

MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE FERROS

JOSÉ CALAZANS S. DA CÂMARA FILHO
Prof. Adjunto do Dep. de Química
da UFRPE.

PEDRO CORRÊA DE OLIVEIRA ANDRADE
Prof. Titular do Dep. de Química da UFRPE.

A coloração violeta produzida pela reação do ácido carmínico com íon ferroso pode ser usada para a determinação de ferro. A máxima intensidade de cor do carminato ferroso é obtida no intervalo de pH 6,8 - 7,2, 30 minutos após a adição dos reagentes. O complexo tem máxima absorção em torno de 585 nm e coeficiente de extinção molar 20×10^3 . O sistema obedece à lei de Beer para as concentrações de 0,4 - 2,0 ppm com leituras de absorção 0,180 - 0,570. Os íons magnésio, potássio e sódio na razão de 1:100 não interferem no método. O ferro pode ser determinado na presença de cádmio ou chumbo na proporção 1:50, de cobalto 1:20 e zinco 1:10. Dentre os elementos e os compostos estudados, o alumínio e óxido de titânio são os que mais influenciam, não interferem nas razões 1:0,05 e 1:0,5, respectivamente. Na razão 1:1 a presença de cálcio, cobre, cromo ou vanadato não prejudica a determinação. O método foi aplicado em amostras de capim apresentando um desvio médio em torno de 4,57%, quando comparado aos resultados obtidos pela absorção atômica.

INTRODUÇÃO

O ácido carmínico (ácido 1, 3, 4, 6 tetra-hidroxi 2-glucosidil - 8 - metilanttraquinona - 5 - carboxílico)

situa-se como um dos reagentes de grande sensibilidade na identificação do zircônio²³, chumbo e boro⁶. É solúvel em água, álcool e ácido sulfúrico concentrado, ligeiramente solúvel em éter e, praticamente insolúvel em éter de petróleo, benzeno e clorofórmio. É indicado como reagente para o alumínio e agente complexante de alguns cátions¹⁶.

Os complexos do ácido carmínico com os íons Cu^{+2} , Pb^{+2} , Th^{+4} e Zr^{+4} foram estudados espectrofotometricamente em soluções ácidas, básicas e neutras. Os íons Cu^{+2} e Pb^{+2} formam complexos corados estáveis em meio ácido ou neutro. O Th^{+4} acredita-se que possa formar um sal e o Zr^{+4} não reage em baixas concentrações¹².

O boro forma complexo com o ácido carmínico em solução fortemente ácida. Esta reação é obtida em ácido clorídrico concentrado¹³ ou em ácido sulfúrico acima de 90%²⁴.

Segundo HALL⁹ em soluções ácidas, o íon tório forma complexo com quatro moles de ácido carmínico, que absorvem no intervalo de 560-590 nm.

Na razão 1:1, o Mo^{VI} e W^{VI} formam a pH 5,2 e 4,6 respectivamente, complexos fluorescentes vermelhos que são utilizados na determinação espectrofotométrica desses metais.^{14 15}

Baseado nestes esclarecimentos, foram pesquisadas condições para reação ácido carmínico - Ferro II, que permitissem sua utilização como método sensível à análise de traços.

A parte experimental contém uma série de estudos sobre o carminato de Ferro II, tais como: condições de reação, constante de formação, razão molar, interferentes, etc.

MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo experimental foi realizado com um espectrofotômetro visível-ultravioleta marca Spektromom 204, de fabricação Húngara.

