

Artigo

Determinação de Chumbo Utilizando como Reagente Espectrofotométrico o Vermelho de Bromopirogalol (BPR)**dos Santos, M. B.; de Souza, L. M. M.; Antoniassi, B.****Rev. Virtual Quim.*, 2015, 7 (4), 1057-1071. Data de publicação na Web: 24 de abril de 2015<http://www.uff.br/rvq>**Lead Determination Using Bromopyrogallol Red (BPR) as Spectrophotometric Reagent**

Abstract: The present study proposes the application of 2-(2,7-dibromo-4,5,6-trihydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzenesulphonic acid, Bromopyrogallol Red (BPR), as reagent for direct lead determination using UV-VIS Spectrophotometry. Pb(II) cations react with BPR at pH 4-5, forming a red-orange complex, stable for at least 48 hours, with absorption at 630 nm. The reaction occurs at a 6:2 v/v ratio, BPR concentration of 1×10^{-4} mol/L, and lead nitrate ranging from 1×10^{-4} mol/L to 5×10^{-4} mol/L. The method for the determination of Pb(II) with BPR, using the UV-VIS spectra technique, showed satisfactory features, and the results found in the real effluent analysis ranged between 0.194 and 0.234 mg/L Pb(II), or remained within the amount permitted by law, which is 0.5 mg/L.

Keywords: Lead; Spectrophotometry; Bromopyrogallol red.

Resumo

O presente trabalho apresenta a aplicação do ácido 2-(2,7-dibromo-4,5,6-trihidroxi-3-oxo-3H-xanten-9-il) benzenossulfônico, vermelho de bromopirogalol (BPR), como um reagente para a determinação direta de chumbo utilizando a espectrofotometria na região do UV-VIS. Os cátions Pb(II) reagem com o BPR em pH 4-5, formando um complexo vermelho-alaranjado, estável por 48 horas, com absorção no comprimento de onda de 630 nm. A reação ocorre na razão de 6:2 v/v em uma concentração de BPR de 1×10^{-4} mol/L e solução de nitrato de chumbo entre 1×10^{-4} mol/L a 5×10^{-4} mol/L. O método para a determinação de Pb(II) com BPR, utilizando a técnica de UV-VIS, apresentou características espectrais satisfatórias, e os resultados encontrados na análise do efluente real variaram entre 0,194 e 0,234 mg/L de Pb(II), ou seja, estavam dentro do permitido pela legislação, que é de 0,5 mg/L.

Palavras-chave: Chumbo; Espectrofotometria; Vermelho de bromopirogalol.

* Universidade do Sagrado Coração, Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas, Rua Irmã Arminda 10-50, CEP 17011-160, Bauru-SP, Brasil.

✉ beatriz.tavares@usc.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150058](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150058)

Determinação de Chumbo utilizando como Reagente Espectrofotométrico o Vermelho de Bromopirogalol (BPR)

Micaele B. dos Santos,^a Liliane Maria M. de Souza,^b Beatriz Antoniassi^{a,*}

^a Universidade do Sagrado Coração, Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas, Rua Irmã Arminda 10-50, CEP 17011-160, Bauru-SP, Brasil.

^b Laboratório de Acumuladores de Energia Elétrica - LACEEL SENAI, Departamento Regional de São Paulo, Rua Virgílio Malta, 11-22, CEP 17015-220, Bauru-SP, Brasil.

* beatriz.tavares@usc.br

Recebido em 4 de fevereiro de 2014. Aceito para publicação em 24 de abril de 2015

1. Introdução

2. Experimental

2.1. Reagentes e Soluções

2.2. Instrumentação

2.3. Procedimento geral

3. Resultados e Discussão

4. Conclusões

1. Introdução

A bateria de chumbo-ácido surgiu a partir de pesquisas e invenções de Raymond Gaston Planté em 1860,¹ e é universalmente utilizada como fonte de energia para arranque de motor, iluminação em automóveis, alimentação de *no-breaks* e em sistemas de tração para veículos e máquinas elétricas, caracterizando assim as suas três grandes áreas de aplicação: arranque, estacionária e tracionária. Basicamente este tipo de bateria possui em sua composição o metal chumbo e seus óxidos, ácido sulfúrico e materiais plásticos.

Devido ao fato do chumbo ser um metal tóxico^{2,3} e ter efeito acumulativo no

organismo, atualmente busca-se prevenir e reparar ações que levam a contaminação ambiental pelo descarte indevido desse elemento.⁴ A contaminação por chumbo, quando em níveis elevados, pode afetar severamente as funções cerebrais, sangue, rins, sistema digestivo e reprodutor, inclusive com possibilidade de produzir mutações genéticas em descendentes. O saturnismo é uma doença relacionada a essa contaminação e os sintomas mais comuns são náuseas, vômitos, cólica, anemia, linha gengival azul, irritabilidade, tremor muscular, alucinações e perda da capacidade de concentração. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), o limite aceitável de chumbo na água potável é de 0,05 mg/L, no entanto, concentrações no sangue superiores a 0,015 mg/L já afetam os

sistemas do corpo humano.⁵

Tendo em conta os aspectos ambientais e de saúde sobre a disposição indiscriminada de chumbo, as indústrias de baterias são obrigadas legalmente a fazer um controle rigoroso da quantidade de chumbo presente nos seus efluentes (sólido, líquido e gasoso), que poderão ser lançados nos corpos de água desde que o valor máximo de chumbo não ultrapasse 0,5 mg/L.^{6,7}

Por outro lado, a análise do chumbo em efluentes industriais é bastante complexa, pois este metal nem sempre pode ser determinado diretamente, devido a sua baixa concentração para a detecção ou a interferências relativas à matriz.⁸ Diferentes técnicas, como a Espectroscopia de Raios X (XRS),⁹ a Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama (FAAS),¹⁰ a Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (ET-AAS),¹¹ a Espectrometria de Massas com Plasma indutivamente Acoplado (ICP-MS)¹² e os métodos voltamétricos¹³ podem ser utilizadas na determinação deste metal a nível traço. O método de referência, ou seja, o tradicionalmente utilizado é a Espectrofotometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (EAAFG).^{14,15}

Essas técnicas envolvem instrumentos de alta tecnologia, os quais tem um custo elevado, tanto de aquisição como de manutenção, além das dificuldades ocasionadas pelos aspectos limitantes das próprias técnicas, como por exemplo, as interferências espectrais e não espectrais que ocorrem devido a possibilidade da formação de íons que se recombinam entre si ou com outros íons que estão no ambiente coletor,⁹⁻¹⁶ exigindo uma alta especificidade no processo de seleção de métodos e preparo de amostragem.

