

Análise de Especificação de Cromo Usando

Método Espectrofotométrico e Análise Multicomponente

Ricardo Soares

Bolsista do Programa de Capacitação Interna, Químico Industrial, M. Sc.

Maria Inês Couto Monteiro

Orientadora, Engenheira Química, D. Sc.

Manuel C. Carneiro

Co-orientador, Químico, D. Sc.

Resumo

O elemento químico cromo apresenta diferentes estados de oxidação, que variam de -2 a +6, sendo que os mais estáveis, na natureza, são +3 e +6. As espécies de Cr(III) e Cr(VI) diferem significativamente nas propriedades biológicas, geoquímicas e toxicológicas. Enquanto que Cr(III), em baixa concentração, é considerado essencial ao metabolismo da glicose, lipídios e proteínas, Cr(VI) é tóxico devido principalmente ao seu comportamento fortemente oxidante e à alta mobilidade no ambiente. A contaminação ambiental por cromo pode ser oriunda de efluentes descartados das torres de resfriamento de água e de indústrias químicas de curtimento de couro (curtumes), aço, galvanoplastia e tintas. É descrito um método rápido e sensível para a determinação simultânea de Cr(III) e Cr(VI) por espectrofotometria de absorção molecular. Na determinação, é aplicada uma Análise Multicomponente (MCA) baseada em uma extensão da Lei de Lambert-Beer. A MCA calcula funções individuais resultantes para cada comprimento de onda, a partir das quais se obtém a função analítica que permite o cálculo das concentrações das diferentes espécies.

1. Introdução

A grande utilização dos compostos de cromo pode causar contaminação ambiental, devido à disposição dos mais variados tipos de rejeitos, principalmente industriais, no meio ambiente (Kumar *et al*, 1997). A contaminação das águas naturais com cromo ocorre principalmente através da lixiviação dos aterros sanitários, da água das torres de resfriamento e dos efluentes das indústrias de eletrocromagem, de tingimento e de corantes. O elemento também pode entrar no sistema de distribuição de água potável devido ao uso dos inibidores de corrosão da tubulação de água (Monteiro *et al*, 2002).

Os dois principais estados de oxidação do cromo, Cr(III) e Cr(VI), presentes nas águas naturais, diferem significativamente nas propriedades geoquímicas, toxicológicas e biológicas. Enquanto Cr(III), dentro de uma estreita faixa de concentração, é uma espécie essencial para os mamíferos, atuando nos mecanismos de manutenção da glicose, lipídeos e proteínas, Cr(VI) é conhecido por seus efeitos tóxicos nos seres humanos (Monteiro *et al*, 2002). A elevada toxicidade do Cr(VI) é atribuída à sua capacidade de atravessar a membrana

celular e à sua força como agente oxidante (Girard & Hubert, 1996). Muitos compostos de Cr(VI) são altamente solúveis em água, sendo que as espécies mais comuns são o íon cromato (CrO_4^{2-}) e o íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), dependendo do pH do meio. O Cr(VI) pode ser acumulado pelo solo e pelas plantas, enquanto que o Cr(III) provavelmente existe nas águas naturais na forma de diferentes espécies, complexadas e algumas adsorvidas na matéria coloidal. Felizmente, nem todo o Cr liberado pelas indústrias é Cr(VI). Em muitos casos, as soluções residuais estão sujeitas à redução, de modo que a espécie menos tóxica, Cr(III), é a que entra no meio ambiente (Pankow & Janauer, 1974). Entretanto, nos compartimentos naturais, como solos e águas, a interconversão das espécies de Cr ocorre rapidamente, dependendo do pH, da presença de ligantes e do potencial redox (Kumar *et al*, 1997).

A legislação brasileira estabelece que a concentração de Cr total no efluente final não deve ultrapassar $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (FEEEMA, 1986), enquanto que os limites de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Cr(III) e Cr(VI), respectivamente, foram estabelecidos para água potável (CONAMA, 1986). Também, para água potável, o limite para Cr total na União Européia, foi fixado em $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (Dyg & Coenelis, 1994), enquanto que a US EPA (Fendorf *et al*, 1994) estabeleceu valor semelhante ($10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) para Cr(VI).

