



Universidade Federal da Bahia
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química



UTILIZAÇÃO DE RADIAÇÃO DE MICROONDAS NA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE CROMO COM 4-(2-TIAZOLILAZO)-RESORCINOL (TR)

LUCIENE SANTOS DE CARVALHO

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

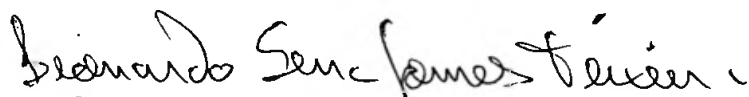
Co - Orientador: Prof. Dr. Antonio Celso Spínola Costa

Dissertação apresentada ao
Colegiado do Programa de Pós-
Graduação em Química para
obtenção do Grau de Mestre em
Ciências-Química.

Salvador, abril de 2002

147619

COMISSÃO EXAMINADORA


Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

(Orientador – UNIFACS / UFBA)


Prof. Dr. Sergio Luis Costa Ferreira

(IQ / UFBA)


Prof. Dr. Fabio Rodrigo Piovezani Rocha

(IQ/USP)

Homologada pelo Colegiado dos Cursos de Pós-Graduação em Química

Em 08 / 08 / 2002.

**Dedico a meu pai Bartolomeu
(In Memoriam);
minha mãe, Maria Correia
minhas filhas Luana e Juliana
(Os amores de minha vida) e a
meus irmãos.**

Agradecimentos

Ao mestre Jesus por ter-me permitido mais esta realização.

Ao meu amigo-irmão Leonardo Teixeira (Léo), que pela exigência, credibilidade, carinho e atenção, me fez acreditar que seria possível e.... foi.

Ao querido amigo Dr. Celso Spínola, que foi uma grata surpresa na minha vida, a quem eu aprendi a amar como alguém extremamente especial.

À todos que pertencem aos grupos de Química Analítica e que sempre me ajudaram, particularmente à Helena, Aníbal, Clari, Hilda, Sérgio(dog), Valfredo, Cristiane, Professora Maria Helena, Ângela, Sara, Beto, Magda, Professora Maria de Lourdes.

Em especial aos amigos Jussival Novaes Abreu e Adriana Moreno (Drica) por todas as horas de dedicação e amizade.

Aos amigos-irmãos Sonilda Teixeira e Rui Oliveira que entraram nessa comigo e permaneceram integralmente amigos acima de tudo.

Ao Professor Sérgio Ferreira pelo respeito que sempre me dedicou e por ser este encanto de pessoa...

À Professora Tânia Tavares por ser muito especial e ter acreditado tanto em mim. À Professora Maria das Graças (Gal) pela atenção constante.

À Professora Heloysa Andrade pela confiança e apoio.

À Márcia, Telma, Sônia, Judite e Eledir Sobrinho pela presença amiga.

À Júlio, Aline Guimarães, Jorge, Mara e Elsimar pela ajuda e convivência diária.

Aos meus Amigos Professores Adelaide Viveiros e José Petronílio por terem sempre estado ao meu lado.

Ao grupo do Centro Espírita Casa de Petitinga em particular, Dona Zenite, pelo amparo espiritual.

À minha Orientadora Espiritual Terezinha pelos excelentes conselhos

Aos Funcionários do Instituto de Química por toda a ajuda recebida, principalmente à Bandeira, Cristóvão, Alice, Ana, Edite e Judite pelo carinho e atenção.

Aos meus Amigos da UNIFACS e do Colégio Integral pelo apoio e carinho.

À todos os meus 11 irmãos (Ana Lúcia, Miguel, Sandra, Maurílio, Marivaldo, Célia, Celeste, Marilene, Adalberto, Joelma e Elineuza) pela existência e companhia de uma vida inteira juntos.

Aos meus tios e tias, principalmente Floripes, Francisca (in memorian) e Maria Damiana (Nenê) (in memorian) pelo carinho.

E finalmente, aos funcionários e responsáveis pelo Curtume Brespel que disponibilizaram as amostras e, nos receberam de forma bastante atenciosa.

Chamamento ao amor

Aprender sempre, instruir-nos, abrilhantar o pensamento, burilar a palavra, analisar a verdade e procurá-la são atitudes de que, efetivamente, não podemos prescindir, se aspirarmos à obtenção do conhecimento elevado; entretanto, milhões de talentosos obreiros da evolução terrestre, nos séculos que se foram, esposaram a cultura intelectual, em sentido único, e fomentaram opressões que culminaram em pavorosas guerras de extermínio.

Não vale a ciência sem temperança e toda temperança pede paciência para ser proveitosa, mas para que esse trio de forças se levante no campo da alma, descerrando-lhe o suspirado acesso aos mundos superiores, é necessário que o amor esteja presente, a enobrecer-lhes o impulso, de vez que só o amor dispõe de luz bastante para clarear o presente a santificar o porvir.

Francisco Candido Xavier

por Emanuel

Resumo

No presente trabalho foi desenvolvido um método espectrofotométrico para rápida determinação de cromo total na forma de Cr(III), através da formação de um complexo colorido com o reagente 4-(2-tiazolilazo resorcinol)-TAR. As reações de complexação do cromo(III) com vários reagentes orgânicos, em meio aquoso, são bastante lentas devido à formação do hexaaquocomplexo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ que é inerte. Entretanto, neste método a complexação do Cr(III) foi acelerada pela ação da radiação microondas que age principalmente nas moléculas de água vibrando-as e quebrando a camada de solvatação do aquo-complexo de cromo, permitindo assim a sua interação com o reagente complexante.

Além da irradiação, utilizou-se também o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) para melhor solubilização do complexo em meio aquoso, já que tanto o reagente orgânico quanto o complexo formado são pouco solúveis em água. Verificou-se também que a presença do CTAB no sistema promove um aumento de sensibilidade para a determinação espectrofotométrica de cromo.

A reação entre o TAR e o Cr(III) ocorre entre pH 5,2 e 6,0, e o complexo apresenta máximo de absorção em 545 nm. O sinal de absorbância é máximo após 5 min de irradiação com uma potência de 700 W. O complexo é estável por pelo menos 2 horas.

O método desenvolvido permitiu a determinação de cromo na faixa de concentração entre 0,085 e 3,00 $\mu\text{g ml}^{-1}$ e apresentou absortividade molar de $2,72 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. As curvas analíticas foram traçadas contra um branco do reagente e apresentaram coeficiente de correlação de 0,9998 e o coeficiente de variação para as medidas (n=10) foi de 1,1%. A adição de citrato de sódio e EDTA, após a irradiação, aumenta a seletividade do reagente para determinação de cromo. Amostras sintéticas, simulando a composição de aços-liga, contendo diferentes proporções de Cr e os possíveis interferentes (Cu, Mn, Ni, Mo, Co, W, V, Si, Al e Ti) foram testadas. Fixou-se o limite de tolerância de erro em $\pm 3\%$ e

verificou-se que não ocorreu interferência de nenhuma das espécies citadas na presença dos mascarantes. Ferro interfere e deve ser separado previamente.

O método foi aplicado na determinação de cromo em aços-liga, aços-ferramenta, águas de rio e águas residuais de indústrias de curtumes e, os resultados encontrados foram comparados com os valores certificados. A aplicação do teste *t*-pareado (nível de confiança de 95%) revelou que não há diferenças significativas entre os resultados obtidos e os valores certificados ou os resultados obtidos por ICP-OES.

ABSTRACTS

In the present work it was developed an spectrophotometric method for fast determination of total chromium in the form of Cr(III) through the formation of a colored compound with the 4-(2 -thiazolilazo resorcinol)-TAR reagent. The complexation reactions of chromium (III) with other organic reagents, in aqueous medium, is quite slow due to the formation of the hexaaquocomplex $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ that is inert. However, in this method the complexation of Cr(III) was accelerated by the action of the microwave radiation that acts mainly in water molecules vibrating them and breaking the layer of solvency of the aquo-complex of chromium, allowing therefore its interaction with the complexant reagent

Besides the irradiation, it was also used the surfactant cetyltrimethylammonium bromide(CTAB), for better solubilization of the compound in medium aqueous, because both the organic reagent and the compound which was formed are not much soluble in water. It was also verified that the presence of CTAB in the system promotes an increase sensitivity for the chromium spectrophotometric determination.

The reaction between TAR and Cr(III) occurs between pH 5,2 and 6,0, and the complex presents an absorption maximum at 545nm. The absorption signal maximum after 5min of 700W irradiation. The complex is stable for at least 2 hours.

The developed method allowed the determination of chrome in the concentration range $1,63 \times 10^{-6}$ and $5,76 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ and presented molar absorptivity of $2,72 \times 10^4$ L.mol⁻¹cm⁻¹. The analytic curves were traced against a blank of the reagent and presented correlation coefficient of 0,9998 and the variation for the measurements estimated as was 1,1%. The addition of sodium citrate and EDTA after the irradiation increases the selectivity of the reagent for determination of chromium. Synthetic samples, simulating steel-alloys composition, containing different proportions of Cr and the possible interferents (Cu, Mn, Ni, Mo, Co, W, V, Si, Al e Ti) were tested.

A tolerance limit was of $\pm 3\%$ established and it was verified that there are no interference of any of the species mentioned in the presence of the complexing agents. Iron interferes and it should be previously separated.

The method was applied in the determination of chromium in steel-alloys, steel-tools, river waters and residues of tanning industries and the obtained results were compared with the certified values. A application of the paired t-test (95% confidence level) revealed that there are not significant differences among the obtained results and the certified values and those obtained by ICP-OES.

Objetivos

Objetivo Geral

Desenvolver um método espectrofotométrico simples, rápido, seletivo e de baixo custo para a determinação de cromo através da utilização da energia de microondas para acelerar a reação de complexação do cromo(III) com o TAR em meio aquoso.

Objetivos Específicos

- **Estudar a aplicação da radiação de microondas no desenvolvimento de métodos analíticos, principalmente na aceleração de reações químicas.**
- **Identificar alguns métodos de separação e abertura de amostras que necessitem ser utilizados durante o protocolo analítico, para a eliminação de interferentes.**
- **Aplicar outras técnicas analíticas para validação do método desenvolvido neste trabalho.**
- **Aplicar o método desenvolvido na determinação de cromo em amostras reais tais como: águas residuais de indústrias e em ligas metálicas.**

Índice

Lista de Abreviaturas e símbolos	viii
Lista de Tabelas	xix
Lista de Figuras	x
1.0 Apresentação	01
2.0 Introdução	03
2.1 Considerações Gerais	03
2.2 Usos do Cromo	04
2.3 A Química do Cromo	04
2.3.1 Estudo do Cromo(III)	05
2.3.2 Estudo do Cromo(VI)	09
2.4 Cr em Sistemas Aquosos	12
2.5 Ligas de Cromo	14
2.6 Cromo em Curtumes	16
2.7 Efeitos Biológicos: Absorção, Excreção, Toxicidade	21
2.8 Energia de Microondas	22
2.8.1 Aplicação das Microondas na Química Analítica	29
2.8.2 Efeitos Térmicos e Não-térmicos das Microondas	30
2.9 Determinação do Cromo por Espectrofotometria UV-Visível	31
2.9.1 Características e Aplicações do TAR	38
3.0 Parte Experimental	42
3.1 Metodologia Geral	42
3.2 Reagentes e Soluções	42
3.3 Equipamentos e Condições Operacionais	44
4.0 Desenvolvimento do Método	46
4.1 Características do Reagente e do Complexo	46
4.2 Estudo da Estabilidade do Complexo Cr(III)-TAR	48
4.3 Estudo da Acidez	49
4.4 Estudo do Redutor Para a Reação Cr(III)-TAR	50
4.5 Estudo da Quantidade de Hidroxilamina	51
4.6 Efeito da Ordem de Adição de Reagentes	51

4.7	Efeito dos Surfactantes	53
4.8	Estudo da Quantidade de Tampão	56
4.9	Estudo do Tempo de Irradiação	57
4.10	Estudo da Concentração do Reagente TAR	60
4.11	Reprodutibilidade do Método e do Equipamento	61
4.12	Estudo das Interferências	62
	4.1.2.1- Estudo de Agentes Mascarantes	62
	4.1.2.2- Estudo dos Cátions	63
4.13	Características Analíticas do Método Proposto	67
5.0	Aplicação	70
5.1	Determinação de Cromo em Ligas com Valores Certificados	70
	5.1.1- Tratamento das Amostras	71
5.2	Determinação de Cromo em Amostras de Águas Residuais da Indústria de Curtume	72
	5.2.1- Coleta das Amostras	75
	5.2.2- Tratamento das Amostras com Ácidos	75
6.0	Conclusões	79
7.0	Referências Bibliográficas	81

Lista de Abreviaturas e Símbolos

Abs	absorbância
Br-PADAP	2-(5-Bromo-2-piridilazo)-5-(dietilaminofenol)
CDTA	ácido trans-1,2-diaminociclohexano-,N,N',N'',tetraacético(IV)
CTAB	brometo de cetiltrimetilamônio
EDTA	ácido etilenodiaminotetraacético.
FAAS	espectrometria de absorção atômica por chama
HEDTA	ácido hidroxietil-etilenodiaminotriacético
ICP/OES	espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado.
MIBK	metil isobutil cetona
PAN	1-(2-Piridilazo)-2-naftol
PAR	4-(2-Piridilazo)-resorcinol
TAN	1-(2-Tiazolilazo)-2-naftol
TAR	4-(2-Tiazolilazo)-resorcinol
e⁻	elétron
E°	potencial padrão
ε	absortividade molar
λ	comprimento de onda
λ_{max}	comprimento de onda de absorção máxima

Lista de Tabelas

I	Taxa de dissipação de energia microondas para diferentes materiais a 25°C	27
II	Energia de radiações eletromagnéticas	27
III	Energia de Ligação	28
IV	Principais reagentes orgânicos utilizados na determinação espectrofotométrica de cromo	36
V	Métodos espectrofotométricos para determinação de cromo	37
VI	Aplicações do TAR em espectrofotometria Molecular	40
VII	Condições operacionais do Espectrofotômetro CARY-1	44
VIII	Condições de operação do ICP-OES (ARL3410)	45
IX	Estabilidade dos complexos Cr(III)-TAR	48
X	Redutores para sistema Cr(III)-TAR	51
XI	Efeito da ordem de adição dos reagentes	53
XII	Estudo do surfactante no sistema Cr(III)-TAR	54
XIII	Efeito do tampão acetato no complexo do Cr-TAR	56
XIV	Tempo de irradiação em função da potência	59
XV	Reprodutibilidade do método	61
XVI	Reprodutibilidade do equipamento	62
XVII	Testes com alguns ânions no sistema Cr(III)-TAR	63
XVIII	Teste de interferência na presença de cátions	64
XIX	Parâmetros Analíticos do método proposto	69
XX	Composição das amostras de ligas certificadas	70
XXI	Determinação de Cr em ligas	71
XXII	Cromo em amostras de água do rio e do Curtume	78

Lista de Figuras

1.	Diagrama do potencial de oxidação do cromo em função do Nox para as espécies em solução ácida	06
2.	Diagrama Pourbaix das espécies de Cr em soluções aquosas	08
3.	Influência do pH na capacidade de oxidação do Cr(VI)	10
4.	Abundância de espécies de cromo (VI) em solução aquosa	11
5.	Galpão de um curtume	16
6.	Complexo de sulfato de cromo com grupos carboxílicos	19
7.	Complexo de sulfato de cromo na curtição	19
8.	Seleção de peles para o curtimento	20
9.	Baterias com cromo para a curtição	20
10.	Peles recém tratada com cromo	20
11.	Peles prontas para a arte final	20
12.	Ilustração de uma onda eletromagnética polarizada	23
13.	Migração iônica por ação das microondas	24
14.	Ação de um campo eletromagnético na molécula de água	25
15.	Formas de aquecimento de uma amostra	29
16.	Estrutura do reagente TAR	39
17.	Espectro do reagente TAR contra a água	46
18.	Espectro do complexo Cr(III)-TAR	47
19.	Estudo da estabilidade do complexo Cr(III) – TAR	49
20.	Estudo do complexo Cr(III) – TAR com o pH	50
21.	Estudo da quantidade de hidroxilamina	52
22.	Espectros do complexo Cr(III)-TAR na presença de etanol e de CTAB	55
23.	Estudo da quantidade de CTAB no sistema Cr(III) – TAR	55
24.	Estudo da quantidade de tampão acetato no sistema Cr(III) – TAR	57
25.	Curvas de calibração do forno microondas	60
26.	Efeito da concentração do reagente TAR	61
27.	Esquema de extração de interferentes com HCl/MIBK	66

28.	Curva analítica do sistema Cr(III)-TAR	67
29.	Ensaio no laboratório para a curva analítica	68
30.	Rio Subaé – próximo ao curtume Brespel	72
31.	Fotografias do local de coleta das amostras de água	73
32.	Local da coleta das amostras de curtume	74
35.	Fluxograma do sistema Cr(III) - TAR para detecção do cromo em águas do rio e do curtume	77

1. Apresentação

A determinação quantitativa de metais, nos mais variados tipos de amostras, tem sido cada vez mais objeto de pesquisa na química analítica. Dependendo da essencialidade e aplicação de um ou outro metal torna-se necessário o desenvolvimento de novas metodologias para a sua quantificação. Devido a grande aplicação do cromo em diversos setores da indústria e por ser um elemento essencial ao organismo humano várias técnicas analíticas são empregadas para a sua determinação quantitativa, nas diversas matrizes que o contém.

O cromo é um dos metais menos abundantes da crosta terrestre existindo, na natureza, quase que exclusivamente em combinação com o oxigênio, sendo a cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) o principal minério. Os estados de oxidação característicos são 2+, 3+ e 6+, representados em solução por Cr^{2+} (cromoso), Cr^{3+} (crômico) e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dicromato). Cromo ocorre principalmente no estado trivalente que é a sua forma mais estável ou no estado hexavalente que é um agente oxidante forte. Cromo elementar não ocorre naturalmente na terra. Na forma trivalente é um metal traço essencial para a formação de fator de tolerância da glicose e para o metabolismo da insulina e suas combinações geralmente têm baixa toxidez. A forma hexavalente do cromo é irritante da pele da mucosa e produzem uma dermatite alérgica de contato, caracterizada através de eczema. Algumas de suas combinações são fortes agentes corrosivos.

Matrizes contendo cromo compõem principalmente as ligas metálicas, águas residuais de indústrias de eletrodeposição, resíduos e águas residuais de indústrias de curtimento, pigmentos, aços, etc. Em função da ampla aplicação do cromo, da sua importância, toxidez e essencialidade no organismo humano e, das características peculiares de suas reações químicas, surge a necessidade da quantificação rápida de traços de cromo nessas matrizes. Entretanto, como as reações de hidrólise e polimerização características da complexação do cromo(III) em meio aquoso são lentas, as determinações espectrofotométricas do cromo, envolvem normalmente aquecimento para acelerar as reações de complexação com

outros ligantes, que pode variar de 20 a 130 minutos, muitas vezes usando refluxo, prolongando o tempo de análise.

No presente trabalho estudou-se a ação das radiações de microondas para acelerar a reação de complexação, sem exposição a meios excessivamente agressivos e perigosos. Desde 1986, foram introduzidos fornos de microondas em sistemas de análise por injeção de fluxo, com a finalidade principalmente, de digestão de amostras e aceleração de reações em química orgânica. Alguns pesquisadores tais como Spínola Costa [1] fizeram a aplicação da irradiação por microondas para acelerar algumas reações lentas. Devido às taxas de reação que são muito baixas, mesmo quando é usado um dispositivo de aquecimento convencional, a aplicação do forno microondas como fonte de energia vem crescendo na química analítica em técnicas como: digestão de amostras, extração, pré-concentração e aceleração de reações.

As matrizes, principalmente as ligas metálicas, testadas neste trabalho, apresentaram alto teor de ferro, que é um interferente difícil de ser mascarado neste método, o que justificou a utilização do sistema HCl (7mol.L^{-1})/MIBK para a extração desse elemento. Na fase orgânica, o ferro foi separado na forma de clorocomplexos, e o cromo obtido na fase aquosa foi determinado por espectrofotometria molecular, aplicando o método Cr(III)-TAR, e por ICP-OES em determinações efetuadas por Jaeger [2].

Por outro lado, a determinação de cromo em amostras com um alto teor de material orgânico, é um outro problema muito sério a ser resolvido pelos químicos, por causa da complexidade da matriz. A metodologia analítica desenvolvida neste trabalho foi aplicada para a determinação de cromo em amostras de ligas ferrosas e águas residuais de indústria de curtume.

A detecção rápida de metais em matrizes relativamente complexas e que apresente a vantagem do custo, serve de incentivo para novos trabalhos nesta área de pesquisa em química analítica.

2. Introdução

2.1 Cromo - Considerações Gerais

No final do século XVIII, o chamado “chumbo vermelho da Sibéria” um mineral de cor vermelha, transparente e cristalino, atraia a atenção de muitos químicos, e grande quantidade de dados foram obtidos por várias análises [3]. O cromo foi descoberto pelo químico francês Louis-Nicholas Vauquelin [4], no mineral crocoite, $PbCrO_4$, em 1797, quando ele observou que pela ebulição do mineral com carbonato de potássio, obtinha-se um precipitado de carbonato de chumbo e uma solução amarela do sal de potássio de um ácido desconhecido. Em 1798 ele separou o ácido, fez sua redução com carvão e isolou o metal cromo, cujo nome advém do grego “chromo” que significa cor, devido aos seus sais.

Durante o século XIX, ligas de ferro-cromo e cromo foram produzidas por uma variedade de técnicas, no entanto, um método industrial só foi desenvolvido a partir de 1893, quando o cientista Moissan produziu ferro-cromo em um forno elétrico pela reação do óxido de cromo (Cr_2O_3) e carbono. Já em 1898, o cientista Goldschmidt, produziu cromo pela redução aluminotérmica de Cr_2O_3 . Outros processos têm incluído as seguintes técnicas: o uso de silicotérmicos para a produção de cromo e ligas de ferro-cromo com baixo teor de carbono, a produção de cromo por eletrólise aquosa, e purificação de cromo eletrolítico por processamento á vácuo, a altas temperaturas [3].

Apesar do cromo ser encontrado em vários minerais, a cromita ($FeCr_2O_4$) é a única fonte comercial de cromo. Até 1827, a maior parte dos minerais de cromo veio das Montanhas Ural, época em que depósitos foram descobertos nos Estados Unidos e abasteceram um mercado limitado até cerca de 1860, quando amplos depósitos foram descobertos na Turquia. Desde aquele tempo a cromita tem sido usada principalmente no hemisfério oriental.

Ainda em 1854, o cromo foi eletrolisado de uma solução de cloreto de cromo pelo cientista Bunsen, porém a produção comercial, em larga escala, de cromo eletrolítico só começou em 1954.

O interesse no estudo do cromo se origina do difundido uso deste metal em várias indústrias, como as metalúrgicas (aço, ligas ferrosas e não-ferrosas), refratárias (cromo e cromo-magnesita) e químicas (pigmentos, galvanoplastia, bronzeamento, entre outros) [5]. Devido aos processos industriais, grandes quantidades dos compostos de cromo são descarregadas como resíduos líquidos, sólidos e gasosos no meio ambiente e podem ter efeitos biológicos e ecológicos adversos [6].

2.2 Usos do Cr

O mais importante uso do cromo elementar é para eletrodeposição, pois é um dos metais mais suscetíveis a adquirir belos polimentos, em uma grande quantidade de equipamentos e partes elétricas.