Uma forma alternativa de análise, dentre todos os métodos utilizados, é o método espectrofotométrico, como a espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-VIS), que possui um custo relativamente baixo e envolve medidas diretas.¹⁷ No entanto, esse método envolve o emprego de agentes químicos que variem de

coloração quando suas formas complexadas são comparadas com sua forma livre, conhecidos como indicadores. Alguns indicadores, como o tiron,¹⁸ ditizona,¹⁹ e tiocianato,²⁰ já foram sugeridos para a determinação de chumbo, entretanto, necessitam da adição de diversos outros reagentes para a realização das análises, devido aos níveis de interferências, aumentando o custo e o tempo de análise.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo o estudo do vermelho de bromopirogalol (BPR, do inglês *bromopyrogallol red*) (Figura 1)²¹⁻²⁴ como reagente metalocromico para determinação do chumbo em efluentes líquidos de fábricas de baterias, utilizando para isto a técnica de espectrofotometria na região do UV-VIS.

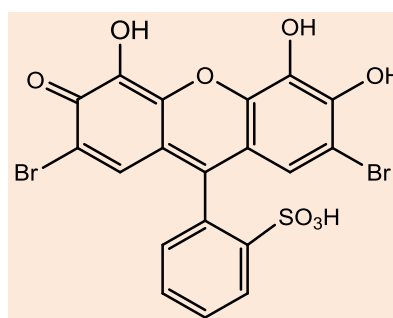


Figura 1. Fórmula estrutural do vermelho de bromopirogalol

2. Experimental

2.1. Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e de origem Merck. As soluções de nitrato de chumbo, $Pb(NO_3)_2$, de concentrações 1×10^{-4} mol/L a 5×10^{-4} mol/L foram preparadas a partir da dissolução do reagente. Foi utilizada uma solução de BPR na concentração 1×10^{-4} mol/L.

A água usada na lavagem do material e preparo das soluções foi purificada pelo sistema Nanopure (Ultrapure Water System), modelo D4741. A escolha da concentração

final da solução contendo o reagente metalocrômico foi feita após análises de diversas proporções de reagente em relação ao íon metálico com a adequação de manter um valor de pH igual a 5, através da adição de 1 mL de uma solução tampão pH = 10 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$. A escolha desse valor de pH teve por objetivo se aproximar da melhor forma possível do valor do pH do efluente líquido fornecido pela fábrica de baterias, a empresa Enerbrax Acumuladores Ltda., localizada na

cidade de Bauru-SP, que possuía efluente líquido com variação de pH de 4 a 6. As amostras foram coletadas mensalmente seguindo o que preconiza os guias de procedimentos de amostragem,^{25,26} no período de janeiro a dezembro de 2013, tanto na caixa de inspeção da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) quanto no tanque de tratamento (Figura 2).

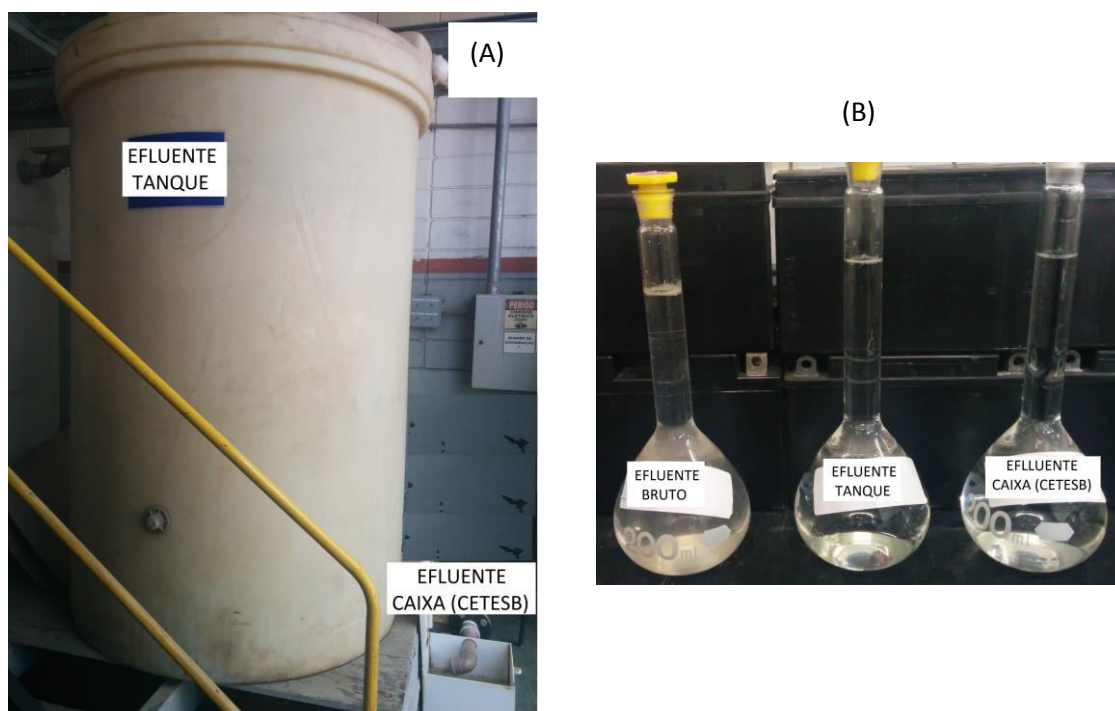


Figura 2. (A) Tanque de tratamento da água do efluente e da caixa de inspeção. (B) Amostras dos efluentes: bruto, tanque e caixa de inspeção CETESB

2.2. Instrumentação

Os equipamentos utilizados para a realização deste trabalho foram uma balança analítica da marca METTLER TOLEDO modelo XS204, um espectrofotômetro da marca HACH DR modelo 4000U UV-VIS, pipetas eletrônicas da marca RAININ EDP3 e pHmetro da marca Quimis modelo Q400AS.