O método colorimétrico mais usado para a determinação de Cr total e Cr(VI) é baseado na reação do Cr(VI) com difenilcarbazida (DPC) (Sule & Ingle, 1996). A reação ocorre na faixa de pH de 1,6 a 2,2, e a absorvância do complexo vermelho-violeta formado é medida em 540 nm (Clesceri *et al*, 1998). O Cr(III) não reage com DPC (Pflaum & Howick, 1956). Recomenda-se que o reagente DPC seja adicionado antes da acidificação (Milacic *et al*, 1992), para evitar que as espécies de Cr(III) sejam solubilizadas e liberadas de complexos ou de partículas coloidais e também, evitar a redução do Cr(VI) pelos compostos orgânicos presentes na amostra (Sule & Ingle, 1996). A parte orgânica também pode ser previamente extraída com clorofórmio (Mulaudzi *et al*, 2002). Concentrações da ordem de 200 mg L^{-1} de Mo ou Hg podem ser toleradas. Vanádio não causa problemas se estiver numa concentração até 10 vezes superior à concentração de Cr. Ferro acima de 1 mg L^{-1} produz uma coloração amarela, que não deve causar maiores problemas quando a medida espectrofotométrica for realizada no comprimento de onda adequado. Quantidades interferentes de Mo, Fe, Cu e V podem ser removidas com extração dos quelatos em clorofórmio (Clesceri *et al*, 1998).

Um método utilizado para a determinação de Cr(III) se baseia na formação de um complexo extremamente estável de Cr(III) com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) (Den Boef e outros, 1960; Costa *et al*, 1999; Gómez *et al*, 2006). Devido à diminuição da solubilidade do íon Cr(III) com o aumento do pH, principalmente acima de 5 (Sule & Ingle, 1996; Fendorf, 1995), a faixa de pH ideal para a formação do complexo Cr-EDTA foi estabelecida entre 2,5 e 4,0 (Gómez *et al*, 2006) ou pH 4,75 (Costa *et al*, 1999). A razão molar Cr:EDTA pode variar de 1:3 a 1:18 sem perda significativa do sinal de absorvância (Costa *et al*, 1999). O tempo de aquecimento de 5 min a 90° C , em placa de aquecimento, pode ser reduzido para 3 min com o uso de um forno de microondas (Costa *et al*, 1999; Gómez *et al*, 2006). Foi observado que o complexo é estável por pelo menos 30 dias (Gómez *et al*, 2006). Comprimentos de onda encontrados para a medida da absorvância máxima do complexo Cr-EDTA foram de 540 nm (Gómez *et al*, 2006), 542 nm (Costa *et al*, 1999) ou 545 nm (Den Boef *et*

al, 1960). Estudos de interferência revelaram que 2g L^{-1} de cada um dos seguintes elementos: alumínio, bário, bismuto, cádmio, cálcio, chumbo, estrôncio, lantânio, manganês, mercúrio, molibdênio, tungstênio, titânio, urânio, vanádio e zinco e $0,5\text{ g L}^{-1}$ de cada um dos elementos: cobre, cobalto, níquel e ferro não causaram interferência no sinal de absorvância de $0,1\text{ g L}^{-1}$ de Cr(III) (Costa *et al*, 1999). Os metais alcalinos e alcalinos terrosos e os ânions mais comuns, tais como cloreto, nitrato, acetato e sulfato também não causaram interferência na medida de absorvância do complexo Cr(III)-EDTA (Den Boef *et al*, 1960).

Vários autores propuseram métodos espectrofotométricos seqüenciais para a determinação de Cr(III) e Cr(VI), usando difenilcarbazida (DPC) como reagente de derivatização do Cr(VI) (Mulaudzi *et al*, 2002; Lynch *et al*, 1984; De Andrade *et al*, 1985), sendo que, ainda não foi publicado um método espectrofotométrico simultâneo para as duas espécies.

A determinação espectrofotométrica simultânea de várias espécies é um problema complexo em química analítica, devido às interferências espectrais, as quais são responsáveis pela sobreposição das bandas de absorção. Neste caso, os métodos convencionais monovariáveis são incapazes de separar e quantificar a contribuição individual das várias espécies para um mesmo comprimento de onda.

A resolução de curvas analíticas multivariadas usando métodos matemáticos e estatísticos foi recentemente usada para a especificação seqüencial de cromo em amostras ambientais e de curtumes. Numa primeira etapa, Cr(III) foi complexado com EDTA e na etapa seguinte, Cr(VI) foi determinado, transformando dicromato em cromato por adição de solução de NaOH, na presença do complexo Cr(III)-EDTA. Foram obtidos os limites de detecção de 8 mg L^{-1} para Cr(III) e de 2 mg L^{-1} para Cr(VI) (Gómez *et al*, 2006).

