

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO COBRE PELO FENOL VERMELHO + H_2O_2

VERA MARIA SOARES

Aux. de Ensino do Dep. de Química da
UFRPE.

RIVALDO ALVES RODRIGUES

Prof. Assistente do Dep. de Química da
UFRPE.

O método fundamenta-se na reação de descolorimento do fenol vermelho pelo H_2O_2 catalisada pelo ion Cu^{+2} . As condições que mais favoreceram a reação foram: em balões de 25 ml, adicionou-se 1,25 ml do tampão $KH_2PO_4/NaOH$ pH = 6,0, 2,5 ml de H_2O_2 a 3%, 5,6 ml de fenol vermelho a 0,01%, alíquotas de solução de Cu^{+2} , e água destilada para completar o volume, aquecimento a 70°C num banho termostático durante 20 minutos, resfriamento num banho de gelo por 5 minutos e leitura espectrofotométrica a 425 nm contra a água. A lei de Lambert – Beer foi obedecida num intervalo de concentração de $0,4 \times 10^{-2}$ a $2,8 \times 10^{-2} \mu g$ de Cu^{+2} /ml, o erro relativo foi em torno de 3,40% e o coeficiente de absorvidade molar foi de $1,32 \times 10^6 \text{ mol.}^{-1} \text{ l. cm}^{-1}$. Interferem na proporção de 1:1 Al^{+3} ; 1:10 Bi^{+3} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Ce^{+4} , Pt^{+4} , Rh^{+3} , Co^{+2} , Re^{+7} , Ag^{+1} ; 1:100 Hg^{+2} , Cr^{+3} , Zn^{+2} , $C_2O_4^{-2}$ e 1:1000 Pb^{+2} , Cd^{+2} , Os^{+8} , Pd^{+2} , e Mo^{+6} . O método foi aplicado numa amostra de solo geoquímico que continha 53,24 ppm de Cu^{+2} , apresentando um desvio em torno de 2,92% em comparação com o método de absorção atômica.

INTRODUÇÃO

O fenol vermelho também conhecido como fenolsulfoneftaleína, p-HOC₆H₄(SO₃H–C₆H₄)C:C₆H₄:O (p), tem peso molecular 354,387. É um pó vermelho

muito estável no ar. E solúvel em água e álcool e muito solúvel em solução de hidróxidos alcalinos e carbonatos. E quase insolúvel em clorofórmio.¹¹

O fenol vermelho é um indicador ácido-base que pertence à classe das sulfonftaleínas. As cores de suas soluções são estáveis por longo tempo se conservadas em soluções tampões.⁹ Apresenta duas nítidas mudanças de cor. A segunda mudança de coloração é mais usada e ocorre num pH entre 6,4 e 8,0 passando da cor amarela a vermelha.⁷

Usou-se a reação de descoloramento da solução amarela de fenol vermelho pH = 6,0, pelo peróxido de hidrogênio, catalisada pelo ion Cu^{+2} para determinação do ion Cu^{+2} . Nesta reação, possivelmente o ion Cu^{+2} oxida o fenol vermelho para um produto descolorido e se reduz para Cu^{+1} e o peróxido de hidrogênio retorna o catalisador ao seu estado de oxidação anterior.³

MATERIAL E MÉTODOS

Na parte experimental foram utilizados:

- a) espectrofotômetro — Espectromonn, modelo 204, ultravioleta — visível (Hungria);
- b) agitador com controle termostático acoplado, Ministat, tipo 607 (Hungria);
- c) Cubetas de vidro 1 cm de luz;
- d) aparelho medidor de pH Metronic;
- e) solução de fenol vermelho.⁶ O reagente fenol vermelho é solúvel em água na presença de hidróxido de sódio. Na preparação da solução, pesou-se 0,1 g do indicador e dissolveu-se em 3ml de NaOH 0,1 M, diluiu-se para 100 ml com água destilada. Em seguida, procedeu-se a uma diluição de 1:10 nos experimentos;
- f) solução padrão de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Preparou-se a solução estoque na concentração de 100/ μg de Cu^{+2} /ml e padronizou-se segundo o método volumétrico do EDTA⁵, empregando-se a murexida como indicador. Usou-se nos experimentos solução de CuSO_4 contendo 0,1/ μg Cu^{+2} /ml;
- g) solução de peróxido de hidrogênio a 3%. Preparada a partir da solução de peróxido de hidrogênio a 30%. Devido a instabilidade do reagente H_2O_2 , a solução diluída era sempre preparada na hora de ser utilizada.
- h) solução padrão de NaOH 0,1 M;
- i) solução de KH_2PO_4 0,1 M. Preparada com sal livre de umidade e conservada a baixa temperatura em geladeira.

