrico. O método é baseado na oxidação do ácido por Cr(VI) e medida de absorvância a 355 nm.

Métodos como o do cromato e do EDTA são usados para determinação de maiores quantidades de cromo por apresentarem baixa sensibilidade.

6.1 - Outros métodos para determinação de Cr(VI)

Kabasakalis⁶⁸ propôs um método para determinação fluorimétrica de Cr(VI). Em presença de iodeto o Cr(VI) forma um complexo iodocromato o qual reage com violeta cristal formando um complexo fluorescente.

Korn e colaboradores⁶⁹ propuseram um método indireto para determinação de Cr(VI) em amostras de água por ICP-AES usando sistema em fluxo. O método é baseado no poder de oxidação de íons Cr(VI) em meio ácido. Uma coluna de cobre metálico foi usada para de redução do Cr(VI), produzindo íons Cu(II) em solução. A concentração total de cromo e cobre é determinada sequencialmente. A concentração de Cr(VI) é calculada com base na estequiometria da reação envolvendo a quantidade de íons Cu(II) produzidos na solução e a quantidade total de cromo.

7 - Parte experimental

No presente trabalho, a determinação de Cr(VI) em presença de Cr(III) foi proposta. Trata-se de um método indireto, baseado na reação de redução do Cr(VI) por Fe(II) e reação de complexação de ferro(II) residual com o reagente espectrofotométrico Br-PADAP. O íon ferro(II) reage com Br-PADAP, formando um complexo estável, que absorve a 560 e 748 nm. O cátion ferro(III), proveniente da reação de oxi-redução, também reage com o Br-PADAP, entretanto, a interferência desse íon é eliminada mediante a adição EDTA³¹.

Os seguintes parâmetros foram estudados:

Efeito do volume da amostra no sistema de oxi-redução;

Efeito do pH da amostra no sistema de oxi-redução;

Efeito de pH na reação Fe(II)-Br-PADAP;

Quantidade de Br-PADAP;

Quantidade de EDTA;

Efeito da ordem de adição dos reagentes;

Estequiometria da reação do Cr(VI) com Fe(II);

Efeito da quantidade de Cr(III);

Características analíticas do método proposto;

Efeito de outros íons sobre o método proposto.

Aplicação do método proposto

7.1 - Equipamentos

Os seguintes equipamentos foram utilizados:

Espectrofotômetro VARIAN Cary 1E com celas de quartzo de 1cm

Espectrofotômetro VARIAN DMS - 80 com celas de quartzo de 1cm

Compressor-Aspirador DIA-PUMP, modelo CA

Medidor de pH SCHOTT, CG 837

Medidor de pH DIGIMED, DM 20

7.2 - Preparo de soluções

Solução estoque de cromo(VI) 1000 $\mu\text{g ml}^{-1}$

Dissolver 2,8290 g do reagente dicromato de potássio (Merck) previamente seco e diluir para 1000 ml com água deionizada.

Solução de cromo(VI) 2 $\mu\text{g ml}^{-1}$

Medir uma alíquota de 2 ml da solução estoque de cromo(VI) e diluir para 1000 ml com água deionizada.

Solução de cromo(III) 50 $\mu\text{g ml}^{-1}$

Medir uma alíquota de 50 ml da solução de cromo(III), sob a forma de CrCl_3 (Merck), 1000 $\mu\text{g ml}^{-1}$ e diluir para 1000 ml com água deionizada.

Solução de ferro(II) 20 $\mu\text{g ml}^{-1}$

Dissolver 0,0500 g do reagente sulfato ferroso hepta-hidratado (Merck) e diluir a 500 ml com solução de ácido sulfúrico a 5% (v/v). Preparar diariamente, usando água recém-destilada com objetivo de garantir que o oxigênio dissolvido foi expulso, assegurando a estabilidade da solução de Fe(II).

Solução de Br-PADAP a 0,03 % (m/v)

Pesar 0,15 g do reagente Br-PADAP (Sigma); adicionar cerca de 5 ml de álcool etílico absoluto (Merck) e 40 g do surfactante Triton X-100 (Aldrich). Homogeneizar com o auxílio de agitador magnético, e diluir a 500 ml com água deionizada.

Solução de EDTA a 0,1 % (m/v)

Dissolver 0.5 g do reagente EDTA dissódico (Química Moderna) em 500 ml de água deionizada.

Solução de EDTA a 1,0 % (m/v)

Dissolver 5,0 g do reagente EDTA dissódico (Química Moderna) em 500 ml de água deionizada

Solução tampão acetato 4 mol. l⁻¹ pH 5,75

Pesar 149,10 g de acetato de sódio (Quimex) e adicionar 11,4 ml de ácido acético glacial (VETEC); homogeneizar com água deionizada e diluir a 500 ml.

Solução tampão acetato 2 mol. l⁻¹ pH 5,75

Pesar 74,55 g de acetato de sódio (Quimex) e adicionar 5,7 ml de ácido acético (VETEC) e diluir a 500 ml com água deionizada.

Solução de difenilcarbazida a 0,04 % (m/v)

Dissolver 200 mg de difenilcarbazida em 100 ml de etanol a 95% v/v. Adicionar, sob agitação, 400 ml de H₂SO₄ 10%.

7.3 Resultados e discussão

Neste capítulo será discutida a parte experimental do trabalho e a aplicação da metodologia analítica desenvolvida para determinação de cromo(VI) em amostras de água.

7.3 1- Espectro de absorção do reagente Br-PADAP

Procedimento

Medir 1,0 ml de Br-PADAP 0,03% m/v e adicionar a um balão volumétrico de 25 ml. Acrescentar, sob agitação, 5,0 ml de tampão acetato 2 mol l⁻¹ pH 5,75. Adicionar 1,5 ml de EDTA 0,1% m/v, agitar novamente a solução. Completar o volume do balão com água deionizada, homogeneizar a solução e obter o espectro de absorção .

Resultados

Conforme mostra a figura 3, o reagente Br-PADAP apresenta um único pico de absorção, a 447 nm.

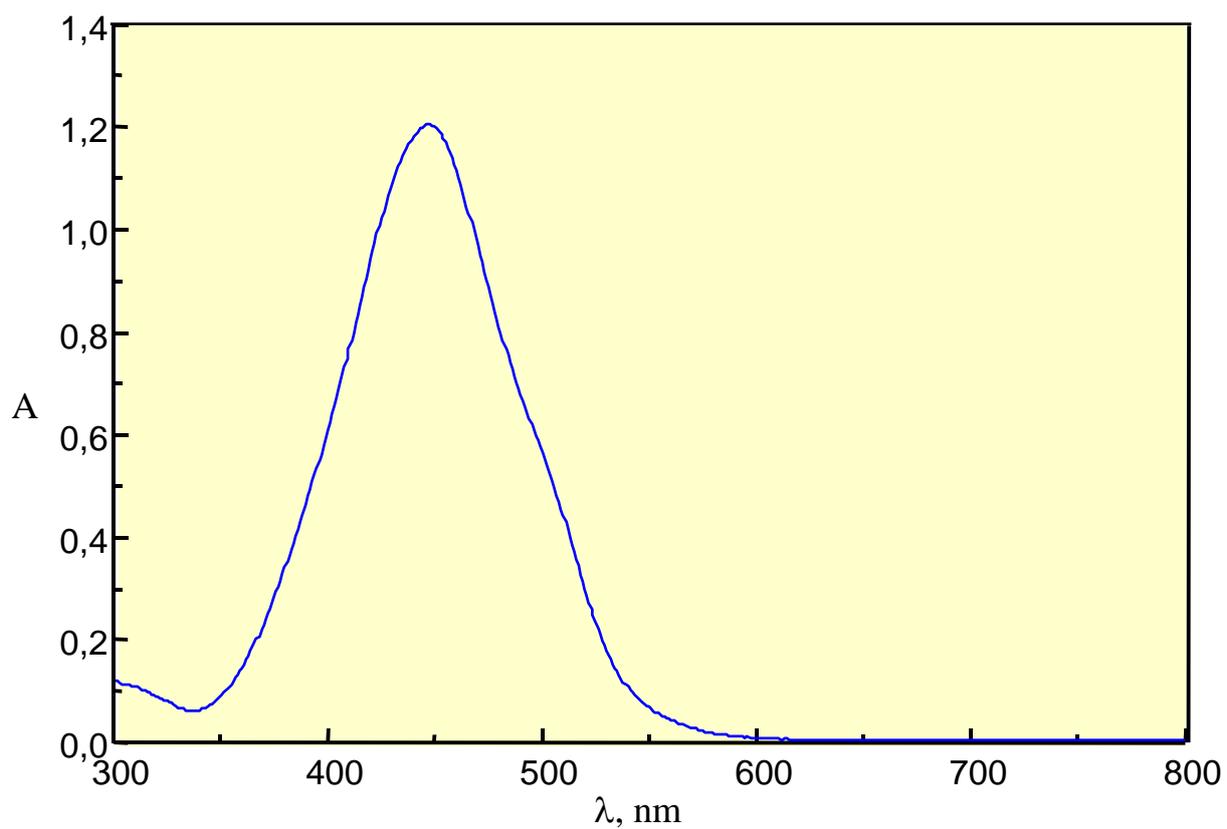


Figura 3. Espectro de absorção do Br-PADAP. Condição: 1,0 ml de Br-PADAP 0,03%, 5,0 ml de tampão acetato 2 mol l^{-1} pH 5,75 e 1,5 ml de EDTA 0,1% (m/v).

7.3.2 - Espectro de absorção e curva analítica do sistema Fe(II)-Br-PADAP

Procedimento

Medir alíquotas de solução contendo 0 a 50 μg de ferro(II) e adicionar a diferentes balões volumétricos de 25 ml. Acrescentar, sob agitação, 5,0 ml de Br-PADAP 0,03% (m/v), 5,0 ml de tampão acetato 2 mol l^{-1} pH 5,75. Após 5 minutos, adicionar 1,5 ml de EDTA 0,1% (m/v), agitar novamente a solução e aguardar durante 5 minutos. Completar o volume do balão com água deionizada, homogeneizar a solução, obter o espectro de absorção e medir a absorvância da solução formada no comprimento de onda de interesse.

Resultados

De acordo com o espectro mostrado na figura 4, o sistema exibe dois máximos de absorção, a 560 e 748 nm. Usando como referência a tabela 1, a curva analítica foi construída com os valores de absorvância a 748 nm, pois, apesar do complexo apresentar maior sensibilidade no comprimento de onda de 560 nm, existem outros cátions metálicos que formam complexos com o Br-PADAP em 560 nm ou próximo deste comprimento de onda e que absorvem mais fortemente. Em função disto, toda a metodologia de trabalho foi desenvolvida usando o comprimento de onda de 748 nm.