2.3. Procedimento geral

Para obtenção da curva analítica, foram estudadas cinco soluções de BPR de mesma concentração (1×10^{-4} mol/L) adicionado de valores crescentes de nitrato de chumbo 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 3×10^{-4} , 4×10^{-4} e 5×10^{-4} mol/L. A escolha dessas concentrações foi feita com base na resposta espectrométrica de absorção, cujos espectros das soluções contendo os íons de Pb(II) apresentavam maior estabilidade em função do tempo. As soluções contendo os íons de Pb(II) foram

preparadas adicionando 6 mL de solução BPR de 1×10^{-4} mol/L em 2 mL da solução de nitrato de chumbo, nas diferentes concentrações e, em seguida, completou-se o volume com água nanopura em um balão de 10 mL, antes da medida espectrofotométrica.

Devido à composição das amostras de interesse neste estudo (amostras retiradas diretamente da estação de tratamento de efluente da indústria) ser desconhecida, optou-se pelo método analítico de adição-padrão.²⁷ Assim, a análise do efluente foi feita após a adição de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mL do padrão de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de concentração 4×10^{-4} mol/L em 2,0 mL do efluente e adicionando-se 6 mL do BPR 1×10^{-4} mol/L, para um volume total de 10 mL.

3. Resultados e Discussão

Por ser o sal de nitrato de chumbo quando em solução, um sal incolor, foi necessário utilizar um indicador colorido para fazer as análises espectrofotométricas. Desta forma, o BPR foi o designado para este estudo,

devido a sua complexação com os íons de $\text{Pb}(\text{II})$.

Na literatura, é conhecida a utilização do BPR para a determinação de metais (Cd, Co, Cr, Fe, Ni, Pb, Zn) em concentrações que variam de 4×10^{-6} a 1×10^{-4} mol/L.²¹⁻²³ Tendo como base estes trabalhos, optou-se por realizar o presente estudo inicialmente utilizando as concentrações de BPR de 5×10^{-5} , 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 5×10^{-4} e 1×10^{-3} mol/L, para verificar em qual concentração o composto se apresentaria mais estável em função do tempo. Dentre as concentrações estudadas, a que apresentou essa estabilidade foi a solução de concentração de 1×10^{-4} mol/L, com absorvância máxima no comprimento de onda de 555 nm, conforme mostra a Figura 3.

Com o intuito de verificar a estabilidade da solução de BPR em função do tempo de preparo, foi analisada a resposta espectrofotométrica a 555 nm de uma mesma amostra de solução de BPR pura 1×10^{-4} mol/L por um período mínimo de 1 hora e máximo de 96 horas (4 dias), todas acondicionadas à temperatura ambiente. A Figura 4 mostra o efeito da variação da absorvância com o tempo para este estudo.

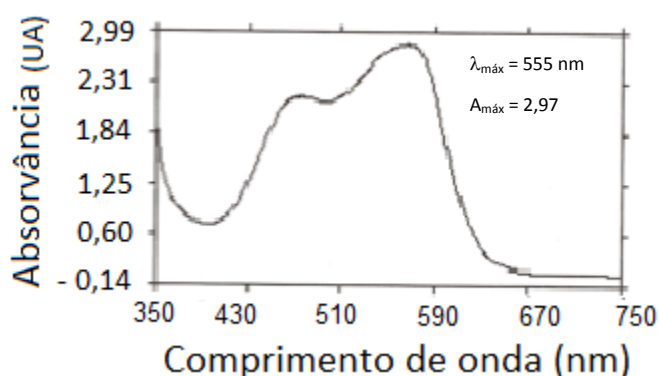


Figura 3. Espectro da solução de BPR 1×10^{-4} mol/L

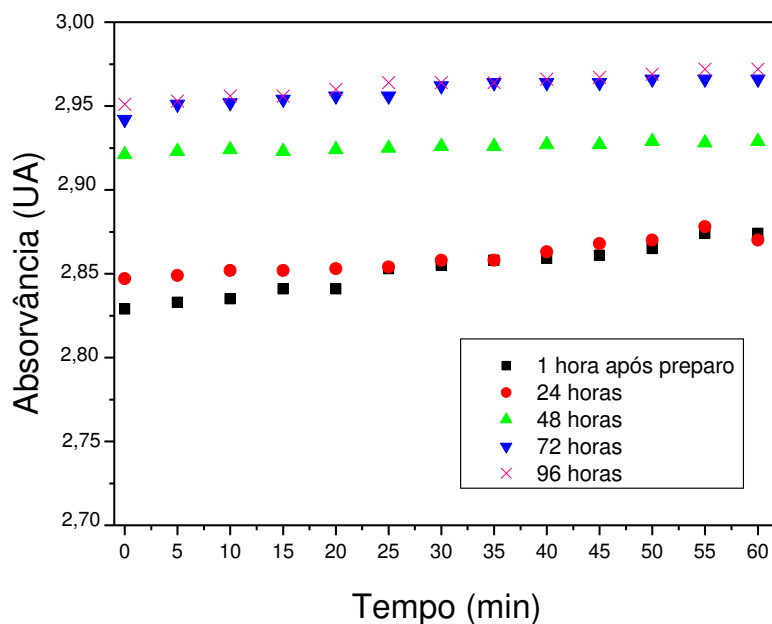


Figura 4. Efeito do tempo de preparo da solução de BPR 1×10^{-4} mol/L sobre a estabilidade nos valores de absorvância

Duas informações podem ser obtidas quando se observa os resultados mostrados na Figura 4:

i) a solução de BPR se modifica em função do tempo, pois ocorreu um aumento nos valores de absorvância;

ii) após 48 horas do preparo e até 96 horas (4 dias), é o intervalo em que a solução se apresenta mais estável em função do tempo, tendendo a apresentar uma característica única quanto as suas respostas espectrofotométricas (valores de absorvância constantes em função do tempo).

