

O MÉTODO COLORIMÉTRICO DA 1,10-FENANTROLINA NA  
DETERMINAÇÃO DO FERRO

VALDOMIRO CORRÊA DE BITTENCOURT

Engenheiro-Agrônomo

Cadeira nº 10

Química Analítica e Físico Química

E.S.A. "Luiz de Queiroz"

U.S.P.

Tese apresentada à E.S.A. "Luiz de Queiroz" para obtenção do  
título de "Doutor em Agronomia"

PIRACICABA

ESTADO DE S. PAULO - BRASIL

Setembro de 1965

E R R A T A

Página	Parágrafo	Linha	Onde se lê	Leia-se
5	7	4	3,5100g	35,1000g
6	1	1	50 miligramas	500 miligramas
6	1	3	100 microgramas	1000 microgramas
6	1	4	30-70-100-125-150 e 175	3,0-7,0-10,0-12,5-15,0 e 17,5
11	2	2	1 ml das soluções padrões de ferro e 1 ml das soluções de ferro	1 ml das solução padrões de ferro
53	2	1	ciaram	citaram
57	1	4	2 a 30 ppm	3 a 40 ppm
67	1	1/2	e silico-argilosos, a solubilização	e silico-argilosos. Recomenda a solubilização.
78	3	1	Rockefeller	Rockefeller
Página	Quadro nº	Correção		
6	1	no alto da 1ª coluna inserir %.		
31	12	Os valores do quadro referem-se a soluções padrões contendo 1 e 3 ppm de ferro.		
57	34	Onde se lê Rigbon leia-se Ringbon.		
68	41	Na primeira coluna em lugar de "refratários" leia-se "refratário".		

-continua-

-continuação-

Página	Figura nº	Correção
15	2	No eixo das ordenadas, os valores referem-se a "absorbância".
55	5	Onde se lê "Rigbon" leia-se "Ringbon".

OBSERVAÇÃO: As colunas foram numeradas da esquerda para a direita.

E. R. R. A. T. A.

Página	Parágrafo	Linha	Onde se lê	Leia-se:
5	7	4	3,5100g	35,1000g
6	1	1	50 miligramas	500 miligramas
6	1	3	100 microgramas	1000 microgramas
6	1	4	30-70-100-125-150 e 175	3,0-7,0-10,0-12,5-15,0 e 17,5
11	2	2	1 ml das soluções padrões de ferro e 1 ml das soluções de ferro	1 ml das soluções padrões de ferro
53	2	1	ciaram	citaram
57	1	4	2 a 30 ppm	3 a 40 ppm
67	1	1/2	e silício-argilosos, a solubilização	e silício-argilosos. Recomenda a solubilização.
78	3	1	Rockefeller	Rockefeller
Página	Quadro nº	Correção		
6	1	no alto da 1ª coluna inserir %.		
31	12	Os valores do quadro referem-se a soluções padrões contendo 1 e 3 ppm de ferro.		
57	34	Onde se lê Rigbon leia-se Ringbon.		
68	41	Na primeira coluna em lugar de "refratários" leia-se "refratário".		

-continua-

-continuação-

Página	Figura nº	Correção
15	2	No eixo das ordenadas, os valores referem-se a "absorbância".
55	5	Onde se lê "Rigbon" leia-se "Ringbon".

OBSERVAÇÃO: As colunas foram numeradas da esquerda para a direita.

A minha mãe, esposa e filhas

dedico.

## ÍNDICE GERAL

I -	INTRODUÇÃO.....	1
II -	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
III -	PARTE EXPERIMENTAL.....	4
1	Estudo experimental do método.....	4
1.1	Estudo das soluções redutoras.....	4
1.1.1	Hidroquinona.....	5
1.1.2	Cloridrato de hidroxilamina.....	8
1.1.3	Ácido ascórbico.....	10
1.2	Escolha do comprimento de onda.....	12
1.3	Escolha do filtro.....	13
1.4	Estudo das soluções tampões.....	16
1.4.1	Solução de citrato de sódio.....	17
1.4.2	Solução de acetato de sódio.....	19
1.5	Estudo da velocidade da reação.....	19
1.6	Estudo da concentração de 1,10-fenantro- lina.....	21
	Interferência dos diversos íons.....	26
	Influência do fósforo.....	27
	Influência do íon alumínio.....	30
1.7.3	Influência conjunta dos íons alumínio e fosfato.....	33
1.7.4	Influência do íon cálcio e do íon magné- sio.....	35
1.7.5	Influência do íon manganês.....	37
1.7.6	Influência do íon zinco.....	38
1.7.7	Influência do íon cobre.....	41
1.7.8	Influência do molibdênio.....	48
1.7.9	Influência do cobalto.....	49

-continúa-

-continuação-

	Influência do vanádio.....	51
	Influência do titânio.....	52
	Influência do ânion perclorato.....	53
1.8	Estudo da amplitude, precisão e exatidão do método da 1,10-fenantrolina...	54
2	Aplicações do método.....	60
2.1	Determinação do ferro em vegetais....	60
	Estudo da decomposição das amostras..	60
2.2	Determinação do ferro em rochas carbonatadas, fosfáticas e adubos fosfatados.....	66
2.3	Determinação do ferro em argilas e refratários.....	66
IV -	CONCLUSÕES.....	69
V	RESUMO.....	71
VI -	BIBLIOGRAFIA CITADA.....	73
	AGRADECIMENTOS.....	78

+ + +

## ÍNDICE DOS QUADROS

<u>QUADRO 1</u>	- Variação da absorbância em função da concentração de ferro e de hidroquinona.....	6
<u>QUADRO 2</u>	- Estudo da capacidade redutora da solução aquosa de hidroquinona a 1 % quando conservada em temperatura ambiente (amb) e em refrigerador (refrig). Dados fornecidos em absorbância A, em função do tempo de conservação da solução de hidroquinona.....	7
<u>QUADRO 3</u>	- Variação da absorbância em função da quantidade ou da concentração da solução de cloridrato de hidroxilamina.....	9
<u>QUADRO 4</u>	- Estudo da capacidade redutora da solução aquosa de cloridrato de hidroxilamina a 10 % quando conservada em temperatura ambiente (amb) e em refrigerador (refrig). Dados fornecidos em absorbância A, em função do tempo de conservação da solução de cloridrato de hidroxilamina.....	10
<u>QUADRO 5</u>	- Variação da absorbância em função da quantidade ou da concentração de solução de ácido ascórbico.....	11
<u>QUADRO 6</u>	- Estudo da capacidade redutora da solução aquosa de ácido ascórbico a 1 %, quando conservada em temperatura ambiente (amb) e em refrigerador (refrig). Dados fornecidos em absorbância A, em função do tempo de conservação da solução de ácido ascórbico.....	12
<u>QUADRO 7</u>	- Variação da transmitância das soluções padrões de ferro em função da quantidade de ci	

-continuação-

	trato de sódio., do pH e da natureza do redutor.....	18
<u>QUADRO 8-</u>	Variação da transmitância das soluções padrões de ferro em função da quantidade de acetato de sódio, do pH e da natureza do redutor.....	20
<u>QUADRO 9-</u>	Variação da transmitância das soluções padrões de ferro em função da quantidade ou da concentração de 1,10-fenantrolina, em presença de ácido ascórbico (ascorbi) e de hidroquinona (hidr).....	25
<u>QUADRO 10-</u>	Variação da transmitância das soluções padrões de ferro em função de várias quantidades de fósforo na forma de $H_2PO_4^-$ , do redutor da solução tampão e do intervalo de tempo de leitura.....	28
<u>QUADRO 11-</u>	Variação da transmitância das soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de fósforo, na forma de $P_2O_7^{-4}$ , do redutor e do intervalo de tempo de leitura.	29
<u>QUADRO 12-</u>	Variação da transmitância das soluções padrões, contendo 2 ppm de ferro, em função de várias quantidades de alumínio, do redutor e do intervalo de tempo de leitura.....	31
<u>QUADRO 13-</u>	Variação da transmitância das soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de hidroquinona, de alumínio e do intervalo de tempo de leitura.....	32
<u>QUADRO 14-</u>	Variação da transmitância das soluções pa-	

-continuação-

	drões contendo 2 ppm de ferro, em função de várias quantidades de alumínio e de fósforo, na forma de $H_2PO_4^-$ .....	34
<u>QUADRO 15</u>	- Variação da transmitância das soluções padrões contendo 2 ppm de ferro, em função de várias quantidades de citrato de sódio, de alumínio e de fósforo.....	35
<u>QUADRO 16</u>	- Variação da transmitância das soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de cálcio.....	36
<u>QUADRO 17</u>	- Variação da transmitância das soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de magnésio.....	37
<u>QUADRO 18</u>	- Variação da transmitância das soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de manganês.....	38
<u>QUADRO 19</u>	- Variação da transmitância das soluções padrões de ferro, em função de várias • quantidades de zinco e de 1,10-fenantro <u>lina</u> .....	40
<u>QUADRO 20</u>	- Variação da transmitância das soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de zinco (segundo Margerum & Banks)	41
<u>QUADRO 21</u>	- Variação da transmitância das soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de cobre.....	42
<u>QUADRO 22</u>	- Variação da transmitância das soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de cobre e de 1,10-fenantro <u>lina</u>	

-continuação-

lina.....	43
<u>QUADRO 23</u> - Influência do pH na complexação do cobre pela tiouréia.....	44
<u>QUADRO 24</u> - Influência do pH na estabilidade dos complexos cobre-1,10-fenantrolina e cobre-tiouréia.....	45
<u>QUADRO 25</u> - Quantidade necessária de tiouréia para complexação de várias quantidades de cobre.....	46
<u>QUADRO 26</u> - Variação da transmitância das soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de cobre, em presença de tiouréia	47
<u>QUADRO 27</u> - Variação da transmitância das soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de molibdênio.....	48
<u>QUADRO 28</u> - Variação da transmitância das soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de cobalto.....	50
<u>QUADRO 29</u> - Variação da transmitância de soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de cobalto e de 1,10-fenantrolina	50
<u>QUADRO 30</u> - Variação da transmitância das soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de vanádio.....	51
<u>QUADRO 31</u> - Variação da transmitância das soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de titânio.....	52
<u>QUADRO 32</u> - Variação da transmitância de soluções padrões de ferro, em função de várias quan-	

-continuação-

	tidades de ânion perclórico.....	53
<u>QUADRO 33</u>	- Variação do erro relativo da concentração, em função do erro fotométrico absoluto de 1 %, para as diversas amplitudes de concentração e para vários comprimentos de onda.....	56
<u>QUADRO 34</u>	- Concentrações de ferro, obtidas através de gráfico e de cálculo (segundo Ringbon), para diferentes comprimentos de onda.....	57
<u>QUADRO 35</u>	- Variação do erro relativo da concentração, em função do erro fotométrico absoluto de 1 %, para os comprimentos de onda de 400 e 560 milimicrons, pela técnica de espectrofotometria diferencial....	58
<u>QUADRO 36</u>	- Resultados da determinação do ferro em vegetais. Estudo da retenção do elemento pelo resíduo resultantes do ataque por via úmida.....	62
<u>QUADRO 37</u>	- Resultados da determinação do ferro em vegetais. Recuperação do elemento.....	63
<u>QUADRO 38</u>	- Resultados da determinação do ferro em vegetais. Estudo da retenção do elemento pela sílica resultante da incineração das amostras.....	64
<u>QUADRO 39</u>	- Resultados da determinação do ferro em diversos vegetais.....	65
<u>QUADRO 40</u>	- Resultados da determinação do ferro, em rochas carbonatadas, fosfáticas e adubos	

-continuação-

fosfatados, pelo método da 1,10-fenantro	
lina.....	67
<u>QUADRO 41</u> - Resultados da determinação do ferro em	
argilas e refratários aluminosos, pelo	
método da 1,10-fenantrolina,.....	68

+ + +

## ÍNDICE DAS FIGURAS

- FIGURA 1** - Curvas de absorção do complexo fenantrolina, obtidas com 4 ppm(A), 2 ppm(B), 1 ppm(C) e 0 ppm(D) de ferro, com os vários redutores..... 14
- FIGURA 2** - Absorbâncias do complexo ferro-fenantrolina, obtidas com filtro nº 50 (470-530 m $\mu$ ) (A), filtro nº 52 (485-550 m $\mu$ )(B), filtro nº 54 (520-580 m $\mu$ )(C) e filtro nº 47 (445-505 m $\mu$ )(D) para diversas concentrações de ferro..... 15
- FIGURA 3** - Recuperação do ferro de soluções padrões, contendo 2 ppm do elemento por ml, quando o complexo é formado em presença de hidroquinona (1), ácido ascórbico (2), e cloridrato de hidroxilamina (3) em meio de citrato de sódio..... 22
- FIGURA 4** - Recuperação do ferro de soluções padrões, contendo 2 ppm do elemento, quando o complexo é formado em presença de hidroquinona (1), ácido ascórbico (2) e cloridrato de hidroxilamina (3) em meio de acetato de sódio..... 23
- FIGURA 5** - Curvas do complexo ferro-fenantrolina obtidas com o comprimento de onda de 510 m $\mu$ (1), 400 m $\mu$ (2) e 560 m $\mu$ (3), segundo Rigdon..... 55
- FIGURA 6** - Curvas do complexo ferro-fenantrolina obtidas com comprimentos de onda de 400 m $\mu$ (A) e 560 m $\mu$ (B), através da espectrofotometria diferencial..... 59

+ + +

## I - INTRODUÇÃO

O ferro é um elemento de ocorrência generalizada na natureza. A concentração média na crosta terrestre é de 50.000 ppm, sendo de 86.000 ppm nas rochas básicas, 27.000 ppm nas ácidas, 33.000 ppm nas sedimentares e 38.000 ppm nos solos (HODGSON, 1963).

No solo, o ferro pode estar presente em minerais primários e secundários. Os minerais primários, que contêm ferro, são as olivinas, os piroxênios e anfibólios, chamados coletivamente de silicatos ferro-magnesianos, as micas biotitas, a hematita, a ilmenita e a magnetita. Os minerais secundários dificilmente podem ser definidos devido a sua heterogeneidade (OADES, 1963), mas a maioria é constituída de óxidos hidratados (da limonita a hematita).

A concentração total de óxidos de ferro (expresso na forma de  $Fe_2O_3$ ), nos solos do Estado de São Paulo, varia de 2,5 a 8 %, com exceção da terra roxa, que apresenta 34 % (PAIVA NETO & OUTROS, 1951).

Nas plantas, a concentração de ferro é extremamente variável, indo de 10 a várias centenas de ppm (JOHNSON & ULRICH, 1959). De acordo com Brown, citado por KRAMER & KOZLOWSKI (1960), o elemento, provavelmente, toma parte na síntese de proteínas do cloroplasto e ocorre em diversas enzimas respiratórias, tais como as peroxidases e as oxidases do citocromo. É relativamente imóvel e as deficiências geralmente se desenvolvem em tecidos novos, pois não é translocado das folhas velhas. Em solos, com altos valores de pH, a causa mais comum de deficiência de clorofila é atribuída à incapacidade do vegetal utilizar o elemento convenientemente.

Nos animais superiores, o ferro ocupa um lugar de destaque no metabolismo, porque é um constituinte estrutural da hemoglobina. Do total de ferro existente no corpo humano, aproximadamente 70 % estão presentes na hemoglobina, 3 % na mioglobina e a maioria do restante na ferritina (FRUTON & SIMONDS, 1959).

Como decorrência da importância do ferro para as diversas atividades humanas, a determinação do citado elemento apresenta um elevado interesse. De acordo com a quantidade de

ferro presente e a natureza do material a analisar, vários autores propuzeram diversos métodos, dentre os quais os métodos espectrofotométricos são importantes por sua rapidez e simplicidade.

Segundo SANDELL (1959), para determinações de pequenas quantidades de ferro, o método baseado no uso da 1,10-fenantrolina é recomendado, apesar da possível interferência do cobre, níquel e cobalto, os quais se combinam com o reagente, mesmo em pequenas concentrações. Alguns derivados da 1,10-fenantrolina e do composto semelhante 2,2'-bipiridina, têm sido preparados, porém a maioria tem se mostrado pouco superior ao composto original, exceção feita talvez ao 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, cujo complexo ferroso tem uma absorptividade molar de 22.400, comparada com aquela de 11.000 da 1,10-fenantrolina.

SMITH et al (1952) recomendam o uso do 4,7 difenil-1,10-fenantrolina na determinação de concentrações extremamente baixas de ferro. Segundo êsses autores, o composto é mais indicado na determinação de concentrações de ferro entre os limites de 0,001 a 0,01 ppm, podendo no entanto ser empregado até 1 ppm. Para concentrações maiores, recomendam o uso da 1,10-fenantrolina.

O objetivo dêste trabalho é o estudo de diversos aspectos do método de determinação colorimétrica do ferro, que se fundamenta na reação do citado elemento com a 1,10-fenantrolina. Assim, foram estudadas: influência de diversos fatores na formação e no desenvolvimento do complexo colorido, velocidade de reação, influência de diversos íons, precisão, exatidão e amplitude, e sua aplicação na análise de diversos materiais.

## II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O complexo ferro-fenantrolina, também conhecido como ferrouina, descoberto por Blau em 1898, conforme cita WELCHER (1949), foi inicialmente empregado como indicador para titulações oxidimétricas. Os trabalhos de WALDEN et al (1931, 1933) demonstraram que o composto é um indicador ideal para ser usado na presença de oxidantes enérgicos. Além de possuir um alto potencial de oxidação (1,14 volts), de ser reversível e

estável em soluções pouco ácidas ou neutras, apresenta uma intensa mudança de cor.

Os primeiros autores que usaram a 1,10-fenantrolina como reagente para a determinação de pequenas quantidades de ferro, foram SAYELL & CUNNINGHAM (1937). Observaram que as soluções, cuja concentração em ferro era da ordem de 0,1 ppm, apresentavam intensidade de cor suficiente para comparações colorimétricas visuais. Após esse trabalho, BYRNE et al (1937), empregando a mesma técnica, determinaram o elemento em questão, em uvas e vinhos, e HUMMEL & WILLARD (1938) em materiais biológicos.

FORTUNE & MELLON (1938), empregando um espectrofotômetro, realizaram um estudo crítico sobre os diversos fatores que podem afetar a formação do complexo ferro-fenantrolina, bem como a interferência de cinquenta e cinco íons. A partir de então, com base nos resultados obtidos por esses autores, inúmeras têm sido as contribuições. MEHLIG & HULLET (1942), compararam o método do dicromato de potássio com os métodos espectrofotométricos da 1,10-fenantrolina e da nitro-1,10-fenantrolina. Concluíram que os métodos espectrofotométricos são exatos e precisos.

COWLING & BENNE (1942), trabalhando com cinzas de plantas, observaram que entre os métodos colorimétricos existentes, o da 1,10-fenantrolina era o mais promissor.

Logo depois, o trabalho de BANDEMER & SCHAIBLE (1944), veio elucidar muitos aspectos das variáveis que influem sobre a reação colorida. Esses autores verificaram que o desenvolvimento da cor do complexo é alterado pela ordem e intervalo de tempo na adição dos reativos, pela temperatura da solução, natureza e quantidade de fosfato presente, bem como pelo tempo decorrido entre a adição do último reagente e a leitura.