A curva analítica é mostrada na figura 5. A equação encontrada para a curva analítica é

$$A = 0,42219x - 0,01345, \text{ com } x \text{ expresso em } \mu\text{g ml}^{-1}.$$

Coefficiente de correlação $r = 0,999$

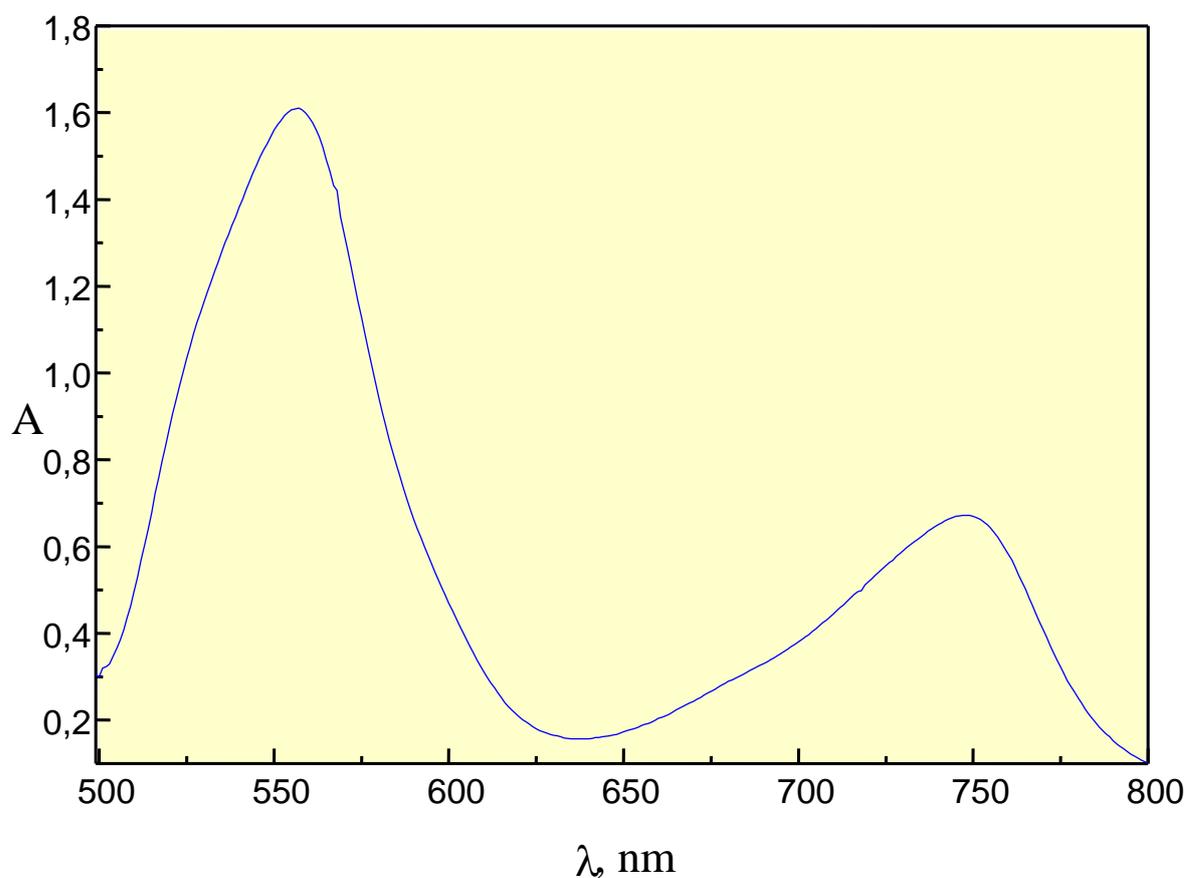


Figura 4. Espectro de absorção do sistema Fe(II)-Br-PADAP. Condição: 40 μg de Fe(II), 5 ml de Br-PADAP 0,03% (m/v), 5,0 ml de tampão acetato 2 mol l^{-1} pH 5,75 e 1,5 ml de EDTA 0,1% (m/v).

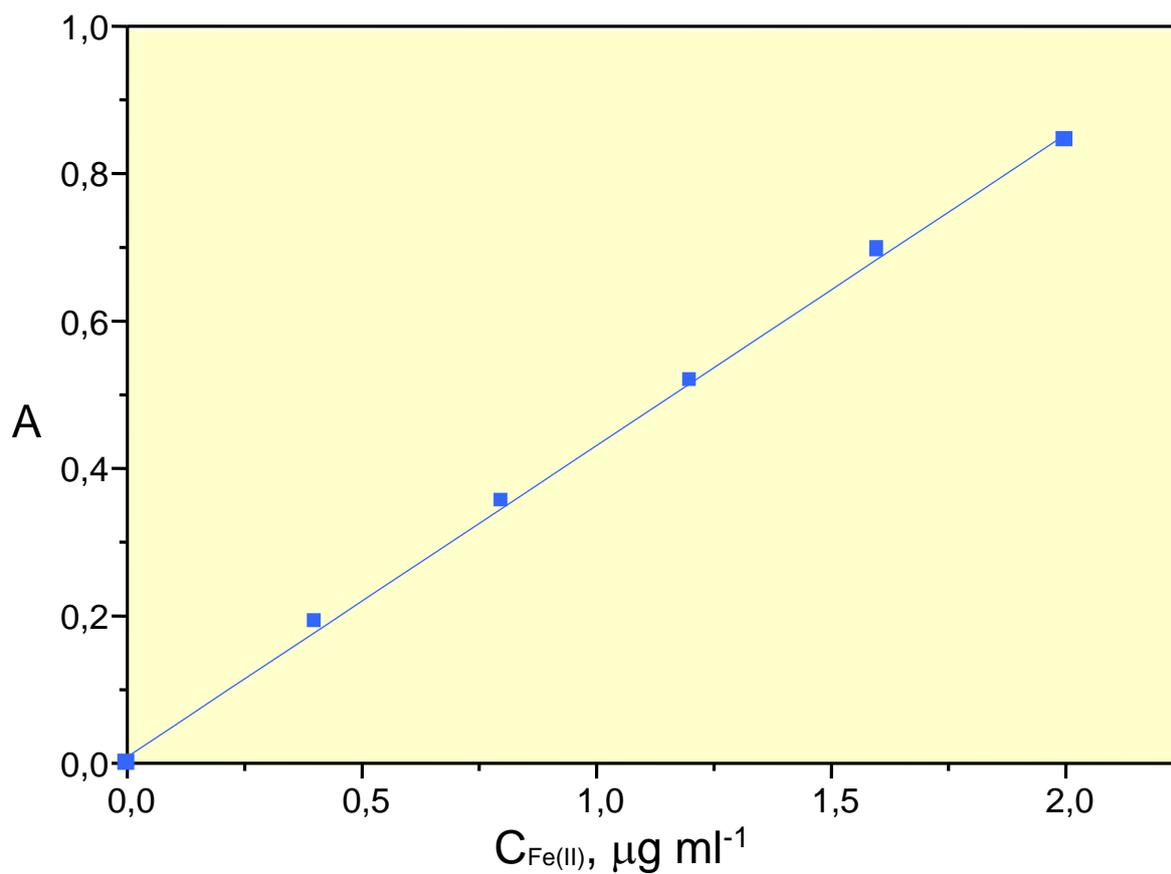


Figura 5. Curva analítica do sistema Fe(II)-Br-PADAP. Condição: 0 a 50 μg de Fe (II) por 25 ml. Equação da curva: $A=0,42219x - 0,01345$. Coeficiente de correlação: 0,999

7.3.3 - Efeito do volume da solução de referência no sistema de oxidação-redução

Este estudo tem a finalidade de investigar a influência da diluição da solução de referência sobre as interações entre as espécies de Cr(VI) e Fe(II). Para tanto será mantido fixa uma determinada quantidade de Cr(VI) e adicionado volumes variados de água. Isso é importante para verificar até que ponto será possível diluir uma solução amostra ou de referência ou tomar um volume maior, com o objetivo de minimizar o erro devido a tomada de alíquota, sem que isso afete significativamente as interações.

Procedimento

Medir 1,0 ml de solução de Cr(VI) $2 \mu\text{g ml}^{-1}$ e adicionar a diferentes balões volumétricos de 25 ml. Para simular o efeito da variação de volume solução de referência, acrescentar quantidades variando de 0,0 a 11,0 ml de água deionizada e agitar a solução. Em seguida, adicionar sob agitação, 2,0 ml de solução de Fe(II), $20 \mu\text{g ml}^{-1}$, 5,0 ml de Br-PADAP 0,03% (m/v), 5,0 ml de solução tampão acetato 2 mol. l^{-1} pH 5,75. Após 5 minutos, adicionar 1,5 ml de EDTA 0,1% (m/v) agitando a solução e aguardar durante 5 minutos. Completar volume do balão com água deionizada, homogeneizar a solução e medir a absorvância a 748 nm.

Resultados

O estudo do efeito do volume da solução de referência no sistema de oxidação-redução demonstrou que, para os volumes das amostras em questão, não ocorre alteração significativa no sinal de absorvância, como é mostrado na figura 6. Assim, foi possível concluir que a variação do volume da solução de referência não exerceu influência significativa sobre as interações entre as espécies de Fe(II) e Cr(VI), ou seja, à medida que o sistema tornou-se mais diluído, o desfavorecimento das interações entre as espécies não ocorreu de forma significativa.

