

Antônio Celso Spínola Costa\*, Júlio César Rosa Assis, André Luís Carvalho Torres, Sérgio Luís Costa Ferreira, Maria das Graças Andrade Korn e Leonardo Sena Gomes Teixeira  
 Instituto de Química - Universidade Federal da Bahia - 40170-290 - Salvador - BA

Recebido em 7/1/98; aceito em 9/6/98

**SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM WITH EDTA USING MICROWAVE OVEN.** Cr(III) slowly forms a violet complex with EDTA at pH 2.5-5.0 under normal conditions. The complex formation can be accelerated by irradiating the reacting mixture with microwave energy. The complex Cr(III)-EDTA is completely formed within 3 minutes of microwave irradiation and followed by a simple and rapid method for spectrophotometric determination of chromium. The method may be successfully applied to determination of chromium in catalyst.

**Keywords:** chromium; EDTA; spectrophotometric; microwave oven.

## INTRODUÇÃO

A aplicação do forno microondas como fonte de energia vem crescendo na química analítica em técnicas para digestão de amostras, extração e pré-concentração ou para aceleração de reações<sup>1</sup>.

As reações de formação de complexo do cromo(III), em meio aquoso, apresentam dificuldades devidas à inércia química natural dos íons Cr(III) fortemente solvatados,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+2}$ . Por esse motivo, a determinação espectrofotométrica do cromo envolve normalmente reações com aquecimento prolongado, variando de 20 a 130 minutos, a depender do reagente, muitas vezes usando refluxo, para acelerar a reação do cromo com os ligantes<sup>3-9</sup>. A Tabela 1 mostra alguns reagentes usados em determinações espectrofotométricas do cromo e as condições reacionais para que a reação entre o ligante e o metal se complete.

**Tabela 1.** Métodos espectrofotométricos para determinação de cromo.

Reagente	Condições Reacionais	Referência
Alaranjado de Xilenol	aquecimento por 20 minutos	3
PAN	aquecimento por 35 minutos	4
TAR	refluxo por 45 minutos	5
PAR	refluxo por 130 minutos	6
Br-PADAP	aquecimento por 45 minutos	7
Br-PADAP	refluxo 40 minutos	8
EDTA	aquecimento por 30 minutos	9
EDTA	radiação ultrasônica por 7 minutos	10
EDTA	microondas por 3 minutos	Este trabalho

O ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) forma um complexo violeta, extremamente estável, com o cromo(III), bastante utilizado na determinação espectrofotométrica de macroquantidades de cromo<sup>9-11</sup>, entretanto, esta reação é muito lenta à temperatura ambiente. No presente trabalho, usou-se a energia de microondas para acelerar a velocidade de reação do

cromo(III) com o EDTA, onde, com apenas 3 minutos de irradiação, o complexo é totalmente formado. O método foi testado na determinação de cromo em catalisadores à base de cromo-alumina.

## EXPERIMENTAL

### Reagentes

Solução padrão de cromo 0,048 mol/L. Foi preparada pela dissolução de 3,536 g de dicromato de potássio (Merck) em água e o volume completado a 500 mL.

Ácido ascórbico 0,57 mol/L. Foi dissolvido 10 g de ácido ascórbico (Merck) com água e o volume completado a 100 mL. A solução era preparada imediatamente antes do uso.

Solução do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) 0,1 mol/L. Foi dissolvido 18,5 g do sal di-sódico do EDTA (Reagen) em água e o volume completado a 500 mL.

Solução tampão ácido acético/ acetato de sódio 1 mol/L pH 4,75. Foi preparada ajustando-se uma solução de acetato de sódio (Merck) 1 mol/L com solução de ácido acético (Merck) 1 mol/L para pH= 4,75.

Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico usando água destilada-desionizada.

### Instrumental

As medidas e os espectros de absorção foram obtidos em espectrofotômetro UV-visível Varian Cary 1E, utilizando-se células de 10 mm de caminho óptico. As medidas de pH foram realizadas em potenciômetro Analyser, modelo pH 300. Como fonte de energia utilizou-se um forno de microondas doméstico Sanyo 700 watts.

### Procedimento

Transferiu-se uma alíquota da solução padrão contendo de 0,8 a 25 mg (0,015 a 0,48 mmol) de cromo para béquer de 250 mL. Adicionou-se 20 mL da solução EDTA, 2 mL da solução de ácido ascórbico, 5 mL do tampão e 10 mL de água. Irradiou-se, então, a solução contida no béquer em forno de microondas, por 3 minutos, em 700 watts de potência. Após arrefecimento da solução à temperatura ambiente, transferiu-se a solução para balão volumétrico de 100 mL, levou-se ao volume com água desionizada e fez-se a leitura em 542 nm.