É também muito usado em ligas com ferro e níquel para obtenção de aço inoxidável e na manufatura de ligas especiais, com níquel, titânio, nióbio, cobalto e cobre. Por ser de elevada dureza, comunica tal propriedade às ligas com ferro, podendo-se afirmar que este elemento, juntamente com o níquel, transformou totalmente a moderna siderurgia.

Seus compostos inorgânicos são pigmentos de grande valor industrial. A manufatura de tintas e pigmentos, e curtimento de couro constituem os outros maiores usos do cromo. Os usos medicinais do cromo são limitados a aplicação externa de trióxido de cromo como agente cáustico, e radiocromato de sódio intravenoso para avaliar a vida das células vermelhas.

2.3 A química do cromo

O cromo é um elemento de transição do grupo VIB da tabela periódica, de número atômico 24, é um metal duro, de alto ponto de fusão e baixa volatilidade, quebradiço, de cor branca brilhante, seus compostos têm cores fortes e variadas, o

ion cromo forma muitos compostos de coordenação. Atualmente, o cromo é o vigésimo primeiro elemento em peso, mais abundante na crosta terrestre [7].

A estrutura eletrônica no estado fundamental do Cr é do tipo d^5s^1 , numa configuração em que os orbitais semipreenchidos são estabilizados, partindo desta configuração eletrônica, seria de se esperar que o cromo formasse compostos nos estados de oxidação entre (+I) e (+VI), entretanto os estados (+II), (+III) e (+VI) são os mais importantes. O Cr(II) é um bom agente redutor [8] e somente está presente em soluções na ausência de oxigênio pois, na presença deste, as soluções azuis de sais de cromo(II) são rapidamente oxidadas a Cr(III), que é o mais estável e mais importante estado de oxidação do cromo. As espécies de Cr(VI) são bons agentes oxidantes e existem somente como oxoespécies, logo as formas mais estáveis de cromo na natureza são encontradas principalmente na forma de Cr(III) e Cr(VI).

O cromo é inerte ou passivo a baixas temperaturas, devido a proteção de uma camada de seu óxido, que permite o revestimento protetor na superfície do metal, por causa da passivação, ele é usado extensivamente na eletrodeposição sobre o ferro e outros metais para evitar a corrosão. O cromo se dissolve em HCl e H₂SO₄, mas torna-se passivo frente a HNO₃ ou água-régia.

2.3.1 Cromo(III)

O cromo(III) tem configuração eletrônica [Ar]3d³, o que lhe dá seis orbitais para aceitação de pares de elétrons dos ligantes. Os seus três elétrons são desemparelhados e estão todos nos orbitais de baixa energia t_{2g}, não há elétrons nos orbitais e_g que são orientados na direção dos ligantes e, fortemente influenciados pelo campo do ligante. Esta é uma configuração paramagnética estável que não é sujeita a variações de campo [8].

O cromo(III) apresenta número de coordenação 6, com os ligantes na direção dos vértices de um octaedro, sendo esta a sua única configuração, o que diferencia de complexos metálicos com número de coordenação 4, que podem existir na geometria quadrangular plana ou tetraédrica, dependendo da natureza e carga dos ligantes. Ele não está sujeito a transições de alto e baixo spin, o que

diminui a velocidade de troca de ligantes na maioria dos seus complexos, que são os mais estáveis cineticamente dentre os complexos de metais da primeira série de transição, somente perdendo para o cobalto(III). Suas reações são seguidas com certa facilidade e esta característica é utilizada nos estudos bioquímicos.

Em soluções aquosas, o Cr(III) está coordenado a seis moléculas de água, que são substituídas pelos ligantes na formação dos complexos. Com ligantes que funcionam como pentadentados ou menos, restam moléculas de água coordenadas que hidrolisam com o aumento de basicidade do meio, seguidas de dimerização por pontes de hidroxilas e posterior complexação. Ao iniciar a complexação, esta continua até a formação de complexos macromoleculares que precipitam na forma de hidróxidos de cromo.

Devido à alta estabilidade do cromo(III), é considerável a energia requerida para convertê-lo a estados de oxidação mais baixos ou mais altos (Fig. 1). O potencial padrão negativo (E°) da conversão Cr(III)/Cr(II): $\text{Cr}^{3+} + e^{-} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$, $\epsilon^{\circ} = -0,41\text{V}$, significa que o Cr(II) é prontamente oxidado a Cr(III), e as espécies de Cr(II) são estáveis apenas na ausência de qualquer oxidante (condições anaeróbias).

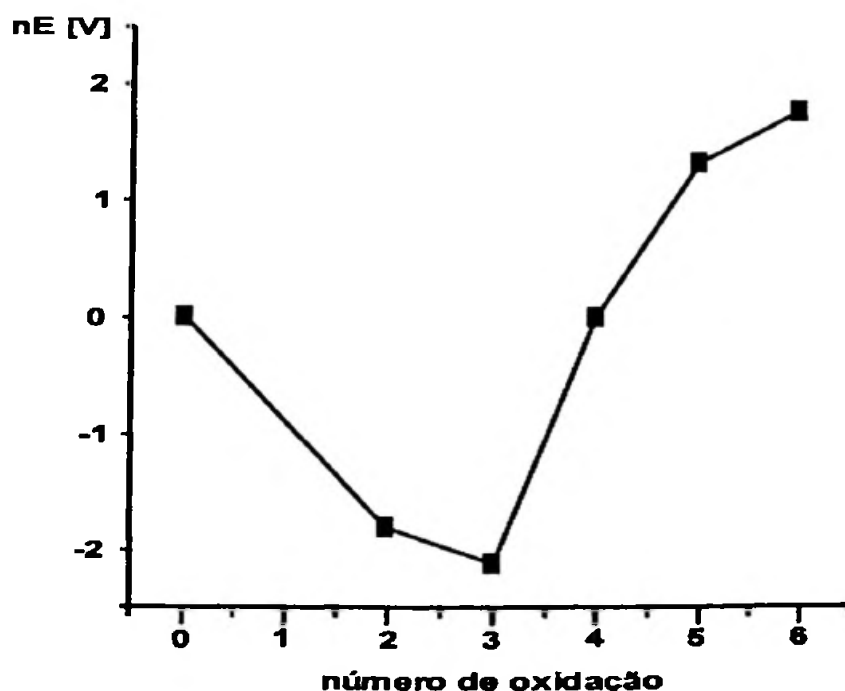
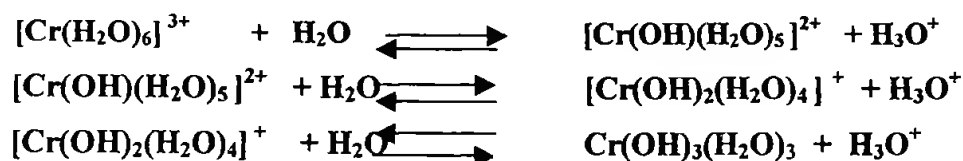
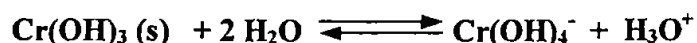


Fig. 1 - Diagrama do potencial de oxidação do cromo em função do número de oxidação para as espécies em solução ácida [9].

Em uma dada área ambiental, a presença, concentração e formas de Cr(III) dependem dos diferentes processos químicos e físicos por ele sofridos, tais como reações de hidrólise, complexação, oxi-redução e adsorção. Na presença de água ou OH⁻ e na ausência de outros agentes complexantes, Cr(III) existe na forma de hexa-aquocromato(+3) e hidrolisa seus produtos (Fig. 2) [10]. [Cr(H₂O)₆]³⁺ é um ácido moderado (pK ≅ 4), apresentando as seguintes e sucessivas etapas de ionização:



As formas desprotonadas Cr(OH)²⁺_(aq), Cr(OH)⁺_(aq) e Cr(OH)_{3(aq)} são obtidas de imediato e são sucessivamente dominantes entre pH 4 e 10, no entanto, o trihidroxocromo é pouco solúvel na faixa de pH entre 5,5 e 12 e desloca consideravelmente a faixa de pH das águas naturais [11]. Em consequência disso, os hidroxocomplexos, Cr(OH)²⁺_(aq) e Cr(OH)_{3(aq)}, são as formas dominantes do Cr(III) no meio ambiente (Fig. 2) [10], sendo que Cr(OH)_{3(aq)}, exibe um comportamento anfótero e em pHs mais altos é transformado em tetrahidroxicomplexo (Cr(OH)₄⁻_(aq)), ligeiramente solúvel, (pK=15,4 [10] ou pK=18,3 [12]) :



Em soluções mais concentradas de Cr(III), maiores que 10⁻⁶ mol.L⁻¹, os produtos polinucleares de suas hidrólises, Cr₂(OH)₂⁴⁺, Cr₃(OH)₄⁵⁺, Cr₄(OH)₆⁶⁺, podem ser encontrados.

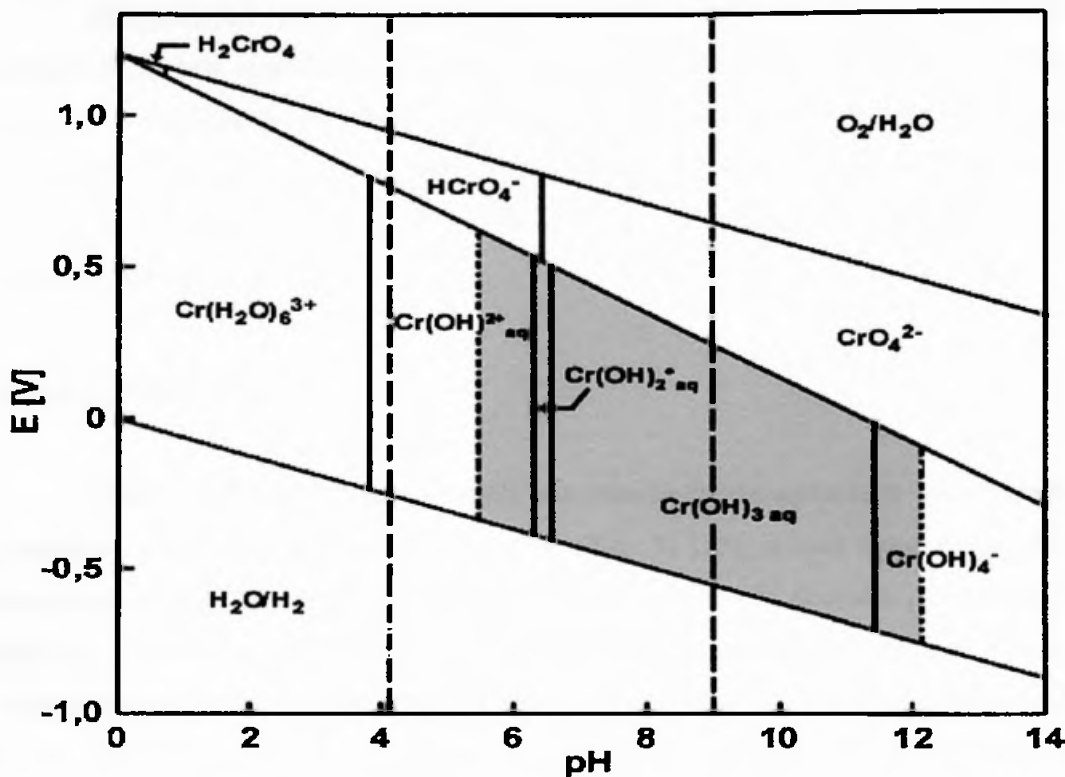


Fig. 2 - Diagrama Pourbaix das espécies dominantes de Cr em soluções aquosas diluídas na ausência de outros agentes complexantes. As linhas verticais tracejadas indicam a faixa de pH normal em águas naturais. A zona cinza mostra a estabilidade dominante de $\text{Cr(OH)}_3(\text{s})$ para $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de cromo total [10].

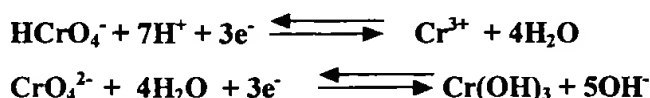
Cr(III) é um ácido duro que exibe uma forte tendência para formar complexos coordenados octaédricos com uma variedade de ligantes tais como a água, amônia, uréia, etilenodiamina e outros ligantes orgânicos contendo átomos doadores como o oxigênio, nitrogênio ou enxofre [13]. A complexação do Cr(III) por ligantes iônicos ou moléculas discretas, diferentes do OH^- , aumenta sua solubilidade em água, entretanto, quando átomos doadores estão limitados em sistemas macromoleculares, como ácidos húmicos, o complexo de Cr(III) é mais ou menos móvel. Se a complexação por esses ligantes puder ser desconsiderada, sob condições de pH e oxi-redução normalmente encontradas em sistemas naturais, o

cromo é removido da solução como $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ou na presença de $\text{Fe}(\text{III})$, na forma de $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3$, (onde x é a fração molar do cromo) [14].

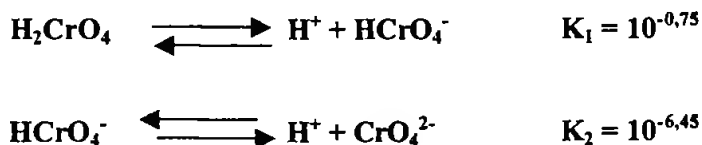
O potencial redox do par $\text{Cr}(\text{VI})/\text{Cr}(\text{III})$ é bastante alto, de modo que, poucos oxidantes capazes de oxidar $\text{Cr}(\text{III})$ para $\text{Cr}(\text{VI})$ estão presentes no sistema natural. A oxidação do $\text{Cr}(\text{III})$ por oxigênio dissolvido, sem nenhuma espécie mediadora tem sido relatada como insignificante, entretanto as interações com os óxidos de manganês foram consideradas como o caminho efetivo de oxidação em sistemas ambientais [15].

2.3.2 Cromo(VI)

Como já foi descrito, o $\text{Cr}(\text{VI})$ em solução ácida apresenta um altíssimo potencial redox (E^0), entre 1,33 e 1,38V (Fig. 1) [16], o que denota que ele é fortemente oxidante e instável na presença de doadores de elétrons. A redução do HCrO_4^- é acompanhada pelo consumo de H^+ e o potencial formal decresce com o decréscimo da acidez, em solução mais básica ($\text{pH}>4$), enquanto que a redução do CrO_4^{2-} gera OH^- ($E^0 = -0,13\text{V}$), o que desestabiliza o estado de oxidação relativa do $\text{Cr}(\text{III})$ a $\text{Cr}(\text{VI})$ e também resulta em decréscimo do potencial formal (Fig. 3) [17]:



O $\text{Cr}(\text{VI})$ forma várias espécies, que dependem do pH e da concentração total de $\text{Cr}(\text{VI})$. A dependência do pH está ilustrada na Fig. 4: o H_2CrO_4 , ácido crômico, pertence ao grupo dos ácidos fortes como demonstram as constantes das suas duas etapas de ionização. Em $\text{pH}>1$ suas formas desprotonadas são predominantes:



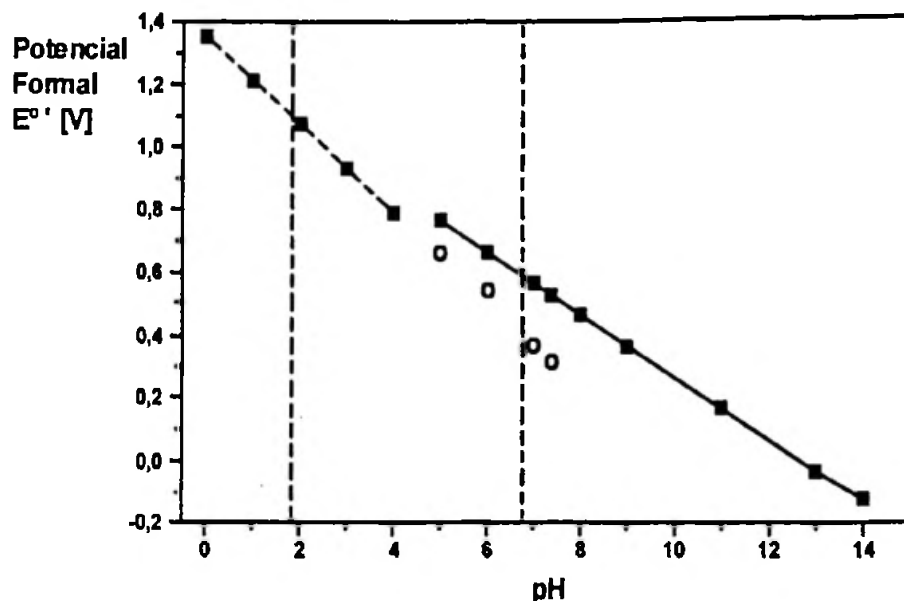
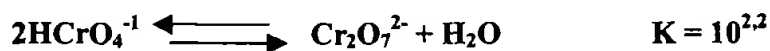


Fig. 3 - Influência do pH na capacidade de oxidação do Cr(VI). Os círculos abertos indicam o efeito da hidrólise do Cr(OH)_3 , produzindo $\text{Cr(OH)}^{2+}(\text{aq})$ e $\text{Cr(OH)}_2^+(\text{aq})$, as linhas verticais representam a faixa de pH normal em águas naturais [17].

Em $\text{pH} > 7$ existem em solução apenas os íons cromato (CrO_4^{2-}), entretanto na faixa de pH entre 1 e 6, o íon bicromato (HCrO_4^-) é a forma predominante, até a concentração $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de Cr(VI), quando então este começa a condensar, produzindo o íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), vermelho alaranjado [18]:



Dentro da faixa de pH normal em águas naturais os íons CrO_4^{2-} , HCrO_4^{-1} são as formas esperadas (Fig. 4) [19], que são completamente solúveis e portanto, móveis no meio ambiente. Entretanto, os oxiânions são normalmente reduzidos a formas trivalentes por elétron-doadores, tais como matéria orgânica ou espécies inorgânicas reduzidas, que são frequentes em solos, águas e na atmosfera [20].

Na realidade, a dependência de E com o pH em soluções fracamente ácidas e fracamente básicas é bastante acentuada o que se deve à produção de espécies mono e dihidroxo, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+(\text{aq})$, $\text{CrOH}^+(\text{aq})$ em vez de $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$ (Fig. 3).

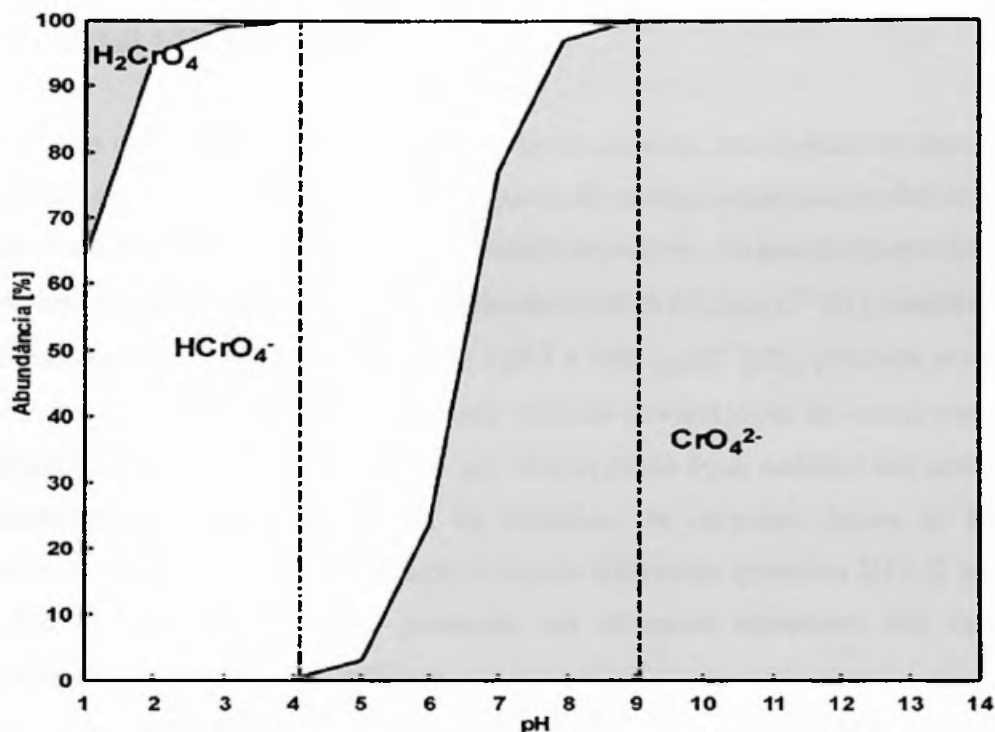


Fig. 4 - Abundância de espécies de cromo (VI) em solução aquosa. Concentração de cromo total $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. O espaço entre as linhas verticais representa a faixa de pH de águas naturais [19].

Considerando o equilíbrio entre Cr(III) e Cr(VI) em soluções aeradas, o papel decisivo exercido pelo pH e o potencial de oxi-redução devem ser enfatizados, entretanto, a complexação do Cr(III) e formação de espécies polinucleares por ambos, também devem ser consideradas. Para mostrar as condições de pH e potencial em que cada espécie é termodinamicamente estável, um diagrama Pourbaix [10] é usado. Desta maneira, o diagrama mostra o cromo em soluções aquosas diluídas, na presença de ar e na ausência de agente complexante, diferente de água e OH^- .

As aproximações indicadas no diagrama desconsideram algumas situações em que o cromo pode atuar de forma diferente da prevista, tais como as limitações cinéticas, e a forma como ele é introduzido ou existe no ambiente natural (Fig. 2).

2.4 Cr em sistemas aquosos

As principais fontes de cromo em águas naturais são os oceanos, mares, rios e mananciais, como ele origina de desgastes de rochas, precipitação úmida e seca resultante da atmosfera, e ainda dos sistemas terrestres. As concentrações do metal em rios e lagos são freqüentemente limitadas a 0,025 e 5,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ [21], considerando que em águas de mar pode variar de 0,005 a 0,83 $\mu\text{g.L}^{-1}$ [22], podendo ser muito elevadas em áreas poluídas. O aumento local da concentração de cromo em águas (principalmente em rios) é causado por descarga de água residual das indústrias metalúrgicas, de eletrodeposição, de curtume, de corantes, águas de aterros sanitários e de torres de refrigeração e outras indústrias químicas [23]. O número e tipo de espécies de cromo presentes em efluentes dependem dos tipos de processos industriais que o utilizam.

Em águas naturais, o cromo existe em seus dois estados estáveis de oxidação, Cr(III) e Cr(VI). A presença e proporção entre estas duas formas dependem de vários processos, que incluem transformações redox, química e fotoquímica, reações de precipitação/dissolução e adsorção/desorção. Sob condições não oxigenadas ou pouco oxigenadas, o cromo trivalente deve ser a única forma e em soluções aquosas oxigenadas e ácidas, $\text{pH} \leq 6$, é indicado como a espécie mais estável. A $\text{pH} \geq 7$ os íons CrO_4^{2-} devem predominar e em valores intermediários de pH , a proporção do Cr(III)/Cr(VI) depende da concentração de O_2 .

A especiação do Cr(III) em águas naturais superficiais, mostra que complexos aqua/hidroxo são dominantes sob condições normais, embora o Cr(III) exiba uma tendência natural para formar complexos diferentes com materiais orgânicos, como as aminas, ácidos fúlvico e húmico [13].