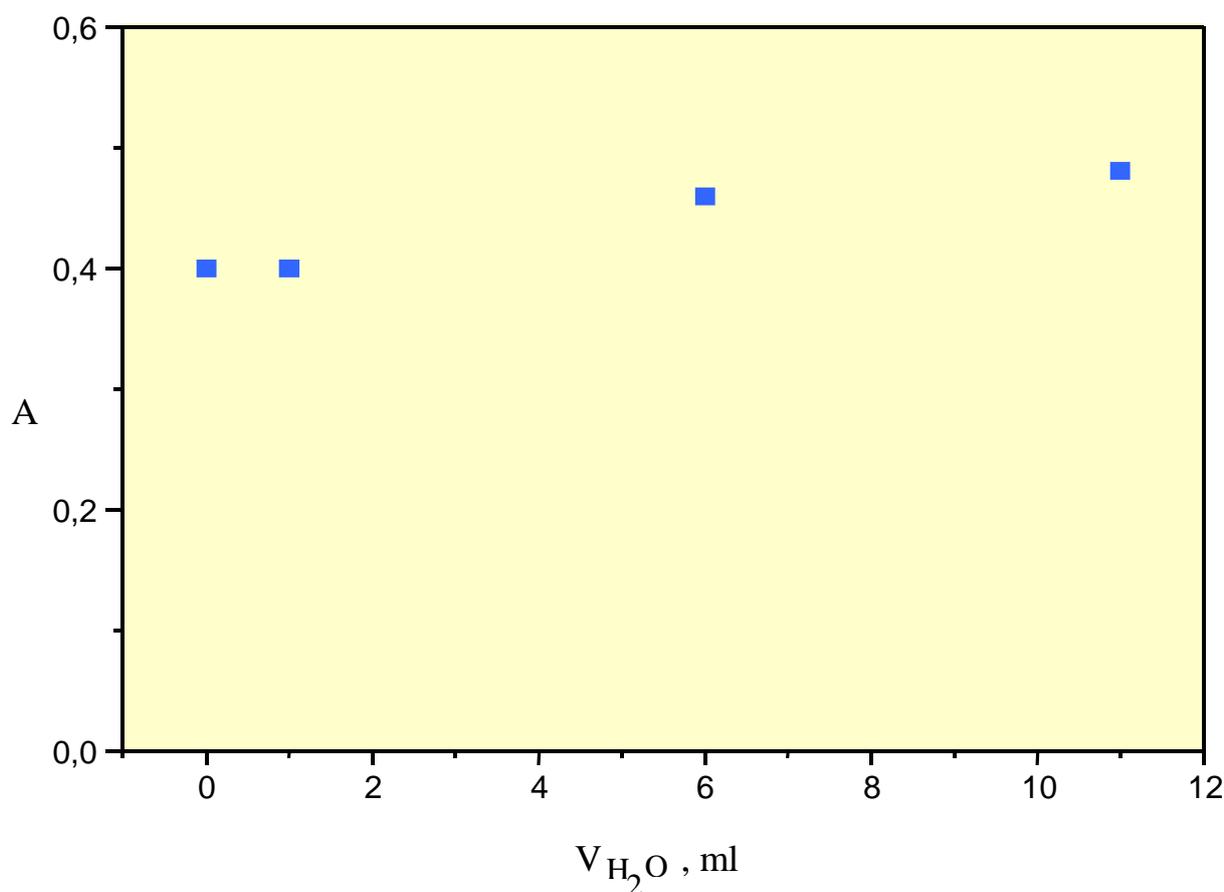


Figura 6. Efeito do volume da solução de referência no sistema de oxidação-redução.

7.3.4 - Efeito do pH da solução de referência no sistema de oxi-redução

A finalidade deste estudo é o de verificar o efeito do pH na reação entre as espécies de Cr(VI) e Fe(II), usando para isso uma solução padrão de Fe(II) em H₂SO₄ 5% (v/v). De acordo com a literatura⁶⁰, a reação entre as espécies de Cr(VI) e Fe(II) é quantitativa quando em pH variando de 0 a 2, contudo, para pH menor que 1, o V(V) interfere seriamente, reagindo com espécies de Fe(II).

Procedimento

Medir 5,0 ml de solução de Cr(VI) 2 µg mL⁻¹ e adicionar a diferentes balões volumétricos de 25 ml. Adicionar, sob agitação, 5,0 ml de soluções de listadas na tabela 3, com o objetivo de analisar soluções de referência de diferentes pH. Acrescentar, mantendo a agitação, 2,0 ml de solução de Fe(II) 20 µg ml⁻¹, 5,0 ml de Br-PADAP 0,03% (m/v), 5,0 ml de solução tampão acetato 2 mol l⁻¹ pH 5,75. Após 5 minutos adicionar 1,5 ml de EDTA 0,1% (m/v) agitando a solução e aguardar durante 5 minutos. Completar o volume do balão com água deionizada, homogeneizar a solução e medir absorvância a 748 nm.

Tabela 3. Soluções

Número do balão	Soluções	pH antes da adição do Fe(II)	pH depois da adição do Fe(II)
1	H ₂ O	5,59	1,55
2	H ₂ SO ₄ 0,005mol l ⁻¹	2,82	1,51
3	H ₂ SO ₄ 0,05 mol l ⁻¹	1,40	1,24
4	H ₂ SO ₄ 0,5 mol l ⁻¹	0,52	0,52
5	NaOH 0,05 mol l ⁻¹	12,75	2,12

Vale ressaltar que cada balão contém 5,0 ml de solução de Cr(VI) 2 µg ml⁻¹, conforme descrito no procedimento.

Resultados

O estudo do efeito de pH da solução de referência no sistema de oxidação-redução mostrou que, para soluções de referência com pH variando de 0,52 a 5,59, a concentração de H₂SO₄ presente na solução de Fe(II) foi suficiente para diminuir o pH da solução de forma a promover uma reação instantânea entre as espécies de Cr(VI) e Fe(II). A figura 7, mostra que quando a solução encontra-se em pH ácido ou próximo da neutralidade não ocorre variação significativa no sinal de absorvância. Também concluiu-se que é desprezível a hidrólise do Fe(II) durante a mistura com a solução de Cr(VI) para as soluções de referência na faixa de pH acima mencionado, uma vez que não foi observado uma variação significativa no sinal de absorvância, ou seja, caso a hidrólise fosse considerável deveria ocorrer uma diminuição significativa no sinal de

absorvância. Já quando o pH da solução de referência é básico, a reação de oxirredução ficou comprometida devido a hidrólise do Fe(II) e a redução do poder de oxidação do dicromato. O decaimento do sinal de absorvância pode ser atribuído principalmente a hidrólise do íon ferro.

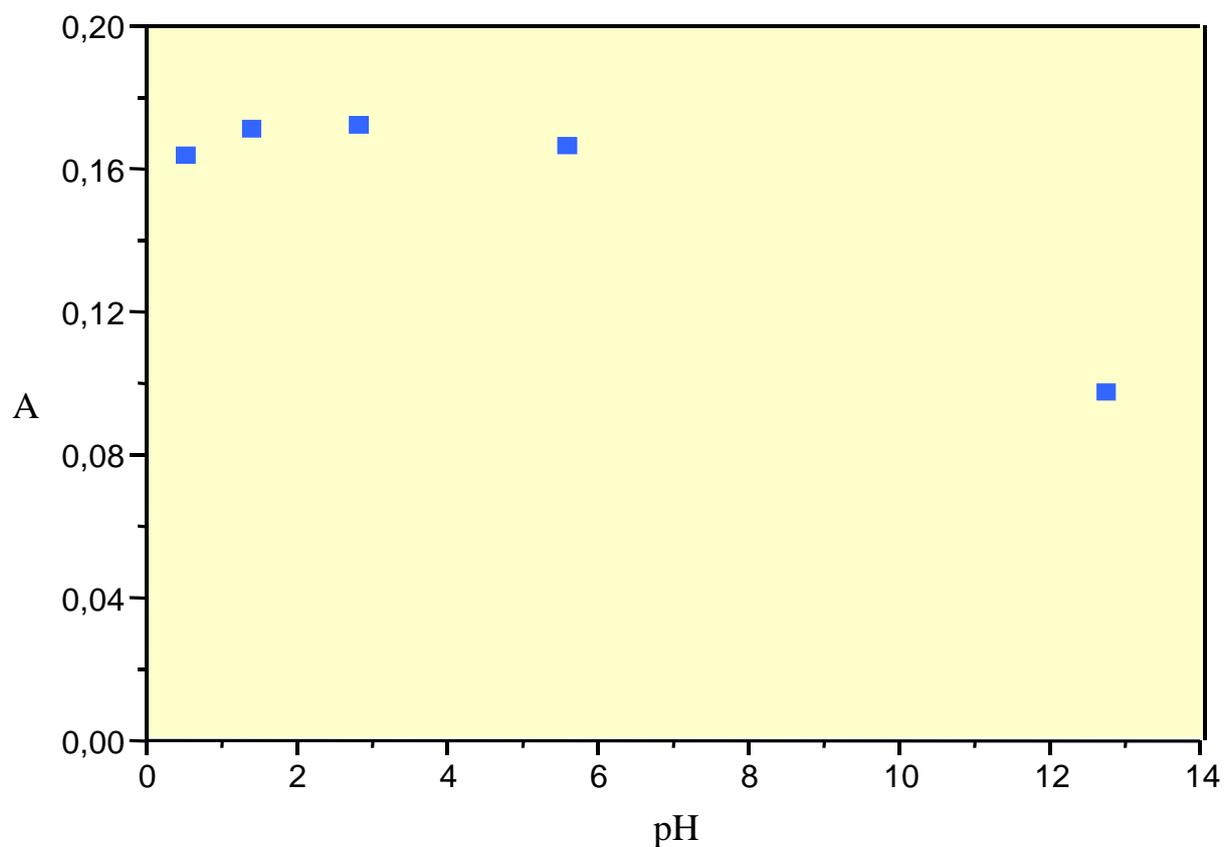


Figura 7. Efeito do pH da solução de referência na reação de oxirredução.

7.3.5 - Efeito do pH na reação Fe(II)-Br-PADAP

O objetivo deste estudo é o de averiguar como se comporta a reação de formação do complexo Fe(II)-Br-PADAP em condições de diferentes valores de pH. Para tanto soluções tampão de variados pH foram usadas.

Procedimento

Medir 5,0 ml de solução de Cr(VI) $2 \mu\text{g ml}^{-1}$ e adicionar a diferentes balões volumétricos de 25 ml. Acrescentar, sob agitação, 2,0 ml de solução de Fe(II) $20 \mu\text{g ml}^{-1}$, 5,0 ml de solução tampão acetato 2 mol l^{-1} de variados valores de pH conforme tabela 4, 5,0 ml de Br-PADAP 0,03% (m/v). Após 5 minutos adicionar 1,5 ml de EDTA 0,1% agitando a solução, aguardar durante 5 minutos. Completar o volume do balão com água deionizada, homogeneizar, e medir absorvância.

Tabela 4. Soluções tampões 2 mol. l^{-1} a variados pH

Número do balão	pH do tampão	pH final do sistema
1	3,49	2,36
2	4,02	3,77
3	4,49	4,41
4	5,00	4,80
5	5,48	5,17
6	5,99	5,44

Resultados

De acordo com a figura 8, é possível observar que não ocorre variação significativa no sinal de absorvância quando o pH final do sistema encontra-se dentro da faixa de 4,41 a 5,44. A formação do complexo foi favorecida quando soluções tampão acetato de pH variando entre 4,49 e 5,99 foram utilizadas, levando em consideração o pH ácido do sistema antes da adição da solução tampão em virtude da concentração de H^+ proveniente da solução de Fe(II). Para assegurar melhor eficiência da solução tampão acetato, os demais procedimentos serão realizados usando solução tampão acetato 4 mol l^{-1} pH 5,75.

