Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Estudo espectrofotométrico do sistema
crômio(III)/azoteto e seu aproveitamento analítico”**

Leandro Maranghetti Lourenço

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
da USP, como parte das exigências para a
obtenção do título de Mestre em Ciências -
Área de concentração: **Química**

RIBEIRÃO PRETO – SP

2003

Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**“Estudo espectrofotométrico do sistema
crômio(III)/azoteto e seu aproveitamento analítico”**

Leandro Maranghetti Lourenço

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
da USP, como parte das exigências para a
obtenção do título de Mestre em Ciências -
Área de concentração: **Química**

Orientador: Prof. Dr. José Fernando de Andrade

RIBEIRÃO PRETO – SP

2003

Dedico este trabalho à minha esposa
Silvana, que sempre me encorajou com
muito amor e carinho.

Aos meus pais, pelo constante apoio e
pelas boas oportunidades que me
proporcionaram.

Ao Prof. Dr. José Fernando de Andrade,
pela profunda sabedoria ao me orientar e
acima de tudo, por ser sincero e acreditar
em mim. Meu mais profundo
reconhecimento e respeito.

Agradeço...

A minha irmã Gisele, que sempre me auxiliou e meu irmãozinho Henri.

Aos meus “co-orientadores”: Fernando Grine Martins, Adriano César Pimenta e Jorge Ricardo Moreira Castro pela constante ajuda nos momentos mais difíceis deste trabalho. Ao companheiro Santones do laboratório e Olímpia Rufino.

Aos funcionários: Bel, Lâmia, Maria, Emerson, Dias, Inês, Denise, Sonia e demais funcionários do departamento de Química pela constante ajuda.

Aos amigos mestrandos e doutorandos que se foram: Ana Paula, Cíntia, Cristina, Denise e Lara, pelo sincero companheirismo.

Ao super técnico do nosso laboratório, Valdir Roberto Balbo, que não mediu esforços para me ajudar, fica a minha sincera gratidão e uma eterna dívida.

Aos técnicos Zanato e Djalma, que me ajudaram muito... em especial ao Djalma que me forneceu material e seu precioso tempo para a determinação de amostras reais.

Ao professor Maurício Gomes Constantino, que forneceu um forno horizontal para a realização dos testes de secagem da amostra a vácuo.

Aos professores de minha qualificação, Maria Lúcia e Adalgisa, que souberam indicar os pontos a serem melhorados neste trabalho.

Ao Senhor Rosalvo da FERBASA, que me forneceu amostras do minério de crômio.

Aos amigos da graduação: Everaldo Arashiro, pelo apoio moral e amizade firme por todo este tempo, Ricardo Jimenez (PSTU) e José Olavo pelo constante companheirismo.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

A Deus... pela iluminação, paciência, dedicação, persistência e força de vontade, ferramentas que foram muito importantes para este trabalho.

A todos aqueles, que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	p.
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	I
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	V
RESUMO	VII
ABSTRACT	IX
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O CRÔMIO	1
1.2 O LIGANTE AZOTETO	8
1.3 O SISTEMA CRÔMIO(III)/AZOTETO	10
2 OBJETIVOS	11
3 MATERIAL E MÉTODOS	12
3.1 EQUIPAMENTOS	12
3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES	13
3.3 TRATAMENTO DE AMOSTRAS FARMACÊUTICAS	14
4 RESULTADOS NA REGIÃO DO VISÍVEL E DISCUSSÕES	16
4.1 ESTUDOS PRELIMINARES	16
4.2 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE LIGANTE (N_3^-)	16
4.3 EFEITO DA NATUREZA DO SOLVENTE	18
4.3.1 Efeito da Acetona	21
4.3.2 Efeito do Tetraidrofurano	23
4.4 EFEITO DA ACIDEZ	25
4.5 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO ANALÍTICA DO LIGANTE EM MEIO AQUOSO, EM ACIDEZ IDEAL	27
4.6 EFEITO DO TEOR DE ACETONA NOS ESPECTROS EM ACIDEZ IDEAL	29

4.7	EFEITO DO TEOR DE TETRAIDROFURANO NOS ESPECTROS EM ACIDEZ IDEAL	33
4.8	EFEITO DA TEMPERATURA E DO TEMPO	34
4.9	ESTUDO DE ESTABILIDADE.....	38
4.10	ESTUDO DE REPETITIVIDADE (PRECISÃO).....	40
4.11	CURVAS ANALÍTICAS (CALIBRAÇÃO).....	41
4.12	INFLUÊNCIA DE POSSÍVEIS ÍONS ESTRANHOS (INTERFERENTES) ..	43
4.13	DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE CRÔMIO(III) E FERRO(III).....	47
4.14	LIMITE DE DETECÇÃO	54
5	RESULTADOS NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E DISCUSSÕES.....	56
5.1	EFEITO DA ACIDEZ.....	58
5.2	EFEITO DA NATUREZA DO SOLVENTE	60
5.3	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO ANALÍTICA DO LIGANTE	61
5.4	EFEITO DA TEMPERATURA E DO TEMPO	63
5.5	ESTUDO DE ESTABILIDADE DAS ESPÉCIES ABSORVENTES	65
5.6	ESTUDO DE REPETITIVIDADE (PRECISÃO).....	67
5.7	CURVA ANALÍTICA (CALIBRAÇÃO)	68
5.8	INFLUÊNCIA DE POSSÍVEIS INTERFERENTES	70
5.9	DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE CRÔMIO(III) E FERRO(III).....	73
5.10	LIMITE DE DETECÇÃO	77
6	APLICAÇÃO DO MÉTODO	78
6.1	ANÁLISE EM SUPLEMENTOS ALIMENTARES.....	79
7	CONCLUSÕES	85
	REFERÊNCIAS	88
	BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR	93

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	absorbância
$\bar{A}$	absorbância média
b	espessura óptica da célula espectrofotométrica
C	concentração analítica
E_R (%)	erro relativo percentual
$\bar{\epsilon}$	coeficiente de absorvidade molar médio ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
mL	mililitro
L	litro
λ	comprimento de onda
λ_{max}	comprimento de onda máximo de absorção
nm	nanômetro (comprimento de onda)
mol L^{-1}	concentração molar
mmol L^{-1}	milimolar
ppm	partes por milhão (mg L^{-1} ; $\mu\text{g mL}^{-1}$)
pH	log negativo da concentração hidrogeniônica
% (v/v)	concentração percentual (volume/volume)
μg	micrograma
T	temperatura
t, min	tempo, minutos
S	sensibilidade
r	coeficiente de correlação linear
IUPAC	união internacional da química pura e aplicada
EAA	espectroscopia de absorção atômica
EAA-AT	espectroscopia de absorção atômica com atomização eletrotérmica
EEA-PIA	espectroscopia de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado
FRX	fluorescência de Raios X

EMFC	espectrometria de massa por fonte de centelha
IAAN	instrumental análise por ativação por nêutrons
RAAN	radioquímica análise por ativação por nêutrons
C_m	limite de detecção
S_{br} , $\bar{S}_{br}$, s_{br}	sinal do branco, sinal médio do branco, desvio padrão do branco.
m	coeficiente angular da reta de regressão linear (coeficiente de absortividade molar médio)

LISTA DE FIGURAS

p.

Figura 1 - Cromita: Fragmento de 9 cm – Piuí, MG.....	2
Figura 2 - Crocoíta: Fragmento de 8 cm - Goiabeira, MG.....	3
Figura 3 - Efeito da concentração do ligante no espectro em meio aquoso.....	17
Figura 4 - Efeito de alguns solventes sobre o espectro de absorção.....	18
Figura 5 - Efeito da natureza de solventes sobre os espectros de absorção.....	19
Figura 6 - Efeito do teor de acetona sobre o espectro do sistema.....	21
Figura 7 - Efeito do teor de acetona sobre o espectro do sistema.....	22
Figura 8 - Efeito do teor de tetraidrofurano sobre o espectro do sistema.....	23
Figura 9 - Efeito do teor de tetraidrofurano sobre o espectro do sistema.....	24
Figura 10 - Efeito da acidez sobre o espectro do sistema.....	26
Figura 11 - Efeito da concentração analítica do ligante sobre o espectro do sistema na acidez ideal.....	28
Figura 12 - Efeito do teor de acetona sobre o espectro do sistema.....	30
Figura 13 - Efeito do teor de acetona sobre o espectro do sistema em excesso de ligante.....	31
Figura 14 - Efeito do teor de acetona sobre o espectro do sistema comparado ao meio aquoso.....	32
Figura 15 - Efeito do teor de tetraidrofurano sobre o espectro do sistema.....	33
Figura 16 - Efeito da temperatura e do tempo sobre as leituras de absorção.....	36
Figura 17 - Estabilidade das amostras em função do tempo.....	39
Figura 18 - Curva analítica para o sistema crômio(III)/azoteto no comprimento de onda de 480,5 nm.....	41
Figura 19 - Curva analítica para o sistema crômio(III)/azoteto no comprimento de onda de 646,5 nm.....	42
Figura 20 - Variação da concentração de ferro(III) nas condições ideais do sistema crômio(III)/azoteto.....	48
Figura 21 - Espectros individuais e simultâneo para o sistema crômio(III)/azoteto e ferro(III)/azoteto.....	49
Figura 22 - Sondagem espectrofotométrica de uma amostra contendo ligante e ácido.....	57
Figura 23 - Efeito da acidez sobre o espectro do sistema.....	58
Figura 24 - Efeito de alguns solventes sobre o espectro do sistema.....	60
Figura 25 - Efeito da concentração analítica do ligante sobre o espectro do sistema.....	61
Figura 26 - Efeito da concentração analítica de ligante sobre o espectro do sistema em meio aquoso e orgânico.....	62
Figura 27 - Efeito da temperatura e do tempo sobre as medidas de absorção no comprimento de onda de 287 nm.....	64
Figura 28 - Estabilidade da amostra em função do tempo.....	66

Figura 29 - Curva analítica para o sistema crômio(III)/azoteto no comprimento de onda de 287 nm.....	68
Figura 30 - Espectros individuais, simultâneo e teórico para o sistema crômio(III)/azoteto e ferro(III)/azoteto.....	74
Figura 31 - Espectro de absorção proveniente de Cromo Chelavite®	79
Figura 32 - Espectro de absorção proveniente da amostra de Picolinato de Crômio	82
Figura 33 - Espectro de absorção proveniente da amostra sintética	83

LISTA DE TABELAS

p.

Tabela 1 - Variação da acidez e tamponagem mantendo-se constante a concentração de ligante livre ($[N_3^-]$) em 200 mmol L ⁻¹	26
Tabela 2 - Efeito da temperatura e do tempo sobre as leituras de absorbância no comprimento de onda de 480,5 nm	34
Tabela 3 - Efeito da temperatura e do tempo sobre as leituras de absorbância no comprimento de onda de 646,5 nm	35
Tabela 4 - Valores de absorbância em função do tempo para a temperatura de 25°C	38
Tabela 5 - Influência dos diversos íons no sistema crômio(III)/azoteto	45
Tabela 6 - Resultado das aditividades das espécies no sistema crômio(III)/azoteto e ferro(III)/azoteto	49
Tabela 7 - Verificação da utilização do sistema de equações para a determinação de crômio(III) e ferro(III)	52
Tabela 8 - Valor da concentração de crômio sem a utilização do sistema de equações no comprimento de onda de 646,5 nm.....	53
Tabela 9 - Valores de absorbância em função do tempo para a temperatura de 25°C	65
Tabela 10 - Influência de diversos íons no sistema crômio(III)/azoteto	71
Tabela 11 - Verificação da utilização do sistema de equações para a determinação de crômio(III) e ferro(III)	76
Tabela 12 - Resultados experimentais e seu erro em relação à Absorção Atômica	80
Tabela 13 - Resultados experimentais e erros em relação aos valores esperados para a análise do Cromo Chelavite®	80
Tabela 14 - Resultados experimentais e erros em relação aos valores esperados para a análise do Picolinato de Crômio	81

Tabela 15 - Resultado experimental e erro em relação ao valor esperado para a amostra sintética	83
---	----

RESUMO

LOURENÇO, L. M. **Estudo espectrofotométrico do sistema crômio(III)/azoteto e seu aproveitamento analítico**. 2003. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

Na área de Química, uma das linhas mais tradicionais de pesquisa envolve o estudo de formação de complexos. Estes trabalhos são realizados de modo sistemático em nossos laboratórios, geralmente envolvendo cátions de metais de transição com vários ligantes (haletos, pseudo-haletos e carboxilatos). A intensa coloração desenvolvida pela maioria dessas reações de complexação, entre um metal e um pseudo-haleto, tem motivado o desenvolvimento de novos métodos espectrofotométricos para a determinação de íons em amostras reais. Espera-se que o crômio(III), da mesma forma que outros metais de transição, como o ferro, níquel e cobalto, forme complexos com o pseudo-haleto denominado azida ou azoteto (N_3^-). Desta forma, dando continuidade a esta linha de pesquisa, este trabalho teve como objetivo otimizar as condições experimentais para o sistema crômio(III)/azoteto. Diversos parâmetros como acidez, concentração de ligante, natureza e concentração de solvente, bem como o efeito da temperatura, foram investigados. Reunidas as melhores condições (otimização), montou-se o método analítico que possibilita a determinação do metal. As condições ideais empregadas foram: concentração analítica de ligante e ácido perclórico de 493 e 12,0 mmol L⁻¹, respectivamente, numa temperatura de 25°C, em meio aquoso. Para a determinação no ultravioleta, o tempo de espera para cada medida foi de 1 hora, enquanto que na região do visível, foi de apenas 30 minutos. Os máximos de absorção ocorreram em torno de 646, 480 e 287 nm, com coeficientes de absorvidade molar médios de 184±1, 157±1 e (1,481±0,008) 10⁴ L mol⁻¹ cm⁻¹, respectivamente. As condições estabelecidas foram

promissoras, permitindo uma boa repetitividade nas regiões do visível e ultravioleta. Para o método desenvolvido, os íons mais interferentes na região do visível foram: Fe^{3+} , Co^{2+} e Cu^{2+} e, na região do ultravioleta, foram $\text{HC}_8\text{H}_4\text{O}_4^-$, Fe^{3+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} . Por meio de um sistema com duas equações, a determinação simultânea de cromo e ferro mostrou-se possível e com erros dentro dos limites analiticamente aceitáveis. Sem a utilização do sistema de equações, verificou-se ainda a possibilidade de se determinar cromo diretamente, mesmo na presença de ferro, no comprimento de onda de 646,5 nm, com um erro menor que 5%, desde que a concentração de ferro não ultrapasse 4 mg L⁻¹. Aplicações analíticas para o método proposto foram testadas em dois suplementos alimentares contendo cromo. Os resultados foram comparados e mostraram-se concordantes com os da técnica de espectrometria de absorção atômica, para o suplemento contendo cromo quelato. Para o suplemento alimentar contendo picolinato de cromo, houve uma discordância dos resultados, indicando a existência de interferentes da matriz que não puderam ser eliminados. Um teste com uma amostra sintética de cromo mostrou um erro de cerca de 1,0% para o método proposto. Em condições ideais, e com um controle dos interferentes presentes, o método proposto mostra-se preciso, simples e barato. Considerando valores de absorvância entre 0,2 e 0,8 (faixa ideal), pode-se determinar o metal nos intervalos de 1,27 a 5,09 mmol L⁻¹ a 480,5 nm, de 1,09 a 4,35 mmol L⁻¹ a 646,5 nm e, finalmente, entre 0,702 e 2,81 mg L⁻¹ no ultravioleta (287 nm).

Palavras-chave: Cromo, azoteto, complexos, espectrofotometria

ABSTRACT

LOURENÇO, L. M. **Spectrophotometric study of chromium(III)/azide system and your analytical application**. 2003. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

In Chemistry, the study of complexes formation is one of the most traditional research lines. These studies are done under systematic manners in our laboratories, usually involving metallic transition cations with several ligands (halides, pseudohalides and carboxylates). The intense coloration developed by the major part of those complexation reactions, between a metal and a pseudohalide, has encouraged the development of new spectrophotometric methods for determination of ions in real samples. Conforming others transition metals, (iron, nickel and cobalt), which form complexes with the pseudohalide azide (N_3^-), we tried to observe the same behavior to chromium(III). Continuing this research line, this work had as principal objectives optimizes the experimental conditions for the chromium(III)/azide system. Several parameters were investigated as acidity, ligand concentration, nature and solvent concentration, as well as temperature effect for optimization of experimental conditions. Gathering all these conditions, the analytical methods were tested for the metal determination. The ideal conditions employed were: analytical ligand concentration and perchloric acid of 493 and 12.0 mmol L⁻¹ respectively, at 25 °C, in aqueous medium. For the studies in the ultraviolet region, the contact time before the measures was one hour, while for studies in the visible band measures were made after 30 minutes. The wavelengths of maximum absorption were encountered at 646, 480 and 287 nm, with molar

absorptivity coefficients (mean) of 184 ± 1 , 157 ± 1 and $(1.481 \pm 0.008) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectively. The established conditions were promising, allowing a good precision in the visible and ultraviolet region. For the developed method, the more interfering ions on visible band were: Fe^{3+} , Co^{2+} and Cu^{2+} and, on the ultraviolet band, were $\text{HC}_8\text{H}_4\text{O}_4^-$, Fe^{3+} , Cu^{2+} and Hg^{2+} . Through a system of two equations, the simultaneous determination of chromium and iron ions was possible with errors within the tolerance range. Without the simultaneous equations system, it was verified directly the possibility of chromium determination in the presence of iron, at a wavelength of 646.5 nm, with an error smaller than 5%, since the concentration of iron doesn't exceed 4 mg L^{-1} . In this proposed method, analytical applications were tested for two alimentary supplements containing chromium. The results were compared, being concordant with those of atomic absorption technique for the supplement containing chromium chelate, while for the alimentary supplement containing chromium picolinate, the results were in disagreement with the results, indicating the existence of matrix interferences which could not be eliminated. A test with a synthetic sample of chromium had an error of about 1.0% for the proposed method. Under ideal conditions, and with some control of possible interfering, the proposed method can be precise, accurate, simple and cheap. Considering the absorbance values between 0.2 and 0.8 (ideal range), the metal can be determined from 1.27 to 5.09 mmol L^{-1} in 480 nm; 1.09 to 4.35 mmol L^{-1} in 646 nm and, finally, from 0.702 to 2.81 mg L^{-1} at 287 nm (ultraviolet).

Key-words: Chromium, azide, complexes, spectrophotometry

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O CRÔMIO

O crômio ou cromo (do grego khrôma, “cor”)⁽¹⁾, descoberto em 1797 pelo químico francês **Nicolas Louis Vauquelin** (1763-1829), recebeu este nome devido aos seus compostos coloridos. Este metal, quando puro, apresenta uma cor branca-prateada⁽²⁾, com um brilho próximo ao da platina. É o sétimo elemento mais abundante na Terra, sendo o vigésimo primeiro na crosta terrestre⁽³⁾.

O elemento e seus compostos são obtidos principalmente por meio do minério conhecido como cromita⁽⁴⁾ (FeCr_2O_4 ou $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) visto na **figura 1**, ocorrendo também no minério crocoíta (PbCrO_4), **figura 2**, ao qual foi identificado por Vauquelin pela primeira vez. A preparação de Cromatos de Chumbo, de cor amarela, foi publicada por Vauquelin nos Annales de Chimie IXX em 1809. A partir desta data, o pigmento Amarelo de Crômio começou a ser utilizado.