Como o equilíbrio e a cinética da reação entre a fenantrolina e o íon ferroso são de grande importância analítica para a determinação colorimétrica do ferro, KOLTHOFF et al (1948) estabeleceram que a fenantrolina em solução aquosa comporta-se como uma base monoácida e que a constante de dissociação do íon fenantrolinium é  $1,1 \times 10^{-5}$  a 25°C.

Esses foram os trabalhos básicos, nos quais se apoiaram todos os estudos feitos posteriormente, os quais trata

ram, em sua maioria, da determinação do ferro nos mais variados materiais.

A revisão bibliográfica sôbre certos setores específicos do método da 1,10-fenantrolina será feita quando os citados setores forem tratados no presente trabalho.

### III - PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental do presente trabalho constará de um estudo dos vários fatores que podem influir sôbre o método da 1,10-fenantrolina e a sua aplicação na determinação do ferro, em vegetais, rochas, adubos, argilas e materiais refratários.

#### 1 - Estudo experimental do método

No estudo experimental do método serão considerados os seguintes aspectos: estudo das soluções redutoras, velocidade da reação, concentração da solução de 1,10-fenantrolina, soluções tampões, comprimento de onda mais adequado, interferência de diversos íons, precisão, exatidão e amplitude.

#### 1.1 - Estudo das soluções redutoras

SAYELL & CUNNINGHAM (1937), ao proporem o seu método, estabeleceram que a intensidade da cor do complexo, formado pela reação entre a 1,10-fenantrolina e o íon ferroso, em soluções pouco ácidas ou neutras, é proporcional à quantidade de ferro contida na solução. Como o elemento em solução, geralmente ocorre na forma trivalente, é necessária a redução ao estado divalente antes da adição do reagente. Assim, êsses autores, estudando vários agentes redutores, propuzeram o uso de uma solução de cloridrato de hidroxilamina.

HUMMEL & WILLARD (1938), trabalhando com materiais biológicos ricos em fosfatos, aconselharam o emprêgo de solução de hidroquinona.

MOSS & MELLON (1942) sugeriram as seguintes substâncias como redutores para o ferro: cloreto estanhoso, hidroquinona, ácido ascórbico, ditionito de sódio, sulfito de sódio, ácido sulfuroso e sulfato de hidrazina.

COWLING & BENNE (1942) mostraram que o desenvolvimento da cor do complexo é mais rápido em presença de solução de citrato de sódio, quando se substitui a solução de cloridra

to de hidroxilamina por uma de hidroquinona.

PEPI (1946) verificou que quando se usava solução de cloreto estanhoso, solução de sulfito de sódio, formaldeído ou solução de hidroquinona, os resultados apresentavam erros apreciáveis, porque essas substâncias formavam complexos com o ferro, evitando, portanto, a sua reação com a 1,10-fenantrolina. Recomendou o emprêgo de solução de cloridrato de hidroxilamina.

HATTORI & KUROHA (1962), na determinação do ferro em metais não ferrosos, usaram solução de ácido ascórbico.

Como se observa pela revisão bibliográfica apresentada, os agentes redutores mais empregados são: hidroquinona, cloridrato de hidroxilamina e ácido ascórbico, os quais, portanto, serão os estudados.

### 1.1.1 - Hidroquinona

Como o complexo ferro-fenantrolina se forma com relativa rapidez em pH 3,5-4,0, é indispensável o emprêgo de soluções tampões para correção da acidez do sistema. A literatura cita diversas soluções tampões, dentre as quais, as mais usadas, como se observará nos estudos adiante descritos, são a de citrato de sódio e a de acetato de sódio.

No estudo em aprêço, serão considerados dois aspectos: a) concentração da solução de hidroquinona e b) estabilidade da solução aquosa de hidroquinona.

#### a) Concentração da solução de hidroquinona

De acôrdo com HUMMEL & WILLARD (1938), 1 ml de uma solução a 1 % é suficiente para reduzir o ferro encontrado em materiais biológicos. Essa mesma concentração foi empregada por COWLING & BENNE (1942), na redução do elemento a ser de terminado em amostras de vegetais e por BANDEMER & SCHAIBLE (1944) quando analisaram ovos e produtos derivados.

A fim de se verificar a influência da concentração da solução de hidroquinona sôbre o desenvolvimento do complexo colorido, foram preparadas as seguintes soluções:

Solução padrão de ferro - Transferiram-se 3,5100 g do sal de Mohr ( $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) para balão volumétrico de 500 ml. Juntaram-se 50 ml de solução de ácido sulfúrico concentrado, completou-se o volume com água desmineralizada e determinou-se o ferro por dicromatometria. Transferiu-se uma alíquota,

contendo 500 miligramas do elemento, para balão de 500 ml e completou-se o volume com água desmineralizada. Esta solução continha 100 microgramas de ferro por-ml e foi denominada solução A. Transferiram-se 30-70-100-125-150 e 175 ml da solução A para balões volumétricos de 100 ml e completaram-se os volumes com água desmineralizada. Essas soluções continham, respectivamente, 30-70-100-125-150 e 175 microgramas de ferro por ml.

Solução de 1,10-fenantrolina a 0,25 % - Transferiu-se 0,2500 g do sal para copo de 100 ml, adicionaram-se 70-80 ml de água desmineralizada quente (90-100°C) e agitou-se até dissolução completa. Esfriou-se e completou-se o volume a 100 ml.

Solução de citrato de sódio a 25 % - Dissolveram-se 25 g do sal em água desmineralizada e completou-se o volume a 100 ml.

Solução de hidroquinona a 0,25-0,50-1,00-2,00 e 3,00 % - Pesar-se 0,25-0,50-1,00-2,00 e 3,00 g do sal, transferiram-se para balões volumétricos de 100 ml, dissolveram-se e completaram-se os volumes com água desmineralizada.

Procedimento:- Transferiu-se 1 ml de cada solução padrão, para balões volumétricos de 25 ml, adicionou-se 1 ml das soluções de hidroquinona, de modo a se obter as concentrações desejadas no volume final. Adicionaram-se 2 ml de solução de 1,10-fenantrolina, o volume necessário de solução de citrato de sódio de modo a se obter um pH de 3,5 e completaram-se os volumes. Conduziu-se, ao mesmo tempo, uma prova em branco, esperou-se 30 minutos e procedeu-se as leituras no colorímetro Klett-Summerson com filtro nº 50 (470-530 milimicrons). Os resultados obtidos acham-se no quadro 1.

QUADRO 1 - Variação da absorbância em função da concentração de ferro e de hidroquinona.

Concentração da solução de hidroquinona (%)	Microgramas de ferro					
	30	70	100	125	150	175
	A	A	A	A	A	A
0,25	118	266	380	475	560	650
0,50	117	266	380	475	560	645
1,00	117	266	378	475	558	650
2,00	117	265	380	476	561	649
3,00	118	268	380	474	560	650

Conforme se pode verificar, 2,5 miligramas de hidroquinona ou 1 ml de solução a 0,25 % são suficientes para re

duzir até 175 microgramas de ferro.

b) Estabilidade da solução de hidroquinona

BANDEMER & SCHAIBLE (1944) citaram que a solução de hidroquinona deve ser conservada em refrigerador e desprezada, se apresentar alguma côr.

Para se verificar a estabilidade da solução aquosa de hidroquinona, foram preparadas duas soluções a 1 %, as quais foram transferidas para frascos escuros, sendo uma delas deixada à temperatura ambiente e a outra conservada em refrigerador. Prepararam-se também soluções padrões de ferro contendo 30 e 70 microgramas do elemento por ml, conforme técnica já descrita.

Procedimento: - Um ml de cada uma das soluções do redutor foi adicionado aos baiões volumétricos de 25 ml, contendo solução padrão de ferro, em diversos intervalos de tempo. Os complexos foram obtidos como em 1.1.1 e as leituras são apresentadas no quadro 2.

QUADRO 2 - Estudo da capacidade redutora da solução aquosa de hidroquinona a 1 %, quando conservada em temperatura ambiente (amb) e em refrigerador (refrig). Dados fornecidos em Absorbância (A) em função do tempo de conservação da solução de hidroquinona.

Tempo, em horas, decorrido após a preparação da solução de hidroquinona	Microgramas de ferro			
	30		70	
	amb	refrig	amb	refrig
	A	A	A	A
4	117	117	268	266
8	117	115	268	268
12	117	116	266	269
18	116	115	267	267
24	115	117	269	267
36	118	118	268	268
48	117	117	267	268
60	116	117	268	268

Conforme se pode verificar, a solução aquosa de hidroquinona mantida em frasco escuro à temperatura ambiente, se conserva por 60 horas, dispensando, portanto, a refrigera-

ção nesse período de tempo.

### 1.1.2 - Cloridrato de hidroxilamina

O uso generalizado do cloridrato de hidroxilamina, como agente redutor para o ferro, se prende, principalmente, a sua não combinação com as substâncias mais encontradas nos diversos materiais analisados. Assim, diversos autores têm preconizado o seu emprêgo (SAYELL & CUNNINGHAM, 1937; FORTUNE & MELLON, 1938; MEHLIG & HULLET, 1942; BRABSON et al, 1946; BROWN & HAYES, 1952; MARGERUM & BANKS, 1954; GENEVOIS & LARROUQUERE, 1961; LOTT et al, 1961; VYDRA & PRIBIL, 1962; GALLO & TOLEDO, 1962; VYDRA & MARKOVA, 1963 e POIRSON et al, 1963).

Do mesmo modo que foi feito para a solução de hidroquinona, dois itens serão estudados: concentração e estabilidade da solução aquosa de cloridrato de hidroxilamina.

#### a) Concentração da solução aquosa de cloridrato de hidroxilamina

SAYELL & CUNNINGHAM (1937) afirmaram que 1 ml da solução a 10 % do redutor é suficiente para dar um desenvolvimento quantitativo da cor do complexo.

FORTUNE & MELLON (1938), empregando a mesma concentração, concluíram que é suficiente 0,1 ml da solução para reduzir um ppm de ferro.

Baseando-se nesses trabalhos, foram preparadas soluções a 0,5-1,0-2,5-5,0-7,5-10,0 e 15 %, pela dissolução de 0,50-1,00-2,50-5,00-7,50-10,0 e 15,0 g de cloridrato de hidroxilamina em 100 ml de água desmineralizada e os outros reativos conforme já foi descrito em 1.1.1.

Procedimento:- Transferiu-se 1 ml das soluções de cloridrato de hidroxilamina para balões volumétricos de 25 ml contendo uma das soluções padrões de ferro. Juntaram-se diversos reativos e obtiveram-se os complexos coloridos. Os dados encontrados estão no quadro 3. (Ver quadro 3 na página 9).

Os resultados permitem concluir que a quantidade de cloridrato de hidroxilamina influi na formação quantitativa do composto ferro-fenantrolina, sendo necessários 100 mg ou 1 ml de solução a 10 % para reduzir até 175 microgramas de ferro.

**QUADRO 3** - Variação da absorbância em função da quantidade ou da concentração da solução de cloridrato de hidroxilamina.

Concentração da solução de cloridrato de hidroxilamina g/100 ml	Microgramas de ferro					
	30	70	100	125	150	175
	A	A	A	A	A	A
0,5	65	113	118	121	125	162
1,0	99	165	180	200	220	260
2,5	109	216	260	290	470	500
5,0	117	258	320	310	510	590
7,5	116	262	340	400	530	620
10,0	117	269	380	477	558	653
15,0	117	268	381	477	559	653

b) Estabilidade da solução de cloridrato de hidroxilamina

Os autores, que têm empregado o citado redutor, não fazem referências a estabilidade da sua solução aquosa. A penas o Merck Index (1960) diz que a solução se decompõe muito devagar.

O estudo da estabilidade da solução aquosa foi realizado com a mesma técnica já descrita anteriormente, ou seja, prepararam-se duas soluções a 10 %, as quais foram transferidas para frascos escuros e conservadas a temperatura ambiente e em refrigerador. Os resultados acham-se no quadro 4. (Ver quadro 4 na página 10),

Verifica-se pelos resultados encontrados que a solução é estável durante 60 horas, a temperatura ambiente.

**QUADRO 4** - Estudo da capacidade redutora da solução aquosa de cloridrato de hidroxilamina a 10 %, quando conservada em temperatura ambiente (amb) e em refrigerador (refrig). Dados fornecidos em absorbância (A) em função do tempo de conservação da solução de **cloridrato de hidroxilamina**.

Tempo, em horas, decorrido após a preparação da solução de <b>cloridrato de hidroxilamina</b>	Microgramas de ferro			
	30		70	
	amb	refrig	amb	refrig
	A	A	A	A
4	116	117	269	267
8	116	116	270	269
12	117	117	269	268
18	118	117	267	267
24	117	118	268	268
36	117	119	266	268
48	117	117	268	267
60	118	117	267	268

### 1.1.3 - Ácido ascórbico

Os primeiros a empregarem esse redutor foram SCHULEK & FLODERER (1940), os quais estabeleceram que o ácido ascórbico pode ser usado como agente redutor em substituição ao ácido sulfuroso, na determinação do ferro pelo 2,2'-bipiridil. Logo após, MOSS & MELLON (1942), realizando um estudo de talhado dos métodos colorimétricos, que empregam o 2,2'-bipiridil e o 2,2',2''-terpiridil como reagentes para o ferro, concluíram que o cloridrato de hidroxilamina é mais efetivo, porém, recomendam entre outros, o ácido ascórbico.

a) Concentração da solução de ácido ascórbico  
HATTONI & KUROHA (1962), determinando pequenas quantidades de ferro pelo método da 1,10-fenantrolina em me -

tais não ferrosos, empregaram 1 ml de uma solução a 1 % do redutor. Por outro lado, HOLMLUND (1963), para evitar uma alteração no volume da solução, devido ao agente redutor, escolheu o ácido ascórbico para esse fim. Concluiu que 40 mg do redutor correspondiam a um largo excesso em soluções contendo 4 microgramas de ferro.

Para o estudo em apreço, foram usadas as soluções já descritas e mais soluções de ácido ascórbico a 1,2 e 5 %, as quais foram preparadas pela dissolução de 1,00-2,00 e 5,00 g de ácido p.a. em 100 ml de água desmineralizada.

Procedimento:- Transferiram-se para balões volumétricos de 25 ml, 1 ml das soluções padrões de ferro e 1 ml das soluções de ferro e 1 ml das soluções de ácido ascórbico, de modo a se obter as concentrações expressas no quadro 5. Adicionaram-se os outros reativos e obtiveram-se as absorvâncias da forma já descrita.

QUADRO 5 - Variação da absorvância(A) em função da quantidade ou da concentração da solução de ácido ascórbico.

Concentração da solução de ácido ascórbico em %	Microgramas de ferro					
	30	70	100	125	150	175
	A	A	A	A	A	A
1	117	267	381	476	562	650
2	116	268	380	474	559	651
5	117	267	379	475	560	650

Pelos dados do quadro 5, concluiu-se que 10 miligramas de ácido ascórbico são suficientes para reduzir até 175 microgramas de ferro.

b) Estabilidade da solução de ácido ascórbico

Segundo WELCHER (1947 a), o ácido ascórbico quando sêco em presença de ar, é razoavelmente estável, mas em solução aquosa altera-se rapidamente. Alcalis apressam a oxidação, enquanto ácidos retardam-na.

As condições para o estudo da estabilidade da solução de ácido ascórbico foram as mesmas dos outros redutores.

Assim, prepararam-se duas soluções a 1 % do redutor, os demais reativos e obtiveram-se as absorbâncias das soluções. Os resultados são encontrados no quadro 6.

QUADRO 6 - Estudo da capacidade redutora da solução aquosa de ácido ascórbico a 1 %, quando conservada em temperatura ambiente (amb) e em refrigerador (refrig). Dados fornecidos em absorbância (A) em função do tempo de conservação da solução de ácido ascórbico.

Tempo, em horas, decorrido após a preparação da solução de ácido ascórbico	Microgramas de ferro			
	30		70	
	amb	refrig	amb	refrig
	A	A	A	A
4	117	118	268	268
8	117	117	267	268
12	118	118	267	267
18	118	117	268	268
24	117	117	268	267
36	118	118	268	268
48	117	117	269	268
60	117	118	268	268

Os resultados do quadro 6 permitem concluir que o ácido ascórbico conserva seu poder redutor, mesmo 60 horas após a sua preparação, quando mantido em frasco escuro e à temperatura ambiente.

### 1.2 - Escolha do comprimento de onda

O primeiro estudo espectrofotométrico, sobre a curva de absorção do complexo ferro-fenantrolina, foi realizado por FORTUNE & MELLON (1938). Esses autores observaram que há um pico de absorção principal em 508 milimicrons e uma banda secundária em 474 milimicrons.

HARVEY et al (1955), estudando a determinação espectrofotométrica simultânea do ferro (II) e do ferro total

com a 1,10-fenantrolina, verificaram que a curva de absorção da ferroina mostra uma absorbância máxima em 512 milimicrons.

Para se estudar a influência do comprimento de onda na transmissão porcentual de luz do complexo, obtido com redutores diferentes, executou-se um experimento, cujos resultados acham-se representados graficamente na figura 1.

Os complexos foram obtidos, fazendo-se reagir as várias soluções padrões de ferro, com 2 ml de solução de 1,10-fenantrolina, em presença de um dos redutores já mencionados. O pH final foi corrigido a 3,5 com solução de citrato de sódio e as transmitâncias lidas em um espectrofotômetro Beckman, modelo "DB", com células de 1 cm de espessura, 30 minutos após a colocação dos reativos. O aparelho foi acertado para uma leitura 100 com água desmineralizada.

Na figura 1, encontram-se as curvas de transmissão do complexo colorido, obtidas respectivamente com solução de hidroquinona, de cloridrato de hidroxilamina e de ácido ascórbico, para os níveis de 0,0-1,0-2,0 e 3,0 ppm de ferro.