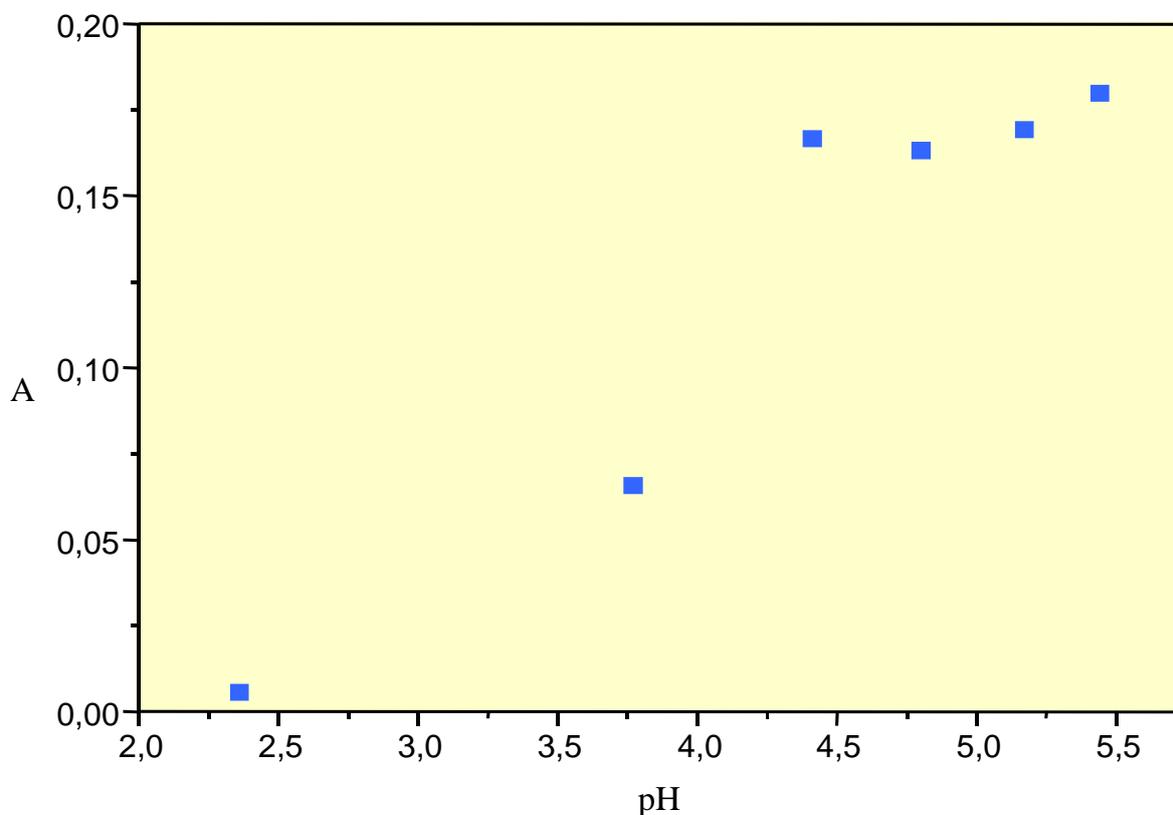


Figura 8. Efeito do pH na reação de Fe(II)-Br-PADAP. pH final do sistema.

7.3.6 - Efeito da quantidade de Br-PADAP

Esta etapa tem o objetivo de avaliar a quantidade de Br-PADAP necessária para reagir com todo o Fe(II) residual presente na solução.

Procedimento

Medir 5,0 ml de solução de Cr(VI) $2 \mu\text{g ml}^{-1}$ e adicionar a diferentes balões volumétricos de 25 ml. Acrescentar, sob agitação, 2,0 ml de solução de Fe(II) $20 \mu\text{g ml}^{-1}$, quantidades variando de 1,0 a 7,0 ml de Br-PADAP 0,03% (m/v), 5,0 ml de solução tampão acetato 4 mol l^{-1} . Após 5 minutos adicionar 1,5 ml de EDTA 0,1% (m/v) agitando a solução e aguardar 5 minutos. Completar o volume do balão com água deionizada, homogeneizar a solução e medir a absorvância a 748 nm.

Resultados

De acordo com a figura 9, o estudo da quantidade de Br-PADAP mostrou que não ocorre alteração significativa no sinal de absorvância nas condições estudadas. Contudo, para assegurar total complexação do Fe(II) residual, a quantidade de Br-PADAP adotada foi de $3,436 \times 10^{-3} \text{ mmol}$, o que corresponde ao volume de 4,0 ml da solução usada.

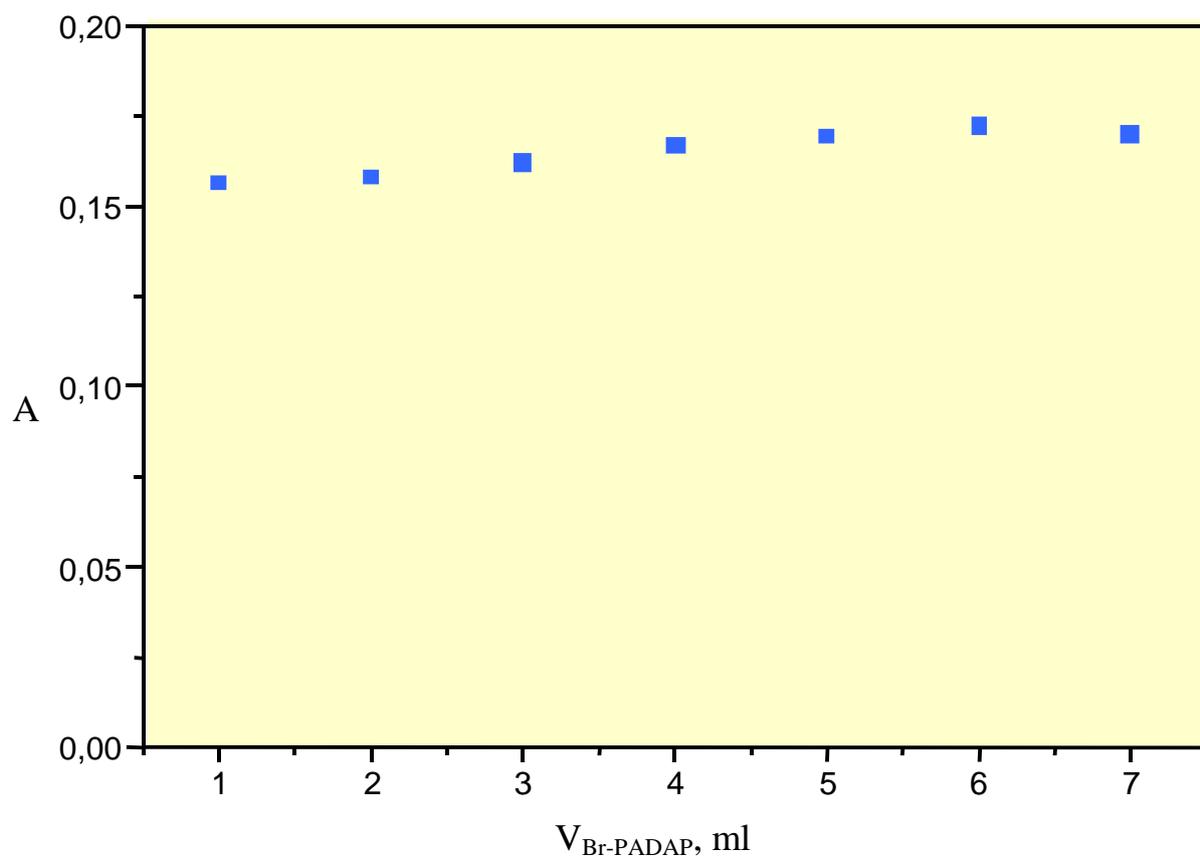


Figura 9. Efeito da quantidade de Br-PADAP 0,03% (m/v).

7.3.7 - Efeito da quantidade de EDTA

A finalidade deste estudo é o de verificar a quantidade de EDTA necessária para promover mascaramento efetivo do Fe(III), gerado a partir da reação de oxidação do Fe(II), e que também reage com o Br-PADAP, causando interferência.

Procedimento

Medir 5,0 ml de solução de Cr(VI) $2 \mu\text{g ml}^{-1}$ e adicionar a diferentes balões volumétricos de 25 ml. Acrescentar, sob agitação, 2,0 ml de solução de Fe(II) $20 \mu\text{g ml}^{-1}$, 4,0 ml de Br-PADAP (m/v), 5,0 ml de tampão acetato 4 mol l^{-1} . Após 5 minutos, adicionar quantidades variando de 0,25 a 1,50 ml de EDTA 0,1% (m/v) agitando a solução e aguardar 5 minutos. Completar o volume do balão com água deionizada, homogeneizar a solução e medir absorvância a 748 nm.

Resultados

Conforme pode ser visto na figura 10, não ocorre variação significativa no sinal de absorvância para as quantidades de EDTA usadas, nas condições acima especificadas. Contudo, para garantir mascaramento efetivo, a quantidade de EDTA sugerida foi de $2,974 \times 10^{-3}$ mmol, ou 1,0 ml da solução de EDTA 0,1%.

