

ESTUDO COMPARATIVO DA SELETIVIDADE DE UM MÉTODO CINÉTICO-CATALÍTICO: A DETERMINAÇÃO DE Cr(VI) PELA OXIDAÇÃO DA *o*-DIANISIDINA PELO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

César Reis

Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa - 36571-000 - Viçosa - MG

João Carlos de Andrade e Roy Edward Bruns

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - CP 6154 - 13081-970 - Campinas - SP

Recebido em 5/1/98; aceito em 1/4/98

COMPARATIVE STUDY OF THE SELECTIVITY OF A KINETIC-CATALYTIC METHOD: THE DETERMINATION OF Cr(VI) BY OXIDATION OF THE *o*-DIANISIDINE BY HYDROGEN PEROXIDE. Selectivity studies for the determination of Cr(VI) using the catalytic oxidation of the *o*-dianisidine by hydrogen peroxide showed two distinct situations. In the first, when interferences were studied by a univariate procedure, Cr(III) and Cu(II) cause serious interferences even at the 2:1 proportion, relative to Cr(VI), while Fe(III) interfered at the 15:1 ratio and EDTA at the 10:1 ratio. On the other hand, when a multivariate investigation was performed, Cr(III) did not present any significant principal effects and its significant interaction effects were negative, in contrast to EDTA, that presented positive interaction effects although, like Cr(III), did not show significant interaction effects. In view of the interferent's action it became necessary to separate Cr(VI) by extraction with methylisobutylketone in a chloridric acid medium before its determination in vegetal and in wastewater from a cellulose industry samples. Using this procedure, the method precision is $\pm 0,5\%$ at the 10 ng/mL Cr(VI) concentration level. The detection and quantification limits, calculated by means of absorbance measurements of ten replicates of blank reagents were 1,1 and 3,2 ng/mL, respectively. The results obtained with real samples showed a relative standard deviation between 1,2% and 3,0% relative to their reference values.

Keywords: selectivity; kinetic method; experimental design.

INTRODUÇÃO

De acordo com a IUPAC¹, a seletividade é uma característica qualitativa que indica o grau ou extensão em que outras substâncias interferem na determinação de uma espécie por um dado procedimento. Um interferente é usualmente definido como um agente químico que causa um erro sistemático na determinação da espécie desejada e a magnitude da interferência poderia ser estabelecida em termos do desvio padrão.

Alguns métodos, tais como os catalíticos, são caracterizados por seus limites de detecção extremamente baixos, mas apresentam como desvantagem sua baixa seletividade, pois, a maioria das reações indicadoras são catalisadas por muitas espécies químicas².

O método catalítico para a determinação de Cr(VI), primeiramente desenvolvido por Buscarons e Artigas³, utiliza a reação de oxidação da *o*-dianisidina com peróxido de hidrogênio tendo como catalisador aquela espécie. De acordo com Kneebone e Freiser⁴, esta reação, além de ser catalisada por Cr(VI) é, também catalisada por Cr(III), Cu(II), Fe(III), Co(II), Mo(VI), V(V) e Ni(II), e algumas espécies como $H_2PO_4^-$, Mg(II), EDTA e Zn(II) diminuem a velocidade da reação catalisada.

No estudo da seletividade, a maioria dos pesquisadores utilizam a metodologia na qual um interferente é estudado de cada vez. Entretanto, esta metodologia não permite a verificação de efeitos de interação entre os interferentes que ocorreriam em amostras reais, visto que tais interferentes não estão atuando simultaneamente⁵. Desta maneira, um estudo multifatorial no qual todos os interferentes são estudados simultaneamente fornece informações mais seguras a respeito do comportamento das espécies em relação à seletividade do método.

O referido método catalítico para determinação de Cr(VI) é utilizado neste trabalho para: (i) demonstrar a importância da aplicação de planejamentos fatoriais no estudo da seletividade

das metodologias de determinação e (ii) determinar o teor de cromo total em amostras de material vegetal e de água residual.

PARTE EXPERIMENTAL

Soluções e reagentes

Os experimentos foram efetuados empregando-se água desionizada e reagentes de pureza analítica. Os ensaios usados para os planejamentos uni e multifatorial foram conduzidos em frascos de vidro com tampas de plástico, com capacidade para 30 mL.

A solução padrão de Cr(VI) 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$, foi preparada pela dissolução de 2,8289 g de $K_2Cr_2O_7 >99,5\%$ (MERCK) em um volume final de 1000 mL, aferido em balão volumétrico. Esta solução foi estocada em frasco de polietileno.

A solução de *o*-dianisidina (3, 3'-dimetoxibenzidina), 0,05 mol L^{-1} , foi preparada dissolvendo-se 1,2215 g do reagente (ALDRICH), sem prévia purificação, em acetona e o volume completado para 100 mL em balão volumétrico, sendo logo em seguida armazenada em frasco escuro.

As soluções de $Cr(NO_3)_3$, $Cu(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $Mg(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$ e $(NH_4)_2MoO_4$ utilizadas como interferentes, foram obtidas a partir de padrões certificados (SPEX), por diluições convenientes.

