

## Especiação de cromo por voltametria adsortiva de redissolução em sistema catalítico: estudos em matrizes salinas.

Cristiane L. Jost (PQ)<sup>1\*</sup>, Paulo C. do Nascimento (PQ)<sup>2</sup>, Denise Bohrer (PQ)<sup>2</sup>, Leandro M. de Carvalho (PQ)<sup>2</sup>.

1. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus Trindade, CEP 88040-900, Florianópolis/SC, Brasil; \*cristiane.jost@gmail.com; 2. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), C.P. 5051, CEP 97110-970, Santa Maria/RS, Brasil.

Palavras-Chave: cromo, voltametria adsortiva, especiação, força iônica, matrizes salinas, sistema catalítico.

### Introdução

A voltametria adsortiva de redissolução (*adsorptive stripping voltammetry*, AdSV) foi empregada na análise de especiação de cromo em amostras de água do mar, fluido hidrotermal e concentrado salino de hemodiálise. Uma vez que mudanças na composição da matriz em análise podem afetar a intensidade da corrente de pico, fatores que influenciam o comportamento voltamétrico do analito (presença de matéria orgânica dissolvida e força iônica,  $\mu$ ) foram avaliados. A determinação de Cr(III) e Cr(VI) por AdSV se baseia na utilização do ligante orgânico DTPA, NaNO<sub>3</sub> como catalisador e tampão acetato de sódio (pH 6,2±0,1) como eletrólito suporte<sup>1</sup>. Cr(VI) é reduzido a Cr(III) em potenciais mais negativos do que -50 mV, sendo o complexo Cr(III)-DTPA formado na superfície do eletrodo de mercúrio. O pico correspondente à redução de Cr(III) a Cr(II) no complexo surge em -1250±20 mV. O comportamento diferenciado de Cr(III) e Cr(VI) frente ao eletrodo de mercúrio possibilita a análise de especiação. Na presença de íons nitrato, a resposta é pronunciada.

### Resultados e Discussão

As medidas voltamétricas foram realizadas a partir da adição de 2,5 mL de eletrólito, constituído por DTPA 0,05 mol L<sup>-1</sup>, NaNO<sub>3</sub> 2,5 mol L<sup>-1</sup> e tampão acetato de sódio 0,2 mol L<sup>-1</sup>, a 10 mL de amostra (pH 6,2±0,1). Sob agitação (2000 rpm), foi realizada a etapa de deposição em -1100 mV (tempo de deposição variável) em eletrodo de mercúrio operando no modo gota pendente. Após período de quiescência de 10 s, os voltamogramas de pulso diferencial foram coletados pela varredura de potenciais de -1000 a -1450 mV (em 4 mV s<sup>-1</sup>; amplitude de pulso: -50 mV). Um fio de platina foi adotado como eletrodo auxiliar e os potenciais foram cotados frente a um eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>. Foi observado um deslocamento no sentido de potenciais mais positivos, no potencial de redução do analito, de acordo com o aumento da  $\mu$  do meio. A variação do

34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

potencial de deposição em função da intensidade da corrente de pico revelou um comportamento mais pronunciado na ausência de matéria orgânica dissolvida para as matrizes investigadas. Na variação do tempo de deposição *versus* corrente de pico, foi evidenciada a influência da concentração de cloretos bem como da matéria orgânica dissolvida devido à saturação da superfície do eletrodo de mercúrio. A dependência entre a função corrente (razão entre corrente de redução e a raiz quadrada da velocidade de varredura) e a velocidade de varredura caracterizou o sistema como tipicamente catalítico<sup>2</sup>. Foram obtidos valores em ensaio de recuperação na faixa de 98,95 a 119,4%, para todas as matrizes salinas, em 0,2 µg L<sup>-1</sup> Cr(VI). Foi observado um desvio padrão relativo de 1,71% ( $n=5$ ) para 0,2 µg L<sup>-1</sup> Cr(VI), bem como um limite de detecção de 14,0 ng L<sup>-1</sup> ( $n=10$ ; 20 s deposição). Na análise de especiação de cromo, foi evidenciada a presença predominante da espécie Cr(VI) em água do mar (0,26 µg L<sup>-1</sup>) e concentrado salino de hemodiálise (0,10 µg L<sup>-1</sup>). As condições redox do meio estabilizaram Cr(III) em fluido hidrotermal (0,095 µg L<sup>-1</sup>). A exatidão do método foi evidenciada através da análise de material de referência certificado (água do mar, NASS-5), para qual a concentração de cromo total foi estimada como 112±4 ng L<sup>-1</sup> ( $n=3$ ) (40 s deposição), frente ao valor certificado de 110±15 ng L<sup>-1</sup>.

### Conclusões

A AdSV aliada ao sistema catalítico Cr-DTPA-nitrato foi otimizada considerando-se a presença de matéria orgânica dissolvida e a força iônica do meio, sendo a análise de especiação de cromo aplicada com requerida sensibilidade a amostras de água do mar, fluido hidrotermal e concentrado salino de hemodiálise.

### Agradecimentos

Capes/DAAD (Probral 240/06); CNPq.

<sup>1</sup> Sander, S.; Navrátil, T.; Basová, P. *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1133.

<sup>2</sup> Lange, B.; van den Berg, C.M. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *418*, 33.