Espectro de absorção do fenol vermelho

Quando se mantém o pH de uma solução aquosa de fenol vermelho em pH =

6,0, com o sistema tamponante $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$, a solução amarela apresenta uma absorbância máxima num comprimento de onda de 425 nm.

De acordo com o gráfico 1, a reação de oxidação do fenol ver H_2O_2 , é uma reação de descolorimento catalisada pelo ion Cu^{+2} .

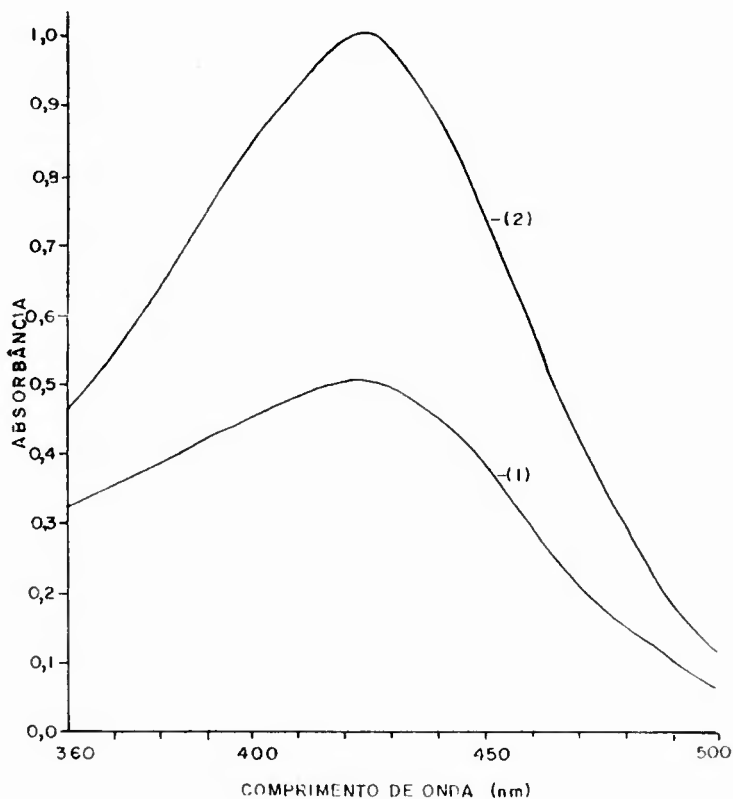


Gráfico 1 Espectro de absorção do fenol vermelho em pH = 6,0: (1): Reação catalizada; (2) Não catalizada

Curva de calibração

Antes de se proceder o levantamento da curva de calibração, foram selecionadas, experimentalmente, as condições que mais favorecessem a reação catalisada e que possibilitassem uma maior diferença entre branco e amostra.

No levantamento da curva de calibração da determinação do ion Cu^{+2} procedeu-se da seguinte maneira: em balões aferidos de 25 ml coloca-se, sucessivamente, 1,25 ml de solução do tampão¹ $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$ pH = 6,0, 5,6 ml de solução de fenol vermelho a 0,01%, 2,5 ml de solução de H_2O_2 a 3%, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 6 e 7 ml de solução padrão de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ contendo 0,1 μg de Cu^{+2}/ml . Completou-se o volume dos balões com água destilada. Transferiu-se, de cada balão, uma alíquota de 10 ml para um tubo de ensaio, aquecendo-se durante 20 minutos num banho de água controlado termostaticamente para 70°C. A seguir, resfriou-se a solução num banho de gelo fundente durante 5 minutos e depois por igual período, foi colocado na temperatura ambiente, efetuando-se imediatamente as leituras espectrofotométricas contra a água no comprimento de onda de 425 nm.

