

VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE MANGANÊS E ESPECIAÇÃO DE Cr(III) E Cr(VI) POR TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Douglas dos Santos Xavier

Bolsista de Iniciação Científica, Química Industrial, UFF

Isabel Cristina Serta Fraga

Orientadora, Química, D. Sc.

Nilza Maria Miranda de Oliveira

Co-orientadora, Química

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre a validação de dois métodos analíticos, um para a determinação de manganês e outro para a especificação de cromo(Cr(III) e Cr(VI)), ambos utilizando a técnica da titulação potenciométrica. Na determinação de manganês, os resultados obtidos usando material de referência certificado foram satisfatórios. Assim, o método pode ser

aplicado em amostras de minérios de manganês e em ligas de ferro-silício-manganês. Na especificação de cromo, a metodologia foi otimizada empregando soluções padrão e os resultados apresentaram-se adequados para concentração estudada. Este método pode ser aplicado em lixívias e efluentes.

1. INTRODUÇÃO

Este estudo é parte do projeto Garantia de Qualidade nos laboratórios de química analítica, do Programa Qualidade e Produtividade do CETEM, onde a validação dos métodos analíticos utilizados é fundamental para assegurar a produção de resultados confiáveis.

O manganês é um metal quimicamente reativo, usado para formar muitas ligas importantes, tais como as ligas ferromagnéticas. Ele também melhora a qualidade do aço, aumentando a sua força e dureza. O dióxido de manganês ocorre na natureza sob a forma do mineral pirolusita(MnO_2) que, juntamente com a rodocrosita($MnCO_3$), são os tipos de minérios de manganês mais

comuns. O MnO_2 é empregado como depolarizador em pilhas secas, na preparação de oxigênio, cloro, e em pinturas. O permanganato é um forte agente oxidante, sendo utilizado em medicamentos e em análise química quantitativa⁽⁰¹⁾.

Os métodos analíticos para a determinação de manganês podem ser realizados pela técnica de titulometria de óxido-redução indireta com permanganato de potássio em minerais⁽⁰²⁾ e com bismutato de sódio em açós⁽⁰³⁾. Através da técnica de titulação potenciométrica, o método utilizado para determinação deste metal consiste na titulação dos íons manganês (II) com permanganato na presença de solução de pirofosfato neutra^{(02), (03)}.

O cromo é um metal empregado na formação do aço e na galvanização do ferro, sendo também frequentemente utilizado nas indústria têxtil, de tintas, secantes, borracha, plástico, cerâmica, couro e de revestimentos protetores eletrodepositados (devido à resistência do metal à corrosão). Sua principal fonte é a cromita ($FeCr_2O_7$) e os estados de oxidação mais comuns são Cr(III) e Cr(VI). O cromo trivalente é essencial na manutenção do metabolismo dos lipídios, das proteínas e da glicose. Entretanto, o cromo hexavalente é tóxico para as plantas e animais (devido ao seu potencial de oxidação e à sua fácil penetração nas membranas biológicas), sendo também considerado um agente cancerígeno. O Cr(VI) pode existir nas formas CrO_4^{2-} e $Cr_2O_7^{2-}$ atuando como agente oxidante em muitas reações químicas^{(04), (05)}.

Verificou-se que há poucas referências bibliográficas para a especiação de cromo na faixa de concentração estudada neste trabalho. Os métodos encontrados consistem na técnica de titulometria de retorno, onde o cromo total é determinado através da oxidação do Cr(III) a Cr(VI), obtendo-se a concentração de Cr(III) pela diferença entre as concentrações⁽⁰⁶⁾.

Devido à dificuldade da visualização do ponto final durante a titulação para determinação de manganês e especiação de Cr(III) e de Cr(VI), a titulação deve ser conduzida potenciometricamente. A potenciométrie é uma técnica analítica baseada em medida de diferença de potencial entre os eletrodos redox e o de referência. O eletrodo redox é escolhido para responder a uma dada espécie presente na solução, cuja atividade deve ser medida durante o experimento⁽⁰³⁾.

