

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 Serto 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.

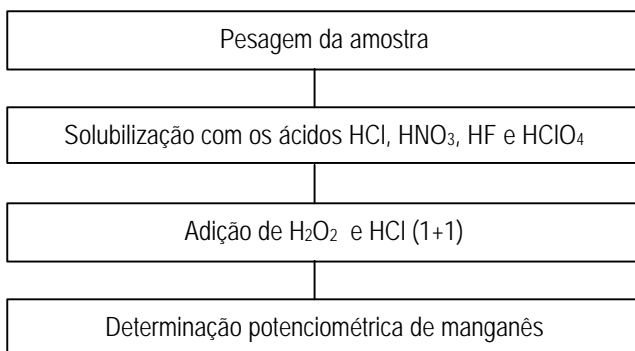
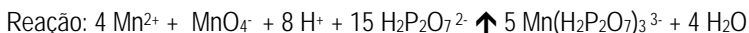


Diagrama 1 – Etapas da solubilização das amostras de manganês

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)

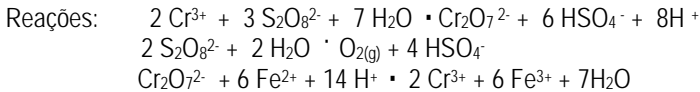
O estudo foi baseado em soluções padrão de 100 mg/L de Cr(III) e Cr(VI), provenientes de soluções de 1000 mg/L, preparadas com sulfato de cromo e potássio hidratado e dicromato de potássio, respectivamente.

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

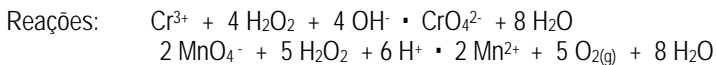
O Cr(III) foi determinado de maneira indireta. Após a titulação, todo o cromo presente em solução está na forma de Cr(III). Os íons Cr(III) da amostra foram então, oxidados a dicromato com solução de persulfato na presença de nitrato de prata como catalisador. O excesso de persulfato foi eliminado por 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 H_2O_2 . 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 H_2O_2 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.

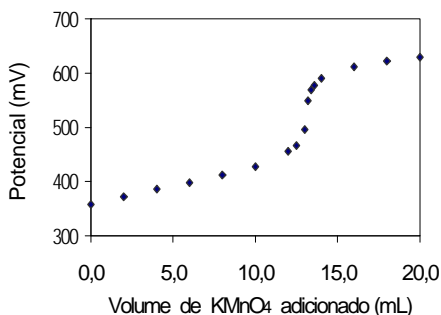


Figura 1: Curva de titulação potenciométrica de manganês em material de referência certificado IPT 52 com KMnO₄ 0,005N

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 \pm 1,48	103,20 \pm 1,89	103,50 \pm 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.

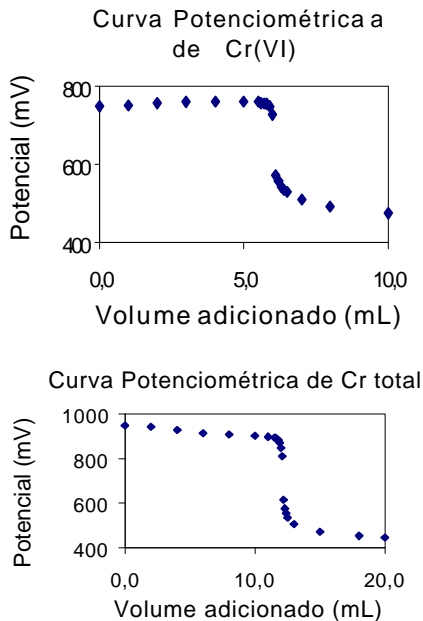


Figura 2: Curva de titulação potenciométrica de Cr(VI) e Cr total na forma de Cr(VI) com solução de Fe(II) 0,1N

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.