Soluções:

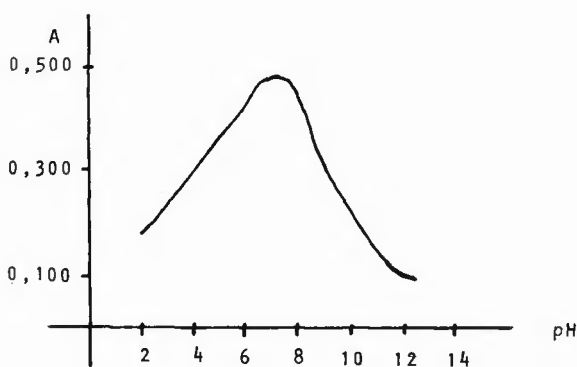
alcoólica de ácido carmínico 2×10^{-3} M;
estoque de sulfeto ferro amoniacal hepta hidratado 0,7 g do sal foram dissolvidas em 20 ml de

água destilada e tratadas com 0,2 ml de ácido sulfúrico concentrado. A solução resultante levou-se a ebulição e adicionou-se 0,5 ml de hidroxilamina a 10%. Quando fria, transferiu-se para um balão volumétrico de um (1) litro e completou-se o volume, (100 ppm de Fe^{+2}); padrão (10 ppm de Fe) - 100 ml da solução estoque diluídos para um (1) litro com água destilada;

cloridrato de hidroxilamina a 10%.

pH de reação - o produto da reação entre o íon ferroso e o ácido carmínico, possivelmente o carminato de ferro II tem formação máxima no intervalo de pH 6,8 - 7,2. (Gráfico 1).

Gráfico 1 - Variação do pH com a absorção comp. de onda: 585 nm.



Tempo de reação - O complexo ferro II - ácido carmínico alcança absorção máxima, após 30 minutos da adição dos reagentes. Também, foi estudado o processamento da reação a várias temperaturas, os resultados foram idênticos aos anteriores.

Aplicação da Lei de Beer - O complexo obedece a Lei de Beer para o intervalo de 0,4 - 2,0 ppm de Fe^{+2} , com leituras de absorção de 0,180 - 0,570.

Características - O carminato ferroso tem máxima absorção na região visível a 585 nm, quando comparado contra uma prova em branco.

Extinção molar - A sensibilidade de um método espectrométrico é definida pelo coeficiente de extinção molar. Tomando o ponto médio da curva de calibração, este tem como valor 20×10^3 .

Razão de combinação - Dois métodos foram empregados para determinar a razão reagente-íon ferroso, o da razão molar (gráfico 2)¹ e das variações contínuas (gráfico 3).² Ambos confirmam a relação metal-reagente de 2:1.

Gráfico 2 - Razão de Combinação.