2. OBJETIVO

O objetivo deste projeto é a avaliação de duas metodologias analíticas, uma para a determinação de manganês e outra para a especificação de Cr(III) e Cr(VI), abrangendo uma faixa de concentração menor do que àquela do método existente no departamento por titulação de retorno. Em ambas metodologias foi empregada a técnica de titulação potenciométrica, atendendo assim, às solicitações de análises internas de interesse dos projetos em andamento deste Centro, como o acompanhamento de processos de tratamento de efluentes ou ainda, análises externas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As análises foram realizadas em pH-metro Metronal equipado com um eletrodo de vidro combinado (Metrohm), um eletrodo redox de platina (Analion) e um eletrodo de referência de Ag/AgCl (Metrohm).

3.1 Estudo do método para determinação de Manganês

3.1.1 Solubilização das amostras de manganês

A solubilização das amostras de manganês foi realizada com os reagentes HCl, HNO₃, HF, HClO₄ e H₂O₂ (todos P.A.), a fim de que se pudesse proceder a determinação, conforme descrito no diagrama abaixo.

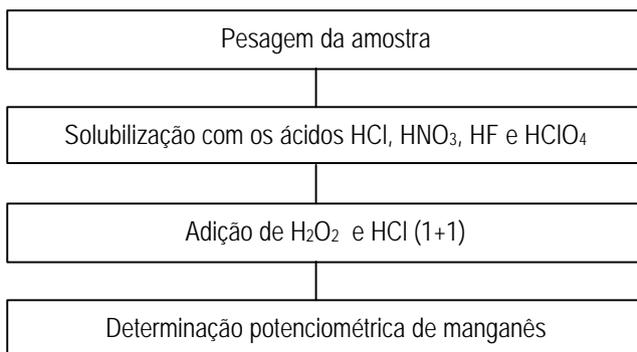
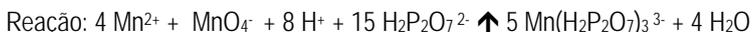


Diagrama 1 – Etapas da solubilização das amostras de manganês

3.1.2 Procedimento

Na determinação de manganês seguiu-se o procedimento proposto na literatura⁽⁰⁷⁾, que consiste basicamente da titulação potenciométrica da amostra de Mn(II), diluída em 250 mL de solução saturada de pirofosfato de sódio (esta mistura tem pH ajustado a 6,5), tendo como titulante uma solução padrão de KMnO_4 0,1N. A solução titulante foi adicionada de maneira conveniente, com a observação do potencial após cada adição até um salto de potencial, seguindo mais adições para verificar o ponto final de titulação graficamente.



3.1.3 Estudo da diminuição do consumo de reagentes

Visando a utilização de menor quantidade de reagentes, foi realizado um estudo para minimizar o consumo dos mesmos. Nesta etapa, as amostras provenientes da solubilização ácida foram levadas a um volume de 250 mL com água destilada e deionizada. A seguir, alíquotas de 5,0 mL foram diluídas 20 vezes com solução saturada de pirofosfato de sódio, com o pH ajustado a 6,5, e tituladas com solução de KMnO_4 0,005N até a verificação do ponto final de titulação, observado potenciometricamente.

3.2 Estudo do método para especiação de Cr(III) e Cr(VI)

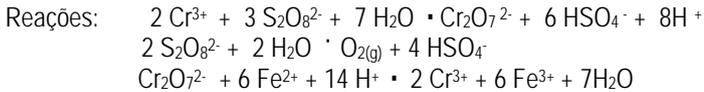
O estudo foi baseado em soluções padrão de 100 mg/L de Cr(III) e Cr(VI), provenientes de soluções de 1000 mg/L, preparadas com sulfato de cromo e potássio hidratado e dicromato de potássio, respectivamente.

3.2.1 Determinação da concentração de Cr(VI)

Adicionou-se 10 ml de H_2SO_4 (10%) e 100 ml de água destilada e deionizada à uma amostra contendo uma mistura de 20,0 mL, em igual proporção, de 100mg/L das soluções padrão de Cr(III) e Cr(VI). Então, procedeu-se a titulação com uma solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal 0,1N, anotando-se o potencial lido até a passagem ao ponto final.

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

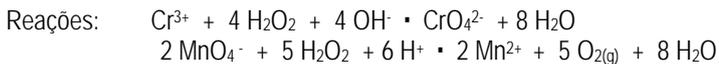
O Cr(III) foi determinado de maneira indireta. Após a titulação, todo o cromo presente em solução está na forma de Cr(III). Os íons Cr(III) da amostra foram então, oxidados a dicromato com solução de persulfato na presença de nitrato de prata como catalisador. O excesso de persulfato foi eliminado por ebulição e o Cr total determinado sob a forma de Cr(VI). Determinou-se Cr(III) através da diferença de concentração entre Cr total e Cr(VI).