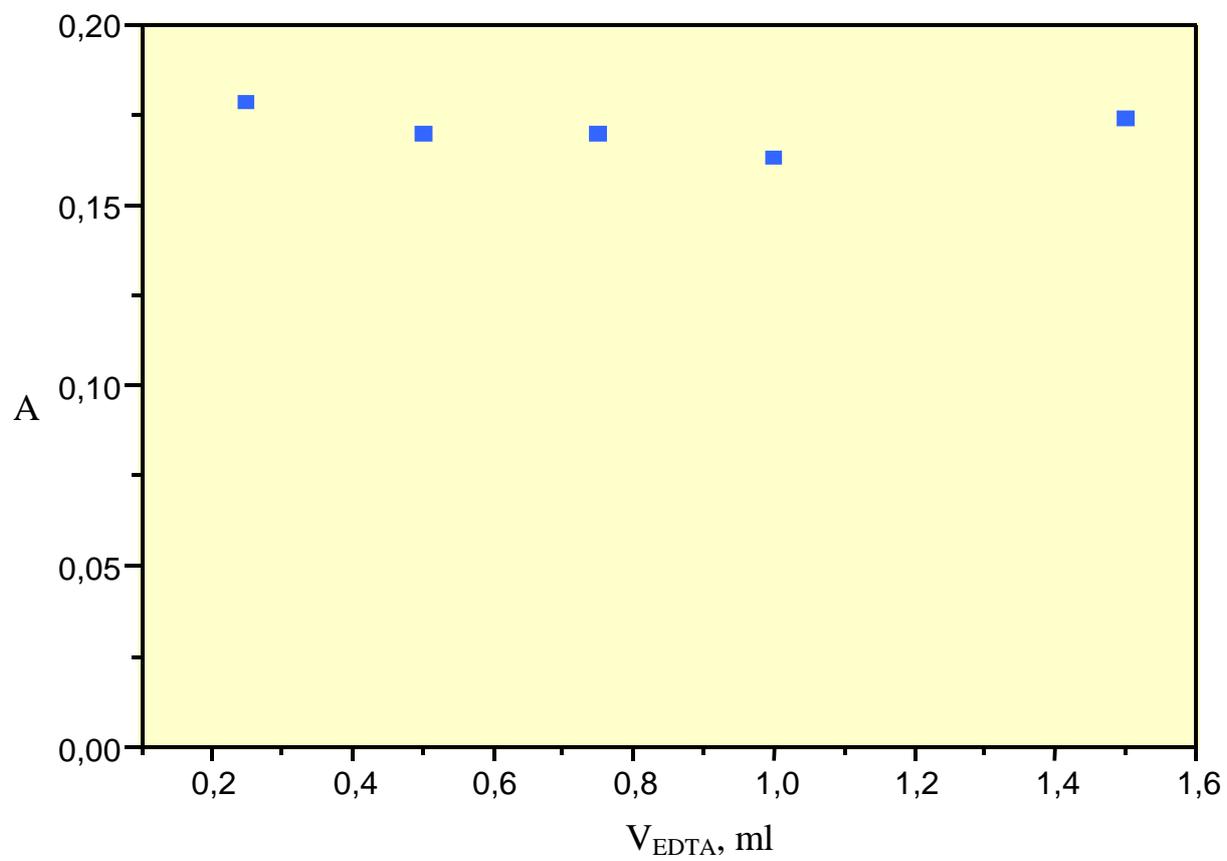


Figura 10. Efeito da quantidade de EDTA 0,1% (m/v).

7.3.8 - Efeito da ordem de adição dos reagentes na reação Fe(II)-Br-PADAP

Este estudo tem a finalidade de investigar como a ordem de adição dos reagentes influencia na reação de formação do complexo Fe(II)-Br-PADAP.

Procedimento

Medir 2,5 ml de solução de Cr(VI) $2 \mu\text{g ml}^{-1}$ e adicionar a diferentes balões volumétricos de 25 ml. Adicionar, agitando, 2,0 ml de solução de Fe(II) $20 \mu\text{g ml}^{-1}$. Acrescentar, sob agitação, quantidades variáveis dos reagentes de acordo com a ordem mostrada na tabela 5, tendo o cuidado de manter um intervalo de 1 minuto entre a adição de um reagente e outro, e aguardar 5 minutos após a adição do último reagente. Completar o volume do balão com água deionizada, homogeneizar, e medir a absorvância a 748 nm.

Volume usado dos reagentes

4 ml de solução Br-PADAP 0,03% (m/v)

5 ml de tampão acetato 4 mol l^{-1} pH 5,75

1 ml de EDTA 0,1% (m/v)

Tabela 5. Ordem de adição dos reagentes

Ordem de adição dos reagentes	Sinal de absorvância
Solução-tampão + EDTA + Br-PADAP	0,0005
EDTA + Solução-tampão + Br-PADAP	0,0009
EDTA + Br-PADAP + Solução-tampão	0,0474
Br-PADAP + EDTA + Solução-tampão	0,0557
Solução-tampão + Br-PADAP + EDTA	0,4977
Br-PADAP + Solução-tampão + EDTA	0,5082

Resultados

A formação do complexo é dependente da ordem de adição dos reagentes. O EDTA quando adicionado antes do Br-PADAP, forma complexos tanto com o Fe(II) quanto com o Fe(III), os quais não são decompostos mediante posterior adição do Br-PADAP. Por isto, o EDTA deve ser adicionado após a formação do complexo Fe(II)-Br-PADAP, tendo por finalidade eliminar a interferência causada pelo cátion Fe(III). O EDTA é capaz de decompor o complexo Fe(III)-Br-PADAP, contudo, o mesmo não ocorre para o complexo Fe(II)-Br-PADAP³¹. A solução-tampão acetato pode ser adicionada antes ou imediatamente depois da adição do Br-PADAP, já que, de acordo com os sinais de absorvância obtidos para a adição antes e depois do Br-PADAP não diferem significativamente. O procedimento adotado foi o da adição da solução-tampão após o Br-PADAP ter sido adicionado.

7.3.9 - Estequiometria da reação do Cr(VI) com o Fe(II)

O cátion Fe(II) reage com o Cr(VI) conforme a reação:



A reação de oxidação e redução é instantânea quando processada em pH conveniente. A figura 11 mostra como varia o potencial formal⁷⁰, dado em volts, do sistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ em função da concentração de H^+ .

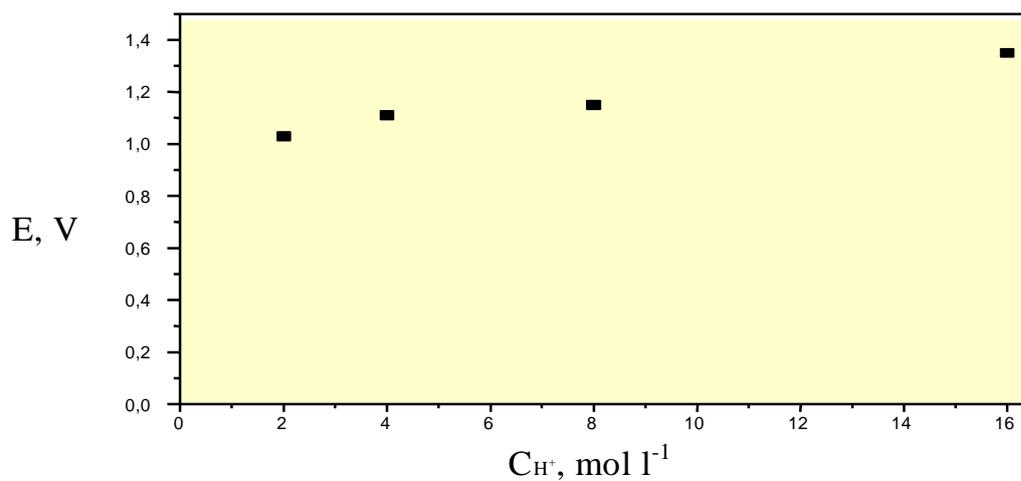


Figura 11. Potencial formal do sistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{Cr}^{3+}$

Esta etapa tem a finalidade de determinar a relação entre o número de moles de Cr(VI) e Fe(II). Para tanto, será mantida uma quantidade fixa de Fe(II) e variada a quantidade de Cr(VI).

Procedimento

Medir de 0,5 a 5,5 ml de solução de Cr(VI) $2 \mu\text{g ml}^{-1}$ e adicionar a diferentes balões volumétricos de 25 ml. Acrescentar, sob agitação, 1,0 ml de solução de Fe(II) $20 \mu\text{g ml}^{-1}$, 4 ml de Br-PADAP 0,03% (m/v) e 5,0 ml de tampão acetato 4 mol l^{-1} . Após 5 minutos, adicionar de 1,0 ml de EDTA 0,1% (m/v), agitando a solução e aguardar 5 minutos. Completar o volume do balão com água deionizada, homogeneizar, e medir a absorvância a 748 nm.

Resultados

De acordo com as reações de oxi-redução envolvidas, pode-se verificar que a razão molar entre o Cr(VI) e o Fe(II) é de $1/3$ (0,33). A estequiometria da reação acima pode ser demonstrada por uma titulação espectrofotométrica conforme mostra a figura 12, que apresenta uma curva de absorvância versus razão molar entre Cr(VI) e o Fe(II). A figura 12 confirma que a razão molar obtida experimentalmente está de acordo com o valor teórico. Com isto, é possível afirmar que 1 mol de Cr(VI) reage com 3 mol de Fe(II).

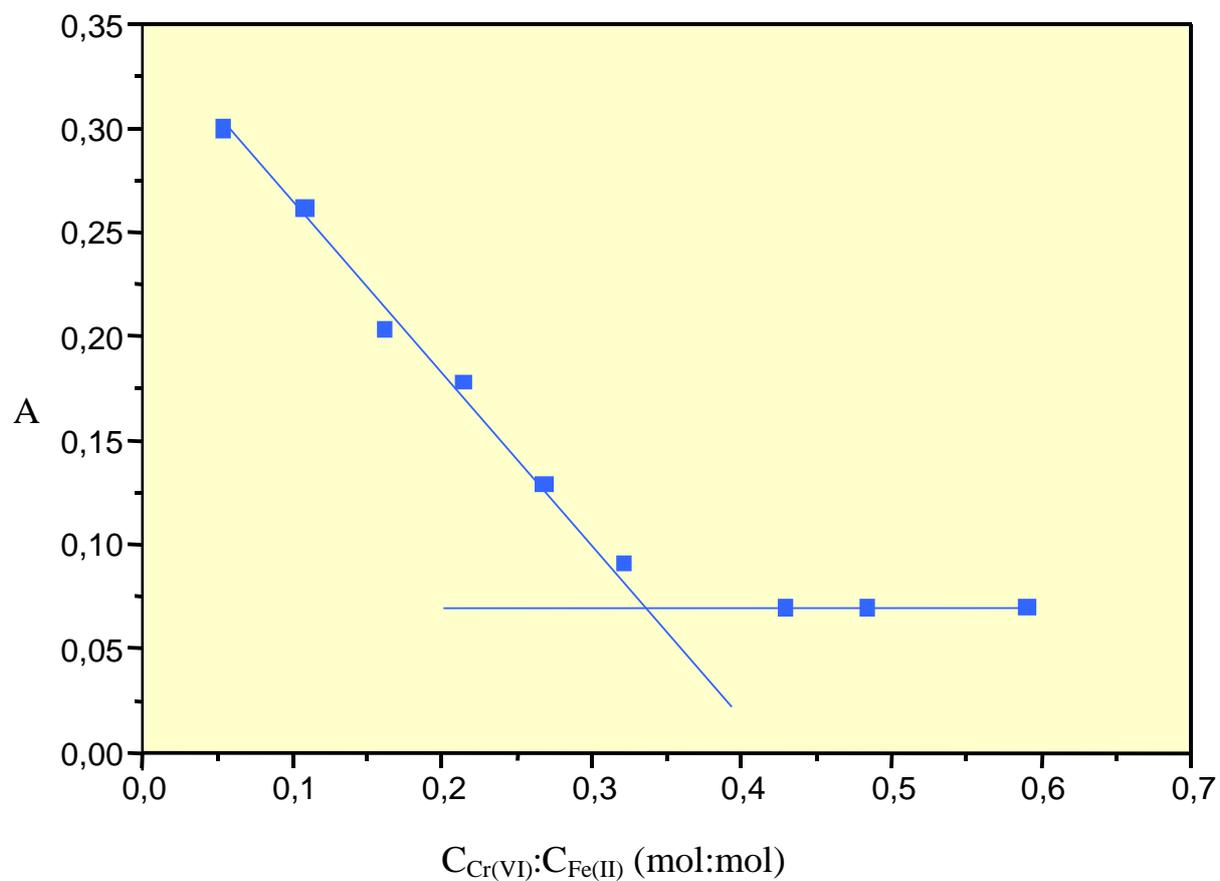


Figura 12. Titulação espectrofotométrica de 0,36 μmol de Fe(II) com Cr(VI)