Teoricamente, o minério cromita possui 68% de óxido de crômio (Cr_2O_3), mas na natureza, raramente apresenta mais de 50% em sua composição, devido à substituição de parte do ferro por magnésio e de uma pequena porcentagem de crômio por alumínio⁽¹⁾. A cromita, assim como os minerais que ocorrem juntamente com ela, faz parte do grupo dos espinélios (MgAl_2O_4 = Espinélio Nobre, FeAl_2O_4 = Hercinita, ZnAl_2O_4 = Gahnita, MnAl_2O_4 = Galaxita, MgFe_2O_4 = Franklinita, MnFe_2O_4 = Jacobsita, MgCr_2O_4 = Magnésio-cromita). Cristaliza-se no sistema monométrico, cúbico ou isométrico. Seus cristais exibem uma forma habitualmente octaédrica. São cristais pequenos e raros, de estrutura comumente maciça, granular e compacta, com dureza $5\frac{1}{2}$ e peso específico de 4,6. Frequentemente com a aparência de piche (cor preta do ferro a preto-acastanhada e com traço castanho-escuro). É um mineral infusível e quando finamente pulverizado e fundido com carvão vegetal, misturado com carbonato de sódio, produz um resíduo magnético.

A cromita distingue-se usualmente pelo seu brilho submetálico⁽⁴⁾, mas é diagnosticada basicamente pela formação da pérola de bórax. Este mineral é um constituinte comum dos periodotitos e dos serpentinitos deles derivados.

Figura 1 - Cromita: Fragmento de 9 cm – Piuí, MG.

É um dos primeiros minerais a se separar do magma que resfia. Os principais depósitos de cromita do mundo encontram-se na África do Sul, no Cazaquistão⁽⁵⁾, Índia, Turquia, Filipinas e Cuba. As reservas mundiais de crômio (medida + indicada) no ano de 2001 somaram 7,5 bilhões de toneladas de cromita, sendo cerca de 73,2% concentradas na África do Sul e 4,3% no Cazaquistão. Dentre os principais países produtores destacam-se a África do Sul, que contribuiu com 44,4% da oferta, seguido do Cazaquistão com 18,9% e Índia com 12,3%. O Brasil teve uma participação modesta nesse cenário, com menos de 0,1% das reservas e 1,4% da oferta mundial. As reservas brasileiras de crômio estão distribuídas geograficamente nos Estados da Bahia (67,0%), Amapá (27,0%) e Minas Gerais (6,0%)⁽⁶⁾.

Os minérios de cromita estão agrupados em três categorias: metalúrgica, refratária e química, que se distinguem com base na quantidade de crômio e na relação crômio-ferro. As jazidas brasileiras apresentam baixo teor de cromita, sendo seus minérios destinados para fins refratários, como na fabricação de tijolos para revestimentos de fornos metalúrgicos⁽⁴⁾. Como metal, destaca-se o uso associado ao ferro, formando uma liga de alta dureza, tenacidade e resistência ao ataque químico, sendo o metal crômio um dos principais constituintes dos aços inoxidáveis, utilizados para fins diversos com a finalidade de evitar a corrosão. Uma percentagem de crômio de 5% já é suficiente para tornar o aço menos oxidável,

porém, para que seja considerado inoxidável deve conter mais de 10% de cromo em sua composição⁽⁷⁾.

Figura 2 - Crocoíta: Fragmento de 8 cm - Goiabeira, MG.

Biologicamente, o cromo está associado ao metabolismo da glicose, possivelmente como co-fator para a insulina^(8,9). Ele faz parte dos chamados micronutrientes e elementos traços. Fazem parte também deste grupo o ferro, iodo, flúor, zinco, cobre, selênio, cobalto, manganês, molibdênio, vanádio, estanho, silício e níquel. O cromo é assimilado tanto na forma orgânica, incorporado em proteínas, lipídeos e glicídios em nossa alimentação, quanto na forma mineral em nosso trato digestivo. Um homem adulto tem menos de 6 mg de cromo em seu organismo, sendo que os níveis são mais altos em crianças do que em adultos⁽⁸⁾. A concentração no tecido humano varia muito em diferentes regiões do mundo. É encontrado na água de abastecimento e em maiores quantidades no lêvedo de cerveja, em alimentos como a pimenta do reino, fígado, no cravo da Índia e amendoim entre outros^(8,10).

Não se sabe ao certo a dose a ser ingerida de cromo para um ser humano, estimando-se um valor perto de 150 µg/dia⁽⁹⁾. Estudos feitos pela NAS/NRC (U.S. National Academy of Sciences and National Research Council) estimam, para a dieta de cromo no ser humano, valores de 50-200 µg/dia⁽¹¹⁾. Em 1989, a “Food and Nutrition Board” da NAS, atribuiu a ESADDI (Estimated Safe and Adequate Daily Dietary Intake) de cromo em seres humanos, mostrando valores conforme a idade, sendo de 0-0,5 ano de 10-40 µg/dia, de 0,5-1,0 ano de

20-60 $\mu\text{g}/\text{dia}$, de 1,0-3,0 anos de 20-80 $\mu\text{g}/\text{dia}$, de 4,0-6,0 anos uma quantidade de 30-120 $\mu\text{g}/\text{dia}$ e para maiores de 7 anos e adultos de 50-200 $\mu\text{g}/\text{dia}$. O grau em que várias formas de crômio podem ser convertidas para complexos biologicamente ativos, assim como a forma quimicamente ativa no homem não é bem conhecida, portanto, recomendações em dietas passam a ser pouco significativas atualmente⁽⁸⁾. **Mertz**^(12,13) sugeriu que a forma biologicamente ativa seja um complexo de crômio, constituído pelo ácido nicotínico e possivelmente os aminoácidos glicina, cisteína e ácido glutâmico.

A deficiência de crômio em ratos gera uma intolerância à glicose, desenvolvendo sintomas de diabetes melito, que desaparecem ao se adicionar crômio(III) em sua água de consumo⁽⁸⁾. Em seres humanos, algo semelhante foi observado ao se inserir crômio na alimentação de diabéticos, descrevendo melhoras nos testes de tolerância à glicose. Os que responderam a este teste desta forma eram possivelmente deficientes em crômio, e os que não responderam não o eram. Esta deficiência em ratos está associada ao decréscimo do crescimento e da fertilidade, elevação nos níveis de colesterol e triglicérides⁽¹⁴⁾.

O crômio apresenta estados de oxidação que vão de 1+ a 6+, porém os mais comuns são os estados 3+ e 6+. No estado de oxidação 3+ o crômio é encontrado em inúmeros complexos, quase todos de estrutura octaédrica. O crômio(III), ou íon crômico, Cr^{3+} , apresenta-se como um hexaaquo complexo violeta em solução aquosa ácida. Adicionando-se base ao Cr^{3+} temos a formação do crômio(III) gelatinoso, conhecido como hidróxido de crômio(III), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ou $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que se apresenta na cor cinza-esverdeada. O hidróxido de crômio(III) é anfótero, isto é, em excesso de base forte, temos a formação de um complexo verde chamado de íon cromita, de fórmula $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ou CrO_2^- ⁽²⁾.

A oxidação do íon cromita por peróxido de hidrogênio, em meio básico, forma um composto amarelo de estrutura tetraédrica, conhecido como íon cromato, CrO_4^{2-} . Em solução muito diluída, este íon reage com ácido para formar o íon hidrogenocromato alaranjado, que na faixa de concentração próxima a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ dimeriza-se formando o íon dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, de mesma coloração.

Na presença de peróxido de hidrogênio, em meio alcalino, crômio(III) é oxidado a crômio(VI); entretanto, alterando-se o meio para ácido, crômio(VI) é reduzido a crômio(III)⁽²⁾ pela água oxigenada, como visto a seguir:

A explicação para este processo está nos potenciais de redução da reação:

Observa-se que a redução em meio ácido é mais espontânea em relação ao meio básico e que as duas reações de redução, são favorecidas com o aumento da $[\text{H}^+]$. Isto ocorre porque a redução de Cr(VI) envolve a adição de íons H^+ ao complexo⁽²⁾.

A redução do $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ por H_2O_2 tem como intermediário o CrO_5 , que possui uma forte coloração azul. Devido a sua pouca estabilidade em meio aquoso, ele rapidamente é decomposto para formar o Cr^{3+} aquoso.

No geral, crômio(VI) parece ser de 10-100 vezes mais tóxico que os compostos de crômio(III) analisados por via oral em ratos⁽¹⁰⁾, talvez pela baixa solubilidade do crômio(III). Sabe-se que o crômio(VI) penetra no citoplasma da célula mais rapidamente que o crômio(III)⁽¹⁰⁾, e aquele pode ser reduzido a crômio(III) no interior da célula por vários fatores enzimáticos e não enzimáticos. Os intermediários reativos, gerados durante a redução do crômio hexavalente ao trivalente, causam danos ao DNA, provocando transformações cancerígenas na célula. É importante perceber que essas duas formas são ambas de potencial risco à saúde.

Há vários estudos relatando a toxicidade do crômio em microorganismos e plantas, entre eles, vale citar uma recente revisão elaborada por **Cervantes et al.**⁽¹⁵⁾ onde é discutida a forma como o metal é assimilado em organismos vivos, assim como os tipos de microorganismos e plantas mais

resistentes à exposição deste metal, mostrando possibilidades de sua utilização em trabalhos de biotecnologia, visando a bioremediação de solos ou efluentes em casos de contaminação por crômio.

A legislação ambiental brasileira dos Estados, estabelece o limite de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de crômio para efluentes e $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para as águas de abastecimento⁽¹⁶⁾, tais valores são estipulados apenas para o suprimento de águas domésticas.

Dentre as técnicas para determinação de traços de crômio em amostras biológicas e não biológicas, a sensibilidade e seletividade são critérios de maior valor, seguidos pela rapidez, simplicidade e baixo custo. Nenhuma técnica satisfaz todos estes critérios. A espectrofotometria, espectroscopia de absorção atômica, a eletroanalítica e as técnicas cromatográficas mostram grande aplicabilidade. A espectrofotométrica baseada na formação de espécies coloridas com reagentes orgânicos tais como a difenilcarbazida, continua a ser empregada como uma técnica sensível e seletiva para quantificar crômio em meios biológicos e outros.

Um método espectrofotométrico simples, porém de pouca sensibilidade, envolve a determinação de crômio em aço⁽¹⁷⁾, onde o íon hidrogenocromato serve de base para a sua determinação colorimétrica em aços com pequenas quantidades de crômio (menor que 1%). Um outro método espectrofotométrico proposto por **Parker & Boltz**⁽¹⁸⁾ para a determinação do metal envolve a formação do complexo 2,2-bipiridina ácido peroxicrômico, o qual é capaz de determinar confortavelmente concentrações de 2 a 5 mg L^{-1} de crômio. **Rathore & Tarafder**⁽¹⁹⁾ apresentaram um método para a determinação de crômio em amostras geológicas, com possibilidades de determinação do metal de 0,04 a 1,20 ppm, conseguindo uma absorvidade molar de $3,65 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ nessas condições.

Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) com atomização eletrotérmica (EAA-AET) é talvez a técnica mais utilizada. Espectroscopia de Emissão Atômica em Plasma Indutivamente Acoplado (EEA-PIA), Fluorescência de Raios X (FRX), Espectrometria de Massa por Fonte de Centelha (EMFC) e ambos Instrumental e Radioquímica Análise por Ativação por Neutrons (IAAN e RAAN) são poderosas técnicas para a determinação de crômio nos mais diversos tipos de amostras. As técnicas de espectrometria atômica e nuclear – EAA, EAA-AET,

EAA-PIA, FRX, EMFC e AAN – são técnicas para análises elementares. Elas são independentes da forma química. Sem um tratamento adequado, os resultados obtidos com essas técnicas não fornecem informações na especiação química do cromo⁽¹⁰⁾.

Os métodos eletroanalíticos mostram-se também promissores. **Wang**⁽²⁰⁾ descreveu em seu artigo um método de voltametria de redissolução catódica para determinação do cromo hexavalente em presença do trivalente.

Stika & Morrison⁽²¹⁾ elaboraram uma revisão das metodologias analíticas para a determinação de elementos traços em tecidos humanos apresentando uma tabela com sensibilidades (S) e limites de detecção (LD) para as técnicas analíticas mais frequentemente utilizadas. Para o cromo, os valores apresentados foram:

EAA (S)	= 0,06 ppm
EAA-PIA (LD)	= 1 ppm
FRX (LD)	= 0,7 ppm
EMFC (LD)	= 0,0005 ppm
AAN (S)	= 0,3 ppm

Dentre as muitas revisões nas técnicas para quantificar elementos traços em amostras biológicas e não biológicas, **Stoepler & Nuemberg**⁽²²⁾ e **Katz**⁽²³⁾ fornecem boas informações comparativas a respeito delas. Há ainda, tabulado pela U.S. EPA⁽²⁴⁾, métodos analíticos para a determinação de cromo nas mais diversas formas biológicas e amostras não biológicas conhecidas.

1.2 O LIGANTE AZOTETO

O primeiro composto orgânico contendo o grupo azido (N_3^-), foi publicado por **Griess**⁽²⁵⁾ em 1866, sua síntese é mostrada abaixo.

O isolamento do primeiro sal inorgânico, com posterior preparação do ácido azotídrico, foi realizado por **Curtius**⁽²⁶⁾ em 1890.

A descoberta por Curtius do rearranjo da fenil hidrazina a isocianatos fez com que o interesse por compostos orgânicos contendo o azido ou azoteto aumentasse nos anos seguintes e, conseqüentemente, muitas dessas sínteses foram elucidadas.

Walden & Audrieth⁽²⁷⁾ chamaram de halogenóides as agregações monovalentes formadas por dois ou mais átomos eletronegativos, que possuem no estado livre as características dos halogenóides e no estado iônico a dos haletos. O nome pseudo-haleto foi dado por **Birckenbach & Kellerman**, conforme citado por **Santos**⁽²⁸⁾, **Moeller**⁽²⁹⁾ e **Brasted**⁽³⁰⁾.

Assim, a palavra pseudo-haleto refere-se a agrupamentos atômicos tais como OCN^- , SeCN^- , N_3^- , CN^- e seus isômeros estruturais. O termo halogenóide por sua vez, refere-se a “qualquer agregado químico”, constituído por dois ou mais átomos eletronegativos, que manifestem certas características dos halogênios e haletos, para estados moleculares e iônicos respectivamente.

A estrutura dos compostos contendo o grupo azido é alvo de grande discussão. Em estudos realizados por **Hendricks & Pauling**⁽³¹⁾, utilizando difração de raios x, a distância entre as ligações do nitrogênio para o azoteto de sódio foi determinada como sendo de 1,17 e 1,15 Å.

Schomaker & Spurr⁽³²⁾, com seus estudos de difração eletrônica, concordantes com medidas por radiação Infra Vermelho, levam a crer que a estrutura eletrônica das azidas pode ser representada por três formas canônicas pela teoria da ligação de valência que se alternam entre si.

Abaixo temos três estruturas canônicas de ressonância para o íon azoteto (N_3^-).

Para o ácido azotídrico (HN_3), essencialmente covalente, também podem ser escritas três estruturas canônicas para o híbrido de ressonância.

Pauling⁽³³⁾ de acordo com sua regra das cargas adjacentes, descartou uma das estruturas, pois nela, dois átomos vizinhos possuem cargas iguais.

Como os pseudo-haletos contém orbitais pi (π) não preenchidos, podem atuar como aceptores eletrônicos devido a sua insaturação. Da presença de enlaces pi (π), além dos sigma (σ), surge um reforço na coordenação, o que contribui para a estabilidade dos complexos formados.

Esta é uma das principais características dos pseudo-haletos, formando complexos estáveis para a maioria dos metais de transição. A estabilidade das azidas iônicas é atribuída também ao maior número de formas canônicas possíveis para o híbrido de ressonância.

1.3 O SISTEMA CRÔMIO(III)/AZOTETO

É bem conhecido que o crômio(III) existe como um hexaaquo complexo violeta em solução aquosa, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Sabe-se também que soluções aquosas de sais de crômio são muitas vezes esverdeadas, devido à substituição das moléculas de água do complexo por ânions presentes. Assim, é esperado que o crômio(III), da mesma forma que outros metais de transição, como o ferro, cobre, níquel e cobalto, forme complexos com o ligante e pseudo-haleto denominado azida ou azoteto (N_3^-).

O íon azoteto mostra uma analogia muito grande quando comparado ao íon tiocianato (SCN^-). A principal evidência é desenvolver, em meio ácido, a mesma coloração avermelhada em presença de ferro(III), estudada por **Andrade**⁽³⁴⁾.

Estudos realizados por **Sherif & Oraby**^(35,36), em meio aquoso, no visível, revelam a relação entre as diversas proporções do ligante livre azoteto e íon crômio(III) com a absorbância, produzindo colorações que vão do violeta ao verde e, em grande excesso de ligante, chega a desenvolver tons azulados.

No trabalho de **Templeton & King**⁽³⁷⁾, encontra-se ainda o efeito causado pela concentração de ácido perclórico sobre a formação dos complexos azidopentaaquocromo(III), no qual é possível observar uma relação inversa entre acidez e formação das espécies complexas, explicada pela seguinte reação:

A coloração desenvolvida pelos complexos no sistema crômio(III)/azoteto, permite o desenvolvimento de novos métodos espectrofotométricos para a determinação da concentração deste metal em amostras reais.

A presença de solventes orgânicos no meio reacional, estudada largamente em nosso grupo de trabalho^(34,38-40), vem tornado mais sensível a banda de absorção, provocando o efeito conhecido como solvatocrômico. Dada a analogia com outros sistemas, envolvendo o ligante azoteto e a presença de solventes orgânicos, o

mesmo efeito poderia ser estudado para o sistema crômio(III)/azoteto. Não foram encontrados na literatura, para estes complexos, estudos comparativos em meio aquoso com aquo-orgânico (misto) contendo acetona, tetraidrofurano ou outros solventes orgânicos. Quase nada também foi encontrado sobre possíveis complexos formados e suas respectivas constantes de estabilidade, toda essa carência, justifica a realização do presente trabalho, que visa principalmente a exploração espectrofotométrica do sistema para fins analíticos.

2 OBJETIVOS

Dando continuidade a uma linha de pesquisa já clássica em nossos laboratórios, utilizando reações de complexação entre íons de metais de transição com vários ligantes (haletos, pseudo-haletos, carboxilatos), seus equilíbrios e aproveitamento analítico, este trabalho tem como objetivo otimizar as condições experimentais para o sistema crômio(III)/azoteto, ou seja, encontrar as condições ideais de acidez, concentração de ligante, natureza e concentração de solvente, além dos efeitos da temperatura, a fim de se obter uma maior formação das espécies complexas absorventes, cujas absorbâncias permitam o desenvolvimento de novos métodos espectrofotométricos de baixo custo.

Reunidas as condições ideais, serão realizados estudos de calibração, estabilidade, repetitividade e de possíveis interferentes para o método espectrofotométrico proposto, bem como a viabilização de sua aplicação analítica em amostras reais de suplementos alimentares, comparando os resultados obtidos (resultados paralelos) com os da Espectrometria de Absorção Atômica.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 EQUIPAMENTOS

Realizaram-se as medidas espectrofotométricas no aparelho UV-V BECKMAN, modelo DU-70, munido de cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm. Acoplado ao espectrofotômetro, utilizou-se um computador PC AT-486 modelo DX4-100MHz para a aquisição de dados, por meio de um Software desenvolvido pelo Departamento de Física desta Faculdade.

De posse destes resultados, utilizou-se o Software Microcal™ Origin® versão 7.0 para a confecção dos espectros e outras curvas analíticas.

Um espectrofômetro de absorção atômica Shimadzu, modelo AA-680, foi utilizado para análises de referência, a fim de comparar os resultados obtidos entre os dois métodos.

As titulações potenciométricas foram realizadas utilizando um pH-metro digital da micronal, modelo B-374, e bureta de pistão de 5,00 mL da Metrohm. Utilizou-se também o banho termostático de marca Tecnal, modelo TE-184, para estudos do efeito de temperatura, bem como seu controle após estabelecer as condições ideais.

Para o tratamento das amostras analisadas, utilizou-se uma chapa de aquecimento de marca Corning, modelo PC-320.