A natureza e o comportamento de várias formas de cromo encontrados em águas residuais podem ser totalmente diferentes das presentes em águas naturais, por causa das alterações nas condições físico-químicas de efluentes que originam das várias fontes industriais. A presença e a concentração das formas de cromo em descargas de efluentes dependem principalmente, dos compostos do cromo que foram aplicados no processo industrial, do pH e dos resíduos orgânicos e/ou inorgânicos vindo dos processos. Assim, o cromo hexavalente dominará em água residual da indústria metalúrgica, indústria de metal acabado (lâminas de Cr), indústria de refratários e produção ou aplicação de pigmentos (pigmentos de cromo colorido e pigmentos de inibição de corrosão). O Cr(III) será encontrado principalmente em águas residuais de indústrias de curtume, indústrias têxtil (impressão, corante) e indústrias de recobrimento de chapas [23].

A presença de vários ligantes inorgânicos e orgânicos, bem como o valor do pH em efluentes determinam as formas do metal por sua solubilidade, sorção e reações redox. Por exemplo, embora em água residual de curtume o Cr(III) seja a forma mais esperada do cromo, as reações de redox ocorrentes no solo podem aumentar a concentração da forma do Cr hexavalente. Sob as condições de pH ligeiramente ácido ou neutro, neste tipo de água residual, o Cr(OH)_3 pouco solúvel, deveria ser a forma preferida mas um conteúdo alto de matéria orgânica originado do processamento da pele de animal forma complexos orgânicos solúveis do Cr(III) [24].

Estudos mais recentes e novas técnicas de análise permitem a especiação do cromo em águas naturais. Uma grande parte do cromo total dissolvido está ligado à matéria orgânica e o desprezo desta parcela pode ser uma das razões dos valores inconsistentes que vêm sendo encontrados nas várias análises efetuadas até então. Nas determinações em águas do mar, costeiras e superficiais, podem co-precipitar separadamente, tanto o cromo(III) como o cromo(VI) dissolvidos [25]. O cromo dos precipitados e da matéria particulada foi determinado por espectrometria de fluorescência de raio-X de camada fina. Este procedimento foi combinado com um processo de irradiação de ultravioleta, o qual libera os metais ligados, sendo assim possível a especiação.

Os resultados demonstram que o cromo ligado à matéria orgânica ($0-3 \mu\text{g.L}^{-1}$) constitui de 0 a 90% do cromo total dissolvido. Tanto a razão do cromo

lável $\text{Cr(III)}/(\text{Cr(III)}+\text{Cr(VI)})$, como a soma das concentrações de cromo(III) e cromo(VI) lábeis, variam muito pouco [8]. Uma variedade de sugestões tem sido feita para justificar a significativa quantidade de cromo(III) em muitas águas superficiais oxigenadas, incluindo redução de Cr(VI) via Fe(II) [15], peróxido de hidrogênio e matéria orgânica dissolvida. A geração fotoquímica de cromo(III) também tem sido sugerida [26].

2.5 Ligas de Cromo

Além de compostos inorgânicos de cromo, importantes como pigmentos e agentes de curtimento, e certos compostos orgânicos usados em graxas, agentes que compõem os catalisadores e plásticos, há um número significativa de compostos metálicos de cromo ou ele próprio como constituinte metalúrgico em ligas resistentes [27]. Neste caso o cromo é normalmente utilizado na forma de ferro-cromo na produção de aço, e também usado para engenharia de liga de materiais não-ferrosos, como metal puro, produzido por processo eletrolítico ou aluminotérmico.

O acréscimo de cromo em ligas ferrosas e não-ferrosas, aumenta a durabilidade da liga, pois favorece a resistência à corrosão e oxidação e a força de fricção e impacto. O cromo é usado em refratários e em substâncias químicas [3]. Ligas ferrosas, principalmente aço inoxidável, são as mais utilizadas. Estes aços têm uma larga gama de propriedades mecânicas além da resistência à corrosão e à oxidação. Ferros fundidos podem conter de 0,5% a 30% de Cr, o que lhe garante as propriedades já citadas. O cromo é usado em ligas não-ferrosas, incluindo aquelas baseadas em níquel, ferro-níquel, cobalto, alumínio, titânio e cobre. Em ligas de Ni, Fe-Ni e Co, o Cr é usado para dar resistência à corrosão e à oxidação. Em ligas de Al, Ti e Cu, ele controla a microestrutura.

A maior parte dos materiais mais comuns é formada por ligas constituídas de níquel e cobalto, e são normalmente usadas a altas temperaturas. As únicas verdadeiras ligas constituídas de cromo que tem sido desenvolvidas pela Companhia Internacional de Níquel (INCO) e usadas comercialmente, são ligas cromo-níquel. Estes materiais contêm 50 a 60% de cromo; a percentagem restante é níquel ou outro metal como, nióbio ou titânio. Essas ligas, assim como outros

materiais, normalmente caracterizados como super-ligas [28, 29], são usadas na construção de componentes expostos a altas temperaturas em indústrias químicas e petroquímicas.

As ligas constituídas de cromo são aplicadas nas estações elétricas unicamente como suporte para os tubos trocadores de calor, já as balanceadas com níquel e cobalto são usadas principalmente em motores de turbinas a gás e em partes que requerem resistência à elevação de temperatura, corrosão e oxidação à quente. Ligas de Ni-Cr-Mo têm finalidades especiais; elas são usadas em folhas, chapas, barras, arames e tubos e apresentam uma ampla variedade de aplicações em indústrias petroquímicas, processos químicos, trocadores de calor, controle de poluição, energia nuclear e transporte.

Especificações de produtores e usuários podem permitir a substituição de uma qualidade especial do ferro-cromo pelo cromo metálico, como por exemplo, em alguns tipos de engenharias baseadas em ligas de ferro em que o uso do ferro-cromo introduziria indesejáveis níveis de certos elementos danosos para as propriedades físicas do produto final, tal como na engrenagem de aterrissagem das aeronaves [30]. Pequenas adições de cromo a ligas de cobre, entre 0,3% e 1,2%, são usadas para conferir maior força e, em algumas aplicações, resistência à abrasão reduzindo um pouco a condutividade. As ligas de cobre-cromo são usadas em pontas de eletrodo para soldas em indústrias de automóvel, partes rotatórias de contato, anéis e outras aplicações elétricas.

2.6 Cromo em Curtumes

Curtume é o processo físico e químico de preparação do couro animal para uso industrial ou artesanal; é também o nome dado ao estabelecimento onde o processo ocorre [31]. Na Fig. 5 é mostrada a vista panorâmica de um galpão de curtume.



Fig. 5 -Galpão de um Curtume onde o couro curtido é preparado para o tingimento

Desde a origem do homem as peles dos animais são submetidas a diversos tipos de tratamento e têm inúmeras aplicações, como confecção de roupas, cordas, cobertura de moradias e revestimento de móveis. Os antigos hebreus sabiam curtir o couro com a casca do carvalho, arte que provavelmente aprenderam durante o cativeiro no Egito, pois nos túmulos egípcios foram encontrados sandálias de couro e outros produtos de pele, o que demonstra como ali se conhecia, há mais de quatro mil anos, a arte de curtir o couro. Outros povos orientais a dominaram muito antes de inventar qualquer sistema de escrita, e também os gregos utilizaram peles e couros curtidos desde o início de sua história.

O couro e as peles constituíram a primeira indumentária humana nos climas frios, freqüentemente sem nenhuma técnica de curtimento, como até o final do século XX se podia encontrar em numerosas culturas primitivas. Antes do emprego dos metais, o couro foi ainda indispensável ao guerreiro como única defesa e proteção, em forma de escudo - daí o termo "couraça".

No final da Idade Média, os trabalhadores do couro (curtidores, sapateiros e outros artesãos) foram os primeiros a se unir na formação de grêmios. Embora muitos povos ameríndios já curtissem o couro por ocasião da chegada dos europeus, foram estes que levaram para o Novo Mundo o método de curtir por meio de cascas.

No fim do século XIX, químicos americanos fizeram descobertas que prepararam o caminho para o desenvolvimento científico do curtume. Observaram que, com os sais crômicos sobre as peles, obtinha-se um tipo diferente do couro não flexível até então desconhecido. Logo se aperfeiçoou um processo que submetia as peles curtidas com cromo a novo tratamento com sabão e óleo, conhecido na indústria com o nome de "licor grosso" ou "crasso". Na fabricação de calçados, o couro assim preparado superou o curtido com cascas [31].

A produção de couro pode ser considerada como um processo de acabamento para as peles animais, que podem ser curtidas com cromo, vegetais ou outros agentes de curtição. Em termos industriais esse processo é conhecido por curtimento e compreende uma série de operações de natureza física e química. Hoje o couro tem um grande número de aplicações, como confecções de sapatos, tapeçarias, roupas, luvas, chapéus, livros, bolsas, caixas, próteses, carpetes, bolas de futebol e outras finalidades.

O curtimento do couro utilizando o cromo foi introduzido em cerca de 1900, e é hoje, o principal método aplicado para estabilizar as fibras de colágeno da pele animal, promovendo a curtição do couro que, em quase todos os casos, é complementada por outros métodos. O cromo(III) é utilizado devido a sua notável capacidade de formação de complexos estáveis. Entretanto, sais de ácidos orgânicos às vezes são utilizados.

A primeira e provavelmente a mais bem conhecida reação do cromo com as proteínas é a curtição de couro. Este processo foi desenvolvido empiricamente, mas foi fundamentado, posteriormente, pela química de compostos de coordenação. O

processo de curtição é a transformação do colágeno da pele em couro por ligações cruzadas das protofibrilas do colágeno onde o cromo reage principalmente com os grupamentos carboxílicos livres dos aminoácidos das proteínas (ácidos glutâmico e aspártico), formando complexos estáveis [3, 8] (Fig. 6).

Este não é um processo provável no interior dos organismos vivos, mas foram também confirmadas reações do cromo com outras proteínas. O cromo coordena-se com facilidade com ligantes contendo grupamentos hidroxila, como por exemplo os fenolatos.

O processo de curtição é realizado principalmente com os complexos de sulfato de cromo(III) hidratados e catiônicos, que com a interação com os ânions carboxílicos das proteínas da pele tornam-se aniônicos e as moléculas de água coordenadas (aquo-ligantes) são expelidas. No entanto, na presença de bases, os aquo-ligantes são recolocados pelos grupos hidroxila, que aumentam o tamanho do complexo [3] (Fig. 7). Esta polimerização através de pontes de hidroxila (olação), faz com que os compostos de cromo(III) sejam insolúveis no pH do sangue (pH~7), a menos que formem com os ligantes, complexos mais estáveis do que a hidroxila. Parece que a olação tem papel importante na curtição de peles e também em outros processos biológicos. Como somente compostos solúveis podem ter mobilidade nos fluidos biológicos ou atravessar membranas celulares e, as pontes hidroxila são muito estáveis, os complexos que prendem os grupos carboxílicos resistem fortemente à dissociação, estas são as razões para uma excelente ação de curtimento do cromo(III) em comparação ao alumínio, ferro, titânio e zircônio [3, 8].

O curtimento com o cromo é conduzido em baterias rotatórias com sulfato de cromo(III), começando com pH 3,5 e terminando em pH 4,2 como resultado da basificação que é obtida pela adição gradual de bicarbonato de sódio. Para evitar o inchamento da pele, antes do curtimento, faz-se a conservação da mesma com uma mistura de cloreto de sódio e ácido sulfúrico ou ácido fórmico.

Nas figuras 8, 9, 10, 11 são mostradas etapas do processo de curtimento em uma indústria de Curtume, situada na cidade de Alagoinhas, km 99, Bahia.

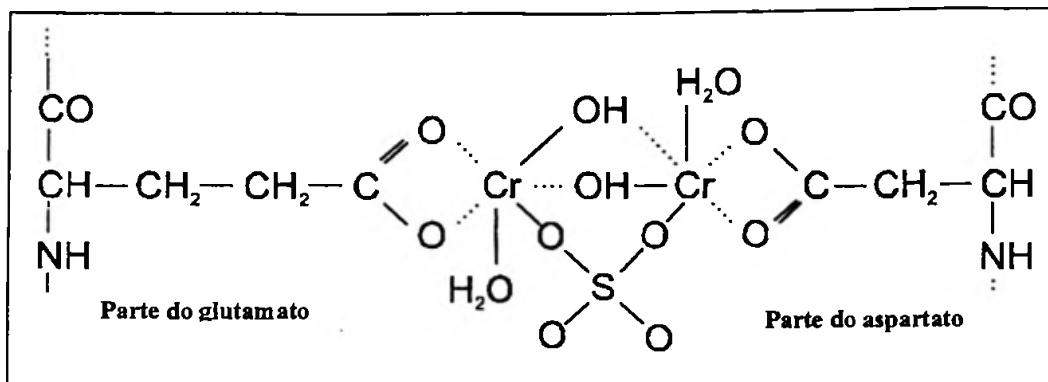


Fig. 6 - Interação do cromo com os grupamentos carboxílicos livres dos aminoácidos das proteínas (ácidos glutâmico e aspártico), formando complexos estáveis [3, 8].

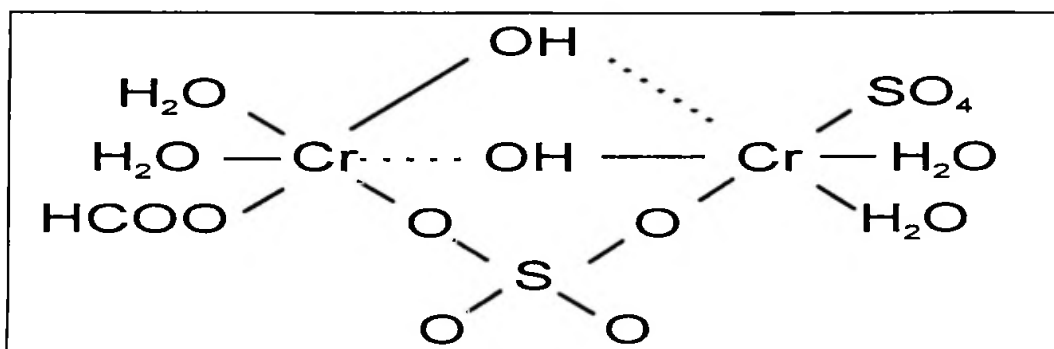


Fig. 7 - Complexos de sulfatos de cromo(III) hidratados e catiônicos formados no processo de curtição. Eliminação dos aquo-ligantes, polimerização através de pontes de hidroxila (olação) [3].



Fig. 8 - Seleção de peles para o curtimento.



Fig. 9 - Baterias com cromo para o tratamento da pele.



Fig. 10 - Pele recém-tratada com cromo, retirada da bateria.



Fig. 11- Peles tratadas, prontas para a arte final.

As peles do gado, não separadas, são conservadas de uma a duas horas na noite anterior ao curtimento em baterias. Em seguida, são curtidas com cromo em pó contendo 26% de óxido de cromo(III). O pó dissolve-se e o cromo penetra nas peles, onde é ligado interagindo com as moléculas de colágeno.

O esgotamento do banho de curtimento sob condições normais está longe da consumação, o que é desvantagem do ponto de vista da poluição (efluentes contendo cromo). As concentrações de cromo residual podem variar de 50 a 100 mg.L⁻¹ no banho de curtimento. Os compostos de cromo(III) não são tão perigosos para plantas e animais, especialmente sobre condições neutras em que eles são insolúveis, no entanto, os regulamentos internacionais têm imposto limites baixos sobre a presença de cromo e outros metais pesados em água, ar e solo.

2.7 Efeitos Biológicos: Absorção, Excreção e Toxicidade.

O cromo existe em vários estados de valência sendo que, apenas as formas trivalentes e hexavalentes são de importância biológica. Tudo indica que o cromo no interior dos organismos está presente como cromo(III), porém formando complexos mais estáveis que com o grupamento hidroxila, pois neste estado de valência, os macro hidroxocomplexos formados em pH fisiológico, de natureza coloidal e de pouca atividade biológica não permitem a existência livre do cromo trivalente hexahidratado.

O cromo trivalente é um íon essencial em animais, pois ocupa lugar no metabolismo dos lipídios e glicose e a sua deficiência provoca diabete e aparentemente aumenta a toxicidade do chumbo [32]. A suplementação de cromo melhora ou normaliza a tolerância em diabéticos, pessoas idosas e crianças com deficiências alimentares. O cromo catalisa a fosfoglucomutase, que é uma enzima de papel importante nas primeiras etapas do metabolismo da glicose, que precisa para sua máxima atividade de três ativadores: hexosedifosfato, magnésio(II) e um segundo metal, sendo que o cromo mostrou-se mais eficiente na atuação junto à enzima, mesmo na ausência de magnésio [8].

A ingestão de cromo trivalente resulta em uma pequena absorção de cromo, que uma vez absorvido, é ligado às proteínas do plasma. Sob condições normais o corpo armazena cromo na pele, pulmões, músculos e gordura.

O cromo(VI), normalmente na forma de cromato, é adicionado ao sangue tanto "in vitro" como "in vivo", ele penetra rapidamente na membrana dos eritrócitos praticamente sem se combinar com os componentes do plasma, o que

impede a sua redução, facilitando assim a sua entrada nas células já que o cromo trivalente a que ele se reduziria, liga-se fortemente às proteínas, que impedem sua migração. Somente no interior da célula o cromo(VI) é reduzido a cromo(III), quando se liga à hemoglobina [33]. Esse mecanismo pode ser comprovado pela impossibilidade de se reintroduzir o cromo no interior das células, através da membrana celular. Assim, a conversão do cromo hexavalente para trivalente é processada no organismo. Em casos de intoxicações por cromatos a concentração pode ser superior à capacidade de redução natural e o cromo passa a atuar lesando a estrutura celular [8].

A maior exposição ambiental ao cromo ocorre como consequência de sua presença nos alimentos; agrião, levedura de cerveja, grãos integrais e gorduras animais, especialmente manteiga, são alimentos ricos em cromo [8]. Além disso, ele é encontrado no ar suburbano. A concentração em mananciais naturais de água está abaixo de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$. No entanto, em águas potáveis, foram encontrados índices de $35 \mu\text{g.L}^{-1}$ [8]. A ingestão total diária média foi estimada em 60 microgramas, 10 dos quais devido à concentração nas águas [8].

A excreção urinária responde por 80% do cromo injetado; no entanto, também ocorre eliminação via intestinal. O leite é outra via secundária de excreção, a média das concentrações na urina e no sangue é 0,4 e 2,8 microgramas por 100 kg, respectivamente. A exposição aos compostos de cromo(VI), que são geralmente irritantes e corrosivos, causa dermatite, úlceras penetrantes na mão e antebraço, perfuração do septo nasal, e inflamação da laringe. A dermatite é provavelmente devida a uma resposta alérgica, acredita-se que as úlceras são devidas ao íon cromato e não se relacionam com a sensibilização. Estudos epidemiológicos sugerem que o cromato é provavelmente um carcinogênico, sendo o pulmão o principal local de ação [32]. A Organização Mundial de Saúde adotou, para países europeus, o limite de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ de cromo(VI) na água potável.

2.8 Radiação Microondas

As microondas são radiações eletromagnéticas cujas frequências estão compreendidas entre 300 e 300000MHz. Sendo ondas eletromagnéticas, são

portadoras de energia [34] (ver Fig. 12). As microondas são radiações não ionizantes capazes de causar migração de íons e rotação de dipolos sem, contudo, causar rompimento de ligações químicas [35].

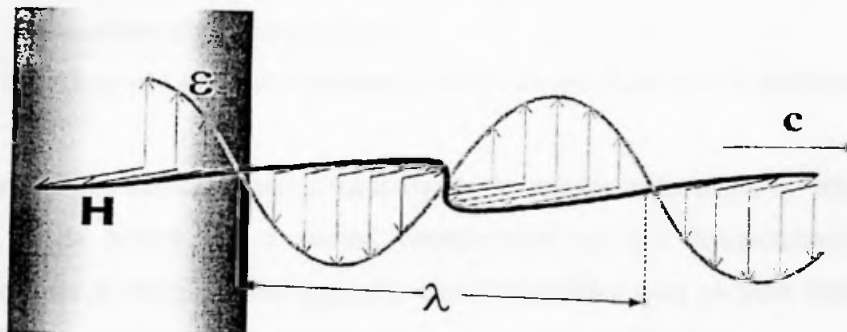


Fig.12. Ilustração de uma onda eletromagnética polarizada propagando-se num plano perpendicular a esta folha (λ = comprimento de onda, ϵ = campo elétrico, H = campo magnético)

De acordo com o regulamento da Comissão Federal de Comunicações e das Leis Internacionais de Rádio, adotado em Genebra em 1959, somente quatro frequências são permitidas para uso industrial, científico e doméstico: 915 ± 25 , 2450 ± 13 , 5800 ± 74 e 22125 ± 125 MHz. Os fornos de microondas comerciais fabricados para uso doméstico ou para laboratórios empregam microondas de 2450 MHz e a potência típica de saída em um sistema de microondas varia entre 600-700 W assim, em 5 minutos, aproximadamente 43000 cal são fornecidas para a cavidade do forno microondas.

Alguns equipamentos modernos operam com uma potência de 1.100 W que, em outras palavras, significa um fornecimento de até $15.774 \text{ cal.min}^{-1}$ ($1 \text{ kW} = 239 \text{ cal.s}^{-1}$). A fonte de radiação do forno microondas é o magnétron e sua potência pode ser regulada, usualmente entre 0 e 600 W. Ele deve ser protegido contra vapores de ácidos corrosivos e contra as microondas refletidas, ou não consumidas.

As relações teóricas, que regem a interação das microondas com a amostra e com os reagentes utilizados são basicamente aquelas que regulam as interações

entre matéria e energia. Quando se irradia um material qualquer com microondas, existem três possibilidades quanto à penetração da onda eletromagnética:

1. Reflexão - o material reflete as microondas sem ser afetado pelas mesmas.
2. Transparência - as microondas atravessam o material sem provocar nenhum efeito no material.
3. Absorção - o material absorve total ou parcialmente a radiação.

Quando um material não transparente às microondas absorve este tipo de radiação, pode sofrer um aumento considerável na sua temperatura, devido principalmente à interação da radiação eletromagnética com os íons dissolvidos e com o solvente, provocando migração iônica e rotação de dipolos.

A migração iônica consiste no movimento eletroforético dos íons dissolvidos no interior da solução causado pela interação entre as espécies iônicas e o campo magnético oscilante das microondas, (Fig. 13). A rotação de dipolo traduz o efeito que o campo elétrico oscilante das microondas causa às moléculas das amostras, que possuem momento dipolar induzido ou permanente. O campo elétrico alternado provoca uma desordem e agitação das moléculas dipolares, transformando em calor a energia absorvida para o realinhamento das moléculas (Fig. 14). Estes dois processos provocam um movimento molecular no material, que também contribui para o aquecimento do mesmo.

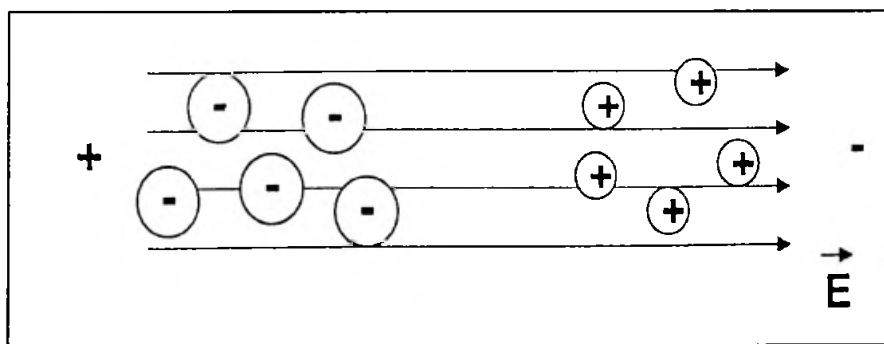


Fig. 13 - Representação esquemática da migração iônica no processo de irradiação por microondas.