E-mail: lsgt@ufba.br ou slcf@ufba.br

As preparações das amostras de catalisadores foram feitas através da dissolução com água régia, sob aquecimento, com posterior diluição com água desionizada para um volume apropriado.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### O Espectro

Espectros de absorção do complexo Cr(III)-EDTA foram feitos empregando-se água desionizada como solução de referência. O complexo apresentou um máximo de absorção na região do visível em 542 nm, como mostra a Figura 1.

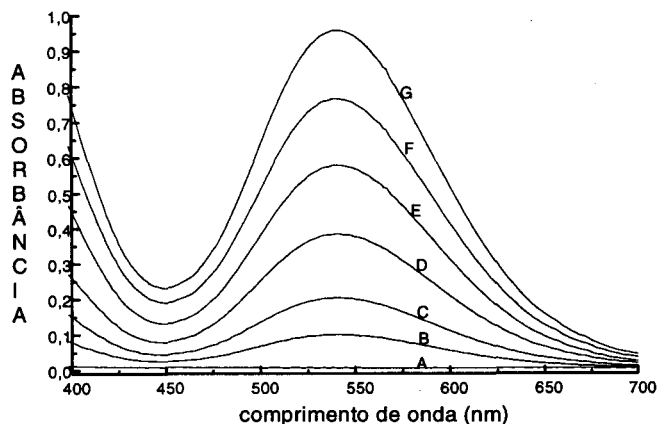


Figura 1. Espectros de absorção do complexo Cr(III)-EDTA contendo concentrações crescentes de cromo (pH=4,75). A)  $0,0 \text{ mol/L}$ ; B)  $4,81 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ; C)  $9,62 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ; D)  $1,92 \times 10^{-3}$ ; E)  $2,88 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ; F)  $3,85 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ; G)  $4,81 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ .

### Estabilidade do complexo

Mediu-se a variação da absorbância do complexo em função do tempo e o complexo Cr(III)-EDTA, uma vez formado, mostrou-se estável por 24 horas pelo menos.

### Efeito do pH e da Quantidade da Solução Tampão

Em soluções contendo 12 mg de cromo variou-se o pH de 1,5 a 8,0 e verificou-se que, a faixa ótima de pH, onde o sinal de absorbância é máximo para formação do complexo, está situada entre 2,5 a 5.

Foi escolhido pH 4,75, usando-se uma solução tampão acetato de sódio/ácido acético 1 mol/L. Variou-se o volume de 5 a 15 mL da solução tampão e observou-se que, nesta faixa de concentração, o tampão não influencia de maneira significativa o sinal de absorbância do complexo.

### Estudo do Tempo de Irradiação

Variou-se o tempo de irradiação sobre a amostra no forno de microondas de 0 a 7 minutos na potência de 700 watts. O complexo é totalmente formado a partir de 3 minutos de irradiação, conforme mostra a Figura 2. A temperatura atingida com 3 minutos de irradiação é de  $92^{\circ}\text{C}$ .

### Efeito da Quantidade de EDTA

Variou-se a concentração de EDTA no sistema e observou-se que para proporções EDTA/cromo variando de 3:1 até 18:1 (mol/mol), o EDTA não influencia de maneira significativa o sinal de absorbância do complexo.

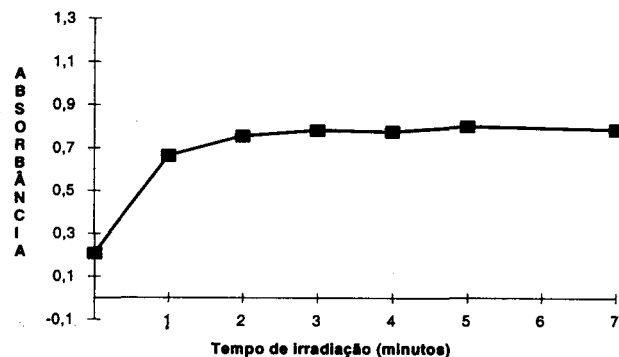


Figura 2. Efeito do tempo de irradiação na formação do complexo Cr(III)-EDTA.  $[\text{Cr}^{3+}] = 3,85 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

### Estudo da Quantidade do Ácido Ascórbico

O ácido ascórbico deve ser utilizado quando o cromo estiver presente na forma de Cr(VI) para reduzi-lo a Cr(III). Partindo-se de uma solução contendo apenas Cr(III), não é necessária a utilização do ácido ascórbico e a reação acontece na mesma velocidade de quando o mesmo está presente. Variou-se a proporção ácido ascórbico/cromo de 8:1 até 40:1 (mol/mol) e observou-se que, nesta faixa de concentração, o ácido ascórbico não influencia de maneira significativa o sinal de absorbância do complexo. A presença do ácido ascórbico permite, assim, a determinação de cromo total em uma amostra contendo Cr(VI) e Cr(III).

### Estudo da Ordem de Adição dos Reagentes

O estudo da ordem de adição de reagentes mostrou que os reagentes podem ser adicionados em qualquer ordem.