3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Para a preparação das amostras e soluções, utilizou-se água desionizada (com condutância inferior a $1\mu\text{S}$) obtida de um sistema de colunas de montagem caseira, existente no laboratório. Os reagentes, bem como os solventes de natureza orgânica utilizados no preparo e diluição das soluções, foram todos de pureza analítica.

A solução de azoteto de sódio foi padronizada por titulação potenciométrica com nitrato de prata, utilizando um eletrodo combinado (eletrodo de referência Ag/AgCl e fio de prata como indicador). O ácido perclórico utilizado foi padronizado potenciometricamente com uma solução referência de hidróxido de sódio, previamente padronizada com ftalato ácido de potássio. A solução de perclorato de crômio(III), em $\text{pH} = 1$, acidificada com ácido perclórico, foi padronizada por meio do método espectrofotométrico de determinação do crômio em aço⁽¹⁷⁾, utilizando para isso, o sal de dicromato de potássio (padrão primário) de marca Merck. A solução estoque de ferro(III) utilizada foi também de perclorato, previamente padronizada com EDTA. Esta solução foi ajustada com ácido perclórico a uma concentração de $0,100\text{ mol L}^{-1}$, a fim de evitar a hidrólise do metal. Os solventes orgânicos de grau PA utilizados, sem nenhum tratamento prévio, foram: Acetona - Merck (ACS, ISO); Tetraidrofurano – Merck (ACS); Propanol-1 Vetec; Etanol – Merck; Metanol – Merck; Acetonitrila – Vetec.

Para a abertura da amostra dos suplementos alimentares, utilizaram-se o ácido nítrico 65% - Merck e Ácido Perclórico 70% Merck. O tartarato de sódio empregado foi da marca Carlo Erba, também de grau PA.

Todas as soluções salinas usadas para o estudo de interferentes foram preparadas na concentração de $0,20\text{ mol L}^{-1}$ para posteriores diluições.

3.3 TRATAMENTO DE AMOSTRAS FARMACÊUTICAS

Utilizaram-se duas amostras de suplementos alimentares contendo o cromo. Ambas foram conseguidas em farmácias de manipulação na forma de seu sal puro comercial. A primeira, proveniente da Albion[®] Laboratórios, com o nome comercial de Cromo Chelavite[®] (Cromo Dinicotinato Glicinato Quelato), é também conhecida como cromo quelato. Este produto possui um controle de qualidade mais rígido, não apresentando laudo técnico. A segunda amostra, contendo picolinato de cromo, teve seu laudo fornecido pelo laboratório Galena[®], lote número 20011001.

A quantidade de cromo presente no suplemento alimentar de cromo quelato consta como 2,5% em massa, enquanto que no picolinato de cromo, tem-se 12,33% segundo seu laudo. O laudo fornecido pela Galena[®] informa índices de metais pesados em 8 ppm e de Arsênio em 3 ppm. Não foram realizados testes qualitativos ou quantitativos em nossos laboratórios para averiguar esses contaminantes.

Todo o estudo espectrofotométrico realizado para a determinação do metal nos fármacos, assim como as concentrações das amostras preparadas, foram realizadas de tal forma a atenderem as condições estabelecidas para determinação do cromo na região do ultravioleta.

As amostras foram pesadas em balança analítica, a fim de se ter uma concentração de cromo, após todo o tratamento que se segue, de aproximadamente $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, num balão de 100,0 mL.

O procedimento foi realizado dentro de uma capela de exaustão. A capela utilizada foi limpa, de tal forma a não ter nenhum outro reagente orgânico, papel, borracha ou outras substâncias incompatíveis com o ácido perclórico.

Sobre as amostras, adicionaram-se cuidadosamente 10 mL de ácido nítrico e 15 mL de ácido perclórico (ambos concentrados) a um erlenmeyer, que logo após, foi levado a uma chapa de aquecimento. Em seguida, fizeram-se fervuras e algumas adições de água, permitindo a saída do ácido nítrico. A ebulição deve ser feita com um funil na boca do erlenmeyer, evitando a possível perda de amostra

pelas ebulições. Prossegue-se a fervura até o desprendimento de fumos densos de ácido perclórico. Imediatamente, reduz-se a temperatura da chapa de tal forma a ter uma fervura branda, impedindo a saída desses vapores durante um tempo de 5 minutos. Desliga-se a chapa, aguardando o resfriamento, transfere-se a amostra quantitativamente para um balão volumétrico de 100,0 mL, completando até a marca com água desionizada. Para facilitar a compreensão, esta amostra será chamada de **Amostra Suplemento Estoque**.

Alíquotas da Amostra Suplemento Estoque foram pipetadas para balões volumétricos de 25,0 mL. Para a preparação da amostra final nesses balões volumétricos, há a necessidade de se reduzir o crômio(VI) a crômio(III) pela adição de algumas gotas de água oxigenada (5 volumes ou menos). Seu excesso deve ser de uma vez e meia a quantidade suficiente para descolorir a amostra amarela, ou seja, a olho nu, observar a mudança de cor de amarela para “incolor”.

Após a completa redução, adiciona-se hidróxido de sódio (em uma quantidade pré-determinada) vagarosamente e sob forte agitação para neutralizar o excesso de ácido.

Para a determinação da quantidade exata a ser adicionada de hidróxido de sódio, retira-se uma alíquota da Amostra Suplemento Estoque e adiciona-se água oxigenada à mesma. Em seguida, coloca-se um excesso do sal tartarato de sódio e titula-se com hidróxido de sódio. Sabendo-se a concentração de ácido perclórico existente na Amostra Suplemento Estoque, neutraliza-se apenas o excesso do ácido contido no volume pipetado desta amostra no balão de 25,0 mL, de tal forma a se ter nesta solução final do balão volumétrico, uma concentração de $12,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido restante.

A amostra resultante após todo este tratamento, será chamada de **Suplemento Tratado**.

A presença do tartarato de sódio na titulação tem por finalidade evitar a formação do hidróxido de crômio(III), que poderia afetar a titulação alcalimétrica. O procedimento é válido desde que não existam outros íons trivalentes na amostra. A precipitação também é impedida pelo complexante citrato.

4 RESULTADOS NA REGIÃO DO VISÍVEL E DISCUSSÕES

4.1 ESTUDOS PRELIMINARES

Os primeiros estudos de investigação dos complexos crômio(III)/azoteto deste trabalho, tiveram como ponto de partida o trabalho realizado por **Sherif & Oraby**⁽³⁵⁾ na região do visível. Estes autores tinham como objetivo a determinação das constantes de estabilidade das diferentes espécies complexas formadas, sem a adição de ácido ou solventes orgânicos ao meio. De posse das condições experimentais empregadas por eles, investigou-se inicialmente o efeito da concentração do ligante.

4.2 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE LIGANTE (N_3^-)

Em meio aquoso, aumentando-se a concentração analítica de azoteto e mantendo-se constante a concentração analítica de crômio(III) em $6,00 \text{ mmol L}^{-1}$, pode-se perceber que há uma intensificação, com um ligeiro efeito batocrômico nos máximos de absorção entre os comprimentos de onda de 400 e 700 nm, conforme a **figura 3**:

Figura 3 - Efeito da concentração do ligante no espectro em meio aquoso ($C_{Cr^{3+}} = 6,00 \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Branco + Metal).

Após algum tempo, notou-se que as amostras com concentração de ligante maiores que $36,0 \text{ mmol L}^{-1}$, apresentaram uma leve turbidez, refletindo pouca estabilidade em função do tempo. Sherif & Oraby⁽³⁵⁾ também observaram turbidez e até mesmo o aparecimento de precipitados para altas concentrações de ligante ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), que segundo relatos, vieram a desaparecer após 24 horas de contato. Com a intenção de evitar a hidrólise e diminuir o tempo para a realização das medidas, resolveu-se utilizar as condições da amostra com concentração analítica de $36,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ligante para investigar o efeito que os solventes orgânicos teriam sobre o espectro do sistema crômio(III)/azoteto.

4.3 EFEITO DA NATUREZA DO SOLVENTE

Compararam-se diversos solventes, fixados preliminarmente a uma concentração de 40% (v/v). As concentrações analíticas de crômio(III) e azoteto foram mantidas constantes em 6,00 e 36,0 mmol L⁻¹, respectivamente.

Figura 4 – Efeito de alguns solventes sobre o espectro de absorção ($C_{Cr^{3+}} = 6,00 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{N_3^-} = 36,0 \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Solvente + Ligante).

Comparando-se os espectros da **figura 4** com o espectro de linha vermelha da **figura 3**, que se encontra nas mesmas condições de metal e ligante aqui estudada, observa-se que houve uma pequena intensificação dos máximos de absorção das duas bandas situadas entre 400 e 700 nm. Na **figura 4**, analisando diversos solventes, com diferentes propriedades, os máximos de absorção investigados apresentam valores de absorbância que vão de 0,40-0,45 havendo, portanto, uma pequena melhora em relação aos valores mostrados na **figura 3** (meio

aquoso). Outros estudos foram feitos com maiores teores de solventes, chegando a 70% (v/v). Constatou-se que para todos os solventes testados houve uma leve turbidez, indicando possível hidrólise do metal ou mais provavelmente insolubilidade das espécies reagentes ou produtos formados.

Numa tentativa de contornar este problema, passou-se a adicionar ácido perclórico às amostras. A escolha do ácido perclórico deu-se pelo fato do ânion perclorato possuir uma conhecida baixa capacidade de coordenação e, portanto, nenhuma competição com o ligante azoteto. Optou-se por prosseguir os estudos sobre solventes, adicionando-se previamente uma quantidade arbitrária do ácido. Escolheu-se a adição de ácido suficiente para se ter uma concentração de $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em um balão volumétrico de 25,0 mL. Mais à frente, será feito um estudo da influência da acidez, a fim de se verificar as melhores condições experimentais para este sistema.

Figura 5 – Efeito da natureza de solventes sobre os espectros de absorção ($C_{\text{Cr}^{3+}} = 6,00 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{N}_3} = 36,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{HClO}_4} = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$; Solventes em 60% (v/v); Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Solvente + Ligante).

Na **figura 5**, observa-se que espectros em meio de acetona e tetraidrofurano revelaram as maiores absorbâncias (sensibilidades). Desta forma, esses solventes serão verificados mais profundamente. Outra mudança ocorrida foi o forte destaque da banda entre os comprimentos de onda de 400 e 460 nm em relação àquela entre 575 e 625 nm.

Observa-se uma diminuição na intensidade das bandas de absorção após a adição do ácido perclórico, porém, as soluções mostraram-se límpidas e estáveis com o tempo. O efeito da acidez será mostrado mais detalhadamente na seção 4.4.

4.3.1 Efeito da Acetona

Mantendo-se a mesma concentração de ligante, metal e ácido perclórico da seção 4.3, estudou-se o efeito da variação da quantidade de solvente acetona no espectro. Para isso, adicionaram-se quantidades de 5 a 50% (v/v), sendo os resultados vistos na **figura 6**.

Figura 6 – Efeito do teor de acetona sobre o espectro do sistema ($C_{Cr^{3+}} = 6,00 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{N_3^-} = 36,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{HClO_4} = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Solvente + Ligante).

Nota-se claramente que a partir de 30% (v/v), o aumento na quantidade de acetona no meio reacional intensifica ambas as bandas de absorção. Algo interessante observado nesta figura foi a forte queda de absorbância que se nota no espectro de 20% (v/v) de acetona. O experimento foi repetido várias vezes e este

comportamento anômalo foi confirmado. Acredita-se tratar de algum ponto crítico dentro da relação solvatação/absorbância.

Dobrando-se a concentração analítica do metal seria de se esperar um aumento nos máximos de absorção (Lei de Beer). Para tal verificação, fez-se o mesmo estudo utilizando $12,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de crômio(III), conforme visto na **figura 7**.

Figura 7 – Efeito do teor de acetona sobre o espectro do sistema ($C_{\text{Cr}^{3+}} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{N}_3^-} = 36,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{HClO}_4} = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Solvente + Ligante).

O valor de 60% de acetona mostrou-se mais adequado e sensível.

Não houve um aumento proporcional dos valores máximos de absorção ao se dobrar a concentração do metal. Isto poderia refletir falta de ligante para que essa relação direta fosse mantida.

4.3.2 Efeito do Tetraidrofurano

A adição de tetraidrofurano revelou que, para concentrações menores que 40% (v/v), origina-se uma leve turbidez na solução, impossibilitando as medidas. Realizaram-se estudos em quantidades de solvente maiores e iguais a 40% (v/v), conforme mostrado na **figura 8**.

Figura 8 – Efeito do teor de tetraidrofurano sobre o espectro do sistema ($C_{Cr^{3+}} = 6,00 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{N_3^-} = 36,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{HClO_4} = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Solvente + Ligante).

Nessas condições, observa-se que o aumento de absorvância para as quantidades de 50% e 60% (v/v) de tetraidrofurano foi pequeno, sendo esta última um pouco mais favorável. Ao se duplicar a quantidade de metal na amostra,

obtivemos um resultado semelhante ao observado com o solvente acetona, como pode ser visto na **figura 9**:

Figura 9 – Efeito do teor de tetraidrofurano sobre o espectro do sistema ($C_{Cr^{3+}} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{N_3^-} = 36,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{HClO_4} = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Solvente + Ligante).

Os espectros de 40 e 50% (v/v) de tetraidrofurano apresentaram uma inversão na sensibilidade. Mais uma vez, acredita-se tratar de algum limite na solvatação para estas condições utilizadas.

4.4 EFEITO DA ACIDEZ

Desde as primeiras investigações, nos quais verificou-se a necessidade de acidificação do meio reacional a fim de se evitar a possível hidrólise do metal ou insolubilidade das espécies reagentes e/ou produtos formados, passou-se a usar uma concentração analítica de ácido perclórico de $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$. De certa forma esta concentração de ácido mostrou-se boa, pois, visualmente, observou-se em testes preliminares que quanto mais ácido estivesse o meio, mais difícil seria a mudança de cor da solução de violeta para verde e, conseqüentemente, pior seria a formação das espécies complexas absorventes de crômio. Constatou-se experimentalmente que concentrações mais altas de ácido (da ordem de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) provocaram a diminuição das bandas de absorção e, por outro lado, concentrações muito reduzidas, da ordem de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido, não conseguiram evitar a turbidez. A verificação das condições ideais de acidez mostrou-se necessária nesta etapa do trabalho.

Neste estudo, levou-se em consideração o equilíbrio existente entre o ácido azotídrico e o íon azoteto (tampão formado).

Sendo a concentração analítica de azoteto a soma da concentração do seu ácido mais a de íons azoteto disponíveis (livres) em solução, temos:

$$C_{\text{N}_3^-} = [\text{HN}_3] + [\text{N}_3^-]$$

como $[\text{HN}_3] = [\text{HClO}_4]$, (ácido fraco formado é aproximadamente igual ao ácido forte adicionado).

$$C_{\text{N}_3^-} = [\text{HClO}_4] + [\text{N}_3^-]$$

Escolhendo-se valores de acidez e mantendo-se constante a concentração de ligante livre, a concentração analítica de azoteto segue como na **tabela 1**:

Tabela 1 - Variação da acidez e tamponagem mantendo-se constante a concentração de ligante livre ($[N_3^-]$) em 200 mmol L^{-1}

$[H^+]$, mmol L^{-1}	$C_{N_3^-}$, mmol L^{-1}	Tampão $[N_3^-]/[HN_3]$
10,0	210	20
20,0	220	10
100	300	2,0
200	400	1,0

Utilizou-se uma concentração analítica de crômio(III) de $3,00 \text{ mmol L}^{-1}$. Os espectros obtidos em cada condição podem ser visto na **figura 10**.

Figura 10 – Efeito da acidez sobre o espectro do sistema ($C_{Cr^{3+}} = 3,00 \text{ mmol L}^{-1}$; $[N_3^-] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$; C_{HClO_4} = variável; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Ligante).

Fica claro que a melhor acidez (em meio aquoso) para a formação de espécies absorventes é a de $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, ou seja, tampão $[\text{N}_3^-]/[\text{HN}_3] = 20$. Esta será a acidez considerada ideal. Ao utilizar concentrações do ácido menores que $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para a formação do tampão, uma leve turbidez na amostra foi observada, não sendo portanto possível sua medição. A própria amostra com concentração de ácido perclórico igual a $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ apresentou inicialmente uma pequena turbidez, que desapareceu após 15 minutos. Para evitar esta turbidez inicial, uma maneira eficiente é alterar a ordem de adição dos reagentes ao balão de $25,0 \text{ mL}$; adicionando-se o ácido, seguido do ligante e por último o metal. A concentração de $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido mostrou-se menos sujeita a turbidez inicial, podendo ser uma condição alternativa ou preferida futuramente em presença de solventes, que possuem tanto a capacidade de diminuir a solubilidade dos reagentes iônicos, como também, através da solvatação, auxiliar na formação das espécies complexas e absorventes do sistema. Se constatada a solvatação, o ligante poderia deslocar mais facilmente o solvente que a própria água ligada ao metal, facilitando a complexação e diminuindo a dissociação do(s) complexo(s) formado(s).

Esta tendência observada na **figura 10**, na qual o aumento da acidez ocasiona uma diminuição na intensidade das bandas, foi observada por **Templeton & King**⁽³⁷⁾, em concentrações de 1 a 10 mol L^{-1} de ácido perclórico. Decidiu-se por comodidade continuar a utilizar a concentração analítica do ligante azoteto, $C_{\text{N}_3^-}$, ao invés da concentração de ligante livre, $[\text{N}_3^-]$, tendo em vista o pequeno valor de acidez, $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, considerado como ideal.

4.5 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO ANALÍTICA DO LIGANTE EM MEIO AQUOSO, EM ACIDEZ IDEAL

No início deste trabalho, fixou-se a concentração analítica de azoteto em $36,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com base em resultados anteriores, sem o devido ajuste adequado da acidez. Surge então, a necessidade de se fazer este estudo novamente, incorporando agora a melhor condição de acidez. Na **figura 11**, têm-se espectros do

efeito da variação da concentração analítica de ligante no sistema, juntamente com o gráfico de $A_{\max}$ em função da concentração de ligante.

Figura 11 – Efeito da concentração analítica do ligante sobre o espectro do sistema na acidez ideal ($C_{\text{Cr}^{3+}} = 3,00 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{HClO}_4} = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Ligante).

Observa-se um forte efeito batocrômico para as duas bandas ao se aumentar a concentração analítica do ligante, evidenciando a formação de diferentes espécies complexas.

O gráfico de Absorbância máxima ($A_{\max}$) em função da concentração analítica do ligante, na **figura 11**, mostra que a completa saturação entre metal e ligante possivelmente ocorrerá em concentrações maiores que 900 mmol L^{-1} . A partir da concentração de 900 mmol L^{-1} , a adição de mais ligante ocasionará em um pequeno aumento no sinal de absorbância. A condição com concentração de 500 mmol L^{-1} passou a ser escolhida desta etapa em diante, por possuir uma

concentração de ligante considerada elevada e por apresentar-se límpida em solução para um tempo de contato reduzido. Mais tarde, esta condição será adotada como concentração ideal de ligante. Concentrações de ligante baixas e altas continuarão a ser empregadas para investigar seus efeitos em solventes.

Uma observação interessante é que a segunda banda do sistema (600 a 700 nm), passa a exibir maiores valores de absorbância quando em excesso de ligante em relação à banda de 450 a 550 nm, que tem se mostrado mais intensa ao se tratar com solventes orgânicos.

Visivelmente, observou-se que amostras com concentrações analíticas de ligante maiores que 500 mmol L^{-1} apresentaram uma leve turbidez, que desaparece após 20 min, evidenciando uma cinética de complexação relativamente lenta. A cor das amostras dentro da série muda visualmente do verde para um azul escuro em grande excesso de ligante (900 mmol L^{-1}), fato observado também por **Sherif & Orab**⁽³⁵⁾ ao lidar com concentrações da ordem de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de azoteto.