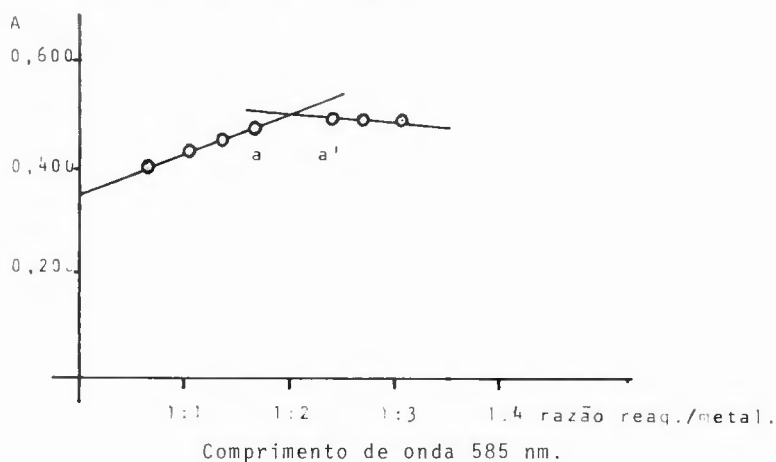
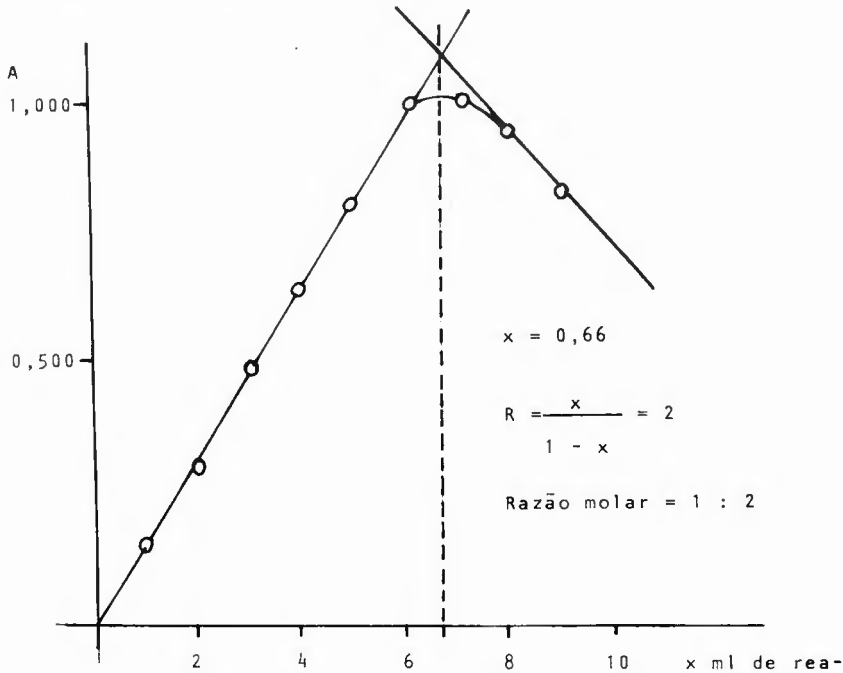


Gráfico 3 - Método das Variações Contínuas.



gente adicionado para $(1-x)$ ml equimolecular de Fe^{+2} .

Estabilidade do complexo - O complexo é muito estável podendo ser medido dentro do intervalo de 1/2 a 24 horas. Após 24 horas as leituras de absorção apresentaram um desvio em torno de 3%.

nº da amostra	leitura inicial	leitura após 24 horas	Desvio %
1	0,175	0,170	2,8
2	0,315	0,305	3,2
3	0,425	0,415	2,3
4	0,495	0,485	2,0
5	0,565	0,550	2,6

Interferentes - Para verificar a extensão do método, foi estudada a influência de outros íons na determinação do íon ferroso pelo ácido carmínico. No quadro a seguir estão em resumo os limites da interferência de alguns íons em relação ao Fe^{+2} .

	Razão	Leitura	ppm Fe ⁺²		Diferença	Desvio %
			Encontrado	ppm Fe		
Fe ⁺² :Co ⁺²	1:20	0,300	0,80	0,84	0,04	-4,76
Fe ⁺² :Ni ⁺²	1:2	0,300	0,80	0,84	0,04	-4,76
Fe ⁺² :Zn ⁺²	1:10	0,340	0,96	1,00	0,04	-4,00
Fe ⁺² :Al ⁺³	1:0,05	0,290	0,76	0,80	0,04	-5,00
Fe ⁺² :Ca ⁺²	1:1	0,350	1,00	0,98	0,02	+2,04
Fe ⁺² :Mg ⁺²	1:100	0,320	0,88	0,84	0,04	+4,76
Fe ⁺² :K ⁺	1:100	0,335	0,94	0,98	0,04	-4,08
Fe ⁺² :Cd ⁺²	1:50	0,360	1,05	1,00	0,05	+5,00
Fe ⁺² :Na ⁺	1:100	0,320	0,88	0,84	0,04	+4,76
Fe ⁺² :Pb ⁺²	1:50	0,290	0,76	0,80	0,04	-5,00
Fe ⁺² :Bi ⁺³	1:5	0,460	1,46	1,42	0,04	+2,82
Fe ⁺² :Cu ⁺²	1:1	0,440	1,38	1,42	0,04	-2,82
Fe ⁺² :VO ₄ ⁻²	1:1	0,450	1,42	1,42	-	-
Fe ⁺² :TiO ₂	1:0,5	0,405	1,23	1,29	0,06	-4,65
Fe ⁺² :Cr ⁺³	1:1	0,415	1,27	1,29	0,02	-1,55