### Estudo dos interferentes

A interferência de vários cátions na determinação espectrofotométrica de cromo com EDTA foi estudada. Este estudo foi desenvolvido em soluções contendo 10 mg/100 mL de cromo. Fixou-se o limite de tolerância de erro em  $\pm 2\%$  do sinal de absorbância obtido para 10 mg/100 mL de cromo. Nestas condições, 200 mg /100 mL de alumínio, bário, bismuto, cádmio, cálcio, chumbo, estrôncio, lantânio, manganês, mercúrio, molibdênio, tungstênio, titânio, urânio, vanádio e zinco, não interferem. 50 mg/ 100 mL de cobre, cobalto, níquel e ferro, também não interferem.

### Aplicação

Foi observada obediência à lei de Beer quando variou-se a concentração de cromo de  $1,54 \times 10^{-4}$  a  $4,81 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ . A curva analítica encontrada foi:  $A = 2,00 \times 10^2 C (\text{mol/L}) + 0,001$ , medindo-se as absorbâncias em 542 nm contra um branco de água desionizada.

A curva analítica foi feita como descrita no procedimento experimental. A sensibilidade analítica<sup>12</sup>, a sensibilidade de calibração<sup>13</sup>, o limite de detecção, o limite de quantificação<sup>13</sup>, o coeficiente de correlação, bem como outros parâmetros analíticos, são apresentados na Tabela 2.

O método proposto foi aplicado na determinação de cromo total em 5 amostras de catalisadores, à base de cromo-alumina, usados na combustão catalítica do metano. A Tabela 3 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos pelo presente método e empregando-se a técnica de espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP/AES). Os resultados são apresentados em % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  com nível de confiança de 95% para três replicatas de cada amostra.

**Tabela 2.** Características analíticas do método proposto.

Absortividade Molar	$2,00 \times 10^2 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
Sensibilidade de Calibração	$3,83 \times 10^{-3} \text{ mL} \cdot \mu\text{g}^{-1}$
Coeficiente de correlação (N=7)	0,99996
Sensibilidade Analítica (100 $\mu\text{g/mL}$ de cromo)	$0,57 \text{ mL} \cdot \mu\text{g}^{-1}$
Limite de detecção ( $3\delta$ )	$2,4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
Limite de quantificação ( $10\delta$ )	$8,0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
Faixa dinâmica linear	$8,0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ a $250 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
Coeficiente de Variação	1,54% (N = 10)

(N)- número de determinações

**Tabela 3.** Análise de cromo em catalisadores.

Amostra	% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (ICP-AES)	% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Cr-EDTA)
Cat 1	$6,75 \pm 0,10$ (3)	$6,43 \pm 0,06$ (3)
Cat 2	$4,07 \pm 0,09$ (3)	$4,09 \pm 0,05$ (3)
Cat 3	$10,60 \pm 0,08$ (3)	$10,82 \pm 0,00$ (3)
Cat 4	$22,83 \pm 0,14$ (3)	$23,13 \pm 0,17$ (3)
Cat 5	$22,67 \pm 0,17$ (3)	$21,76 \pm 0,15$ (3)

## CONCLUSÃO

O uso da irradiação de microondas é proposto para aceleração da reação entre o EDTA e o cromo(III) para determinação

espectrofotométrica do metal. O método estudado permite a determinação de cromo total de maneira rápida, prática, exata, seletiva e por um baixo custo, onde a utilização de aquecimentos prolongados são evitados.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FINEP pelos auxílios e bolsas recebidas.

## REFERÊNCIAS

- Zlotorzynski, A.; *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **1995**, *25*, 43.
- Zhao, Yi; Han, Gang; *Talanta* **1994**, *41*, 1247.
- Cheng, K. L.; *Talanta* **1967**, *14*, 875.
- Subrahmanyam, B; Eshwar, M. C.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 347.
- Subrahmanyam, B; Eshwar, M. C.; *Mikrochim. Acta* **1976**, *11*, 579.
- Yotsuyanagi, T.; Takeda, Y.; Yamashita, R.; Aomura, K.; *Anal. Chim. Acta* **1973**, *67*, 297.
- Fang, G.; Miao, C.; *Analyst* **1985**, *110*, 65.
- Fu-sheng, W.; Yu-rui, Z.; Pel-hua, Q.; Fang, Y.; Nai-kui, S.; *Mikrochim. Acta* **1982**, *2*, 67.
- Boef, G.; Jong, W. J.; Krijn, G. C.; Poppe, H.; *Anal. Chim. Acta* **1960**, *23*, 557.
- Patnaik, U.; Muralidhar, J.; *Talanta* **1995**, *42*, 553.
- Aikens, D. A.; Reilley, C. N.; *Anal. Chem.* **1962**, *34*, 1707.
- Skoog, D. A.; Leary, J. J.; *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, Florida **1992**.
- Medinilla, J.; Ales, F.; Sanchez, F. G.; *Talanta* **1986**, *33*, 329.