Estas condições, sob altas concentrações de ligante (acima de 900 mmol L^{-1}) foram abandonadas, por se tratar de concentrações que levariam a um gasto muito grande de ligante, sem um ganho de sinal que justificasse sua utilização. Estudos de estabilidade destas amostras também foram abandonados nesta etapa.

4.6 EFEITO DO TEOR DE ACETONA NOS ESPECTROS EM ACIDEZ IDEAL

Uma revisão do efeito do solvente acetona fez-se necessário após estabelecer as condições de acidez e ligante consideradas ideais. Os efeitos ocasionados por solventes orgânicos no sistema crômio(III)/azoteto, observados no início deste trabalho, não se repetiram nesta etapa a ponto de justificar sua utilização. Diferente do ocorrido para este sistema, em estudos realizados por **Martins**⁽³⁸⁾ no sistema ferro(II)/SCN⁻, observou-se um forte efeito solvatocrômico conseguido em presença de acetona. Efeito semelhante foi divulgado por **Chacarolli et al.**⁽³⁹⁾ para o sistema ferro(II)/azoteto/tetraidrofurano. Pode-se ver a seguir, na **figura 12**, curvas

sobrepostas quando se varia a quantidade de acetona em concentração analítica de azoteto de 200 mmol L⁻¹.

Figura 12 – Efeito do teor de acetona sobre o espectro do sistema ($C_{Cr^{3+}} = 3,00 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{N_3} = 200 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{HClO_4} = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Solvente + Ligante).

Analisando-se a **figura 12**, percebem-se absorvâncias iguais em teores de 5 a 20% (v/v) e, para um teor de 30% (v/v), nota-se uma menor formação das espécies complexas. Estas medidas foram feitas 6 horas após a preparação das amostras, tempo necessário para o desaparecimento da turbidez provocada pela presença do solvente orgânico.

O mesmo estudo foi realizado para um grande excesso de ligante (900 mmol L⁻¹) a fim de verificar se o efeito solvatocrômico depende da concentração de ligante no meio, como pode ser visto na **figura 13**:

Figura 13 - Efeito do teor de acetona sobre o espectro do sistema em excesso de ligante ($C_{Cr^{3+}} = 3,00 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{N_3^-} = 900 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{HClO_4} = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Solvente + Ligante).

Novamente, observa-se que não houve ganho em sinal de absorvância ao se adicionar acetona ao meio. Mesmo para um grande excesso de ligante. Estas medidas foram feitas 24 horas após a preparação da amostra, que foi o tempo necessário para o desaparecimento da turbidez. A seguir, **figura 14**, pode-se comparar uma amostra com teor de acetona de 5% (v/v) com outra em meio aquoso, ambas com concentração analítica de azoteto igual a 200 mmol L^{-1} e acidez ideal.

Figura 14 - Efeito do teor de acetona sobre o espectro do sistema comparado ao meio aquoso ($C_{\text{Cr}^{3+}} = 3,00 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{N}_3} = 200 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{HClO}_4} = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Solvente + Ligante).

Observa-se que os espectros estão praticamente sobrepostos. Confirma-se assim, que a adição de acetona ao meio, mesmo em grande excesso de ligante, não traz nenhum ganho em sinal de absorvância que justifique sua utilização. O longo tempo de espera para o desaparecimento da turbidez também é indesejável.

4.7 EFEITO DO TEOR DE TETRAIDROFURANO NOS ESPECTROS EM ACIDEZ IDEAL

Surge então a necessidade de se elaborar o mesmo estudo testando o solvente tetraidrofurano. Utilizaram-se para isso, concentrações de 30% e 40% (v/v) de tetraidrofurano, como mostrado na **figura 15**.

Figura 15 – Efeito do teor de tetraidrofurano sobre o espectro do sistema ($C_{Cr^{3+}} = 3,00 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{N_3} = 200 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{HClO_4} = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Solvente + Ligante).

Utilizando a mesma estratégia anterior, as medições também foram feitas 24 horas após a preparação das amostras, tempo necessário para o desaparecimento da turbidez provocada pela presença do solvente orgânico.

Verifica-se assim, nessas condições, que a adição do tetraidrofurano também não traz nenhum aumento em sinal de absorvância, causando sim um efeito negativo. Desta forma, fica mostrado que as condições mais promissoras (sensíveis)

de formação das espécies complexas absorventes em acidez ideal ocorrem em meio aquoso.

4.8 EFEITO DA TEMPERATURA E DO TEMPO

Nesta etapa, realizou-se o estudo da variação de temperatura na velocidade de formação das espécies complexas. Adotou-se uma concentração de ligante já estudada anteriormente na seção 4.5, próxima de 500 mmol L^{-1} . É importante seguir a ordem adequada de adição dos reagentes como mencionada na seção 4.4 (ácido + ligante + metal) a fim de evitar a turbidez inicial para a concentração de ligante empregada, possibilitando medidas mais rápidas. Concentrações elevadas de ligante (acima de 500 mmol L^{-1}) mostraram-se ruins para este procedimento. Sendo assim, fixou-se a concentração analítica de ligante em 493 mmol L^{-1} (pipetagem de 3,50 mL da solução estoque de azoteto), concentração de cromo(III) em $4,05 \text{ mmol L}^{-1}$ (pipetagem de 0,50 mL da solução estoque de cromo) e concentração analítica de ácido perclórico de $12,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio aquoso. Os resultados são mostrados nas **tabelas 2 e 3**:

Tabela 2 - Efeito da temperatura e do tempo sobre as leituras de absorbância no comprimento de onda de 480,5 nm

Tempo (min)	$A_{480,5}$				
	20°C	25°C	30°C	40°C	50°C
10	0,354±0,003	0,450±0,003	0,546±0,004	0,595±0,004	0,610±0,005
20	0,477±0,003	0,559±0,003	0,604±0,004	0,605±0,004	0,611±0,005
30	0,532±0,003	0,603±0,003	0,613±0,003	0,609±0,004	0,608±0,004
60	0,627±0,003	0,624±0,003	0,622±0,003	0,620±0,004	0,599±0,004

continua

conclusão

Tempo (min)	$A_{480,5}$				
	20°C	25°C	30°C	40°C	50°C
180	0,638±0,003	0,636±0,003	0,632±0,003	0,624±0,004	0,571±0,004
240	0,640±0,003	0,643±0,003	0,635±0,003	0,622±0,004	0,558±0,004

Tabela 3 - Efeito da temperatura e do tempo sobre as leituras de absorbância no comprimento de onda de 646,5 nm

Tempo (min)	$A_{646,5}$				
	20°C	25°C	30°C	40°C	50°C
10	0,359±0,003	0,482±0,003	0,619±0,005	0,707±0,005	0,718±0,004
20	0,511±0,003	0,640±0,003	0,714±0,005	0,720±0,005	0,722±0,004
30	0,597±0,003	0,708±0,003	0,728±0,004	0,725±0,005	0,720±0,004
60	0,746±0,003	0,744±0,003	0,740±0,004	0,741±0,004	0,713±0,004
120	0,760±0,003	0,754±0,003	0,747±0,004	0,743±0,004	0,699±0,004
180	0,763±0,003	0,758±0,003	0,752±0,004	0,743±0,004	0,683±0,004
240	0,766±0,003	0,762±0,003	0,755±0,004	0,744±0,004	0,668±0,004

A partir dos resultados das **tabelas 2 e 3**, observa-se que, para tempos maiores que 30 minutos, temperaturas de 30, 40 e 50°C não resultaram em ganhos expressivos em sinal de absorbância. A temperatura de 20°C mostrou-se adequada

para a aquisição de dados após um período muito longo, fornecendo poucos erros entre suas amostras, porém, não sendo interessante devido ao longo tempo de espera. Na mudança de escolha de 20°C para 25°C, vê-se um aumento de absorbância significativo em ambos os comprimentos de onda em tempos menores. Nota-se também que para temperaturas mais elevadas, como em 50°C, após 30 minutos, ocorre uma diminuição de absorbância, fato justificado pela possível perda do ligante azoteto sob a forma de ácido azotídrico (fraco e volátil). Para facilitar a visualização dos dados fornecidos, o gráfico da **figura 16** ilustra o efeito que o tempo exerce no sinal de absorbância para as temperaturas de 20, 25, 30 e 40°C.

Figura 16 – Efeito da temperatura e do tempo sobre as leituras de absorção. No topo, leituras no comprimento de onda de 646,5 nm e na base, leituras em 480,5 nm.

Analisando a **figura 16**, observa-se que para todas as temperaturas, começa a existir a partir do tempo de 30 minutos, um leve “patamar de estabilidade” que, na temperatura de 25°C, como poderá ser visto na seção 4.9, corresponde a

aproximadamente 90% do sinal alcançado da estabilidade para ambos os comprimentos de onda.

O tempo de espera de 30 minutos foi escolhido como aceitável para prosseguir os estudos. Apesar do tempo de 60 minutos mostrar valores de absorbância maiores, ele não foi escolhido como o ideal, uma vez que teríamos apenas um pequeno acréscimo em sinal de absorbância em relação ao tempo de 30 minutos e que acima de tudo, não seria ainda o tempo para que ocorresse a total estabilidade, visto também na seção 4.9.

Estas e outras observações, unidas ao bom senso, fazem da temperatura de 25°C (com um tempo de espera de 30 minutos) as condições convenientes e consideradas otimizadas para a determinação do metal na região do visível.

4.9 ESTUDO DE ESTABILIDADE

Utilizando-se a temperatura de 25°C, escolhida como ideal para este trabalho, fez-se o estudo da estabilidade do(s) complexo(s) nas condições de acidez, ligante e metal já reunidas anteriormente; ou seja, concentração analítica de ligante de 493 mmol L⁻¹, concentração de crômio(III) de 4,05 mmol L⁻¹ e concentração analítica de ácido perclórico de 12,0 mmol L⁻¹ (em meio aquoso). Mediu-se a absorbância em função do tempo, nos comprimentos de onda de 480,5 e 646,5 nm conforme visto na **tabela 4**:

Tabela 4 – Valores de absorbância em função do tempo para a temperatura de 25°C

Tempo (min)	A_{480,5}	A_{480,5} / 0,661 (%)	A_{646,6}	A_{646,5} / 0,789 (%)
10	0,488±0,003	73,9	0,524±0,003	66,4
20	0,563±0,003	85,3	0,644±0,003	81,6
30	0,602±0,003	91,1	0,705±0,003	89,36
60	0,632±0,003	95,7	0,751±0,003	95,2
120	0,639±0,003	96,7	0,759±0,003	96,2
180	0,639±0,003	96,7	0,761±0,003	96,4
240	0,644±0,003	97,5	0,767±0,003	97,2
480	0,653±0,003	98,9	0,776±0,003	98,4
1440	0,661±0,003	100,1	0,787±0,003	99,7
2880	0,660±0,003	100	0,789±0,003	100

Verifica-se que, nessas condições, as leituras adquirem a estabilidade após um tempo de 1440 minutos (24 horas) para ambos os comprimentos de onda.

Considerando como 48 horas o tempo total para que a sensibilidade máxima seja alcançada, o tempo escolhido como ideal (30 minutos) apresentou 90% de sinal em absorbância em relação ao tempo de 48 horas, havendo assim uma

pequena perda em sinal de absorvância de 0,058 e 0,084 para os comprimentos de onda de 480,5 e 646,5 nm respectivamente.

Para melhor ilustrar o estudo de estabilidade, na **figura 17** pode ser visto um gráfico com os resultados nos dois comprimentos de onda estudados.

Figura 17 – Estabilidade das amostras em função do tempo ($C_{Cr^{3+}} = 4,05 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{N_3} = 493 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{HClO_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Ligante).

Acima, tem-se uma ampliação nos eixos das ordenadas, com valores de absorvância entre 0,48 e 0,80. No eixo das abscissas foi feito um corte no tempo de 24 horas, saltando para 37 horas. Fica mostrado assim, que a estabilidade completa só foi alcançada após um tempo aproximado de 24 horas. Esses resultados vieram a reforçar a escolha promissora do tempo de 30 minutos para a realização das medidas de absorvância.

4.10 ESTUDO DE REPETITIVIDADE (PRECISÃO)

Reunidas e fixadas as condições ideais (otimizadas) para a formação da(s) espécie(s) complexa(s), realizou-se um estudo de precisão ou repetitividade das medidas. Uma série de vinte amostras foi preparada em balões de 25,0 mL, as medidas foram feitas após 30 minutos, contados a partir do momento em que é adicionado o metal à amostra (momento de contato ligante + metal). A temperatura foi mantida constante em $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ (termostatizada).

Condições experimentais e resultados obtidos:

$$C_{\text{HClO}_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$C_{\text{N}_3^-} = 493 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$C_{\text{Cr}^{3+}} = 4,05 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$t = 30 \text{ minutos (contato)}$$

Para o comprimento de onda de 480,5 nm:

$$\bar{A}_{480,5} = 0,603$$

$$\text{Desvio médio} = 1,3 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Desvio padrão}_{(N-1)} = 5,8 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Limite de confiança}_{95\%} = 0,603 \pm 0,003$$

Para o comprimento de onda de 646,5 nm:

$$\bar{A}_{646,5} = 0,708$$

$$\text{Desvio médio} = 4,9 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Desvio padrão}_{(N-1)} = 6,0 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Limite de confiança}_{95\%} = 0,708 \pm 0,003$$

O intervalo de confiança foi obtido utilizando valores tabelados do parâmetro **t** de **Student**⁽⁴¹⁾, para 20 medidas, com 95% de probabilidade. Os valores de absorbância apresentaram uma boa repetitividade em função do tempo. Tal fato veio a reforçar os aspectos promissores das condições experimentais escolhidas.

4.11 CURVAS ANALÍTICAS (CALIBRAÇÃO)

De posse das condições ideais, pode-se iniciar um estudo quantitativo por meio deste novo método. Para isso, faz-se necessário a construção de curvas analíticas para obtenção dos respectivos coeficientes de absorvidade molar.

Foram preparadas 12 amostras, com concentrações variando de 0,486 a 6,00 mmol L⁻¹ em balões de 25,0 mL e medidas após o tempo de 30 minutos nos comprimentos de onda de 480,5 e 646,5 nm. Traçou-se a reta de regressão linear e verificou-se que a lei de Beer-Lambert foi seguida para o crômio(III) em ambos os comprimentos de onda, como pode ser visto na **figura 18 e 19**.

Figura 18 – Curva analítica para o sistema crômio(III)/azoteto no comprimento de onda de 480,5 nm ($C_{N_3} = 493 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{HClO_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{Cr^{3+}} = 0,486 - 6,00 \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Ligante).

Figura 19 - Curva analítica para o sistema crômio(III)/azoteto no comprimento de onda de 646,5 nm ($C_{N_3} = 493 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{HClO_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{Cr^{3+}} = 0,486 - 6,00 \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Ligante).

A equação de reta obtida, considerando os valores de concentração de crômio(III) na unidade mol L^{-1} para o comprimento de onda de 480,5 nm, pode ser escrita como:

$$A = \bar{\epsilon} C_{Cr^{3+}}$$

$$\bar{\epsilon} = 157 \pm 1$$

$$r = 0,99979$$

$$\text{Desvio padrão} = 0,01$$

Para o comprimento de onda de 646,5 nm, a equação de reta obtida, considerando os valores de concentração de crômio(III) na unidade mol L⁻¹, foi:

$$A = \bar{\varepsilon} C_{\text{Cr}^{3+}}$$

$$\bar{\varepsilon} = 184 \pm 1$$

$$r = 0,99971$$

$$\text{Desvio padrão} = 0,01$$

Na qual **A** é a absorbância, $\bar{\varepsilon}$ o coeficiente de absortividade molar médio, obtido pelo coeficiente angular da reta e **r** o coeficiente de correlação linear.

Considerando valores de absorbância entre 0,2 e 0,8 (faixa ideal), é possível determinar íons crômio(III) em concentrações de 1,27 a 5,09 mmol L⁻¹ para o comprimento de onda de 480,5 nm e 1,09 a 4,35 mmol L⁻¹ para o comprimento de onda de 646,5 nm.

Conclui-se que os dois comprimentos de onda estudados mostram-se adequados para a determinação de crômio(III), com valores de absortividade molar médios para os comprimentos de onda de 480,5 e 646,5 nm de 157 e 184 L mol⁻¹ cm⁻¹, respectivamente, próximos portanto em termos de sensibilidade.

4.12 INFLUÊNCIA DE POSSÍVEIS ÍONS ESTRANHOS (INTERFERENTES)

Estabelecidas as condições ideais para a determinação do metal na região do visível, realizou-se um estudo da influência que determinados íons “estranhos”, presentes na amostra, poderiam exercer nas medidas espectrofotométricas para a determinação do crômio(III). Estes íons serão os possíveis interferentes.

Para isso, prepararam-se soluções dos mais diversos cátions e ânions presentes em nosso laboratório, sob concentração de 0,20 mol L⁻¹ e adicionou-se uma quantidade determinada desses interferentes (um por vez) a uma amostra contendo crômio(III), preparada nas condições ideais previamente estabelecidas.

É habitual neste tipo de estudo, adicionar inicialmente quantidades do interferente da ordem de cem vezes a quantidade de metal analisada. Tendo em vista

a baixa sensibilidade para a determinação do metal na região do visível, seria necessária uma concentração de metal da ordem de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ para atingir este ponto, considerada assim, uma concentração exagerada. Optou-se por adicionar quantidades de interferentes que estivessem em três condições específicas: na mesma concentração final do metal crômio; na metade e em concentrações cem vezes menores que a do metal. Assim, adicionou-se o interferente na amostra de tal forma a ter no volume final do balão, uma concentração de $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ou $0,040 \text{ mmol L}^{-1}$.

As amostras de interferentes foram comparadas à amostra controle, sendo que as condições de ambas (amostra com interferente e amostra controle) são idênticas, exceto pelo fato da amostra controle não conter o interferente. As condições foram:

$$C_{\text{HClO}_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$C_{\text{N}_3^-} = 493 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$C_{\text{Cr}^{3+}} = 4,05 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$C_{\text{Interferente}} = 4,0^{(a)} \text{ ou } 2,0^{(b)} \text{ ou } 0,040^{(c)} \text{ mmol L}^{-1}$$

$$T = 25^\circ \text{C}$$

$$t = 30 \text{ minutos (contato)}$$

A amostra com concentração analítica do metal de $4,05 \text{ mmol L}^{-1}$, fornece nos comprimentos de onda de 480,5 e 646,5 nm valores de absorvância de $(0,603 \pm 0,003)$ e $(0,708 \pm 0,003)$, respectivamente, segundo estudos de repetitividade (seção 4.10). Utilizando estes valores de absorvância e calculando novamente a concentração do metal por meio da curva analítica, discutida na seção 4.11, obtemos um valor “recuperado” para a concentração do metal de $3,84 \text{ mmol L}^{-1}$ para ambos os comprimentos de onda (480,5 e 646,5 nm). Este foi o valor utilizado para o cálculo comparativo do erro percentual obtido.

O ajuste foi adotado afim de se evitar a soma dos erros inerentes ao método com os erros provocados pela adição do interferente, uma vez que na determinação do metal para todas as amostras, utiliza-se o valor do coeficiente de absorvidade molar médio ($\bar{\epsilon}$) para encontrar o valor da concentração do metal. A

adição do interferente foi feita logo após à do ácido, ou seja, na preparação da amostra, a ordem foi: Ácido + Interferente + Ligante + Metal.

Inicialmente, foram feitas medidas para todas as amostras com concentração de interferente igual a $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Medidas que apresentaram erros na determinação da quantidade do metal maiores que 5% do esperado, foram refeitas utilizando a metade desta concentração. O mesmo critério foi adotado para reduzir a concentração para $0,040 \text{ mmol L}^{-1}$.