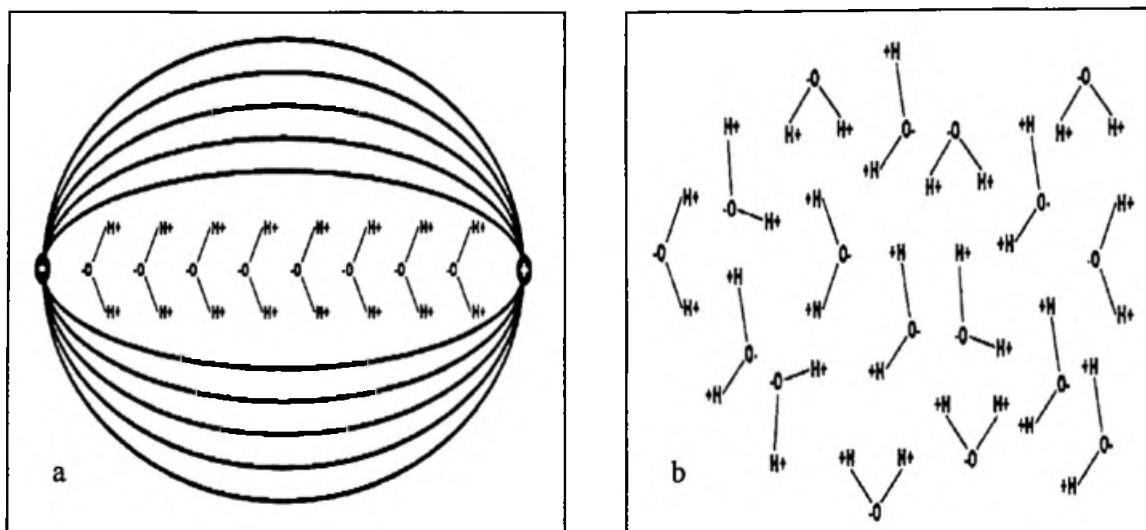


Fig. 14 - Representação da resposta molecular a um campo eletromagnético: a) moléculas polarizadas alinhadas com os pólos do campo eletromagnético; b) desordem termicamente induzida quando o campo eletromagnético é alterado.

Quando se utiliza a frequência de 2450 MHz, o alinhamento das moléculas e seu retorno ao estado de desordem ocorre $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo, o qual resulta em um aquecimento rápido e eficiente. O aquecimento depende do tempo de relaxação da amostra que é definido como o tempo necessário para ordenar totalmente e desordenar 63% das moléculas da amostra que, por sua vez, depende da temperatura e da viscosidade da amostra.

Neste trabalho, como na maioria das situações em laboratório, utilizou-se soluções aquosas, logo é imperativo conhecer o efeito das microondas sobre a água. No início do aquecimento de moléculas pequenas como a da água, a absorção de radiação é determinada pela contribuição da rotação dipolar, mas com o aumento da temperatura, a migração iônica aumenta tornando-se mais importante, e a contribuição da rotação de dipolo diminui.

A contribuição relativa de cada um destes fatores depende essencialmente da mobilidade e do tempo de relaxação. Para soluções aquosas contendo íons, se a mobilidade e a concentração iônica forem baixas, o aquecimento da amostra

dependerá essencialmente da rotação dipolar. À medida que mobilidade e concentração aumentam, o aquecimento por microondas será determinado pela migração iônica e o tempo de aquecimento dependerá cada vez menos do tempo de relaxação da solução.

Nos trabalhos em laboratórios de química explora-se a penetração das microondas por absorção da energia eletromagnética que é convertida em energia térmica (calor), com o conseqüente aquecimento do meio reacional. Como a habilidade de conversão difere com os materiais utilizados, é necessário conhecer o fator de dissipação de energia da amostra, que representa a capacidade que cada material possui de absorver energia de microondas que por sua vez está relacionada com o grau de penetração da radiação no material. A penetração é nula nos materiais que refletem microondas (como os metais), infinita nos meios transparentes (quartzo e Teflon são praticamente transparentes às radiações microondas) e finita para os materiais que absorvem microondas.

A absorção de microondas depende de variáveis tais como constante dielétrica (ϵ'), que é a capacidade da molécula ser polarizada por ação da radiação eletromagnética, da perda dielétrica (ϵ''), que mede a eficiência de conversão da energia em calor. A relação $\epsilon''/\epsilon' = \text{tg } \delta$ é conhecida como fator de dissipação que indica a habilidade do material em absorver energia das microondas e converter a energia das ondas eletromagnética em calor. A Tabela I indica os valores de taxa de conversão de energia microondas para diferentes materiais a 25°C [35].

As microondas correspondem radiações não ionizantes, tendo energia muito menor que as necessárias para quebrar ligações das moléculas orgânicas mais comuns, (Tabelas II e III). Entretanto, deve-se ressaltar a importância dos mecanismos de conversão de energia devido a possibilidade de ocorrência de outros efeitos biológicos ou significativas interações da radiação eletromagnética com a matéria [36].

Tabela I - Fatores de dissipação de energia microondas para diferentes materiais a 25°C e 3000 MHz.

Material	tgδ(x 10⁻¹⁴)
Água	1570
Quartzo fundido	0,6
Vidro fosfato	46
Vidro borossilicato	10,6
Acrílico	57
Nylon 66	128
Policetileno	3,1
Poliestireno	3,3
Teflon PFA	1,5

Tabela II - Energia de radiações eletromagnéticas

Radiação	Frequência(MHz)	Quantum de energia (eV)
Raio X	3,0 x 10¹³	1,2 x 10⁵
Ultravioleta	1,0 x 10⁹	4,1
Visível	6,0 x 10⁸	2,5
Infravermelho	3,0 x 10⁶	0,012
Microonda	2450	0,0016

Tabela III: Energia de Ligação

Ligação Química	E ligação (eV)
H-CH ₃	4,5
H-NHCH ₃	4,3
H ₃ C-CH ₃	3,8
H-OH	5,2
ligação de hidrogênio (H ₂ O)	0,21

A conversão de energia *in situ* apresenta muitos atrativos do ponto de vista químico, pois sua magnitude irá depender das propriedades das moléculas, o que permite algum controle das propriedades dos materiais e na seletividade das reações. Deve-se tomar cuidado com relação aos vapores de ácidos formados, porque estes tendem a corroer as paredes internas do forno, este problema pode ser contornado com a limpeza contínua do espaço de reação pela pressurização com CO₂.

Os químicos estão bastante familiarizados com aquecimento condutivo (por exemplo, placas aquecedoras, chama ou fornos convencionais). Diferentemente do que ocorre nestes processos, o aquecimento por microondas envolve absorção direta de energia pelo material que está sendo aquecido (Fig. 15) [35]. Apesar de haver perdas de calor principalmente, devido ao percurso da radiação, dentro do campo de aquecimento e através do aquecimento de vasos, o aquecimento por microondas (Fig. 15a) é mais eficiente que o aquecimento clássico (Fig. 15b), pois neste último, a distribuição do calor não é uniforme. Assim, novos métodos são necessários para uma correta aplicação das microondas em diferentes campos da química.

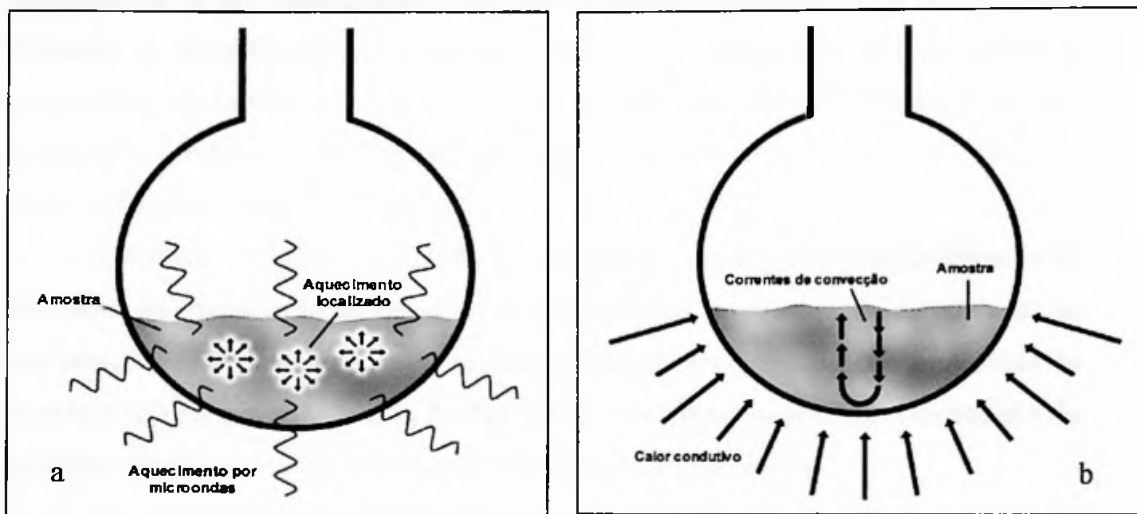


Fig. 15 - Formas de aquecimento da amostra: a) aquecimento por microondas; b) aquecimento por convecção.

2.8.1 Aplicação das microondas na química analítica

Radiações microondas vem sendo aplicadas principalmente em procedimentos para digestão de amostras e em aceleração de reações em química orgânica. A partir de 1986 também foram introduzidos fornos de microondas em sistemas de análise por injeção em fluxo com a finalidade de tratamento das amostras [37].

A preparação de amostras em fornos de microondas diminui significativamente a duração de procedimentos como lavagem a seco, secagem, fusão, incluindo dissolução de amostras sólidas, oxidação de matrizes orgânicas, separação e pre-concentração de componentes traços, incentivando uma nova linha de investigação na área de química, que é a “química das microondas”, [38].

A radiação de microondas pode ser usada para acelerar algumas reações lentas [39, 40, 41, 42]. Neste sentido, um sistema de injeção em fluxo foi acoplado a um forno de microondas para acelerar reações. Vários métodos rápidos, sensíveis e

seletivos para determinação espectrofotométrica de Cr, Pt, Pd e Rh foram estabelecidos.

A preparação da amostra é uma etapa que representa um obstáculo significativo a ser ultrapassado em um protocolo analítico, pois desta etapa depende a simplificação, e duração de todo o processo. Normalmente, a preparação da amostra é uma etapa de muitos estágios e, é responsável pelo trabalho e qualidade das análises efetuadas, pois as relações entre as operações envolvidas nem sempre são simples.

Químicos analíticos têm dado considerável atenção para a intensificação de processos de preparação de amostras principalmente, para agitação de misturas de soluções, reações químicas em geral, coagulação de precipitados, decomposição de matrizes sólidas por dissolução, fusões, separação e preconcentração, destilação de matrizes líquidas, dentre outros procedimentos no laboratório.

A aplicação de irradiação de microonda para preconcentração de componentes traços está iniciando, ela terá bastante utilidade em outras técnicas de preconcentração tais como: extração líquido-líquido, precipitação e coprecipitação, técnicas eletroquímicas, destilação depois de transformações químicas, e métodos de membranas, se eles forem associados com transformações químicas. Dissolução seletiva executada empregando microondas já tem sido bastante utilizada [43, 44].

2.8.2 Efeitos térmicos e não térmicos das microondas

Efeitos térmicos e não térmicos são observados na interação entre a radiação microonda e os materiais. O aquecimento de uma amostra por causa da fricção interna devido à energia rotacional crescente de moléculas na irradiação pode ser considerado um efeito térmico. Os fenômenos de polarização e ionização de moléculas e absorção de energia ressonante através de moléculas são considerados efeitos não térmicos. Estes efeitos causam rompimento de estruturas líquidas e diminuição na solvatação (hidratação). Por outro lado, a estrutura pode

ser ordenada sob esta ação, nas moléculas que têm um momento de dipolo, assim como pode ocorrer a redistribuição da densidade de elétrons nas moléculas.

A radiação de microonda também afeta camadas elétricas, produz radicais livres, ordena a estrutura de materiais poliméricos e causa tensão em matrizes sólidas. São minimizadas as limitações de difusão, e a transferência de massa é melhorada sob irradiação de microondas. Provavelmente, há outros efeitos que ainda não são conhecidos; o interesse por efeitos térmicos ainda é predominante, apesar de terem sido descritas várias mudanças cruciais em reações de síntese orgânica que não podem ser explicadas só por um aumento de temperatura da reação [38]. De modo semelhante, é difícil explicar um aumento na taxa de formação de complexos em soluções e a superfície de sorbentes através de efeitos térmicos somente.

Assim como a irradiação por microondas é consideravelmente útil em sínteses orgânicas, espera-se também um efeito positivo em reações de complexação de importância analítica. Também há outros campos de química analítica, onde irradiação por microondas pode ser útil e lucrativo, tais como processos cromatográficos e em técnicas de eletromigração.

Neste trabalho, foi aplicada a radiação microondas para a aceleração da reação de complexação do Cr(III) com o reagente TAR [4-(2-tiazolilazo)-resorcinol] onde foram estudados os efeitos desta radiação na velocidade de complexação.

2.9 Determinação de Cr(III) por espectrofotometria UV - Visível

Algumas pesquisas importantes foram desenvolvidas no intuito de desenvolver um método analítico adequado para a determinação rápida e precisa de cromo. São poucos os métodos desenvolvidos para a determinação espectrofotométrica apenas de cromo (III), pois a maioria requerem a redução do cromo(VI) ou a oxidação de Cr(III) para a determinação de cromo total.

A Tabela IV mostra a estrutura de alguns reagentes utilizados na determinação espectrofotométrica de Cr. Para efeito de comparação, as características analíticas de alguns procedimentos são apresentadas na Tabela V. Comentários específicos são apresentados a seguir.

Gardner e Ravenscroft [45] propuseram a determinação de Cr(III) e cromo total após extração do complexo formado entre Cr(III) e 8-hidroxiquinolina em

metil iso-butil cetona. A determinação simultânea de Co(II), Cr(VI), Ni(II) e Pb(II) foi proposta por Au-Yeung e colaboradores [46] usando clorofórmio como solvente extrator dos complexos metálicos sob a forma de complexos com dietilditiocarbamato.

Adam e Pribil [47] determinaram Cr(VI) por espectrofotometria utilizando clorofórmio para extrair o complexo proveniente da reação entre Cr(VI) e difenilcarbazida. A complexação do Cr(VI) por difenilcarbazida descrita por Sandell [61] indica que a difenilcarbazida, é oxidada a difenilcarbazona e o Cr(VI), é reduzido para Cr(III) em meio ácido, ocorrendo a formação de um complexo de difenilcarbazona e Cr(III), após aquecimento durante 15 min em ebulição. O complexo formado apresenta máximo de absorção em 540 nm. Há necessidade de extrações preliminares quando ocorrerem interferências, principalmente do vanádio. A absorvidade molar do complexo descrita por Allen [48] a 546 nm, é de $4,17 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Rocha [49] propôs a determinação de Cr(VI) em presença de Cr(III). Trata-se de um método indireto, baseado na reação de redução do Cr(VI) por Fe(II) e reação de complexação de ferro(II) residual com o reagente espectrofotométrico Br-PADAP. O íon ferro(II) reage com Br-PADAP, formando um complexo estável, com máximos de absorção em 560 e 748 nm. O cátion ferro(III) também reage com o Br-PADAP. Entretanto o complexo formado é completamente decomposto mediante a adição de EDTA.

Subrahmanyam e Eshwar [50] desenvolveram um método para determinação de cromo(III), por complexação com 4-(2-tiazolilazo)-resorcinol (TAR) e detecção por espectrofotometria molecular. A reação de complexação foi acelerada por meio de aquecimento, em banho maria, entre 80 - 90°C e se completou após 45 min. O complexo apresentou absorvância máxima em 525 nm. O desvio padrão relativo e erro relativo calculados para 10 medidas de uma solução contendo $1,2 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de cromo foram de 1,1% e 0,7%, respectivamente. Este método foi aplicado para a determinação de cromo em amostras de aço.

Eshwar e colaboradores [51] reagiram o 1-(2-Piridilazo)-naftol (PAN) com o cromo(III), sob aquecimento entre 80 e 90°C por 35 min, e pH de 3,2 a 3,7 em presença de tampão acetato. O quelato marrom avermelhado, extraído em butanol-1, tem dois máximos de absorção a 555 nm e 600 nm de igual intensidade.

O complexo obedece a lei de Beer na faixa de $0,3 - 2,0 \mu\text{g.mL}^{-1}$ e possui absorvidade molar de $1,28 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ a 555 nm . Este método foi aplicado para a determinação de cromo em amostras de ligas de aço.

Spínola Costa e colaboradores [1] propuseram a determinação espectrofotométrica de cromo com EDTA usando energia de microondas para acelerar a reação de complexação em meio aquoso. Com apenas 3 min de irradiação, o complexo foi quantitativamente formado. O método foi aplicado para determinação de cromo em catalisadores e apresentou limite de detecção de $2,4 \mu\text{g.mL}^{-1}$ e limite de quantificação de $8 \mu\text{g.mL}^{-1}$. A absorvidade molar do complexo foi igual a $2,00 \times 10^2 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, com máximo de absorção em comprimento de onda igual a 542 nm .

Patnaik e Muralidhar [52] desenvolveram um método de determinação espectrofotométrica do íon Cr(III) com EDTA em pH 3,5. A velocidade de formação do complexo, lenta sob condições ambientes, foi aumentada quando a mistura reagente foi irradiada com ondas ultra-sônicas com intensidade de 15 W.cm^{-2} durante 7,5 min. O complexo Cr(III)-EDTA apresentou máxima absorção em 542 nm e o método foi aplicado em minérios e produtos beneficiados contendo de 20 a 60% de Cr_2O_3 , sem separar o analito dos outros elementos da matriz. A Lei de Beer foi obedecida para valores de concentração entre 5 e $100 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de Cr_2O_3 com o coeficiente de correlação de 0,9998.

Marczenko descreve um método para cromo(VI) baseado na cor dos íons cromato CrO_4^{2-} ou dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Neste caso todo o cromo(III) presente deve ser oxidado para cromo(VI) utilizando permanganato, persulfato na presença de íons prata ou outros oxidantes, sempre sob aquecimento. A absorvidade molar foi estimada em $7,5 \times 10^2 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ a 350 nm e $1,4 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ a 373 nm , respectivamente [53].

A reação entre cromo(III) e 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol (5-Br-PADAP) descrita por Rathaiah e Eshwar [54], pode ser catalisada por dodecilsulfato de sódio (SDS), que também age como solubilizante. A reação ocorre em $95-100^\circ\text{C}$ sob refluxo por 45 min e a presença de benzoato de sódio aumenta a absorbância do complexo. A máxima absorbância ocorre em 595 nm e o método obedece a lei de Beer entre $0,02$ e $0,52 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de cromo(III), com

absortividade molar de $7,93 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. O erro relativo e o coeficiente de variação calculados para 10 replicatas empregando soluções de $0,2 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de cromo, foram 0,71% e 0,92%, respectivamente. O método foi aplicado para a determinação de cromo(III) em ligas.

Rathaiah e Eshwar [55] estudaram a reação de complexação do cromo(III) com 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (TAN) na presença de benzoato e SDS entre 80 e 95°C com refluxo por 45 min, em pH 5,7. Um complexo 1:1 é formado e a lei de Beer é obedecida entre 0,2 e 2,4 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ de cromo(III). A absortividade molar foi estimada em $1,46 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ e o método foi aplicado a amostras de aço.

O método proposto por Yotsuyanagi e colaboradores [56], descreve a formação do complexo cromo(III)-PAR e a extração deste com um sal quaternário de amônio, obtendo-se alta sensibilidade e seletividade no método espectrofotométrico. A reação do 4-(2-piridilazo)-resorcinol com o cromo(III) ocorre sob refluxo por 135 minutos para a formação completa do complexo, e após resfriar à temperatura ambiente, adiciona-se 2mL de EDTA $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. O complexo apresenta máxima absorvância em 540 nm, com absortividade molar de $4,7 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ quando extraído em clorofórmio e 530 nm com absortividade molar $4,8 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ em água. A lei de Beer foi obedecida para concentrações inferiores a $1 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de Cr^{3+} em água e a $0,9 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de Cr^{3+} em clorofórmio.

Fang e Miao [57] propuseram a utilização de 5-Br-PADAP como reagente fotométrico para determinação de cromo(III) e cromo(VI). Segundo os autores, há formação do complexo colorido com ambos os íons e, provavelmente, há complexação do cromo(III) com a redução do Cr(VI) sendo possível aplicar o método para determinação de cromo total. A determinação de cromo(III) ocorre após o aquecimento da amostra com 5-Br-PADAP e solução tampão acetato pH 4,0 por 45 minutos, em ebulição. O complexo apresentou máximo de absorção em 580 nm, e o desvio padrão obtido ficou na faixa 0,71 - 4,0%. A recuperação de cromo(III) foi de 95,3 - 101,0% em três amostras de águas residuais de indústrias de eletrodeposição e de água de torneira.

Cheng utilizou o alaranjado de xilenol e o azul de metiltimol na determinação do cromo(III) [58]. As reações de complexação do Cr(III) com estes reagentes ocorreram em pH 3, sob aquecimento em banho-maria por 20 min,

entre 70 e 100°C. O complexo formado com alaranjado de xilenol é vermelho e apresenta um máximo de absorção em 530 nm. O complexo com o azul de metiltimol é vermelho-amarelo e a máxima absorção ocorre em 560 nm. As absorvidades molares dos complexos de Cr(III)-alaranjado de xilenol e Cr(III)-azul de metiltimol foram respectivamente $1,90 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ e $1,15 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. A lei de Beer é obedecida para a faixa de concentração entre 20 e 200 $\mu\text{g.mL}^{-1}$.

Tabela IV - Alguns reagentes orgânicos utilizados na determinação espectrofotométrica de Cromo(III) [59].

Reagente	Estrutura	Referência
Br-PADAP		57
TAR		50
PAN		51
TAN		55
PAR		56
EDTA		1
Azul de Metilimol		58
Alaranjado de Xilenol		58

Tabela V - Métodos espectrofotométricos para determinação de cromo

Reagente	λ_{\max} (nm)	pH	Faixa de Aplicação ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Metodologia
Br-PADAP [57]	580	4,0	0,04 - 1	Aquecimento por 45 min
TAR [50]	525	4,6-5,5	0,060 - 1,1	Refluxo 45min
PAN [51]	555	3,2-3,7	0,30-2,0	Aquecimento por 35 min 80 - 90°C
TAN [55]	575	5,4-6,2	0,20 - 2,4	Aquecimento por 5 min a 95°C
PAR [56]	530	5,0	0-1 (em água) 0-0,9(em CHCl_3)	Aquecimento por 135 min sob refluxo
EDTA [1]	542	4,75	8,00 - 250	Irradiação por microondas durante 3 min , com potência de 700 W
Azul de metiltimol [58]	560	3,0	21,0 - 210	Aquecimento por 20 min 70 - 100°C
Alaranjado de Xilenol [58]	530	3,0	21,0 - 210	Aquecimento por 20 min 70 - 100°C
EDTA [52]	542	3,5	5,00 - 100	Ondas ultra-sônicas de 15 W.cm^{-2} , por 7,5 min.