O objetivo da investigação do efeito do tempo foi caracterizar as condições iniciais de estabilidade das soluções de BPR para que fosse determinado o intervalo de tempo que a mesma poderia ser estocada no laboratório

antes de seu uso. Diante dos resultados, recomenda-se que sob as condições estudadas, as soluções de BPR devem ser utilizadas após 48 horas e até no máximo 72 horas do preparo, tempo em que se verificou maior linearidade na curva, pois os estudos para 96 horas indicam que a solução começa a apresentar instabilidade nos valores de absorvância.

Após as respostas de estabilidade da solução de BPR com concentração de 1×10^{-4} mol/L, verificou-se sua interação com os íons de Pb(II) presentes nas soluções de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Observou-se que imediatamente depois da introdução desta última solução ocorre a formação do complexo BPR-Pb(II), indicada pelo aparecimento de uma solução vermelho-alaranjado, conforme pode ser visto na Figura 5.



Figura 5. (A) Solução de BPR 1×10^{-4} mol/L. (B) Soluções BPR-Pb(II)- 1×10^{-4} a 5×10^{-4} mol/L

Constatou-se, após o estudo de diferentes proporções de volumes de composição da solução de BPR-Pb(II), que a relação de 6 mL de BPR para 2 mL de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ foi a que atendeu as melhores condições de obtenção de uma absorvância mínima e constante, além de apresentar um excesso do complexante no meio de reação, garantindo a estabilidade da solução. Para manter a solução de BPR-Pb(II), mais próxima do pH real do efluente da fábrica de baterias, que era em torno de 5, adicionou-se 1 mL de uma solução tampão pH = 10 ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$).

Esta relação de volume foi utilizada para todas as concentrações das soluções de nitrato de chumbo de 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 3×10^{-4} , 4×10^{-4} e 5×10^{-4} mol/L, mantendo a concentração de BPR de 1×10^{-4} mol/L, estes resultados podem ser vistos na Figura 6.

Na Figura 6, é possível observar que as concentrações escolhidas para este trabalho apresentaram valores constantes de absorvância em função do tempo.

A Figura 7 apresenta as curvas de absorvância em função do comprimento de onda para as diferentes soluções do complexo BPR-Pb(II). Comparando estas curvas com a curva espectrofotométrica da solução de BPR pura, mostrada na Figura 3, observa-se um deslocamento da região de máxima absorvância de 555 nm, na solução pura, para 630 nm, após a formação do complexo, e também uma significativa diminuição do sinal. Essa mudança se deve ao deslocamento batocrômico e indica que há um aumento da polaridade, ou seja, o complexo BPR-Pb(II) é mais polar que a solução de BPR pura, comprovando assim, a influência do centro metálico e a formação do complexo.

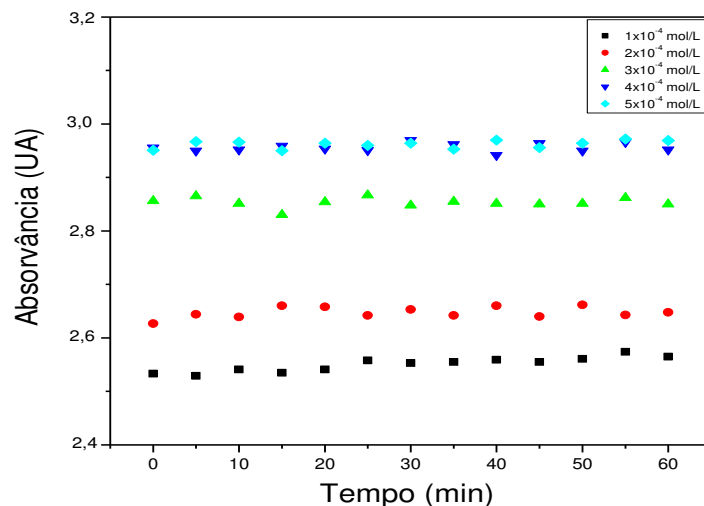


Figura 6. Estudo da estabilidade da solução de BPR 1×10^{-4} mol/L em função do tempo com a adição de diferentes concentrações de soluções de nitrito de chumbo