3.2.3 Método alternativo para determinação da concentração de Cr(III)

O Cr(III) foi determinado indiretamente com titulação do excesso de H₂O₂. Diluiu-se 20 mL de solução de Cr(III) a 100 mL com água destilada e deionizada, com posterior adição de NaOH 10% até pH aproximadamente 10. Em seguida, adicionou-se 10 ml de H₂O₂ à amostra, aqueceu-se brandamente e acidificou-se a solução até pH aproximadamente 5,0. Então, realizou-se a titulação variando-se o volume de maneira conveniente e anotou-se o potencial após cada adição⁽⁰⁸⁾.

Os dados obtidos foram plotados em uma planilha do Microsoft Excel, e através da equação da curva obtida no gráfico, pode-se determinar a concentração de Cr(III).



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo do Método de Determinação do Manganês

A Tabela 1 apresenta os resultados das concentrações de manganês obtidas, em um material de referência certificado, com replicatas de vinte e três determinações. Foram realizados testes estatísticos para rejeição dos resultados, utilizando teste Q. Comparando-se os resultados obtidos com o valor certificado, através do teste t de Student com limite de confiança(LC)

de 95% ($t_{tab} = 1,7$), observou-se que os mesmos apesar de não exatos, apresentaram uma boa precisão⁽⁰⁹⁾.

Tabela 1 - Resultados obtidos na determinação de manganês em material de referência certificado

IPT 52 – Minério de Manganês	
Média (n = 23)	45,1%
Desvio padrão (s)	0,3
LC (95%)	45,1 \pm 0,1
Coefficiente de variação(%)	0,8
Erro relativo (%)	2,7
$t_{calculado}$ (NC=95%)	6,7
Valor certificado(%) (n=5)(m \pm s)	46,1 \pm 0,2

4.1.1 Estudo da diminuição do consumo de reagentes

A Figura 1 apresenta a curva de titulação potenciométrica de uma das alíquotas tomadas, conforme item 3.1.3. Após várias determinações, observou-se que os resultados obtidos não diferiram significativamente dos valores encontrados de acordo com a metodologia do item 3.1.2.

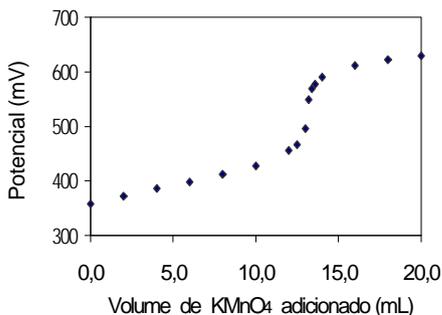


Figura 1: Curva de titulação potenciométrica de manganês em material de referência certificado IPT 52 com KMnO₄ 0,005N

4.2. Estudo do Método de Especificação de Cr(III) e Cr(VI)

O método de determinação de Cr(III) através da oxidação para Cr(VI) empregando persulfato de sódio, na presença de nitrato de prata apresentou melhores resultados e foi escolhido para este estudo de especificação de Cr(III) e de Cr(VI). Observa-se pela Tabela 2, que o método não apresentou-se exato ($t_{\text{lab}} = 2,45$), porém, mostrou-se preciso com erros menores do que 5,0%, sendo adequados quando considera-se erros em métodos instrumentais.

A Tabela 3 apresenta os resultados referentes às determinações de Cr(III) em mg/L, através da oxidação para Cr(VI) utilizando peróxido de hidrogênio. Analisando os resultados, observa-se que o método mostrou-se exato ($t_{\text{lab}} = 2,45$), porém não preciso a um nível de confiança de 95%, com um alto coeficiente de variação, erro talvez causado pela perda de peróxido por decomposição durante o aquecimento. Esta metodologia apresentou a desvantagem da impossibilidade de se determinar Cr(VI) na mesma amostra onde se determinou Cr(III) e ainda, a titulação mostrou-se mais demorada na estabilidade do sinal potenciométrico.