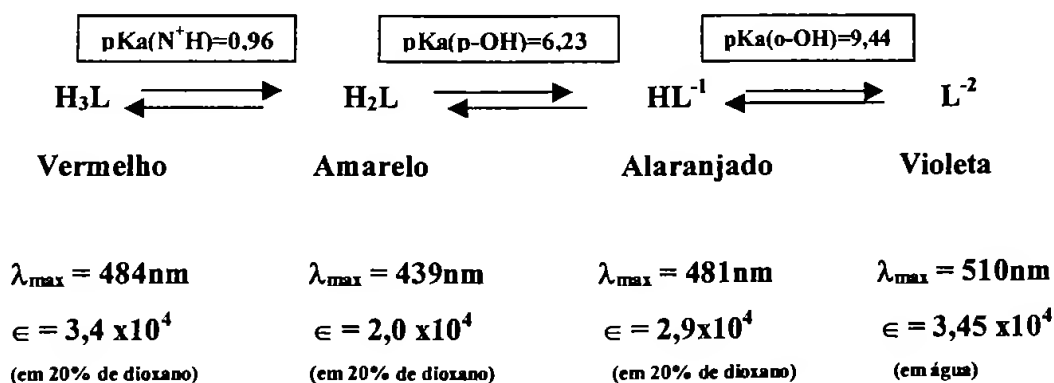
Apesar da literatura apresentar um bom número de reagentes para a determinação espectrofotométrica de cromo, na maioria das metodologias, é necessário acelerar a reação através de aquecimento. A seguir descreve-se algumas aplicações analíticas do TAR. Este reagente foi escolhido para o desenvolvimento de metodologia para determinação de Cr com o uso da radiação de microondas, para aceleração da reação de complexação Cr(III)-TAR.

2.9.1 - Características e Aplicações do 4-(2-tiazolilazo)-resorcinol (TAR)

Corantes azóicos heterocíclicos, formados a partir de reações de diazotação de aminas e acoplamento com fenóis e naftóis e têm diversas aplicações em química analítica. Tais corantes apresentam baixa solubilidade em água e são facilmente solúveis em solventes orgânicos. Estes ligantes apresentam baixa seletividade, assim, artifícios como, ajuste de pH, separação dos interferentes por troca iônica ou extração líquido-líquido e uso de agentes mascarantes devem ser explorados com o objetivo de atingir a seletividade desejada.

Os reagentes dessa classe comportam-se como um ligante bi ou tridentado, dando quelatos coloridos (vermelho ou violeta) com muitos íons metálicos. Em soluções ácidas ou ligeiramente ácidas, os íons metálicos formam quelatos do tipo ML ou misturas de quelatos dos tipos ML e ML₂. Em solução alcalina, o equilíbrio desloca-se em direção ao quelato tipo ML₂.

O 4-(2-Tiazolilazo)-Resorcinol (Fig.16) é um corante azóico que se apresenta como um pó laranja cristalino, com ponto de fusão entre 200 e 202°C (com decomposição), ligeiramente solúvel em água, mas altamente solúvel em solventes orgânicos [60]. A cor muda em solução aquosa e as constantes de dissociação ácidas e absorvidades molares (ϵ) são:



Em soluções ácidas, alguns íons metálicos formam quelatos protonados (MHL) com o TAR e um aumento na quantidade de M(HL)₂ é obtido quando o pH é elevado.

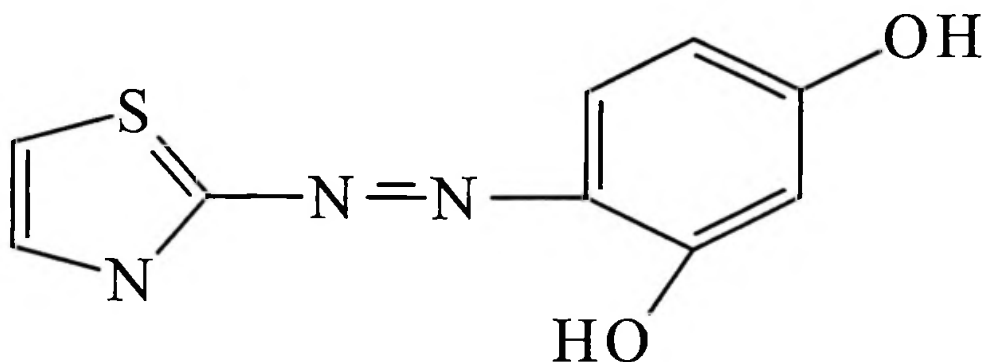


Fig. 16- Estrutura do TAR [4-(2-Tiazolilazo-Resorcinol)]

A presença de dois grupos OH no TAR faz com que sua solubilidade em água seja acima do esperado à temperatura ambiente. Ele é solúvel o suficiente para que, em solução alcoólica diluída, seja usado como reagente para complexação de metais, em solução aquosa, sem necessitar de extração. A facilidade de formação de quelato protonado com TAR pode ser devida ao comportamento deste reagente, que tende a se ligar ao íon metálico com o grupo p-OH do ligante dissociado. Pode ser notado que um único grupo OH em posição *p* permite a formação de complexos com alguns metais, porém tais complexos têm baixa estabilidade. Em meios fracamente ácidos, a maior parte dos metais reativos forma complexos 1:1 ou misturas de 1:1 e 1:2. Em solução básica e em solventes orgânicos, complexos do tipo ML_2 (reagente=HL) estão normalmente presentes. Complexos protonados são formados por poucos íons metálicos e misturas de ânions complexos, como com OH^- e Ac^- , assim como com outros ânions são bastante comuns. Alguns metais podem dar espécies carregadas negativamente com excesso de TAR [61].

O TAR e seus derivados podem ter algumas vantagens sobre os outros azo-reagentes para alguns metais: eles são mais coloridos que os corantes piridilazo, apesar de parecer ser menor o contraste entre reagente e quelato, a mudança de cor na complexação com alguns metais, como no caso do Th, é satisfatória, por isso o TAR é um reagente orgânico com boa aplicação na determinação espectrofotométrica de metais. Na tabela VI são mostradas algumas aplicações do TAR com o reagente espectrofotométrico [60].

Tabela VI - Aplicações do TAR como Reagente Espectrofotométrico [60].

Metal ou Espécie	Condição	complexo	λ max (nm)	ϵ ($\times 10$ L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Solvente	Faixa Linear (mg.L ⁻¹)
Bi(III)	pH 1,7	M(HL)	540	2,24	Água	3,8~8,3
Cd(II)	pH 4,7~6,1	M(HL)	500	3,06	Água	
Cd(II)	pH 4,5~5,0 Cloreto de cetilpiridínio ou neocuproina(X)	ML ₂ X ₂	570	—	Alcool isoamílico	0,06 ~ 1,0
Co(II)	pH 6,2~8,6	ML ₂	510	6,0	Água	0,2 ~2,0
Co(II)	pH 6,7-10,0 mascaramento com EDTA		550	3,42	CHCl ₃	extração quantitativa
Cu(II)	pH \cong 6,0	ML	510	3,11	Água	Bi(II),Co(II),Fe(III), Ni(II) interferem
Hf	Ácido, 20% etanol	ML ₄	540	5,8	Água	0,2~3,4
Mo(VI)	NH ₂ OH aquecimento	ML	530	2,94	Água	0,2~0,8
Nb	pH 5~6, mascaramento com EDTA ou CyDTA e tartarato	ML	540	2,85	Água	1~10, excesso de Mo,Ti, Th e U interferem
Ni(II)	pH 7,5~8,0, 30% etanol	M(HL) ₂	540	3,7	Água	—
Ni(II)	NH ₃ ,		610	3,14	CHCl ₃	0,1 ~2,Co(II), interfere
Ni(II)	pH 7,2 ~9,1	ML ₂ X ₂	550	3,51	CHCl ₃	—
Os(IV)	pH 5,7~7,2	M(HL)	550	1,55	Água	0,6~9,5
Os(VIII)	pH 7,5~9,0	ML	550	2,22	Água	0,4 ~ 6,5
Sc	pH 7,0~8,5	ML ₃	540	5,1	Água	0,12~1,6, borato, tartarato e fosfato interferem
UO ₂ ²⁺	pH 7,5 ~ 7,8 trietanolamina	MO ₂ L	540~545	3,3	Água	0,4 ~4,8, oxalato e carbonato interferem
Zn(II)	pH 7,4 ~8,4		530		Água	0 ~ 1,4
Zn(II)	pH 8,2 ~ 10,1	ML ₂ X ₂	550	3,03	CHCl ₃	—
Zr(II)	pH 7,5 ~ 7,8	ML ₃	550	6,4	Água	0,01~1,2

O TAR é sugerido para a determinação espectrofotométrica do ósmio [62], ródio [63], cobalto [64], zinco [65], tálio [66], tório [67], índio [68], molibdênio [69], urânio [70], rutênio [71], nióbio [72, 73]. Teixeira [59] testou a reação do TAR com vanádio(IV) e vanádio(V) e verificou que em pH 4,5 o complexo TAR-vanádio(IV) e o complexo TAR-vanádio(V) apresentaram máxima absorção em 537 nm e 552 nm, respectivamente, com leituras contra o branco do reagente.

Como reagente fotométrico, o TAR é muito similar ao PAR (ver estrutura na tabela IV) e devido à mais baixa basicidade dos núcleos tiazolilazo, os complexos de TAR são formados em soluções levemente mais ácidas, mas somente poucos metais reagem neste meio, por exemplo, Tl(III) em pH 1-2. Os complexos são extraíveis em solventes orgânicos e numerosos procedimentos para determinação fotométrica de metais, com ou sem extração, foram descritos. Os valores de absorvidade molar, normalmente variam de 2×10^4 a 5×10^4 L.mol⁻¹.cm⁻¹, sendo ocasionalmente mais altos com alguns derivados. Portanto, a sensibilidade é boa, mas a seletividade é baixa.

3. Parte Experimental

3.1 Metodologia Geral

Em béquer de 250 mL adicionou-se uma alíquota de amostra contendo de 2,5 a 150 µg de cromo, 2 mL de hidroxilamina 3%, 10 mL do tampão acetato pH 5,75, 2 mL de TAR, 0,1% e água até completar 30 mL. Homogeneizou-se e colocou-se para irradiar no forno microondas por 5 min a uma potência de 700 watts. Em seguida deixou-se esfriar à temperatura ambiente, adicionou-se 5 mL do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio, CTAB, 1%. Transferiu-se a solução obtida para um balão de 50 mL completando-se o volume com água destilada. Fez-se a determinação de cromo com leituras contra branco do reagente, em 545 nm.

3.2 Reagentes e Soluções Utilizados

Todos os reagentes usados foram de grau analítico e as soluções preparadas com água desionizada.

Reagentes

- TAR – 4-(2-Tiazolilazo)-resorcinol -Merck
- Ácido Nítrico -Merck
- Ácido Clorídrico -Merck
- Ácido Acético- Merck
- Metilisobutilcetona -Merck
- Ácido Ascórbico - Merck
- Acetato de Sódio- Merck
- Fluoreto de sódio- J. J. Baker
- Hidróxido de Sódio- Quimex
- Cloreto de hidroxilamônio – Vetec (Química Fina) Ltda
- Tiouréia - Merck

Soluções

- **Solução padrão de Cromo(VI) 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.**

Foi preparada pela dissolução de 2,8290 g do reagente dicromato de potássio (Merck), previamente seco, em balão volumétrico de 1000 mL. A partir desta solução foram preparadas as soluções de trabalho.

- **Solução padrão de cromo(III) 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.**

Foi preparada pela dissolução de uma ampola do reagente Tritisol (Merk) em água desionizada em balão de 1000 mL. Esta solução foi padronizada segundo o método descrito por Vogel [74].

- **Solução tampão ácido acético / acetato de sódio 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.**

Foi preparada pesando-se 74,55 g de acetato de sódio anidro (Quimex), adicionando-se 50ml de ácido acético glacial (VETEC) e completando com água desionizada para balão de 500 mL. Foram preparados tampões acetato com pH entre 4,0 e 6,2, fazendo-se os ajustes com ácido acético ou solução de acetato de sódio 2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- **Solução do reagente de TAR 0,1%.**

Pesou-se 0,1 g de 4-(2-tiazolilazo) - resorcinol que foi dissolvido com etanol absoluto para 100 mL.

- **Solução de EDTA 1% (m/v).**

Foi preparada dissolvendo-se 1 g do reagente EDTA dissódico (Química Moderna) em 100 mL de água desionizada.

- **Foram preparadas soluções 1% (m/v) de ácido ascórbico, cloreto de hidroxilamônio, dimetilformamida e hidrazina, dissolvendo-se 1 g dessas substâncias em 100 mL de água desionizada.**

- **Soluções aquosas de brometo de cetiltributilamônio (CTAB), Brij-35, Triton X-100, e Tergitol todas com concentração 1% (m/v) foram preparadas dissolvendo-se 1 g da substância em 100 mL de água desionizada.**

- Soluções aquosas 1% (m/v) de fluoreto de sódio, CDTA, HEDTA e de citrato de sódio foram preparadas dissolvendo-se 1 g dos sais em 100 mL de água desionizada. Foram preparadas soluções de tiouréia com concentrações de 1 - 4% (m/v).
- Soluções de referência dos metais, para os testes de interferentes, foram preparadas a partir da diluição dos reagentes Titrisol (Merck) para 1000 mL de água desionizada.
- Solução de ácido clorídrico 7 mol.L^{-1} foi preparada tomando-se 289 mL de HCl (Merck), e diluindo-se com água desionizada num balão volumétrico, até o volume de 1000 mL.

3.3 Equipamentos e Condições Operacionais

- Espectrofotômetro VARIAN modelo Cary 1E - as medidas espectrofotométricas foram realizadas utilizando-se cubetas de quartzo e as condições operacionais mostradas na Tabela VII.

Tabela VII - Condições operacionais do espectrofotômetro UV-Visível.

Parâmetro	Condição Operacional
Taxa de varredura	3000 nm.min^{-1}
Largura da fenda	2 nm
Caminho ótico	1 cm
Tipo de feixe	Duplo feixe

- Forno Microondas doméstico SANYO, capacidade de 27 litros, com controle automático de potência e tempo de aquecimento - Utilizado para aceleração da reação de complexação do cromo.

- Espectrômetro Czerney-Turner de Emissão Óptica em plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-OES), ARL 3410 FISON, seqüencial, com nebulizador pneumático concêntrico Meinhard, bomba peristáltica para introdução de amostra Rainin – modelo Rabbit e minitocha.

As medidas de emissão atômica foram realizadas com as condições operacionais mostradas na Tabela VIII :

Tabela VIII - Condições de operação do ICP-OES (ARL 3410 FISON)

Parâmetro	Condição operacional
Potência Refletida	< 5W
Vazão do gás de Arraste	0,8 L.min ⁻¹
Potência Incidente	650W
Vazão do Gás Refrigerante	7,4 L.min ⁻¹
Vazão do Gás Auxiliar	0,8 L.min ⁻¹
Vazão da Amostra	2,30 mL.min ⁻¹
Grade de difração	2400 linhas por milímetro
Largura de fenda	20 µm

- Balança Analítica, modelo H35Ar, Mettler, sensível a 0,1mg.
- Medidor de pH, modelo Digimed DM 20 (com eletrodo de vidro combinado DME– MV1).

4. Desenvolvimento do Método

4.1 Características do Reagente e do Complexo

Em pH = 5,75, o reagente TAR possui máximo de absorção em 418 nm, e o complexo cromo(III)-TAR possui, no mesmo pH, máximo de absorção em 545 nm, como pode ser visto respectivamente nas Fig. 17 e 18.

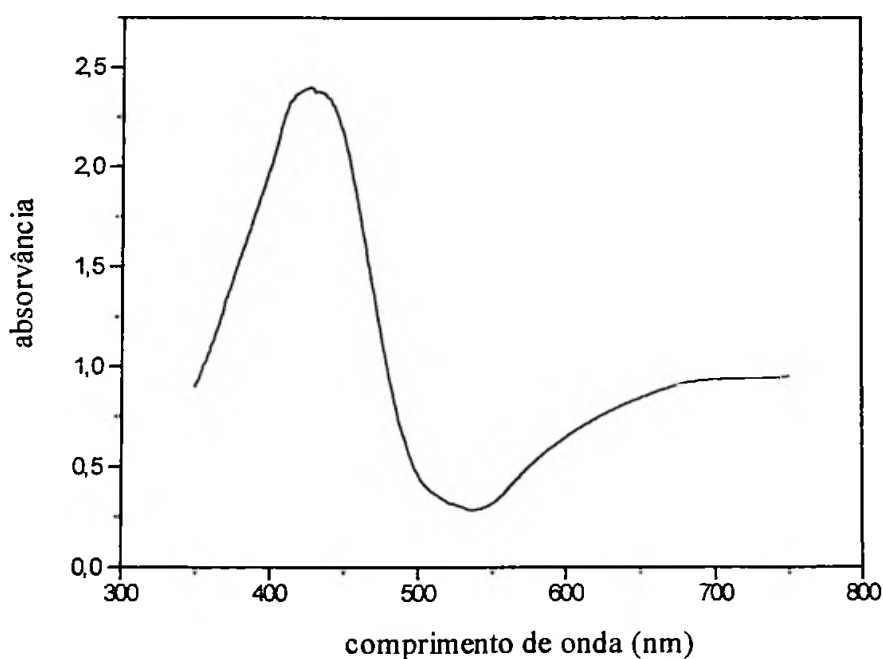


Fig. 17 – Espectro do reagente TAR contra branco de água desionizada. Condições: 9×10^{-5} mol.L⁻¹ de TAR; 10 mL de tampão acetato pH= 5,75; 2 mL de hidroxilamina 2%; 5 mL de CTAB 1%; irradiação por 5 min com microondas.

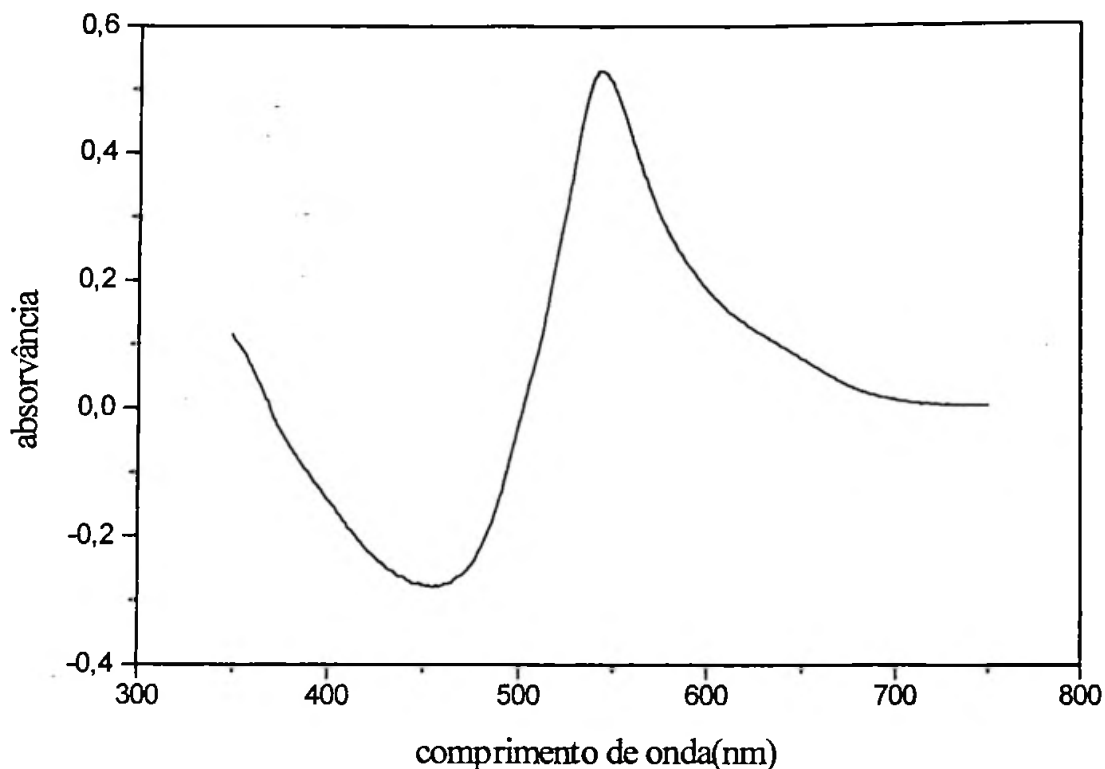


Fig. 18 - Espectro do complexo Cr(III)-TAR contra branco do reagente. Condições: $1,92 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ de Cr(III); 2,0 mL de hidroxilamina 2%; 10 mL de tampão acetato pH 5,75; $1,81 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ de TAR; irradiação por 5 min em microondas a 700 W; 5 mL de CTAB 1%. Leitura contra branco do reagente.

A temperatura ambiente não há formação do complexo Cr(III)-TAR, devido à inércia química do hexaaquocomplexo do Cr(III) [60]. Após 5 minutos de irradiação num forno microondas doméstico, com 700 W de potência, o sistema obtido apresentou coloração marrom esverdeada e máxima absorção em 545 nm, identificando o complexo Cr(III)-TAR, como já descrito anteriormente.

Os experimentos efetuados mostraram que o TAR forma um complexo bastante estável com o cromo(III) após aquecimento, o método apresenta uma resposta bastante sensível e esta sensibilidade é aumentada com adição de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), que será discutido posteriormente.

A reação depende da quantidade do reagente TAR presente no sistema, sendo necessário o controle da proporção entre o TAR e o cromo(III) no meio reacional. Trabalhou-se com excesso de reagente para garantir que a reação de complexação ocorresse em toda sua extensão, inclusive, na presença de interferentes. O excesso do reagente TAR não interfere na detecção do analito, pois no pH ótimo para a formação do complexo, que ocorre a 545 nm, o reagente TAR apresenta máxima absorção em 418 nm.

4.2 Estudo da Estabilidade do Complexo

A estabilidade do reagente e do complexo Cr(III)-TAR foram estudadas aplicando-se a metodologia descrita inicialmente. Verificou-se que após 120 minutos, o sinal de absorvância devido ao complexo Cr(III)-TAR permanecia praticamente constante (Fig. 19). As absorvâncias medidas estão indicadas na Tabela IX.

Tabela IX - Estabilidade do complexos Cr(III) -TAR

Tempo em minutos	Absorbância em 545 nm
Sem irradiação*	0,003
0**	0,557
30	0,557
60	0,557
90	0,557
120	0,557
3600	0,556

* A reação entre Cr(III) e o reagente TAR não é perceptível à temperatura ambiente.

** Leitura imediatamente após irradiação.

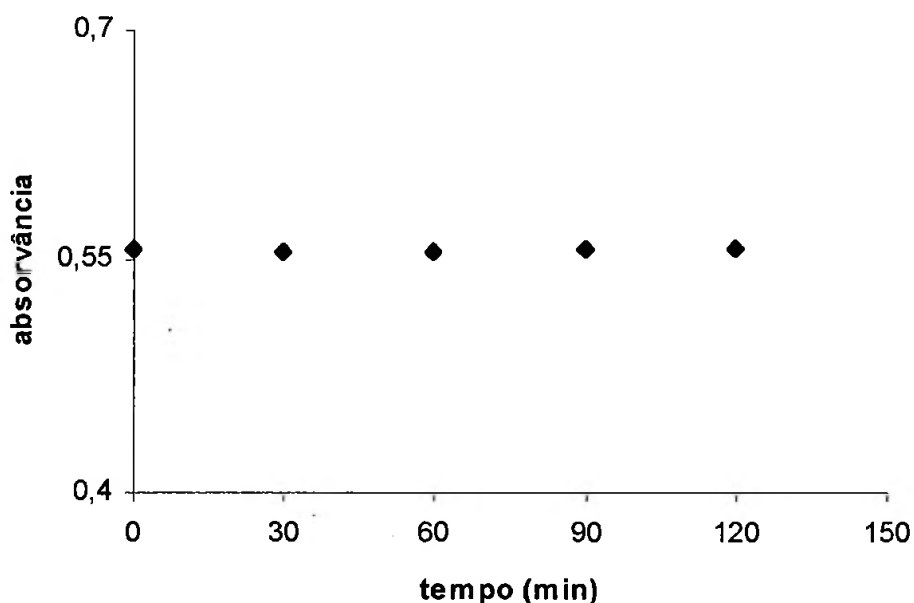


Fig. 19 – Estudo da estabilidade do complexo Cr(III)-TAR. Condições: $1,8 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ de TAR; $1,92 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ de Cr(III); irradiação por 5 min com microondas a 700 W; 5 mL de CTAB 1%; Leitura contra branco do reagente; em 545 nm.