Tabela 5 – Influência dos diversos íons no sistema crômio(III)/azoteto

Possível interferente	Sal adicionado	$\text{C}_{\text{Cr}^{3+}}$, mmol L^{-1} (encontrada) em 480,5 nm	$\text{C}_{\text{Cr}^{3+}}$, mmol L^{-1} (encontrada) em 646,5 nm	$\text{E}_{\text{R}480,5}$ (%)	$\text{E}_{\text{R}646,5}$ (%)
^(a) F^-	NaF	3,84	3,86	0	0,521
^(a) Cl^-	NaCl	3,86	3,87	0,521	0,781
^(a) Br^-	NaBr	3,94	3,96	2,60	3,12
^(a) I^-	KI	3,95	3,93	2,86	2,34
^(b) OH^-	NaOH	3,73	3,76	-2,86	-2,08
^(a) NO_3^-	NaNO_3	3,89	3,89	1,30	1,30
^(a) NO_2^-	NaNO_2	3,88	3,88	1,04	1,04
^(a) IO_3^-	KIO_3	3,84	3,85	0	0,260
^(a) BrO_3^-	KBrO_3	3,81	3,83	-0,781	-0,260
^(a) SCN^-	NaSCN	3,91	3,92	1,82	2,08
^(a) SO_4^{2-}	Na_2SO_4	3,84	3,85	0	0,260
^(a) $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	3,78	3,79	-1,56	-1,30
^(a) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	3,84	3,77	0	-1,82
^(b) CO_3^{2-}	K_2CO_3	3,69	3,75	-3,91	-2,34
^(b) HCO_3^-	NaHCO_3	3,77	3,81	-1,82	-0,781
H_2PO_4^-	NaH_2PO_4	^(b) 3,72	^(a) 3,64	-3,12	-5,21
^(b) HPO_4^{2-}	Na_2HPO_4	3,64	3,73	-5,21	-2,86
^(b) $\text{HC}_8\text{H}_4\text{O}_4^-$	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	3,65	3,65	-4,95	-4,95

continua

conclusão

Possível interferente	Sal adicionado	$C_{Cr^{3+}}$, mmol L ⁻¹	$C_{Cr^{3+}}$, mmol L ⁻¹	$E_{R480,5}$ (%)	$E_{R646,5}$ (%)
		(encontrada)	(encontrada)		
		em 480,5 nm	em 646,5 nm		
(a) Li ⁺	LiClO ₄	3,88	3,89	1,04	1,30
(a) K ⁺	KCl	3,88	3,89	1,04	1,30
(a) Mg ²⁺	MgSO ₄	3,82	3,82	-0,52	-0,521
(a) Ba ²⁺	BaCl ₂	3,88	3,89	1,042	1,30
(a) Mn ²⁺	MnSO ₄	3,93	3,94	2,34	2,60
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃	(c) 5,07	(b) 3,80	32,0	-1,04
(c) Co ²⁺	CoCl ₂	3,91	3,91	1,82	1,82
(c) Cu ²⁺	CuCl ₂	4,76	3,91	23,9	1,82
(a) Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂	3,93	3,94	2,34	2,60
(a) Hg ²⁺	HgCl ₂	3,78	3,78	-1,56	-1,56
(a) NH ₄ ⁺	NH ₄ ClO ₄	3,86	3,86	0,521	0,521

Interferentes: (a) = 4,0 mmol L⁻¹; (b) = 2,0 mmol L⁻¹; (c) = 0,040 mmol L⁻¹.

Os íons acima não apresentaram problemas de turvação. O Zn²⁺, adicionado sob a forma de ZnSO₄, apresentou forte turbidez, o mesmo ocorreu com o Al³⁺ adicionado na forma de Al(NO₃)₃, não sendo possível assim suas medições.

Interferentes, normalmente são ditos daqueles que ocasionam erros relativos percentuais maiores que 5%. Para o método desenvolvido, os íons com maior interferência foram: Fe³⁺, Co²⁺ e Cu²⁺ e com interferência moderada seguem OH⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, HC₈H₄O₄⁻ e CO₃²⁻.

O ânion OH⁻ é um interferente devido a sua reação com o ácido perclórico comumente adicionado, consumindo parte dele e afetando o tampão e a formação das espécies complexas. Os íons H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ e CO₃²⁻ podem interagir com os cátions Cr³⁺ e também afetar o equilíbrio do tampão. A presença de Fe³⁺, Co²⁺ e Cu²⁺ ocasiona a formação de espécies complexas coloridas com o ligante azoteto, somando sinal de absorbância no espectro do sistema crômio(III)/azoteto.

Mesmo em concentrações da ordem de 100 vezes menores, estes cátions ainda interferem de forma expressiva.

4.13 DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE CRÔMIO(III) E FERRO(III)

O crômio é obtido principalmente por meio do minério cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), onde, teoricamente, 25% em massa deste minério é constituído por ferro. A determinação deste metal freqüentemente encontrará como principal interferente o ferro, seja na sua determinação em minérios ou até mesmo em aços inoxidáveis. Sua determinação espectrofotométrica amostras de aço, na forma de hidrogenocromato⁽¹⁷⁾, evita esta interferência, mas é eficiente apenas em aços com concentração de crômio inferior a 1%.

No presente trabalho, foi constatada que a interferência de íons Fe^{3+} ocorre de forma mais pronunciada na primeira banda de absorção para o sistema crômio(III)/azoteto (480,5 nm), como pôde ser visto na seção 4.12, enquanto que na segunda banda (646,5 nm) esta interferência foi um pouco menor.

Tendo em mente esta informação, é possível tentar-se a determinação simultânea destes metais. A condição necessária para a determinação direta destes dois metais pode ocorrer desde que não haja uma sobreposição em seus espectros de absorção. Ou seja, é possível a determinação direta desde que a substância 1 absorva fortemente no comprimento de onda λ_1 e fracamente em λ_2 , e que a substância 2 absorva fortemente em λ_2 e fracamente em λ_1 .

Nem sempre esta condição básica é satisfeita, tendo que muitas vezes recorrer a um sistema de equações para resolver este problema. Para a determinação simultânea, é necessário conhecer o comportamento que o sistema ferro(III)/azoteto possui nas condições ideais do sistema crômio (III)/azoteto. Na **figura 20**, temos espectros de absorção de amostras de ferro(III) com diferentes concentrações (1 a 8 ppm) nas condições ideais de determinação do crômio(III). As amostras de ferro(III) foram feitas a partir de uma solução de perclorato férrico previamente

padronizada. A escolha deste sal de perclorato deve-se mais uma vez ao baixo poder coordenante do perclorato e à não adição de ânions estranhos ao meio. A concentração analítica de ácido perclórico foi mantida constante em $12,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e a concentração de ligante em 493 mmol L^{-1} .

Figura 20 – Variação da concentração de ferro(III) nas condições ideais do sistema crômio(III)/azoteto ($C_{N_3} = 493 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{HClO_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Ligante).

Ao analisar a **figura 20**, nota-se que no comprimento de onda de $646,5 \text{ nm}$, o sistema ferro(III)/azoteto apresenta um baixo sinal de absorbância, possibilitando a determinação do crômio em presença de ferro.

A seguir, **figura 21**, pode-se ver os espectros de absorção individuais e simultâneos para as amostras contendo crômio(III) e ferro(III) nos comprimentos de 400 a 800 nm . Para isso, prepararam-se três amostras sintéticas: na primeira adicionou-se crômio(III) na concentração de $2,51 \text{ mmol L}^{-1}$, na segunda ferro(III) na

concentração de $7,18 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ e uma terceira amostra contendo uma mistura de crômio(III) e ferro(III) nas mesmas concentrações que foram preparadas individualmente.

Figura 21 – Espectros individuais e simultâneo para o sistema crômio(III)/azoteto e ferro(III)/azoteto ($C_{N_3^-} = 493 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{HClO_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{Fe^{3+}} = 7,18 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{Cr^{3+}} = 2,51 \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Ligante).

Na **tabela 6**, têm-se as leituras dos valores de absorvância individuais para cada metal em dois comprimentos de onda quaisquer (477 e 646 nm), junto com a soma de seus respectivos valores ($A_{T \text{ calculada}}$) a fim de se comparar estes valores com os obtidos ($A_{T \text{ obtida}}$) da mistura (ferro+crômio) mostrada na **figura 21**.

Tabela 6 – Resultado das aditividades das espécies no sistema crômio(III)/azoteto e ferro (III)/azoteto

$\lambda, \text{ nm}$	$A_{Fe^{3+}}$	$A_{Cr^{3+}}$	$A_{T \text{ calculada}}$	$A_{T \text{ obtida}}$
477	0,5887	0,3984	0,9871	0,9875
646	0,0116	0,4733	0,4849	0,4854

Confirmada a aditividade das absorvâncias, podemos investigar a possibilidade de utilizar o sistema de equações para a determinação simultânea.

Sabendo-se que:

$$A = \bar{\epsilon} \cdot b \cdot C \quad \text{Equação 1}$$

Na qual:

A = absorvância medida

$\bar{\epsilon}$ = coeficiente de absorvidade molar médio

b = caminho óptico

C = concentração em mol L⁻¹

E que, a absorvância total da solução, em um dado comprimento de onda, deve ser igual à soma das absorvâncias dos componentes individuais presentes, pode-se escrever:

$$A_{\lambda_1} = (\bar{\epsilon}_{1_{\lambda_1}} C_1) + (\bar{\epsilon}_{2_{\lambda_1}} C_2) \quad \text{Equação 2}$$

$$A_{\lambda_2} = (\bar{\epsilon}_{1_{\lambda_2}} C_1) + (\bar{\epsilon}_{2_{\lambda_2}} C_2) \quad \text{Equação 3}$$

A relação do sistema dará:

$$C_1 = \frac{(\bar{\epsilon}_{2_{\lambda_2}} A_{\lambda_1}) - (\bar{\epsilon}_{2_{\lambda_1}} A_{\lambda_2})}{(\bar{\epsilon}_{1_{\lambda_1}} \bar{\epsilon}_{2_{\lambda_2}}) - (\bar{\epsilon}_{2_{\lambda_1}} \bar{\epsilon}_{1_{\lambda_2}})} \quad \text{Equação 4}$$

$$C_2 = \frac{(\bar{\epsilon}_{1_{\lambda_1}} A_{\lambda_2}) - (\bar{\epsilon}_{1_{\lambda_2}} A_{\lambda_1})}{(\bar{\epsilon}_{1_{\lambda_1}} \bar{\epsilon}_{2_{\lambda_2}}) - (\bar{\epsilon}_{2_{\lambda_1}} \bar{\epsilon}_{1_{\lambda_2}})} \quad \text{Equação 5}$$

Para o sistema em questão, têm-se das equações 4 e 5, respectivamente:

$$C_{Cr} = \frac{(\bar{\epsilon}_{Fe_{646,5}} A_{480,5}) - (\bar{\epsilon}_{Fe_{480,5}} A_{646,5})}{(\bar{\epsilon}_{Cr_{480,5}} \bar{\epsilon}_{Fe_{646,5}}) - (\bar{\epsilon}_{Fe_{480,5}} \bar{\epsilon}_{Cr_{646,5}})} \quad \text{Equação 4a}$$

$$C_{\text{Fe}} = \frac{(\bar{\varepsilon}_{\text{Cr}_{480,5}} A_{646,5}) - (\bar{\varepsilon}_{\text{Cr}_{646,5}} A_{480,5})}{(\bar{\varepsilon}_{\text{Cr}_{480,5}} \bar{\varepsilon}_{\text{Fe}_{646,5}}) - (\bar{\varepsilon}_{\text{Fe}_{480,5}} \bar{\varepsilon}_{\text{Cr}_{646,5}})} \quad \text{Equação 5a}$$

É necessário assim, para utilizar o sistema de equações, ter em mãos os coeficientes de absortividade molar médios do ferro, para os comprimentos de onda de 646,5 e 480,5 nm, assim como os do cromo, para os mesmos comprimentos.

A partir das curvas de calibração (não mostradas aqui), tem-se, para o sistema ferro(III)/azoteto:

$$A_{646,5} = \bar{\varepsilon}_{646,5} C_{\text{Fe}^{3+}}$$

$$\bar{\varepsilon}_{646,5} = 95 \pm 2$$

$$r = 0,99179$$

$$\text{Desvio padrão} = 0,0006$$

$$A_{480,5} = \bar{\varepsilon}_{480,5} C_{\text{Fe}^{3+}}$$

$$\bar{\varepsilon}_{465} = 8051 \pm 13$$

$$r = 0,99997$$

$$\text{Desvio padrão} = 0,00345$$

Para o sistema cromo(III)/azoteto, como já foi visto na seção 4.11, tem-se:

$$A_{646,5} = \bar{\varepsilon}_{646,5} C_{\text{Cr}^{3+}}$$

$$\bar{\varepsilon}_{646,5} = 184 \pm 1$$

$$r = 0,99971$$

$$\text{Desvio padrão} = 0,01$$

$$A_{480,5} = \bar{\varepsilon}_{480,5} C_{\text{Cr}^{3+}}$$

$$\bar{\varepsilon} = 157 \pm 1$$

$$r = 0,99979$$

$$\text{Desvio padrão} = 0,01$$

De posse do sistema de equações, com seus coeficientes de absortividade molar médios para cada espécie (cromo(III)/azoteto e ferro(III)/azoteto) em dois comprimentos de onda e tendo os valores de absorbância da mistura nestes comprimentos, pode-se determinar a concentração de cada metal individualmente.

Com o intuito de avaliar o erro envolvido neste processo, comparou-se as concentrações obtidas por meio do sistema de equações na mistura cromo+ferro da **figura 21** com as concentrações reais adicionadas, que foram de $2,51 \text{ mmol L}^{-1}$ de cromo(III) e $7,18 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ de ferro(III). Na **tabela 7**, têm-se a comparação dos valores calculados pelo sistema de equações com os valores reais dos metais adicionados na mistura.

Tabela 7 – Verificação da utilização do sistema de equações para a determinação de cromo(III) e ferro(III)

Cátion	$C_{\text{calculada}}, \text{ mmol L}^{-1}$	$C_{\text{real}}, \text{ mmol L}^{-1}$	$E_R (\%)$
Cr^{3+}	2,60	2,51	3,58
Fe^{3+}	$7,15 \cdot 10^{-2}$	$7,18 \cdot 10^{-2}$	-0,418

Comprova-se assim, que a determinação simultânea de cromo e ferro é possível, com erros dentro do limite analiticamente aceitável ($E_R < 5\%$).

A justificativa do erro um pouco mais elevado para o cromo(III), deve-se possivelmente ao fato de existir dois sistemas absorvendo em grande intensidade no mesmo comprimento de onda, no caso 480,5 nm.

Tendo em vista que as espécies cromo(III)/azoteto absorvem fortemente em 646,5 e que as espécies ferro(III)/azoteto quase não absorvem nesta região, pode-se negligenciar a presença do ferro, calculando a concentração do cromo diretamente por meio da curva de calibração do cromo no comprimento de onda de 646,5 nm.

Na **tabela 8**, é comparado o valor de concentração de cromo obtido diretamente por meio de sua curva de calibração, com o valor real adicionado.

Tabela 8 – Valor da concentração de cromo sem a utilização do sistema de equações no comprimento de onda de 646,5 nm

Cátion	C _{calculada} , mmol L ⁻¹	C _{real} , mmol L ⁻¹	E _R (%)
Cr ³⁺	2,63	2,51	4,78

Observa-se a partir da **tabela 8**, que o valor encontrado foi um pouco maior do que o valor obtido utilizando o sistema de equações. Conclui-se assim, que a utilização do sistema de equações contribui minimizando o forte efeito interferente do ferro na determinação do cromo. Conclui-se também, que a determinação direta do cromo, pode ser feita, desde que a concentração de íons ferro presentes na amostra seja menor que $7,18 \cdot 10^{-2}$ mmol L⁻¹ (4,01 mg L⁻¹ de ferro), que é um valor de concentração que ocasiona um erro próximo aos 5% toleráveis.

4.14 LIMITE DE DETECÇÃO

Segundo Leite⁽⁴²⁾, o limite de detecção é calculado na prática como sendo correspondente à concentração que produziria um valor de sinal medido 3 vezes maior que o nível de ruído médio medido com a solução de controle ou branco (conforme recomenda a IUPAC).

A definição qualitativa mais aceita de limite de detecção é a da concentração ou da massa mínima de analito que pode ser detectada em um nível conhecido confiável. Este limite depende da razão entre a magnitude do sinal do analito e o tamanho das flutuações estatísticas no sinal do branco. Assim, a menos que o sinal do analito seja maior que do branco por um fator múltiplo de k da variação no branco devido aos erros aleatórios, é impossível detectar o sinal analítico com certeza. Assim que o limite de detecção for atingido, o sinal analítico e o seu desvio padrão se aproximam do sinal do branco S_{br} e de seu desvio padrão s_{br} ⁽⁴³⁾.

Para se obter o sinal analítico mínimo distinguível, S_m , soma-se o sinal médio do branco, $\bar{S}_{br}$, com um múltiplo de k do desvio padrão do branco. Assim:

$$S_m = \bar{S}_{br} + k s_{br} \quad \text{Equação 6}$$

O valor de k utilizado e recomendado é 3, permitindo um nível de confiança de detecção de 95%.

O valor de S_m pode ser obtido experimentalmente por medidas do branco repetidas vezes (20 a 30 vezes) por um período longo de tempo, permitindo assim que ocorram flutuações no sinal. Os resultados são então tratados estatisticamente para obter o $\bar{S}_{br}$ e s_{br} . A inclinação da curva de calibração (m) é utilizada para converter S_m a c_m que é definido como o limite de detecção (LD). Assim, o limite de detecção é dado por:

$$c_m = \frac{S_m - \bar{S}_{br}}{m} \quad \text{Equação 7}$$

Seguindo os critérios discutidos, prepararam-se 21 amostras contendo o branco, sendo que uma delas foi utilizada como controle. As condições experimentais foram as mesmas das condições ideais estabelecidas, ou seja, concentração analítica de ligante de 493 mmol L^{-1} , concentração analítica de ácido perclórico de $12,0 \text{ mmol L}^{-1}$, temperatura de 25°C e tempo de espera de 30 minutos. Os resultados foram:

$$\begin{array}{ll} \bar{S}_{\text{br}_{480,5}} = 5,50 \cdot 10^{-4} & \bar{S}_{\text{br}_{646,5}} = 8,40 \cdot 10^{-3} \\ s_{\text{br}_{480,5}} = 4,74 \cdot 10^{-4} & s_{\text{br}_{646,5}} = 4,37 \cdot 10^{-4} \\ S_{\text{m}_{480,5}} = 1,97 \cdot 10^{-3} & S_{\text{m}_{646,5}} = 2,15 \cdot 10^{-3} \\ c_{\text{m}_{480,5}} = 0,470 \text{ ppm} & c_{\text{m}_{646,5}} = 0,370 \text{ ppm} \end{array}$$

É importante salientar que o limite de detecção não necessariamente significa o valor ao qual se tem confiabilidade analítica, mas sim o valor possível de concentração a partir do qual a amostra pode ser medida sem haver um sinal interferente do branco.

Em espectrofotometria não é usual realizar medidas com sinais de absorbância tão baixos, uma vez que os erros são maximizados e a reprodutividade comprometida. Alternativas, como utilizar cubetas com caminho óptico maiores além da utilização em conjunto do método da adição de padrão contorna este problema.

Mesmo para um sistema que não mostre desvios quanto à lei de Beer-Lambert, o intervalo de concentração onde as análises fotométricas são úteis limita-se tanto a valores altos como a baixos. Em concentrações elevadas do material absorvente, atravessa tão pouca energia radiante que a sensibilidade do fotômetro torna-se inadequada. Em concentrações baixas, por outro lado, o erro inerente à leitura do dispositivo indicativo torna-se grande em comparação com a quantidade que está sendo medida. Diferenciando a lei de Beer duas vezes e igualando a segunda diferencial a zero é possível demonstrar que a absorbância que apresenta o menor erro corresponde a 0,43429, correspondendo a 36,8% de transmitância⁽⁴⁴⁾. Os menores erros relativos em função da transmitância são obtidos em um intervalo de 15 a 65%, correspondendo ao intervalo de 0,2 a 0,8 de absorbância. Este é o intervalo confortável e mais usual para medidas fotométricas.

