

8. Myers, D.J. & Osteryoung, J., Determination of arsenic (III) at the parts-per-billion level by differential pulse polarography. *Analytical Chemistry*, v.45, n.2, pp. 267-271, 1973.
9. Viltchinskaia, E. A. *et al.*, Simultaneous determination of mercury and arsenic by anodic stripping voltammetry. *Electroanalysis*, v.9, n.8, pp. 633-670, 1997.
10. Sadana, R.S., Determination of arsenic in the presence of copper by differential pulse cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. *Analytical Chemistry*, v.55, n.2, pp. 304-307, 1983.
11. Jagner, D., Josefson, M. and Westerlung, S., Determination of arsenic (III) by computerized potentiometric stripping analysis. *Analytical Chemistry*, v.53, n.13, pp. 2144-2146, 1981.
12. Rach, P. & Seiler, H., *Polarography and Voltammetry in Trace Analysis*, ed. Hüthig, 1987.
13. Meites, L., *Polarographic Techniques*, ed. Interscience Publishers, 2nd edition, 1967.
14. Ewing, G.W., *Métodos Instrumentais de Análise Química*, v. 1, ed. Edgard Blücher Ltda., 1972.

Normalização de Metodologias de Química Analítica de Interesse do CETEM: Especiação de Cromo em Lixívias e Efluentes (Resultados Preliminares)

Renata de Pinho Gomes

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UERJ

Maria Inês C. Monteiro

Orientadora, Química Analítica, Ph.D.

Nilza M. Miranda de Oliveira

Co-orientadora, Química, FAHUPE

RESUMO

As condições para a especiação de cromo por volumetria de oxidação-redução foram otimizadas. A determinação de Cr(III), após sua oxidação, e de Cr(VI) pode ser realizada por titulometria direta, em meio de H₂SO₄, em concentração menor que aquela proposta na literatura. Os resultados de especiação de cromo em soluções-padrão, contendo diferentes razões Cr(III):Cr(VI) foram satisfatórios. Portanto, o método pode ser testado em amostras sintéticas e reais.

1. INTRODUÇÃO

O cromo é freqüentemente utilizado nas indústrias têxtil, de tintas, pigmentos, secantes, mordentes, borracha, plástico, cerâmica e couro, entre outros(1). Na maioria das aplicações, o Cr(VI) age como oxidante, sendo reduzido a Cr(III). Com a finalidade de reciclagem do metal, e também da eliminação da toxidez do efluente descartado, o Cr(III) é, geralmente, precipitado quimicamente, enquanto o Cr(VI) remanescente é reduzido e, posteriormente, também precipitado. Entretanto, este procedimento é caro, sendo necessárias outras alternativas economicamente viáveis para a recuperação do metal(2). Para o acompanhamento dos processos, devem ser conhecidas as concentrações de Cr(III) e Cr(VI), em níveis maiores e de traços. Além disso, a especiação do metal torna-se indispensável, devido a diferentes atividades toxicológicas, de transporte e de bioacumulação das espécies. O cromo trivalente é considerado um elemento-traço essencial à manutenção do metabolismo dos lipídios, das proteínas e da glicose. Ao contrário, o cromo hexavalente é tóxico para as plantas e animais, devido ao

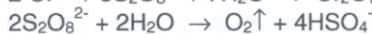
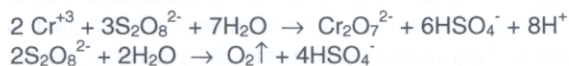
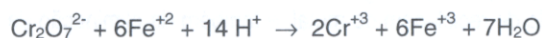
seu potencial de oxidação e à sua fácil penetração nas membranas biológicas. Também, é considerado um agente cancerígeno(3).

O cromo, na faixa de maiores concentrações (g/L, %), é tradicionalmente determinado pelos métodos clássicos de gravimetria(4) ou de volumetria de oxi-redução(5): iodometria(6), dicromatometria(4,7) ou permanganimetria (8,9,10). Na dicromatometria e na permanganimetria, a determinação de cromo pode ser realizada por titulação direta ou de retorno(9,11). O ponto final nas titulações, com exceção da iodometria, que utiliza normalmente goma de amido(11), pode ser detectado por potenciometria(4), amperometria(7) ou visualmente, através da mudança de coloração de um indicador de oxi-redução(4,9,10).

Na literatura consultada, foi observado que há pouca publicação de métodos para especiação de metais em faixas de maiores concentrações. Ênfase tem sido dada à especiação de elementos-traço. Além disso, os métodos publicados utilizam grandes quantidades de reagentes, e esforços devem ser realizados para sua diminuição. As vantagens deste procedimento compreendem a economia de reagentes, a melhoria da segurança e da salubridade do ambiente de trabalho(6) e a diminuição de rejeitos tóxicos.

O método proposto na literatura, para especiação de cromo em soluções de tratamento de superfícies de ligas de alumínio(10), consistiu em se determinar Cr(VI) por permanganimetria. O cromo total foi determinado através da oxidação prévia do Cr(III) a Cr(VI). A concentração de Cr(III) foi determinada por diferença entre as concentrações de cromo total e de Cr(VI).