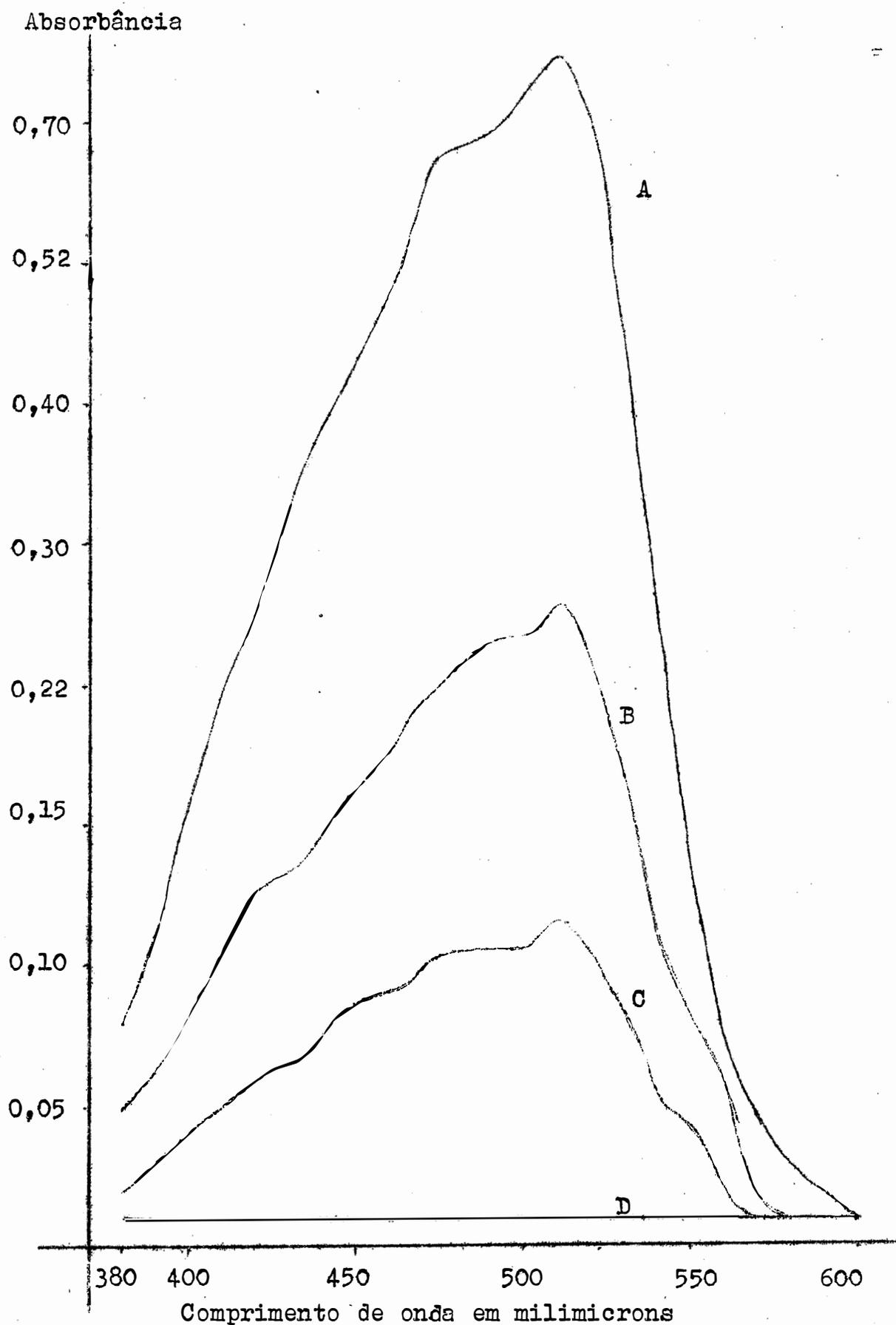
Observa-se, através do exame dessa figura, que o espectro de absorção do complexo ferro-fenantrolina apresenta um pico de absorção máxima em 510 milimicrons, independentemente do redutor usado e das diferentes concentrações de ferro.

### 1.3 - Escolha do filtro

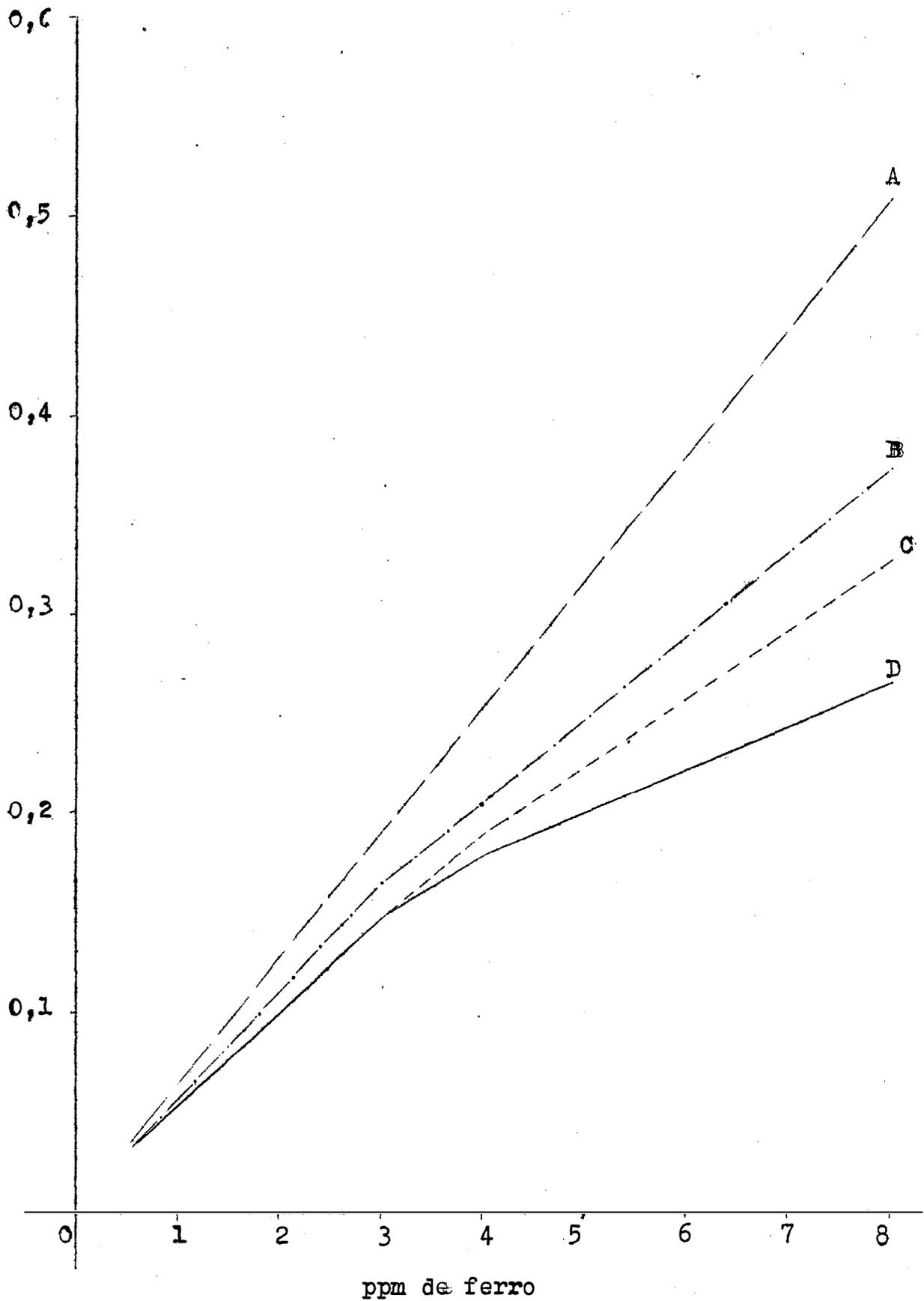
SANDELL (1959) aconselha nas determinações de rotina o uso de filtros, cujo máximo de transmissão esteja entre 480 e 520 milimicrons.

Para se verificar a influência do filtro de luz sobre a absorbância das soluções coloridas, obtiveram-se os complexos ferro-fenantrolina como em 1.2, sendo as leituras feitas em colorímetro Klett-Summerson, com filtros nº 50 (470-530m $\mu$ ) nº52 (485-550m $\mu$ ) nº54 (520-580m $\mu$ ) e nº47 (445-505m $\mu$ ). Os resultados encontrados acham-se condensados na figura 2.

De acôrdo com a figura 2, verifica-se que a curva A, traçada com o filtro nº 50, permite obter dados que apresentem maior precisão do que os obtidos com as curvas B, C e D.



**FIGURA 1** - Curvas de absorção do complexo ferro-fenantrolina, obtidas com 4 ppm (A), 2 ppm (B), 1 ppm (C) e 0 ppm (D) de ferro, com os vários redutores.



**FIGURA 2** - Absorbâncias do complexo ferro-fenantrolina, obtidos com filtro nº 50 (470-530m $\mu$ )(A), filtro nº52 (485-550m $\mu$ ) (B), filtro nº 54 (520-580m $\mu$ )(C) e filtro nº 47 (445-505m $\mu$ )(D) para diversas concentrações de Ferro.

#### 1,4 - Estudo das soluções tampões

WALDEN et al (1933) mostraram que a elevada acidez do meio retarda ou mesmo impede a reação do íon ferroso com a 1,10-fenantrolina.

SAYELL & CUNNINGHAM (1937) realizaram numerosos ensaios com a finalidade de verificar as condições mais satisfatórias de formação do complexo ferro-fenantrolina. Observaram que o fenômeno de formação do complexo é quantitativo, quando se adiciona solução de hidróxido de amônio concentrado após os outros reativos.

HUMMEL & WILLARD (1938) afirmaram que a cor vermelha-alaranjada do complexo é quantitativamente proporcional à concentração de ferro, dentro de uma faixa de pH de 2,5 a 8,0. Nas condições em que trabalharam, ajustavam o pH a 3,5 com solução de acetato de sódio 2 molar.

FORTUNE & MELLON (1938), empregando soluções de ácido clorídrico 6 N e hidróxido de amônio 6 N, obtiveram curvas de transmissão de soluções, cujo desenvolvimento da cor era conduzido em pH variando de 2 a 9. Concluíram que dentro dessa variação os resultados eram precisos.

COWLING & BENNE (1942), em análises de vegetais, verificaram que o pH não podia ser ajustado a 3,5 como recomendavam HUMMEL & WILLARD (1938), em virtude da formação de um precipitado, que removia ferro e causava uma turbidez na solução. Mostraram que essa dificuldade podia ser eliminada pela adição de 2 ml de solução de citrato de sódio a 1 %, antes do pH ser ajustado com solução de acetato de sódio 2 molar.

BANDEMER & SCHAIBLE (1944), baseando-se no trabalho anterior, estabeleceram que a solução de citrato de sódio a 25 % é mais satisfatória que a de acetato de sódio na correção do pH.

PEPI (1950) cita que uma vantagem importante do método da 1,10-fenantrolina sobre os outros métodos fotométricos de determinação do ferro, é que o pH não precisa ser corrigido rigorosamente a um valor determinado, apesar do complexo ferroso não se desenvolver em valores muito abaixo de 2.

LOTT et al (1961), analisando vegetais, usaram solução de acetato de sódio a 20 % para elevar o pH do meio a 4,6.

HOLMLUND (1963) constatou que o desenvolvimento da cor do complexo é mais lento quando o pH final é corrigido com solução de acetato de sódio em lugar de solução de citrato de sódio.

Como se observa pela literatura citada, as soluções de citrato de sódio e acetato de sódio têm sido muito empregadas na correção da reação do meio, razão pela qual serão estudadas.

#### 1.4.1 - Solução de citrato de sódio

A finalidade deste experimento foi verificar a influência de diversas quantidades de citrato de sódio e do pH do meio, sobre a transmissão de soluções, cujos complexos foram formados em presença de vários redutores e com solução padrão contendo 2 ppm de ferro. As leituras foram obtidas em espectrofotômetro Beckman, modelo "B", com comprimento de onda de 510 milimicrons, após 30 minutos a colocação dos reativos. Usou-se uma prova em branco para acerto do valor 100 da escala do aparelho e os resultados obtidos são encontrados no quadro 7. ( Ver quadro 7 na página 18).

Os dados do quadro 7 demonstram que é possível o emprego de quantidades variáveis de citrato de sódio dentro dos limites de 0,025 a 2,5 g ( 0,10 a 10,0 ml de solução a 25 % ), quando se emprega solução redutora de ácido ascórbico ou de hidroquinona. Quando para esse fim se utiliza solução de cloridrato de hidroxilamina, a quantidade máxima permitida é de 0,088 g ( 0,35 ml da solução a 25 % ) de citrato de sódio.

QUADRO 7 - Variação da transmitância das soluções padrões de ferro, em função da quantidade de citrato de sódio, do pH e da natureza do redutor.

Volume de solução de citrato de sódio a 25 %	pH do meio	Redutor		
		Hidroqui nona	Ácido ascórbico	Cloridrato de hidroxilamina
ml		T %	T %	T %
0	1,7	40,0	40,0	40,0
0,10	1,9	40,0	40,0	40,0
0,20	2,0	40,0	40,0	40,0
0,25	2,2	40,0	40,0	40,0
0,30	2,5	40,0	40,0	40,0
0,35	2,8	40,0	40,0	40,0
0,40	3,1	40,0	40,0	61,0
0,45	3,4	40,0	40,0	50,0
0,50	3,7	40,0	40,0	48,0
0,55	3,9	40,0	40,0	49,0
0,70	4,4	40,0	40,0	57,0
0,85	4,8	40,0	40,0	45,0
1,30	5,3	40,0	40,0	48,0
2,15	5,7	40,0	40,0	45,0
5,50	6,2	40,0	40,0	52,0
10,00	6,4	40,0	40,0	54,0

#### 1.4.2 - Solução de acetato de sódio

Neste estudo, a marcha analítica seguida foi a mesma descrita no capítulo anterior, somente que se empregou solução de acetato de sódio 0,5 molar em lugar da solução de citrato de sódio.

A solução de acetato de sódio foi preparada, pesando-se 6,80 g de acetato de sódio p.a., dissolvendo-se e completando-se o volume a 100 ml com água desmineralizada. Os resultados obtidos são apresentados no quadro 8.

Os dados do quadro 8 mostram que o emprego de acetato de sódio até um limite de 680 mg (10,0 ml de solução 0,5 M) não interfere na transmissão dos complexos formados em presença dos vários redutores. (Ver quadro na página 20).

Verifica-se também pelos dados do quadro 7 e 8 que o pH do meio, dentro de uma variação de 1,7 a 5,6, não tem influência na formação do complexo ferro-fenantrolina, desde que as leituras sejam obtidas 30 minutos após a colocação dos reativos.

#### 1.5 - Estudo da velocidade da reação

COWLING & BENNE (1942) verificaram, que em presença do íon citrato, o desenvolvimento da cor é mais rápido, quando se emprega hidroquinona em lugar de cloridrato de hidroxilamina. Concluíram, que nas condições em que trabalharam, a velocidade de formação do complexo é influenciada pela natureza do redutor.

BANDEMER & SCHAIBLE (1944) estabeleceram que se o pH do conjunto de reativos é ajustado antes da introdução da 1,10-fenantrolina, a formação do complexo colorido é influenciada por diversos fatores, como: intervalo de tempo entre a adição dos reativos, temperatura da solução, tipo e quantidade de fosfato presente, quantidade de citrato e intervalo de tempo entre a adição do último reativo e a obtenção das leituras. Por outro lado, se o citrato de sódio é colocado após a hidroquinona e a 1,10-fenantrolina, em temperaturas acima de 20°C, esses fatores não afetam a recuperação do ferro e nessas condições, o desenvolvimento máximo da cor dá-se em 30 minutos.

QUADRO 8 - Variação da transmitância das soluções padrões de ferro, em função da quantidade de acetato de sódio, do pH e da natureza do redutor.

Volume de solução de acetato de sódio 0,5 M	pH do meio	Redutor		
		Hidroqui nona	Ácido ascórbico	Cloridrato de hidroxilamina
ml		T %	T %	T %
0	1,7	40,0	40,0	40,0
0,65	1,9	40,0	40,0	40,0
0,80	2,0	40,0	40,0	40,0
1,05	2,2	40,0	40,0	40,0
1,20	2,4	40,0	40,0	40,0
1,25	2,6	40,0	40,0	40,0
1,40	3,0	40,0	40,0	40,0
1,45	3,2	40,0	40,0	40,0
1,55	3,5	40,0	40,0	40,0
1,60	3,7	40,0	40,0	40,0
1,70	4,0	40,0	40,0	40,0
1,95	4,2	40,0	40,0	40,0
2,55	4,5	40,0	40,0	40,0
3,65	4,8	40,0	40,0	40,0
5,15	5,0	40,0	40,0	40,0
6,25	5,2	40,0	40,0	40,0
9,00	5,4	40,0	40,0	40,0
10,00	5,6	40,0	40,0	40,0

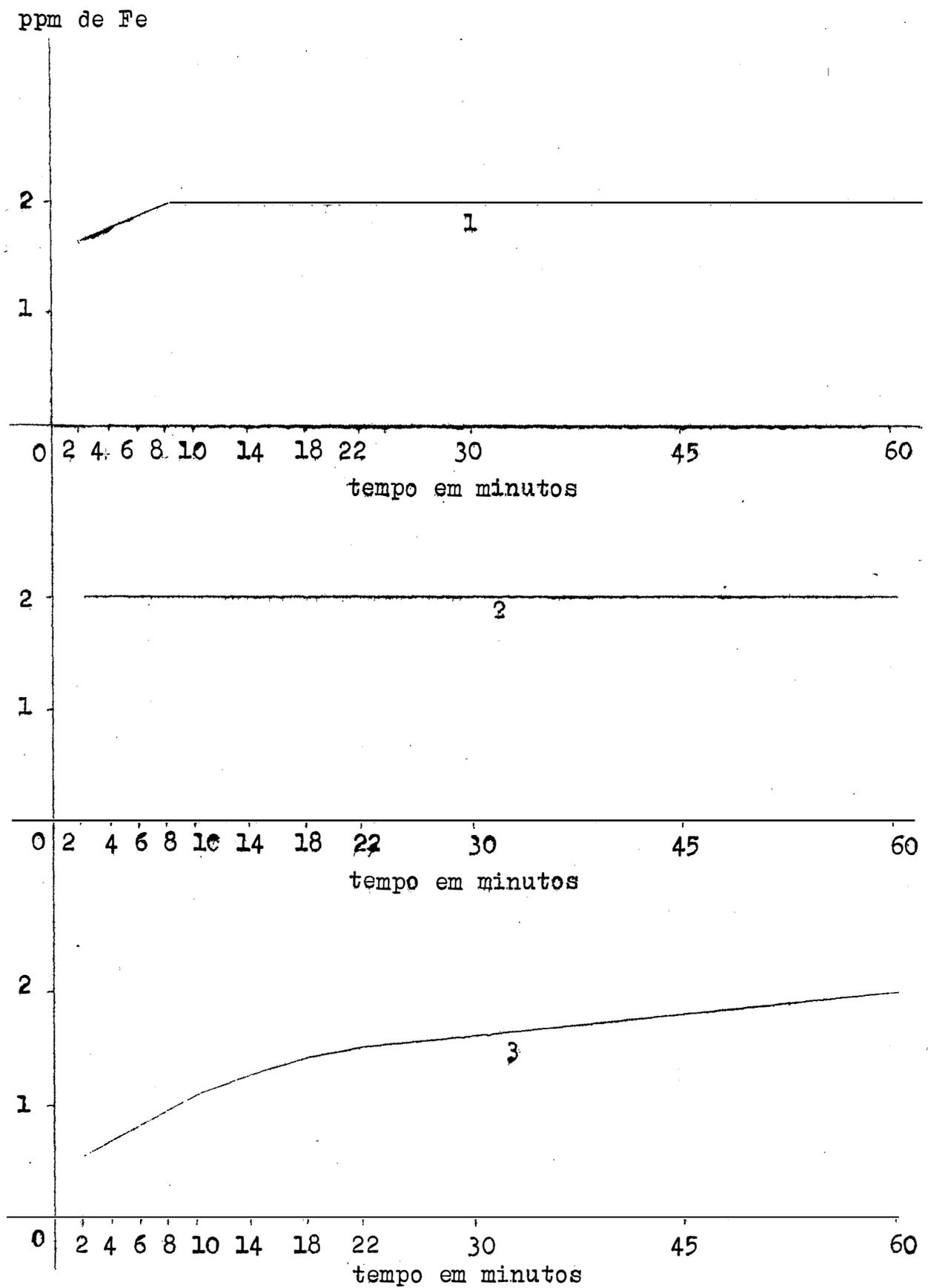
SANDELL (1959) recomendou deixar as soluções por uma hora em temperatura ambiente, a fim de assegurar a completa redução do ferro.