Curva de Calibração - (gráfico 4)

Técnica - 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução padrão recém-preparada, pH em torno de 2 foram colocados em balões aferidos de 25 ml. Adicionou-se 5 ml de solução M de acetato de amônio e 1 ml de solução 2×10^{-3} M de ácido carmínico. Depois de 30 minutos, completou-se os volumes e mediu-se contra uma prova em branco contendo os mesmos reagentes nas mesmas condições de volume, exceto a solução do cátion.

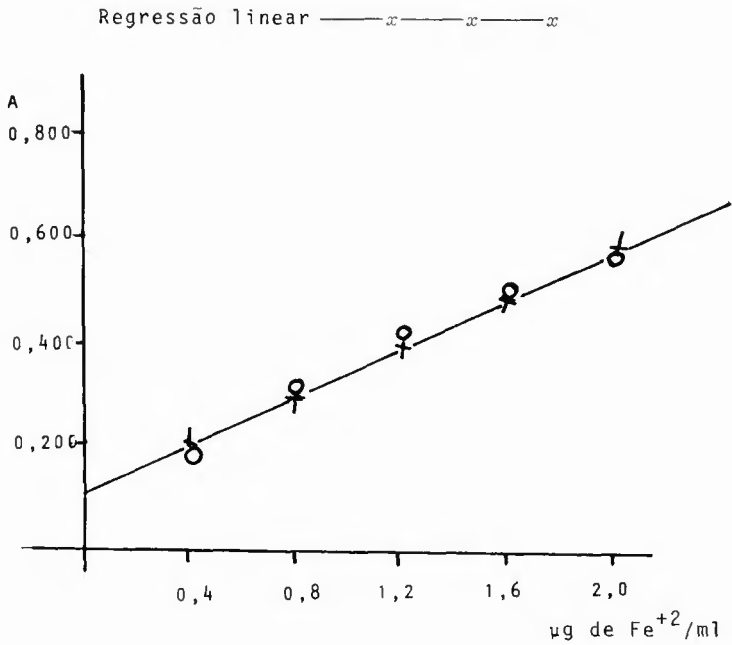
Para o estudo da curva de calibração foram feitas 5 soluções para cada ponto e as leituras obtidas analisadas estatisticamente pela aplicação do teste Q, e corrigidos segundo o tratamento matemático da regressão linear⁴.

O cálculo da constante de formação foi realizado por meio dos pontos a e a' do gráfico 2, segundo recomendações de BABKO & PILIPENKO¹. Obteve-se como valor provável $1,26 \times 10^{10}$.

Cumprimento de Onda = 585 nm

Célula de 1 cm de luz.

Gráfico 4 - Curva de Calibração



Aplicação do Teste Q

Nº do balão	Conc. ug/ml	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	Média	R	teste Q ₅	Q tabela
1	0,40	0,175	0,185	0,170	0,185	0,185	0,180	0,015	0,666	0,941
2	0,80	0,320	0,315	0,310	0,310	0,325	0,316	0,015	0,333	0,941
3	1,20	0,425	0,425	0,410	0,410	0,415	0,417	0,015	0,666	0,941
4	1,60	0,495	0,505	0,510	0,510	0,505	0,505	0,015	0,333	0,941
5	2,00	0,565	0,575	0,570	0,575	0,565	0,570	0,010	0,500	0,941