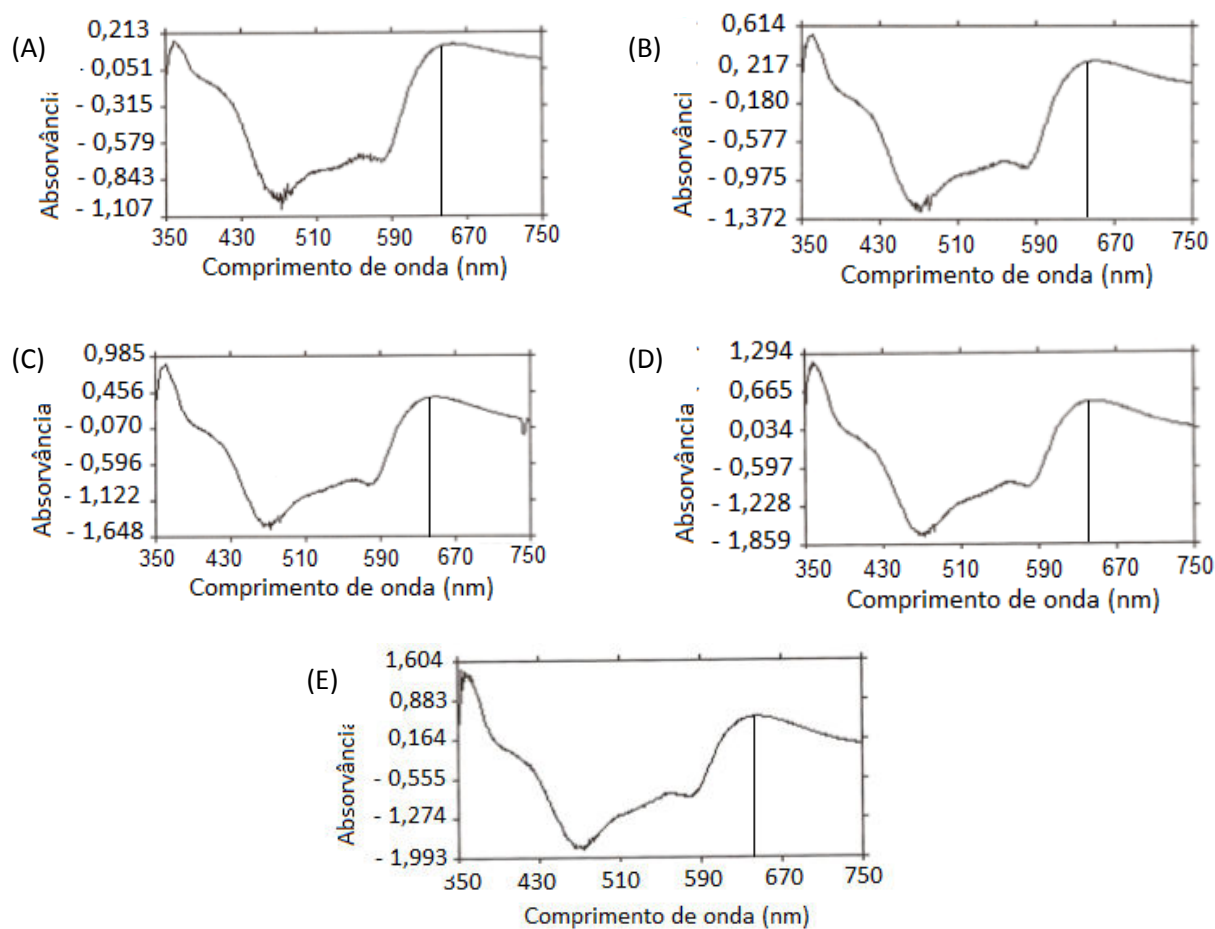


Figura 7. Resposta espectral do sistema BPR-Pb(II), [BPR] = 1×10^{-4} mol/L. (A) [Pb(II)] = 1×10^{-4} mol/L; (B) [Pb(II)] = 2×10^{-4} mol/L; (C) [Pb(II)] = 3×10^{-4} mol/L; (D) [Pb(II)] = 4×10^{-4} mol/L e (E) [Pb(II)] = 5×10^{-4} mol/L

A partir das comparações citadas anteriormente, as duas regiões de máximas absorvâncias ($\lambda = 555 \text{ nm}$ e $\lambda = 630 \text{ nm}$) foram estudadas para verificar em qual delas o efeito de matriz (interferência causada por fenômenos de absorção ou intensificação do sinal de emissão, por parte de outros elementos presentes na amostra além do constituinte) seria mais evidente frente a adição das soluções de Pb(II).

A Figura 8 confirma a estabilidade dos valores de absorvância em função do tempo obtidos em $\lambda = 555 \text{ nm}$ e $\lambda = 630 \text{ nm}$ para uma de solução de BPR-Pb(II) com concentração da solução de $\text{Pb(II)} =$

$3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. Observa-se que mesmo após 15 minutos de análise, só há estabilidade no sinal de absorvância para o complexo BPR-Pb(II), no comprimento de onda 630 nm, sendo esta a região de estudo do presente trabalho. Ainda na Figura 8, é possível observar que à medida que a concentração de Pb(II) aumenta, há um aumento da absorvância na região correspondente à banda do complexo BPR-Pb(II), conforme é desejado em termos de reatividade analítica. As demais concentrações das soluções de Pb(II) também foram testadas e apresentaram resultados semelhantes.

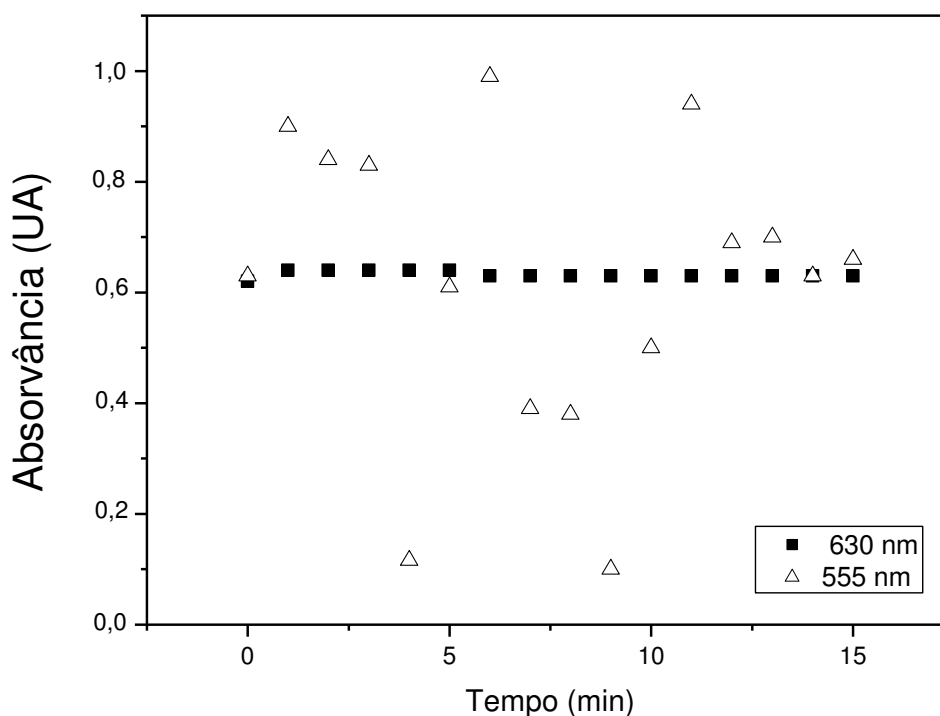


Figura 8. Análise da solução BPR $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ - $\text{Pb(NO}_3)_2$ $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, evidenciando a estabilidade no sinal de absorvância após o deslocamento do comprimento de onda de 555 para 630 nm

Tendo em mãos as definições da região de melhor sensibilidade espectrofotométrica ($\lambda = 630 \text{ nm}$), em conjunto com a determinação da concentração ideal da solução de BPR e o intervalo de concentrações das soluções de Pb(II), a curva analítica foi obtida.