A solução de EDTA 0,1 mol L^{-1} foi obtida da dissolução de 3,722 g de $EDTANa_2$, (MERCK), em água e o volume completado para 100 mL em balão volumétrico. No teste de interferência, esta solução foi diluída para 0,002 mol L^{-1} .

A solução de $(NH_4)_2S_2O_8$ 1 mol L^{-1} , destinada à oxidação de todo o cromo a Cr(VI), foi preparada pela dissolução de 22,820 g do sal $(NH_4)_2S_2O_8$ (Mallinckrodt), em água, e o volume completado para 100 mL em balão volumétrico.

A solução tampão de hidrogenofalato de potássio ($HC_8H_4O_4^-$

Tabela 4. Resultados das determinações de cromo em amostras naturais.

Amostra	Cr ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Média \pm CV (%)	Cr ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) \pm CV (%)	erro relat. (%)
6378	4856	4725 \pm 2,6	4872* \pm 11,7	-3,0
	4612			
	4706			
AP	1348	1277 \pm 6,1	1300	-1,2
	1290			
	1193			
Água1	13,3	12,8 \pm 4,7	13,1 \pm 3,5	-2,3
	12,2			
	12,9			
Água2	13,2	13,0 \pm 1,5	13,2 \pm 3,5	-1,5
	13,0			
	12,9			

* Mediana dos valores, intervalo de aceitação do IPE para a amostra 6378 é [4301 — 5443] $\mu\text{g/kg}$.

em amostras de arsenito de gálio e soro sanguíneo, respectivamente, e obtiveram variações em torno de 12% para níveis de concentração comparáveis aos níveis das amostras de água na Tabela 5. Os teores de cromo encontrados nas amostras de água quando comparados com a determinação por espectrometria de absorção atômica utilizando forno de grafite, apresentaram erros relativos de apenas -2,3% e -1,5%, o que dá uma boa margem de confiabilidade.

A precisão do método foi determinada por meio do desvio padrão relativo, obtido de dez replicatas no ponto da curva de calibração, (Figura 2), correspondente a 10 ng mL^{-1} . Nesta concentração o desvio padrão relativo foi de 0,5%. Os limites de detecção e de quantificação¹¹ foram calculados através do desvio padrão dos valores das absorvâncias obtidas de dez replicatas do branco de reagentes, submetidas às condições de oxidação e extração, foram 1,1 ng mL^{-1} e 3,2 ng mL^{-1} respectivamente.

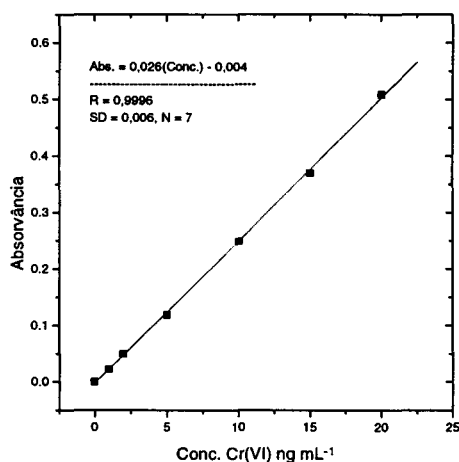


Figura 2. Curva de calibração obtida nas mesmas condições em que foram submetidas as amostras, após a dissolução.

CONCLUSÃO

As espécies interferentes investigadas apresentam comportamentos distintos de acordo com a metodologia utilizada. O método unifatorial, no qual apenas um interferente é estudado de cada vez, não permite que os efeitos de interação com outras espécies sejam analisados. Tal restrição causa deficiência na aplicação do método, pois as espécies interferentes atuam simultaneamente nas amostras reais. Desta maneira é necessário que utilizemos a metodologia multifatorial em estudos desta natureza, visto que os resultados mostraram o quanto desviamos da realidade quando estudamos isoladamente cada interferente.

REFERÊNCIAS

- Den Boef, G.; Hulanicki, A.; *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 553.
- Muller, H.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1982**, *13*, 312.
- Buscaróns, F.; Artigas, J.; *Anal. Chim. Acta* **1957**, *16*, 452.
- Kneebone, B. M.; Freiser, H.; *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 595.
- Legret, M.; Divet, L.; *Analisis* **1988**, *16*, 97.
- Dolmanova, I. F.; Shekhovtsova, T. N.; Peshkova, V.; *Zh. Analit. Khim* **1972**, *27*, 1981.
- Dolmanova, I. F.; Shekhovtsova, T. N.; *Zh. Analit. Khim.* **1977**, *32*, 1546.
- Montgomery, D. C., *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, Inc.; Singapore 1991, p. 293.
- Katz, S. A.; McNabb, W. M.; Hazel J. F.; *Anal. Chim. Acta* **1962**, *27*, 405.
- Pilkington E. S.; Smith, P. R.; *Anal. Chim. Acta* **1967**, *39*, 321.
- ACS Committee On Environmental Improvement, *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 2242.
- International Plant-analytical Exchange (IPE) Program, Bimonthly Report 91.1 - January/February 1991. OIC Dr. V. Houba, P. O. Box 8005, 6700 EC, Wageningen, Holanda.