Estudou-se a variação da velocidade da reação de formação do complexo ferro-fenantrolina, em função da natureza do redutor e da solução tampão. Assim, soluções padrões contendo 2 ppm de ferro foram colocadas em contacto com solução de 1,10-fenantrolina, em presença dos redutores e das soluções tampões, em pH final de 3,5, nas condições já mencionadas. As leituras foram obtidas em um espectrofotômetro Beckman, modelo "B", em diversos intervalos de tempo após a adição do último reativo, conforme consta nas figuras 3 e 4. Essas apresentam, nos eixos das abcissas, o intervalo de tempo em minutos, e no das ordenadas, a recuperação de ferro em ppm, para as diversas combinações redutor-solução tampão. Conforme se observa, sendo o pH final corrigido com solução de citrato de sódio, a velocidade de formação do complexo ferro-fenantrolina é alterada pela natureza do agente redutor. Assim, o desenvolvimento máximo da cor dá-se em 10 minutos para a hidroquinona, em 2 para o ácido ascórbico e em 60 para o cloridrato de hidroxilamina. Por outro lado, empregando-se solução de acetato de sódio, a velocidade de reação é constante e atinge o máximo em 2 minutos.

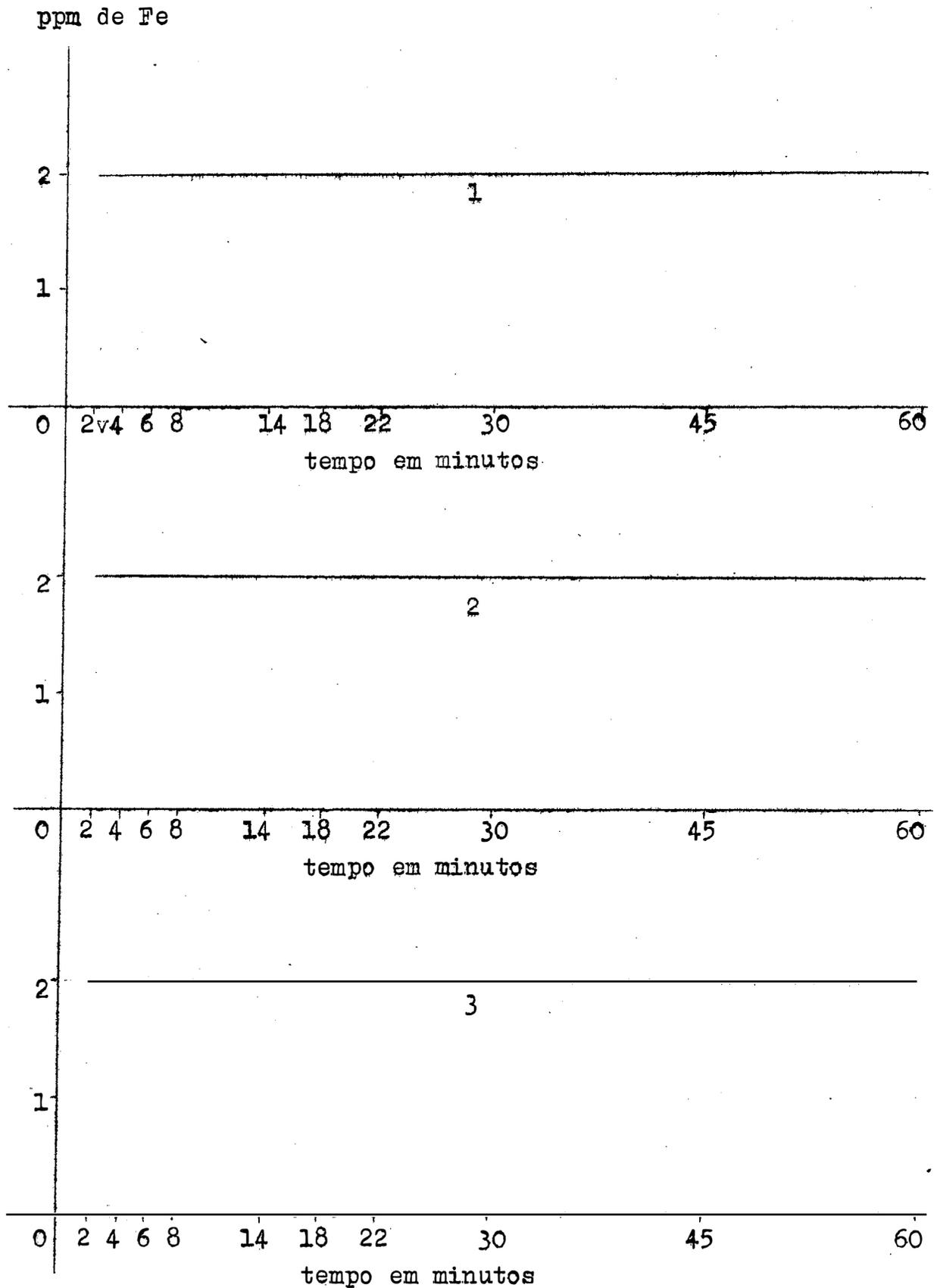
Em virtude do cloridrato de hidroxilamina, em presença do íon citrato, retardar a reação entre o ferro (II) e a 1,10-fenantrolina, esse redutor será abandonado nos estudos adiante descritos.

#### 1,6 - Estudo da concentração de 1,10-fenantrolina

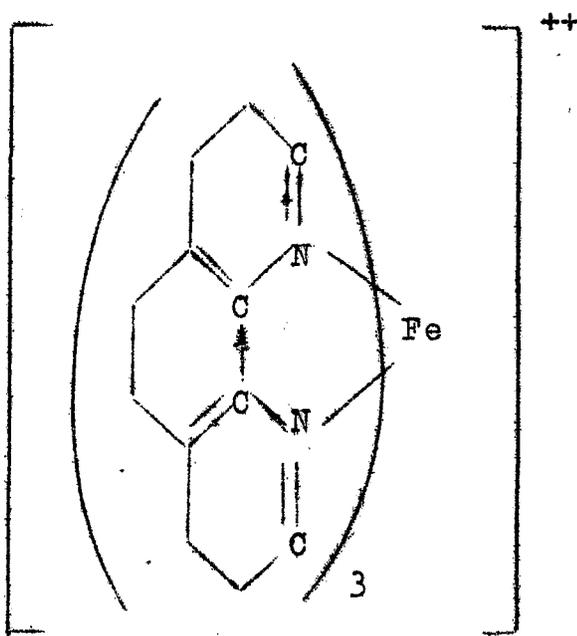
WELCHER (1947 b) descreveu a 1,10-fenantrolina como um pó branco, que funde a 93°-94° C, sendo geralmente obtido monohidrato. É solúvel em 300 partes de água, em 70 de benzeno e em álcool e acetona. Ainda, segundo esse autor, Blau, em 1898, postulou que o complexo colorido, formado pela reação entre um íon ferroso e três moléculas de 1,10-fenantrolina, em presença de excesso de reagente, apresenta uma intensidade de cor proporcional à quantidade de ferro. Atribuiu-lhe a seguinte fórmula:



**FIGURA 3** - Recuperação do ferro de soluções padrões, contendo 2 ppm do elemento por ml, quando o complexo é formado em presença de hidroquinona (1), ácido ascórbico (2) e cloridrato de hidroxilamina (3) em meio de citrato de sódio.



**FIGURA 4** - Recuperação do ferro de soluções padrões, contendo 2 ppm do elemento quando o complexo formado em presença de hidroquinona (1), ácido ascórbico (2) e cloridrato de hidroxilamina (3), em meio de acetato de sódio.



SAYELL & CUNNINGHAM (1937), estabelecendo o método quantitativo da 1,10-fenantrolina, empregaram 0,5 ml de uma solução a 1,5 % do reagente em álcool etílico.

HUMMEL & WILLARD (1938), para determinação de 0,01 a 0,70 miligrama de ferro, em materiais biológicos, recomendam o uso de 1 ml de uma solução preparada pela dissolução de 0,5 g de 1,10-fenantrolina em 100 ml de água destilada.

FORTUNE & MELLON (1938), verificando a quantidade mínima de solução de 1,10-fenantrolina a 0,1 % para produzir o máximo de cor em soluções padrões, concluíram que 6 ml eram exigidos para cada 5 ppm de ferro.

HARVEY et al (1955) afirmaram que 10 ml de uma solução a 0,1 % asseguravam um excesso suficiente do reagente na preparação das curvas de absorção de soluções padrões cujas concentrações variavam de 2 a 10 ppm do elemento.

SANDELL (1959) recomendou o emprêgo de 2 ml de uma solução a 0,25 % para determinação de 0,01 a 0,2 miligrama de ferro.

Para o estudo da quantidade ou da concentração de 1,10-fenantrolina, transferiram-se quantidades variáveis da solução do reagente a 0,25 % para balões volumétricos de 25 ml, contendo 1 ml das soluções padrões de ferro e 1 ml das soluções dos redutores. O pH do meio foi acertado a 3,5 com solução de citrato de sódio e as transmitâncias obtidas no espec

trofotômetro Beckman, modelo "B", nas condições já mencionadas. Os resultados são apresentados no quadro 9.

QUADRO 9 - Variação da transmitância das soluções padrões de ferro, em função da quantidade ou da concentração de 1,10-fenantrolina em presença de ácido ascórbico (ascorb) e de hidroquinona (hidr).

Concentração de ferro	Volumes de solução de 1,10-fenantrolina a 0,25 %							
	1 ml		2 ml		5 ml		10 ml	
	ascorb	hidr	ascorb	hidr	ascorb	hidr	ascorb	hidr
ppm	T %	T %	T %	T %	T %	T %	T %	T %
0,2	91,0	91,0	91,0	91,0	91,0	91,0	91,0	91,0
0,5	79,5	79,5	80,0	80,0	79,0	79,0	79,5	79,5
1,0	63,0	63,0	63,0	63,0	63,0	63,0	63,0	63,0
2,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
3,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0
4,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0
5,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0
6,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
7,0	7,0	7,0	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5

Pelos dados do quadro 9, conclui-se que são suficientes 2,5 miligramas ou 1 ml da solução a 0,25 % do reagente para cada 6 ppm de ferro, em solução pura e nas condições descritas.

### 1,7 - Interferência de diversos íons

FORTUNE & MELLON (1938) opinaram que a grande vantagem do método da 1,10-fenantrolina é a sua sensibilidade e a sua independência em relação à interferência dos íons mais comunis. Esses autores, realizando um estudo sôbre a possível interferência de 55 íons, concluíram que para 2 ppm de ferro, concentrações tão altas, como 500 ppm, de amônio, arsênico (como arseniato ou arsenito), bário, cálcio, chumbo, lítio, magnésio, manganês (como íon manganoso) e estrôncio, não interferem em pH de 2 a 9. Sódio e potássio não produziram qualquer influência, quando presentes em concentrações de 1000 ppm. O íon crômico, em concentrações de 50 ppm, apesar de mudar a tonalidade da côr, não causava o mínimo êrro na curva de transmissão da solução. Por outro lado, bismuto e prata devem ser totalmente eliminados da solução, pois formam precipitados com a 1,10-fenantrolina. O íon antimonioso não interfere em concentrações abaixo de 30 ppm. Para o molibdênio, presente como íon molibdato, o pH é um fator importante. Assim, para valores de 4,0, apenas 10 ppm tornam a solução leitosa, enquanto que para valores de 5,5, até 100 ppm do íon não causam êrro apreciável. O níquel não deve exceder a 2 ppm, enquanto que o tungstênio, presente como íon tungstato, forma um complexo com o íon ferroso, causando um declínio na côr, evidenciado pelo aumento da transmitância da solução. Para os ânions acetato, brometo, cloreto, citrato, iodeto, nitrato, sulfato, sulfito e tiocianato, verificaram que 500 ppm não interferem em pH de 2 a 9, enquanto que para o oxalato e tartarato, desde que o pH seja conservaço acima de 6 e 3, respectivamente.

RYAN & BOTHAM (1949) estabeleceram que 5 ppm de ferro podem ser determinados na presença de 15 ppm de níquel, desde que a concentração de 1,10-fenantrolina seja de 210 ppm.

VYDRA & MARKOVA (1963) verificaram que os elementos interferentes cobre, níquel, cobalto, zinco e e cádmio, que formam complexos estáveis com a 1,10-fenantrolina, podiam ser mascarados pelo uso de um excesso do reagente. Entretanto, para grandes quantidades, devido ao alto preço da 1,10-fenantrolina, recomendaram emprêgo de outro agente complexante.

O presente estudo versará sôbre a influência de várias concentrações de diversos íons, sôbre a transmitância

de soluções padrões contendo 1 e 3 ppm de ferro, cujos complexos coloridos foram desenvolvidos em presença dos redutores e das soluções tampões já mencionadas.

#### 1.7.1 - Influência do fósforo.

FORTUNE & MELLON (1938) verificaram que 20 ppm de fósforo na forma de  $\text{HPO}_4^{-2}$  em pH de 2 a 9 ocasionam um erro de 1,4 % em curvas de transmissões de soluções padrões, contendo 2 ppm de ferro, desde que as leituras sejam obtidas 10 minutos após a colocação dos reativos.

Para BANDEMER & SCHAIBLE (1944), como já foi citado, a influência do fósforo nas diversas formas de seus ânions é devida, principalmente, à ordem de colocação dos reativos. Nas condições em que trabalharam, o desenvolvimento máximo da cor se dava em 30 minutos após a adição dos reativos.

Para se estudar a influência de diversas quantidades de fósforo, na forma de seus ânions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$ , prepararam-se soluções, contendo 5 mg de fósforo por ml, a partir dos seus sais de potássio p.a., nas quais o elemento foi dosado por volumetria.

O complexo ferro-fenantrolina foi obtido em balões volumétricos de 25 ml, em presença de quantidades variáveis de diversas soluções de fósforo, dos redutores e das soluções tampões. As leituras foram feitas em espectrofotômetro Beckman, modelo "B", em diversos intervalos de tempo, os quais constam dos quadros 10 e 11.

Pelos dados do quadro 10, verifica-se que até 10 mg de fósforo, na forma de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , em um volume final de 25 ml, não interferem na formação do complexo ferro-fenantrolina. Quantidades maiores, como 25 e 50 mg de P retardam o desenvolvimento do complexo colorido, quando se emprega hidroquinona em lugar de ácido ascórbico. (Ver quadro 10 na página 28).

No estudo da influência do P, na forma de pirofosfato, verificou-se que quando o pH do meio era corrigido com solução de acetato de sódio, as soluções se apresentavam completamente turvas, o que impedia a obtenção das transmitâncias. Assim, êsse estudo, cujos resultados são apresentados no quadro 11, foi realizado com os redutores, apenas em presença de citrato de sódio. (Ver quadro 11 na página 29).

QUADRO 10 - Variação da transmitância das soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de P, na forma de  $H_2PO_4^-$ , do redutor, da solução tampão e do intervalo de tempo de leitura.

Fósforo	Intervalo de tempo	Citrato de sódio				Acetato de sódio			
		Hidroquinona		Ácido Ascórbico		Hidroquinona		Ácido Ascórbico	
		Conc. de Fe em ppm		Conc. de Fe em ppm		Conc. de Fe em ppm		Conc. de Fe em ppm	
		1	3	1	3	1	3	1	3
mg	minutos	T %	T %	T %	T %	T %	T %	T %	T %
5	10	63	26	63	26	63	26	63	26
	20	63	26	63	26	63	26	63	26
	30	63	26	63	26	63	26	63	26
10	10	63	26	63	26	63	26	63	26
	20	63	26	63	26	63	26	63	26
	30	63	26	63	26	63	26	63	26
25	10	71	35	63	26	71	26	63	26
	20	69	33	63	26	70	26	63	26
	30	63	26	63	26	63	26	63	26
50	10	72	44	63	26	71	35	63	26
	20	69	35	63	26	63	26	63	26
	30	63	26	63	26	63	26	63	26

QUADRO 11 - Variação da transmitância das soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de P na forma de  $P_2O_7^{-4}$ , do redutor e do intervalo de tempo e leitura.

Fósforo	Intervalo de tempo	Hidroquinona		Ácido ascórbico	
		Conc. de Fe em ppm		Conc. de Fe em ppm	
		1	3	1	3
mg	minutos	T %	T %	T %	T %
5	10	93	74	63	26
	20	89	65	63	26
	30	86	57	63	26
	40	83	52	63	26
	50	80	48	63	26
	60	79	43	63	26
10	10	95	88	63	26
	20	92	81	63	26
	30	88	73	63	26
	40	85	69	63	26
	50	83	66	63	26
	60	80	62	63	26
25	10	97	90	63	26
	20	92	85	63	26
	30	90	80	63	26
	40	89	76	63	26
	50	87	73	63	26
	60	86	69	63	26
50	10	100	90	63	26
	20	92	85	63	26
	30	91	81	63	26
	40	89	77	63	26
	50	87	74	63	26
	60	85	71	63	26

Pelos resultados do quadro 11, verifica-se que em presença de 5 a 50 mg de P na forma de  $P_2O_7^{-4}$ , deve-se empregar somente o ácido ascórbico como redutor de ferro, visto que, em presença de hidroquinona não se obtém a intensidade máxima da cor da ferroína, mesmo 60 minutos após a colocação dos reativos.

### 1.7.2 - Influência do íon alumínio

SAYELL & CUNNINGHAM (1937), verificando a possível interferência de diversos íons, concluíram que o alumínio, em concentrações de 10 vezes a do ferro, não causa qualquer influência na formação do complexo ferro-fenantrolina.

FORTUNE & MELLON (1938) estabeleceram que 500 ppm de alumínio, em pH de 2 a 3, não interferem na determinação de 2 ppm de ferro,

PEPI (1946) empregou o método da 1,10-fenantrolina na determinação do ferro em ligas de alumínio. Concluiu pela sua superioridade em relação aos outros métodos fotométricos, em virtude das reações se processarem em pH 2 a 3, eliminando assim as dificuldades causadas pela precipitação do alumínio.

Para se observar a influência do íon alumínio sobre a formação do complexo ferro-fenantrolina, empregaram-se os reativos já descritos e mais solução de sulfato de alumínio, contendo 5 mg do cátion por ml, preparada a partir do.....  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  p.a., na qual determinou-se a concentração do elemento pelo método gravimétrico. As leituras foram feitas no espectrofotômetro Beckman, modelo "B", com a técnica já descrita e os resultados são apresentados no quadro 12.

Pelos dados obtidos, verifica-se que o complexo ferro-fenantrolina, em presença de ácido ascórbico, forma-se em 10 minutos, independentemente da quantidade de alumínio. Em presença de hidroquinona, há uma influência crescente do alumínio sobre as transmitâncias das soluções. (Ver quadro 12 na pagina 31).

Admitiu-se a hipótese que a influência do interferente em questão era devida, possivelmente, a uma reação entre o alumínio e a hidroquinona, não permitindo assim a redução do ferro.

QUADRO 12 - Variação da transmitância de soluções padrões, contendo 2 ppm de ferro, em função de várias quantidades de alumínio, do redutor e do intervalo de tempo de leitura.