5 RESULTADOS NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E DISCUSSÕES

Após estudos de determinação simultânea na região do visível, uma nova banda na região do ultravioleta foi verificada (para o sistema crômio(III)/azoteto) nos comprimentos de onda próximos a 290 nm. Em estudos realizados por **Templeton & King**⁽³⁷⁾, o máximo de absorção em 270 nm obtido nas condições experimentais por eles estudadas, foi atribuído a possíveis interações entre íons azidocrômio(III) e/ou hidrogenoazidocrômio(III) com o perclorato.

Neves et al.⁽⁴⁵⁾ mostraram que nesta região, é possível determinar espectrofotometricamente a concentração de azoteto em uma amostra.

A forte interferência do azoteto nesta região, aliada a altas concentrações de metais empregadas anteriormente na região do visível, ocasionou uma forte absorção no ultravioleta que era atribuída erroneamente apenas ao ligante azoteto.

Uma sondagem espectrofotométrica de uma amostra contendo apenas o ligante e o ácido, nas condições ideais pré-estabelecidas do visível ($C_{N_3} = 493 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{HClO_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$), tendo como referência a água desionizada e o ácido para a medida espectrofotométrica, mostrou que a banda Ligante + Ácido apresenta um máximo de absorção em 230 nm, distante portando de 290 nm correspondente à nova banda encontrada. Como pode ser visto na **figura 22**.

Um estudo cuidadoso do Branco mostrou que a acidez da amostra deve seguir rigorosamente a mesma acidez presente no Branco, uma vez que há um forte deslocamento da banda do ligante para a direita à medida que se aumenta a concentração de ácido perclórico no meio. Em estudos para a determinação da curva analítica, onde diferentes volumes do metal são adicionados, pequenas variações na acidez devem ser corrigidas, evitando assim o surgimento de coeficientes lineares na reta de regressão linear. Na região do visível, apesar do rigor ter sido o mesmo, erros na acidez do branco assim como na sua quantidade de ligante não são críticos.

Figura 22 – Sondagem espectrofotométrica de uma amostra contendo ligante e ácido ($C_{N_3} = 493 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{HClO_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Ligante + Ácido; Branco = Água + Ácido).

Reduzindo a concentração do metal em aproximadamente 100 vezes em relação à quantidade utilizada na região do visível, e empregando as mesmas condições experimentais estabelecidas anteriormente, fez-se uma série de estudos que mostraram a possibilidade de determinação do metal na região do ultravioleta com maior sensibilidade.

Seguindo a mesma seqüência aplicada na região do visível, devem ser feitos estudos do efeito da acidez, solventes, concentração de ligante, temperatura e tempo sobre os espectros do sistema, a fim de reunir as condições ideais para determinação do crômio na região do ultravioleta. Enquanto as condições ideais não foram completamente determinadas, fixou-se nos estudos futuros o tempo de espera de 1 hora juntamente com a temperatura de 25°C. A hipótese de que a espécie absorvente no ultravioleta seja a mesma presente na região do visível foi o motivo para esta escolha.

5.1 EFEITO DA ACIDEZ

Diferentemente do ocorrido no visível, a turbidez quase não é percebida nas atuais concentrações reduzidas de metal. Evitou-se assim, utilizar concentrações de ácido menores que $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ na preparação das amostras, possibilitando que o pH da solução tamponada ficasse abaixo de 6,0, evitando assim, a possível hidrólise do metal. Vale lembrar que a hidrólise metálica é função da concentração do metal, da acidez do meio, da temperatura e da estabilidade dos complexos paralelos formados.

Fez-se o mesmo estudo realizado na seção 4.4, mantendo-se constante a concentração de ligante livre em 200 mmol L^{-1} . Utilizou-se a concentração analítica de crômio(III) de $3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$. Os espectros podem ser vistos na **figura 23**.

Figura 23 – Efeito da acidez sobre o espectro do sistema ($C_{\text{Cr}^{3+}} = 3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{N}_3^-] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{HClO}_4} = \text{variável}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $t = 1 \text{ hora}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Ligante).

Fica mostrado assim, que a melhor acidez para a formação das espécies complexas na região do ultravioleta é a de $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, semelhante ao ocorrido na região do visível. Concentrações de ácido menores que $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ não foram utilizadas. Percebe-se que de $20,0$ para $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido houve um pequeno ganho em sinal de absorbância, acredita-se que concentrações menores representariam um ganho reduzido de sinal além de oferecer o risco da hidrólise do metal, uma vez que o pH nas condições ideais já está muito próximo a $6,0$ e tende aumentar com a adição de mais ligante. Em concentrações mais elevadas de ácido, tem-se uma maior formação de HN_3 (ácido fraco) e, conseqüentemente, uma menor disponibilidade do ligante livre para a complexação das espécies absorventes.

Utilizar-se-á deste ponto em diante a concentração analítica de ácido perclórico de $12,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para fins práticos de pipetagem.

Decidiu-se empregar a concentração analítica de ligante ($C_{\text{N}_3^-}$) ao invés da concentração de ligante livre ($[\text{N}_3^-]$) por simplicidade, devido à pequena acidez no meio.

5.2 EFEITO DA NATUREZA DO SOLVENTE

A presença de diversos solventes, fixados a uma concentração de 60% (v/v), foi investigada. As concentrações analíticas de ligante e metal foram de 200 mmol L^{-1} e $3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente. Os espectros podem ser vistos na **figura 24**.

Figura 24 – Efeito de alguns solventes sobre o espectro do sistema ($C_{Cr^{3+}} = 3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{N_3} = 200 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{HClO_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $t = 1 \text{ hora}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Solvente + Ligante).

Observa-se que a adição de acetona ao meio não trouxe ganhos em sinal de absorvância, diferente do ocorrido para o solvente metanol, etanol e propanol. Sabe-se que a acetona, diferentemente dos outros solventes tratados, absorve fortemente em comprimentos de onda menores que 320 nm, justificando o

alto nível de ruído e baixo sinal observado. Decidiu-se prosseguir os estudos em meio aquoso e paralelamente realizar uma comparação com o solvente etanol, escolhido entre os demais álcoois.

5.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO ANALÍTICA DO LIGANTE

Semelhante ao estudo realizado no visível (seção 4.5), variou-se a concentração analítica do ligante, mantendo-se constantes a concentração analítica de crômio(III) ($3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$) e de acidez ($12,0 \text{ mmol L}^{-1}$). Os espectros obtidos, juntamente com o gráfico de A_{max} em função da concentração analítica do ligante podem ser vistos na **figura 25**.

Figura 25 – Efeito da concentração analítica do ligante sobre o espectro do sistema ($C_{\text{Cr}^{3+}} = 3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{HClO}_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $t = 1 \text{ hora}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Ligante).

Numa análise da **figura 25**, observa-se um ligeiro efeito batocrômico à medida que mais ligante é adicionado à amostra. O gráfico de $A_{\max}$ em função da concentração analítica do ligante, na **figura 25**, mostra que a saturação ocorre apenas após 900 mmol L^{-1} de ligante. A partir de 500 mmol L^{-1} , a adição de mais ligante oferece pequenos ganhos em absorvância (sensibilidade), não justificando esse aumento testado. Em todas as concentrações analisadas, as amostras apresentaram-se de uma forma límpida e cristalina. Por bom senso, escolheu-se 500 mmol L^{-1} como a concentração de ligante ideal para a determinação do metal no ultravioleta em meio aquoso. O mesmo estudo foi realizado em meio orgânico contendo 60% (v/v) de etanol. Na **figura 26** pode ser visto o gráfico de $A_{\max}$ em função da concentração analítica do ligante em presença de etanol (linha negra) e em meio aquoso (linha vermelha).

Figura 26 – Efeito da concentração analítica de ligante sobre o espectro do sistema em meio aquoso e orgânico ($C_{Cr^{3+}} = 3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{HClO_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $t = 1 \text{ hora}$; Amostra = Branco + Metal; Branco_(aq) = Ácido + Ligante; Branco_(EtOH) = Ácido + Solvente + Ligante).

Observa-se na **figura 26** que em concentrações de ligante da ordem de 500 mmol L^{-1} ou maior, a adição de 60% (v/v) de etanol pouco influencia no sinal de absorbância. Para concentrações da ordem de 100 mmol L^{-1} de ligante, o solvente mostra-se interessante, pela solvatação e elevação do pH da amostra, aumentando a formação das espécies complexas absorventes. Contudo, o efeito de solvatação exercido por solventes orgânicos pode ser questionado para o presente sistema, uma vez que ao aumentar a concentração de ligante, sob acidez ideal, o ganho em sinal de absorbância é reduzido. Se existe realmente este efeito, ele ocorre apenas para concentrações baixas de ligante.

Optou-se por adicionar uma quantidade maior de ligante ao invés da adição do solvente etanol ao meio, tendo em vista a grande quantidade de solvente a ser adicionada e o pequeno ganho de sinal de absorbância (sensibilidade) alcançado.

Conclui-se assim que o meio aquoso oferece as melhores condições experimentais para a formação das espécies complexas absorventes na região do ultravioleta, a exemplo do ocorrido na região do visível.

A concentração analítica de azoteto de 500 mmol L^{-1} mostrou-se ideal para prosseguir os estudos. Para fins práticos de pipetagem, optou-se por utilizar uma concentração de 493 mmol L^{-1} para o ligante. Nesta concentração, o comprimento de onda de 287 nm (ultravioleta) corresponde ao máximo de absorção para o sistema crômio(III)/azoteto.

5.4 EFEITO DA TEMPERATURA E DO TEMPO

Utilizando-se respectivamente as condições ideais de ligante e ácido em meio aquoso, 493 mmol L^{-1} e $12,0 \text{ mmol L}^{-1}$, com uma concentração analítica de crômio(III) de $3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$, estudou-se o efeito da temperatura e do tempo de contato (espera) na formação das espécies complexas absorventes. As temperaturas escolhidas foram de 20, 25, 30, 40 e 50°C , para os tempos de contato (Metal+Ligante) de 10, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos.

Os resultados comparativos são mostrados na forma de curvas sobrepostas na **figura 27**, na qual registrou-se a absorbância no comprimento de onda de 287 nm em função do tempo, para as temperaturas estudadas.

Figura 27 – Efeito da temperatura e do tempo sobre as medidas de absorção no comprimento de onda de 287 nm.

Na temperatura de 20°C (linha negra), apesar da cinética lenta, têm-se valores de absorbância significativamente maiores para tempos elevados, atingindo um pequeno patamar de estabilidade acima de 2 horas, tempo considerado alto para fins analíticos. Valores máximos semelhantes foram conseguidos para tempos menores, na temperatura de 25°C, chegando-se ao patamar de estabilidade logo após a primeira hora de espera. Aumentando-se a temperatura foi possível atingir-se patamares em tempos menores, porém com sinais ligeiramente mais baixos que os da temperatura de 25°C. O aumento da temperatura, como discutido na seção 4.8, pode conduzir a uma perda do ligante sob a forma de ácido azotídrico, provocando a diminuição do sinal de absorbância (sensibilidade). A análise da **figura 27** possibilitou a escolha do tempo de espera de 60 minutos como ideal para a

realização das leituras. Tempo que já havia sido adotado como provisório para medidas anteriores na banda do ultravioleta. A escolha do tempo de 1 hora será mais bem justificada na seção 5.5, onde será mostrado que tal espera, permite alcançar 98,7% do sinal máximo de estabilidade.

5.5 ESTUDO DE ESTABILIDADE DAS ESPÉCIES ABSORVENTES

Utilizando-se as concentrações otimizadas de ligante, ácido e temperatura, com uma concentração de crômio(III) de $3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$, fez-se o estudo de estabilidade do(s) complexo(s) formados. Mediu-se a absorbância máxima em função do tempo no comprimento de onda de 287 nm, cujos valores podem ser vistos na **tabela 9**.

Tabela 9 – Valores de absorbância em função do tempo para a temperatura de 25°C

Tempo (min)	A_{287}	$A_{287}/0,614$ (%)
15	0,499±0,002	81,3
30	0,581±0,002	94,6
60	0,606±0,002	98,7
120	0,612±0,002	99,7
360	0,614±0,002	100
1440	0,614±0,002	100

A escolha do tempo de 60 minutos mostra-se adequada, uma vez que a espera justifica a sensibilidade alcançada, correspondente a 98,7% do sinal de absorbância em relação ao tempo de 360 minutos (6 horas), para o qual a máxima estabilidade já foi alcançada. Vale lembrar que a determinação do tempo exato de estabilidade não é de interesse deste trabalho, mas sim, a escolha de um tempo

conveniente, que possibilite valores de absorvância elevados (sensíveis) a um tempo reduzido. Na **figura 28**, tem-se um gráfico da absorvância em 287 nm em função do tempo, ilustrando melhor os resultados da **tabela 9**.

Figura 28 – Estabilidade da amostra em função do tempo ($C_{Cr^{3+}} = 3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{N_3} = 493 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{HClO_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Ligante).

Mostra-se uma ampliação no eixo das ordenadas, com valores de absorvância entre 0,50 e 0,62. No eixo das abscissas foi feito um corte no tempo de 7 horas, saltando para 21 horas. Observa-se que a estabilidade completa (sensibilidade máxima) já tinha sido alcançada após o tempo de contato de 6 horas. Observa-se também, visualmente, que pouco ganho em absorvância é sentido de 1 hora para 6 horas de tempo de espera. Esses resultados vieram a confirmar a escolha promissora do tempo de 1 hora para a realização das medidas de absorvância.

5.6 ESTUDO DE REPETITIVIDADE (PRECISÃO)

Uma vez reunidas e fixadas as condições otimizadas para a formação da(s) espécie(s) absorvente(s) na região do ultravioleta, realizou-se um estudo de precisão ou repetitividade das medidas. Da mesma forma como feito na região visível do espectro, 20 (vinte) amostras foram preparadas em balões de 25,0 mL e medidas após 60 minutos (1 hora), contados a partir do momento em que se adiciona o metal à amostra. A temperatura durante todo o experimento foi mantida em $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

Condições experimentais:

$$C_{\text{HClO}_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$C_{\text{N}_3^-} = 493 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$C_{\text{Cr}^{3+}} = 3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$t = 60 \text{ minutos (contato)}$$

Resultados para o comprimento de onda de 287 nm:

$$\overline{A}_{287} = 0,606$$

$$\text{Desvio médio} = 4,42 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Desvio padrão}_{(N-1)} = 1,98 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Limite de confiança}_{95\%} = 0,606 \pm 0,001$$

O intervalo de confiança foi calculado utilizando valor tabelado do parâmetro **t** de **Student**⁽⁴¹⁾, para 20 medidas, com 95% de probabilidade, com o emprego da fórmula convencional.

5.7 CURVA ANALÍTICA (CALIBRAÇÃO)

Reunidas as condições otimizadas para a determinação do crômio(III), na região do ultravioleta, pode-se iniciar um estudo quantitativo para o método proposto. Para a construção da curva analítica foram preparadas oito amostras com concentrações variando entre $0,405 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ ($0,211 \text{ mg L}^{-1}$) e $7,93 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ ($4,12 \text{ mg L}^{-1}$) em balões de 25,0 mL. As condições ideais foram mantidas, ou seja, concentração analítica de ligante de 493 mmol L^{-1} , concentração analítica de ácido perclórico de $12,0 \text{ mmol L}^{-1}$, temperatura de 25°C e tempo de espera de 60 minutos, no comprimento de onda de 287 nm. Traçou-se a reta de regressão linear verificando-se que a lei de Beer-Lambert foi seguida para o crômio(III), como pode ser visto na **figura 29**.

Figura 29 – Curva analítica para o sistema crômio(III)/azoteto no comprimento de onda de 287 nm ($C_{\text{Cr}^{3+}} = 0,211 - 4,12 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{N}_3} = 493 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{HClO}_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Ligante).

A equação de reta obtida, considerando os valores de concentração de crômio(III) na unidade mol L^{-1} , pode ser escrita como:

$$A = \bar{\varepsilon} \cdot C_{\text{Cr}^{3+}}$$

$$\bar{\varepsilon} = (1,481 \pm 0,008) \cdot 10^4$$

$$r = 0,99977$$

$$\text{Desvio padrão} = 0,008$$

Na qual **A** é a absorbância obtida, $\bar{\varepsilon}$ o coeficiente de absortividade molar médio, fornecido pelo coeficiente angular da reta e **r** o coeficiente de correlação linear.

Assim, no comprimento de onda de 287 nm, obteve-se um coeficiente de absortividade molar médio de $(1,481 \pm 0,008) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o intervalo de concentração de 0,211 a 4,12 mg L^{-1} do metal. A linearidade comprova obediência à lei de Beer-Lambert.

Considerando valores de absorbância entre 0,2 e 0,8 é possível determinar crômio(III) na faixa de concentração de 0,702 a 2,81 mg L^{-1} (ppm).

Confirma-se, por meio dos respectivos coeficientes de absortividade molar médios, uma sensibilidade bem maior na banda do ultravioleta em relação à do visível, sendo o primeiro 100 vezes maior que o obtido na região do visível.

5.8 INFLUÊNCIA DE POSSÍVEIS INTERFERENTES

Para esta etapa, utilizaram-se as mesmas soluções salinas (espécies interferentes) já preparadas para o mesmo estudo realizado na região do visível.

Adicionou-se o suposto interferente na amostra de tal forma a se obter no balão volumétrico, concentrações de $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $0,40 \text{ mmol L}^{-1}$ ou $0,040 \text{ mmol L}^{-1}$, equivalentes a aproximadamente 100 vezes a quantidade de crômio(III) presente na amostra, 50, 10 e 1 vez, respectivamente.

As leituras das amostras com possíveis interferentes foram comparadas àquela amostra controle, sendo que as condições de ambas (amostra com interferente e amostra controle) são idênticas, exceto pelo fato da controle não conter o interferente. As condições foram:

$$C_{\text{HClO}_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$C_{\text{N}_3^-} = 493 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$C_{\text{Cr}^{3+}} = 3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$$

$$C_{\text{Interferente}} = 4,0^{(a)} \text{ ou } 2,0^{(b)} \text{ ou } 0,40^{(c)} \text{ ou } 0,040^{(d)} \text{ mmol L}^{-1}$$

$$T = 25^\circ \text{C}$$

$$t = 60 \text{ minutos (contato)}$$

A amostra controle com concentração analítica do metal de $3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$, fornece no comprimento de onda de 287 nm, o valor de absorbância ($0,606 \pm 0,001$) segundo estudos de repetitividade (seção 5.6). Utilizando este valor de absorbância e calculando novamente a concentração do metal por meio da curva analítica, discutida na seção 5.7, obtêm-se um valor “recuperado” para a concentração do metal de $4,09 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ ($2,13 \text{ mg L}^{-1}$). Este foi o valor utilizado para o cálculo comparativo do erro percentual obtido ao invés do valor real $3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$.

Adotou-se mais uma vez este ajuste a fim de se evitar a soma dos erros inerentes ao método com erros provocados pela adição do interferente, uma vez que na determinação do metal para todas as amostras, utiliza-se o valor do

coeficiente de absorvidade molar médio para encontrar o valor da concentração do metal. A ordem de adição de interferente foi feita logo após a do ácido, ou seja: Ácido + Interferente + Ligante + Metal.

Aplicou-se a mesma metodologia da seção 4.12, onde diversos interferentes foram adicionados na concentração de 4,0 mmol L⁻¹. Medidas que apresentaram erros maiores que 5% na determinação da concentração do metal foram refeitas reduzindo-se pela metade a concentração do interferente. O mesmo critério foi utilizado para reduções ainda menores (0,40 e 0,040 mmol L⁻¹).