REGRESSÃO LINEAR

Nº da amostra	x_i	y_i	x_i^2	$x_i y_i$	y_i
1	0,40	0,180	0,16	0,0720	0,204
2	0,80	0,316	0,64	0,2528	0,301
3	1,20	0,417	1,44	0,5004	0,397
4	1,60	0,505	2,56	0,8080	0,494
5	2,00	0,570	4,00	1,1400	0,591
Soma	6,00	1,988	8,80	2,7732	

$$b = \frac{6 \times 1,988 - 5 \times 2,7732}{36 - 5 \times 8,8} = 0,242$$

$$a = \frac{1}{5} (1,988 - 0,242 \times 6) = 0,107$$

$$Y = 0,24 x + 0,107$$

APLICAÇÃO

O método foi aplicado em uma amostra de capim panaseo (aristida setifolia - H.B.K.), segundo a seguinte técnica:

5 g da amostra seca a 600-700°C e moída, foram tratadas com partes iguais de HCl concentrado (25 ml) e HClO₄ a 60%, e em seguida, aquecida lentamente até destruição total da matéria orgânica²².

Reduzido o volume separou-se a sílica por filtração, lavando o precipitado com ácido clorídrico a 1%. O filtrado foi evaporado a seco e ao resíduo foram adicionados 5 ml de HCl 1:20, 15 ml de água destilada e uma gota de indicador vermelho de metilo. A solução resultante foi neutralizada com hidróxido de sódio a 8% e no final, foram adicionados um

excesso de 2 ml da solução básica e 1 ml H_2O_2 . Levou-se a ebulição, precipitou-se o ferro com 5 ml de solução saturada sulfeto de amônio e filtrou-se. O precipitado foi lavado com solução de $(NH_4)_2S$ a 1% e dissolvido ainda no filtro com 10 ml de HCl 1:1, previamente aquecido. O filtrado obtido foi evaporado a seco e o resíduo dissolvido com 20 ml de água destilada. A solução resultante tratou-se com 0,5 ml de H_2SO_4 1:1 e levou-se novamente a seco. Finalmente, o resíduo obtido foi dissolvido em 20 ml de água destilada e quando quente a ebulição tratado com 0,5 ml de hidroxilamina a 10%. Depois de frio, foi transferido para um balão aferido de 100 ml e completado ao volume. Tomou-se 5 ml e seguiu-se o mesmo método usado para a curva de calibração.

Resultados das Análises

Nº Amostra	Leitura	g/ml	g/25ml	mg/5g da amostra	% na amostra	% M. S.
1	0,470	1,50	37,5	0,750	0,0150	0,0166
2	0,455	1,44	36,0	0,720	0,0144	0,0160
3	0,465	1,48	37,0	0,740	0,0148	0,0164
4	0,475	1,52	38,0	0,760	0,0152	0,0168
5	0,460	1,46	36,5	0,730	0,0146	0,0162
MÉDIA	0,465	1,48	37,0	0,740	0,0148	0,0164

Aplicação do teste Q aos resultados em matéria seca: $R = 0,0008$
 $Q = 0,25$. $Q_{tabela} = 0,642$

O valor Q obtido é inferior ao tabelado, portanto a estimativa da média representa os resultados da análise.

COMPARATIVO ENTRE MÉTODOS

Muitos são os métodos para determinação espectrofotométrica de traços de ferro. Entre os principais são citados os dos reativos batofenantrolina (4,7-Difenil-1,10-Fenantrolina), ácido batofenantrolindisulfônico-sal sódico (4,7-Difenil-1,10-Fenantrolindisulfônico), Dimetilglioxima-sal sódico, 2,2'-Bipiridina-sal sódico, Sal nitroso R (2-Hidroxi-1-Nitrosoafta-

alumínio e o óxido de titânio são os que apresentaram maiores índices de interferência.

O método aplicado em amostras de capim apresentou um desvio médio em torno de 4,57 %, quando comparado aos resultados obtidos pela absorção atômica.

O processo analítico apresentado, mostrou-se bastante prático e preciso para as amostras analisadas, podendo também ser empregado na análise do íon ferro em outros materiais.