7.3.10 - Efeito da quantidade de Cr(III)

O objetivo deste estudo é investigar a influência da quantidade de Cr(III) na reação de oxi-redução, assim como na formação do complexo Fe(II)-Br-PADAP.

Procedimento

Medir 2,5 ml de solução de Cr(VI) $2 \mu\text{g ml}^{-1}$ e adicionar a diferentes balões volumétricos de 25 ml. Acrescentar, sob agitação, quantidades variáveis de 0,0 a 7,5 ml de solução de Cr(III) $50 \mu\text{g ml}^{-1}$, 2,0 ml de solução de Fe(II) $20 \mu\text{g ml}^{-1}$, 4,0 ml de Br-PADAP 0,03% (m/v) e 5,0 ml de solução tampão acetato 4 mol l^{-1} . Após 5 minutos, adicionar 1,0 ml de EDTA 0,1% (m/v) agitando a solução e aguardar 5 minutos. Completar o volume do balão com água deionizada, homogeneizar, e medir a absorvância a 748 nm.

Resultados

De acordo com a figura 13, a quantidade de Cr(III) até 75 vezes a quantidade Cr(VI) não provoca alteração significativa no sinal de absorvância, quando comparado com o sinal obtido para o Cr(VI) em ausência de Cr(III).

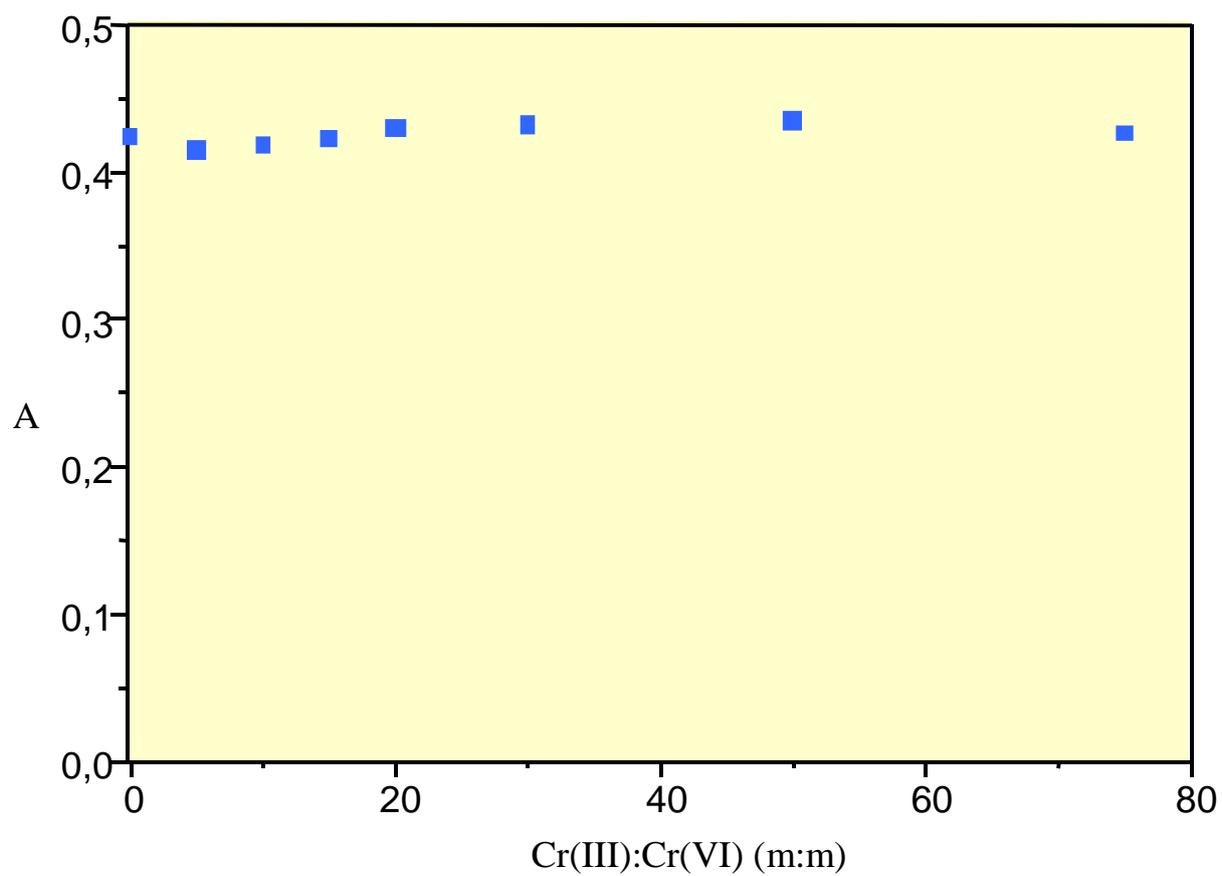


Figura 13. Efeito da quantidade de Cr(III)

7.3.11 - Curva analítica para determinação de Cr(VI)

Procedimento

Medir alíquotas de solução contendo 0 a 10 μg de Cr(VI) e adicionar a diferentes balões volumétricos de 25 ml. Acrescentar, sob agitação, 2,0 ml de Fe(II) 20 $\mu\text{g ml}^{-1}$, 4,0 ml de Br-PADAP 0,03% (m/v) e 5,0 ml de tampão acetato 4 mol l^{-1} . Após 5 minutos, adicionar 1,0 ml de EDTA 0,1% (m/v), agitando a solução e aguardar durante 5 minutos. Completar o volume do balão com água deionizada, homogeneizar, e medir a absorvância a 748 nm.

Resultados

Os valores de absorvância usados para plotar a curva analítica mostrada na figura 14, são devidos à reação de Cr(VI) com Fe(II) e foram obtidos fazendo a diferença entre os valores de absorvância de Fe(II) em ausência de Cr(VI) e em presença de Cr(VI).

Equação da curva obtida

$$\Delta A = 1,33343x - 0,00066, \text{ com } x \text{ expresso em } \mu\text{g. ml}^{-1}.$$

Coefficiente de correlação $r = 0,999$

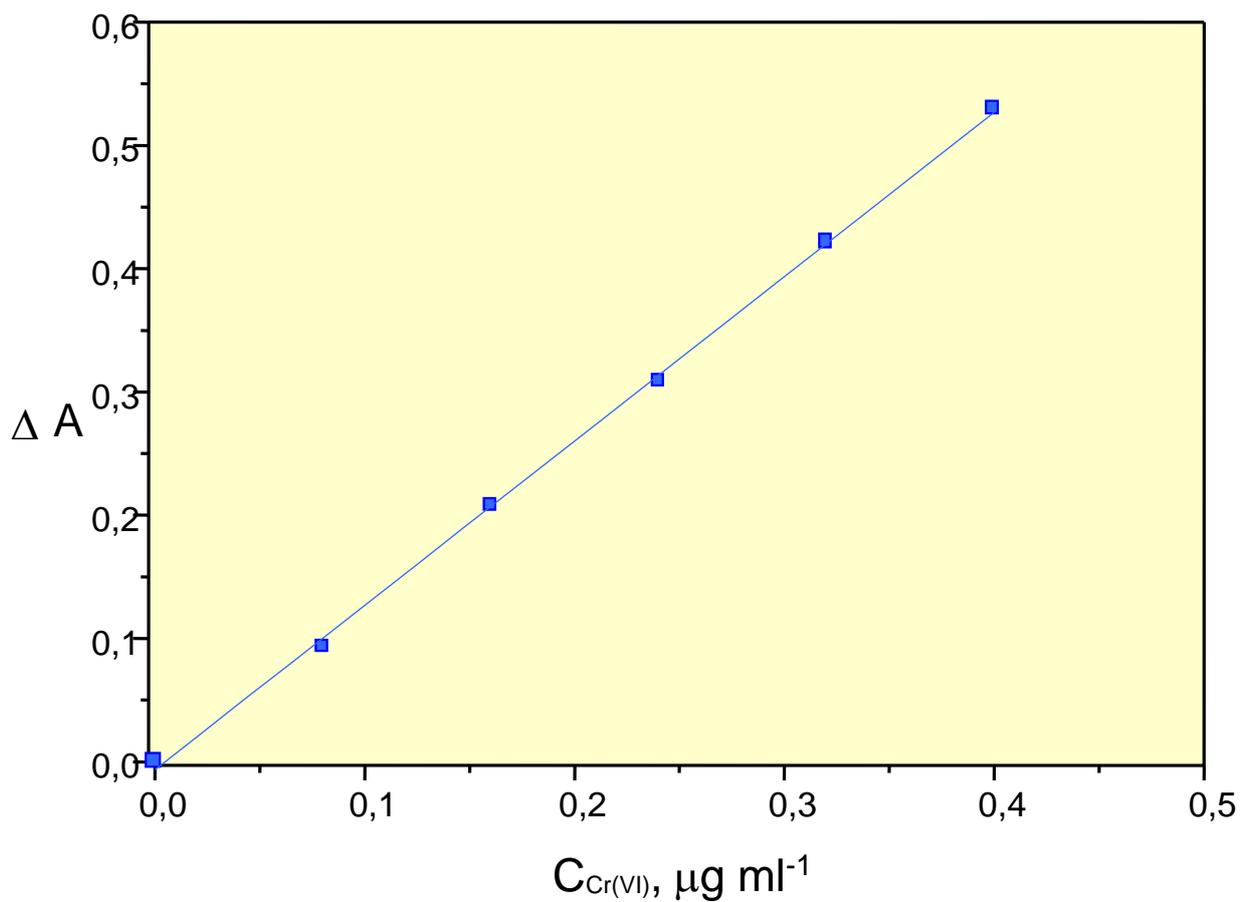


Figura 14. Curva analítica para determinação indireta de Cr(VI). Condição: 0 a 10 μg de Cr(VI) por 25 ml. Equação da curva: $\Delta A = 1,33343x - 0,00066$. Coeficiente de correlação: 0,999.