Tabela 2 - Resultados obtidos na determinação das concentrações de Cr(III), Cr(VI) e Cr total em mg/L

	Cr total	Cr(VI)	Cr(III)
Média (n = 6)	206,70	103,20	103,50
Desvio padrão (s)	1,41	1,80	2,29
LC (95%)	206,70 \leftarrow 1,48	103,20 \leftarrow 1,89	103,50 \leftarrow 2,40
Coef. de variação (%)	0,68	1,74	2,21
Erro relativo (%)	3,35	3,20	3,50
$t_{\text{calculado}}$ (NC=95%)	11,64	4,36	3,74
Valor esperado (mg/L)	200,00	100,00	100,00

Tabela 3 – Resultados do método alternativo na determinação de Cr(III)

Solução padrão	
Média (n = 6)	1006,20
Desvio padrão (s)	87,71
LC (95%)	1006,20 ← 92,02
Coef. de variação (%)	8,70
Erro relativo (%)	0,62
t calculado (NC=95%)	0,17
Valor esperado (mg/L)	1000,0

Na Figura 2, pode-se observar o comportamento do potencial da solução, determinado pela concentração de Cr(VI) na mesma, em virtude da adição de sulfato ferroso amoniacal.

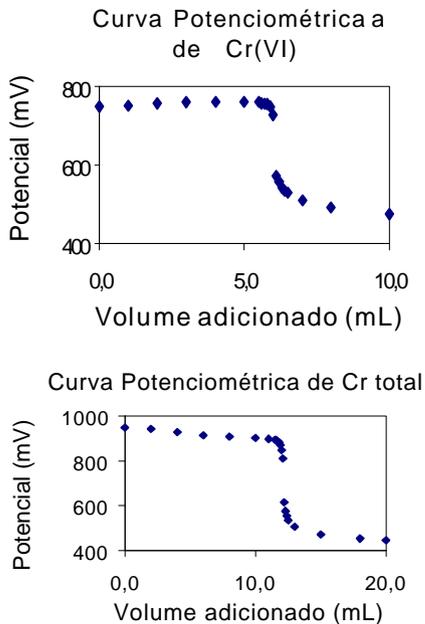


Figura 2: Curva de titulação potenciométrica de Cr(VI) e Cr total na forma de Cr(VI) com solução de Fe(II) 0,1N

5. CONCLUSÕES

O objetivo do trabalho proposto foi alcançado, pois o método para determinação de manganês em concentrações menores que 60 g/L mostrou-se adequado, podendo ser aplicado em amostras de minérios de manganês, ligas de ferro-silício-manganês e outras. A metodologia analítica estudada para a especiação de Cr(III) e Cr(VI) na faixa de concentração 100mg/L em amostras que contém soluções padrão das duas espécies de cromo apresentou resultados satisfatórios, e esta pode ser aplicada ao monitoramento de Cr(III) e Cr(VI) em matrizes de lixívia e efluentes. A técnica empregada nas duas metodologias estudadas demonstrou ser viável, simples, rápida e de baixo custo. O estudo do trabalho de especiação de Cr(III) e de Cr(VI) deve ser continuado no sentido de diminuir a faixa de concentração, assim como minimizar a diferença entre as concentrações obtidas e o valor padrão, utilizando métodos eletroanalíticos.

BIBLIOGRAFIA

(01) LIDE, D. R., "Handbook of Chemistry and Physics", 76th edition, CRC Press, Boca Raton, 1995.

(02) OHLWEILER O. A., "Química Analítica Quantitativa", 3^a edição, Volume 2, Livros Técnicos e Científicos Editora LTDA, Rio de Janeiro, 1988.

(03) VOGEL, A. I., BASSETT, J., DENNEY, R. C., JEFFERY, G. H., MENDHAM, J., "Análise Inorgânica Quantitativa", 4^a edição, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1981.

(04) WELCHER, F. J., "Standard Methods of Chemical Analysis", sixth edition, Vol. 01, Florida (USA), 1962.

(05) COTTON, F. A., WILKINSON, G., "Química Inorgânica", Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1978.

(06) Annual Book of ASTM Standards, Metals Test Methods and Analytical Procedures, D 2674-72, 1994.

(07) Annual Book of ASTM Standards, Metals Test Methods and Analytical Procedures, Section 03, Vol. 03.05, E 248, USA, 1995.

(08) Métodos de Análises Químicas, Arquivos do DQA-CETEM, Rio de Janeiro.

(09) SKOOG D.A, WEST D.M., HOLLER F.J., "Fundamentals of Analytical Chemistry", Saunders College Publishing, sixth edition, USA, 1992.