Uma amostra em branco, isto é, que não continha o ion Cu^{+2} , foi preparada da mesma maneira e submetida às mesmas condições.

No estudo da curva de calibração considerou-se 7 pontos e cada ponto foi repetido 7 vezes, de acordo com a tabela 1. As leituras obtidas foram submetidas ao teste T, segundo tabela 2 e corrigidos segundo o tratamento estatístico da regressão linear conforme tabela 3.⁴

Tabela 1 - Variação da absorbância do fenol vermelho em função da concentração de Cu^{+2}

PONTOS	CONCENTRAÇÃO DE Cu^{+2} ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	DETERMINAÇÕES (ABSORBÂNCIAS)							VALOR MÉDIO (y)
		1	2	3	4	5	6	7	
0	0	1,050	1,050	1,075	1,100	1,100	1,100	1,075	1,078
1	$0,4 \times 10^{-2}$	0,960	0,940	0,980	1,000	1,000	0,970	1,000	0,978
2	$0,8 \times 10^{-2}$	0,900	0,880	0,900	0,900	0,920	0,920	0,900	0,903
3	$1,2 \times 10^{-2}$	0,800	0,780	0,770	0,810	0,820	0,820	0,780	0,797
4	$1,6 \times 10^{-2}$	0,710	0,710	0,670	0,740	0,720	0,740	0,680	0,710
5	$2,0 \times 10^{-2}$	0,610	0,610	0,590	0,660	0,600	0,640	0,610	0,617
6	$2,4 \times 10^{-2}$	0,510	0,500	0,510	0,590	0,540	0,580	0,550	0,540
7	$2,8 \times 10^{-2}$	0,430	0,450	0,450	0,500	0,450	0,510	0,470	0,466

Tabela 2 – Aplicação do teste T aos pontos da curva de calibração da determinação do Cu^{+2} pelo fenol vermelho

PONTOS	S_1	T_1	T_7	T_{tabelado} $n = 7 \alpha = 0,05$
0	0,021	1,333	1,048	2,093
1	0,022	1,727	1,000	2,093
2	0,013	1,769	1,308	2,093
3	0,019	1,421	1,210	2,093
4	0,025	1,600	1,200	2,093
5	0,022	1,227	1,954	2,093
6	0,033	1,212	1,515	2,093
7	0,027	1,333	1,630	2,093

Tabela 3 – Tratamento estatístico dos pontos da curva de calibração da determinação de Cu^{+2} pelo método da regressão linear

PONTOS	x_1 ($\times 10^{-2}$)	y_i	x_i^2	$x_i \cdot y_i$	y_i	DIFERENÇA EM RELAÇÃO AO BRANCO
0	0	1,078	0,00	0,0000	1,069	0,000
1	0,4	0,978	0,16	0,3912	0,981	0,088
2	0,8	0,903	0,64	0,7224	0,893	0,176
3	1,2	0,797	1,44	0,9564	0,805	0,264
4	1,6	0,710	2,56	1,1360	0,717	0,352
5	2,0	0,617	4,00	1,2340	0,629	0,440
6	2,4	0,540	5,76	1,2960	0,541	0,528
7	2,8	0,466	7,84	1,3048	0,453	0,616
Somatório	11,2	6,089	22,4	7,048		

Como se trata de uma reação de oxidação por descoloramento, o gráfico 2 foi construído com base na diferença entre o valor médio da absorbância do branco e os valores médios das absorbâncias de cada ponto corrigidos, por tratamento estatístico.

