

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA.
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODÔLOGIA
ELETROQUÍMICA PARA DETERMINAÇÃO DE Cr(III) E
Cr(VI) UTILIZANDO SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA
COM 1,5-DIFENILCARBAZIDA.**

KARLA AMÂNCIO PINTO FIELD'S

Uberlândia – 2001

SISBI/UFU



1000203604



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA.
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA

100
34
F 1610
1851 ME

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA
ELETROQUÍMICA PARA DETERMINAÇÃO DE Cr(III) E
Cr(VI) UTILIZANDO SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA
COM 1,5-DIFENILCARBAZIDA.**

KARLA AMÂNCIO PINTO FIELD'S

Dissertação apresentada como exigência do programa de Pós-graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, para a defesa de Mestrado

ORIENTADORA: PROF^a.DR^a: YAICO D. T. DE ALBUQUERQUE



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA

ALUNA: KARLA AMÂNCIO PINTO FIELD'S

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5982421-0

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ANALÍTICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

**"DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA
ELETROQUÍMICA PARA A DETERMINAÇÃO DE Cr(VI) E Cr(III)
UTILIZANDO SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA COM 1,5-
DIFENILCARBAZIDA".**

ORIENTADORA: Profª. Drª. Yaico Dirce Tanimoto de Albuquerque

A Dissertação foi APROVADA em reunião pública, realizada no Anfiteatro do Bloco X do Campus Santa Mônica, em 23 de março de 2001, às 09:00 horas, com a seguinte Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA

Profa. Dra. Yaico D. T.de Albuquerque (Orientadora-UFU)

Prof. Dr. Wilson Tadeu Lopes da Silva

(UFU)

Profa. Dra. Hideko Yamanako

(UNESP)

Uberlândia, 23 de março de 2001.

Dedicação

**A Deus pela maravilhosa capacitação, Dom, que eu sei que me foi dado para
o louvor e glória d'Ele.
Ao Christian, meu amado marido, que sempre esteve ao meu lado.**

Agradecimentos.

- ❖ À Deus pelo dom da Vida
- ❖ À minha orientadora **Yaico**, pela sua orientação, amizade, compreensão.
- ❖ À **Tereza**, co-orientadora, deste trabalho.
- ❖ Ao professor **Domingos Sávio de Miranda** pelas sugestões dadas.
- ❖ A minha amiga e “afilhada” **Delaine**, pelo incentivo, apoio, e por ter estado ao meu lado nos momentos dificeis.
- ❖ À minha amiga **Rose**, pela suas orações e incentivo.
- ❖ Aos meus pais - **Juvenal & Isabel** - por orações e por todo amor.
- ❖ Aos colegas : *Célio, Mário Henrique, Leonardo, Kênia, Karla Carvalho, Dinazélia*, verdadeiros talentos com sensibilidade a serviço da Ciência. Obrigada *Isabel, Ângela, Flávio, Ildo, e André* por terem quebrando alguns galinhos.
- ❖ Aos demais colegas que têm acompanhado e sustentado minha vida – perto ou distante – com carinho, orações, sorrisos e abraços sinceros, palavras e olhares que me incentivaram e fortaleceram.
- ❖ Meu muito obrigado à **CAPES** pela bolsa de estudos concedida.
- ❖ À Braspelco pela amostras de efluentes cedidas.

As misericórdias do Senhor são a causa de não sermos consumidos porque as suas misericórdias não têm fim; renovam-se cada manhã.

Lamentações 3:22-23

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACTS	ii

CAPITULO I- INTRODUÇÃO	1
1.1 – Considerações Gerais.....	2
1.2 – Comportamento de Alguns Metais no Organismo Humano	3
1.3 – Ocorrência de Crômio em Ambientes Aquáticos e Terrestres	5
1.3.1 – Principais formas de Crômio em Sistemas Aquáticos.....	6
1.3.2 – Comportamento Redox de Crômio em Ambientes Aquáticos.....	7
1.3.3 – Remoção de Crômio pela Adsorção em Sólidos Naturais	9
1.3.3.1 – Processos Envolvendo Cr(III)	9
1.3.3.2 – Processos Envolvendo Cr(VI).....	9
1.3.4 – Migração de Crômio em Ambientes Aquáticos.....	10
1.4 – Principais Métodos de Determinação de Cr(III) e Cr(VI).....	12
1.4.1 – Métodos Espectrofotométricos.....	12
1.4.2 – Métodos de Determinação envolvendo pré concentração	13
1.4.3 – Métodos Eletroanalíticos	17
1.5 – Objetivos do Trabalho.....	19
CAPÍTULO 2- PARTE EXPERIMENTAL.....	20
2.1 – Reagentes e Soluções	21
2.2 – Purificação do Grafite em Pó.....	22
2.3 - Preparação da Sílica Gel Funcionalizada com 1,5-Difenilcarbazida	22
2.3.1 – Limpeza e Ativação da Sílica Gel.....	22
2.3.2 – Modificação da Sílica Gel via Silanização.....	23
2.3.3 – Acoplamento da Sílica Gel Silanizada com Glutaraldeído	23
2.3.4– Imobilização da 1,5-Difenilcarbazida na Sílica Gel Silanizada e Acoplada com Glutaraldeído	23
2.4 – Preparação dos Eletrodos	24

2.4.1 - Preparação do Eletrodo de Referência com Capilar de Luggin	24
2.4.2 - Preparação do Eletrodo de Pasta de Carbono (EPC).....	25
2.4.3 - Preparação do Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado (EPCM) com Sílica Gel Funcionalizada com 1,5-Difenilcarbazida (Si-DFCI).....	26
2.5 – Medidas Eletroquímicas.....	27
2.6 – Tratamento do eletrodo de trabalho EPCM.....	27
2.7 – Determinação do Número de Elétrons Envolvidos na Redução do Cr(VI) sobre eletrodo de Pasta de Carbono.....	28
2.8 – Pré Concentração de Cr(VI) sobre o EPCM e Avaliação da Quantidade de Cr Retida.....	29
2.9 - Verificação dos Parâmetros Analíticos para a Determinação de Cr(VI) empregando o EPCM.....	29
2.9.1– Determinação da Faixa Linear de Resposta do EPCM para Cr(VI)....	29
2.9.2 – Determinação do Limite de Detecção de Cr(VI) pelo EPCM.....	30
2.10 – Coleta e Armazenamento das Amostras de Efluentes	30
2.11 - Metodologia Eletroquímica para a Determinação de Cr(VI) e Cr(III) em Efluentes de Curtume empregando o EPCM.....	31
2.11.1 – Digestão da Amostra.....	31
2.11.2 – Determinação de Cr(VI)	31
2.11.3 – Determinação de Cr(III).....	32
2.12 – Metodologia de Determinação Espectrofométrica de Cr(VI) e Cr(III) em Amostras de Efluentes de Curtume.....	33
2.12.1 – Determinação de Cr(VI).....	33
2.12.2 – Determinação de Cr(III)	33
CAPÍTULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
3.1 - Imobilização da DFCI sobre a Sílica Gel Quimicamente Modificada	36
3.2 – Caracterização Eletroquímica da DFCI imobilizada sobre Sílica Gel Quimicamente modificada (Si-DFCI)	39
3.2.1 – Comportamento Eletroquímico da DFCI sobre Pasta de Carbono.....	39

3.2.2 – Comportamento Eletroquímico de Aminopropiltrióxido de Silício e Glutaraldeído sobre Pasta de Carbono (EPC).....	40
3.2.3 – Caracterização Eletroquímica da DFCI Imobilizada sobre a Sílica Modificada e Funcionalizada (Si-DFCI).....	43
3.3 – Comportamento eletroquímico do Cr(VI) sobre Eletrodo de Pasta de Carbono (EPC).	44
3.3.1- Interferência do O ₂ Dissolvido e Efeito da Concentração de H ⁺ na Redução de Cr(VI) sobre EPC.....	45
3.3.2 – Espécie de Cr(VI) Responsável pelo Processo no Eletrodo.....	49
3.3.3 – Determinação do Número de Elétrons Envolvidos na Redução do Cr(VI).....	52
3.3.4- Estudo do Comportamento Eletroquímico do Cr(VI) em Função da Velocidade de Varredura e da Concentração do K ₂ Cr ₂ O ₇ na Solução....	54
3.4 – Investigação Eletroquímica da Retenção de Cr(VI) pela DFCI Imobilizada no EPCM	58
3.4.1 – Estudos Preliminares.....	58
3.4.2 – Retenção de Cr(VI) pelo EPCM em Função do Tempo de Contato.....	62
3.4.3 – Determinação do Limite de detecção e da Linearidade da Resposta do EPCM para Cr(VI)	71
3.5 – Determinação de Cr(VI) e Cr(III) em Efluentes de Curtume empregando-se o EPCM	73
3.5.1 - Eliminação da Matéria Orgânica	73
3.5.2 - Determinação Eletroquímica do Cr(VI)	74
3.6 – Determinação de Cr(III) nas Amostras dos Efluentes de Curtume	81
CAPITULO 4 – CONCLUSÃO	88
4.1 – Conclusões do Trabalho Desenvolvido.....	89
4.2 – Proposta de Continuidade.....	90

CAPITULO 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS92

CAPITULO 6- ATIVIDADES ACADÊMICAS DESENVOLVIDAS97

RESUMO

Um método foi desenvolvido para a determinação e especiação de Cr(III) e Cr(VI) baseado na utilização de um eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica gel funcionalizada com 1,5-difenilcarbazida.

A primeira parte deste trabalho envolveu a modificação da sílica gel com 3-aminopropiltrietoxisilano, seguida do acoplamento com glutaraldeído e funcionalização com 1,5-difenilcarbazida (DFCI). Esse material foi misturado com grafite em pó e óleo mineral para a preparação do eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM).

A determinação de Cr(VI) envolveu a pré concentração dessa espécie no EPCM através do complexo Cr(III)-difenilcarbazona, Cr(DFCO)³⁺, o qual é formado da reação entre Cr(VI) e DFCI no EPCM. A retenção do complexo Cr(DFCO)³⁺ no EPCM foi investigado por voltametria cíclica em função do tempo de acumulação e da concentração de Cr(VI) na solução, em ácido sulfúrico 0,05 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. A corrente de pico catódica em potencial próximo de -0,45 V vs Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) foi proporcional à concentração de Cr(VI) na solução, na faixa de concentração de 2x10⁻⁸ a 2x10⁻⁷ mol L⁻¹. Um desvio padrão relativo (10 replicatas) de 6,7% foi obtido na determinação de Cr(VI) 3,2x10⁻⁸ mol L⁻¹ com o EPCM, com um limite de detecção de 1,7x10⁻⁹ mol L⁻¹. O Cr(III) foi determinado pela diferença entre as quantidades de Cr(VI) total e Cr(VI), após oxidação de Cr(III) a Cr(VI) com KMnO₄, em meio ácido. O Eletrodo de pasta de carbono modificado foi empregado na determinação de Cr(III) e Cr(VI) em efluentes de curtumes aplicando o método da adição de padrão e os valores obtidos apresentaram boa concordância com os obtidos pelo método espectrofotométrico padrão.