Alumínio	Intervalo de tempo	Hidroquinona		Ácido Ascórbico	
		Conc. de Fe em ppm		Conc. de Fe em ppm	
		1	3	1	3
mg	minutos	T %	T %	T %	T %
5	10	71	37	63	26
	20	70	35	63	26
	30	63	26	63	26
	40	63	26	63	26
	60	63	26	63	26
10	10	74	49	63	26
	20	73	48	63	26
	30	73	47	63	26
	40	72	47	63	26
	60	70	46	63	26
25	10	88	56	63	26
	20	85	55	63	26
	30	84	53	63	26
	40	83	52	63	26
	60	79	48	63	26
50	10	95	78	63	26
	20	93	73	63	26
	30	93	72	63	26
	40	92	70	63	26
	60	89	65	63	26

Para a verificação dêsse fato, realizou-se um ensaio, no qual empregaram-se soluções de concentrações crescentes de hidroquinona, em presença de quantidades variáveis de alumínio. Além dos reativos já descritos, empregaram-se 1 ml de soluções a 2-5 e 7,5 % do redutor, preparadas pela dissolução de 2,00-5,00 e 7,50 g de hidroquinona em 100 ml de água desmineralizada. Obtve-se o complexo em um volume final de 25 ml nas condições já descritas, e os resultados são apresentados no quadro 13.

QUADRO 13 - Variação da transmitância de soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de alumínio, hidroquinona e do intervalo de tempo de leitura.

Alumínio	Intervalo de tempo	Hidroquinona a 2%		Hidroquinona a 5%		Hidroquinona a 7,5%	
		Conc. de Fe em ppm		Conc. de Fe em ppm		Conc. de Fe em ppm	
		1	3	1	3	1	3
mg	minutos	T %	T %	T %	T %	T %	T %
5	10	63	26	63	26	63	26
	20	63	26	63	26	63	26
	30	63	26	63	26	63	26
10	10	70	36	63	26	63	26
	20	63	35	63	26	63	26
	30	63	26	63	26	63	26
25	10	78	56	70	33	63	26
	20	77	55	63	26	63	26
	30	76	53	63	26	63	26
50	10	85	55	74	35	63	26
	20	84	54	73	35	63	26
	30	83	53	73	35	63	26

Pelos dados do quadro 13, conclui-se que o alumínio se combina com a hidroquinona, impedindo que esta reduza o ferro ao estado divalente. Esta interferência pode ser evitada pelo emprêgo de um excesso do redutor. Assim, verificou-se que 1 e 3 ppm de ferro podem ser determinados em presença de 50 mg de alumínio, desde que a quantidade de hidroquinona seja de 75 mg ou 1 ml de solução a 7,5 %.

Como uma das finalidades dêste trabalho é selecionar os melhores reagentes na determinação do ferro pelo método da 1,10-fenantrolina, nos estudos adiantê descritos não se rá mais empregada solução de hidroquinona, em virtude do ácido ascórbico mostrar-se mais efetivo.

### 1,7.3 - Influência conjunta dos íons alumínio e fosfato

COWLING & BENNE (1942), determinando o ferro pelo método da 1,10-fenantrolina em extratos de plantas (alfafa e espinafre), verificaram que o pH do meio não podia ser ajustado a 3,5 com solução de acetato de sódio, devido a formação de um precipitado, que, além de remover ferro da solução, causava uma turbidez que impedia a obtenção das absorbâncias das soluções. Concluíram que o precipitado era constituído por uma mistura de fosfatos de alumínio e ferro, e se formava apenas quando a relação Al/Fe era maior que 2. Mostraram, que pela adição de 1 ml de solução de citrato de amônio a 1 %, prevenia-se a sua formação, mesmo em soluções, cuja relação Al/Fe era de 60.

Averiguou-se, através de um ensaio, a influência conjunta dos dois íons na transmitância de soluções padrões, contendo 2 ppm de ferro, cujos complexos foram formados em presença de ácido ascórbico e das soluções tampões.

Foi verificado que o pH do meio não podia ser ajustado a 3,5 com solução de acetato de sódio, devido a formação de um precipitado, mesmo em soluções, cuja relação Al/Fe era da ordem de 0,1-0,2 e 0,5. Devido a isso, a influência dos dois íons foi apenas estudada em presença de citrato de sódio. Os resultados obtidos são apresentados no quadro 14.

Os dados do quadro 14 permitem concluir que se pode determinar 2 ppm de ferro, em presença de 50 mg de alumínio e 50 mg de fósforo, na forma em questão, desde que o pH do meio

seja ajustado com solução de citrato de sódio.

QUADRO 14 - Variação da transmitância de soluções padrões, con-  
tendo 2 ppm de ferro, em função de várias quantida-  
des de alumínio e fósforo, na forma de  $H_2PO_4^-$ .

Alumínio em miligramas	Fósforo em miligramas				
	0	5	10	25	50
	T %	T %	T %	T %	T %
0	40	40	40	40	40
5	40	40	40	40	40
10	40	40	40	40	40
25	40	40	40	40	40
50	40	40	40	40	40

Para se completar o estudo em questão, foi reali-  
zado um outro ensaio, que constou da determinação da quanti-  
dade mínima de citrato de sódio, necessária para evitar a for-  
mação do precipitado, em presença de 25 e 50 mg de cada elemen-  
to interferente,

As soluções empregadas foram as mesmas já descri-  
tas e mais solução de hidróxido de amônio (1+1). Os comple-  
xos coloridos foram obtidos em balões volumétricos de 25 ml e  
o pH do meio foi ajustado com solução de citrato de sódio e so-  
lução de hidróxido de amônio (1+1). Os resultados obtidos são  
apresentados no quadro 15 (Ver quadro 15 na pagina 35).

O quadro 15 mostra que 0,5 e 1,0 ml de solução  
de citrato de sódio a 25 % são suficientes para evitar a forma-  
ção do precipitado, em presença de 25 e 50 mg, respectivamen-  
te, de cada elemento interferente,

Devido aos resultados obtidos neste item, verifi-  
ca-se a superioridade da solução de citrato de sódio sobre a

de acetato de sódio. Assim, os estudos posteriores serão feitos apenas com a solução de citrato.

QUADRO 15 - Variação da transmitância de soluções padrões, contendo 2 ppm de ferro, em função de várias quantidades de citrato de sódio, de alumínio e de fósforo.

Volume de solução de citrato de sódio a 25 % 66	Volume de solução de hidróxido de amônio (1+1)	25 mg de Al + 25 mg de P	50 mg de Al + 50 mg de P
ml	ml	T %	T %
2,00	1,00	40	40
1,50	1,20	40	40
1,00	1,30	40	40
0,90	1,35	40	formação de pptado
0,80	1,40	40	" "
0,70	1,45	40	" "
0,60	1,50	40	" "
0,50	1,55	40	" "
0,40	1,60	pptado branco	" "
0,30	1,65	" "	" "

#### 1.7.4 - Interferência do íon cálcio e do íon magnésio

A maioria dos autores, que estudaram os íons interferentes no método da 1,10-fenantrolina, não faz referências à influência dos íons cálcio e magnésio. Os únicos a citarem a sua influência foram FORTUNE & MELLON (1938), conforme já foi mencionado.

Para o estudo da influência desses íons, empregaram-se os reativos já indicados e mais os seguintes:

Solução padrão de cálcio - Contendo 5 mg do cátion por ml, preparada a partir do  $\text{CaCO}_3$  p.a., dissolvido em ácido clorídrico 6 normal, na qual a concentração de cálcio foi verificada pelo método permanganométrico.

Solução padrão de magnésio - Contendo 5 mg do cátion por ml, preparada a partir do  $\text{MgCO}_3$  p.a., dissolvido em ácido clorídrico 6 normal, na qual a concentração do magnésio foi determinada pelo método gravimétrico do pirofosfato.

As reações se processaram conforme já foi descrito nos itens anteriores, tendo o complexo sido obtido em presença de várias quantidades de cálcio e de magnésio, em um volume final de 25 ml. Os resultados obtidos acham-se nos quadros 16 e 17.

QUADRO 16 - Variação da transmitância de soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de cálcio.

Concentração de ferro	Miligramas de cálcio			
	0	10	25	50
em ppm	T %	T %	T %	T %
0	100	100	100	100
1	63	63	63	63
3	26	26	26	26

Pelos dados do quadro 16, conclui-se que 50 mg ou 2000 ppm de cálcio não interferem na transmitância de soluções padrões, contendo 1 e 3 ppm de ferro.

QUADRO 17 - Variação da transmitância de soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de magnésio.

Concentração de ferro em ppm	Miligramas de magnésio			
	0	10	25	50
ppm	T %	T %	T %	T %
0	100	100	100	100
1	63	63	63	63
3	26	26	26	26

Os dados do quadro 17 mostram que 2000 ppm de magnésio não interferem na determinação do ferro pelo método da 1,10-fenantrolina.

#### 1.7.5 - Interferência do íon manganês

FORTUNE & MELLON (1938) foram os primeiros a estudarem a influência do manganês (como íon manganoso) na determinação do ferro, pela 1,10-fenantrolina. Como já foi mencionado, êsses autores verificaram que 2 ppm de ferro podem ser determinados na presença de 500 ppm do interferente.

MARGERUM & BANKS (1954), desenvolvendo uma técnica para determinação do ferro, pelo método da 1,10-fenantrolina em manganês e outros metais, concluíram que a ferroína se forma muito devagar na presença de excesso de manganês (II).

Dos reativos usados nos estudos adiante descritos, ainda não foi mencionada a preparação do seguinte:

Solução padrão de manganês - Contendo 5 mg do Mn(II) por ml, preparada a partir de uma solução estoque, obtida pela solubilização do  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  em água desmineralizada. A concentração do cátion foi determinada pelo método gravimétrico baseado na pesagem do pirofosfato de manganês.

O método de trabalho se processou como no estudo dos demais interferentes, adicionando-se as quantidades do elemento em questão conforme esclarece o quadro 18.

QUADRO 18 - Variação da transmitância de soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de manganês.

Concentração de ferro em ppm	Miligramas de manganês				
	0	5	10	25	50
ppm	T %	T %	T %	T %	T %
0	100	100	100	100	100
1	63	63	63	63	63
3	26	26	26	26	26

Os dados do quadro 18 permitem observar que não há influência do manganês quando a reação se processa de até 2000 ppm do elemento em aprêço, ou melhor, em presença de até 2000 ppm do elemento em aprêço.

#### 1.7.6 - Interferência do íon zinco

FORTUNE & MELLON (1938) e RYAN & BOTHAM (1949) estabeleceram que a interferência causada por pequenas quantidades de zinco, podia ser eliminada pela adição de um excesso de 1,10-fenantrolina.

MARGERUM & BANKS (1954) desenvolveram uma técnica para determinação do ferro pela 1,10-fenantrolina em presença de grandes quantidades de zinco. Assim, baseando-se nos valores das constantes dos complexos, zinco-1,10-fenantrolina, ferro-1,10-fenantrolina e zinco-amina, verificaram e estabeleceram as condições necessárias, que asseguraram a mascaração do cátion interferente.

VYDRA & MARKOVA (1963) obtiveram resultados satisfatórios na determinação de traços de ferro, em presença de grandes quantidades de zinco, quando este era mascarado pelo EDTA.

Como se observa pela literatura citada, a interferência do zinco é uma consequência de sua combinação com a 1,10-fenantrolina, não permitindo, assim, a formação do complexo colorido ferro-fenantrolina. O estudo em questão foi feito, considerando-se dois aspectos: o mascaramento do íon interferente com excesso de 1,10-fenantrolina e o mascaramento com cloreto de amônio e hidróxido de amônio, segundo técnica de MARGERUM & BANKS (1954).

Para se verificar a variação nas transmitâncias de soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades do íon zinco, e de várias quantidades de 1,10-fenantrolina, em preparam-se as soluções já mencionadas e mais solução padrão de zinco, contendo 5 mg do cátion por ml, preparada a partir do zinco metálico p.a., dissolvido em ácido clorídrico quente. Os resultados obtidos acham-se no quadro 19. (Ver quadro 19 na página 40).

Pelo exame dos dados do quadro 19, pode-se observar que na presença de até 2 mg de zinco, não aparece nenhuma interferência quando se emprega 2 ml de solução de 1,10-fenantrolina a 0,25 %. Entretanto, ao nível de 3 mg aparece uma interferência positiva, que é eliminada, usando-se 4 ml da solução do reagente. Com 10 mg de zinco, a interferência é mais pronunciada, porém 6 ml de solução de 1,10-fenantrolina a 0,25% e a obtenção das leituras após 60 minutos são suficientes para contorná-la.

O mascaramento do íon pela técnica proposta por MARGERUM & BANKS (1954) foi feito, empregando-se os reativos já descritos e mais solução de cloreto de amônio 4 molar e hidróxido de amônio (1+1). A técnica usada foi a seguinte: transferiram-se para balões volumétricos de 25 ml, 1 ml das soluções padrões de ferro, 1 ml de solução de ácido ascórbico a 1 %, 5 ml de solução de cloreto de amônio 4 molar, 2 ml de solução de 1,10-fenantrolina a 0,25 % e hidróxido de amônio (1+1) até se obter um pH final de 9. Procederam-se as leituras no espectro fotômetro Beckman, modelo "B", conformam técnica já descrita, em logo após a colocação dos reativos. Os resultados obtidos acham-se no quadro 20. (Ver quadro 20 na página 41).

QUADRO 19 - Variação da transmitância de soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de zinco e de 1,10-fenantrolina,

Zinco	Intervalo de tempo	Volumes de solução de 1,10-fenantrolina a 0,25%					
		2 mililitros		4 mililitros		6 mililitros	
		Conc. de Fe em ppm		Conc. de Fe em ppm		Conc. de Fe em ppm	
		1	3	1	3	1	3
mg	minutos	T %	T %	T %	T %	T %	T %
0	10	63	26	63	26	63	26
	60	63	26	63	26	63	26
1	10	63	26	63	26	63	26
	20	63	26	63	26	63	26
	30	63	26	63	26	63	26
2	10	63	26	63	26	63	26
	20	63	26	63	26	63	26
	30	63	26	63	26	63	26
3	10	67	36	63	26	63	26
	20	66	30	63	26	63	26
	30	63	28	63	26	63	26
	40	63	26	63	26	63	26
	50	63	26	63	26	63	26
4	10	80	61	63	26	63	26
	20	70	43	63	26	63	26
	30	69	38	63	26	63	26
	40	65	32	63	26	63	26
	50	65	27	63	26	63	26
	60	63	26	63	26	63	26
5	10	83	67	63	26	63	26
	20	78	58	63	26	63	26
	30	73	50	63	26	63	26
	40	71	46	63	26	63	26
	50	69	43	63	26	63	26
	60	67	40	63	26	63	26
10	10	96	90	82	57	70	40
	20	95	90	78	53	67	35
	30	95	90	76	48	66	32
	40	94	89	74	45	63	28
	50	94	89	72	42	63	26
	60	93	89	70	40	63	26
25	10	100	100	99	94	94	92
	20	100	100	98	91	91	84
	30	100	100	98	89	89	79
	40	100	100	97	88	87	73
	50	100	100	96	86	85	69
	60	100	100	95	85	84	67

QUADRO 20 - Variação da transmitância de soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de zinco (segundo MARGERUM & BANKS).

Concentração de ferro em ppm	Miligramas de zinco				
	0	5	10	25	50
	T %	T %	T %	T %	T %
0	100	100	100	100	100
1	63	63	63	63	63
3	26	26	26	26	26

Conforme se pode observar, o mascaramento do zinco, por essa técnica, permite a determinação de 1 e 3 ppm de ferro, mesmo em presença de 2000 ppm de zinco.

#### 1.7.7 - Influência do íon cobre

Segundo MARGERUM & BANKS (1954), a determinação espectrofotométrica do ferro com ferroína tem sido limitada, devido à interferência causada, principalmente, pelos elementos da primeira série de transição, pois além de reagirem prontamente com a 1,10-fenantrolina, formam soluções muito coloridas.

SAYELL & CUNNINGHAM (1937) já haviam verificado que o cobre reage com a 1,10-fenantrolina. Estabeleceram que 10 ppm do elemento podem ser determinados na presença de, no máximo, 20 ppm do interferente.

FORTUNE & MELLON (1938) observaram que 10 ppm de cobre, em pH de 2,5 a 4, não interferem na determinação de 2 ppm de ferro.

MATANO & KAWASE (1962), determinando ferro, cobre, zinco e cobalto em crômo de alta pureza e em nitrato de tório, concluíram que 1 mg de cobre é a quantidade máxima permissível (que não interfere) na determinação de 50 microgramas de ferro

pela 1,10-fenantrolina.

HATTORI & KUROHA (1962), em análises de metais não ferrosos, empregaram o EDTA para mascarar cobre e cobalto. Concluíram que, em grandes quantidades desses elementos, a determinação do ferro deverá ser feita na solução residual, após a detrólise.

VYDRA & PRIBIL (1962), determinando traços de ferro em cobre eletrolítico, usaram solução de tioglicolato de amônio para mascarar o metal.

ADER (1963) estabeleceu que o metil-isobutil-acetona é um extrator adequado para separações quantitativas de micro-quantidades de ferro (III), de grandes quantidades de cobre. O ferro extraído é passado para uma fase aquosa, contendo cloridrato de hidroxilamina e, após o ajuste do pH, é diretamente determinado com a 1,10-fenantrolina.

No estudo da interferência causada pelo cátion em apreço, serão considerados vários aspectos:

a) Influência de várias quantidades do cobre sobre a formação do complexo ferro fenantrolina.

Para se estudar a influência do íon cobre sobre a formação do complexo colorido, foram empregados os reativos já descritos, mais solução de sulfato de cobre, contendo 5 mg do íon por ml, preparada a partir do  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  p.a., na qual o cátion foi dosado por iodometria. As leituras foram obtidas 10 minutos após a colocação dos reativos e os resultados são apresentados no quadro 21.

QUADRO 21 - Variação da transmitância de soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de cobre.

Concentração de ferro em ppm	Miligramas de cobre								
	0	0,1	0,2	0,3	1,0	2,0	5,0	10,0	25,0
	T%	T%	T%	T%	T%	T%	T%	T%	T%
0	100	100	88	81	97	97	92	90	79
1	63	63	61	61	92	94	100	100	93
3	26	26	20	20	20	20	94	97	92

Observa-se pelos dados obtidos que 0,1 mg de cobre, num volume final de 25 ml (4 ppm) não interfere na formação do complexo ferro-fenantrolina. Entretanto, quantidades maiores formam com o reagente um composto amarelo, que impede a obtenção das transmitâncias.

b) Influência de várias quantidades de cobre sobre a formação da ferroina, desenvolvida em presença de várias quantidades de 1,10-fenantrolina.

Neste ensaio, a marcha analítica seguida foi a mesma, somente que se empregaram 4 e 6 ml de solução de 1,10-fenantrolina a 0,25 %, na obtenção do complexo ferro-fenantrolina. Os resultados são apresentados no quadro 22.

QUADRO 22 - Variação da transmitância de soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de cobre e de 1,10-fenantrolina.

Concentração de ferro em ppm	Volumes de solução de 1,10-fenantrolina							
	4 mililitros				6 mililitros			
	Miligramas de Cu				Miligramas de Cu			
	0	0,1	0,2	0,3	0	0,1	0,2	0,3
	T %	T %	T %	T %	T %	T %	T %	T %
0	100	48	28	72	100	-	-	-
1	63	57	41	85	63	-	-	-
3	26	21	18	69	26	-	-	-

Pelos dados obtidos, conclui-se que o aumento da quantidade de reagente no volume final de 25 ml não impede a interferência do cobre. Pelo contrário, observou-se que as soluções, que receberam 4 e 6 ml da solução do reagente, apresentavam uma coloração castanha escura, que impedia a obtenção das transmitâncias.

Como se observa pelos resultados encontrados nestes dois ensaios, é praticamente impossível a determinação direta do ferro pela 1,10-fenantrolina em presença de concentrações maiores que 4 ppm de cobre. Devido a isso, procurou-se e

liminar a interferência do citado cátion, pelo emprêgo de um agente mascarante. Assim com base no trabalho de YOE & OVER - HOLSER (1942) escolheu-se a tiourea para êsse fim.