4.3 Efeito da acidez

O efeito do pH no sistema Cr(III) – TAR foi estudado e os resultados demonstraram que a absorvância foi máxima na faixa de pH de 5,5 a 6,0. A reação de complexação mostrou-se bastante dependente da acidez do meio, havendo aumento no valor da absorvância com a diminuição da acidez até um valor máximo e constante obtido em pH entre 5,5 e 6,0. Acima deste valor de pH, o sistema apresentou-se heterogêneo devido a precipitação de Cr(III), na forma de Cr₂O₃.H₂O.

Na Fig. 20 é mostrada a resposta do sistema às variações de acidez, na faixa de pH entre 4,0 e 6,0. Em função dos resultados obtidos, foi selecionado o pH igual

a 5,7 para o desenvolvimento do trabalho e o tampão acetato de sódio / ácido acético, 1 mol.L⁻¹, foi indicado para ser utilizado, inclusive porque o complexo acetato-Cr(III) apresenta uma constante de estabilidade menor que o complexo Cr(III)-TAR. Os valores das constantes de estabilidade para os complexos Cr(III)-TAR e Cr(III)-acetato são respectivamente log Kf = 10 e log Kf = 4,72 [60].

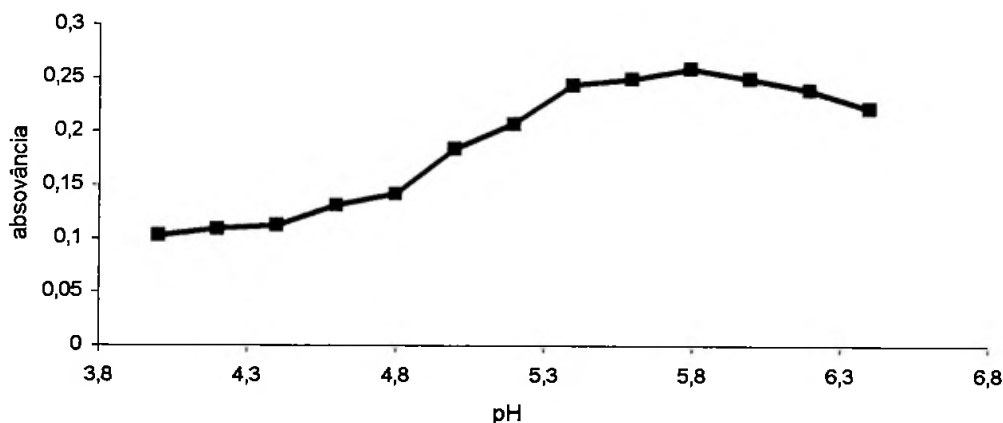


Fig. 20 - Efeito da acidez sobre a formação do complexo Cr(III) -TAR.

Condições: $9,6 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ de Cr(III); 2,0 mL de hidroxilamina 2%; 10 mL de tampão acetato; $1,81 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ de TAR; 5 min de irradiação; 5 mL de CTAB 1%. Leitura contra branco do reagente a 545 nm.

4.4 Estudo do redutor para a reação Cr(III)-TAR

No desenvolvimento deste método, o cromo utilizado estava na forma de Cr(VI) e o reagente utilizado foi o dicromato de potássio que, por ser um padrão primário, permitia uma maior confiabilidade nas concentrações de cromo utilizadas. Para se obter o Cr(III), vários redutores foram testados durante os ensaios analíticos. A Tabela X mostra os sinais de absorvância dos complexos Cr-TAR lidos contra o branco do reagente a 545 nm e obtidos após adição dos

diversos redutores a $1,92 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de cromo(VI) e reação com $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ TAR em pH 5,75. A reação de complexação do Cr(III) proveniente de uma solução de nitrato de cromo(III), na ausência de redutor também foi testada.

Tabela X - Redutores no sistema Cr(III)-TAR com irradiação em microondas

Redutor	Cor da solução	λ_{max} apresentados (nm)	absorvância
Cr(VI) *	laranja	552	0,004
Cr(III) *	amarelo-marrom	542	0,554
Ácido ascórbico	amarelo-marrom	553	0,519
Hidroxilamina	amarelo marrom	545	0,564
Dimetilformamida	amarelo marrom	560	0,473
Hidrazina	amarelo marrom	563	0,357

* sem redutor

Escolheu-se utilizar a hidroxilamina como redutor, uma vez que os sinais de absorvância obtidos para o complexo Cr(III)-TAR foram maiores.

4.5 Estudo da quantidade de hidroxilamina no sistema Cr(III)-TAR

Testes efetuados com o Cr(VI) e Cr(III) na presença e ausência do redutor hidroxilamina para a reação de complexação com o reagente TAR mostraram que com ou sem redutor à temperatura ambiente não há reação de complexação perceptível do Cr(VI) ou do Cr(III) em pH= 5,75. Utilizando-se $3,84 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Cr(VI), e variando-se a quantidade de hidroxilamina, sob a ação das microondas obteve-se um aumento gradativo no valor da absorvância até permanecer constante, à partir da utilização de 2 mL do redutor como é mostrado na Fig. 21. Fixou-se então o volume mínimo de 2 mL de hidroxilamina 2% para a redução total de $3,84 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Cr(VI), sendo utilizada uma quantidade maior para maiores quantidades de cromo, como meio de obter sempre a redução de todo o cromo presente.

A presença do redutor não provoca interferência espectral para a faixa de máxima absorção do complexo Cr(III)-TAR e não modifica a sensibilidade do método para Cr(III).

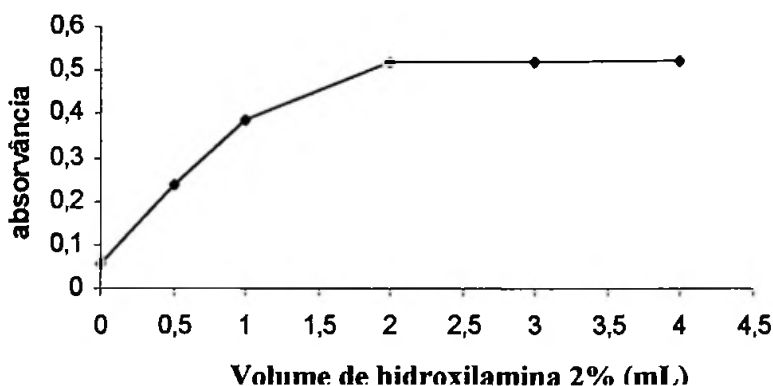


Fig. 21 - Estudo da quantidade de hidroxilamina. Condições: $3,84 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Cr(VI); 0 a 4 mL de hidroxilamina 2%; $1,81 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de TAR ; pH 5,75, irradiação por 5 min em 700 W, 5 mL de CTAB 1%. Leitura contra branco do reagente em 545 nm.

4.6 Efeito da ordem de adição de reagentes

Para o complexo do Cr(III)-TAR existe uma pequena variação na absorvância devido a ordem de adição dos reagentes conforme mostrado na Tabela XI. Pelos resultados obtidos, observa-se que a adição da hidroxilamina deve ser efetuada previamente ao complexante para garantir a presença do cromo na forma de cromo(III).

Não foi verificada variação considerável no sinal da absorvância do complexo, devido à adição do tampão antes do reagente TAR, já que a reação de complexação só ocorre com eficácia após a irradiação.

Tabela XI – Efeito da ordem de adição dos reagentes (03 determinações)

Ordem de Adição	Absorvância
Cr + R + T + TAR	0,517 ± 0,001
Cr +R + TAR + T	0,519 ± 0,004
Cr + TAR + T + R	0,417 ± 0,085
Cr + TAR + R + T	0,441 ± 0,09
Cr + T + TAR+ R	0,352 ± 0,078
Cr + T + R + TAR *	0,024 ± 0,007
R + T + Cr + TAR	0,314 ± 0,053
Cr+ R + T + TAR *	0,067 ± 0,003

Cr – Cr(VI); R- Hidroxilamina; T-Tampão; TAR; * sem irradiação

Obs: O surfactante foi adicionado após a irradiação e resfriamento de cada amostra.

4.7 Estudo dos Surfactantes

Os surfactantes, em alguns métodos analíticos, são imprescindíveis pois, a depender do sistema, permitem uma maior solubilidade, seletividade, sensibilidade e principalmente, estabilidade [42, 53].

Durante a fase de testes qualitativos, percebeu-se que havia precipitação de TAR após a irradiação. Alguns álcoois foram utilizados para melhorar a solubilização do reagente, tais como álcool terciobutílico [42], isopropílico e etílico, porém provocaram perda de sensibilidade do método.

Alguns testes qualitativos com possíveis surfactantes foram efetuados para otimizar solubilização do TAR, já que o mesmo, na temperatura ambiente, é praticamente insolúvel em água [60]. Foram testados 05 diferentes surfactantes: Tween-80, CTAB, Tergitol, Brij-35, Triton X-100.

O estudo foi realizado com $1,92 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ de Cr(VI), 2 mL de hidroxilamina 2%, 10 mL de tampão pH 5,75, 2 mL de TAR 0,1%, irradiação por 5 min em potência de 700 W e adição de 5 mL da solução de surfactante 1%. Os resultados apresentados na tabela XII indicam o CTAB como o surfactante que produziu melhor resposta, pois permitiu a solubilização total do reagente e a melhoria de sensibilidade. A eficácia deste surfactante no sistema Cr(III)-TAR deve-se ao fato dele ser um único aniônico dentre os que foram testados, o que permitiu a formação de ambientes micelares favorecendo a solubilização do complexo Cr(III)-TAR. Na Fig. 22, são mostrados os espectros dos complexos na presença de etanol e CTAB.

Percebe-se que o acréscimo de surfactante deve ocorrer após a irradiação, devido a melhor solubilização do complexo e do reagente. O acréscimo do surfactante no preparo da amostra, provoca a formação de espuma, durante a irradiação, que ascende na parede do recipiente, carreando material, o que deve ser evitado.

Tabela XII -Estudo dos surfactantes no sistema Cr(III)-TAR (n = 03)

Surfactante	λ_{\max} (nm)	absorbância
CTAB	545	$0,523 \pm 0,008$
Tergitol	521	$0,449 \pm 0,020$
Brij - 35	553	$0,355 \pm 0,035$
Triton X-100	553	$0,326 \pm 0,006$

Estudou-se o efeito da quantidade de CTAB no sistema e os resultados indicam que o volume mínimo de CTAB 1% que deve ser utilizado no método é de 5 mL (Fig. 23). Na ausência de surfactante o sistema apresentou intensa turvação, não permitindo a leitura no espectrofotômetro.

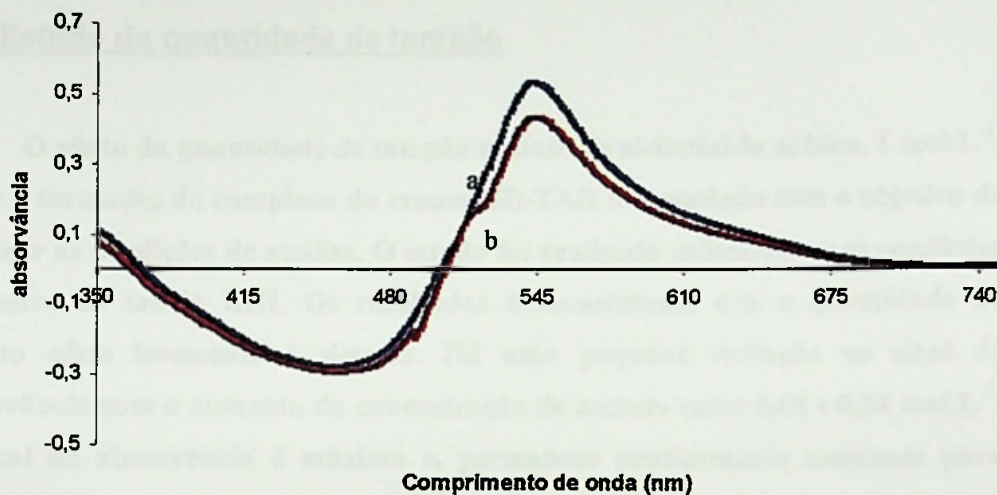


Fig. 22 - Espectros do sistema Cr(III)-TAR na presença de CTAB(a) e de etanol (b)
 Condições Analíticas: $[Cr] = 1,92 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $[TAR] = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH}=5,75$;
 irradiação por 5 min em 700 W; (a) 5 mL de CTAB 1%; (b) 5 mL de etanol, ambos
 após irradiação.

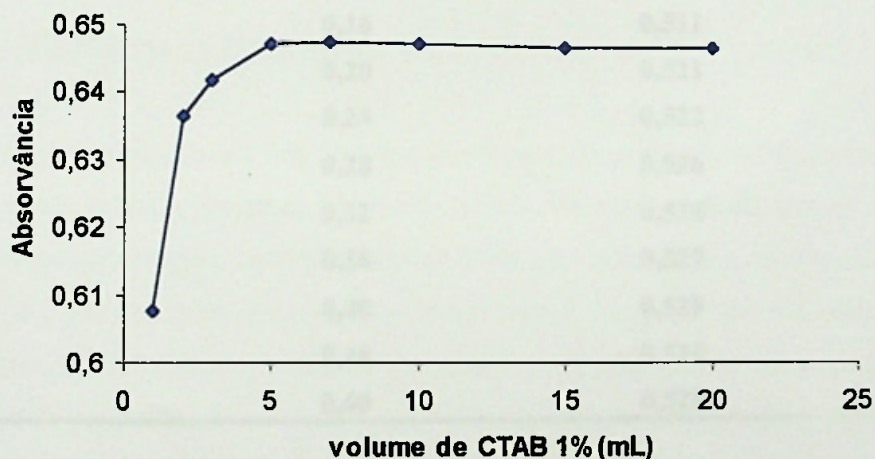


Fig. 23 - Efeito da quantidade de CTAB no sistema Cr(III)-TAR
 Condições: $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Cr; $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de TAR; $\text{pH } 5,75$;
 irradiação por 5 min em 700 W; 1 – 20 mL de CTAB 1%.

4.8 Estudo da quantidade de tampão

O efeito da quantidade de tampão acetato de sódio/ácido acético, 1 mol.L^{-1} , sobre a formação do complexo do cromo(III)-TAR foi estudado com o objetivo de otimizar as condições de análise. O estudo foi realizado utilizando-se as condições indicadas na tabela XIII. Os resultados demonstraram que a quantidade de acetato afeta levemente o sistema. Há uma pequena variação no sinal de absorvância com o aumento da concentração de acetato entre 0,08 e 0,24 mol.L^{-1} . O sinal de absorvância é máximo e, permanece praticamente constante para concentrações entre 0,28 e 0,60 mol.L^{-1} , correspondendo a uma faixa de pH entre 5,7 e 5,9. De acordo com os resultados mostrados na Tabela XIII, foi escolhido para este método, o volume de 10 mL do tampão o que corresponde a uma concentração de 0,40 mol.L^{-1} (Fig 24).

Tabela XIII -Efeito da quantidade de tampão acetato sobre a formação do complexo Cr(III)-TAR.

Volume de tampão (mL) (1 mol.L^{-1})	Concentração (mol.L^{-1})	Absorvância (545 nm)
2	0,08	0,507
4	0,16	0,511
5	0,20	0,521
6	0,24	0,522
7	0,28	0,526
8	0,32	0,526
9	0,36	0,527
10	0,40	0,529
12	0,48	0,529
15	0,60	0,528

Condições: $1,92 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ de Cr; 2 mL de hidroxilamina 2%; $1,81 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de TAR, 2-15 mL de tampão acetato, 1 mol.L^{-1} ; irradiação por 5 min em 700 watts; 5 mL de CTAB 1%; leitura contra branco do reagente.

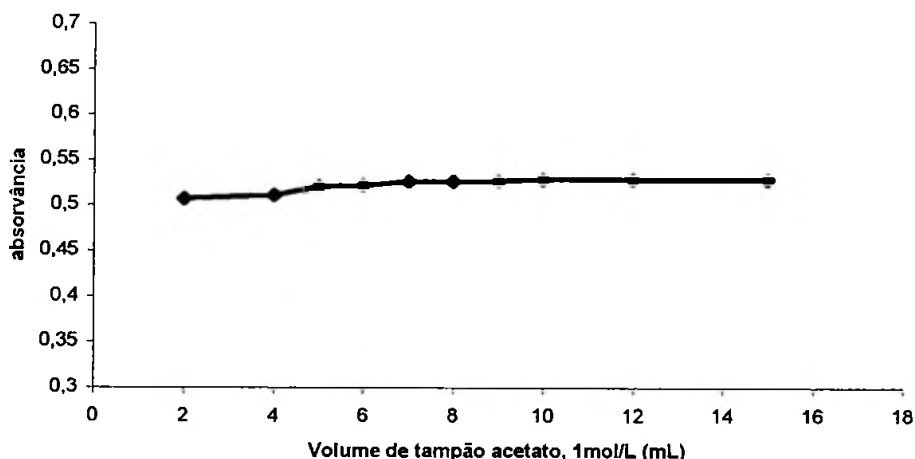


Fig. 24 - Estudo da quantidade de tampão acetato no sistema Cr(III)-TAR
 Condições: $1,92 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ de Cr; 2 mL de hidroxilamina 2%; $1,81 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ de TAR; 2 - 15 mL de tampão acetato, 1 mol.L⁻¹; irradiação por 5 min em 700 W; 5 mL de CTAB 1%; leitura contra branco do reagente.

4.9 Efeito do Tempo de Irradiação

O tempo de irradiação mínimo que produza a formação total do complexo Cr(III)-TAR foi investigado para diferentes potências aplicadas do microondas. Nesta etapa, foi necessário o controle das variáveis que influenciam no processo de aceleração de reações por microondas, para evitar projeção da amostra. As variáveis estudadas foram: volume de amostra, potência de irradiação e resfriamento do aparelho. Já que o sistema utilizado era aberto, houve necessidade de avaliação de possíveis perdas, durante a evaporação do solvente.

A calibração do forno de microondas utilizado foi efetuada pelo método recomendado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) [75] para relacionar a medida da potência disponível para o aquecimento. Este procedimento permite determinar a quantidade de calor necessária para que a

reação se complete e assim, a potência absoluta, em watts, poderá ser transferida para outro forno. As condições analíticas utilizadas e a curva de calibração obtida estão indicadas na Fig. 25.

A curva de calibração obtida indica que há uma relação linear entre os valores das variáveis (temperatura, calor dissipado, capacidade calorífica, etc), do sistema eletrônico, e a potência absorvida. Segundo o método de calibração [75], é possível obter-se uma relação entre a potência de saída e outras variáveis tais como; variação de temperatura e tempo de aquecimento, de acordo com a equação: Potência = $k \cdot cp \cdot m \cdot \Delta T / t$, onde $k = 4,184 \text{ W} \cdot \text{cal}^{-1} \cdot \text{s}$; cp = calor específico da água ($1,000 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$); m = massa de água em gramas (g); $\Delta T = T_f - T_i$; e t = tempo de aquecimento (s), que permite determinar a quantidade de calor necessária para que a reação se complete.

O tempo mínimo de irradiação é importante no desenvolvimento de métodos com utilização de energia microondas, pois o tempo de preparação das soluções antes da leitura no espectrofotômetro define a rapidez com que as análises vão ocorrer.

A Tabela XIV refere-se ao estudo do tempo mínimo de irradiação para a formação completa do complexo Cr(III)-TAR em potências baixa, média e alta, correspondentes a 300, 500 e 700 watts num forno microondas doméstico. As amostras que foram irradiadas por 9 min, a uma potência alta ou média, secaram por isso foram desprezadas. Foi verificado que o menor tempo de irradiação para a formação completa do complexo Cr(III)-TAR foi de 5 min, a uma potência máxima de 700 watts.

Verificou-se também a possibilidade de aquecimento simultâneo de mais de uma amostra no forno de microondas doméstico. Verificou-se que para 08 (oito) amostras irradiadas ao mesmo tempo à potência máxima de 700 W, o tempo mínimo necessário foi de 11 minutos. Esta estratégia foi aplicada com excelentes resultados, pois a sensibilidade obtida foi a mesma em relação ao método quando se irradia apenas uma amostra por vez.

Tabela XIV – Tempo de irradiação em função da potência

Tempo (min)	Absorbância		
	300 W	500 W	700 W
0	0,0866	0,0857	0,0906
1	0,1048	0,1256	0,2036
2	0,1187	0,1834	0,2214
3	0,1321	0,2143	0,2315
5	0,1745	0,2478	0,2597
7	0,2023	0,2589	0,2583

Condições Analíticas: $9,6 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ de Cr ; 2 mL hidroxilamina 2%; $1,81 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ de TAR; 10 mL de tampão acetato 1 mol.L⁻¹; 0-9 min de irradiação a 300, 500 e 700 W; 5 mL de CTAB 1%.

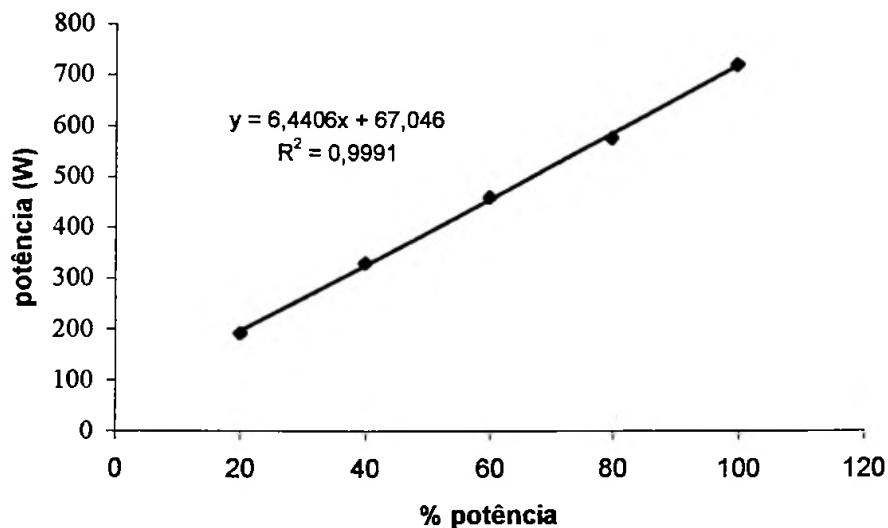
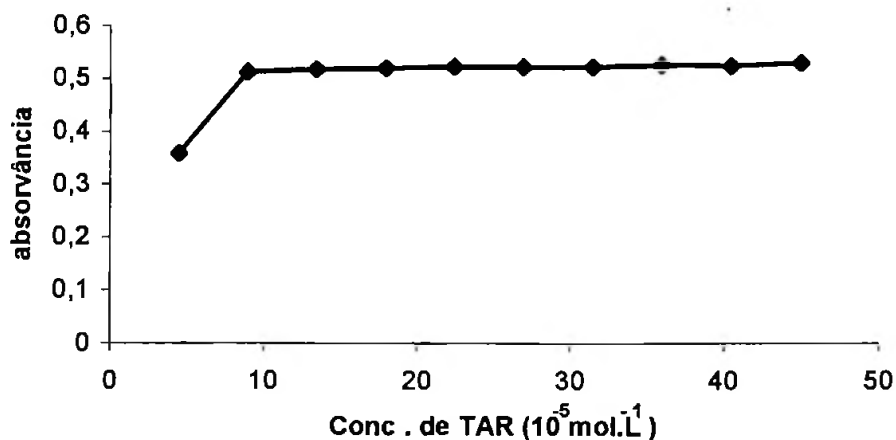


Fig. 25 - Curva de calibração do forno de microondas. Condições analíticas: 1000g de água; tempo de irradiação de 120 s; temperatura inicial = 26,5°C. Potência (watts) = 34,87 Δ T.