ABSTRACT

A new method has been developed in this work for the determination and speciation of the Cr(III) and Cr(VI) based on the use of a modified carbon paste electrode with silica gel functionalized with 1,5-diphenylcarbazide.

The first part of this work involved the modification of the silica gel surface with 3-aminopropyltriethoxysilane, followed by the coupling with glutaraldehyde and functionalization with 1,5-diphenylcarbazide (DPCI). This material was mixed with powder graphite and mineral oil for the preparation of the modified carbon paste electrode (MCPE).

The Cr(VI) was preconcentrated on the MCPE by Cr(III)-diphenylcarbazone complex, $\text{Cr}(\text{DFCO})^{3+}$, that is formed from the reaction of Cr (VI) with DFCI on the MCPE. The retention of $\text{Cr}(\text{DFCO})^{3+}$ on MCPE has been investigated by cyclic voltammetric technique in function to the accumulation time and Cr(VI) concentration in the aqueous solution, using $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ as supporting electrolyte. The cathodic peak current at potential near to -0.45 V vs Ag/AgCl (KCl 3 mol L^{-1}) was proportional to the Cr(VI) concentration over 2×10^{-8} to $2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ range. The relative standard deviation (10 replicates analysis) at the $3.2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ of Cr(VI) was 6.7% and the detection limit of the MCPE to Cr(VI) was $1.7 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. The Cr(III) has been determined by difference between total Cr(VI) and Cr(VI), after oxidation to Cr(VI) by KMnO_4 , in acid media. The developed method has been applied to the determination of chromium speciation in tannery effluents by using the standard addition method and the Cr(VI) and Cr(III) concentrations obtained are in agreement with those obtained by standard spectrophotometric method.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS.

Em ambientes naturais, os estados de oxidação mais estáveis do crômio são, Cr(VI) e Cr(III) [1-3]. O Cr(VI) é o estado de oxidação termodinamicamente mais estável em águas com alta quantidade de O₂ dissolvido, ocorrendo como ânion cromato (CrO₄²⁻) em soluções aquosas neutras. O Cr(III) ocorre em ambientes redutores e é rapidamente hidrolizado, ocorrendo como Cr(OH)_n⁻ⁿ⁺³ onde n é uma função do pH [3]. Em estudos ambientais, a diferenciação entre o Cr(VI) e o Cr(III) é muito importante devido ao potencial de toxicidade do estado hexavalente comparado ao estado trivalente, o qual é essencial para homens e animais para manter normal o metabolismo de carboidratos. Sabe-se que o Cr(VI) é aproximadamente 100-1000 vezes mais tóxico do que Cr(III) [4]. A toxicidade de Cr(VI) está freqüentemente associada com a formação de radicais livres durante o processo de redução que ocorre dentro das células [5]. A máxima concentração de Cr permitida em águas de consumo humano, pela Organização Mundial de Saúde [6], é de 50 µg L⁻¹.

As principais fontes de contaminação por Cr(VI) provém das indústrias de galvanoplastia, que utilizam trióxido de crômio, o qual é usado para proteger as peças galvanizadas da corrosão e das indústrias de curtume, as quais utilizam sais de Cr(III). No curtimento do couro, o aspecto bioquímico mais importante e, provavelmente, o mais conhecido do crômio, é a reação deste com proteínas que envolve a transformação do colágeno em couro através do entrelaçamento das protofibrilas do colágeno[7]. Embora nos despejos de curtumes predominem o Cr trivalente, este pode ser facilmente oxidado a Cr(VI), nas águas, dependendo das condições redox presentes no ambiente aquático. Reações químicas envolvendo a interconversão entre Cr(III) e Cr(VI) ocorrem naturalmente no meio ambiente, embora a forma hexavalente apresente-se, em geral, em menor concentração[8] devido às elevadas concentrações de matéria orgânica normalmente presentes[9].

Considerando-se as diferenças de toxicidade das espécies de Cr e a possibilidade de interconversão entre Cr(III) e Cr(VI), dependendo das condições redox do ecossistema aquático, vem sendo exigido, dos órgãos de defesa do meio

ambiente, que as indústrias efetuem o tratamento de seus efluentes para a remoção de Cr(III) e/ou Cr(VI) antes do despejo destes nos cursos dos rios. Dentre os métodos mais empregados destaca-se a redução química ou eletroquímica de Cr(VI) a Cr(III) seguida da precipitação como Cr(OH)₃ [10-11]. Apesar dessa exigência são ainda elevados os despejos de Cr pelas indústrias de curtume e galvanoplastia, principalmente as clandestinas, as quais têm pouca ou nenhuma preocupação com a contaminação do meio ambiente.

1.2. COMPORTAMENTO DE ALGUNS METAIS NO ORGANISMO HUMANO.

A deficiência de determinados íons metálicos no organismo pode levar a disfunções metabólicas e provocar sérios problemas de saúde, pois muitos desses íons fazem parte da constituição de enzimas e proteínas envolvidas em processos metabólicos vitais. Todavia, muitos elementos essenciais apresentam efeitos tóxicos quando presentes acima de certos limites no organismo. A toxicidade pode ser causada por mecanismos diversos, como por exemplo, o metal pode competir com sítios de outros metais essenciais afetando outros processos metabólicos, ter reatividade indesejável quando ligado a outros sítios não específicos e catalisar reações paralelas com formação de toxinas para os fluidos e tecidos [12].

Existe outra classe de íons metálicos, não essenciais, que apresentam efeitos tóxicos aos organismos vivos a partir de baixas concentrações como, por exemplo, Hg, Cd, Pb. Esse metais representam uma ameaça para a saúde pública pois uma breve exposição pode causar graves danos ao organismo humano[12,13]. A ação tóxica desses metais pode se dar diretamente na forma de cátions e/ou quando ligados a compostos orgânicos. Bioquimicamente, a ação tóxica dos metais deve-se, principalmente, à forte afinidade dos cátions metálicos pelos grupos sulfidrilas, SH, que ocorrem normalmente nas enzimas, que controlam as reações metabólicas críticas

no organismo humano. A reação de M^{2+} com os grupos SH das enzimas produzem sistemas estáveis, que dificultam a eliminação do íon metálico dos organismos [14].

A persistência dos metais nos organismos e no meio ambiente representa dificuldades particulares pois, ao contrário dos contaminantes orgânicos, não são degradados biológica ou quimicamente na natureza. Em alguns casos podem reagir com outras substâncias e formar compostos mais tóxicos, como é o caso do Hg. Um dos resultados mais graves da persistência dos metais nos organismos vivos é a amplificação biológica ao longo das cadeias alimentares. Como consequência, os níveis de metais nos organismos superiores da cadeia alimentar podem alcançar valores muito superiores aos encontrados na água. Um exemplo drástico está nas ostras que podem conter níveis de Hg e Cd que são 100.000 vezes maiores que os presentes nas águas em que vivem. Portanto, a contaminação por metais através dos alimentos ingeridos é bem superior à contaminação através da água consumida [15].

O mecanismo pelo qual uma célula pode assimilar e pré-concentrar um íon metálico do meio ambiente depende da forma como é assimilado. Os metais na forma de ânions, como por exemplo CrO_4^{2-} , entram para as células por meio de sistemas específicos de transporte de ânions. Uma vez dentro da célula podem sofrer redução e se ligar a componentes intracelulares, tornando-se imobilizados. A assimilação e imobilização de Cr no organismo foi muito estudada, pois esse metal, quando assimilado na forma de Cr(VI), por exemplo CrO_4^{2-} , é carcinogênico. O mecanismo responsável pela assimilação e imobilização de Cr(VI) parece envolver o esquema ilustrado na Figura 1 [15].

O ânion CrO_4^{2-} é transportado para o interior da célula através do sistema de transporte aniónico. No citoplasma, o CrO_4^{2-} reage com a glutationa (GSH), um tripeptídeo presente em concentração $5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, que contém um grupo sulfidrila. Nessa reação, o CrO_4^{2-} é reduzido a Cr(V) e Cr(IV) e uma ligação Cr-S é formada. Uma vez imobilizado pode se ligar ao DNA e sofrer subsequente redução a Cr(III), constituindo etapas adicionais na ação carcinogênica desse íon. Interessantemente, o Cr nos estados +2 e +3 não são carcinogênicos porque não são transportados para o interior da célula. Pelo contrário, comportam-se como um micronutriente essencial

para o metabolismo de carboidratos em animais. O Cr(VI) é tóxico também a muitas espécies de animais marinhos, algas e microorganismos [16-19].

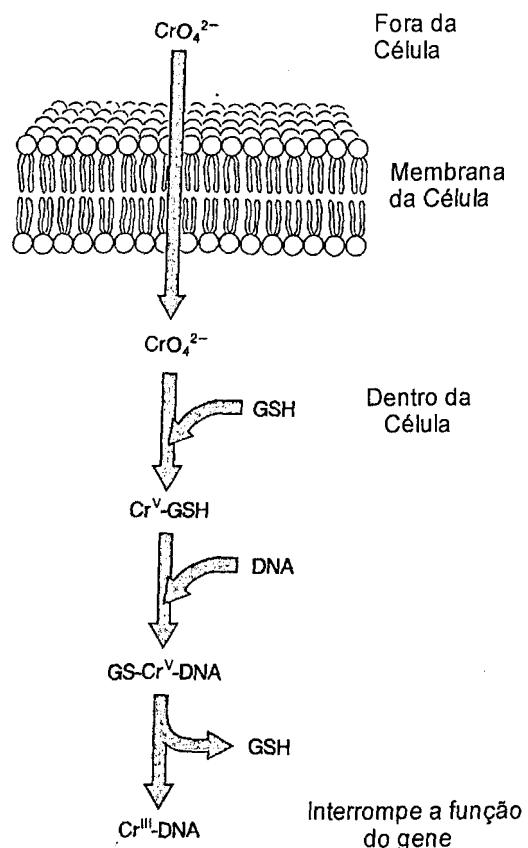


Figura 1: Modelo para assimilação celular e ação tóxica do CrO₄²⁻ [15].

1.3. OCORRÊNCIA DE CRÔMIO EM AMBIENTES AQUÁTICOS E TERRESTRES.

A porcentagem de crômio em sólidos naturais varia largamente com o tipo e a natureza de rochas e sedimentos. Granitos, carbonatos e sedimentos de areia apresentam menores porcentagem de crômio do que os materiais em suspensão nos rios e solos. Essa alta quantidade de crômio, está associada ao tamanho e a espessura dos grãos presente nos solos e sedimentos [20].