Neste estudo, foram também considerados vários aspectos. Primeiramente, procurou-se determinar o pH mais apropriado para a complexação do cobre pela tiourea. Para isso, emprepararam-se os seguintes reativos: solução padrão de cobre, contendo 5 mg do cátion por ml, solução de hidróxido de amônio... (1+3), solução de ácido clorídrico (1+3) e solução de tiourea a 9 %, preparada pela dissolução de 9 g de tiourea p.a. em 100 ml de água desmineralizada,

A técnica empregada foi a seguinte: transferiram-se para copos de 50 ml, 10 ml da solução padrão de cobre e solução de hidróxido de amônio até pH 5. Adicionaram-se 4 ml de solução de tiourea e solução de ácido clorídrico, aos poucos, até se obter os diversos valores de pH, que se acham no quadro 23.

QUADRO 23 - Influência do pH na complexação do cobre pela tiourea.

pH da solução	Observação
5,0	O íon cobre forma um precipitado branco com a tiourea.
4,0	A complexação do cátion é parcial, pois a solução se apresenta levemente turva.
3,5	O íon cobre é totalmente complexado, pois a solução se apresenta incolor.
3,0	idem
2,5	idem
2,0	idem
1,0	idem

Pelos dados encontrados, conclui-se que o cobre é totalmente complexado pela tiouréia, em pH, cujo valor é menor que 3,5. Como o cátion cobre reage tanto com a tiouréia como com a 1,10-fenantrolina, formando complexos, houve a necessidade de se averiguar a estabilidade desses complexos nos diversos pH. Para isso, foi feito o ensaio seguinte, cujos resultados são apresentados no quadro 24.

Os reativos empregados são os mesmos já descritos e a técnica usada foi a seguinte: para copo de 50 ml, transferiram-se 10 ml de solução padrão de cobre, sendo o pH ajustado a 3,5 com solução de hidróxido de amônio (1+3), em potenciômetro Beckman. Adicionaram-se 2 ml de solução de 1,10-fenantrolina a 0,25 %, 4 ml de solução de tiouréia a 9 % e ácido clorídrico (1+3) aos poucos, por meio de uma microbureta, até se obterem os valores de pH que se acham no quadro nº 24.

QUADRO 24 - Influência do pH na estabilidade dos complexos cobre-1,10-fenantrolina e cobre-tiouréia.

pH da solução	Observação
3,5	A solução se apresentava amarelada, demonstrando a formação do complexo cobre-1,10-fenantrolina
3,0	idem
2,5	idem
2,0	idem
1,5	A solução se apresentava incolor, demonstrando a formação do complexo cobre-tiouréia.

Conclui-se que em pH 1,5, o complexo cobre-1,10-fenantrolina é instável, sendo o cátion em apreço totalmente complexado pela tiouréia.

Feitos esses estudos preliminares, realizou-se um

outro ensaio para se verificar as quantidades necessárias de tiourea, para complexação de diversas quantidades do íon interfere -  
rente em questão.

Os reativos usados foram os mesmos e a técnica se guida foi a seguinte: transferiram-se para Erlenmeyer de 50 ml, 1-2-3-4-5-6-7-8-9 e 10 ml da solução padrão de cobre, acertou-se o pH a 1,5 com solução de ácido clorídrico (1+3) , e por meio de uma micro-bureta, adicionaram-se vários volumes de solução de tiourea a 9%. As observações dos aspectos das soluções e os resultados estão no quadro 25.

QUADRO 25 - Quantidade necessária de tiourea para complexação de várias quantidades de cobre.

Volume de solução de tiourea a 9 % ml	Quantidade de cobre em mg	Observações
1	5	totalmente complexado (solução incolor)
1	10	idem
1	15	idem
1	20	precipitado branco
2	20	totalmente complexado
2	25	idem
2	30	idem
2	35	precipitado branco
3	35	totalmente complexado
3	40	idem
3	45	idem
3	50	precipitado branco
4	50	totalmente complexado

Conclui-se que 4 ml da solução de tiouréia a 9 % são suficientes para complexar até 50 mg de cobre em pH 1,5.

Obtidos os dados sobre os vários aspectos da complexação do cobre pela tiouréia, verificou-se a influência de várias quantidades de cobre, quando complexado pela tiouréia, sobre as transmitâncias de soluções padrões de ferro.

Os reativos empregados foram os usuais e a técnica seguida foi a seguinte: transferiram-se para balões volumétricos de 25 ml, 1 ml de soluções padrões de ferro, vários volumes de solução padrão de cobre e solução de citrato de sódio a 25 % até pH 3,0. Adicionaram-se, então, 4 ml de solução de tiouréia a 9 %, 1 ml de solução de ácido ascórbico a 1 % e 2 ml de solução de 1,10-fenantrolina a 0,25 %. Depois de 10 minutos, juntou-se ácido clorídrico (1+3) até se obter um pH de 1,5. Completaram-se os volumes com água desmineralizada e procederam-se as leituras em espectrofotômetro Beckman, modelo "B". Os resultados acham-se no quadro 26.

QUADRO 26 - Variação da transmitância de soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de cobre, em presença de tiouréia.

Concentração de ferro em ppm	Miligramas de cobre				
	0	5	10	25	50
	T %	T %	T %	T %	T %
0	100	100	100	100	100
1	63	63	63	63	63
3	26	26	26	26	26

Os resultados obtidos permitem concluir que se pode determinar 1 e 3 ppm de ferro, mesmo em presença de 50 mg de cobre (2000 ppm), desde que se empregue a tiouréia como agente mascarador e nas condições descritas.

### 1.7.8 - Influência do molibdênio

FORTUNE & MELLON (1938), conforme já foi mencionado parecem ter sido os únicos a estudarem a influência do molibdênio na determinação do ferro pelo método da 1,10-fenantrolina.

Para se verificar a interferência do elemento como íon molibdato, empregaram-se as soluções usuais e mais solução de molibdato de sódio, contendo 40 microgramas de molibdênio por ml, preparada a partir do  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , na qual o elemento foi dosado pelo método gravimétrico.

As reações se processaram de maneira idêntica à descrita no estudo dos demais interferentes e os resultados obtidos são apresentados no quadro 27.

QUADRO 27 - Variação da transmitância de soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de molibdênio.

Concentração de ferro em ppm	Miligramas de molibdênio						
	0	0,04	0,08	0,20	0,40	0,80	1,00
	T %	T %	T %	T %	T %	T %	T %
0	100	100	100	100	100	100	100
1	63	63	63	63	63	63	63
3	26	26	26	26	26	26	26

Pelos dados encontrados, observa-se que 1 e 3 ppm de ferro podem ser determinados em presença de até 1 miligrama de molibdênio, num volume de 25 ml (40 ppm).

### 1.7.9 - Influência do cobalto

FORTUNE & MELLON (1938) verificaram que 10 ppm de cobalto, como íon cobaltoso, interferem na determinação de 2 ppm de ferro, em pH de 3,0 a 5,0.

MARGERUM & BANKS (1954) não recomendam o uso da 1,10-fenantrolina para determinação do ferro em presença de cobalto.

MATANO & KAWASE (1962) isolaram ferro de cobalto, por meio de uma resina aniônica (Dowex 1 X 8). O cobalto foi eluído com solução de ácido clorídrico 4 normal e o ferro com solução 0,5 normal.

No estudo dêsse interferente, além dos reativos, cujo preparo já foi descrito, empregou-se mais o seguinte:

Solução padrão de cobalto - Preparada a partir do  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a., contendo 0,5 mg de cobalto por ml. Nessa solução determinou-se a concentração de cobalto, mediante precipitação dêsse íon, como  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  e posterior titulação do nitrito proveniente do composto formado com solução de permanganato de potássio padronizada.

As reações se processaram de forma similar às que têm sido descritas nos estudos dos demais interferentes. Os resultados obtidos acham-se no quadro 28. (Ver quadro 28 na página 50).

Os resultados do quadro 28 evidenciam que o cobalto forma um complexo estável com a 1,10-fenantrolina, interferindo na formação da ferroína. Assim, pelo método usual, pode-se determinar 1 e 3 ppm de ferro, em presença de até 0,5 miligramas de cobalto em um volume final de 25 ml (20 ppm).

Procurou-se, pela adição de um excesso de 1,10-fenantrolina, eliminar a interferência de maiores quantidades de cobalto. Para isso, foi feito um ensaio, cujos resultados são apresentados no quadro 29, no qual o complexo ferro-fenantrolina foi obtido com 4 e 6 ml de solução do reagente a 0,25 %. (Ver quadro 29 na página 50).

QUADRO 28 - Variação da transmitância de soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de cobalto.

Concentração de ferro em ppm	Miligramas de cobalto			
	0	0,5	1,0	2,0
	T %	T %	T %	T %
0	100	100	96	93
1	63	63	92	91
3	26	26	85	89

QUADRO 29 - Variação da transmitância de soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de cobalto e de 1,10-fenantrolina.

Concentração de ferro em ppm	4 mililitros de solução de 1,10-fenantrolina a 0,25 %				6 mililitros de solução de 1,10-fenantrolina a 0,25 %			
	Miligramas de cobalto				Miligramas de cobalto			
	0	0,5	1,0	2,0	0	0,5	1,0	2,0
	T %	T %	T %	T %	T %	T %	T %	T %
0	100	100	97	93	100	100	100	94
1	63	63	60	87	63	63	63	69
3	26	26	26	78	26	26	26	50

Mostram os dados do quadro 29 que não há influência de até 1 mg (40 ppm) de cobalto sobre a formação da ferroína, des

de que se empregue 6 ml da solução do reagente a 0,25 %.

### 1.7.10 - Influência do vanádio

MARGERUM & BANKS (1954) verificaram que a velocidade de formação do complexo vanádio-1,10-fenantrolina é mais lenta que a da ferroina. Como consequência, o reagente se combina com todo ferro presente.

Para se verificar a influência do vanádio, na formação da ferroina, empregaram-se os reativos usuais e mais solução de metavanadato de amônio, contendo 0,5 mg de vanádio por ml, preparada a partir do  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  p.a.. As reações se processaram da maneira já descrita e os resultados acham-se no quadro 30. Como o complexo vanádio-1,10-fenantrolina absorve luz no comprimento de onda de 510 milimicrons, as leituras no espectrofotômetro foram feitas contra uma prova em branco.

QUADRO 30 - Variação da transmitância de soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de vanádio.

Concentração de ferro em ppm	Microgramas de vanádio							
	0	50	100	150	200	250	500	1000
	T %	T %	T %	T %	T %	T %	T %	T %
1	63	63	63	63	63	73	81	76
3	26	26	26	26	26	41	48	100

Os dados do quadro 30 mostram que para o nível de 200 microgramas, num volume final de 25 ml (8 ppm), não há interferência do vanádio. Entretanto, ao nível de 250 microgramas (10 ppm) há um erro positivo, que cresce com o aumento da quantidade de interferente.

### 1.7.11 - Influência do titânio

BROWN & HAYES (1952) empregaram o método da 1,10-fenantrolina na determinação do ferro em materiais ricos em titânio. Usando tartarato de amônio, como agente mascarante, concluíram que o método é válido para a determinação de 50 ppm de ferro, em presença de 1000 ppm de óxido de titânio ( $TiO_2$ ).

NORWITZ & CODELL (1954), empregando a mesma técnica, determinaram o ferro em ligas de titânio, pelo método da 1,10-fenantrolina.

A influência do titânio foi estudada, conduzindo-se as reações da mesma forma, como nos estudos precedentes. Dos reativos empregados tem particular interêsse a solução padrão de titânio, contendo 1 mg de titânio por ml, preparada a par - tir do  $K_2TiO(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ . O sal foi adicionado a 100 ml de á - cido sulfúrico em ebulição, até a solução tornar-se límpida. Foi esfriada e o volume completado com água desmineralizada. As leituras foram feitas em um espectrofotômetro Beckman, modelo "B", contra uma prova em branco e os resultados obtidos são apresentados no quadro 31.

QUADRO 31 - Variação da transmitância de soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades de titânio.

Concentração de ferro em ppm	Miligramas de titânio				
	0	1	2	5	10
	T %	T %	T %	T %	T %
1	63	63	63	63	63
3	26	26	26	26	26

Verifica-se que nessas condições, até 10 miligramas de titânio, num volume de 25 ml (400 ppm), não interferem na determinação de 1 e 3 ppm de ferro.

1.7.12 - Influência do ânion perclorato

FORTUNE & MELLON (1938) verificaram que 100 ppm do ânion perclorato causam uma interferência de 1,2 % nas curvas de transmitância de soluções, contendo 2 ppm de ferro.

BRANDT & SMITH (1949) citaram que a 1,10-fenantrolina e seus compostos semelhantes podem ser empregados como ânions precipitantes na separação de perclorato, periodato, persulfato e tiocianato e na determinação de clorato, iodato, sulfato e cianeto.

MARGERUM & BANKS (1954), desenvolvendo uma técnica para determinação do ferro pela 1,10-fenantrolina, em vanádio, cromo e níquel, empregaram o ânion perclorato como agente precipitante da ferroina.

Para se estudar a influência do ânion perclorato, empregaram-se as soluções usuais e mais solução de ácido perclórico, contendo 100 mg do ânion por ml, preparada a partir do  $\text{HClO}_4$  p.a., na qual o ânion foi dosado pelo método gravimétrico do perclorato de potássio. Os resultados obtidos estão no quadro 32.

QUADRO 32 - Variação da transmitância de soluções padrões de ferro, em função de várias quantidades do ânion perclórico.

Concentração de ferro em ppm	Miligramas do íon perclórico											
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	
	T %	T %	T %	T %	T %	T %	T %	T %	T %	T %	T %	T %
1	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63
3	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26

Verifica-se pelos dados obtidos que 1 g do ânion perclórico, num volume final de 25 ml (40.000 ppm), não interfere na determinação de 1 e 3 ppm de ferro.

1.8 - Estudo da amplitude, precisão e exatidão  
do método da 1,10-fenantrolina

O método da 1,10-fenantrolina, como foi empregado por SAYELL & CUNNINGHAM (1937), era considerado preciso para a colorimetria visual. Assim, para concentrações menores que 5 ppm, os resultados estavam dentro de uma variação de 10% e para concentrações maiores, dentro de uma variação de 5%.

FORTUNE & MELLON (1938), usando um espectrofotômetro e células de 10 milímetros, estabeleceram as concentrações de 0,1 a 6,0 ppm, como limites.

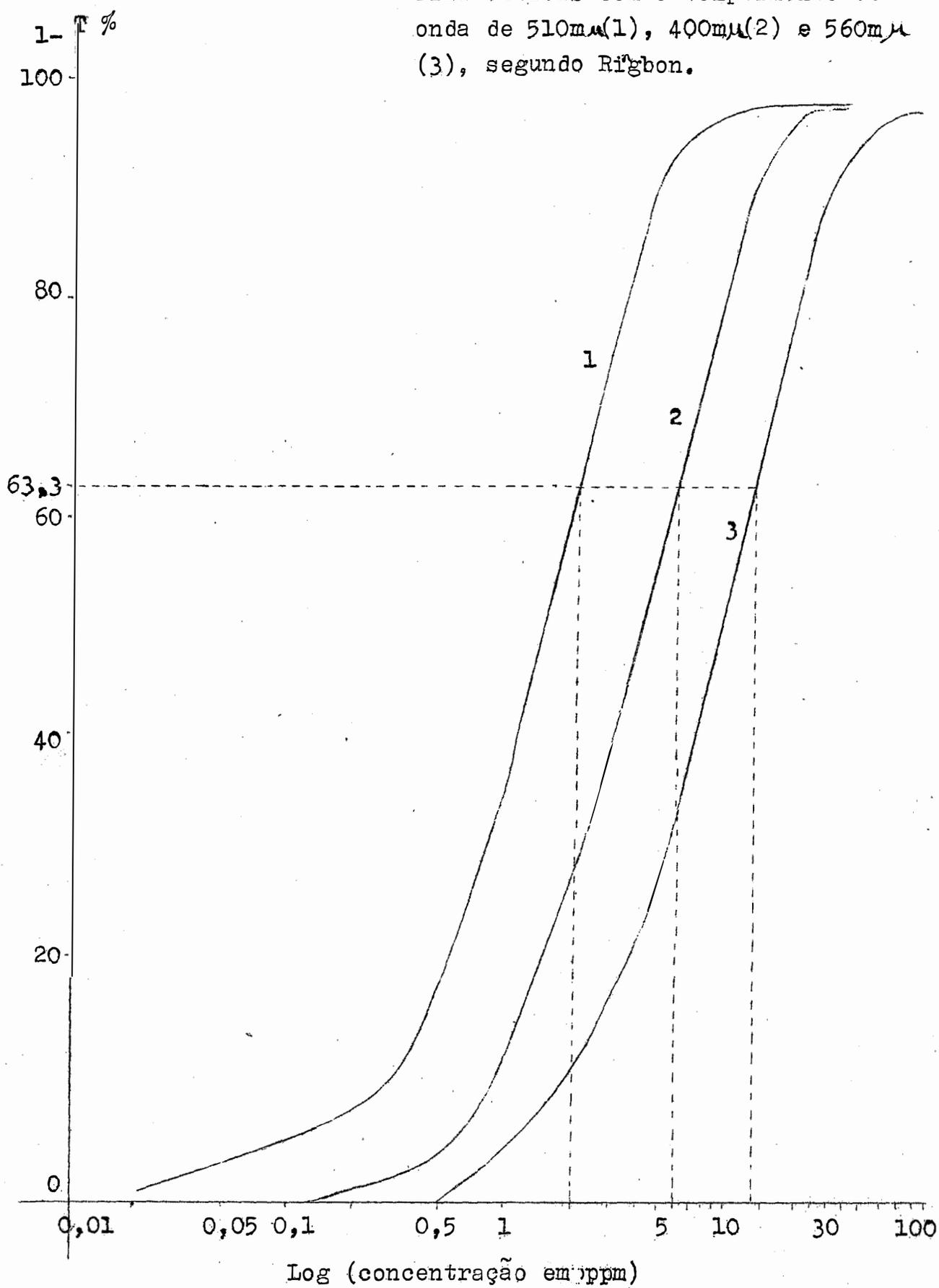
Ringbom (1939), citado por AYRES (1949), para avaliar a amplitude e a exatidão das análises fotométricas, propôs que os dados obtidos deveriam ser representados graficamente, colocando-se a absorptância ( $1-T$  %) como ordenada e o logaritmo da concentração como abcissa. Concluiu que a curva passa por um ponto de inflexão, e a exatidão é máxima quando a inflexão ocorre para um valor de 63,3 % da absorptância.

Para se avaliar a amplitude, a precisão e a exatidão do método da 1,10-fenantrolina, segundo Ringbom, preparou-se uma série de soluções padrões, contendo 0,01 - 0,02 - 0,05 - 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,5 - 0,6 - 0,7 - 0,8 - 0,9 - 1,0 - 2,0 - 3,0 - 4,0 - 5,0 - 6,0 - 7,0 - 8,0 - 9,0 - 10,0 - 15,0 - 20,0 - 25,0 - 30,0 - 35,0 e 40,0 ppm de ferro. Os complexos ferro-fenantrolina foram obtidos num volume final de 25 ml, adicionando-se às soluções padrões, 6 ml de solução de ácido ascórbico a 1 %, 7 ml de solução de 1,10-fenantrolina a 0,25 % e o volume necessário de solução de citrato de sódio a 25 % para ajustar o pH a 3,5. As leituras foram feitas em um espectrofotômetro Beckman, modelo "DB", com comprimento de onda de 400, 510 e 560 milimicrons em células de 1 cm de espessura.