7.3.12 - Reprodutibilidade do método proposto

Procedimento

Medir 2,0 ml de solução de Cr(VI) $2 \mu\text{g ml}^{-1}$ e adicionar a diferentes balões volumétricos de 25 ml. Acrescentar, sob agitação, 2,0 ml de solução de Fe(II) $20 \mu\text{g ml}^{-1}$, 4,0 ml de Br-PADAP 0,03% (m/v) e 5,0 ml de solução tampão acetato 4 mol l^{-1} . Após 5 minutos, adicionar 1,0 ml de EDTA 0,1% (m/v), agitando a mistura. Completar o volume do balão com água deionizada, homogeneizar, e medir a absorvância a 748 nm.

Resultados

A tabela 6 mostra os resultados obtidos com intervalo de confiança de 95%

Tabela 6. Repetibilidade do método proposto

Média	4,02
Desvio padrão	0,12
Máximo	4,19
Mínimo	3,79
Número de Experimentos	10

7.3.13 - Características analíticas do método proposto

A curva analítica obtida com este método é linear na faixa de concentração de Cr(VI) de $7,4 \times 10^{-2}$ a $10,0 \mu\text{g}$ por 25 ml.

Os parâmetros estatísticos do método são apresentados na tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros estatísticos do método

Absortividade molar	$6,93 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Limite de detecção	$0,88 \text{ ng l}^{-1}$
Limite de quantificação	$2,95 \text{ ng ml}^{-1}$
Sensibilidade de calibração	$1,333 \text{ ml } \mu\text{g}^{-1}$
Sensibilidade analítica	$206,59 \text{ ml } \mu\text{g}^{-1}$
Inverso da sensibilidade analítica	$4,84 \text{ ng ml}^{-1}$
Sensibilidade de Sandell	$0,75 \text{ ng cm}^{-2}$
Coefficiente de variação	1,29%
Intervalo de confiança de 95%	

7.3.14 - Efeito de outros íons sobre o método proposto

Procedimento

Medir as quantidades de soluções dos íons relacionados na tabela 8, variando, separadamente, a massa de cada elemento e adicionar a diferentes balões volumétricos de 25 ml. Acrescentar, sob agitação, 2,5 ml de solução de Cr(VI) $2 \mu\text{g ml}^{-1}$, 1,0 ml de solução de Cr(III) $5,0 \mu\text{g ml}^{-1}$, 1,0 ml de solução de Fe(II) $20 \mu\text{g ml}^{-1}$, 4 ml de Br-PADAP 0,03% (m/v) e 5,0 ml de tampão acetato 4mol l^{-1} . Após 5 minutos, adicionar 1,0 ml de EDTA 0,1% (m/v) agitando a solução. Completar o volume do balão com água deionizada, homogeneizar, e medir a absorvância a 748 nm.

Resultados

De acordo com os resultados apresentados na tabela 8, o estudo de íons interferentes na determinação indireta de Cr(VI), mostrou que os íons V(IV), V(V), Cu(II), Co(II), nitrito e tartarato não podem estar presentes no sistema acima das quantidades especificadas. Os demais íons listados na tabela 8, foram testados na razão de 50:1 com Cr(VI) e não alteraram, de forma significativa, o sinal de absorvância. Considerar com alteração significativa um decréscimo ou aumento maior que $\pm 5\%$ no sinal de absorvância de uma solução de $5 \mu\text{g}$ de Cr(VI).

Tabela 8. Efeito de outros íons sobre o método proposto

Íon	Quantidade máxima permitida (μg)
Ni^{+2}	*
Ca^{+2}	*
Mg^{+2}	*
Sn^{+2}	*
Ba^{+2}	*
Na^{+1}	*
Cd^{+2}	*
Pb^{+2}	*
Hg^{+2}	*
Ti^{+4}	*
As^{+3}	*
Zn^{+2}	*
U^{+6}	*
Mo^{+6}	*
K^{+1}	*
Mn^{+2}	*
Al^{+3}	*
Fe^{+3}	*
W^{+6}	*
V^{+5}	25,0
V^{+4}	4,0
Cu^{+2}	85,0
Co^{+2}	0,1
Br^{-}	*
ClO^{-3}	*
Cl^{-}	*
NO_3^{-}	*
HCO_3^{-}	*
F^{-}	*
PO_4^{-3}	*
SO_4^{-2}	*
Oxalato	*
Tartarato	40,0
NO_2^{-}	55,0

* 250 μg do íon não interferiu no sistema

7.3.15 - Procedimento recomendado

Transferir a amostra que contém cromo(VI) em uma faixa de $7,4 \times 10^{-2}$ a $10,0 \mu\text{g}$ para um balão volumétrico de 25 ml. Adicionar, sob agitação, 2,0 ml de solução de Fe(II) $20 \mu\text{g ml}^{-1}$, 4 ml de Br-PADAP 0,03% (m/v) e 5,0 ml de tampão acetato 4 mol l^{-1} (pH 5,75). Após 5 minutos adicionar 1,0 ml de EDTA 0,1% (m/v), agitando a solução. Completar volume do balão com água deionizada, homogeneizar, e medir a absorvância a 748 nm. A figura 15 mostra um esquema do procedimento recomendado.

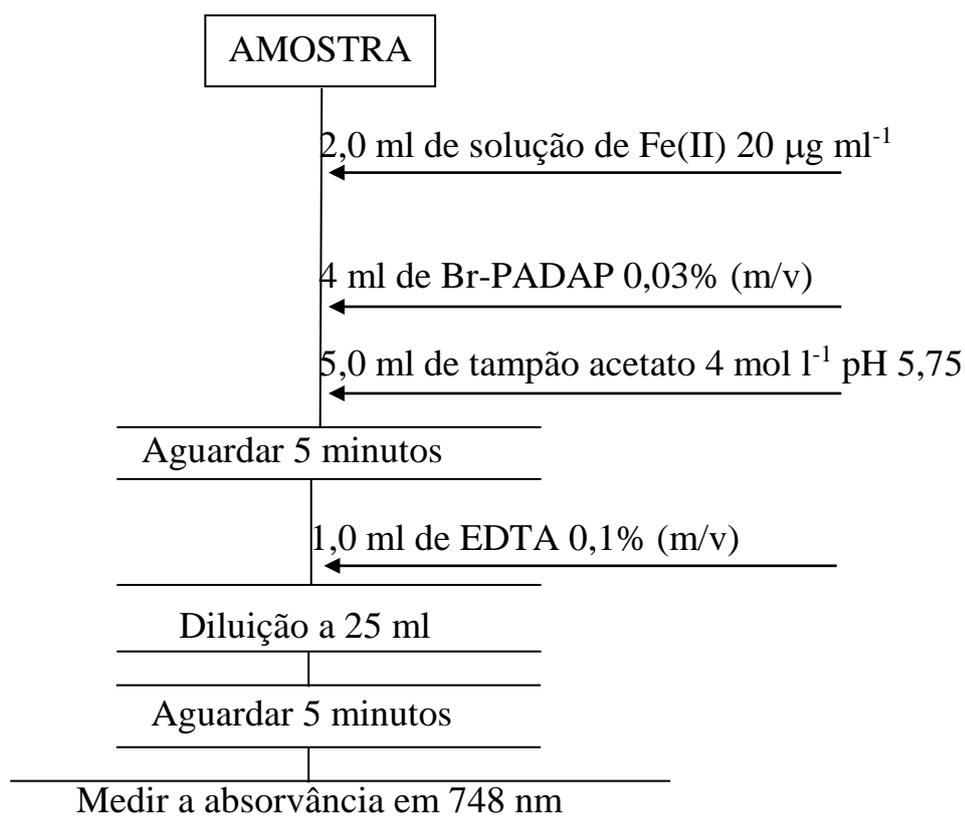


Figura 15. Esquema do procedimento recomendado

7.3.16 - Aplicação

Amostras

As amostras de água foram coletadas em 11/12/1999 na cidade de Pojuca-BA, no efluente do rio Catu, nas proximidades da empresa FERBASA, produtora de aços inoxidáveis de alto e baixo teor de carbono, a qual utiliza, como um dos minérios, a cromita. As amostras designadas por A1 e A2 foram coletadas, respectivamente, a aproximadamente 500 e 200 m da empresa. Foram estocadas em recipientes plásticos e conservadas em banho de gelo durante o transporte.

As amostras foram filtradas em filtros de acetato de celulose 0,45 μm usando bomba de vácuo (compressor – aspirador DIA-PUMP) e analisadas sem ter sido previamente acidificadas.

Procedimento

Usar uma alíquota de 10 ml da amostra e adicionar a diferentes balões de 25 ml. Acrescentar, sob agitação, 2 ml de Fe(II) $20 \mu\text{g ml}^{-1}$, 4 ml de Br-PADAP 0,03% (m/v) e 5 ml de tampão acetato 4 mol l^{-1} . Após 5 minutos adicionar 3 ml de EDTA 1,0% (m/v), agitando a solução. Completar o volume do balão com água deionizada, homogeneizar, e medir a absorvância a 748 nm.

O teste de recuperação foi feito adicionando-se $0,75 \mu\text{g}$ de Cr(VI) a diferentes balões volumétricos de 25 ml contendo uma alíquota de 10 ml da amostra.

Resultados das análises das amostras de água do efluente do rio Catu

A comparação dos resultados obtidos para os dois métodos, conforme pode ser observado na tabela 9, mostrou que o método proposto, sistema Fe(II)-Br-PADAP, foi eficiente para determinação de traços de Cr(VI) nas amostras analisadas. Para tanto, foram observados os percentuais de recuperações obtidos, sendo considerados satisfatórios, o que comprova a eficiência do método usado. Considerar recuperação satisfatória quando a mesma variar de 90 a 110%.