Em águas naturais, águas frescas não-poluídas e águas do mar, o valor médio é usualmente baixo, menor do que 50 nmol L⁻¹. No entanto, concentrações maiores do que 4 µmol L⁻¹ têm sido observadas. Estas altas concentrações de crômio dissolvidos estão relacionadas com a alta solubilidade de espécies de cromatos [21].

1.3.1. PRINCIPAIS FORMAS DE CRÔMIO EM SISTEMAS AQUÁTICOS NATURAIS.

Como ocorre com todos os metais de transição, o crômio pode existir sob vários estados de oxidação, desde Cr(0), forma metálica, até Cr(VI). Entretanto, somente as formas trivalente e hexavalente são importantes nos sistemas aquáticos naturais. Em ambientes aquáticos sob condições redutoras, as principais espécies aquosas de Cr(III) são: Cr³⁺, Cr(OH)²⁺, Cr(OH)₃ e Cr(OH)₄⁻. Como pode ser observado na Figura 2, a espécie de Cr³⁺ livre prevalece somente em pH abaixo de 3,6.

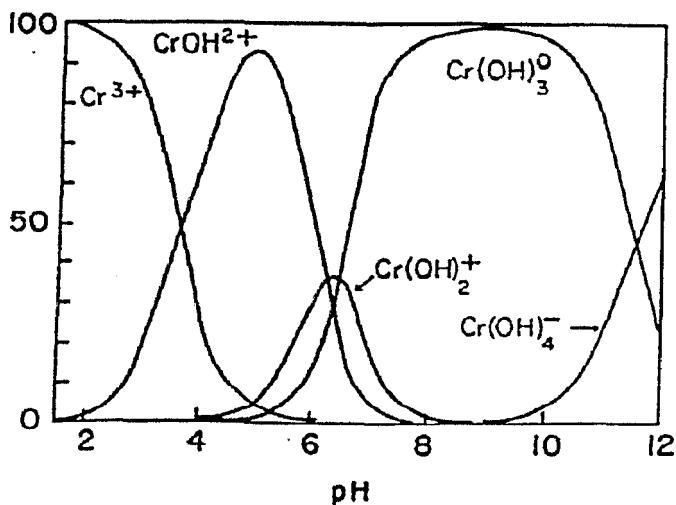


Figura 2 – Curvas de distribuição de espécies de Cr(III) em função do pH, numa solução aquosa em equilíbrio com Cr(OH)₃(s) [21-22].

Espécies poliméricas como $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ e $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$ são insignificantes em sistemas naturais [21-22]. O comportamento do crômio trivalente é típico de um ácido de Lewis “duro”, o qual forma complexos estáveis com uma variedades de ligantes, tais como: hidroxila, sulfato, amônia, cianeto, sulfocianetos, fluoretos, cloretos (este em menor extensão), compostos orgânicos naturais e sintéticos [21-22]. Sob condições oxidantes, o Cr está presente principalmente como Cr(VI) nas formas: HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCr_2O_7^- , H_2CrO_4 , H_2CrO_7 dependendo do pH [23].

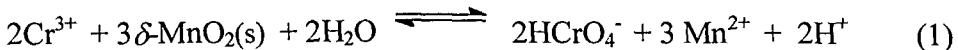
1.3.2. COMPORTAMENTO REDOX DE CRÔMIO EM AMBIENTES AQUÁTICOS.

A distribuição entre Cr(III) e Cr(VI) em águas é regulada pela ocorrência de reações de óxido-redução. As transformações redox de Cr(III) a Cr(VI) ou vice-versa somente pode acontecer na presença de outro par redox, que aceita ou doa os três elétrons necessários. Em ambientes aquáticos naturais os pares redox mais significantes são: $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2(\text{aq})$, $\text{Mn}(\text{II})/\text{Mn}(\text{IV})$, $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$, $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$, $\text{S}^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ e CH_4/CO_2 .

Oxidação do Cr(III). O Oxigênio dissolvido pode oxidar o Cr(III) a Cr(VI), mas a velocidade de oxidação, à temperatura ambiente, é muito baixa. Desta forma, é mais provável que o Cr(III) esteja envolvido em reações concorrentes mais rápidas como a sorção em materiais orgânicos ou inorgânicos em suspensão ou a precipitação na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. O óxido de manganês(IV) parece ser também responsável por muitas oxidações de Cr(III) em ambientes aquáticos. Esse óxido pode ser encontrado na superfície das partículas suspensas ou dos finíssimos grãos de areia. A reação de oxidação do Cr(III) pelo MnO_2 pode ocorrer em três etapas:

- adsorção do Cr(III) na superfície das partículas recobertas por MnO_2 ,
- oxidação do Cr(III) à Cr(VI) pelo MnO_2 ,
- Dessorção dos produtos reacionais, Cr(VI) e Mn(II), do material.

Assim, foi sugerida que a equação da reação global é:



e



O sólido MnOOH(s) decai rapidamente a Mn²⁺. A velocidade de oxidação do Cr(III) depende da área superficial das partículas e da quantidade de MnO₂ presente na superfície dessas [20-21].

Redução do Cr(VI). A decomposição da matéria orgânica e a oxidação de sulfetos, presentes principalmente na descarga de esgotos domésticos e industriais, podem estar envolvidos na redução do Cr(VI) [24]. Minerais contendo Fe(II) como biotita, hematita e algumas argilas e alguns esgotos industriais contendo íons Fe(II) podem também estar envolvidos na redução do Cr(VI) da seguinte forma:



O Fe(III) e o Cr(III) podem ser encontrados como Cr(OH)₃(s) e Fe(OH)₃(s), respectivamente, dependendo do pH [24.]

O Cr(VI) pode ser também reduzido pela matéria orgânica dissolvida e em suspensão como os ácidos húmicos e fúlvicos. Espécies intermediárias de Cr(V) podem ser produzidas e reduzidas para Cr(III) [25-28].

1.3.3. REMOÇÃO DE CRÔMIO PELA ADSORÇÃO EM SÓLIDOS NATURAIS.

1.3.3.1. Processos envolvendo Cr(III).

Como ocorre com outros cátions metálicos, o Cr(III) é fortemente adsorvido pelas partículas de óxidos de Fe e Mn(IV), presentes nos solos e sedimentos, minerais de argila e partículas de areia [20,26,29,30]. Como esse processo é rápido, estima-se que, aproximadamente 90% do Cr(III) introduzido na água, seja sorvido pelos minerais de argila e óxidos de ferro em 24h. Outro processo responsável pela remoção de Cr(III) envolve a adsorção pela matéria orgânica presente na água e nos solos. A eficiência dessa adsorção aumenta com o pH e com a quantidade de matéria orgânica e diminui quando outros cátions metálicos ou ligantes orgânicos dissolvidos estão presentes.

1.3.3.2. Processos envolvendo Cr(VI).

Íons Cr(VI) podem ser removidos pela adsorção sobre óxidos de Mn, Al e Fe, argilas e colóides, presentes em águas e solos. Admite-se que essa remoção envolve, principalmente, uma reação de complexação do Cr(VI) pelos sítios OH superficiais específicos [20]. Davis e Leckie [31] e Benjamin e Bloom [32] observaram que cada complexo superficial de Cr(VI) envolve entre 3 a 4 sítios OH superficiais. Em soluções diluídas, a adsorção do Cr(VI) aumenta com a diminuição do pH seja qual for o adsorvente, sugerindo que a adsorção de Cr(VI) é favorecida quando a superfície dos adsorventes se encontra positivamente carregada, o que acontece em soluções de pH < 7. Investigações da adsorção de Cr(VI) na presença de cátions e ânions competitivos mostraram que cátions do tipo K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, em concentrações da ordem de 10⁻¹ mol L⁻¹, exercem uma leve influência na adsorção de Cr(VI)[29,31]. A faixa de pH no qual a adsorção ocorre é ligeiramente deslocado para valores maiores. A sorção de cátions aumenta a carga superficial positiva, favorecendo a adsorção eletrostática de ânions.

Os ânions podem exercer um drástico efeito na adsorção do Cr(VI) dependendo de sua concentração, da concentração de Cr(VI) na solução, da afinidade da superfície sólida pelo Cr(VI) e pelos íons competitivos e da quantidade de sítios OH superficiais. O intervalo de pH no qual ocorre a adsorção de Cr(VI) sofre desvio para valores menores quando os ânions competidores como Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, mistura de fosfatos ($\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, 1:1) e MoO_4^{2-} encontram-se presentes.

Embora a cinética da adsorção do Cr(VI) não esteja bem documentada, Amacher e colaboradores [33, 34] observaram que a adsorção de Cr(VI) pelas partículas suspensas em águas e solos segue uma cinética lenta, pois a retenção completa de Cr(VI) não é alcançada mesmo após 2 semanas. Esses autores sugeriram que reações irreversíveis ou de reversibilidade lenta como a co-precipitação ou a difusão interna devem estar envolvidas nesse processo.

Resumindo, em ambientes naturais, a sorção de Cr(VI) é altamente influenciada pelas condições eletrostáticas imposta à superfície dos materiais adsorventes pelos cátions e ânion presentes na solução aquosa.

1.3.4. MIGRAÇÃO DE CRÔMIO EM AMBIENTES AQUÁTICOS.

Como foi mencionado anteriormente, a concentração de Cr(III) e Cr(VI) livre em águas e solos, é fortemente dependente do seu estado de oxidação, das condições redox, do pH, da presença de cátions e ânions competidores, da presença de agentes complexantes e de sólidos orgânicos e inorgânicos naturais adsorventes. Consequentemente, o ciclo hidrogeoquímico do Cr é altamente complexo e dependente das condições ambiente local, como mostra a Figura 3.