A Figura 9 mostra a curva analítica para a solução de BPR-Pb(II), tendo como linha de base o branco tomado como a solução pura de BPR $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. As concentrações das soluções-padrões de $\text{Pb(NO}_3)_2$ variou no intervalo de 1×10^{-4} a $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. Este estudo foi realizado para uma série de 5 replicatas.

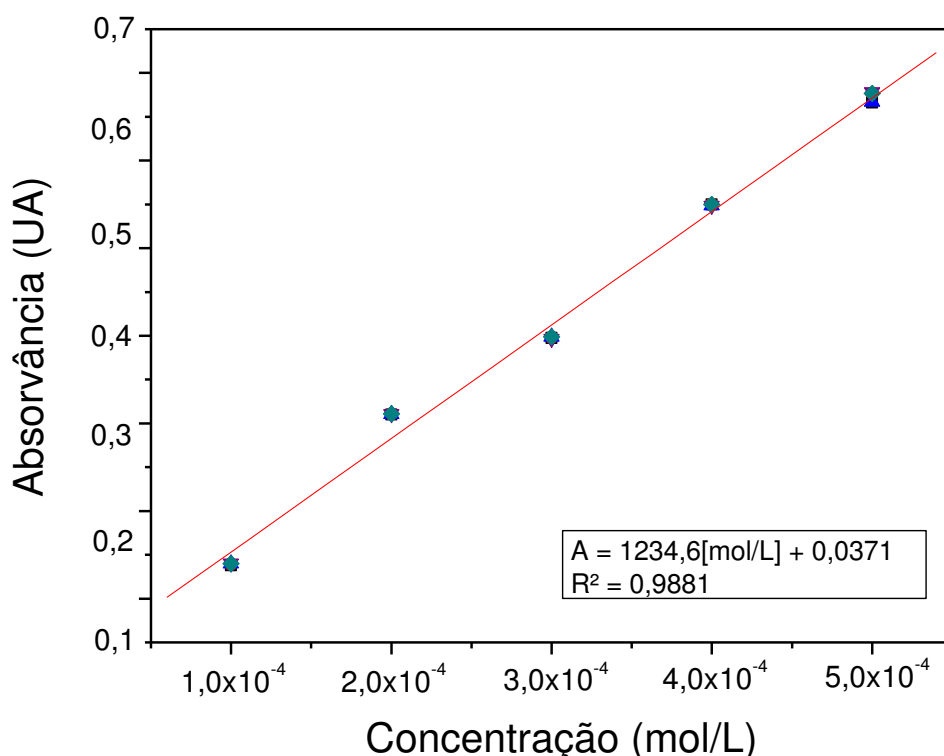


Figura 9. Curva analítica do sistema BPR 1×10^{-4} mol/L-Pb(II); [Pb(II)] 1×10^{-4} a 5×10^{-4} mol/L

Foi observada correlação linear da curva analítica (Figura 9) com a reta passando muito próxima da origem, obedecendo a lei de Lambert-Beer ($A = \epsilon bc$), em que A é a absorvância, ϵ absorvidade molar, b o caminho óptico e c a concentração da espécie absorvente. Logo, a curva pode ser utilizada como método analítico para determinação de quantidades desconhecidas.

O estudo do grau de confiabilidade dos parâmetros dos mínimos quadrados, representado como $y = mx + b$, em que m é a inclinação da reta, o coeficiente angular, e b é o intercepto (o valor de y quando x for zero), ou seja, o coeficiente linear, foi realizado com base nas incertezas desta curva, de forma a proporcionar também a incerteza nos valores das amostras desconhecidas.

Quando usa-se um procedimento para minimizar a soma dos quadrados dos desvios verticais, tem-se o coeficiente angular obtido para a reta ajustada a n pontos:²⁸

$$m = \frac{n \sum (x_i y_i) - \sum x_i \sum y_i}{D}$$

E o coeficiente linear:

$$b = \frac{\sum (x_i)^2 \sum y_i - \sum (x_i y_i) \sum x_i}{D}$$

Onde o denominador, D , é dado por:

$$D = n \sum (x_i^2) - \sum (x_i)^2$$

Foi estimado o desvio-padrão populacional de todos os valores de absorvância. Estes desvios verticais foram obtidos pela equação:^{27,28}

$$s_y \approx \sqrt{\frac{\sum (d_i^2)}{n-2}}$$

Onde d_i^2 é o quadrado do desvio vertical para o ponto $(x_i; y_i)$ e $(n - 2)$ o número de graus de liberdade para todos os pontos medidos da curva, já que dois graus de liberdade foram perdidos na determinação da inclinação e da interseção da melhor linha, utilizando um total de cinco pontos ($n=5$).

A análise da incerteza conduz para o desvio-padrão dos coeficientes angular e linear dos mínimos quadrados:²⁸

$$s_m = s_y \sqrt{\frac{n}{D}} \quad s_b = s_y \sqrt{\frac{\sum (x_i^2)}{D}}$$

Com estas equações, foram obtidas as incertezas dos valores da inclinação e interseção da curva analítica como sendo: Inclinação, $m = 1234,6 \pm 6117,4$ e Interseção, $b = 0,0371 \pm 0,00067$.

O resultado deste tratamento chama atenção para o elevado valor de desvio-padrão da inclinação da reta (s_m^2), mostrando que o método empregado apresenta uma

alta imprecisão. Altas imprecisões não implicam necessariamente em baixas exatidões.