Os resultados obtidos são condensados na figura 5. A partir dos dados da figura 5, (Ver figura 5 na página 55), aplicou-se a equação de Ringbom,

$$E = \frac{230}{\frac{dT}{d \log C}}$$

FIGURA 5 - Curvas do complexo ferro-fenantro  
lina obtidas com o comprimento de  
onda de 510m $\mu$ (1), 400m $\mu$ (2) e 560m $\mu$   
(3), segundo Rigdon.



Pela observação dos dados do quadro 33, verifica-se que o erro relativo da concentração é menor no intervalo de 0,5 a 6,0 ppm de ferro em 510 milimicrons, no intervalo de 1,5 a 15 ppm em 400 milimicrons e no intervalo de 2 a 30 ppm em 560 milimicrons. Portanto, conclui-se que o método da 1,10-fenantrolina pode ser empregado para determinações do elemento, nas concentrações de 0,5 a 40 ppm, mudando-se apenas o comprimento de onda. Ainda pela figura 5 e pelos dados do quadro 33, verifica-se que nos três casos a precisão dos resultados é praticamente igual.

Como já foi mencionado, para que o método fotométrico seja exato, o ponto de inflexão da curva deve ocorrer para um valor de 63,3 % da absorptância. Assim, foi calculado, para cada caso, o valor da concentração de ferro, que corresponderia àquele valor da absorptância e o resultado obtido foi comparado com aquele fornecido pela figura 5. Assim, o quadro 34 apresenta a comparação desses dados.

QUADRO 34 - Concentrações de ferro, obtidas através de gráfico e de cálculo (segundo Rigdon), para diferentes comprimentos de onda.

Comprimento de onda	Concentração calculada	Concentração fornecida pelo gráfico
milimicrons	ppm	ppm
510	2	2
400	6	6
560	14	14

Concluiu-se então que nessas condições o método da 1,10-fenantrolina segue a lei de Lambert-Beer, sendo, portanto, considerado exato,

Pode-se aumentar a precisão do método, empregan

onde:

$d \log C$  representa uma variação no logaritmo da concentração correspondente a uma variação na transmitância  $dT$ .

$E$  representa o erro relativo da concentração, em função do erro fotométrico absoluto de 1 %.

Calculou-se, para as diversas amplitudes o valor do erro relativo da concentração, em função de um erro fotométrico absoluto de 1 %, para os vários comprimentos de onda. Os resultados encontrados estão no quadro 33.

QUADRO 33 - Variação do erro relativo da concentração, em função do erro fotométrico absoluto de 1 % para as diversas amplitudes de concentração e para vários comprimentos de onda.

Amplitude de concentração			% Erro relativo da concentração em função do erro fotométrico absoluto de 1 %		
			Comprimento de onda em milimicrons		
			510	400	560
ppm			Erro	Erro	Erro
0,2	a	2,0	4,50	-	-
0,3	a	3,0	3,89	-	-
0,4	a	4,0	3,45	-	-
0,5	a	5,0	3,30	-	-
0,6	a	6,0	3,38	-	-
0,7	a	7,0	3,45	-	-
0,8	a	8,0	3,47	3,82	-
0,9	a	9,0	3,65	3,70	-
1,0	a	10,0	3,73	3,40	-
1,5	a	15,0	-	3,30	-
2,0	a	20,0	-	3,43	3,60
3,0	a	30,0	-	3,77	3,21
4,0	a	40,0	-	-	3,23
5,0	a	50,0	-	-	3,57
6,0	a	60,0	-	0	3,78

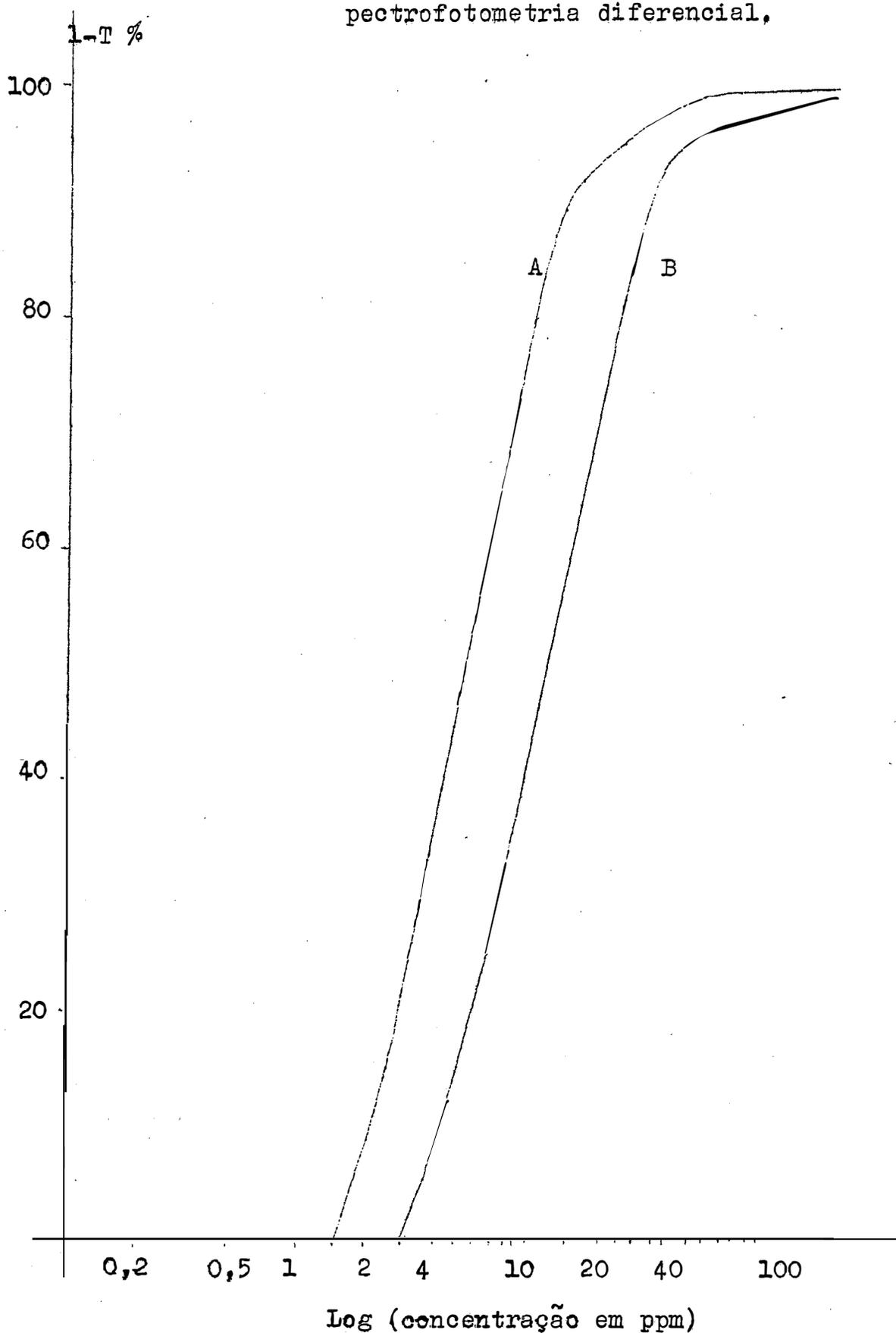
do-se a técnica da espectrofotometria diferencial, que consiste no acerto da leitura 100 do aparelho, com uma solução padrão, em lugar da prova em branco. Assim, foram obtidas as leituras das soluções padrões em 400 milimicrons, contra uma solução contendo 1,5 ppm de ferro e em 560 milimicrons, contra uma solução contendo 3 ppm do elemento. Os resultados obtidos são condensados na figura 4 e os valores do erro relativo da concentração são apresentados no quadro 35.

QUADRO 35 - Variação do erro relativo da concentração, em função do erro fotométrico absoluto de 1 %, para os comprimentos de onda de 400 e 560 milimicrons, pela técnica de espectrofotometria diferencial.

Amplitude de concentração  ppm	% Erro relativo da concentração, em função do erro fotométrico absoluto de 1 %	
	Comprimento de onda em milimicrons	
	400	560
1,5 a 15,0	2,56	-
3,0 a 30,0	-	2,70
4,0 a 40,0	-	2,69

Como se observa pela figura 6 e pelos dados dos quadros 33 e 35, pela técnica da espectrofotometria diferencial, os erros relativos das concentrações, em função do erro fotométrico absoluto de 1 %, podem ser diminuídos a valores de 2,56 a 2,70, nos comprimentos de onda de 400 e 560 milimicrons, respectivamente.

FIGURA 6 - Curvas do complexo ferro-fenantrolina obtidas com comprimentos de onda de 400m $\mu$ (A), e 560m $\mu$ (B), através da espectrofotometria diferencial.



## 2. - Aplicações do método da 1,10-fenantrolina

### 2.1 - Determinação do ferro em vegetais

Segundo SANDELL (1959), o método da 1,10-fenantrolina é muito empregado na determinação do ferro em materiais biológicos, sendo considerado por muitos, como o melhor. Ainda, de acordo com esse autor, a decomposição das amostras pode ser efetuada por incineração ou por oxidação por via úmida.

Neste estudo serão realizados diversos ensaios, os quais terão por objetivo a decomposição das amostras e a recuperação do ferro em extratos de plantas.

#### 2.1.1 - Estudo da decomposição das amostras

SAYELL & CUNNINGHAM (1937), determinando ferro em materiais utilizados na fabricação de produtos derivados de frutas, fizeram a decomposição das amostras com ácidos sulfúrico e perclórico.

HUMMEL & WILLARD (1938), empregando o método da 1,10-fenantrolina, na determinação do elemento em materiais biológicos, isto é, alimentos e fezes, queimaram as amostras em forno elétrico a 400-450°C, por uma noite.

JACKSON (1938), desenvolvendo uma técnica para determinação do ferro em leite e outros alimentos, testou várias formas de digestão das amostras, ou seja, incineração com pequenas quantidades de ácido sulfúrico, incineração após cobertura com carbonato de cálcio e digestão com ácidos sulfúrico, nítrico e perclórico. Concluiu, de acordo com os resultados obtidos, que a última forma era mais aconselhável.

COWLING & BENNE (1942), recomendaram incinerar as amostras de vegetais em forno elétrico a 500-550°C por uma noite e atacar o resíduo resultante com ácido fluorídrico.

#### a) Decomposição por via úmida

Para o estudo da decomposição das amostras por via úmida, empregaram-se os reativos usuais e mais os ácidos: nítrico concentrado p.a., sulfúrico concentrado p.a., perclórico a 70 %, p.a., e fluorídrico 38-40 % p.a.

Marcha analítica:- Quinhentos miligramas do material sêco foram transferidos para um balão de Kjeldahl de 30 ml. Foram adicionados 5 ml de ácido nítrico concentrado e deixou-se digerir por uma hora. A seguir, juntaram-se 1 ml de ácido perclórico a 70 %, 4 gôtas de ácido sulfúrico concentrado e deixou-se digerir até fumos brancos. Foram adicionados, então, 5 ml de ácido clorídrico 4 normal e a solução foi filtrada para balão volumétrico de 50 ml, através de papel de filtro S&S 589, faixa azul. O Kjeldahl e o papel de filtro foram lavados com 4 vezes 5 ml de ácido clorídrico (1+9) quente e 3 vezes 5 ml de água desmineralizada. O volume foi completado e o papel de filtro com o resíduo, incinerado em forno elétrico a 500-550°C, por 3 horas, em cadinho de platina. Logo após, foram adicionadas mais 3 gôtas de ácido sulfúrico concentrado, 1 ml de ácido fluorídrico a 38-40 % e aquecido até secagem. A seguir, juntaram-se 5 ml de ácido clorídrico (1+1), sendo a solução transferida para balão volumétrico de 25 ml, no qual o volume foi completado com água desmineralizada.

Transferiram-se então alíquotas das soluções para balões volumétricos de 25 ml, juntaram-se os reativos usuais para formação do complexo ferro-fenantrolina, e as leituras foram obtidas em colorímetro Klett-Summerson com filtro nº 50, contra uma prova em branco.

No quadro 36 são apresentados os resultados obtidos da maneira que acaba de ser descrita, em fôlhas de cana de açúcar, fôlhas de cafeeiro e fôlhas de guandú.

Pelos dados obtidos, verifica-se que a retenção do ferro no resíduo, proveniente do ataque por via úmida, mesmo em materiais muito ricos em sílica, é insignificante. (Ver quadro 36 na página 62).

A fim de se verificar a influência das diversas substâncias normalmente encontradas em extratos de plantas, sobre a recuperação total do ferro, foi feito o seguinte ensaio: a 500 miligramas do material em balão de Kjeldahl de 30 ml, foram adicionados 250 microgramas de ferro, na forma de solução padrão. Procedeu-se ao ataque, conforme já foi descrito e determinou-se o elemento nas soluções resultantes. Os resultados são apresentados no quadro 37. (Ver quadro 37 na página 63).

QUADRO 36 - Resultados da determinação do ferro em vegetais -  
 Estudo da retenção do elemento pelo resíduo resul-  
 tante do ataque por via úmida.

Vegetais	Fe determinado na solução	Fe determinado no resíduo	Fe total	% de Fe retido
	ppm	ppm	ppm	
Fôlhas de cana	1032	12	1044	1,14
Fôlhas de cana	1034	16	1050	1,52
Fôlhas de cana	1034	8	1042	0,74
Fôlhas de café	552	0	552	0,00
Fôlhas de café	556	0	556	0,00
Fôlhas de café	552	0	552	0,00
Fôlhas de guan- du	520	0	520	0,00
Fôlhas de guan- du	516	0	516	0,00
Fôlhas de guan- du	514	0	514	0,00

QUADRO 37 - Resultados da determinação do ferro em vegetais -  
Recuperação do elemento.

Vegetais	Ferro determinado	Ferro existente	Ferro recuperado
	microgramas	microgramas	microgramas
Fôlhas de cana	766	516	249
Fôlhas de cana	765	517	248
Fôlhas de cana	764	517	247
Fôlhas de café	528	276	252
Fôlhas de café	528	278	250
Fôlhas de café	528	276	252
Fôlhas de guandu	510	260	250
Fôlhas de guandu	508	258	250
Fôlhas de guandu	507	257	250

Como se observa pelos dados encontrados, a recuperação do ferro pelo método de digestão por via úmida é praticamente total em vegetais.

b) Incineração das amostras

Os reativos usados são os já descritos e a técnica empregada foi a seguinte: 500 mg das diversas amostras foram transferidas para cápsulas de porcelana e incineradas em forno elétrico a 500-550°C por 3 horas. O material foi deixado esfriar e em seguida foram adicionados 5 ml de ácido clorídrico (1+1) e aquecidos por mais 15 minutos. As soluções foram filtradas para balões volumétricos de 50 ml, através de papel de filtro S&S 589, azul, sendo a cápsula e o papel de fil-

tro lavados com 5 porções de 3 ml de ácido clorídrico (1+9) quente e 3 porções de água desmineralizada. O volume foi completado.

O papel de filtro, juntamente com o resíduo, foi passado para cápsula de platina e incinerado em forno elétrico a 500-550°C, por três horas. Depois de frio, foram juntadas 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado, 1 ml de ácido fluorídrico 38-40 % e secado em banho de areia. Foram então juntados 5 ml de ácido clorídrico (1+1), aquecidos por mais 15 minutos e transferidos para balões volumétricos de 25 ml, sendo os volumes completados com água desmineralizada. O ferro foi determinado nas diversas soluções como no item anterior e os resultados são apresentados no quadro 38.

QUADRO 38 - Resultados da determinação do ferro em vegetais-  
Estuda da retenção do elemento, pela sílica resultante da incineração das amostras.

Vegetais	Ferro na solução	Ferro na sílica	Total	% de Ferro retirado
	ppm	ppm	ppm	
Fôlhas de cana	928	102	1030	9,9
Fôlhas de cana	936	116	1052	11,0
Fôlhas de cana	932	104	1034	10,0
Fôlhas de café	520	28	548	5,1
Fôlhas de café	524	28	552	5,0
Fôlhas de café	520	26	546	4,7
Fôlhas de guandu	484	20	504	7,6
Fôlhas de guandu	466	46	512	8,9
Fôlhas de guandu	476	42	518	8,1

Como se observa, pelos dados do quadro 38, o resíduo proveniente da incineração das amostras de vegetais pode reter até 11 % do ferro total, não se recomendando, portanto, o seu uso no preparo das amostras para determinação do elemento em apreço.

Empregando-se a técnica já descrita da digestão por via úmida, determinou-se o ferro nos seguintes materiais: fôlhas de cana de açúcar (var. Co-419), fôlhas, tronco, ramos e frutos de café (var. Bourbon), fôlhas e grãos de milho (var. HMD 6999-B), fôlhas de algodão (var. IAC-12), sementes de arroz (var. Dourado-precoce), grãos de feijão (var. Rosinha), fôlhas de guandu, fôlhas de rúcula, fôlhas de alface e fôlhas de chicórea.

Os reativos empregados são os já descritos e as leituras foram obtidas em colorímetro Klett-Summerson, com filtro nº 50. As absorbâncias foram relacionadas com uma curva padrão obtida de maneira idêntica e os resultados são apresentados no quadro 39.

QUADRO 39 - Resultados da determinação do ferro em diversos vegetais.

VEGETAIS	Concentração de Ferro
	ppm
Fôlhas de cana de açúcar	1032
Fôlhas de café	552
Troncos de café	90
Ramos de café	172
Frutos de café	55
Fôlhas de milho	116
Grãos de milho	28
Fôlhas de algodão	87
Sementes de arroz	80
Grãos de feijão	73
Fôlhas de guandu	516
Fôlhas de rúcula	530
Fôlhas de alface	250
Fôlhas de chicórea	86

## 2.2 - Determinação do ferro em rochas carbonatadas, fosfáticas e adubos fosfatados

Poucas são as citações sobre o emprêgo do método da 1,10-fenantrolina, na determinação do ferro em rochas e adubos.

SHELL (1950, 1954), determinando ferro total em silicatos e calcários, solubilizou as amostras por fusão com carbonato de sódio e borato de sódio pentahidratado, em cadinhos de platina.

TACHIBANA (1961) solubilizou amostras de rochas silicatadas, de rochas sedimentares e de solos, com ácidos sulfúrico e fluorídrico, em cadinho de platina.

Os reativos utilizados neste estudo foram os mesmos já descritos em 2.1.

Marcha analítica:- Das amostras moídas e passadas na peneira 100, transferiram-se quantidades variáveis para cápsulas de porcelana. Adicionaram-se 50 ml de ácido clorídrico (1+1) e colocou-se em banho de vapor até secar. Foram então juntados 5 ml de ácido clorídrico (1+9) e aquecidas novamente por 15 minutos. As soluções foram então filtradas para balões volumétricos de 200 ml, através de papel de filtro S&S 589, faixa azul, lavando-se o resíduo e a cápsula com 9 porções de 10 ml de água desmineralizada. As soluções foram deixadas esfriar e os volumes completados com água desmineralizada. De cada solução foi transferida uma alíquota variável, de acordo com o teor de ferro do material, para balão volumétrico de 25 ml. Adicionaram-se os outros reativos, e determinou-se o ferro como em 2.1.