ABSTRACT

The iron can be determined from the violet colour produced by the reaction of the ferrous ion with carminic acid. The colour intensity of the ferrous carminate is maximum within the range of pH 6,8-7,2, after 30 minutes of the addition of the reagents. The system follows Beer's Law over the range of 0.4 - 2.0 ppm of iron with absorbance from 0,180 - 0,570. The maximum absorption of the ferrous complex is around 585 nm and has molar extinction coefficient 20×10^3 . The magnesium, potassium and sodium ions in concentration below 100 times the iron concentration do not interfere with the method. The ferrous ion can be determined in presence of cadmium ion or lead ion at the proportion 1:50 and cobalt 1:20 and zinc 1:10. From among the elements and compounds studied, the aluminium and titanium oxide presented the most influence, at the ratios 1:0,05 and 1:0,5 respectively. The copper, calcium, chromium or vanadate ions at the ratio 1:1 do not interfere with the iron determination. The method was applied in grass sample, analysed by atomic absorption method and showed an average deviation around 4,57 %.

BIBLIOGRAFIA

1. BABKO, K. & PILIPENKO, A. *Photometric analysis*. Moscow, Mir Publ., 1971. p. 50-1.
2. CASE, F. H. *The Journal of Organic Chemistry*, Baltimore, **16**: 1541-5, 1951.

3. DEAN, John A. & LADY, J. Harold. *Analytical Chemistry*, Washington, 25:947-9, 1953.
4. ECKSCHLAGER, K. *Errors measurements & results in chemical analysis*. London, D. Van Nostrand. p. 124-5, 142-3.
5. EWING, Galen W. *Instrumental methods of chemical analysis*. New York, Mc Graw-Hill, 1960. p. 52-3, 403-4.
6. FEIGL, F. *Qualitative analysis by spot tests*. New York, Elsevier, 1946. p. 59-261.
7. FRIES, J. et alii. *Spurenanalyse, erprobte photometrische methoden*. Darmstadt, E. Merck.
8. GOULD, Robert K. & VOSBURCH. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, 64:1930, 1942.
9. HALL, Robert H. Atomic energy commission. Rept. AECD, 1948. p. 2437.
10. HATCHER, J. T. & WILCOX, L. V. *Analytical Chemistry*, Washington, 22:567-9, 1950.
11. INFORMAÇÕES MERCK, n. 97/98, abr./maio, 1970.
12. J. IDIAN CHEM. SOC., 37:727-30, 1960.
13. KAZARINOVA, V. A. *Zavodskaya Laboratoriya*, Moscow, 14:263-5, 1948.
14. KIRKBRICHT, G. F. et alii. *Talanta*, New York, 13:44, 1966.
15. —. *Talanta*, New York, 13:12, 1967.
16. THE MERCK Index, 8. ed. New Jersey, Merck, 1968. p. 211.
17. MOSE, M. L. & MELLON, M. G. *Industrial and Engineering Chemistry*, Washington, 14:862, 1942.
18. SANDELL, E. B. *Colorimetric determination of traces of metals*. New York, Interscience, 1959. p. 537-39, 541.
19. SMITH, G. F. et alii. *Analyst*, Cambridge, 77:418, 1952.
20. SMITH Jr., W. C. et alii. *Analytical Chemistry*, Washington, 27:295-7, 1955.
21. SNELL, Foster Dee & SNELL, Cornelia T. *Colorimetric methods of analysis*. New Jersey, D. Van Nostrand. v. 2, p. 236.

22. STENDEL, H. *Biochemische Zeitschrift*, Berlin, 253:387-94, 1932.
23. WENGER, P. & DUCHERT. *Reactif pour l'analyse qualitative minerals*. Genève, Wepf, 1945. p. 125.
24. ZORKIN, F. P. *Journal of Applied Chemistry of the U.S.S.R.*, New York, 9:1505-6, 1936.