Tabela 10 – Influência de diversos íons no sistema crômio(III)/azoteto

Possível interferente	Sal adicionado	C _{Cr³⁺} , mg L ⁻¹ (encontrada)	E _R (%)
^(a) F ⁻	NaF	2,13	0
^(a) Cl ⁻	NaCl	2,14	0,469
^(a) Br ⁻	NaBr	2,16	1,41
^(b) I ⁻	KI	2,15	0,939
^(c) OH ⁻	NaOH	2,08	-2,35
^(a) NO ₃ ⁻	NaNO ₃	2,20	3,29
^(b) NO ₂ ⁻	NaNO ₂	2,19	2,82
^(a) IO ₃ ⁻	KIO ₃	2,23	4,69
^(a) BrO ₃ ⁻	KBrO ₃	2,23	4,69
^(a) SCN ⁻	NaSCN	2,15	0,939
^(a) SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	2,16	1,41
^(a) S ₂ O ₅ ²⁻	Na ₂ S ₂ O ₅	2,14	0,469
^(c) S ₂ O ₈ ²⁻	K ₂ S ₂ O ₈	2,16	1,41
^(b) CO ₃ ²⁻	K ₂ CO ₃	2,23	4,69
^(b) HCO ₃ ⁻	NaHCO ₃	2,06	-3,29
^(c) H ₂ PO ₄ ⁻	NaH ₂ PO ₄	2,16	1,41
^(c) HPO ₄ ²⁻	Na ₂ HPO ₄	2,09	-1,88
^(d) HC ₈ H ₄ O ₄ ⁻	KHC ₈ H ₄ O ₄	2,21	3,75

continua

conclusão

Possível interferente	Sal adicionado	$C_{Cr^{3+}}$, mg L ⁻¹ (encontrada)	E _R (%)
(a) Li ⁺	LiClO ₄	2,15	0,939
(a) K ⁺	KCl	2,16	1,41
(a) Mg ²⁺	MgSO ₄	2,17	1,88
(a) Ba ²⁺	BaCl ₂	2,16	1,41
(b) Mn ²⁺	MnSO ₄	2,23	4,69
(d) Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃	2,62	23,0
(d) Co ²⁺	CoCl ₂	2,20	3,29
(d) Cu ²⁺	CuCl ₂	2,52	18,3
(a) Zn ²⁺	ZnSO ₄	2,14	0,469
(c) Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂	2,16	1,41
(d) Hg ²⁺	HgCl ₂	2,49	16,9
(a) NH ₄ ⁺	NH ₄ ClO ₄	2,14	0,469

Interferentes: (a) = 4,0 mmol L⁻¹; (b) = 2,0 mmol L⁻¹; (c) = 0,40 mmol L⁻¹; (d) = 0,040 mmol L⁻¹.

Os íons acima não causaram problemas de turvação sob nenhuma condição. O interferente Zn²⁺, diferentemente do ocorrido na região do visível, não afeta as leituras na banda do ultravioleta, mostrando uma possível alternativa em situações onde o mesmo pode estar presente. Para o Al³⁺, adicionado sob a forma de Al(NO₃)₃, para todas as concentrações estudadas foi constatado o problema de turbidez, impossibilitando as leituras de suas amostras.

Os íons considerados interferentes para o método proposto foram: HC₈H₄O₄⁻, Fe³⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺. O cátion Co²⁺, em concentrações iguais à do crômio, apresentou pouca interferência (~3%). Íons I⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻ e Mn²⁺ são interferentes em concentrações acima de 2,0 mmol L⁻¹, enquanto que S₂O₈²⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ e Cd²⁺ têm suas interferências reduzidas, para a faixa aceitável, em concentrações de 0,40 mmol L⁻¹. Os demais apresentaram baixas interferências nas condições estudadas.

5.9 DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE CRÔMIO(III) E FERRO(III)

A partir dos estudos de interferentes da seção 5.8, pôde-se observar que a presença do ferro(III) causou erros na determinação de crômio. Sua constante presença em amostras naturais, discutida na seção 4.13, justifica a realização deste estudo.

Os íons de ferro(III) podem ser mascarados com a adição de íons fluoreto à amostra, sem ocasionar nenhuma interferência na determinação do crômio(III). Mesmo estando o fluoreto em concentração de $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$, sua presença não afeta as medidas. Este fato mostra um possível caminho para contornar a presença do ferro(III).

Assim como realizado na região do visível, optou-se por desenvolver o mesmo estudo para averiguar a possibilidade da determinação simultânea de crômio e ferro, em uma amostra, agora no ultravioleta.

Para isso, prepararam-se três amostras sintéticas, sobre as quais na primeira adicionou-se crômio(III) na concentração de $3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ ($2,06 \text{ mg L}^{-1}$), na segunda ferro(III) na concentração de $5,38 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ ($3,00 \text{ mg L}^{-1}$) e uma terceira amostra contendo uma mistura de crômio(III) e ferro(III), nas mesmas concentrações em que foram preparadas individualmente.

Por meio do programa de computador Origin[®], somaram-se os espectros individuais das amostras (espectro de crômio(III)/azoteto + ferro(III)/azoteto) para comparação com a amostra sintética da mistura, a fim de se verificar a aditividade das absorbâncias, como pode ser visto na **figura 30**.

Figura 30 – Espectros individuais, simultâneo e teórico para o sistema crômio(III)/azoteto e ferro(III)/azoteto ($C_{N_3^-} = 493 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{HClO_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{Fe^{3+}} = 5,38 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{Cr^{3+}} = 3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Branco + Metal; Branco = Ácido + Ligante).

Nesta figura, observa-se que o sistema crômio(III)/azoteto absorve fortemente em 287 nm e fracamente em 344 nm, enquanto que o sistema ferro(III)/azoteto absorve fortemente em 344 nm e de forma moderada em 287 nm. Esta condição oferece possibilidades para uma determinação simultânea.

Observa-se também que o espectro da amostra real contendo a mistura das duas espécies complexas sobrepõe-se ao espectro teórico desta mistura, que corresponde à soma das absorbâncias das espécies individuais, evidenciando assim, uma excelente aditividade na faixa entre 230 e 400 nm. Os ruídos observados abaixo de 230 nm devem-se à forte interferência do ligante e de outras espécies nesta região.

Verificada a aditividade, podemos investigar a possibilidade de se utilizar o sistema de equações para a determinação simultânea.

A partir das **equações 4 e 5** da seção 4.13, têm-se:

$$C_{Cr} = \frac{(\bar{\epsilon}_{Fe_{344}} A_{287}) - (\bar{\epsilon}_{Fe_{287}} A_{344})}{(\bar{\epsilon}_{Cr_{287}} \bar{\epsilon}_{Fe_{344}}) - (\bar{\epsilon}_{Fe_{287}} \bar{\epsilon}_{Cr_{344}})} \quad \text{Equação 4b}$$

$$C_{Fe} = \frac{(\bar{\epsilon}_{Cr_{287}} A_{344}) - (\bar{\epsilon}_{Cr_{344}} A_{287})}{(\bar{\epsilon}_{Cr_{287}} \bar{\epsilon}_{Fe_{344}}) - (\bar{\epsilon}_{Fe_{287}} \bar{\epsilon}_{Cr_{344}})} \quad \text{Equação 5b}$$

Surge mais uma vez a necessidade de se ter em mãos os coeficientes de absortividade molar médios para o ferro, nos comprimentos de onda de 287 e 344 nm, assim como os do cromo, nos mesmos comprimentos de onda.

A partir das respectivas curvas de calibração (não mostradas aqui), têm-se para o sistema ferro(III)/azoteto:

$$A = \bar{\epsilon}_{287} C_{Fe^{3+}}$$

$$\bar{\epsilon} = (3,45 \pm 0,09) 10^3$$

$$r = 0,99636$$

$$\text{Desvio padrão} = 0,02$$

$$A = \bar{\epsilon}_{344} C_{Fe^{3+}}$$

$$\bar{\epsilon} = (1,0154 \pm 0,0033) 10^4$$

$$r = 1,00000$$

$$\text{Desvio padrão} = 0,008$$

Para o sistema cromo(III)/azoteto:

$$A = \bar{\epsilon}_{287} C_{Cr^{3+}}$$

$$\bar{\epsilon} = (1,481 \pm 0,008) 10^4$$

$$r = 0,99977$$

$$\text{Desvio padrão} = 0,008$$

$$A = \bar{\epsilon}_{344} C_{Cr^{3+}}$$

$$\bar{\epsilon} = (1,332 \pm 0,015) 10^3$$

$$r = 0,99945$$

$$\text{Desvio padrão} = 0,001$$

De posse do sistema de equações, com seus respectivos coeficientes de absorvidade molar médios (crômio(III)/azoteto e ferro(III)/azoteto), nos dois comprimentos de onda, e tendo-se os valores de absorbância da mistura nestes mesmos comprimentos de onda, pode-se determinar a concentração de cada metal individualmente.

Para avaliar o erro envolvido neste processo, compararam-se as concentrações obtidas por meio do sistema de equações na mistura crômio+ferro da **figura 30** com as concentrações reais adicionadas de cada metal, ou seja, $3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ de crômio(III) e $5,38 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ de ferro(III), como pode ser visto na **tabela 11**:

Tabela 11 – Verificação da utilização do sistema de equações para a determinação de crômio(III) e ferro(III)

Cátion	$C_{\text{calculadas}}, \text{ mmol L}^{-1}$	$C_{\text{real}}, \text{ mmol L}^{-1}$	$E_R (\%)$
Cr^{3+}	$4,05 \cdot 10^{-2}$	$3,96 \cdot 10^{-2}$	2,27
Fe^{3+}	$5,43 \cdot 10^{-2}$	$5,38 \cdot 10^{-2}$	0,929

Comprovou-se assim, por meio dos resultados desta tabela, que a determinação simultânea de crômio(III) e ferro(III) é viável, com erros dentro do limite aceitável ($E_R < 5\%$), quando se empregam as condições experimentais e o sistema de equações proposto.

Devido ao forte efeito interferente do ferro(III) na região do ultravioleta, não é possível a determinação direta do crômio.

5.10 LIMITE DE DETECÇÃO

Os mesmos critérios discutidos na seção 4.14 foram seguidos para os estudos no ultravioleta. Prepararam-se 21 amostras contendo o branco, sendo que uma delas foi utilizada como controle. As condições experimentais foram as mesmas das condições otimizadas estabelecidas no ultravioleta, ou seja, concentração analítica de ligante de 493 mmol L^{-1} , concentração analítica de ácido perclórico de $12,0 \text{ mmol L}^{-1}$, temperatura de 25°C e tempo de espera de 1 hora medidos no comprimento de onda de 287 nm.

Os resultados obtidos foram:

$$\overline{S}_{\text{br}} = 1,36 \cdot 10^{-3}$$

$$s_{\text{br}} = 9,82 \cdot 10^{-4}$$

$$S_{\text{m}} = 4,30 \cdot 10^{-3}$$

$$c_{\text{m}} = 0,0103 \text{ ppm}$$

É importante observar que o limite de detecção no ultravioleta foi aproximadamente 40 vezes menor que o valor obtido na região do visível. Apesar dos bons valores obtidos na região do ultravioleta, obteve-se um sinal analítico mínimo distinguível (S_{m}) aproximadamente duas vezes maior que na região do visível. Isso reflete um nível de ruído ou flutuação nas medidas consideravelmente maior no ultravioleta em relação ao visível, que tende a ser maior à medida que se aumenta a diferença de tempo de inserção entre o branco e a amostra.

Esta constatação vem reforçar o cuidado que se deve tomar nas leituras no ultravioleta para o sistema proposto. Flutuações de sinais no branco podem acarretar erros consideráveis nas medições; erros que por sua vez podem ser minimizados realizando as leituras da amostra imediatamente após a inserção do Branco no espectrofotômetro. Medidas cinéticas para o sistema proposto, no qual a diferença de tempo de inserção entre o Branco e a Amostra é elevada, podem ser comprometidas caso não se tome os devidos cuidados.

6 APLICAÇÃO DO MÉTODO

Embora o sistema crômio(III)/azoteto apresente duas bandas na região do visível e uma banda na região do ultravioleta, optou-se por testar a aplicação analítica do método proposto apenas na região ultravioleta, que foi a mais sensível para a determinação do metal (faixa de ppm).

Realizou-se o procedimento descrito na seção 3.3, obtendo-se o Suplemento Tratado. Após isso, adiciona-se o ligante de tal forma a se ter no balão de 25,0 mL uma concentração analítica de ligante de 493 mmol L^{-1} . Completa-se o volume do balão volumétrico e após um tempo de espera de 1 hora, com a amostra termostatizada a 25°C , realizam-se as leituras. É importante notar que a amostra assim analisada, após o tratamento prévio, não teve a adição de ácido perclórico, uma vez que foi neutralizado naquele tratamento apenas o excesso do ácido.

O Branco utilizado deve ser o mesmo empregado para as condições otimizadas, que são 493 mmol L^{-1} de ligante mais a adição de ácido perclórico, com concentração final no balão volumétrico de 25,0 mL de $12,0 \text{ mmol L}^{-1}$. A adição de pequenas quantidades de água oxigenada ao branco pode ser negligenciada, desde que não exista excesso da mesma na amostra.

Vale lembrar que a quantidade de água oxigenada a ser adicionada foi de uma vez e meia a quantidade suficiente para descolorir a amostra contendo crômio(VI), conforme descrito na seção 3.3 para obtenção do Suplemento Tratado. Se não tomado este cuidado, o excesso de água oxigenada naquela etapa afetará nas leituras.

6.1 ANÁLISE EM SUPLEMENTOS ALIMENTARES

Após todo o tratamento prévio, discutido na seção 3.3 e seção 6, atendendo às condições ideais, obteve-se o espectro da amostra do suplemento Cromo Chelavite[®], que pode ser visto na **figura 31**.

Figura 31 – Espectro de absorção proveniente de Cromo Chelavite[®] ($C_{N_3} = 493 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{HClO_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Suplemento Tratado + Ligante; Branco = Ácido + Ligante).

A curva acima corresponde ao espectro médio de três medidas espectrofotométricas. O valor médio de absorbância encontrado foi de 0,547 no comprimento de onda de 287 nm.

Com a finalidade de comparar os resultados obtidos, paralelamente utilizou-se a técnica de espectrometria de absorção atômica. Para isso, pipetou-se o mesmo volume da Amostra Suplemento Estoque utilizado para o método

espectrofotométrico. Para a técnica de absorção atômica não é necessário nenhum tratamento prévio. A fim de minimizar erros causados por efeitos de matriz, utilizou-se o método da adição de padrão para estas determinações. O sal utilizado para a preparação do padrão foi o dicromato de potássio.

A **tabela 12** mostra os resultados obtidos pelas duas técnicas, bem como a comparação entre elas:

Tabela 12 – Resultados experimentais e seu erro em relação à Absorção Atômica

Espectrofotometria	Absorção Atômica	E_R (%)
C_{Cr} (mg L⁻¹)	C_{Cr} (mg L⁻¹)	
1,92	1,97	-2,54

Os resultados obtidos pela espectrofotometria e pela espectrometria de absorção atômica estão bem próximos entre si, mostrando um erro dentro da faixa aceitável de aplicação analítica ($E_R < 5\%$).

Em relação ao valor declarado pela “bula” do suplemento alimentar Cromo Chelavite[®] (valor esperado), o erro torna-se maior para as duas técnicas empregadas, como pode ser visto na **tabela 13**:

Tabela 13 – Resultados experimentais e erros em relação aos valores esperados para a análise do Cromo Chelavite[®]

TÉCNICA	C_{Cr} (mg L⁻¹)		E_R (%)
	Valor encontrado	Valor esperado	
Espectrofotometria	1,92	2,08	-7,69
Absorção Atômica	1,97	2,08	-5,29

Não foi averiguada a técnica utilizada pela Albion para a quantificação de crômio presente no sal do suplemento alimentar.

A mineralização destas substâncias requer tratamentos rigorosos da amostra, como o emprego de altas temperaturas, que podem ocasionar perda potencial do analito por volatilização.

Chapman et al.⁽⁴⁶⁾ ao evaporar soluções contendo ácido perclórico e fluorídrico a 200°C, constataram perdas de diversos metais, entre eles boro, silício, germânio, arsênio, antimônio, crômio, potássio, cobre, prata, ouro, ferro, cobalto e níquel. Os baixos valores para ambas as técnicas podem ser justificados pela perda do metal no processo de mineralização. É importante lembrar que as alíquotas para espectrofotometria e absorção atômica vieram da mesma Amostra Suplemento Estoque.

O mesmo procedimento foi realizado para o suplemento alimentar de Picolinato de Crômio. Os valores desta vez foram completamente discordantes para a técnica espectrofotométrica e para espectrometria de absorção atômica. Na **tabela 14** temos os resultados obtidos e os respectivos erros em relação ao valor esperado.

Tabela 14 - Resultados experimentais e erros em relação aos valores esperados para a análise do Picolinato de Crômio

TÉCNICA	C _{Cr} (mg L ⁻¹)		E _R (%)
	Valor encontrado	Valor esperado	
Espectrofotometria	1,86	2,06	-9,71
Absorção Atômica	2,28	2,06	+10,7

O espectro da amostra que continha o Picolinato de Crômio pode ser visto na **figura 32**.

Figura 32 - Espectro de absorção proveniente da amostra de Picolinato de Crômio ($C_{N_3} = 493 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{HClO_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1}$; Amostra = Suplemento Tratado + Ligante; Branco = Ácido + Ligante).

A curva acima corresponde ao espectro médio de três medidas espectrofotométricas. O valor médio de absorbância encontrado foi de 0,529 no comprimento de onda de 287 nm.

Foi notado um forte odor proveniente da Amostra Suplemento Estoque do Picolinato de Crômio. Testes qualitativos e quantitativos não foram realizados a fim de verificar qual era o interferente para ambas as técnicas ou uma das técnicas assim como sua quantidade presente.

Sabendo-se que, pelo laudo técnico fornecido pela Galena[®], haveria a presença de arsênio e de alguns metais pesados, é possível que esses metais não discriminados pelo laudo sejam o interferente presente.

A fim de verificar a validade do método de tratamento prévio proposto (seção 3.3), preparou-se uma amostra sintética de crômio(III), a partir da

solução estoque padronizada de perclorato de crômio(III). A amostra sintética passou pelas mesmas condições das amostras reais até a obtenção do Suplemento Tratado. Feito isto, adicionou-se o ligante, sob as condições ideais de temperatura e tempo, para finalmente a amostra ser medida no comprimento de onda de 287 nm. O resultado obtido pode ser visto na **tabela 15**.

Tabela 15 - Resultado experimental e erro em relação ao valor esperado para a amostra sintética

Valor obtido	Valor esperado	
$C_{Cr} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$C_{Cr} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$E_R \text{ (\%)}$
2,08	2,06	+0,971

A seguir, **figura 33**, pode ser visto o espectro da amostra sintética.

Figura 33 - Espectro de absorção proveniente da amostra sintética
 $(C_{N_3} = 493 \text{ mmol L}^{-1}; C_{HClO_4} = 12,0 \text{ mmol L}^{-1};$
 Amostra = Suplemento Tratado + Ligante;
 Branco = Ácido + Ligante).

A curva da **figura 33** corresponde ao espectro médio de três medidas espectrofotométricas. O valor médio encontrado foi de 0,592 no comprimento de onda de 287 nm.

De posse do resultado mostrado na **tabela 15**, concluiu-se que o método e o tratamento prévio proposto são válidos, com resultado dentro do limite de erro aceitável. Valores discordantes entre as análises de espectrofotometria e absorção atômica são devidos a interferentes.

Para a amostra contendo o suplemento alimentar Cromo Chelavite[®], apesar das discordâncias com valores da bula, obteve-se ótimos resultados se comparado apenas com a técnica de absorção atômica.

7 CONCLUSÕES

O efeito de solvatação proporcionado pelos solventes orgânicos, estudado e aproveitado largamente pelo nosso grupo de trabalho para outras espécies complexas, não foi observado para as espécies crômio(III)/azoteto, nos comprimentos de onda e nas condições consideradas ideais. Os possíveis complexos formados são fracos.