Os materiais empregados, o peso da amostra, o volume da alíquota e os resultados obtidos são apresentados no quadro 40. (Ver quadro 40 na página 67).

## 2.3 - Determinação do ferro em argilas e refratárias

POIRSON (1964) parece ter sido o único autor a empregar o método da 1,10-fenantrolina na determinação do fer

QUADRO 40 - Resultados da determinação do ferro, em rochas carbonatadas, fosfáticas e adubos fosfatados, pelo método da 1,10-fenantrolina.

Materiais	Pêso da amostra	Volume da alíquota	% de ferro
	g	ml	
Calcário dolomítico	0,500	10	0,12
Calcário com pouco magnésio	0,500	10	0,22
Fosforita de Olinda	0,100	10	0,55
Fosfato da Flórida	0,100	5	3,24
Fosfato Alvorada	0,100	5	2,87
Superfosfato	0,100	5	0,95
Farinha de ossos	2,000	10	0,02

ro em materiais refratários sílico-aluminosos e sílico-argilosos, a solubilização das amostras pela calcinação do material com peróxido de sódio a 350°C. A sílica resultante é eliminada por evaporação sulfúrica-fluorídrica.

Neste trabalho foram empregados os seguinte materiais: argila verde de Taubaté, atapulgita, bentonitas, e 4 tipos de refratários.

Os reativos usados são os já descritos.

Marcha analítica:- 100 mg do material, em cápsula de platina, juntamente com 5 ml de ácido fluorídrico 38-40 %, 4 gôtas de ácido sulfúrico concentrado e 3 gôtas de ácido nítrico concentrado, foi deixado até secar em banho de a - reia. Quando sêco, foram juntados 5 ml de ácido clorídrico (1+1) e aquecidos novamente por mais 15 minutos. Foram esfria

ções e as soluções transferidas para balões volumétricos de 100 ml, os quais, posteriormente, foram completados com água desmineralizada. Procedeu-se então uma diluição, pipetando-se 20 ml de cada solução para balão volumétrico de 200 ml, completando-se o volume com água desmineralizada. Foram transferidos dessa solução, alíquotas de 2, 5 ou 10 ml (de acordo com o teor em ferro) para balões volumétricos de 25 ml. Juntaram-se os outros reativos e determinou-se o ferro como em 1.2.

No quadro 41 são apresentados os resultados obtidos.

QUADRO 41 - Resultados da determinação do ferro em argilas e refratários aluminosos, pelo método da 1,10-fenantrolina.

Materiais	% Ferro
Argila verde de Taubaté	5,84
Bentonita (1)	4,50
Bentonita (2)	5,00
Bentonita (3)	5,30
Atapugita	2,00
Refratários (1)	1,64
Refratários (2)	1,70
Refratários (3)	1,12
Refratários (4)	1,00

#### IV - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos referentes aos diversos experimentos realizados neste trabalho permitem enumerar as seguintes conclusões:

a) No estudo dos redutores foi verificado que o ácido ascórbico é mais efetivo que a hidroquinona e que o cloridato de hidroxilamina. Quanto à concentração, foi estabelecido que 10 miligramas de ácido ascórbico são suficientes para reduzir até .7 ppm de ferro; quanto a estabilidade da solução aquosa, verificou-se que é estável à temperatura ambiente, pelo menos durante 60 horas, quando conservada em frasco escuro.

b) Foi confirmado que o complexo ferro-fenantrolina apresenta um pico de absorção máxima em 510 milimicrons, e nessas condições o filtro mais recomendado é aquele que apresenta um máximo de transmitância entre 470 e 530 milimicrons.

c) A solução tampão de citrato de sódio deve ser empregada apenas em presença de ácido ascórbico ou de hidroquinona, enquanto a de acetato de sódio pode ser usada em presença dos dois redutores citados e do cloridrato de hidroxilamina.

d) Para produzir o máximo de intensidade de cor do complexo ferro-fenantrolina são necessários 2,5 miligramas do reagente 1,10-fenantrolina para cada 6 ppm do elemento.

e) O fósforo tem uma influência variável sobre a formação do complexo ferro-fenantrolina. Assim, quando o complexo é formado em presença de ácido ascórbico e citrato de sódio, essa interferência não é perceptível, o que não acontece entretanto, quando se emprega hidroquinona e acetato de sódio. Nas condições, até 2,000 ppm de P na forma de seus ânions  $H_2PO_4^-$  e  $P_2O_7^{4-}$  não afetam as transmitâncias de soluções padrões contendo 1 e 3 ppm do elemento.

f) O íon alumínio reage com a hidroquinona, impedindo assim que esse composto reduza o ferro ao estado divalente. Essa interferência pode ser evitada pelo aumento da concentração do agente redutor na solução ou pela sua substituição pelo ácido ascórbico.

g) Em presença dos íons de fosfato e de alumínio, o pH final do conjunto de reativos deve ser ajustado apenas pe-

lo citrato de sódio, que impede a formação de precipitados. Foi verificado que nessas condições e com ácido ascórbico, pode-se determinar 2 ppm de ferro, mesmo em presença de 2.000ppm de cada íon interferente.

h) O cálcio, magnésio e manganês (II) não interferem na determinação de 1 e 3 ppm de ferro, mesmo quando presentes na proporção de 2.000 ppm de cada um dos citados elementos isoladamente.

i) O zinco, em quantidade superior a 80 ppm, interfere no método. Essa influência, que é devida a formação de um composto estável entre o citado íon e a 1,10-fenantrolina, pode ser eliminada, até certo ponto, pelo aumento da concentração do reagente e, definitivamente, pelo desenvolvimento do complexo ferro-fenantrolina em presença de cloreto de amônio e hidróxido de amônio em pH 9. Nessas condições, foi verificado que 2.000 ppm de zinco não influem na determinação de 1 e 3 ppm de ferro.

j) O cátion cobre (II), a partir de 4 ppm, interfere nas transmitâncias das soluções padrões contendo 1 e 3 ppm de ferro. Neste caso, o aumento da concentração do reagente não mascara a influência do cobre. Pelo contrário, origina a formação de uma coloração castanha escura, que impede totalmente a obtenção das absorvâncias das soluções. Entretanto, foi verificado que essa interferência pode ser eliminada com o emprego de uma solução de tiouréia, e nessas condições, 2.000 ppm do cobre não afetam as transmitâncias daquelas soluções padrões.

k) O molibdênio, presente como molibdato, na concentração de até 40 ppm, não interfere na determinação de 1 e 3 ppm de ferro.

l) O cobalto (II) forma um complexo estável e colorido com a 1,10-fenantrolina, que absorve luz em 510 milimicrons. A sua interferência até certo ponto pode ser eliminada pela adição de um excesso do reagente. O emprego de 6 ml da solução a 0,25 % de 1,10-fenantrolina tornou possível a determinação de 1 e 3 ppm de ferro em presença de 40 ppm do interferente em aprêço.

m) O vanádio, presente como vanadato, não influi até a concentração de 8 ppm. Porém, a partir de 10 ppm, foi estabelecido um erro positivo e apreciável, que cresce com o aumento da concentração do interferente. Deve-se ressaltar ain -

da que o vanádio forma um complexo colorido com a 1,10-fenantrolina, que absorve luz em 510 milimicrons.

n) O titânio não interfere no método, pelo menos até a quantidade de 400 ppm.

o) O ânion perclorato não interfere na determinação de 1 e 3 ppm, mesmo em concentrações tão altas, como 1 g num volume final de 25 ml.

p) O método da 1,10-fenantrolina é exato, e de acordo com o comprimento de onda usado, pode ser empregado com precisão na determinação de 0,5 a 40 ppm de ferro.

q) O método de determinação do ferro baseado no uso da 1,10-fenantrolina, conforme a técnica proposta no presente trabalho, pode ser aplicado com sucesso em vegetais, rochas, adubos, argilas e refratários.

#### V - RESUMO

O presente trabalho relata o estudo feito sobre o método espectrofotométrico de determinação do ferro, baseado na reação desse elemento na forma divalente com a 1,10-fenantrolina. Assim, foram abordados diversos aspectos do método, bem como a sua aplicação na determinação do elemento em aprêço em alguns materiais. Dentre os itens estudados, encontram-se os seguintes:

- a) Estudo das soluções redutoras de ácido ascórbico, hidroquinona e cloridrato de hidroxilamina,
- b) Escolha do comprimento de onda e do filtro.
- c) Estudo das soluções tampões.
- d) Estudo da velocidade da reação.
- e) Estudo da concentração de 1,10-fenantrolina.
- f) Influência de diversos íons.
- g) Amplitude, exatidão e precisão do método.
- h) Aplicações do método na determinação do ferro, em vegetais, rochas, adubos, argilas e refratários.

Pelos diversos estudos realizados, foi possível estabelecer uma série de conclusões, que veio possibilitar uma criteriosa aplicação do método.

Assim, foi verificado que o ácido ascórbico, juntamente com o citrato de sódio, são mais efetivos, pois, além de aumentarem a velocidade de formação da ferroina, eliminam a

interferência do alumínio e do fósforo nas diversas formas de seus ânions.

Quando aos outros íons interferentes, os estudos demonstraram que os cátions zinco, cobre, cobalto e vanádio, quando em grandes quantidades, interferem de uma maneira apreciável na formação do complexo ferro-fenantrolina.

O método, conforme técnica preconizada, pode ser empregado na determinação de 0,5 a 40 ppm de ferro, com exatidão e precisão equivalentes para as diversas amplitudes de concentração.

Finalmente, a eficiência do método foi verificada na determinação do elemento em questão, em vegetais, rochas, adubos, argilas e refratários,

+ + +

## VI - BIBLIOGRAFIA CITADA

- ADER, D., 1963 - Rapid Determination of Iron (III) in the Presence of Copper. *Israel Journal of Chemistry*, 1: 13-14.
- AYRES, G.H., 1949 - Evaluation of Accuracy in Photometric Analysis. *Analytical Chemistry*, 21: 652-657.
- BANDEMER, S.L. & P.J. SCHAIBLE, 1944 - Determination of Iron. A Study of the o-Phenanthroline Method. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16: 317-319.
- BRABSON, J.A., O.A. SCHAEFFER & L. DEAL, 1946 - Rapid Photometric Determination of Iron and Copper in Red Phosphorus. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18: 554-556.
- BRANDT, W.W., & G.F. SMITH, 1949 - Polysubstituted 1,10-phenanthroline and Bipyridines as Multiple Range Redox Indicators. *Analytical Chemistry*, 21: 1313-1319.
- BROWN, E.G. & T.J. HAYES, 1952 - The Determination of Iron in Delustred Rayon. *Analytica Chimica Acta*, 7: 324-329.
- BYRNE, J., L.G. SAYELL & W.V. CRUESS, 1937 - The Iron Content of Grapes and Wine. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9: 83-84.
- COWLING, H. & E.J. BENNE, 1942 - Report on Zinc and Iron in Plants, *Association of Official Agricultural Chemists*, XXV: 555-567.
- FENNELL, T.R.F.W. & J.R. WEBB, 1962 - Submicro Determination of Iron in Organic Materials. *Talanta*, 9: 795-797.
- FORTUNE, W.B. & M.G. MELLON, 1938 - Determination of Iron with o-Phenanthroline. A Spectrophotometric Study. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10: 13-15.
- FRUTON, J.S. & S. SIMMONDS, 1959 - *General Biochemistry*. 2<sup>nd</sup> Edition New York, John Wiley & Sons Inc., 1077 pp.
- GALLO, J.R. & O.Z. de TOLEDO, 1962 - Determinação de ferro na análise de vinhos. *Bragantia*, 21: 59-65.
- GENEVOIS, L. & J. LARROUQUÈRE, 1961 - Dosage du fer dans les vins rouges par la méthode de l'ortho-phéna-

- troline. Bulletin de la société Chimique de France, 10: 1905-1907.
- HARVEY JR., A.E., J.A. SMART & E.S. AMIS, 1955 - Simultaneous Spectrophotometric Determination of Iron(II) and Total Iron with 1,10-Phenanthroline. Analytical Chemistry, 27: 26-29.
- HATTORI, T. & T. KUROHA, 1962 - Photometric Determination of Small Amounts of Iron in Non-Ferrous Metals with 1,10-phenanthroline. Japan Analyst, 11: 727-730 (Original não consultado; extrai do de Analytical Abstracts, 7, 2609. 1964).
- HODGSON, J.F., 1963 - Chemistry of the Micronutrients Elements in Soils. In Norman, A.G., ed. Advances in Agronomy. Academic Press Inc., 1963. p. |119| - 159.
- HOLMLUND, L.G., 1963 - Colorimetric Determination of Iron with Orthophenanthroline at High Electrolyte Concentrations. Acta Odontologica Scandinavica, 21: 309-320.
- HUMMEL, F.C. & H.H. WILLARD, 1938 - Determination of Iron in Biological Materials. The Use of o-Phenanthroline. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10: 13-15.
- JACKSON, S.H., 1938 - Determination of Iron in Biological Material. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10: 302-304.
- JOHNSON, C.M. & A. ULRICH, 1959 - Analytical Methods. California Agricultural Experiment Station. 25-78. (Bulletin n. 766).
- KOLTHOFF, I.M., T.S. LEE & D.S. LEVSSING, 1948 - Equilibrium and Kinetic Studies on the Formation and Dissociation of Ferriin and Ferrin. Analytical Chemistry, 20: 985.
- KRAMER, P.J. & T.T. KOZLOWSKI, 1960 - Physiology of Trees, New York, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 642pp
- LOTT, W.L., A.C. McLUNG, RENE DE VITA & J.R. GALLO, 1961 - Levantamento de cafezais em São Paulo e Paraná pela análise foliar. São Paulo, IBEC Research Institute. 72 pp. (Publicação n. 26),

- MARGERUM, D.W. & C.V. BANKS, 1954 - Spectrophotometric Determination of Iron in Vanadium, Chromium, Manganese, Nickel and Zinc. *Analytical Chemistry*, 26 : 200-202.
- MATANO, N. & A. KAWASE, 1962 - Determination of Iron, Copper, Zinc and Cobalt in High Purity and Thorium Nitrate. *National Research Institute for Metals*, 4: 212-216.
- MEHLIG, J.P. & H.R. HULLET, 1942 - Spectrophotometric Determination of Iron. With o-Phenanthroline and with Nitro-o-phenanthroline. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14: 869-871.
- MERCK, 1960 - The Merck Index of Chemicals and Drugs. 7<sup>th</sup> Ed. Rahaway, N.J., Merck & Co. Inc.
- MOSS, M.L. & MELION, 1942 - Colorimetric Determination of Iron with 2-2'-Bipyridil and with 2,2',2"-Terpyridil. *Ind. Chem., Anal. Ed.*, 14: 862-865.
- NORWITZ, G. & M. CODELL, 1954 - Colorimetric Determination of Iron in Titanium Alloys. *Analytica Chimica Acta*, 11: 350-358.
- OADES, J.M., 1963 - The Nature and Distribution of Iron Compounds in Soils. *Soils and Fertilizers*, 26: 69-79.
- PAIVA NETO, J.E., R.A. CATANI, A. KUPER (e outros), 1951 - Observações gerais sobre os grandes tipos de solo do Estado de São Paulo. *Bragantia*, 11: 227-253.
- PEPI, M.S., 1946 - Rapid Photometric Determination of Iron in Aluminum Alloys. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18: 111-112.
- PEPI, M.S., 1950 - Rapid Photometric Determination of Iron in High Temperature Alloys. *Analytical Chemistry*, 22:560-561.
- POIRSON, G., J. AUBRY & J. BARON, 1963 - Contribution au dosage de traces de fer métal dans les produits réfractaires silico-alumineux. *Chimie Analytique*, 45: 60-62.
- POIRSON, G., 1964 - Contribution à l'étude de la dégrégation des briques réfractaires de cuves de hauts -

- fourneaux par l'oxyde de carbone. Theses présentées à la Faculté des Sciences de Nancy, 48 pp.
- RYAN, J.A. & G.H. BOTHAM, 1949 - Iron in Aluminum Alloys. Colorimetric Determination Using 1,10-Phenanthroline. Analytical Chemistry, 21: 1521-1524.
- SANDELL, E.B., 1959 - Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3<sup>rd</sup> Ed. New York, Interscience Publishers Inc., 1032 pp. (Chemical Analysis, vol. III).
- SAYELL, L.G. & B.B. CUNNINGHAM, 1937 - Determination of Iron. Colorimetric o-Phenanthroline Method. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9: 67-69.
- SCHULEK, E. & I. FLODERER, 1940 - Colorimetric Determination of Ferrous and Ferric Ions. Magyar Gyogyszerestud Tarsasag Ertesitoje, 16: 240-241. (Original não consultado; extraído de Chemical Abstracts, 34, 5016. 1940).
- SHELL, H.R., 1950 - Determination of Total Iron in Silicates and Other Nonmetallic Materials. Analytical Chemistry, 22: 326-328.
- SHELL, H.R., 1954 - Possible loss of Iron during Sodium Carbonate Fusion of Silicates and Rocks. Analytical Chemistry, 26: 591-593.
- SMITH, G.F., W.H. Mc CURDY JUN. & H. DIEHL, 1952 - The colorimetric Determination of Iron in Raw and Treated Municipal Water. Supplies by Use of 4:7-diphenyl-1,10-phenanthroline. The Analyst, 77:418-422.
- TACHIBANA, K., 1961 - Colorimetric Determination of Ferrous Ion in Silicate Rocks, Sedimentary Rocks and Soils with 1,10-phenanthroline. Univ. Ser. C., 4: 239-246. (Original não consultado; extraído de Chemical Abstracts, 57: 11850, 1962).
- VYDRA, F. & R. PRIBIL, 1962 - Determination of Traces Iron in EDTA. Chemist Analyst, 51: 76-77.
- VYDRA, F. & R. PRIBIL, 1962 - Bestimmung von Spuren von Eisen

- in Elektrolytischem Kupfer. Z. Analyt. Chem., 186: 295-300.
- VYDRA, F. & MARKOVA, 1963 - Determination of Traces of Iron in Pure Zinc and Cadmium. Z. Analyt. Chem., 192: 347-350.
- WALDEN JR., G.H., L.P. HAMMETT & R.P. CHAPMAN, 1931 - A Reversible Oxidation Indicator of High Potential Especially Adapted to Oxidimetric Titrations. Journal of the American Chemical Society, 53: 3908.
- WELCHER, F.J., 1947 a - Organic Analytical Reagents, 3<sup>th</sup> Ed. New York, D. Van Nostrand Company Inc., 442 pp (vol. I).
- WELCHER, F.J., 1947 b - Organic Analytical Reagents, 2<sup>th</sup> Ed. New York, D. Van Nostrand Company Inc., 593 pp. (vol. III).
- YOE, J.H. & L.G. OVERHOLSER, 1942 - Reactivity of Substituted Thioureas with Inorganic Ions, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14: 435-437.

+ + +

AGRADECIMENTOS

Nosso sincero agradecimento ao Dr. Renato A. Catani, Professor Catedrático da Cadeira nº 10, Química Analítica e Físico-Química, pela orientação segura, pelos conselhos e sugestões, pela revisão do texto e pelo incentivo durante a execução dêste trabalho.

As demais pessoas que direta ou indiretamente prestaram seu valioso auxílio.

A Fundação Rockefeller e ao CNPq pelas doações de aparelhos.