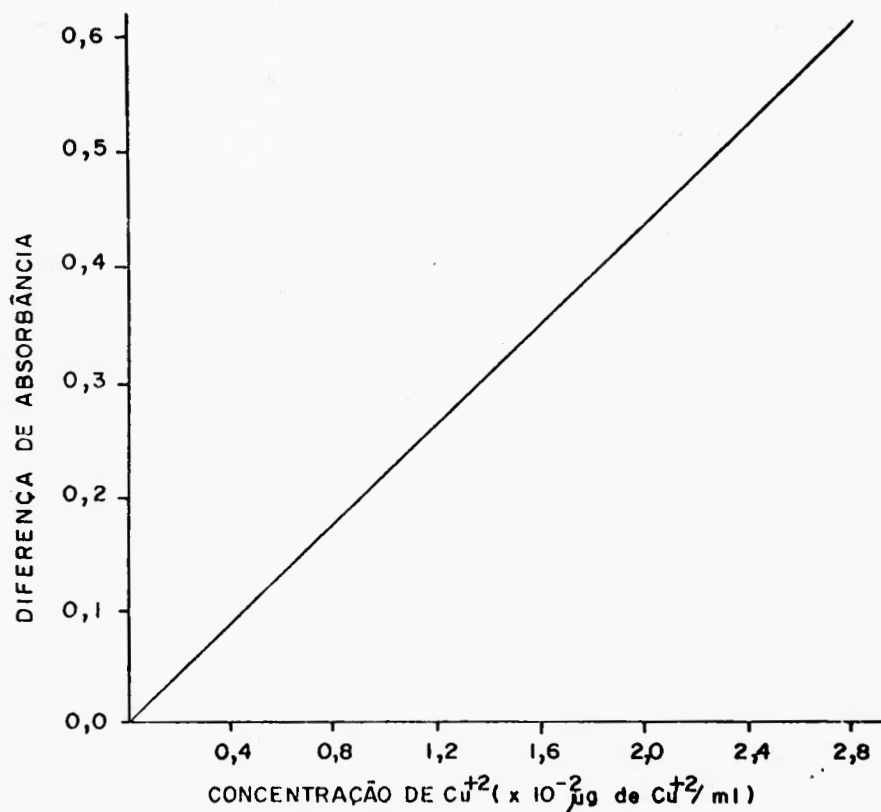


Gráfico 2 - Curva de calibração

Tabela 4 – Estudos dos interferentes do método

ION	SAL	PROPORÇÃO Cu ⁺² : íon interferente				TIPO DE INTERFERÊNCIA (%)
		1:1	1:10	1:100	1:100	
Pb ⁺²	Pb(NO ₃) ₂				+	Catálise
Ba ⁺²	BaCl ₂ .2H ₂ O					
Hg ⁺²	HgCl ₂			+	+	Inibição
Bi ⁺³	Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O		+	+	+	Inibição
Sr ⁺²	SrCl ₂ .6H ₂ O					
Ca ⁺²	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O					
Fe ⁺³	FeCl ₃ .6H ₂ O		+	+	+	Inibição e Catálise
Mn ⁺²	MnSO ₄ .H ₂ O		+	+	+	Catálise
Mg ⁺²	MgSO ₄ .H ₂ O					
Li ⁺¹	LiCl					
Zn ⁺²	ZnSO ₄			+	+	Inibição
Ce ⁺⁴	Ce(SO ₄) ₂		+	+	+	Inibição
Al ⁺³	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	+		+	+	Inibição
Cd ⁺²	CdCl ₂ .H ₂ O				+	Inibição
Os ⁺⁸	OsO ₄				+	Inibição
Pd ⁺²	PdCl ₂				+	Catálise
Mo ⁺⁶	(NH ₄) ₆ MoO ₂₄ .4H ₂ O				+	Inibição
Ni ⁺²	NiSO ₄ .H ₂ O					
NH ₄ ⁺¹	NH ₄ Cl					
Pt ⁺⁴	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O		+	+	+	Inibição
Rh ⁺³	RhCl ₃ .3H ₂ O		+	+	+	Inibição
Co ⁺²	CoCl ₂ .6H ₂ O		+	+	+	Catálise
Re ⁺⁷	HReO ₄		+	+	+	Inibição
Ag ⁺¹	AgNO ₃		+	+	+	Inibição
Cr ⁺³	CrCl ₃ .6H ₂ O			+	+	Catálise
CO ₃ ⁻²	Na ₂ CO ₃					
SO ₄ ⁻²	Na ₂ SO ₄					
C ₂ O ₄ ⁻²	Na ₂ C ₂ O ₄		+	+	+	Inibição