Desta forma, na análise do efluente real, utilizou-se o método da adição de padrão²⁷ a partir da introdução de quantidades diferentes da solução de concentração conhecida, solução do padrão de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 4×10^{-4} mol/L. Duas amostras de 100 mL de efluente real foram coletadas seguindo o método estabelecido em guias de procedimentos de amostragem (manipulações de frascos e métodos de preservações): amostra de efluente retirada diretamente do tanque da última etapa do tratamento e da caixa coletora de inspeção da CETESB, representativa da qualidade final do efluente para descarte.

Os valores dos conteúdos de $\text{Pb}(\text{II})$ das amostras foram obtidos interpolando os pontos de absorvância lidos na curva padrão característica. A Figura 10 mostra a representação gráfica dos resultados e, na Tabela 1 encontra-se os valores obtidos nas análises de uma mesma amostra de efluente, retiradas em regiões diferentes da Estação de Tratamento (Tanque e CETESB), contendo quantidades fixas da solução padrão de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 4×10^{-4} mol/L em suas matrizes.

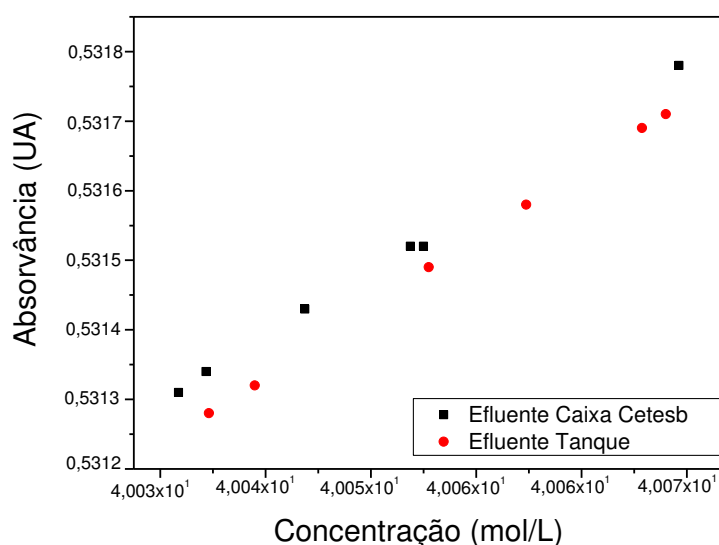


Figura 10. Curva de absorvância em função das concentrações de cada amostra de efluente com diferentes quantidades de soluções padrões de nitrato de chumbo de 4×10^{-4} mol/L

Tabela 1. Valores obtidos em análises de amostras retiradas do efluente da Caixa CETESB e do Tanque, contendo solução padrão de $Pb(NO_3)_2$ 4×10^{-4} mol/L em suas matrizes

AMOSTRAS CAIXA	Concentração Efluente (mg/L)	AMOSTRAS Tanque	Concentração Efluente (mg/L)
1	0,192	1	0,225
2	0,204	2	0,205
3	0,287	3	0,404
4	0,247	4	0,301
5	0,410	5	0,394
6	0,287	6	0,343

Observa-se uma ligeira diferença entre os conteúdos de Pb(II) das amostras retiradas da caixa coletora da CETESB quando comparados com as amostras retiradas do tanque, contudo, ambas estão abaixo do limite máximo exigido pelos órgãos ambientais, ou seja, 0,5 mg/L. Os valores dos conteúdos de chumbo para a amostra retirada diretamente da caixa coletora da CETESB variaram entre 0,192 a 0,287 mg/L e

do tanque de 0,225 a 0,404 mg/L.

Com o intuito de verificar se existe diferença significativa, no nível de confiança de 95%, entre a concentração do efluente da amostra retirada da caixa coletora da CETESB e a amostra retirada do tanque, foi utilizado um tratamento estatístico. Inicialmente foi aplicado o teste F para verificar se as variâncias são iguais ou diferentes, conforme Tabela 2.

Tabela 2. Teste F: duas amostras para variâncias

	Variável 1	Variável 2
Média	0,312	0,271166667
Variância	0,0070576	0,006227767
Observações	6	6
gl	5	5
F	1,133247339	
P(F<=f) uni-caudal	0,447083799	
F crítico uni-caudal	5,050329058	

Como o valor de F calculado (1,133) é menor que o valor de F crítico ou F tabelado (5,050), as variâncias são consideradas iguais. Desta forma, foi aplicado o teste paramétrico "t" de Student: duas amostras presumindo variâncias equivalentes, Tabela 3.

Como o valor da estatística de teste "t",

em módulo, 0,86777 é menor que o valor de t crítico bi-caudal (2,228139), pode-se afirmar, com 95% de confiança, que os teores de chumbo, em mg/L, dos efluentes retirados da Caixa CETESB e do Tanque podem ser consideradas equivalentes.

Tabela 3. Teste “t” de Student: duas amostras presumindo variâncias equivalentes.

	Variável 1	Variável 2
Média	0,271167	0,312
Variância	0,006228	0,007058
Observações	6	6
Variância agrupada	0,006643	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	10	
Stat t	-0,86777	
P(T<=t) uni-caudal	0,202932	
t crítico uni-caudal	1,812461	
P(T<=t) bi-caudal	0,405864	
t crítico bi-caudal	2,228139	

4. Conclusões

O estudo do vermelho de bromopirogalol (BPR) como um reagente espectrofotométrico para a determinação de chumbo se mostrou promissor apesar da utilização do método de adição de padrão, que implica custo e tempo dentro de uma rotina industrial, mas que ainda assim é mais econômico que o método da espectroscopia de absorção atômica.

O BPR apresentou-se como um reagente espectrofotométrico sensível com boa estabilidade quando em solução aquosa, podendo ser preparado e estocado por um período de até 48 horas. Foi possível determinar a melhor região espectral para determinação de Pb(II) com BPR, pela técnica de UV-VIS, estabelecida em 630 nm, assim como determinar o conteúdo de íons de chumbo nos baixos intervalos de concentração exigidos pelos órgãos ambientais.