O Cr(III) apresenta uma migração insignificante nos sistemas naturais, porque os compostos de Cr(III) [$\text{Cr(OH)}_{3(s)}$, $\text{FeCr}_2\text{O}_{4(s)}$, $(\text{Fe}_{1-x}, \text{Cr}_x)(\text{OH})_{3(ss)}$, etc.] precipitam rapidamente num intervalo de pH neutro à alcalino. Como esses compostos são poucos solúveis, mantém baixa a concentração de Cr(III) dissolvido. Sob condições ácidas ($\text{pH}<5$), a concentração de Cr(III) dissolvido pode ser maior do

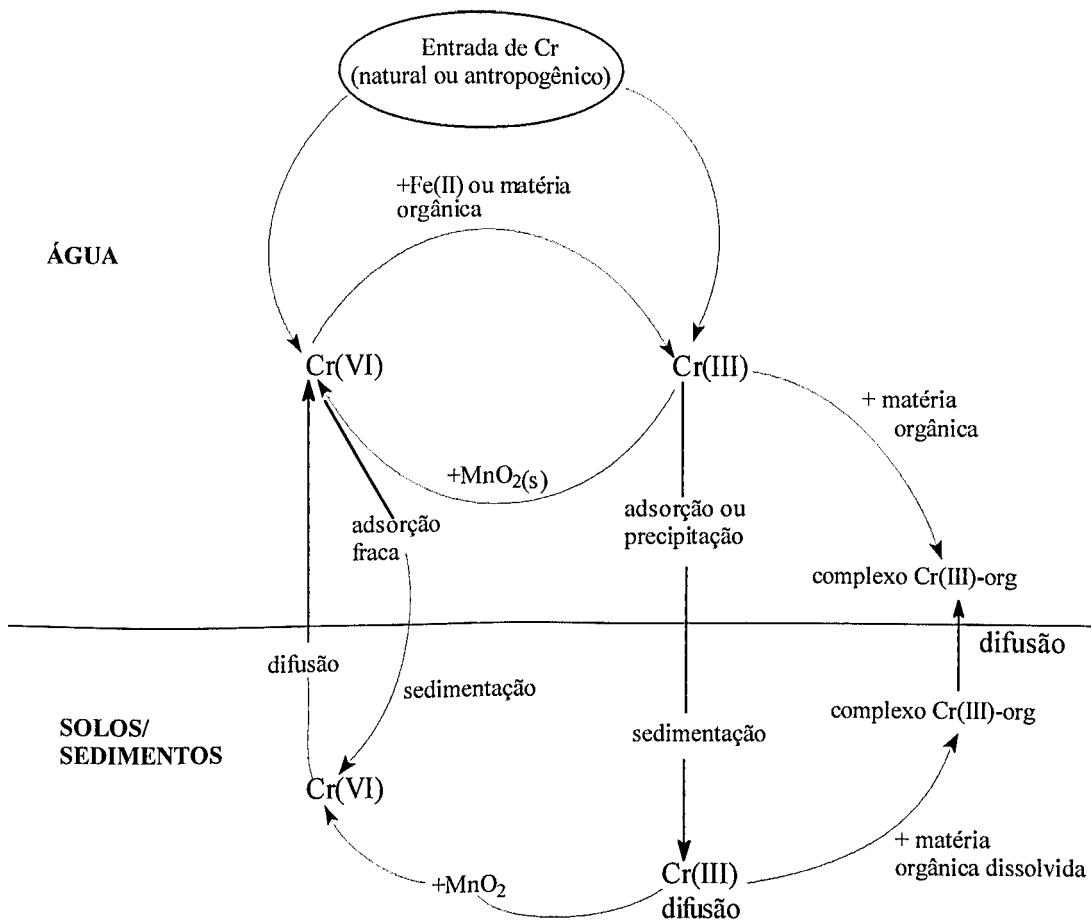


Figura 3 – Ciclo do Crômio em ambiente aquático[20].

que o limite permitido para águas de abastecimento público ($1\mu\text{mol L}^{-1}$). A precipitação e adsorção podem ser inibidas pela complexação com compostos dissolvidos como a matéria orgânica de origem natural [35], causando intensa poluição. Outro processo que favorece a solubilização dos compostos de Cr(III) é a oxidação deste pelo MnO₂, presente na água.

No caso do Cr(VI), dois mecanismos principais controlam a sua mobilidade em ambientes aquáticos [20]: 1) a redução de Cr(VI) a Cr(III), o qual é rapidamente precipitado como Cr(OH)₃ e 2) a adsorção sobre materiais sólidos orgânicos e

inorgânicos. Em ambientes ricos em Fe(II) e matéria orgânica dissolvida, a redução do Cr(VI) ocorre mais rapidamente e a concentração do Cr(III) aquoso resultante será controlada pela solubilidade dos minerais de Cr(III). Em tais casos, a concentração de Cr(VI) poderá ser reduzida para um valor abaixo do limite máximo permitido para águas de abastecimento. Outro processo responsável pela remoção de Cr(VI) de águas é a sua sorção em sedimentos com alta porcentagem de óxidos de Fe e Mn ou em minerais de argilas, sob condições ácidas e oxidantes, na ausência de ânions competidores [20,21,25]. Em águas com elevada concentração de ânions competidores é esperado uma alta mobilidade do Cr(VI) [20].

1.4. PRINCIPAIS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE Cr(III) E Cr(VI)

Considerando-se a complexidade dos mecanismos envolvidos na distribuição das espécies de Cr no ambiente aquático e a elevada toxicidade atribuída ao Cr(VI) comparada ao Cr(III), muitos métodos analíticos foram e vêm sendo ainda propostos para a determinação da concentração de ambas as espécies de Cr em águas e efluentes industriais. A maioria dos métodos analíticos de especiação de Cr descritos na literatura estão baseados na determinação de Cr(VI) e Cr total, tendo em vista a inércia química do Cr(III) frente a muitos reagentes empregados.

1.4.1. MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS

Nessa classe de métodos, a reação entre Cr(VI) e 1,5-difenilcarbazida (DFCI) tem sido largamente explorada porque a DFCI reage seletivamente com Cr(VI) para formar o complexo de Cr(III) com a 1,5-difenilcarbazona (DFCO), Cr^{III}-DFCO, de cor violeta. Esse complexo apresenta elevada absorvividade quando o pH é mantido em 1-2 [36,37]. Como a DFCI é um reagente seletivo para Cr(VI) a concentração de

Cr(III) é obtida por diferença entre as concentrações de Cr(VI) total e de Cr(VI), após oxidação de Cr(III).

O uso da técnica de análise por injeção em fluxo contínuo (FIA) tem contribuído para melhorar a performance analítica do método espectrofotométrico de determinação de Cr(VI) com a DFCI, pois menores consumos de amostra e de reagentes, menores riscos de contaminação e maior frequência de amostragem estão envolvidos [38,39]. Investigações têm sido conduzidas por diversos autores no sentido de aumentar a sensibilidade e melhorar a performance analítica desse método espectrofotométrico, em sistema FIA, como, por exemplo, a redução da dispersão química em sistema on-line, ajuste da concentração e tipo de ácido envolvido na detecção espectrofotométrica do complexo Cr^{III}-DFCO, e melhorias na eficiência dos reatores envolvidos na oxidação de Cr(III) [40-44].

1.4.2. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO ENVOLVENDO PRÉ CONCENTRAÇÃO

Apesar das vantagens do método espectrofotométrico envolvendo a DFCI, em sistema FIA, a sensibilidade não é ainda suficientemente baixa para a especiação de Cr em muitas amostras de águas naturais e residuárias. Para contornar essa limitação, vários procedimentos foram propostos para a pré concentração de Cr(III) e Cr(VI) antes da etapa de detecção. Ohzeki e colaboradores [45] desenvolveram um método rápido e sensível para a determinação de Cr em nível de traço, baseado na pré concentração do complexo Cr^{III}-DFCO sobre uma fina camada de resinas catiônica e aniônica em suspensão, imobilizada em papel de filtro. Os autores encontraram um aumento de sensibilidade da ordem de 100 vezes superior a do método tradicional usando célula de 1 cm.

Peixoto e colaboradores [46] observaram que a sílica gel modificada com óxido de zircônio (IV) era muito eficiente na extração de Cr(VI) de soluções aquosas em pH≈3. O Cr(VI) retido era completamente eluído com tris(hidroxilmetil) metilamina e detectado espectrofotometricamente após reação com DFCI. Por esse

procedimento, Cr(VI) em concentrações tão baixas quanto 2 ppb eram detectados com um desvio padrão de 2,4%. A retenção de Cr(VI), na forma de $\text{CrO}_4^{=}$, se dá por mecanismo de troca iônica, pois o material empregado comporta-se como um trocador aniônico em $\text{pH} \approx 3$. Assim, os autores observaram que, dentre os ânions competidores investigados, $\text{SO}_4^{=}$ e PO_4^{3-} são os principais interferentes na sorção do Cr(VI) sobre o material proposto.

Farag e colaboradores [47] propuseram a imobilização da DFCI sobre espuma de poliuretano, na presença de tricaprilamina como plastificador, para a pré concentração de Cr(VI). O complexo formado é determinado diretamente, por método espectrofotométrico, sem a necessidade de prévia eluição. Osaki e colaboradores [48] investigaram a sorção do complexo $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-DFCO}$ sobre resina XAD-2 para utilização na separação de Cr(VI) de Cr(III) em águas naturais. Os autores observaram que NaCl e β -naftalenosulfonato aumentam a sorção do complexo e este pode ser determinado por espectrofotometria, após eluição com solventes orgânicos. A eluição com metanol forneceu os melhores resultados mas a recuperação do complexo sorvido foi de no máximo 95%, mesmo quando grandes volumes de metanol eram empregados. Outra desvantagem do método é a necessidade de grandes volumes de amostra de água natural (50 L) para a pré concentração.

Manzoori e colaboradores [49] investigaram a pré concentração de Cr(VI) pela sorção do complexo $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-DFCO}$ sobre alumina recoberta com dodecilsulfato de sódio e usaram esse procedimento na especiação de Cr em águas naturais. O complexo era eluído com uma mistura de metanol, acetona e HCl e determinado por espectrofotometria em 540 nm. O Cr total era determinado após oxidação do Cr(III) com KMnO_4 . O desvio padrão relativo para $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(VI) e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr total foram 3,5% e 3,4% e os limites de detecção correspondentes foram $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,033 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Muitos métodos descritos na literatura envolvem também a pré concentração de Cr(III) em linha, seguida da detecção das espécies eluídas por absorção atômica [50-53]. As principais desvantagens apresentadas por muitos métodos envolvendo a

pré concentração de Cr(III) deve-se ao fato da sorção não ser completamente reversível resultando numa baixa sensibilidade e baixa frequência de amostragem. Shah & Devi [50] conseguiram aumentar a sensibilidade em 50 vezes pela pré concentração de Cr(III) sobre resina de ácido hidroxâmico, empregando 100 mL de amostra, durante 50 min. A recuperação de Cr(III) não era completa mesmo após prolongada eluição.

Nagmush e colaboradores [51] investigaram a pré concentração de Cr(III) e Cr(VI) sobre sorbentes de celulose contendo grupos de troca iônica, resinas quelantes e várias resinas de troca iônica convencionais. Os autores observaram que os sorbentes de celulose eram mais eficientes na pré concentração on-line de Cr(III) e Cr(VI) em sistema FIA do que as resinas de troca iônica ou quelantes convencionais. A celulose contendo grupos de ácido fosfônico mostrou-se mais apropriada para a pré concentração de Cr(III) enquanto, para Cr(VI), a celulose contendo grupos de amino quaternário mostrou resultados mais satisfatórios. Ambas as espécies de Cr(III) e Cr(VI) foram detectadas por absorção atômica após eluição com HCl 1 mol L⁻¹ e NaOH 1 mol L⁻¹, respectivamente. Limites de detecção de 0,78 e 1,40 µg L⁻¹ para Cr(III) e Cr(VI) foram obtidos, respectivamente, para um volume de amostra aspirado de 50 mL. O estudo de cátions e ânions interferentes mostrou que SO₄⁼, NO₃⁻ e Cl⁻, esses dois últimos em menor extensão, diminuem a sorção de Cr(VI) e, dentre os cátions competidores, o Fe(III) é o que exerce interferência mais significativa na sorção de Cr(III) mas, essa interferência pode ser bastante minimizada com a adição de fluoreto.