Coefficiente de absorvidade

O coeficiente de absorvidade molar² que é uma constante que permite avaliar a sensibilidade do método; foi calculado para o ponto médio da curva de calibração.

$$\Sigma = 1,32 \times 10^6 \text{ mol.}^{-1} \text{ l. cm}^{-1}.$$

Estudos dos interferentes

Para avaliar a seletividade do método, foi estudado o efeito de outros íons na determinação do íon Cu^{+2} dentro das condições da curva de calibração. Ficou observado dois tipos de interferência: catálise e inibição, conforme tabela 4.

APLICAÇÃO DO MÉTODO

O método foi aplicado numa amostra de solo geoquímico cujo teor de cobre, determinado por absorção atômica foi de 53,25 ppm, efetuando-se a extração de Cu^{+2} dessa amostra com ácido perclórico concentrado, segundo a técnica seguinte⁸:

2g da amostra foram tratadas com 20 ml de HClO_4 concentrado, efetuando-se a digestão da amostra durante algumas horas.

A seguir, efetuou-se a filtração à vácuo e lavou-se o resíduo com HCl 0,1 M, completou-se o volume para 100ml com água destilada. Transferiu-se uma alíquota de 50 ml para uma cápsula de porcelana e evaporou-se até à secura. Dissolveu-se o resíduo sólido com a água destilada e transferiu-se para um Becker de 100 ml, efetuando-se a precipitação dos hidróxidos insolúveis com NH_3 concentrado em excesso. Filtrou-se e lavou-se o precipitado com solução diluída de NH_3 ¹⁰, juntando-se o filtrado e a solução de lavagem. Para evitar a coprecipitação do Cu^{+2} com os hidróxidos insolúveis, dissolveu-se, o precipitado com H_2SO_4 diluído, repetindo-se as operações anteriores de precipitação, filtração e lavagem, juntando-se os filtrados e desprezando-se o precipitado. Acidificou-se o filtrado com HCl concentrado, evaporou-se até à secura, diluiu-se um pouco, com água destilada e tratou-se com HCl 0,3 M, precipitou-se, com solução de Na_2S a 2%¹⁰ a quente. Lavou-se o precipitado com solução de NH_4Cl 1% e dissolveu-se com solução quente de HNO_3 a 20%. Evaporou-se a solução até à secura e tratou-se o resíduo com 0,5 ml de H_2SO_4 concentrado, diluiu-se com água destilada e corrigiu-se o pH para 6,0 com solução de NaOH . Completou-se o volume para 250 ml, com água destilada. Tomou-se 1,5 ml adotando-se daí por diante, o mesmo procedimento da curva de calibração.

RESULTADOS

Procedeu-se a três determinações paralelas e a diferença de absorbância entre o branco e a amostra, foi lançada na curva de calibração, calculando-se por interpolação a concentração de Cu^{+2} em $\mu\text{g/ml}$.

Para efeito de comparação da exatidão do método calculou-se o teor de cobre pelo método da absorção atômica, ocorrendo um desvio médio de 2,92%.

Tabela 5 – Resultados comparativos na análise de solo geoquímico químico

ENSAIOS	DIFERENÇA DE ABSORBÂNCIA	TEOR DE COBRE EM ppm ABSORÇÃO ATÔMICA	MÉTODO	DESVIO RELATIVO
1	0,293	53,25	55,00	3,29%
2	0,273	53,25	51,25	3,76%
3	0,288	53,25	54,17	1,72%

CONCLUSÕES

A reação de oxidação do fenol vermelho pelo peróxido de hidrogênio é uma reação de descolorimento cuja absorbância máxima, situada no comprimento de onda de 425nm, depende linearmente da concentração de Cu^{+2} , sendo utilizada na determinação de Cu^{+2} .

A lei de Lambert – Beer é obedecida num intervalo de concentração de $0,4 \times 10^{-2}$ a $2,8 \times 10^{-2}$ μg de Cu^{+2} ml, o erro relativo situou-se em torno de 3,40%, e o coeficiente de absorvidade molar foi de $1,32 \times 10^6 \text{ mol.}^{-1} \text{ l. cm}^{-1}$, demonstrando que o método é bastante sensível.