4.10 Estudo da Concentração do Reagente TAR

A Fig. 26 mostra o comportamento do sistema com o aumento da concentração do reagente TAR para $1,92 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ Cr. Foram testados volumes de TAR 0,1% entre 0,5 e 5,0 mL, o que corresponde a concentrações entre $4,52 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $4,52 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ para concentração final de cromo igual a $3,84 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. A absorvância do complexo Cr(III)-TAR permaneceu constante após a adição de 1,5 mL de TAR, entretanto para o desenvolvimento do método o volume utilizado foi de 2,0 mL o que corresponde a uma concentração de $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. O reagente complexante TAR foi adicionado em excesso, para garantir a completa quelatação com o Cr(III) presente no sistema.



4.11 Reprodutibilidade do método e do equipamento

Uma solução contendo $9,6 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ de cromo foi processada 10 vezes de acordo com o procedimento proposto (item 3.1), para avaliar a repetibilidade do método. A repetibilidade das medidas foi testada através de uma série de medidas da mesma replicata. As tabelas XV e XVI mostram os resultados obtidos.

Tabela XV – Repetibilidade do método

Média	0,258
Mínimo	0,253
Máximo	0,260
Desvio padrão (nível de confiança 95%)	0,002
Número de experimentos	10

Tabela XVI - Repetibilidade das medidas

Média	0,258
Mínimo	0,257
Máximo	0,258
Desvio padrão (Nível de Confiança 95%)	0,001
Número de experimentos	12

4.12 Estudo das interferências

4.1.2.1 Estudo de agentes mascarantes

Estudou-se o efeito de vários ânions no sistema Cr(III)-TAR, antes da irradiação e após a irradiação, para identificar os possíveis agentes mascarantes. Os testes efetuados na presença de EDTA, CDTA, HEDTA, tiosulfato, citrato e fluoreto mostraram que estes interferem se adicionados antes da formação do complexo, ou seja, antes da irradiação. Entretanto, se adicionados após a irradiação, estes compostos não interferem na determinação (Tabela XVII).

Os ânions de tartarato, biftalato, tiouréia e tiocianato não interferem no sistema Cr(III)-TAR, se adicionados antes ou após a irradiação, como mostra a Tabela XVII e os ânions de tiron, ácido sulfossalicílico, oxalato e fosfato interferem na determinação do cromo se adicionados antes ou após a irradiação. A Tabela XVII mostra o estudo realizado para alguns possíveis agentes mascarantes, na presença de $9,6 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ de Cr. Foi preparado um branco para cada mascarante utilizado.

TABELA XVII – Testes com alguns ânions no sistema Cr(III)-TAR
 (*) adição antes da irradiação (**) adição após irradiação

Ânion adicionado	Abs (*)	Abs (**)
Nenhum	0,008	0,256
EDTA	0,006	0,257
Tartarato	0,257	0,257
Citrato	0,0071	0,255
Tiosulfato	0,137	0,258
Biftalato	0,256	0,255
CDTA	-0,007	0,255
Fluoreto	0,084	0,260
Fosfato	0,050	0,106
Tiouréia	0,256	0,257
ac. tioglicólico	0,563	turvou
ac. sulfossalicílico	0,046	turvou
tiocianato	0,257	0,257

Condições: $9,6 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ de Cr ; $1,81 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ de TAR; 800 µg.mL⁻¹ de ânion ; pH=5,75; irradiação por 5 min. (700 W); 5 mL de CTAB 1%; leitura contra branco do reagente em 545 nm.

4.1.2.2 Estudo dos cátions

A Tabela XVIII mostra os resultados dos testes de interferências de cátions. O procedimento sem a adição de mascarantes é muito pouco seletivo, sofrendo interferência de muitos íons. Citrato e EDTA foram adicionados como mascarantes após a irradiação, pois, o sinal de absorvância do complexo Cr(III)-TAR é mantido na presença destes ânions.

Fixou-se o limite de tolerância de erro em $\pm 2\%$ do sinal de absorvância obtido para $0,5 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de cromo na presença de $1,81 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ de TAR. Nestas condições, a maioria dos casos de interferência de cátions, mostrada na tabela XVIII, tais como; Zn(II), Pb(II), Ag(I), W(VI), Mn(II), Mo(VI), Si(IV), Sb(III), Cd(II), Al(III) com concentração de $50 \mu\text{g.mL}^{-1}$ do íon, foi resolvida com a adição de 5 mL de EDTA 1%, após a irradiação.

Tabela XVIII – Determinação de cromo na presença de outros cátions

Íons	Abs	S = interfere N = não interfere
nenhum	0,259	
Co(II)	1,476	S
Cd(II)	0,461	S
Ni(II)	0,760	S
Cu II	-0,066	S
Pb(II)	0,309	S
Sr(II)	0,262	N
Ca(II)	0,261	N
Ba(II)	0,259	N
V(V)	2,710	S
Ti(IV)	0,742	S
Zr(IV)	1,163	S
V(IV)	2,912	S
Na(I)	0,258	N
W(VI)	0,318	S
Fe(II)	1,099	S
Bi(III)	0,824	S
Hg(II)	0,128	S
Mo(VI)	2,447	S
K(I)	0,256	N
U(VI)	2,469	S
Al(III)	0,400	S
Li(I)	0,262	N
Si(IV)	0,391	S
Mg(II)	0,259	N
As (III)	0,257	N
Ag(I)	0,352	S

- Zn(II) e Mn(II) foram utilizados na proporção Cr/ metal de 1:50 (m/m)
- Os sistemas contendo Cu(II) e Ti(IV) turvaram após a irradiação.

Para alguns casos como os dos íons Ni(II), Bi(III), Cu(II), Zr(IV), Ti(IV), foi utilizada a concentração de $2 \mu\text{g.mL}^{-1}$. A combinação dos mascarantes EDTA 1% e citrato 1%, após a irradiação permitiu a eliminação mais eficiente das interferências causadas por Co(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), V(V), Zr(IV), W(VI), Bi(III), Hg(II), Si(IV) e Ag(I).

O ferro(III) o cobalto(II) e Cu(II) interferem intensamente, mesmo na presença de EDTA. A interferência de $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$ do cobalto(II) foi eliminada por adição de CDTA após a irradiação. Uma concentração de $60 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de cobre(II) pode ser mascarada com a adição de 5 mL de tiouréia 2% antes da irradiação.

A etapa mais laboriosa de eliminação dos interferentes foi a tentativa de mascaramento de ferro, o que não foi conseguido, apesar de testes com mascarantes já conhecidos e indicados na literatura [53] tais como tiron, CDTA, HEDTA, oxalato, ácido sulfossalicílico e fluoreto. O ferro foi extraído na forma de clorocomplexo na fase orgânica, com uma mistura 2:1 de HCl 7mol.L^{-1} e metil isobutilcetona (MIBK) [2]. Após a extração, a fase aquosa foi então ajustada para pH 5,75 e o Cr(III) é determinado utilizando o método já descrito. O procedimento ilustrado pelo fluxograma na Fig. 27.

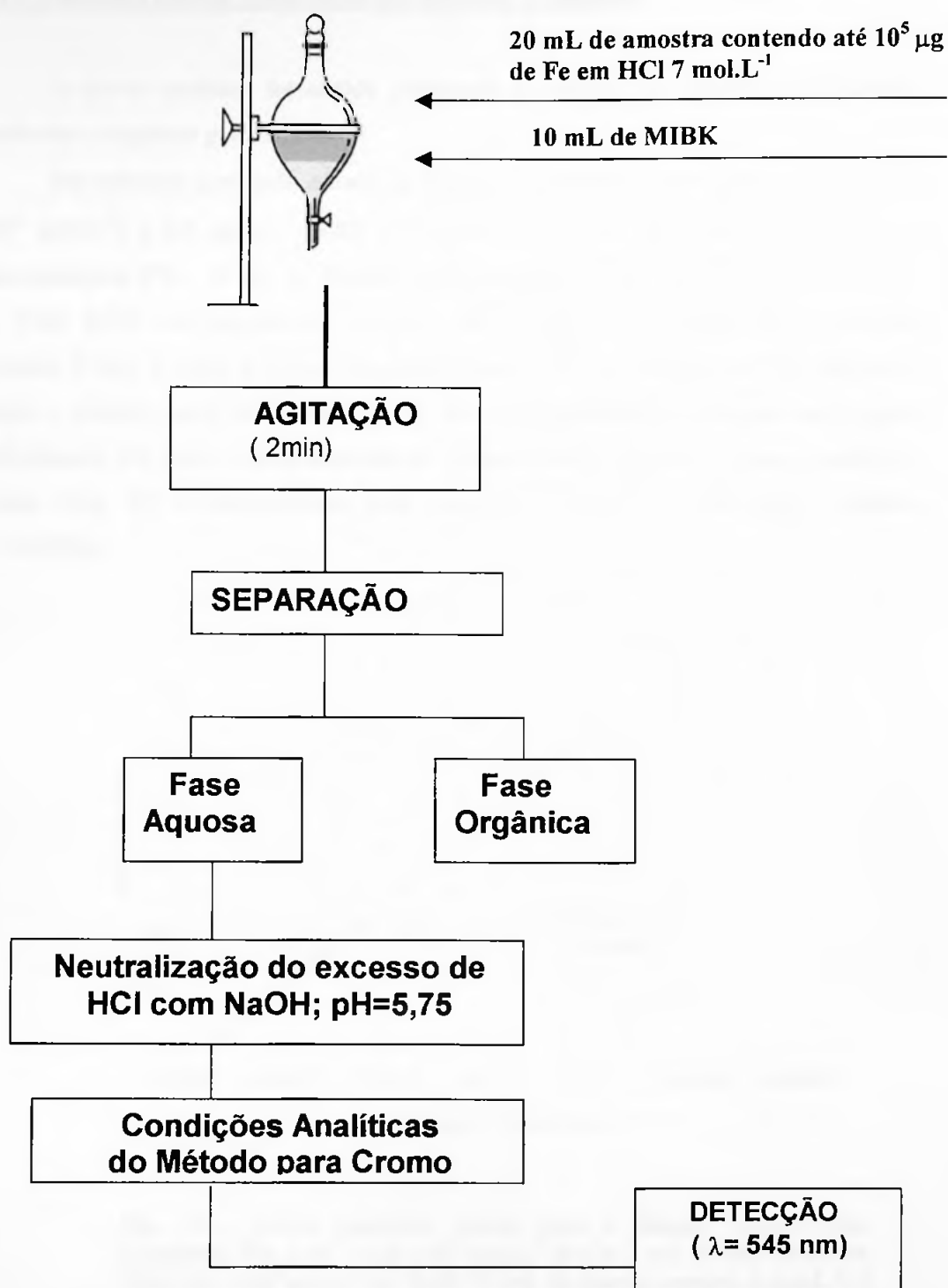


Fig. 27 – Fluxograma do procedimento de extração de ferro usando HCl 7 mol.L⁻¹/ MIBK

4.13 Características Analíticas do Método Proposto

A curva analítica foi obtida utilizando o método dos mínimos quadrados conforme o seguinte procedimento:

Em soluções contendo cromo na faixa de concentração de $0,05 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ($1,92 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) a $2,0 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), foram adicionados 2 mL de hidroxilamina 2%, 10 mL de tampão acetato 1 mol.L^{-1} , pH 5,75, 2 mL de solução de TAR 0,1% correspondente a $1,81 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. A mistura foi irradiada durante 5 min e, após resfriar, acrescentou-se 5 mL de CTAB 1%. Transferiu-se então a solução para um balão de 50 mL e completou-se o volume com água desionizada. Foi feita a determinação do cromo em 545 nm com a curva analítica obtida (Fig. 28) e representada pela equação: $A = 2,73 \times 10^4 [\text{Cr}] - 0,0006$ ($r = 0,9998$).

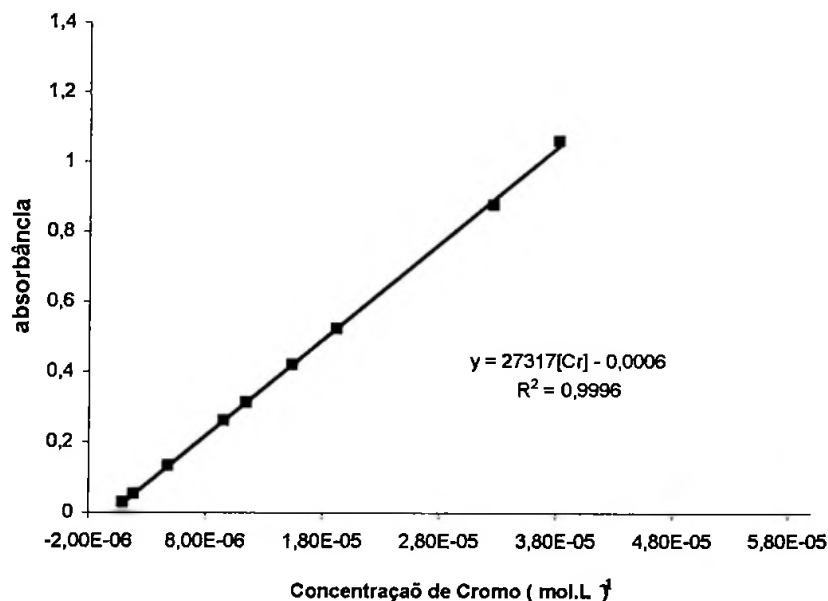


Fig. 28 - Curva Analítica obtida para o sistema Cr(III)-TAR. Condições: $9,6 \times 10^{-7}$ – $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Cr; 2 mL de hidroxilamina 2%; $1,81 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de TAR; 10 mL de tampão acetato, 1 mol.L^{-1} ; 5 min de irradiação 700 W; 5 mL de CTAB 1%. Leitura contra branco do reagente em 545 nm.; n° de pontos igual a 8.

Verifica-se a obediência à lei de Beer em toda a faixa de concentração investigada. Na Fig. 29 são mostradas as etapas do protocolo analítico para a obtenção da curva. O limite de detecção e limite de quantificação, a sensibilidade analítica e a sensibilidade de calibração e outras características do procedimento estão relacionadas na tabela XIX.

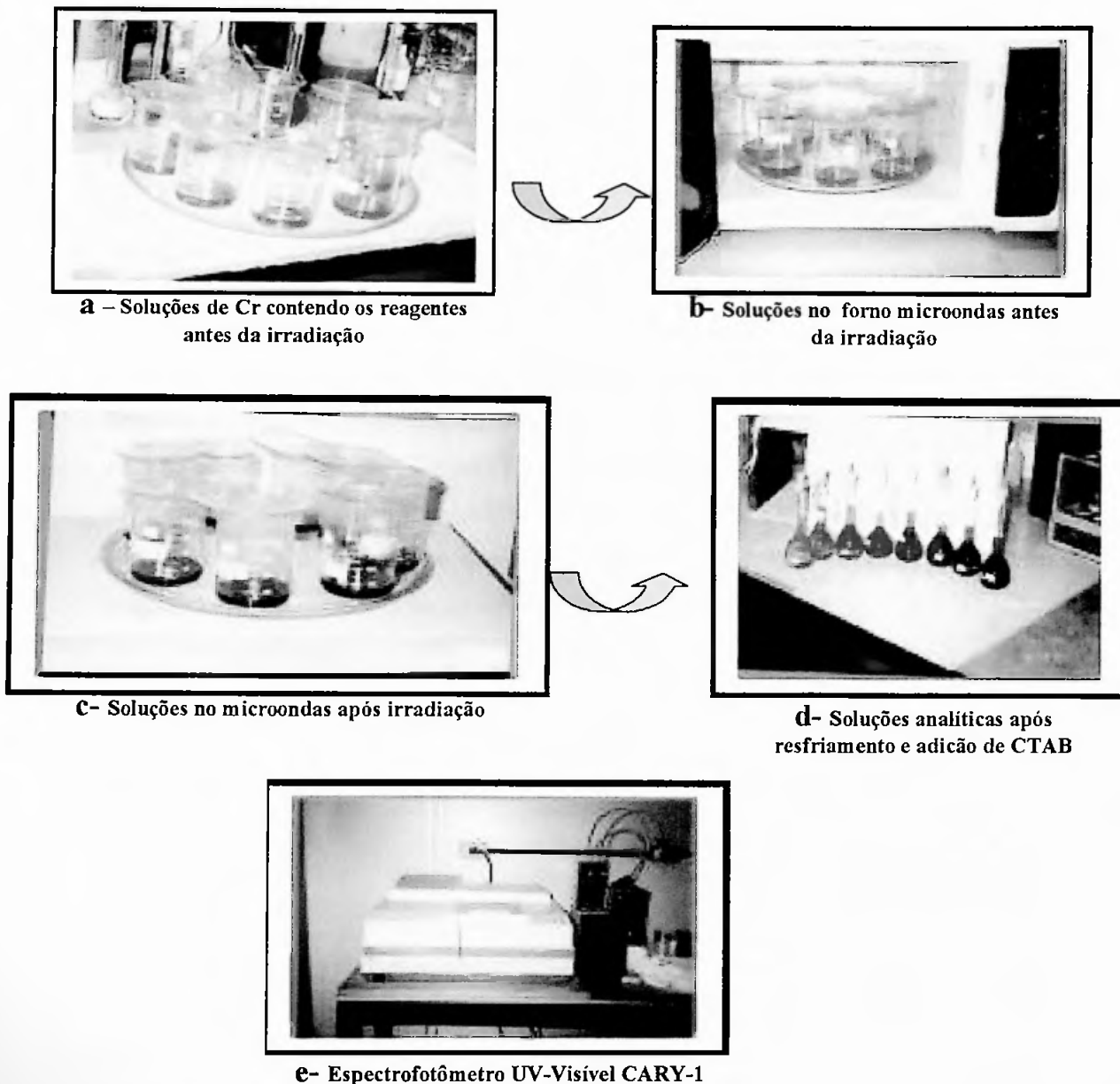


Fig. 29 – Etapas do procedimento para determinação de cromo(III) com TAR.

Tabela XIX -Características Analíticas do método proposto

Limite de detecção, 3σ ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) n= 10	0,017
Coefficiente de correlação	0,9998
Absortividade molar ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	$2,73 \times 10^4$
Limite de quantificação, 10σ ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	0,050
Coefficiente de variação (%)	3
Faixa de pH	5,5-6,0
Faixa Linear ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	0,050 – 2,0

O método proposto apresentou-se mais sensível, $\epsilon = 5 \times 10^4 \text{ L.cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ a 545 nm, e rápido que o procedimento envolvendo aquecimento em banho-maria descrito por Eshwar [50], $\epsilon = 2,73 \times 10^4 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ a 525 nm. Esta diferença de sensibilidade deve estar relacionada diretamente com a forma de aquecimento, por irradiação com microondas, utilizado no método proposto para aceleração da reação de complexação Cr(III)-TAR e na escolha do surfactante CTAB que permitiu a solubilização do complexo e do excesso de TAR no sistema final. No entanto o método descrito na literatura utiliza o álcool terciobutílico que deve ser responsável pela diminuição de sensibilidade verificada.

5.0 Aplicação

O método desenvolvido foi aplicado para a determinação de cromo em ligas metálicas e em águas residuais de uma indústria de curtume localizada no km 99, na cidade de Alagoinhas - Bahia, próximo ao rio Subaé.

Os resultados obtidos na determinação de cromo nas ligas foram comparados com valores certificados e com os valores obtidos por Jaeger [2] em determinações efetuadas por ICP-OES. A Tabela XX apresenta a composição das ligas certificadas que foram utilizadas e a Tabela XXI, apresenta a comparação de resultados obtidos neste trabalho. Para a determinação de cromo nas águas residuais da indústria de curtume foi necessário um tratamento com ácidos fortes e aquecimento para liberar os metais para o meio aquoso, pois grande parte destes, a depender da amostra, encontram-se indisponibilizados, devido à presença de grande quantidade de matéria orgânica, que age como redutor para o cromo (VI) e agente complexante para o cromo(III).

Tabela XX - Composição das Amostras de Ligas Certificadas

Amostra	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Co	%Mo	%Ni	%V	%W	%Cu
Aço IPT 50	0,916	0,326	0,280	0,031	0,015	4,49	0,260	5,54	0,33	2,00	6,40	0,091
Aço IPT 17	0,415	0,260	0,724	0,014	0,021	0,820	0,039	0,259	1,76	-	-	0,074
Aço IPT 97	0,165	0,231	1,11	0,015	0,026	1,22	0,012	0,064	0,227	0,024	-	0,129
Aço IPT 98	0,050	0,26	1,88	0,042	0,016	16,75	0,125	1,92	11,01	0,053	0,053	0,292

5.1 Determinação de Cr em amostras de Ligas

Para a determinação de cromo nas ligas de aço, foi adotado o procedimento de extração HCl/MIBK devido ao alto teor de ferro existente nas ligas utilizadas. De acordo com a literatura [2, 53], este é um dos métodos mais eficientes para eliminação de ferro, quando se deseja determinar elementos, que não formam cloro-complexos extraíveis para a fase orgânica. Além disso, existem elementos concomitantes que são totalmente extraídos como cloro-complexos pelo HCl/MIBK,

dentre estes podemos citar: Sb(V), As(III), Ga(III), Hg(II), Au(III), Fe(III), Mo(VI) [2] [53] e outros que são parcialmente extraídos como por exemplo Sb(III), Te(IV), Sn(II) e Sn(IV). É muito importante conhecer a atuação do sistema de extração HCl/MIBK, já que permite a extração do Fe(III) que é o principal interferente.

5.1.1 Tratamento das amostras

Pesou-se em torno de 0,5 g de cada amostra, adicionou-se 20 mL de água régia e levou-se para aquecimento até a dissolução. Após evaporação da solução ácida, o volume de 50 mL foi retomado com HCl 7 mol.L⁻¹. Foram tomadas alíquotas entre 1 e 3 mL destas soluções e efetuou-se o procedimento de extração indicado, na Fig. 27. Em seguida, aplicou-se o procedimento descrito para a determinação da concentração de cromo nas ligas. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela XXI e, representam a média de triplicatas com os respectivos desvios padrão.

Tabela XXI – Determinação de Cr em ligas metálicas.