As reações podem ser representadas pelas equações:



2. OBJETIVO

Otimização do método de especiação de cromo proposto na literatura(10) para o acompanhamento de processos de tratamento de efluentes da indústria de curtimento de couro e de lixívia, que não contenham outras formas redox, adequando-o às novas realidades de economia de reagentes e diminuição de rejeitos tóxicos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo das soluções-padrão de Cr(III) e Cr(VI)

As soluções-padrão de 1000 mg/L de Cr(VI) e Cr(III) foram preparadas com dicromato de potássio e sulfato de cromo e potássio hidratado, respectivamente. A concentração de Cr(III) foi determinada gravimetricamente como cromato de chumbo(4).

3.2 Estudo da melhoria na visualização do ponto final de titulação de Cr(VI)

Devido à dificuldade na visualização das titulações direta e de retorno, pelo procedimento proposto na literatura(10) ao se utilizar o indicador difenilamina sulfonato de bário, foi adicionado 3mL de H_3PO_4 ($d=3,71$) à solução, antes da titulação com a solução de Fe(II). O volume de H_2SO_4 ($d=1,84$) adicionado foi igual a 5ml.

De acordo com a literatura(11) o ácido fosfórico forma um complexo com o íon Fe(III), baixando assim, o potencial do sistema Fe(II)-Fe(III) e assegurando uma nítida mudança de coloração no ponto de equivalência (Tabela I).

3.3 Estudo da acidez na determinação de Cr(III)

Com o objetivo de diminuir o consumo de H_2SO_4 , foi realizado um estudo variando-se o volume do ácido de 1 a 10mL, na presença de 3 gotas de difenilamina sulfonato de bário e 3mL de H_3PO_4 ($d=1,71$). Neste experimento não foi adicionado HCl (Tabela II).

3.4 Determinação das concentrações das espécies em soluções-padrão contendo diferentes razões de Cr(III): Cr(VI)

Foram preparadas soluções-padrão contendo diferentes razões de Cr(III):Cr(VI) (10:90, 50:50 e 90:10), totalizando 20 mg de cromo em cada alíquota de 20 mL.

3.4.1 Determinação da concentração de Cr(VI)

À solução-padrão contendo Cr(III) e Cr(VI) foram adicionados 150mL de água destilada e deionizada, 1mL de H_2SO_4 ($d=1,84$) e 3mL de H_3PO_4 ($d=1,71$). Titulou-se com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,05N em presença de 3

gotas de indicador difenilamina sulfonato de bário. Após a mudança de coloração do indicador, adicionou-se 5mL do titulante. Este excesso foi titulado com solução de permanganato de potássio 0,05N (Tabela III).

3.4.2 Determinação da concentração de Cr total e Cr(III)

À solução-padrão contendo Cr(III) e Cr(VI) foram adicionados 150mL de água destilada e deionizada e 1mL de H₂SO₄ (d=1,84). A solução foi aquecida à ebulição e, enquanto aquecida, adicionou-se 5mL de solução de nitrato de prata 1% e 20mL de solução de persulfato de amônio 15%. Levou-se novamente à ebulição por 20 minutos e, após o resfriamento da solução, adicionou-se 3mL de H₃PO₄ (d=1,71). Procedeu-se a titulação do Cr total conforme item 3.4.1 (tabela III). A concentração de Cr(III) foi calculada pela diferença entre Cr total e Cr(VI).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo da melhoria na visualização do ponto final de titulação de Cr(VI)

A Tabela I apresenta as concentrações de Cr(VI) determinadas em solução-padrão contendo 1000 mg Cr(VI)/L.

Comparando-se os resultados obtidos na presença e ausência de H₃PO₄, através do teste t de Student, para um nível de confiança de 95%(12), observou-se que na titulação direta os resultados não apresentaram diferença significativa dos valores esperados, ao contrário da titulação de retorno, na ausência de H₃PO₄. Portanto, recomenda-se a utilização deste ácido na titulação de retorno. Na titulação direta, também recomenda-se a sua utilização, pois apesar da concordância dos resultados, facilita a visualização do ponto final da titulação.

Tabela 1 - Efeito da presença de H₃PO₄ na visualização do ponto final de titulação de Cr(VI)

Concentração De Cr(Vi) (G/L) (N=3)			
Ausência de H ₃ PO ₄		Presença de H ₃ PO ₄	
Tit. Direta	Tit. de Retorno	Tit. Direta	Tit. de Retorno
1,010 ± 0,005	0,972 ± 0,003	1,021 ± 0,009	1,018 ± 0,010

4.2 Estudo da acidez na determinação de Cr(III)

Comparando-se as concentrações de Cr(III) obtidas pelos métodos de titulação direta e de retorno com a concentração obtida pelo método gravimétrico, através do teste t de Student(12), pode-se afirmar que somente o método de titulação de retorno utilizando 10mL de H₂SO₄ diferiu significativamente do resultado gravimétrico. Os demais resultados não diferiram significativamente para um nível de confiança de 95%. O volume de H₂SO₄ pode, portanto, ser diminuído para 1mL.