O meio ideal para a formação das espécies complexas absorventes foi o aquoso, com acidez em torno de $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e uma concentração de ligante de 500 mmol L^{-1} para as regiões do visível e ultravioleta.

Ao estudar o efeito da temperatura e do tempo, concluiu-se que a cinética de formação da(s) espécie(s) complexa(s) estudada(s) é relativamente lenta e dependente da temperatura. Após muitos estudos, a temperatura de 25°C mostrou melhores condições para a formação dessa(s) espécie(s), tanto na região do visível quanto no ultravioleta. No visível, o tempo de espera de 30 minutos, após o contato do Metal com o Ligante, mostrou-se conveniente para as medições, enquanto que na região do ultravioleta, o tempo de espera de 1 hora foi justificado frente ao patamar de estabilidade alcançado, com sinal de absorbância de 98,7% em relação ao sinal máximo teórico de estabilidade. No visível, este valor ficou próximo dos 90% para os dois comprimentos de onda analisados.

Estima-se que a estabilidade completa das leituras na região do visível, somente ocorre após 24 horas de espera, enquanto que na região do ultravioleta, o valor deve estar próximo de 6 horas.

As condições estabelecidas foram promissoras, permitindo uma boa precisão de leituras nas regiões do visível e ultravioleta. Ao fixar a concentração analítica de metal em $4,05 \text{ mmol L}^{-1}$, em condições próximas à ideal, ou seja, com concentração analítica de ligante de 493 mmol L^{-1} e concentração analítica de ácido perclórico de $12,0 \text{ mmol L}^{-1}$, na temperatura de 25°C e tempo de 30 minutos, alcançou-se valores de absorbância de $0,603 \pm 0,003$ e $0,708 \pm 0,003$ para os comprimentos de onda de 480,5 e 646,5 nm respectivamente. Na região do ultravioleta, nas mesmas condições, porém com uma concentração analítica de metal

de $3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ (2,06 ppm) e tempo de espera de 1 hora, o valor encontrado foi de $0,606 \pm 0,001$. Os valores indicam as condições promissoras adotadas, possibilitando efetuar medidas em tempos menores, sem comprometer sua precisão.

A determinação do metal na região do visível mostrou-se menos sensível que na região do ultravioleta. Obteve-se um coeficiente de absorvidade molar médio de 157 ± 1 e $184 \pm 1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para os comprimentos de onda de 480,5 nm e 646,5 nm, respectivamente. No ultravioleta, o valor obtido para o coeficiente de absorvidade molar médio foi de $(1,481 \pm 0,008) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Esta sensibilidade mais elevada na região do ultravioleta possibilita a determinação de concentrações muito menores de cromo.

Para a região do visível, o limite de detecção teórico estaria acima de 0,470 ppm e 0,370 ppm, respectivamente, para os comprimentos de onda de 480,5 e 646,5 nm. No ultravioleta, este limite estaria possivelmente acima de 0,01 ppm. Medidas de absorbância muito próximas a este limite de detecção não são usuais, e muitas vezes podem ser evitadas com o auxílio de outros métodos, como o da adição de padrão. Considerando a faixa de absorbância de 0,2 a 0,8, é possível determinar com exatidão íons cromo(III) em concentrações de 1,27 a $5,09 \text{ mmol L}^{-1}$ (para 480,5 nm) e de 1,09 a $4,35 \text{ mmol L}^{-1}$ (para 646,5 nm). Para a região do ultravioleta, este intervalo fica entre 0,702 e $2,81 \text{ mg L}^{-1}$ (ppm).

Apesar das medidas na região do visível apresentarem menores sensibilidades em relação às do ultravioleta, sua utilização pode ser justificada quando houver a necessidade de se quantificar o metal cromo na presença de interferentes que aparecem apenas no ultravioleta. O íon férrico, por exemplo, nas condições estudadas, interfere bem menos nas determinações realizadas em 646,5 nm, fato que não ocorre em outros comprimentos de onda. De forma mais evidente, esta situação ocorre com o Hg^{2+} , apresentando apenas 1,56% de erro no visível e 16,9% de erro na região do ultravioleta, para uma concentração 100 vezes menor.

São considerados interferentes potenciais aqueles que ocasionam erros relativos percentuais maiores que 5%. Para o método desenvolvido, os íons com maior interferência na região do visível foram Fe^{3+} , Co^{2+} e Cu^{2+} e, para a região do ultravioleta, foram $\text{HC}_8\text{H}_4\text{O}_4^-$, Fe^{3+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} .

A determinação simultânea de cromo e ferro mostra-se possível tanto no visível quanto no ultravioleta, apresentando erros dentro dos limites analiticamente aceitáveis. Sem a utilização do sistema de equações, há a possibilidade de se determinar cromo diretamente, mesmo na presença do interferente ferro(III), no comprimento de onda de 646,5 nm, com um erro menor que 5%, desde que a concentração de ferro não ultrapasse 4 mg L⁻¹.

Um dos maiores problemas encontrados para se realizar a determinação simultânea em amostras reais foi a presença do excesso de ácido perclórico. Em concentrações elevadas, ele pode modificar completamente as condições ideais do sistema. Acredita-se que a melhor maneira de se eliminar o ácido seria uma secagem a vácuo da amostra, com pressões da ordem de 0,5 mm de Hg e temperaturas não acima de 70°C. Nessas condições, a perda do metal por volatilização, assim como sua oxidação seria evitada. Devido à necessidade de bombas de vácuo e de uma linha de vácuo eficiente (sem vazamentos), essas tentativas foram frustradas. Sem o devido equipamento, reproduções ficam comprometidas.

O método de tratamento proposto na seção 3.3 mostrou-se eficiente, uma vez que apresentou um erro de apenas 0,971% para uma amostra sintética. A presença de íons ferro(III) na amostra, assim como a de outros metais trivalentes, pode acarretar hidrólise destes metais no momento em que é adicionado hidróxido de sódio no tratamento da amostra. Devido a características anfóteras do cromo, a adição da base diretamente a este metal não ocasiona hidrólise definitiva do mesmo, desde que o pH da amostra, após agitação, esteja ácido. Para este procedimento de neutralização do excesso de ácido, amostras sintéticas contendo ferro(III) e cromo(III) não foram testadas. Em amostras reais de minério cromita (FeO.Cr₂O₃), o método não mostrou resultados concordantes, possivelmente devido aos muitos interferentes comumente presentes neste minério, como manganês e alumínio, além de ter-se o inconveniente de possíveis reações de hidrólise ao seguir o método de tratamento proposto. Sob estas condições otimizadas, e com algum controle dos interferentes presentes, os métodos propostos mostraram-se precisos, simples e baratos, com possibilidades de determinação do metal na região do visível e também no ultravioleta, além das possíveis determinações simultâneas.

REFERÊNCIAS *

1. ENCICLOPÉDIA Mirador Internacional. São Paulo: Encyclopaedia Britannica do Brasil, 1991. v. 6, p. 3053-4.
2. RUSSEL, J. B. Os metais de transição. In: _____. **Química geral**. 2. ed. São Paulo: Makron books e McGraw Hill, 1994. v. 2, cap. 22, p. 1141-3.
3. MCGRATH, S. P.; SMITH, S. Chromium and nickel. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. New York: Wiley, 1990. p. 125-50.
4. DANA, J. D. **Manual de mineralogia**. Rio de Janeiro: LTC, São Paulo: EDUSP, 1969. v. 1, p. 333-4.
5. FERREIRA, G. M. L. **Atlas geográfico**. 1. ed. São Paulo: Moderna, 2000. 96 p.
6. SUMARIO MINERAL 2002 – CROMO. Por Maria de Melo Gonçalves – Departamento Nacional de Produção Mineral/BA. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm_legis/sm2002.html> Acesso em: 4 Jan. 2004.
7. BORGES, S. B. **Química na siderurgia**. Porto Alegre: Área de Educação Química do Instituto de Química da UFRGS, 1997. 39 p.
8. MITCHELL, H. S.; RYNBERGEN, H. J., ANDERSON, L.; DIBBLE, M. V. **Nutrição**. 16^a. ed. Rio de Janeiro: Interamericana, 1978. p. 60-71.
9. FOX, B. A.; CAMERON, A. G. Mineral elements. In: _____. **Food science, nutrition and health**. 5th ed. London: Edward Arnold, 1989. cap. 1, p. 236-7.
10. KATZ, S. A.; SALEM, H. **The biological and environmental chemistry of chromium**. Camdem: VCH Publishers, 1994. 214 p.

* De acordo com:

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

11. NAS/NRC. **National research council recommended dietary allowances**. 9th ver. ed. Washington: National Academy Press, 1980.
12. MERTZ, W. Chromium – an overview. In: SHAPCOTT, D.; HUBERT, J. (Ed.). **Chromium in nutrition and metabolism**. Amsterdam: Elsevier, 1979. p. 1-14.
13. MERTZ, W. Present knowledge of the role of chromium. **Fed. Proc.**, 1974. v. 33, p. 2275-80.
14. ANDERSON, R. A. Chromium. In: Smith K (Ed). **Trace minerals in foods**. New York: Marcel Decker, 1988. p. 231-47.
15. CERVANTES, C.; GARCIA, J. C.; DEVAR, S.; CORONA, F. G.; TAVERA, H. L.; GUZMÁN, J. C. T.; SÁNCHEZ, R. M. Interactions of chromium with microorganisms and plants. **FEMS Microbiol. Rev.**, v. 25, p. 335-47, 2001.
16. FEEMA. NT-202.R-10: Standards for liquid effluent discharge, **Environmental Agency of Rio de Janeiro state**, Rio de Janeiro, Brazil, 1986.
17. MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **Vogel - Análise química quantitativa**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 462 p.
18. PARKER, G. A.; BOLTZ, D. F. Ultraviolet spectrophotometric determination of chromium as the peroxychromic acid-2,2'-bipyridine complex. **Anal. Chem.**, New York, v. 40, n. 2, p. 420-2, 1968.
19. RATHORE, D. P. S.; TARAFDER, P. K. Spectrophotometric determination of chromium in geological samples. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v. 257, p. 129-33, 1992.
20. WANG, J. **Stripping analysis: principles, instrumentation, and applications**. Deerfiel Beach: VCH Publishers, 1985. 123 p.

21. STIKA, K. M.; MORRISON, G. H. Analytical methods for the mineral content of human tissues. **Fed. Proc.**, v. 40, p. 2115-20, 1981.
22. STOEPLER, M.; NUEMBERG, H. Critical review of analytical methods for the determination of trace elements in biological materials, **International Workshop on Biological Specimen Collection**, Commission of the European Community – World Health Organization – EPA/USA, Luxembourg, April 18-22, 1977.
23. KATZ, S. A. Determination of trace elements in biological tissues and fluids. **Am. Biotechnol. Lab**, p. 10-17, March 1985.
24. **Health Assessment Document for Chromium**, EPA-600/8-83-014F, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, (1984), 4:10-4:12.
25. GRIESS, P. **Ann.**, v. 137, p. 39, 1866.
26. CURTIUS, T. **Ber.**, v. 23, p. 3023, 1890.
27. WALDEN, P; AUDRIETH, L. F. Free inorganic radicals. **Chem. Rev.**, v. 5, n. 3, p. 339-59, 1928.
28. SANTOS Z. L.; NEVES E. A. O caráter pseudo-halogênio, pseudohaleto. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 7, n. 1, p. 15-20, 1984.
29. MOELLER, T. Halogenoids. In: _____ **Inorganic Chemistry: an advanced textbook**, 10^a. ed., New York, John Willey & Sons, 1963, cap. 13, p. 463-80.
30. BRASTED, R. C. Halogenoids. In: _____. **The Halogens in comprehensive inorganic chemistry**. New York: D. Van Nostrand Company, 1954, v. 3, cap. 9, p. 233-42.

31. HENDRICKS, B. S.; PAULING, L. The crystal structures of sodium and potassium trinitrides and potassium cyanate and the nature of the trinitride group. **J. Am. Chem. Soc.**, New York, v. 47, n. 12, p. 2904-20, 1925.
32. SCHOMAKER, V.; SPURR, R. The Structures of Nitrous Oxide and of Hydrogen Azide. **J. Am. Chem. Soc.**, New York, v. 64, n. 5, p. 1184-7, 1942.
33. PAULING, L. **The nature of the chemical bond**. 3^a. Ed., Cornell University Press: Ithaca, New York , 1960. 267 p.
34. ANDRADE, J. F. **Estudo espectrofotométrico e aproveitamento analítico das reações do íon azoteto com cobre(II) e ferro(III). Formação de complexos e equilíbrios**. 1981. 354 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
35. SHERIF, F. G.; ORABY, W. M. The structure of chromium azide: its instability constant in aqueous solutions. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, Oxford, v. 17, n. 1-2, p. 152-8, 1961.
36. SHERIF, F. G.; ORABY, W. M.; SADEK, H. Spectrophotometric study of the chromium(III) azide reaction. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, Oxford, v. 24, n. 11, p. 1373-9, 1962.
37. TEMPLETON, J. C.; KING, E. L. Kinetic and equilibrium studies on azidochromium(III) ion in concentrated perchloric acid. **J. Am. Chem. Soc.**, New York, v. 93, n. 26, p. 7160-66, 1971.
38. MARTINS, F. G. **Estudo espectrofotométrico de oxidação no sistema ferro(II)/tiocianato e seu aproveitamento analítico (Versão Corrigida)**. 2002. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

39. CHACAROLLI, C. J.; ANDRADE, J. F.; GUIMARÃES, O. M.; BALBO, V. R.; VENEZUELA, C. S.; TERUEL, F. S. Spectrophotometric study of iron oxidation in the iron(II)/azide/tetrahydrofuran system and some analytical applications. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v. 411, p. 217-22, 2000.
40. SADER, A. P. O. **Estudo espectrofotométrico do sistema cobalto(II)/tiocianato e seu aproveitamento analítico**. 2002. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto
41. BACAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química analítica quantitativa elementar**. 3ª. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. 308 p.
42. LEITE, F. **Validação em análise química**. 4ª. ed. Campinas: Editora Átomo, 2002. 278 p.
43. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.
44. EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blücher, 1972. 296 p.
45. NEVES, E. A.; OLIVEIRA, E.; SANT'AGOSTINO, L. Separation and spectrophotometric determination of azide. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v. 87, n. 1, p. 243-6, 1980.
46. CHAPMAN, F. W.; MARVIN, G. G.; TYREE, S. Y. Volatization of elements from perchloric and hydrofluoric acid solutions. **Anal. Chem.**, New York, v. 21, n. 6, p. 700-1, 1949.

BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR

ABDOLAHHI, H. Simultaneous spectrophotometric determination of chromium(VI) and iron(III) with chromogenic mixed reagents by H-point standard addition method and partial least squares regression. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v. 442, p. 327-36, 2001.

ARDON, M. The instability constant of chromium azide. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 20, n. 1-2, p. 173-4, 1961.

BURNS, D. T.; DANGOLLE, C. D. F. Spectrophotometric determination of chromium(VI) by extraction of the dichromate anion into propylene carbonate. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v. 356, p. 145-8, 1997.

DERBYSHIRE, M.; LAMBERTY, A. Optimization of the simultaneous determination of Cr(III) and Cr(VI) by ion chromatography with chemiluminescence detection. **Anal. Chem.**, New York, v. 71, n. 19, p. 4203-7, 1999.

GALUSZKA, G.; GOLONKA, M. C.; SZELAG, A.; STAROSTA, J.; WOJCIECHOWSKA, A. Synthetic models for the glucose tolerance factor the spectroscopic characterization and toxicity studies of monomeric and dimeric Cr(III) species. **Polyhedron**, v. 17, n. 21, p. 3785-94, 1998.

KING, E. L.; BALL, D. L. The exchange reactions of chromium(II) ion and certain chromium(III) complex ions. **J. Am. Chem. Soc.**, New York, v. 80, n. 5, p. 1091-4, 1958.

KING, E. L.; SNELGROVE, R. Kinetics of exchange of chromium(II) ion and azidopentaaquochromium(III) ion. **Inorg. Chem.**, v. 3, n. 2, p. 288-9, 1964.

KING, E. L.; SNELGROVE, R. The exchange of chromium(II) ion and cis-diazidotetraaquochromium(III) ion: A double-bridged transition state. **J. Am. Chem. Soc.**, New York, v. 84, n. 23, p. 4609-10, 1962.

KING, E.; SWADDLE, T. W. The rate of aquation of azidopentaaquochromium(III) ion in acidic solution. **Inorg. Chem.**, v. 3, n. 2, p. 234-6, 1964.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blücher, 2000. 527 p.

LOURENÇO, L. M. Estudo espectrofotométrico do sistema crômio(III)/azoteto. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 26., 2003, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: SBQ, 2003. QA-133.

MULAUDZI, L. V.; STADEN, J. F. V.; STEFAN, R. I. Determination of chromium(III) and chromium(VI) by use of a spectrophotometric sequential injection system. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v. 467, p. 51-60, 2002.

NEVES, E. A.; ANDRADE, J. F. Potentiometric study of azide complex of iron(III) in aqueous medium. **Polyhedron**, v. 5, n. 3, p. 717-21, 1986.

NEVES, E. A.; ANDRADE, J. F.; CHIERICE, G. O. Simultaneous spectrophotometric determination of copper(II) and iron(II) as the azide complexes. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v. 155, p. 269-72, 1983.

OHYOSHI, E. Spectrophotometric determination of complex formation constants by estimation of free ligand concentration. **Anal. Chem.**, New York, v. 55, n. 14, p. 2404-07, 1983.

POBOZY, E.; WOJASINSKA, E.; TROJANOWICZ, M. Ion Chromatographic speciation with diphenylcarbazide-based spectrophotometric detection. **J. Chromatogr. A**, v. 736, p. 141-50, 1996.

PRASAD, D. R.; RAMASAMI, T.; RAMASWAMY, D.; Substitution lability of chromium(III) complexes with ground. **Inorg. Chem.**, v. 19, n. 10, p. 3181-3, 1980.

RAMDON, D. C.; DIXON, D. A.; DASGUPTA, T. P. Mechanism of reduction of chromium(VI) ion by 2-mercaptosuccinic acid in aqueous solution. **Inorg. Chim. Acta**, v. 331, p. 178-87, 2002.

RIBEIRO, S. H. Determination of total chromium traces in tannery effluents by electrothermal atomic absorption spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotometric methods. **Talanta**, London, v. 58, p. 629-33, 2002.

SHAHAWI, M. S. Chromium(III) complexes of naturally occurring ligands. **Spectrochim. Acta**, v. 51A, n. 2, p. 161-70, 1995.

SKRZYDLEWSKA, E.; BALCERZAK, M.; VANHAECKE, F. Determination of chromium, cadmium and lead in food-packaging materials by axial inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v. 479, n. 2, p. 191-202, 2003.

SMITH, G. F. The preparation of anhydrous perchloric acid. **J. Am. Chem. Soc.**, New York, v. 75, n. 1, p. 184-6, 1953.

SYKES, A. G.; ADIN, A.; DOYLE, J. Effect of bridging and non-bridging ligands on the rates of electron-transfer reactions. **Electrochim. Acta**, v. 13, n. 5, p. 1181-6, 1968.

THOMPSON, R. C. Reduction of azidochromium(III) complexes by vanadium(II). **Inorg. Chem.**, v. 15, n. 5, p. 1080-86, 1976.

VIQUE, C. C.; TEISSEDRE, P. L.; CABANIS, M. T.; CABANIS, J. C. Determination and levels of chromium in french wine and grapes by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **J. Agric. Food Chem.**, v. 45, n. 5, p. 1808-11, 1997.

WILLARD, H. H.; GIBSON, R. C. Determination of chromium and vanadium in ores and alloys after oxidation with perchloric acid. **Ind. Eng. Chem. Anal., Ed.**, v. 3, n. 1, p. 88-93, 1931.