Um espectrofotômetro UV-Vis, com um programa capaz de resolver equações simultâneas para análise multicomponente é uma ferramenta valiosa. A concentração das espécies em uma amostra desconhecida é determinada a partir de cálculos estatísticos e matemáticos, sem a necessidade de manipulação dos dados.

O presente escopo apresenta-se numa etapa inicial do desenvolvimento de metodologia de análise espectrofotométrica rápida, simples e de custo relativamente baixo para a determinação simultânea das espécies de Cr(III) e Cr(VI) em águas e efluentes, usando Análise Multicomponente.

2. Seção Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pelas bolsas concedidas.

3. Referências Bibliográficas

CLESCERI, L.S., GREENBERG, A.E., EATON, A.D. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edition, USA, 3-66, 1998.

CONAMA, Environmental National Council of Brazil, standards for domestic water supply, nº20, Brasília, Brasil, 1986.

COSTA, A.C.S., ASSIS, J.C.R., TORRES, A.L.C., FERREIRA, S.L.C. KORN, M.DAS G.A., GOMES, L.S. Spectrophotometric determination of chromium with EDTA using microwave oven. *Quím. Nova* 22, 194-196, 1999.

DE ANDRADE, J.C., ROCHA, J.C., BACCAN, N. Sequential spectrophotometric determination of chromium (III) and chromium (VI) using flow injection analysis. *Analyst*, 110, 197-199, 1985.

Den Boef, G., de Jong, W.J., Krijn, G.C., Poppe, H. Spectrophotometric determination of chromium(III) with EDTA. *Anal.Chim. Acta* 23, 557-564, 1960.

DYG, S. & CORNELIS, R. Development and interlaboratory testing of aqueous and lyophilized Cr(III) and Cr(VI) reference materials. *Anal. Chim. Acta.*, 286, 297-308, 1994.

FEEMA - Environmental Agency of Rio de Janeiro state, Brasil. Standards for liquid effluent discharge, NT-202.R-10, Rio de Janeiro, Brasil, 1986.

FENDORF, S. E., LAMBLE, G. M., STAPLETON, M. J., KELLEY, M. J. AND SPARKS, D. L. Mechanisms of chromium(III) sorption on silica. 1. Chromium(III) surface structure derived by extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 284-289, 1994.

FENDORF, S.E. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, Elsevier, 67, 55-71, 1995.

GIRARD, L. & HUBERT, J. Speciation of chromium (VI) and total chromium determination in welding dust samples by flow-injection analysis coupled to atomic absorption spectrometry. *Talanta* 43, 1965-1974, 1996.

GÓMEZ, V., LARRECHI, M.S., CALLAO, M.P. Chromium speciation using sequential injection analysis and multivariate curve resolution. *Anal. Chim. Acta.*, 571, 129-135, 2006.

KUMAR, S.J., OSTAPCZUK, P., EMONS, H. Determination of total chromium in terrestrial and marine samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after pressure digestion. *Fresenius J. Anal.Chem.* 350, p.171-175, 1997.

LYNCH, T.P., KERNOGHAN, N.J., WILSON, J.N. Speciation of metals in solution by flow injection analysis. Part 1. Sequential spectrophotometric and atomic-absorption detectors. *Analyst*, 109, 839-842, 1984.

MILACIC, R., STUPAR, J., KOZUH, N., KOROSIN, J. Critical evaluation of three analytical techniques for the determination of chromium (VI) in soil extracts. *Analyst* 117, 125-130, 1992.

MONTEIRO, M.I.C., FRAGA, I.C.S., YALLOUZ, DE OLIVEIRA, A. V., N.M.M., RIBEIRO, S.H. Determination of total chromium traces in tannery effluents by electrothermal atomic absorption spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotometric methods. *Talanta* 58, 629-633, 2002.

MULAUDZI, L.V., VAN STADEN, J.F., STEFAN, R.I. Determination of chromium(III) and chromium(VI) by use of a spectrophotometric sequential injection system *Anal. Chim. Acta.*, 467, 51-60, 2002.

PANKOW, J.F. & JANAUER, G.E. Analysis for chromium traces in natural waters : Preconcentration of chromate from p.p.b. levels in aqueous solutions by ion exchange. *Anal.Chim. Acta* 69, 97-104, 1974.

PFLAUM, R.T. & HOWICK L.C. The Chromium-Diphenylcarbazide Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 4862-4866, 1956.

SULE P.A. & INGLE JR., J.D. Determination of the speciation of chromium with an automated two-column ion-exchange system *Anal. Chim. Acta.*, 326, 85-93, 1996.