Céspion-Romero e colaboradores [52] propuseram um método de determinação de Cr(III) e Cr total em sistema FIA, com detecção por absorção atômica, baseado no uso de uma mini coluna empacotada com resina quelante de ácido poliaminofosfônico, (20-30 mesh), seletiva para Cr(III). O Cr(III) e Cr total retidos eram determinados após eluição com ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹ e detecção por absorção atômica. O Cr total foi obtido através da eficiente redução de Cr(VI) a Cr(III) com ácido ascórbico. O método apresentou um limite de detecção para Cr(III)

e Cr total fora $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ e recuperação de 97-101% para Cr(III) ($10\text{-}40 \mu\text{g L}^{-1}$) e 99-102% para Cr(VI) ($10\text{-}40 \mu\text{g L}^{-1}$).

Ou-Jang & Jen [53] investigaram a pré concentração do complexo aniónico Cr^{III}-EDTA e de Cr(VI) sobre resina de troca aniónica, Dowex 1-X8. Os fatores que afetam as condições para a formação do quelato e as condições para a retenção e dessorção foram investigados. O grau de enriquecimento do complexo Cr^{III}-EDTA e do Cr(VI) depende da carga do íon, da vazão e do tempo de contato da amostra com a resina. Os autores observaram uma recuperação de 100% para o quelato Cr^{III}-EDTA e de 97-104% para Cr(VI) quando o enriquecimento era realizado em pH 4-7 e em 3-7, respectivamente, durante 20 min. Cloreto, nitrato, sulfato e fosfato são os principais ânions interferentes, enquanto Fe(III) exerce interferência significativa quando presente em concentrações superiores a 5 mg L^{-1} .

A alumina ativada vem sendo também explorada na pré concentração de Cr(III) e Cr(VI) em sistema FIA, devido às suas propriedades como trocador catiônico e aniónico, em meios básico e ácido, respectivamente. Ambas as espécies de Cr retidas eram eluídas da coluna e detectadas por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido, ICP-AES [54,55], ou espectrometria de absorção atômica [56].

Sperling e colaboradores [56] investigaram detalhadamente as condições para melhorar a eficiência da sorção de Cr(III) e Cr(VI) sobre a alumina ativada, em sistema FIA, com detecção por absorção atômica. Os autores observaram que a sorção seletiva de Cr(III) e Cr(VI) eram obtidas, respectivamente, em pH 2 e 7, mantidas com tampão Clark-Lubs. Cr(III) e Cr(VI) retidos eram eluídos com soluções de $\text{HNO}_3 1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{NH}_3 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Nessas condições, uma eficiência de retenção de 80 e 92% foram encontradas para Cr(III) e Cr(VI), respectivamente, fornecendo um aumento de sensibilidade de 25 vezes para um volume de carregamento de amostra de 3 mL e frequência de amostragem de 55 amostra/h. O limite de detecção do método fora $1,0$ e $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cr(III) e Cr(VI), respectivamente. Embora a sorção não seja completa o processo sorção/eluição é altamente reproduzível; uma precisão de 2% foi encontrada na análise de soluções de

Cr(III) contendo 50 µg L⁻¹. O estudo de interferentes mostrou que Fe³⁺ e Al³⁺ exercem interferência significativa na sorção e determinação de Cr(III) enquanto SO₄²⁻ e PO₄³⁻ são os interferentes mais sérios para Cr(VI).

Beinrohr e colaboradores [57] contornaram o efeito de ânions competidores empregando coluna de alumina ativada, em pH 7, para a pré concentração de Cr(III) em sistema FIA. O Cr(III) era posteriormente eluído com HCl 1 mol L⁻¹ e detectado por espectrometria de absorção atômica. A concentração de Cr total foi determinada após redução eletroquímica de Cr(VI) a Cr(III), sobre eletrodo de carbono vítreo reticulado, que é pré concentrado junto com Cr(III) na amostra.

1.4.3. MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

Muitos métodos eletroanalíticos encontram-se também descritos na literatura para a determinação de Cr(III) e Cr(VI). Um método polarográfico de pulso diferencial foi proposto para a determinação de Cr(VI) em águas naturais, na faixa de concentração de 10⁻⁸ mol L⁻¹, baseado na redução eletroquímica de Cr(VI) a Cr(III) num eletrodo gotejante de Hg, em -0,12 V vs Ag/AgCl (NaCl 3 mol L⁻¹) [58].

Cox e Kulesza [59] utilizaram um eletrodo de Pt modificado com filme de poli(4-vinilpiridina) para a pré concentração de Cr(VI) por mecanismo de troca iônica. A redução eletroquímica do Cr(VI) produziu um pico de redução que era proporcional à sua concentração na faixa de 10⁻⁶ a 10⁻⁸ mol L⁻¹. O método era livre de interferentes, exceto pela causada pelo Cr(III) que provocava a passivação do eletrodo. Essa interferência foi contornada com a adição de F⁻ à solução do eletrólito. Baseado nesse fato, Cox e colaboradores [60] propuseram a determinação polarográfica de Cr(VI) em solução de NaF 0,2 mol L⁻¹, em substituição ao hidróxido de sódio, tartarato de amônio ou acetato de amônio, normalmente usados como eletrólito suporte. Com NaF 0,2 mol L⁻¹, foi obtida a melhor combinação envolvendo alta sensibilidade e linha de base mais definida, resultando num limite de detecção de 1,6x10⁻⁸ mol L⁻¹.

Um método baseado no emprego da técnica voltametria de redissolução catódica [61] foi também proposto para a determinação de baixas concentrações de Cr(VI) e Cr total em água do mar e em águas naturais. Esse método baseia na pré concentração do complexo Cr(III) com ácido dietilenotriaminatetracético em eletrodo de gota de Hg pendente. O limite de detecção desse método para Cr(VI) é 0,1 nmol L⁻¹, num tempo de deposição de 2 min. O Cr total foi determinado após irradiação-UV da amostra, em seu pH original.

Malakhova e colaboradores [62] investigaram a adsorção do complexo Cr^{III}-DFCO num eletrodo de grafite, em solução de H₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹, seguida da determinação por voltametria de redissolução. Os autores observaram que o complexo era adsorvido no eletrodo, em potencial de circuito aberto, num intervalo de 0,55-0,30 V.

Paniagua e colaboradores [63] usaram um eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM) com DFCI para a especiação de Cr(VI) e Cr(III). Esse eletrodo foi confeccionado misturando-se a DFCI com o grafite e óleo mineral. O método envolve a pré concentração de Cr(VI) no EPCM através do complexo Cr^{III}-DFCO, que é formado pela reação entre a DFCI no eletrodo e o Cr(VI) na solução. A quantidade desse complexo é determinada por voltametria, pela corrente de pico anódica, que é proporcional à concentração de Cr(VI) na solução desde 10⁻⁸ a 10⁻⁵ mol L⁻¹. Um limite de detecção de 1,3x10⁻⁸ mol L⁻¹ foi obtido para Cr(VI). O Cr(III) é determinado pelo mesmo procedimento, após oxidação a Cr(VI) com H₂O₂, em meio alcalino.

Investigações prévias realizadas em nossso laboratório com o EPCM proposto por Paniagua e colaboradores [63] mostraram que esse eletrodo apresenta baixa reproduzibilidade para soluções de Cr(VI) de mesma concentração, provavelmente devido a dificuldade da renovação da superfície do mesmo, a qual tem sido feita mediante um corte de um disco, de 1 mm de diâmetro, da pasta de carbono modificada. Esse tipo de regeneração da superfície exige, para se evitar problemas de reproduzibilidade, que a DFCI se encontre homogeneamente distribuída no interior da pasta de carbono. Outro problema provavelmente responsável pela baixa

reprodutibilidade do EPCM pode ser atribuída à perda da DFCI do eletrodo, pois correntes menores eram observadas à medida que varreduras sucessivas eram realizadas. Assim, a utilização desse eletrodo na determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras naturais águas

1.5. OBJETIVOS DO TRABALHO

Considerando-se que Cr(III) e/ou Cr(VI), principalmente, podem ser encontrados em concentrações muito baixas, dependendo das condições redox e da presença de partículas suspensas na água, foi proposto no presente trabalho uma metodologia de elevada sensibilidade e seletividade para a determinação da especiação de Cr em águas e efluentes industriais. Para tanto, investigou-se a imobilização da DFCI sobre a superfície da sílica gel modificada com a finalidade de preparar um eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM) com propriedades para a pré concentração de Cr(VI) e determinação de Cr(VI)/Cr(III) presentes em amostras de curtume. Para tanto, investigações dos parâmetros envolvidos na pré concentração e determinação analítica do complexo de Cr(III)-DFCO retido pelo EPCM foram conduzidas.

O Cr(III) foi determinado pela mesma metodologia, após oxidação a Cr(VI) com $KMnO_4$, em meio ácido, após remoção da matéria orgânica com uma mistura de ácido nítrico e sulfúrico.

CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1- REAGENTES E SOLUÇÕES.

Todas as soluções estoque foram preparadas com água deionizada ($18,2\text{ M}\Omega\text{ cm}^{-1}$, Milli-Q_{plus},) a partir de quantidades adequadas do reagente, grau PA. A partir das soluções estoque foram preparadas as soluções de trabalho, mais diluídas.

Solução tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ pH 8,0: Foi preparada dissolvendo-se 7,89g de fosfato de potássio monobásico (KH₂PO₄H₂O, Merck, PA) e 1,71 g de fosfato de sódio dibásico (Na₂HPO₄.7H₂O, Carlo Erba, PA) com água deionizada, até volume próximo de 1L. O pH da solução foi corrigido para 8,0 com solução de NaOH 0,05 mol L⁻¹ empregando-se pHmetro-QUIMIS e eletrodo de vidro combinado (Analion). Em seguida, o volume foi completado para 1L.

Solução tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ pH 7,0: A solução tampão fosfato foi preparada como anteriormente, apenas ajustando-se o pH para 7,0.

Solução de 1,5-difenilcarbazida 0,5% (m/V): Foi preparada pela dissolução de 0,001 g do reagente em 100 μL de álcool etílico (Vetec, PA) e 1,90 mL de solução tampão fosfato pH 8. Essa solução foi usada para a funcionalização da sílica gel modificada e acoplada com glutaraldeído.

Solução de glutaraldeído 2,5% (DFCI): Foi preparada pela diluição de 2,5 mL de solução de glutaraldeído 50% (Sigma) para 50 mL com solução tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0.

Solução de 1,5-difenilcarbazida (DFCI) 0,5% em acetona: Dissolveu-se 25 mg de DFCI (Sigma, PA) em acetona (Vetec, PA) e o volume foi completado para 50 mL com esse solvente. Essa solução foi preparada antes do uso para a determinação espectrofotométrica do Cr(VI).