Também não foi observada diferença significativa entre as concentrações de Cr(III) obtidas pela titulação direta e de retorno (Tabela II), e portanto, não há necessidade de executar a última.

Tabela 2 - Efeito da acidez na determinação de Cr(III)

Volume de H ₂ SO ₄ adicionado	Concentração (GCr(III)/L) (N=3)	
	Titulação Direta	Titulação de Retorno
1	1,052 ± 0,011	1,034 ± 0,017
2	1,044 ± 0,013	1,042 ± 0,018
3	1,021 ± 0,011	1,016 ± 0,015
4	1,022 ± 0,009	1,017 ± 0,014
5	1,021 ± 0,009	1,018 ± 0,011
10	1,015 ± 0,006	1,002 ± 0,010
Método Gravimétrico	1,034 ± 0,009	

4.3 Determinação das concentrações das espécies em soluções-padrão contendo diferentes razões de Cr(III):Cr(VI)

Comparando-se os resultados obtidos com os métodos de titulação direta e de retorno e também com os valores esperados (tabela III), para um nível de confiança de 95% (12), observou-se que não há diferença significativa entre eles. Portanto, a metodologia pode ser testada em amostras sintéticas e reais.

Tabela 3 - Determinação das concentrações das espécies em soluções-padrão contendo diferentes razões de Cr(III):Cr(VI)

Métodos	Espécies	Concentração das Espécies de Cr (G/L) (N=2)			
		Cr(III):Cr(VI)	10:90	50:50	90:10
Valores Esperados	Cr(III)		0,103	0,517	0,931
	Cr(VI)		0,900	0,500	0,100
	Cr total		1,003	1,017	1,031
Titulação Direta	Cr(III)	0,109±0,010	0,532±0,005	0,887±0,044	
	Cr(VI)	0,950±0,010	0,529±0,002	0,100±0,000	
	Cr total	1,059±0,012	1,061±0,003	0,987±0,040	
Titulação de Retorno	Cr(III)	0,116±0,010	0,533±0,041	0,892±0,027	
	Cr(VI)	0,955±0,001	0,537±0,002	0,103±0,001	
	Cr total	1,071±0,001	1,070±0,040	0,995±0,025	

5. CONCLUSÕES

- A visualização do ponto final de ambas as titulações (direta e de retorno) foi sensivelmente melhorada com a adição de H₃PO₄.
- A diminuição do volume de 10 para 1mL na determinação de Cr(III), e de 5 para 1mL na determinação de Cr(VI) não afetou o desempenho da titulação e permitiu diminuir o consumo de reagente.
- Não há necessidade de se realizar a titulação de retorno.
- Os métodos propostos apresentaram boa precisão e acurácia.
- O método de titulação direta pode ser testado em amostras sintéticas e reais.

BIBLIOGRAFIA

1. CHAKRABORTY, A.R. & MISHRA, R.K. Speciation and determination of chromium in waters. *Chemical Spec. and Bioavailab.*, v.4, n.4, p.131-134, 1992.
2. SOUZA, C.E. et al. Oxidação eletroquímica do cromo (III) sobre Pb/PbO₂. *Química Nova*, v.16, n.5, p. 426-430, 1993.
3. MACH M.H. et al. Metal speciation: survey of environmental methods of analysis. *Water, air and soil pollution*, v.90, p. 269-279, 1996.
4. JEFFERY, G.H. et al. *VOGEL- Análise química quantitativa*, Ed.Guanabara Koogan S.A., 1989.

5. ANDRADE, J. B. & COSTA, A. C.S. The use of phosphoric acid in chromite ores dissolution. *Química Nova*, p. 117, 1984.
6. VON BASSENHEIM, N. W. Cromo en cuero al cromo. *Industria e Química*, v. XVI, n.8, p.468-469, 1954.
7. KEILY, H. J., ELDRIDGE, A and HIBBITS, J. O. A highly accurate and precise method for the assay of chromium metal and chromium (III) oxide. *Analytica Chimica Acta*, v. 21, p. 135-140, 1959.
8. JABOULAY, B. E. Dosage du chrome et du vanadium dans les aciers à coupe rapide. *Chimie Analytique*, v.37, n.3, 1955.
9. CETEM/DQI. *Determinação de Cr (III) e Cr (VI)*. Banco de dados- métodos de análises químicas.
10. ASTM. *Standard methods of analysis of sulfochromate etch solution used in surface preparation of aluminium*.D 2674-72, 1994.
11. OHLWEILER, O. A. *Química Analítica Quantitativa*, Livros Técnicos e Científicos Ed. S.A., v.2, 1976.
12. ECKSCHLAGER, K. *Errors, measurement and results in chemical analysis*, Van Nostrand R. Co., London, 1969.