Este método ainda precisa ser validado através da determinação de parâmetros como seletividade/especificidade, linearidade, sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação e precisão. Após a validação, será possível utilizá-lo nos processos de controle de qualidade de empresas que realizam o rejeito de chumbo.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBITI) concedida. Ao Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial SENAI-SP de Bauru pela parceria científica estabelecida com a Universidade Sagrado Coração-USC que permitiu o uso de seus laboratórios para desenvolvimento de parte deste trabalho. A empresa Enerbrax Acumuladores pelo fornecimento de materiais e reagentes, assim como disponibilizar sua estação de tratamento para os membros da equipe que realizou este trabalho.

Referências Bibliográficas

- ¹ Bode, H.; *Lead-Acid Batteries*, 1a. ed., John Wiley & Sons: New York, 1977.
- ² Chiras, D. D.; *Environmental Science – Action for a Sustainable Future*, 4a. ed., Benjamin/Cummings Pub. Co: New York, 1994.
- ³ Kuramochi, M.; Tomioka, K.; Fujinami, M.; Oguma, K. Rapid determination of lead extracted by acetic acid from glazed ceramic

- surfaces by flow injection on-line pre-concentration and spectrophotometric detection. *Talanta* **2006**, *68*, 287. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴ Liu, R.; Liang, P. Determination of trace lead in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after pre-concentration with nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *152*, 166. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵ Brasil. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Ações Programáticas Estratégicas. Atenção à saúde dos trabalhadores expostos ao chumbo metálico / Ministério da Saúde, Secretaria de Atenção à Saúde, Departamento de Ações Programáticas Estratégicas. – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2006. 44 p.
- ⁶ CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução N^o 430, de 13 de maio de 2011. [[Link](#)]
- ⁷ CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). Decreto N^o 8.468, de 8 de setembro de 1976 e Decreto N^o 54.487, de 26 de junho de 2009. [[Link](#)]
- ⁸ Ponce, L. C.; Zamora, P. P.; Bueno, M. I. M. S. Determinação de chumbo através de fluorescência de raios-x de energia dispersiva após pré-concentração em sílica modificada com 1-(2-piridilazo)-2-naftol. *Química Nova* **1996**, *19*, 30. [[Link](#)]
- ⁹ Pereira, F. M. V.; Pereira-Filho, D. P.; Bueno, M. I. M. S. Development of a methodology for calcium, iron, potassium, magnesium, manganese, and zinc quantification in teas using X-ray spectroscopy and multivariate calibration. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2006**, *54*, 5723. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁰ Divrikli, U.; Akdogan, A.; Soylak, M.; Elci, L. Solid-phase extraction of Fe(III), Pb(II) and Cr(III) in environmental samples on amberlite XAD-7 and their determinations by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *149*, 331. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹¹ Naseri, M. T.; Milani-Hosseini, M. R.; Assadi, Y.; Kiani, A. Rapid determination of lead in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta* **2008**, *75*, 56. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹² Li, J.; Lu, F.; Umemura, T.; Tsunoda, K. I. Determination of lead by hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **2000**, *419*, 65. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Bergamini, M. F.; Vital, S. I.; Santos, A. L.; Stradiotto N. R. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. *Eclética Química* **2006**, *31*, 45. [[Link](#)]
- ¹⁴ Klein, F. C.; Hoehne, L. Determinação de chumbo em solo de uma antiga fábrica de acumuladores elétricos e proposta de remediação. *Revista Destaques Acadêmicos* **2014**, *6*, 66. [[Link](#)]
- ¹⁵ Henrique, R.; Guimarães, R.B.; Fonseca, E.S. Contaminação ambiental por chumbo em Caçapava-SP. *Caminhos de Geografia Uberlândia* **2014**, *15*, 37. [[Link](#)]
- ¹⁶ Li, J.; Guo, S.; Zhai, Y.; Wang, E. High-sensitivity determination of lead and cadmium based on the nafion-graphene composite film. *Analytica Chimica Acta* **2009**, *649*, 196. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁷ Lobinski, R.; Marczenko, Z. Recent advances in ultraviolet-visible spectrophotometry. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **1992**, *23*, 55. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Kass, M.; Ivaska, A. Spectrophotometric determination of iron (III) and total iron by sequential injection analysis technique. *Talanta* **2002**, *58*, 1131. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Comitre, A. L. D.; Reis, F. B. Automatic flow procedure based on multicommutation exploiting liquid-liquid extraction for spectrophotometric lead determination in

- plant material. *Talanta* **2005**, *65*, 846. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁰ Tarafder, P. K.; Thakur, R. Surfactant-mediated extraction of iron and its spectrophotometric determination in rocks, minerals, soils, stream sediments and water samples. *Microchemical Journal* **2005**, *80*, 39. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Cristian, G. D. *Analytical Chemistry*, 4a. ed., John Wiley & Sons: New York, 1986.
- ²² Madrakian, T.; Siri, R. Spectrophotometric Determination of Fe³⁺ and Pb²⁺ in real samples after micelle-mediated extraction. *Acta Chimica Slovenica* **2011**, *58*, 288. [[PubMed](#)]
- ²³ Prasada Rao, T.; Ramakrishna, T. V. Spectrophotometric determination of traces of lead with bromopyrogallol red and cetyltrimethylammonium or cetylpyridinium bromide. *Talanta* **1980**, *27*, 439. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Alizadeh, N.; Shamsipur, M. Spectrophotometric study of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) complexes with some crown ethers in dimethylsulphoxide solution using murexide as a metallochromic indicator. *Talanta* **1993**, *40*, 503. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Clescer, L. S.; Greenberg, A. E.; Eaton, A. D.; *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20a. ed., American Public Health Association; American Water Works Association; Water. Environment Federation: Washington, 1998.
- ²⁶ CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). Guia de coleta e preservação de amostras de água. São Paulo, 2012. [[Link](#)]
- ²⁷ Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 7a. ed., LTC: Rio de Janeiro, 2008.
- ²⁸ Harris, D. C.; *Explorando a Química Analítica*, 4a. ed., LTC: Rio de Janeiro, 2011.