O método é seletivo, possuindo poucos interferentes e foi aplicado para determinar cobre numa amostra de solo geoquímico apresentando um desvio de 2,92% em comparação com o método de absorção atômica.

ABSTRACT

A new kinetic catalytic method of spectrophotometric determination of Cu^{+2} was developed based on the reaction of oxidation by discoloration of red phenol with H_2O_2 . The conditions that favored the reaction were: using 25 ml flasks, added 1,25ml of buffer solution $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$ pH = 6.0, 2.5 ml of H_2O_2 at 3%, 5.6 ml of red phenol at 0.01%, aliquots of solution of Cu^{+2} , and distilled water to complete the volume. The solution was heated to 70°C in a thermostatic bath during 20 minutes, cooled in an ice bath for 5 minutos and a spectrophotometric reading was taken at 425 nm against the water. The Lambert – Beer law followed in an interval of concentration of 0.4×10^{-2} for 2.8×10^{-2} μg of Cu^{+2}/ml . The relative error was approximately 3.40% and molar extinction coefficient was $1.32 \times 10^6 \text{ mol. l.cm}^{-1}$. Interfere in the proportion of 1:1 Al^{+3} ; 1:10 Bi^{+3} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Ce^{+4} , Pt^{+4} , Rh^{+3} , Co^{+2} , Re^{+7} , Ag^{+1} ; 1:100 Hg^{+2} , Cr^{+3} , Zn^{+2} , $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$; and 1:1000 Pb^{+2} , Cd^{+2} , Os^{+8} , Pd^{+2} and Mo^{+6} . The method was applied on sample of geochemical soil that contained 53.25 ppm of Cu^{+2} , presenting a difference of approximately 2.92% in comparison with atomic absorption method.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – ASSUMPÇÃO, Rosely Maria Viegas & MORITA, Tokio. Reagentes gerais especiais. In: – *Manual de soluções, reagentes e solventes*. São Paulo. E. Blucher, 1968, cap.4, p.274.
- 2 – BABKO, Anatoly K. & PILIPENKO, Anatoly T. Absorption of light by coloured solutions. In: –. *Photometric analysis*. Moscow, Mir Publ., 1971. p.35-7.
- 3 – BONTCHEV, P. R. Catalytic reactions II. *Talanta*, Elmsford, 17:499-513.1970.
- 4 – ECKSCHLAGER, Karel. *Errors measurements and results in chemical analysis*. London, Van Nostrand, 1969. 151 p.
- 5 – FLASCHK, H. A. *EDTA titration an introduction to theory and practice*. 2. ed. Oxford, Pergamon, 1967. p.85.
- 6 – KOLTHOFF, Izaak Maurits & SANDELL, Ernest Bugar. Theory of acidimetry and alkalimetry. In: –. *Textbook of quantitative inorganic analysis*. 3. ed. New York, Macmillan, 1952. p. 427-430.
- 7 – LUCAS, Ramart. The structure of dayes on the basis of theit absorption spectra. Phtaleins and sulfonephthaliens. *Chimie & Industrie*, Paris, 45:289-98, Mar. 1941.
- 8 – SANDELL, Ernest Burges. Copper. In: –. *Colorimetric determination fo traces of metals*. 3. ed. London, Intercience, 1959. v.3, cap. 16, p. 461.
- 9 – SMITH, Thomas Brooks. Buffer solutions and indications. In: –. *Analytical processes, a physical chemical interpretation*. 2. ed. London, E. Arnold, 1957. cap. 8. p.441-52.
- 10 – VOGEL, I. Arthur. Reacciones de los iones de metales o cations. In: –. *Química analítica cualitativa*. 4. ed. Buenos Aires, Kapelus, 1959. cap. 3, p. 149-64.
- 11 – WELCHER, Frank Johnson. Miscellaneous dyes. In: –. *Organic analytical reagents*. 3. ed. New York, Van Nostrand, 1948. v.4, cap. 16, p. 546-7.