% Cr Amostra	Valor Encontrado (%)	Valor Certificado* (%)
IPT 17 - Aço	0,803 ± 0,02	0,820
IPT 97 - Aço	1,18 ± 0,02	1,22
IPT 50 - Aço ferramenta	4,39 ± 0,07	4,49
IPT 98 - Aço inox	16,67 ± 0,17	16,75

*** As amostras certificadas não apresentavam limite de confiança**

O teste t-pareado foi aplicado após o teste F para comparar os valores certificados com os obtidos no método Cr(III) – TAR. O teste t-pareado indicou que os resultados foram concordantes com os valores certificados a nível de confiança de 95%.

5.2 Determinação de Cr em amostras de águas naturais e residuais.

O método desenvolvido foi aplicado à determinação de cromo em águas de rio e residuais provenientes de uma indústria de curtume localizada no km 99 da estrada de Alagoinhas. Um dos pontos de coleta de água do rio Subaé está mostrado na Fig. 30.



Fig. 30 - Rio Subaé, km 99, próximo ao Curtume Brespel - Alagoinhas-BA.

As amostras foram divididas em 02 tipos:

1. amostras de água coletadas do rio Subaé que fica próximo ao curtume e recebe águas residuais da empresa (Fig. 31).



a - Rio Subaé



b - Ferrovia próxima ao rio Subaé



c - População ribeirinha próximo ao local de coleta

Fig. 31 – Fotografias do local de coleta de amostras de água do Rio Subaé

2. amostras de cromo residual proveniente do tratamento do couro, obtidas dentro da empresa (Fig. 32).



a – bateria contendo a pele com o cromo



b– pele com o cromo para a curtição



c– amostra com o cromo utilizado na bateria para o tratamento da pele.



d– coleta de amostra com cromo utilizado no tratamento da pele.

Fig. 32- Local de coleta das amostras de cromo residual no curtume.

5.2.1 Coleta das amostras

Para a coleta das amostras de água do rio e de curtume, foram utilizados recipientes descontaminados por 24 h em ácido nítrico 10%. Após a descontaminação, foi adicionado ácido nítrico num volume correspondente a 0,5% v/v, para conservação da amostra após a coleta no rio. Ao chegar ao laboratório a amostra do rio foi filtrada à vácuo, com filtro acetato de celulose millipore 0,45 mm.

5.2.2 Tratamento das amostras com os ácidos HNO_3 + HClO_4 aquecidos

As amostras de águas residuais foram tratadas seguindo o procedimento descrito por Krug e colaboradores[34]. Inicialmente tomou-se 25 mL da amostra, adicionou-se 5 mL de ácido nítrico e aqueceu-se até redução do volume e liberação dos vapores marrons de NO_2 . Logo em seguida, foi adicionado mais 2mL de ácido nítrico, para garantir a máxima decomposição de matéria orgânica. O volume de solução foi reduzido ao mínimo, em béquer semi-aberto, para evitar perda de cromo por arraste com os vapores. Após esfriar acrescentou-se 1–1,5 mL de ácido perclórico, e levou à fervura até decompor totalmente a matéria orgânica. Em seguida, as amostras foram filtradas e as determinações de cromo foram efetuadas pelo método Cr(III)-TAR e por ICP-OES.

Os resultados obtidos na determinação do cromo são mostrados na Tabela XXII. Para a identificação das amostras, foi utilizada a seguinte legenda, de acordo com a origem de cada amostra:

R = Água coletada do rio, próximo à indústria.

R_1 = água coletada no rio, sem ocorrer descargas de resíduos pela empresa, durante 01 semana.

R_2 = água coletada no rio, logo após ter sido emitido resíduos em um determinado ponto.

C = água residual coletada dentro do Curtume

C_I = água residual coletada dentro do tanque de curtição do couro, utilizando o óxido de cromo(III).

C_{II} = Cromo residual após o processo de recuperação.

Para a determinação espectrofotométrica de cromo nas amostras R₁ e R₂ tomou-se alíquotas de 5 mL de cada amostra, diminuiu-se a acidez com adição de hidróxido de sódio e aplicou-se o método descrito (item 3.1). As determinações de cromo foram obtidas como média de 03 replicatas. Utilizou-se os mascarantes citrato e EDTA para eliminação de possíveis interferências. Para a determinação por ICP-OES foi tomada uma alíquota de 2,5 mL das amostras num balão de 25 mL e o volume completado com ácido nítrico 5%.

Para a amostra C₁, tomou-se 1,0 mL da amostra e diluiu-se com água desionizada, para balão de 100 mL. Alíquotas de 1,0 mL desta amostra foram utilizadas para determinação de cromo segundo o método descrito, mostrado na Fig. 33. Para a determinação por ICP-OES, alíquotas de 1,0 mL da amostra foram diluídas em balão volumétrico de 200 mL e, em seguida, 1,0 mL foi transferido para balão de 50 mL, que foi completado com HNO₃ a 5%.

Para a amostra C₂, alíquotas de 1,0 mL foram diluídas com água desionizada, em balão de 1000 mL. Desta solução, alíquotas de 1,0 mL foram utilizadas, aplicando-se o método espectrofotométrico descrito, para um volume final de 100 mL. Para a determinação no ICP-OES, tomou-se 1,0 mL da amostra já diluída e adicionou-se a balão de 100 mL completando-se o volume com ácido nítrico 5%.

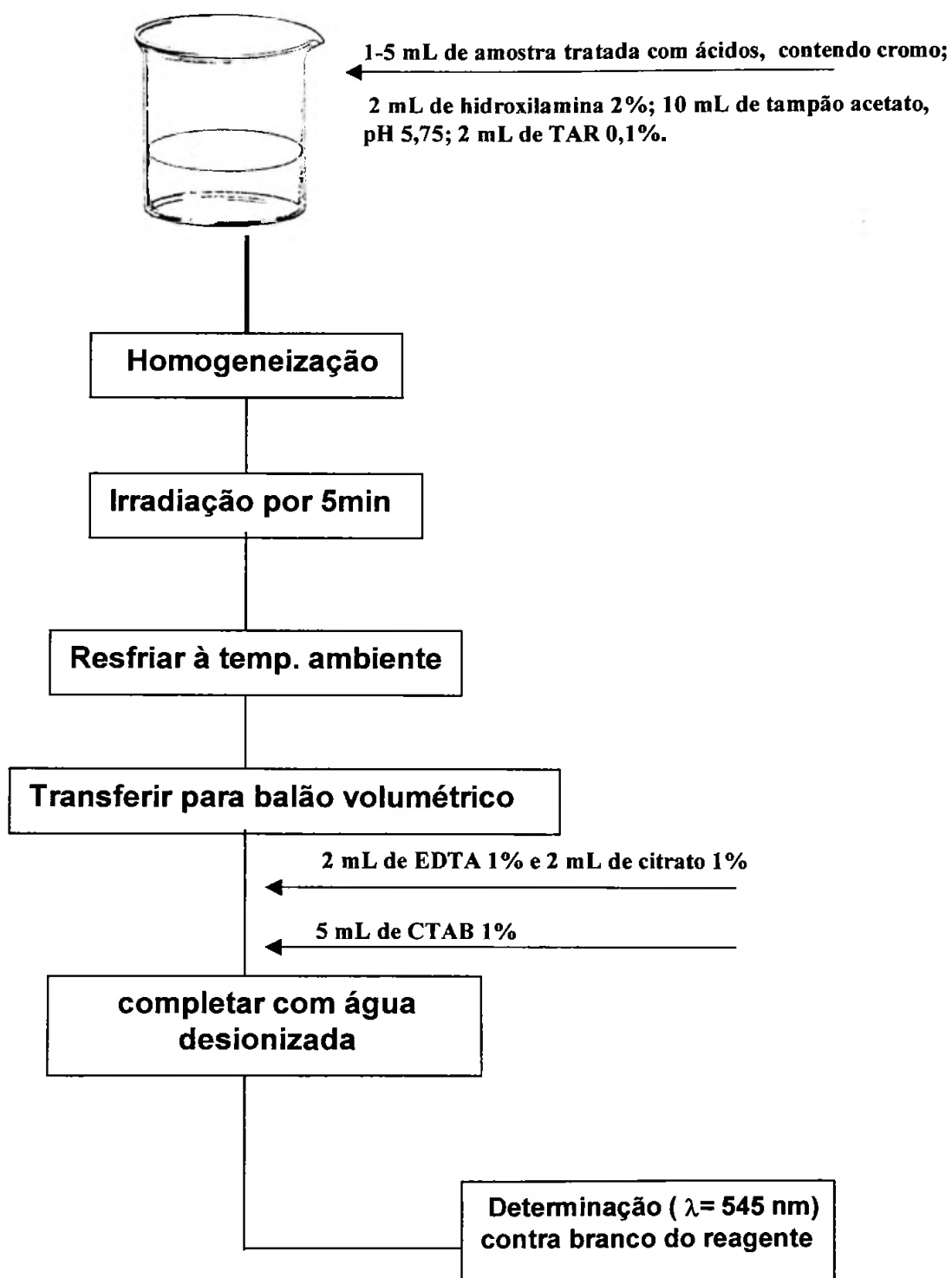


Fig. 33 – Fluxograma do procedimento para determinação de cromo em águas do rio e do curtume.

Tabela XXII: Determinação de Cr em amostras de água de rio e de águas residuais do Curtume.

Amostra	Cromo Total ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	
	Método proposto	ICP-OES
Água do rio (R ₁)	$5,32 \pm 0,02$	$5,41 \pm 0,02$
Água do rio (R ₂)	$1,10 \times 10^2 \pm 0,67$	$1,15 \times 10^2 \pm 0,24$
Banho de Cromo (C ₁)	$6,38 \times 10^3 \pm 2,67$	$6,57 \times 10^3 \pm 2,33$
Cromo Recuperado (C ₂)	$1,48 \times 10^5 \pm 4,35$	$1,53 \times 10^5 \pm 3,97$

Os resultados para as amostras de águas ambientais foram comparados com os obtidos por ICP-OES. Utilizando-se os testes F e t-pareado foi verificado que não há diferenças significativas entre eles. As concentrações de cromo estão acima dos valores permitidos pela organização mundial de saúde (OMS), devido às emissões de resíduos da indústria sem prévio tratamento no ambiente.

6.0 CONCLUSÕES

O desenvolvimento de um método espectrofotométrico rápido e de baixo custo para a determinação de cromo(III) foi possível com a utilização da irradiação por microondas para aceleração da reação de complexação entre cromo e o TAR.

A partir dos resultados obtidos aplicando-se este método, foi possível chegar às seguintes conclusões:

- Há formação do complexo Cr(III)-TAR através da aceleração da reação de complexação em meio aquoso, pela utilização de energia microondas.
- O método desenvolvido é eficaz, reprodutível e sensível para determinação de cromo. A presença de surfactante CTAB, é importante para a estabilidade do complexo Cr(III)-TAR pois permite a solubilização total do reagente em água à temperatura ambiente e melhora a sensibilidade do método.
- O TAR é pouco seletivo, porém a maioria dos interferentes tais como Co(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), V(V), Zr(IV), W(VI), Bi(III), Hg(II), Si(IV), e Ag(I) foram mascarados utilizando-se EDTA e citrato de sódio, após a irradiação. Os principais interferentes para este método são ferro, cobre e cobalto. O ferro foi eliminado por extração com HCl 7 mol.L⁻¹ / MIBK, o cobre foi mascarado com tiouréia, antes da irradiação, e o cobalto foi mascarado com CDTA, após a irradiação.
- O método proposto apresentou as seguintes características analíticas: absorvidade molar igual a $2,73 \times 10^4$ L.mol⁻¹.cm⁻¹, limite de detecção (3 σ) de 0,017 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, coeficiente de correlação de 0,9998, limite de quantificação (10 σ) de 0,057 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, coeficiente de variação (95%) de 0,003, faixa de pH de 5,5-6,0, faixa linear de 0,05 – 2,0 $\mu\text{g.mL}^{-1}$.
- É possível o uso de apenas 5 min de irradiação (700 W) para que a reação de complexação entre o cromo e o TAR se complete, evitando o aquecimento prolongado sob refluxo.

- O método foi aplicado à determinação de cromo em ligas e mostrou-se bastante preciso e exato pois os valores obtidos para a quantificação de cromo nas amostras certificadas: IPT 17, IPT 50, IPT 97 e IPT 98, após o processo de separação, não diferem significativamente dos valores certificados de acordo com o teste t-pareado, calculado para 95% de confiança.

- Foi possível a aplicação do método desenvolvido para determinação de cromo total em amostras de águas ambientais, poluídas por resíduos industriais de curtume. Os resultados foram comparados com os obtidos por ICP-OES, não havendo diferenças significativas entre os valores.

- Com os resultados obtidos neste trabalho para as amostras provenientes de curtumes, é importante salientar o quanto é necessário o controle deste tipo de resíduo, já que foi percebido que os níveis de cromo excedem bastante o limite de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ adotado pela OMS. Deve-se salientar que as formas de contaminação por cromo mais preocupantes são as que ocorrem por compostos de cromo(VI), carcinogênico, e especialmente compostos de cromo(III) que possam ser inalados, formando depósitos nos pulmões. As conseqüências para os seres vivos, às vezes, aparecem somente em longo prazo, mas podem ser catastróficas inclusive, afetando indiretamente outras gerações como conseqüência de deformação genética nos indivíduos que lidam diretamente com este tipo de material ou são contaminadas através de água e alimentos.

7.0 Referências Bibliográficas

- [1] Costa, A. C. S.; Ferreira, S. L. C.; Teixeira, L.S. G.; Queiroz, A. S.; Amorim, A. M. M.; Bomfim, O. N.; *Quim. Nova.*; 22; 2; (4) 1999.
- [2] Jaeger, H. V.; *Tese de Doutorado*; Instituto de Química da UFBA; pp. 91-94; 2001; BA- Brasil.
- [3] Ullmann's; *Encyclopedia of Industrial Chemistry*; VCH; V. A7; pp. 43-47; 5ª Ed.; 1986; New York.
- [4] Vaistman, D. S.; Afonso, J. C.; Dutra, P. B.; *Para que Servem os Elementos Químicos*; Ed. Interciência; pp.67; 2001; RJ.
- [5] Kotas, J.; Stasicka Z.; *Environmental Pollution*; 107; pp. 263-283; 2000.
- [6] Anderson, R.A.; *J. Sci. Tot. Environ.* 86; pp. 75-81; 1989.
- [7] Lee, J. D.; *Química Inorgânica*; pp. 309-313. Ed. Edgard Blücher; 2000; São Paulo.
- [8] Felcman, J.; *Elementos Químicos Importantes Para a Vida*; pp. 19-23; Ed. Rebizzi S.A.; São Paulo-SP.
- [9] Shirver, D. F.; Atkins, P.W.; Langford, C.H.; *Inorganic Chemistry*; B14; 2; 2ª Ed; 1994; Oxford University Press, Oxford.
- [10] Rai, D.; Eary, L. E.; Zachara; *J. Sci. Tot. Environ*; 86; pp. 15-23; 1989.
- [11] Saleh, F. Y.; Parkerton, T. F.; Lewis, R. V.; Huang, J.H.; Dickson, K. L.; *J. Sci. Tot. Environ.*; 86; pp. 25-41; 1989.
- [12] Baes, C. F.; Mesmer, R.E.; *Environments*; Wiley Interscience; 1976; New York.
- [13] Nakayama E.; Kuwamoto, T.; Tsurubo, S.; Tokoro, H.; Fujinaga, T.; *Anal. Chim. Acta*; 130; pp. 289-294; 1981.
- [14] Sass, B. M.; Rai, D.; *Inorg. Chem.*; 26; pp. 2228-2232; 1987.
- [15] Schroeder, D. C.; Lee, G.F.; *Water Air Soil Pollut*; 4; pp. 355-365; 1975.
- [16] Deltombe, E.; Zoubov, N.; Pourbaix, M.; *Environments*; Pergamon Press; pp. 256-271; 1966; Oxford.
- [17] Nieboer, E.; Jusys, A. A.; E. Editors; *Environments*; Wiley Interscience; pp. 21-81; New York; 1988.
- [18] Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, pp. 719-736; 4ª Ed.; John Wiley; 1980; New York.

-
- [19] Tandon, R. K.; Crisp, P.T.; Ellis, J.; *Talanta*; 31, pp. 227-228; 1984.
- [20] Stonllewerk, K. G.; Grove, D. B.; *J. Environ. Qual.*; 14; pp. 396-399; Colorado; 1985.
- [21] Handa, B. K.; Nriagu, J. O.; *Environments*; Wiley Interscience; pp. 189-215; E. Editors; New York; 1988.
- [22] Dejong, G. J.; Brinkman, U. A. J.; *Anal. Chim. Acta*; 98; pp. 243-250; 1978.
- [23] Nriagu, J. O.; *Environments*; Wiley Interscience; pp. 81-104; 1988; New York.
- [24] Stein, K.; Schwedt, G.; *Fresenius J. Anal. Chem.*; 350; pp. 38-41; 1994.
- [25] Ahern F.; Eckert J. M.; Payne N. C.; *Anal. Chim. Acta*; 175; pp. 147; 1985.
- [26] Kaczynski, S. E.; Kieber, R. J.; *Environ. Sci. Technol.*; 27; pp. 1572- 1576; 1993.
- [27] Othmer, K.; *Encyclopedia of Chemical Technology*; 6; pp. 68; 3^a Ed.; Wiley Interscience Publication; 1978.
- [28] SAE, ASTM; pp. 185-195, 209-211, 217, 359-361; 4^a Ed., SAE, Warrendale, Pa.; 1986.
- [29] Gibbons R. C.; *Woldman's Engineering Alloys*, 6^a Ed.; ACS; Metals Park, Ohio; 1979
- [30] Barbadillo, J. J.; *Personal correspondence*; Hunntington; (9) 1985.
- [31] Castiglione, B.; Cristovão, S.; *Encyclopédia Britannica do Brasil Publicações LTDA*; 4; pp. 63; 1998.
- [32] Oliveira, P. W.; *Manual de Segurança em Laboratório*; pp. 248-251; Prolab Cursos Ltda; São Paulo-SP.
- [33] Mertz, W.; *Physiological Reviews*; 49; pp. 2163; 1969.
- [34] Krug, F. J.; Knapp, G.; Magalhães C. E. C.; Arruda M. A. Z; *II Workshop Sobre Métodos de Decomposição de Amostras*; 4; pp. 40-111.; I. Q.; Unicamp- SP.
- [35] Kingston H. M.; Jassie L. B.; *Introduction to Microwave Sample Preparation*; pp. 8-24; 1988; ACS; Washigton, DC.
- [36] Nóbrega, J. A.; *Preparo de Amostras*; Departamento de Química; UFSCar.
- [37] Zlotorzynski, A.; *Crit Rev. Anal. Chem.*; 25; pp. 43; 1995.
- [38] Kuzmin, N. M.; Kubrakova, I. V.; *J. Anal. Chem.*; 51;1; pp. 38-41; 1996.
- [39] Zhao, Y.; Han, G.; *Talanta*; 41; 1247; 1994.
- [40] Cheng, K. L.; *Talanta*; 14; 875; 1967

-
- [41] Subrahmanyam, B; Eshwar, M. C.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; 49; pp. 347; 1976.
- [42] Subrahmanyam, B; Eshwar, M. C.; *Mikrochim. Acta*; 1 l; pp. 579; 1976.
- [43] Abu-Samra, A.; Morris, J. S.; Koirtyohann, S. R.; *Anal. Chem.*; 47; pp. 1475; 1975.
- [44] Nadkarni, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.*; 56; pp. 2233-2237; 1984.
- [45] Gardner, M. J.; Ravenscroft, J. E.; *Fresenius J. Anal. Chem.*; 354; pp. 602; 1996.
- [46] Au-Yeung, S. C. F.; Fan, S. Y.; Yu, J. C.; Chiu, W. L. A. K.; *Fresenius J. Anal. Chem*; 361; pp. 210; 1998.
- [47] Adam, J.; Pribil, R.; *Talanta*; 21; 616; 1974.
- [48] Allen, T. L.; *Anal. Chem.*; 30; 447; 1957.
- [49] Rocha S. A.; *Dissertação de Mestrado*; 2000; I. Q.; UFBA.
- [50] Subrahmanyam, B.; Eshwar, M. C.; *Mikrochim. Acta*; 2; pp. 579-584; 1976.
- [51] Subrahmanyam, B.; Eshwar, M. C.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; 49; 347-348; 1976.
- [52] Patnaik, U.; Muralidhar, J.; *Talanta*; 42; 4; pp. 553; 1995.
- [53] Marzenko, Z.; *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*, pp. 233; 2^a Ed.; John Wiley; New York; 1986.
- [54] Rathaiah, G. V.; Eshwar M. C.; *Analyst*; 3; (1) 1986.
- [55] Rathaiah, G.V.; Eshwar M. C.; *Bull. Chem. Soc. Jpn*; 58; pp. 2447-2448; 1985.
- [56] Yotsuynagi, T.; Takeda, Y.; Yamashita, R.; Aomura, K.; *Anal. Chim. Acta*; 67; pp. 297-306; 1973.
- [57] Fang, G.; Miao, C.; *Analyst*; 110; (1) 1985.
- [58] Cheng, K. L.; *Talanta*; 14; pp. 875; 1967.
- [59] Teixeira, L. S. G.; *Dissertação de mestrado*; pp. 17-53; I. Q.; UFBA; 1997.
- [60] Ueno, K.; Imamura, T.; Cheng, K. L.; *Handbook of Organic Analytical Reagents*; pp. 227-235; CRC Press; Flórida; 1992.
- [61] Sandell, E. B.; *Colorimetric Determination of Traces of Metals*; pp. 397; New York; Intersciencie; 1959.
- [62] Ivanov, V. M.; Busev, A. I.; Popova, L. V.; Bogdanovich, L. I.; *Zh. Analit. Khim*; 24, pp. 1064; 1969.
- [63] Busev, A. I.; Ivanov, V. M.; Grels V. G.; *Zh. Analit. Khim* 23, 1570 (1968).
- [64] Busev, A. I.; Ivanov, V. M.; Nemtseva, Z. I. Z.; *Analit. Khim*; 24; pp. 414; 1969.

- [65] Marshal, B. S.; Telford, L.; Wood, R.; *Analyst*; 96; pp. 569; 1971.
- [66] Hnilickova, M.; Sommer, L.; *Talanta*; 16; pp. 83; 1969.
- [67] Sakai, K.; Tonosaki, K.; *Bull. Chem. Soc.*; 42; pp. 2718; 1969.
- [68] Langová, M.; Sommer, L.; *Talanta*; 16; pp. 681; 1969.
- [69] Szczygielska, M.; Kasiura, K.; *Chem. Anal.*; 18; pp. 799; 1973.
- [70] Ivanov, V. M.; *Talanta*; 14; pp. 171; 1967.
- [71] Ivanov, V. M.; Busev, A. L.; Popova, L. V.; Bogdanovich, L. L.; *Zh. Analit. Khim.*; 24; pp. 1064; 1969.
- [72] Patrovsky, V.; *Talanta*; 12; pp. 971; 1965.
- [73] Greenland, L. P.; Campbell, E. Y.; *Anal. Chim. Acta*; 49; pp. 109; 1970.
- [74] Vogel, A.; *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, pp. 377-378; 1978.
- [75] Manual de Aulas Práticas; *II Workshop Methods of Sample Decomposition*, Centro de Energia N

543 11.293
AUTOR
Carvalho, Luciene S. de
TÍTULO
Utilização de Radiação de mic
Nº DE CHAMADA
543
Nº DE TOMBO

543 11.293
C331

Carvalho, Luciene Santos de
Utilização de Radiação de Microondas na Determinação Espectrofotométrica de Cromo com 4-(2-Tiazolilazo)-Resorcinol (TAR)