

Desenvolvimento de método espectrofotométrico para determinação de citrato em solo.

Cristiane A. Almeida (PG), Luiz Manoel S. de Noronha (PQ), Carlos Eduardo O. Andrade (PG), Maria Eliana L. R. de Queiroz (PQ); Antônio A. Neves (PQ), André F. Oliveira(PQ)*

Universidade Federal de Viçosa, Av. Prof. P.H.Rolfs, s/n 36570-000

Palavras Chave: Matriz de Doehlert, citrato, complexo Cr(III)-EDTA, solo.

Introdução

O ácido cítrico é um ácido orgânico de baixa massa molar e sua forma totalmente desprotonada, o citrato, é um ligante polidentado muito importante na complexação de metais. No solo pode também ser usado como agente quelante em fitoextração. Assim, sua determinação em solução e em solo é muito importante para a otimização de sistemas de liberação controlada e modulada¹. Desta maneira, foi desenvolvido um método espectrofotométrico inverso (também chamado de descolorimetria) baseado na relação entre a concentração analítica de citrato no meio e a diminuição da absorvância do complexo cromo(III)-EDTA, pela competição do cromo(III) pelo citrato.

Resultados e Discussão

Devido à cinética lenta das reações de complexação do Cr(III), esse metal e soluções padrão de citrato foram mantidos em frascos de 10 mL fechados, em banho-maria em ebulição por um tempo definido, sendo posteriormente resfriados em banho de gelo. Após a adição de EDTA, o sistema foi novamente aquecido e resfriado e então a absorvância medida com espectrofotômetro diode array Agilent 8453. O complexo de Cr(III)-EDTA apresentou um máximo de absorção em 543 nm. Estudos univariados foram realizados para avaliar o tempo de formação dos complexos de Cr(III)-citrato e Cr(III)-EDTA. O tempo ótimo de formação do Cr(III)-EDTA, na presença do complexo Cr(III)-citrato, foi avaliado após 30 minutos de reação entre cromo e citrato nos valores de pH 3,0; 4,0 e 5,0. Observou-se uma maior variação na absorvância em pH 4,0, no tempo de 30 minutos após a adição do EDTA, mostrando um controle cinético do método, uma vez que o equilíbrio de formação do complexo Cr(III)-EDTA não foi atingido. Uma vez que as curvas analíticas apresentaram comportamento quadrático, na otimização, foi utilizada a sensibilidade analítica mínima². Além disso, foram utilizadas regressões lineares múltiplas tipo stepwise para seleção dos termos significativamente diferentes de zero dos modelos. Um planejamento fatorial 2³ com ponto central foi realizado para avaliar a influência do pH, concentração de cromo(III) e EDTA no meio.

Apenas as duas últimas variáveis foram significativas considerando os intervalos das variáveis. Um planejamento baseado na matriz de Doehlert, para essas duas variáveis com 3 pontos centrais foi realizado. Após aplicar uma expansão da matriz o ponto ótimo foi: concentração de Cr(III) 4,2 mmol L⁻¹ e de EDTA, 5,1 mmol L⁻¹ em pH 4,0.

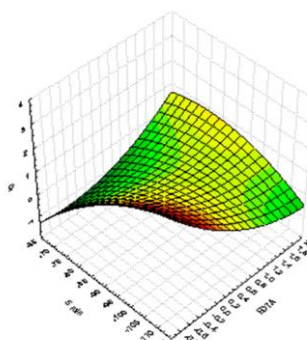


Figura 1. Superfície de resposta obtida utilizando a matriz de Doehlert com expansão. O método otimizado na condição ótima apresentou a curva analítica $\hat{A} = (0,008 \pm 0,0008) \cdot c^2 - (0,133 \pm 0,0042)c + (0,766 \pm 0,0039)$, com $R^2 = 0,998$ e desvio padrão dos resíduos igual a 0,008488 (\hat{A} é a absorvância estimada e c , a concentração de citrato) na faixa analítica de 0,29 mmol L⁻¹ a 5,0 mmol L⁻¹. O desvio padrão relativo (N=7) foi inferior a 1,37%. Os limites de detecção e de quantificação foram 0,087 e 0,29 mmol L⁻¹, respectivamente. A interferência de metais de transição foi diminuída para 100:1 com uso de uma coluna Chelex[®] 100 para eliminação dos metais na solução. Ensaios de adição e recuperação de citrato em amostras de solo apresentaram recuperações entre 97,7% a 122%.

Conclusões

O método desenvolvido foi otimizado e apresentou figuras de mérito adequadas para determinação de citrato em solo e estudos de liberação controlada.

Agradecimentos

FAPEMIG e CNPq

¹ Almeida, et al. 2014. XXVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2014.

² Oliveira, et al. 2015, Q Nova submetido.