Solução de azoteto de sódio 0,5%: Dissolveu-se 0,5 g de NaN₃ (Vetec) em água deionizada e o volume foi completado para 100mL.

Solução de permanganato de Potássio: Dissolveu-se 3,25 g de KMnO₄ (Vetec) em 100 mL de água deionizada, conforme procedimento descrito na literatura [64]. A padronização da solução foi realizada com oxalato de sódio (Merck), obtendo-se uma concentração de KMnO₄ de 0,170 mol L⁻¹.

Solução padrão de K₂Cr₂O₇ 0,1 mol L⁻¹: Dissolveu-se 29,4 g de K₂Cr₂O₇ (Merck), seco a 120 °C, durante 4 h, e diluiu-se com água deionizada para 1000 mL.

2.2. PURIFICAÇÃO DO GRAFITE EM PÓ.

Tratou-se o grafite em pó com uma solução de HCl 1,0 mol L⁻¹, sob agitação, durante 2 h. Em seguida, filtrou-se a mistura sob vácuo e o grafite foi lavado com água deionizada até pH neutro. Repetiu-se esse procedimento por mais uma vez. Posteriormente, tratou-se o grafite com solução de Na₂EDTA 0,01 mol L⁻¹ em pH 10. A solução foi mantida sob agitação por 2 h. Após, filtrou-se sob vácuo e lavou-se o grafite com água deionizada até pH neutro. Em seguida, o grafite foi transferido para um bêquer contendo água deionizada, mantendo o sistema sob agitação durante 1 h. Filtrou-se e repetiu-se novamente o experimento. Finalmente, o grafite foi colocado em estufa à temperatura de 50°C até secar completamente.

2.3. PREPARAÇÃO DA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA COM 1,5-DIFENILCARBAZIDA.

2.3.1. LIMPEZA E ATIVAÇÃO DA SÍLICA GEL.

5,00 g de sílica gel (VETEC, 70-230 mesh) foram colocados em um bêquer de 1L. Adicionou-se 250 mL de solução de ácido nítrico 5%. A mistura foi levada à ebulação durante 30 min. Posteriormente, a sílica gel foi filtrada em um filtro de

Solução de permanganato de Potássio: Dissolveu-se 3,25 g de KMnO₄ (Vetec) em 100 mL de água deionizada, conforme procedimento descrito na literatura [64]. A padronização da solução foi realizada com oxalato de sódio (Merck), obtendo-se uma concentração de KMnO₄ de 0,170 mol L⁻¹.

Solução padrão de K₂Cr₂O₇ 0,1 mol L⁻¹: Dissolveu-se 29,4 g de K₂Cr₂O₇ (Merck), seco a 120 °C, durante 4 h, e diluiu-se com água deionizada para 1000 mL.

2.2. PURIFICAÇÃO DO GRAFITE EM PÓ.

Tratou-se o grafite em pó com uma solução de HCl 1,0 mol L⁻¹, sob agitação, durante 2 h. Em seguida, filtrou-se a mistura sob vácuo e o grafite foi lavado com água deionizada até pH neutro. Repetiu-se esse procedimento por mais uma vez. Posteriormente, tratou-se o grafite com solução de Na₂EDTA 0,01 mol L⁻¹ em pH 10. A solução foi mantida sob agitação por 2 h. Após, filtrou-se sob vácuo e lavou-se o grafite com água deionizada até pH neutro. Em seguida, o grafite foi transferido para um béquer contendo água deionizada, mantendo o sistema sob agitação durante 1 h. Filtrou-se e repetiu-se novamente o experimento. Finalmente, o grafite foi colocado em estufa à temperatura de 50°C até secar completamente.

2.3. PREPARAÇÃO DA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA COM 1,5-DIFENILCARBAZIDA.

2.3.1. LIMPEZA E ATIVAÇÃO DA SÍLICA GEL.

5,00 g de sílica gel (VETEC, 70-230 mesh) foram colocados em um béquer de 1L. Adicionou-se 250 mL de solução de ácido nítrico 5%. A mistura foi levada à ebulação durante 30 min. Posteriormente, a sílica gel foi filtrada em um filtro de

porcelana porosa, lavada várias vezes com água deionizada e seca em estufa a 95°C durante 2 h. Após resfriada em dessecador, a sílica foi colocada em um cadinho de porcelana e levada à mufla, a 150°C por 5 h para promover a ativação da superfície da sílica. Após resfriada em dessecador, a sílica foi guardada em frasco de polipropileno.

2.3.2. MODIFICAÇÃO DA SÍLICA GEL VIA SILANIZAÇÃO.

Transferiu-se 0,20 g de sílica gel ativada para um bequer de 20 mL e adicionou-se 8,0 mL de uma solução de HCl pH 3,45. Posteriormente, adicionou-se 1,0 mL de 3-aminopropiltrietoxisilano e o pH foi reajustado para 3,45. A mistura foi levada a 75°C em banho de água por 150 min, com agitação a cada 15 min. A sílica gel silanizada foi filtrada, lavada e seca em estufa por 95°C durante 2 h e armazenada em frasco de polipropileno.

2.3.3. ACOPLAMENTO DA SÍLICA GEL SILANIZADA COM GLUTARALDEÍDO.

À 0,20 g da sílica gel silanizada foram adicionados 17,5 mL de solução de glutaraldeído 2,5 % em solução tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0. O sistema foi mantido sob agitação em temperatura ambiente durante 30 min. O material foi filtrado e lavado várias vezes com água deionizada e seco em estufa, a 95°C, por 2 h.

2.3.4. IMOBILIZAÇÃO DA 1,5-DIFENILCARBAZIDA NA SÍLICA GEL SILANIZADA E ACOPLADA COM GLUTARALDEÍDO.

À 0,20 g de sílica gel silanizada e acoplada com glutaraldeído foi adicionado 2mL de solução de 1,5-difenilcarbazida 0,05 %. O sistema foi mantido em agitação durante 2 ½ h . O material obtido foi lavado com solução tampão fosfato pH 8,0 e posteriormente com água deionizada. Em seguida foi seco em estufa à 100°C durante 2 h.

2.4. PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS.

2.4.1. PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE REFERÊNCIA COM CAPILAR DE LUGGIN.

Um eletrodo de Ag/AgCl foi obtido utilizando-se a célula eletrolítica esquematizada na Figura 4. Um fio de Ag e um fio de Pt usados como ânodo e cátodo, respectivamente, foram imersos numa solução de KCl 0,1 mol L⁻¹. A eletrodeposição do AgCl no ânodo de Ag foi realizada sob corrente constante de 10 mA, durante 2h, utilizando o Potenciómetro/Galvanostato PAR-273A.

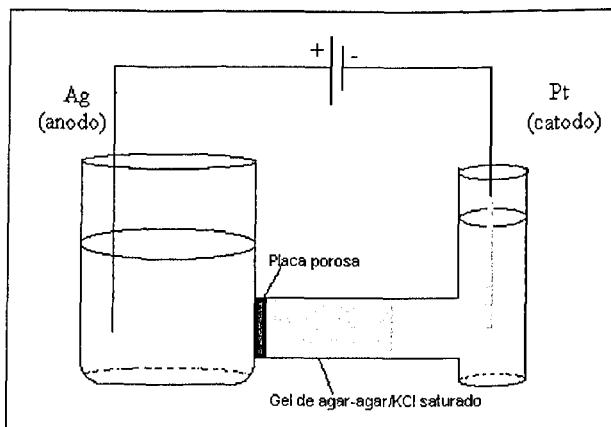


Figura 4: Representação esquemática da célula eletrolítica empregada para a eletrodeposição de cloreto de prata sobre o fio de prata. Solução eletrolítica: KCl 0,1 mol L⁻¹.

O fio de Ag recoberto com filme de AgCl foi colocado numa solução de KCl 3 mol L⁻¹, saturada com AgCl, contida num tubo de vidro (diâmetro interno 7 mm) tendo sua extremidade inferior alongada, tipo capilar de Luggin. A ponta desse capilar foi fechado com caolim sinterizado. O esquema do eletrodo de referência encontra-se representado na Figura-5.

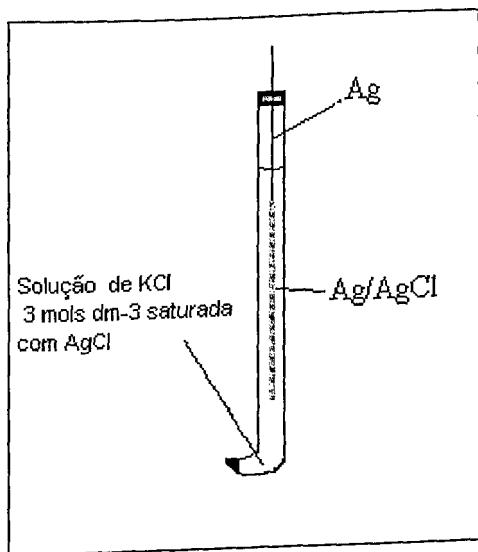


Figura 5- Representação esquemática do eletrodo de referência com capilar de LUGGIN.

2.4.2. PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE PASTA DE CARBONO (EPC).

A pasta de carbono foi obtida misturando-se 0,5g de grafite em pó com 120 μL de óleo mineral em um almofariz de ágata, até completa homogeneização. A pasta foi colocada na extremidade inferior de um tubo de vidro (diâmetro, ϕ , de 6 mm) numa espessura de 1 mm e prensada. A espessura foi controlada por meio de um cilindro de aço inoxidável (contato elétrico) devidamente adaptado no interior do tubo, como mostra a Figura 6.

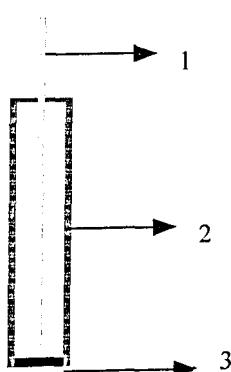


Figura 6. Eletrodo de pasta de carbono (6mm de diâmetro interno). (1) cilindro de aço inoxidável; (2) tubo de vidro e (3) pasta de carbono.

2.4.3. PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO (EPCM) COM SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA COM 1,5-DIFENILCARBAZIDA (SI-DFCI).

O eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM) foi preparado a partir da mistura de 0,275g de grafite em pó, 120 μL de óleo mineral e 0,225g de Si-DFCI, em um almofariz de ágata, até completa homogeneização. Após preparação da pasta, esta foi colocada na extremidade inferior de um tubo de vidro (diâmetro, ϕ , de 6 mm), conforme descrito no item 2.4.2.