Tabela 9. Resultados das análises das amostras de água do rio Catu

8 - Conclusões

Para amostras em pH ácido ou ligeiramente ácido, a concentração de H_2SO_4 na solução padrão de Fe(II) foi suficiente o bastante para manter o pH da amostra de forma a permitir que a reação de oxi-redução se processasse instantaneamente. Contudo, para amostras em pH básico a reação de oxi-redução ficou comprometida.

A formação do complexo foi favorecida quando em pH variando entre 4,41 e 5,44, sendo empregadas soluções-tampão 2 mol L^{-1} de pH variando entre 4,49 e 5,99

O uso de EDTA é indispensável para mascarar o Fe(III) formado durante a reação de oxi-redução e o Fe(III) que possa estar presente no sistema.

A concentração de Cr(III) quando até 75 vezes maior do que a concentração de Cr(VI) não interfere no sistema.

A ordem de adição dos reagentes, na determinação indireta de Cr(VI) é de fundamental importância. O EDTA só pode ser adicionado ao sistema após a formação do complexo Fe(II)-Br-PADAP.

O procedimento proposto apresenta sensibilidade maior que a maioria dos métodos espectrofotométricos conhecidos, como por exemplo, o método da difenilcarbazida.

O procedimento proposto foi aplicado para determinação de Cr(VI) em amostras de água do efluente do rio Catu, sendo considerados satisfatórios os resultados obtidos.

9 - Referências Bibliográficas

- 1 - Wei, F. S.; Zhu, Y. R.; Shen, N. K.; *Huaxue Shiji* **1980**, 52.
- 2 - Ueno, K.; Imamura, T.; Cheng, K. L.; *Handbook of Organic Analytical Reagents*, CRC Press, Flórida, 1992, p. 185.
- 3 - Wehber, P.; *Z. Anal. Chem.* **1957**, 158, 10.
- 4 - Yotsuyanagi, T.; Takeda, Y.; Yamashita, R.; Aomura, K.; *Anal. Chim. Acta* **1973**, 67, 297.
- 5 - Yotsuyanagi, T.; Ito, J.; Aomura, K.; *Talanta* **1969**, 16, 1611.
- 6 - Kaneniwa, N.; *Kanazawa Yakugakubu Kenkyu Nempo* **1959**, 9, 27.
- 7 - Ferreira, S. L. C., *Talanta* **1988**, 35(6), 485.
- 8 - Ferreira, S. L. C.; Andrade, M. G. M.; Lobo, I. P.; Costa, A. C. S.; *Anal. Lett.* **1991**, 24(9), 1675.
- 9 - Teixeira, L. S. G.; Costa, A. C. S.; Queiroz, A. S.; Amorim, A. M. M.; Bomfim, O. N.; Ferreira, S. L. C.; *Mikrochim. Acta* **1998**, 129, 103.
- 10 - Ferreira, S. L. C.; Costa, A. C. S.; Andrade, H. A. S.; *Microchem. J.* **1991**, 44, 63.

11 - Ferreira, S. L. C.; Costa, A. C. S.; Andrade, H. A. S.; *Mikrochim. Acta* **1993**, 111, 119.

12 - Ferreira, S. L. C.; Queiroz, A. S.; Assis, J. C. R.; Korn, M. G. A.; Costa, A. C. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, 8(6), 621.

13 - Johnson, D.A.; Florence, T.M.; *Talanta* **1975**, 22, 253.

14 - Gusev, S. I.; Schurova, L. M.; *Zh. Anal. Khim.* **1966**, 21, 1042.

15 - Johnson, D. A.; Florence, T. M.; *Anal. Chim. Acta* **1971**, 53, 73.

16 - Djane Santiago de Jesus; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química da UFBA, Salvador-Ba.1995.

17 - Florence, T. M.; Farrar, Y.; *Anal. Chem.* **1963**, 35, 1613.

18 - Nan, Z.; Chun-xiang, H.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1989**, 334(7), 641 - IA68.

19 - Chen, X.; Zhao, X.; Kou, Z.; Hu, Z.; *Mikrochim. Acta* **1991**, I, 279.

20 - Fu-sheng, W.; Pei-hua, Q.; Nai-kui, S.; Fang, Y.; *Talanta* **1981**, 28, 189.

21 - Fu-sheng, W.; Yu-Qin, L.; Fang, Y.; Nai-Kui, S., *Talanta* **1981**, 28, 694.

-
- 22 - Martinez, L. D.; Gasquez, J. A.; Olsina, K. A.; Marchevsky, E. J.; *J. Anal. Chem.* **1996**, 51(4), 401.
- 23 - D` Angelo, J.; Fernandez, J.; Martinez, L.; Marchevsky, E.; *J. Anal. Chem.* **1999**, 54(6), 586.
- 24 - Fang, G.; Miao, C.; *Analyst* **1985**, 110, 65.
- 25 - Rathaiah, G. V.; Eshwar, M. C.; *Analyst* **1986** janeiro, 111, 61.
- 26 - Costa, A. C. S.; Ferreira, S. L. C.; Lobo, I. P.; *Talanta* **1993**, 40(8), 1267.
- 27 - Ferreira, S. L. C.; Costa, A. C. S.; Jesus, D. S.; *Talanta* **1996**, 43, 1649.
- 28 - Ferreira, S. L. C.; Jesus, D. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, 7(2), 109.
- 29 - Ferreira, S. L. C.; Bandeira, M. L. S. F.; Lemos, V. A.; Santos, H. C.; Costa, A. C. S.; Jesus, D. S.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, 357, 1174.
- 30 - Costa, A. C. S.; Teixeira, L. S. G.; Jaeger, H. I.; Ferreira, S. L. C.; *Mikrochim. Acta* **1998**, 130, 41.
- 31 - Rong, O.; Li, H.; Lin, L.; Li, M.; *Fenxi Huaxue* **1982**, 10(4), 224-6, 253.
Chem. Abstr **1983**, 98:82936v.

32 - Abu-Zuhri, A. Z.; *Indian J. Chem.* **1983**, 22A(10), 909. *Anal. Abstr.* **1985**, 3B115.

33 - Wu, X.; *Lihua Jianyan, Huaxue Fence* **1987**, 23(2), 95. *Anal. Abstr.* **1988**, 1B227.

34 - Yan, G.; *Fenxi Shiyanshi* **1988**, 7(1), 61. *Anal. Abstr.* **1988**, 8B77.

35 - Wang, B.; Song, N.; *Fenxi Huaxue* **1988**, 16(5), 402. *Anal. Abstr.* **1989**, 1B158.

36 - Oszwaldowski, S.; *Analyst* **1995** junho, 120, 1751.

37 - Wang, H.; Miao, Y.; Zhang, H.; Cheng, J.; *Talanta* **1994**, 41(5), 685.

38 - Pancras, J. P.; Puri, B. K.; Taher, M. A.; Dehzoei, A. M.; Sheibani, A.; *Talanta* **1998**, 46, 1107.

39 - Taher, M. A.; Puri, B. K.; *Talanta* **1996**, 43, 247.

40 - Wang, J.; Lu, J.; *Talanta* **1995**, 42(3), 331.

41 - Zhou, J.; Neeb, R.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1990**, 338, 905.

42 - Jin, W.; Wang, J.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, 245, 77.

43 - Ullmann's; *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A7, Fifth Edition, VCH, New York, 1986, p.43.

44 - Felcman, J.; *Elementos químicos importante para vida - Cromo*, Rebizzi S/A Gráfica e Editora, São Paulo, 1993.

45 - Ohlweiler, O. A.; *Química Inorgânica*, vol. III, Editora Edgard Blucher LTDA, São Paulo, 1973, p. 538.

46 - Beinrohr, E.; Manová, A.; Dzurov, J.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, 355, 528.

47 - Shrivastava, A. K.; *Anal. Chem.* **1995**, 14(3), 143.

48 - Lund, W.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1990**, 337, 557.

49 - Marczenko, Z.; *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*, 2^a ed., Editora John Wiley & Sons, New York, 1986, p. 233.

50 - Adam, J.; Pribil, R.; *Talanta* **1974**, 21, 616.

51 - Gardner, M. J.; Ravenscroft, J. E.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, 354, 602.

52 - Au-Yeung, S. C. F.; Fan, S. Y.; Yu, J. C.; Chiu, W. L. A. K.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1998**, 361, 210.

-
- 53 - Manzoori, J. L.; Shemirani, F.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, 10, 881.
- 54 - Cline, R. W.; Simmons, R. E.; Rossmassler, W. R.; *Anal. Chem.* **1958**, 30(6), 1117.
- 55 - Fuhrman, D. L.; Latimer Jr., G. W.; *Talanta* **1967**, 14, 1199.
- 56 - Beere, H. G.; Jones, P.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, 293, 237.
- 57 - Sule, P. A.; Ingle Jr., J. D.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, 326, 85.
- 58 - Demirata, B.; Tor, I.; Filik, H.; Afsar, H.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, 356, 375.
- 59 - Kar, K. R.; Singh, S.; *Mikrochim. Acta* **1970**, 279.
- 60 - Ososkov, V.; Kebbekus, B.; Chesbro, D.; *Anal. Lett.* **1996**, 29(10), 1829.
- 61 - Pannain, M. C.; Santelli, R. E.; *Talanta* **1995**, 42, 1609.
- 62 - Bet-Pera, F.; Jaselskis, B.; *Analyst* **1981**, 106, 1234.
- 63 - Teshima, N.; Ayukawa, K.; Kawashima, T.; *Talanta* **1996**, 43, 1755.
- 64 - Abdullah, K. A.; Hassan, Y. I.; Bashir, W. A.; *Microchem. J.* **1982**, 27, 319

-
- 65 - Gao, R. M.; Zhao, Z. Q.; Zhou, Q. Z.; Yuan, D. X.; *Talanta* **1993**, 40, 637.
- 66 - Fasolo, G. B.; Malvano, R.; Massaglia, A.; *Anal. Chim. Acta* **1963**, 29, 569.
- 67 - Zhao, Z.; Gao, R.; Li, J.; Liu, S.; Liu, H.; *Microchem. J.* **1998**, 58, 1.
- 68 - Kabasakalis, V.; *Anal. Lett.* **1993**, 26(10), 2269.
- 69 - Korn, M.; Korn, M. G. A.; Reis, B. F.; Oliveira, E.; *Talanta* **1994**, 41(12), 2043.
- 70 - Ohlweiler, O. A.; *Química Analítica Quantitativa*, vol. 2, Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, 1974, p. 570.