A proporção de Si-DFCI e grafite usada na preparação do EPCM foi de 55% e 45%, respectivamente. Essa proporção foi a mesma utilizada pelo grupo de eletroanalítica do IQ-UFU com eletrodos de pasta de carbono modificado com a sílica gel modificada e funcionalizada com íons piridínio (Si-Py). Esse material apresenta propriedades de pré concentração, por mecanismo de troca iônica. Os estudos realizados com o eletrodo de pasta de carbono modificado com Si-Py mostraram que a quantidade máxima de Si-Py (material isolante) no EPCM deveria ser de 45%. Uma quantidade maior que 45% levava a um aumento na resistência elétrica do EPCM, enquanto quantidades menores que 45% mostraram-se

inadequadas, pois menores quantidades do substrato desejado era retida pelo EPCM, causando uma menor sensibilidade do método eletroquímico. No presente trabalho, eletrodos de pasta de carbono modificados com Si-DFCI, em proporções menores que 45%, também apresentaram menor sensibilidade na pré concentração de Cr(VI).

Outro fator importante na preparação do EPCM foi a quantidade de óleo mineral usada na preparação da pasta. Assim, estudos de otimização foram realizados, onde se concluiu que 120 μ L de óleo mineral deveria ser utilizado para cada 0,5 g de material sólido. Quantidades menores de óleo mineral não formavam a pasta e quantidades maiores provocava um aumento na resistência elétrica do EPCM, afetando a sensibilidade do eletrodo.

2.5. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.

Todas as soluções aquosas utilizadas nas investigações eletroquímicas foram previamente desoxigenadas durante 15 min. Os voltamogramas cílicos (VCs) foram obtidos pelo equipamento Potenciómetro/Galvanostato PAR-273 A, empregando-se um fio de Pt e Ag/AgCl (KCl 3,0mol L⁻¹) como eletrodos auxiliar e de referência, respectivamente.

2.6. TRATAMENTO DO ELETRODO DE TRABALHO EPCM.

O EPCM foi submetido a um tratamento antes de sua utilização na pré concentração de Cr(VI). Esse tratamento foi realizado colocando-se o eletrodo numa célula eletrolítica contendo solução desoxigenada de H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e aplicando-se um potencial de 1,2V vs Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹), durante 15 s. Após esse período de tempo eram registrados 3 VCs sucessivos, na faixa de 1,2 à – 0,7 V para a estabilização da corrente de pico, em potencial próximo de –0,45 V, devido a redução

da DFCO. Após esse tratamento, o EPCM era usado para a pré concentração de Cr(VI), na forma do complexo Cr(III)-DFCO, e a quantidade de Cr retido era determinada pelo aumento da corrente de redução da DFCO.

2.7. DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE ELÉTRONS ENVOLVIDOS NA REDUÇÃO DO Cr(VI) SOBRE ELETRODO DE PASTA DE CARBONO.

Esse experimento foi conduzido por eletrólise, de 25 mL de solução desoxigenada de H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹, a potencial constante de -0,2V vs Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹), empregando-se Pt como eletrodo auxiliar. A pasta de C foi adaptada sobre a superfície plana de um disco de aço inoxidável (contato elétrico), de 36,5 mm de diâmetro, fixado na extremidade inferior de um tubo de vidro de 37 mm de diâmetro interno e 50 cm de altura, como mostra a Figura 7. A eletrólise foi mantida até a corrente atingir um valor próximo de 10 µA. Posteriormente, foram adicionados 300 µL de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ 0,01mol L⁻¹ e a eletrólise foi continuada até a corrente atingir o valor próximo de 10 µA.

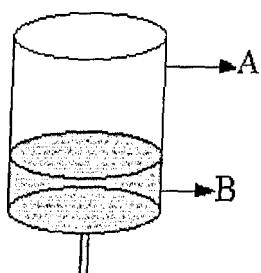


Figura 7 - Representação esquemática do sistema utilizado na eletrólise da dicromato. A: tubo de vidro de 37 mm de diâmetro interno e 50 cm de altura. B: disco de aço inox de 36,5 mm de diâmetro.

2.8. PRÉ CONCENTRAÇÃO DE Cr(VI) SOBRE O EPCM E AVALIAÇÃO DA QUANTIDADE RETIDA.

Essa investigação foi conduzida em função do tempo de contato do EPCM com soluções de $K_2Cr_2O_7$, acidificadas com H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹, e em função da concentração de $Cr_2O_7^{2-}$ na solução em circuito aberto. Após o contato, o EPCM era retirado da solução, lavado com água deionizada e colocado dentro de uma célula eletroquímica contendo solução desoxigenada de H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹ para a obtenção do respectivo VC avaliação da respectiva quantidade de Cr(VI) retida . Os VCs foram obtidos no intervalo de potencial de 1,2V à -0,7V com velocidade de varredura de 50mV s⁻¹.

2.9. VERIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE Cr(VI) EMPREGANDO O EPCM.

2.9.1. DETERMINAÇÃO DA FAIXA LINEAR DE RESPOSTA DO EPCM PARA Cr(VI).

Essa investigação foi conduzida empregando-se 25 mL de soluções padrão de $K_2Cr_2O_7$, acidificadas com H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹. O EPCM foi imerso em cada solução, respectivamente, mantida sob agitação, durante 20 min. Após esse tempo, o EPCM foi lavado com água deionizada e transferido para uma célula eletroquímica contendo solução de H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹, previamente desoxigenada, para a obtenção do respectivo VC. Os VCs foram obtidos no intervalo de potencial de 1,2V à -0,7V com velocidade de varredura de 50mV s⁻¹. A partir dos VCs construiu-se uma curva da corrente de pico catódica (I_{PC}), obtido em potencial próximo de -0,4V, em função da concentração de $Cr_2O_7^{2-}$ na solução padrão, para avaliar a faixa linear da resposta do EPCM para Cr(VI). Alternativamente, gráficos de I_{PC} , obtidos em potencial

próximo de -0,2V foram também construídos em função da concentração de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ na solução padrão.

Numa metodologia alternativa, o VC do EPCM foi também obtido na própria solução da amostra simulada, após contato do EPCM, durante 20 min, com essa solução. Gráficos de I_{pc} obtidos em potencial próximo de -0,4V em função da concentração de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ na solução padrão foram também obtidos.

2.9.2. DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE DETECÇÃO DE Cr(VI) PELO EPCM.

Para a determinação do limite de detecção (LD) de Cr(VI) pelo EPCM foram obtidos 10 VCs de soluções desoxigenadas de H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹ e obtido o desvio padrão da corrente na região do potencial de pico, E_{pc} , dos VCs investigados. O valor do LD do EPCM para Cr(VI) foi calculado a partir da concentração de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ na solução que fornecerá um valor de I_{pc} , em -0,48 V, correspondente a 3 vezes o desvio padrão da corrente residual obtida nesse mesmo potencial.

2.10. COLETA E ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS DE EFLUENTES.

As amostras de efluentes de uma indústria de curtume foram coletadas em 3 pontos diferentes da estação de tratamento. De acordo com os pontos de amostragem, os efluentes coletados são classificados como efluente bruto, efluente equalizado e efluente pré-tratado. O efluente bruto é aquele que sai após a etapa de curtimento do couro com sulfato de crômio (III). Posteriormente, em outro tanque, o efluente bruto passa por uma grade e se mistura com outros efluentes disponíveis na planta industrial para que o pH da mistura resultante atinja o valor mais próximo possível de 9. Esse processo é chamado de equalização e o respectivo efluente obtido é conhecido

como efluente equalizado. Após a equalização, o efluente passa pelos processos de Coagulação, Floculação e Decantação, obtendo-se, assim, o efluente pré-tratado.

Todas as amostras de efluentes coletadas foram acidificadas com ácido sulfúrico até pH 2 e armazenados em frascos de polietileno, previamente limpos com uma solução de HNO₃ 1:1. As soluções foram guardadas em geladeira a 4 °C.

2.11. METODOLOGIA ELETROQUÍMICA PARA A DETERMINAÇÃO DE Cr(VI) E Cr(III) EM EFLUENTES DE CURTUME EMPREGANDO O EPCM.

2.11.1. DIGESTÃO DA AMOSTRA.

A amostra foi tratada previamente para eliminação da matéria orgânica. Para essa digestão foram adicionados 6 mL de H₂SO₄ concentrado e 2 mL de HNO₃ concentrado 'a 20 mL da solução da amostra. A mistura foi levada à ebulação em chapa de aquecimento até que o volume da solução fosse reduzido para 5mL. Após resfriamento, a solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água deionizada. Essa solução foi designada como *solução 1*.

2.11.2. DETERMINAÇÃO DE Cr(VI).

Para a determinação de Cr(VI) nas amostras de efluentes transferiram-se 5 mL da *solução 1* para um balão volumétrico de 50 mL e completou-se o volume com água deionizada. A solução obtida foi designada como *solução 2*. 25 mL da *solução 2* foram transferidos para um becker de 50 mL e o EPCM foi colocado em contato com essa solução, sob agitação, durante 20 min. Após esse tempo, o eletrodo foi lavado com água deionizada e colocado numa solução de H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, previamente desoxigenada e para a obtenção do VC.

Esse procedimento foi repetido após adição de 50 a 100µL de

solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ 1×10^{-5} mol L $^{-1}$ à 25 mL da *solução 2*. A partir dos VCs obtidos, construiu-se uma curva de I_{PC} , obtido próximo de -0,48V, em função do volume da alíquota de solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ adicionado. A partir dessa curva foi obtida a concentração de Cr(VI) presente na *solução 2* e, a partir dessa, obteve-se a concentração de Cr(VI) na solução do efluente de curtume em questão.

Os resultados obtidos por essa metodologia foram comparados com os obtidos pelo método espectrofotométrico, baseado na formação do complexo da reação entre Cr(VI) e 1,5-difenilcarbazida [65].

2.11.3. DETERMINAÇÃO DE Cr(III).

Para a determinação de Cr(III) nos efluentes de curtume coletados, uma etapa prévia de oxidação a Cr(VI) foi realizada, empregando-se a metodologia proposta pelo Standard Methods [65], após eliminação da matéria orgânica da solução da amostra com H_2SO_4 concentrado e HNO_3 concentrado. Para a oxidação de Cr(III), transferiu-se 20 mL da *solução 1* para um erlemeyer de 125mL, e adicionou-se 8 gotas de $KMnO_4$ 0,17mol L $^{-1}$. A solução foi mantida sob ebulação até obter uma cor vermelho escuro. Posteriormente, adicionou-se 1mL de solução de NaN_3 0,5%, gota a gota, e aqueceu-se o sistema até a eliminação completa do $KMnO_4$. A solução final, de cor amarelo clara, foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL. Essa solução foi designada como *solução 3*. Essa solução foi diluída (*solução 4*) numa proporção suficiente para que a concentração de Cr(VI) total atingisse um valor entre 10^{-8} e 10^{-7} mol L $^{-1}$. A concentração de Cr(VI) total na *solução 4* foi determinada pelo método da adição padrão, conforme procedimento descrito no item 2.11.2. A partir dessa concentração, obteve-se a concentração de Cr(III) no efluente de curtume em questão, pela diferença entre as concentrações de Cr(VI) total e de Cr(VI).

2.12. METODOLOGIA DE DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE Cr(VI) E Cr(III) EM AMOSTRAS DE EFLUENTES DE CURTUME.

A metodologia utilizada para a determinação de Cr(VI) e Cr(III) foi baseada na proposta pelo Standard Methods para Cr(VI) em amostras de águas e efluentes [65].

2.12.1. DETERMINAÇÃO DE Cr(VI).

Transferiram-se 10 mL da amostra digerida (*solução 1*) , conforme procedimento descrito no item 2.11.1, para 4 balões volumétricos de 50 mL. Foram adicionados 0, 200, 400 e 600 μL da solução $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} e então, 2 mL da solução de DFCI 0,5% recém preparada. Após 5 min completou-se o volume com água deionizada e procedeu-se a leitura da absorbância das respectivas soluções a 540 nm em espectrofotometro HACH – modelo DR/4000V, utilizando-se uma célula de quartzo, com caminho óptico de 1 cm . A concentração de Cr(VI) na *solução 1* foi determinada a partir da curva de A_{540} vs volume da alíquota da solução padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} adicionado à *solução 1*. A partir dessa concentração foi determinada a concentração de Cr(VI) na amostra do efluente em questão.

2.12.2. DETERMINAÇÃO DE Cr(III).

Transferiram-se 10 mL da amostra de efluente digerida e oxidada (*solução 3*) para 4 diferentes balões volumétricos de 50 mL e adicionou-se 0, 200, 400 e 600 μL da solução padrão $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} e, então, 2 mL da solução de DFCI recém preparada. Após 5 min completou-se o volume com água deionizada, procedeu-se a leitura da absorbância das respectivas soluções a 540 nm em espectrofotometro HACH – modelo DR/4000, empregando célula de quartzo, com caminho óptico de 1 cm. A concentração de Cr(VI) total na *solução 3* foi determinada

a partir da curva de A_{540} vs volume da alíquota da solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ adicionado à solução 3. A partir dessa concentração foi determinada a concentração de Cr(VI) total na amostra do efluente em questão.

Dessa forma a quantidade de Cr(III) foi determinada pela diferença entre o Cr(VI) total e o Cr(VI).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

3.1. IMOBILIZAÇÃO DA DFCI SOBRE A SÍLICA GEL QUÍMICAMENTE MODIFICADA.

A modificação química foi realizada após ativação da sílica gel, previamente limpa com o ácido nítrico 5% e água deionizada, conforme descrito na Parte Experimental, item 2.3.2. A ativação é importante pois possibilita o ataque dos grupos silanóis (Si-OH) superficiais pelo 3-aminopropiltrietoxisilano, responsável pela modificação química da sílica, que ocorre de acordo com o esquema ilustrado na Figura 8.

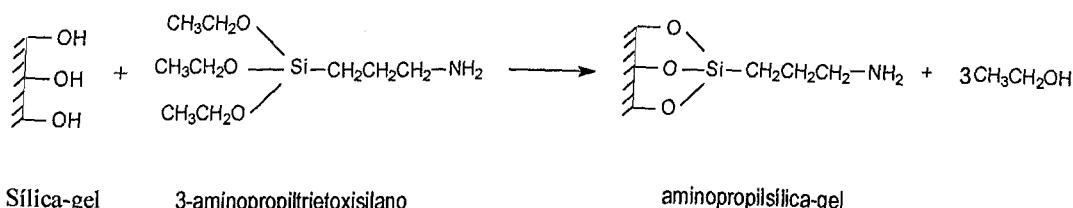


Figura 8: Modificação química da superfície da sílica-gel com 3-aminopropiltrietoxisilano para obtenção da aminopropilsílica gel.

Para a imobilização da 1,5-difenilcarbazida (DFCI) sobre a sílica gel quimicamente modificada utilizou-se o glutaraldeído como agente ligante. O glutaraldeído apresenta um grupo carbonila, C=O, que possui uma densidade de carga negativa localizada sobre o átomo de oxigênio. Em meio ácido, esse átomo pode se ligar ao próton, H⁺, através de um dos pares de elétrons livre, aumentando a deficiência de elétrons do átomo de carbono da carbonila. Essa deficiência favorece o ataque do par de elétrons livre do átomo de N do grupo amina, presente na sílica gel quimicamente modificada, levando ao surgimento de uma densidade de carga positiva sobre o átomo de N. Isso facilita o ataque do átomo de O sobre o de H do grupo amino com a formação e perda de uma molécula de água. O acoplamento do glutaraldeído à aminopropilsílica gel encontra-se ilustrado na Figura 9 a seguir.

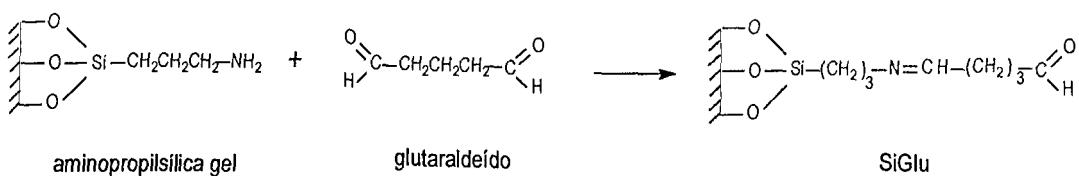
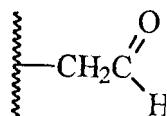


Figura 9: Acoplamento da 3-aminopropilsílica gel com glutaraldeído para obtenção da aminopropilsílica gel acoplada com glutaraldeído (SiGlu).

A imobilização da DFCI sobre o aminopropilsílica gel e acoplada com glutaraldeído (SiGlu) deve envolver mecanismo quase semelhante, exceto que, nesse caso, deve haver envolvimento também do C_α conforme esquema proposto na Figura 10. Para simplificar o esquema, a SiGlu foi ilustrada como:



O material obtido após a modificação química e acoplamento com glutaraldeído adquiriu coloração vermelho-marrom, que se manteve após a funcionalização com a DFCI.

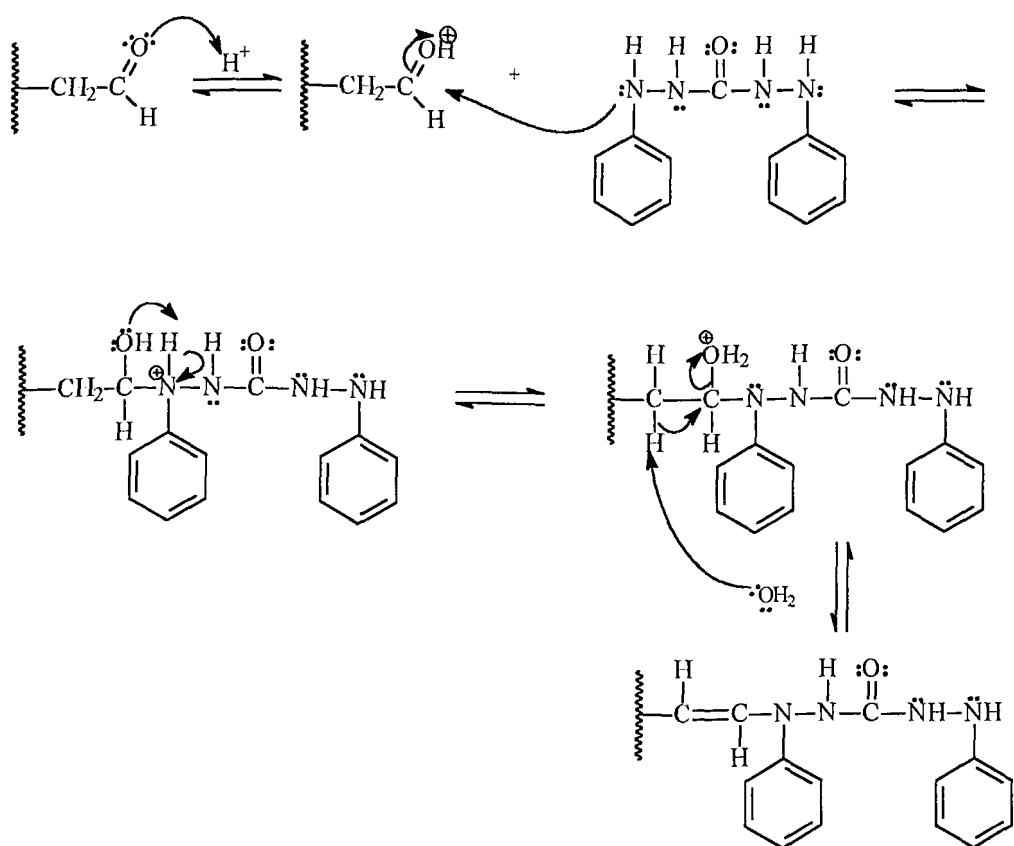
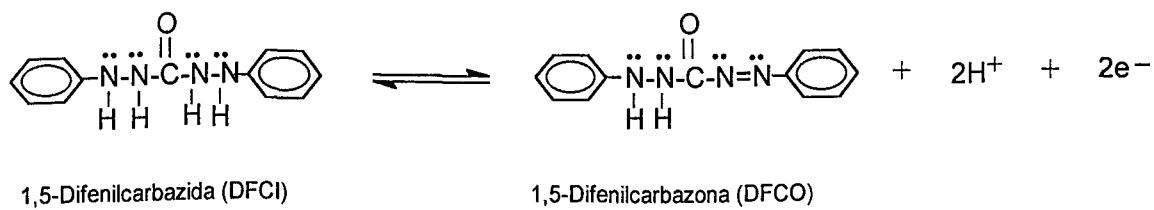


Figura 10 - Esquema proposto para a imobilização da DFCI sobre SiGlu.

3.2- CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA DFCI IMOBILIZADA SOBRE SÍLICA GEL QUIMICAMENTE MODIFICADA (Si-DFCI).

3.2.1. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA DFCI SOBRE A PASTA DE CARBONO.

Investigou-se o comportamento eletroquímico da DFCI presente em solução sobre o eletrodo de pasta de carbono, tendo H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹, como eletrólito de suporte. Observa-se nos VCs da Figura 11 que a DFCI apresenta um processo de oxidação e de redução em potenciais próximos de + 0,5 e - 0,4 V vs Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹), respectivamente. A elevada diferença entre os potenciais de pico (E_{pa} e E_{pc}), bem superior a $59/n$ mV, onde n é o número de elétrons, indica que o processo de eletrodo não é reversível. De acordo com a literatura [63], o pico de oxidação deve-se à oxidação da DFCI com formação da respectiva 1,5-difenilcarbazona (DFCO), de acordo com:



Após a inversão do potencial, a DFCO formada é reduzida em potencial próximo de -0,4 V, regenerando a DFCI. Os VCs da Figura 11 mostram que ambas as correntes anódica e catódica aumentam proporcionalmente com a concentração da DFCI na solução.

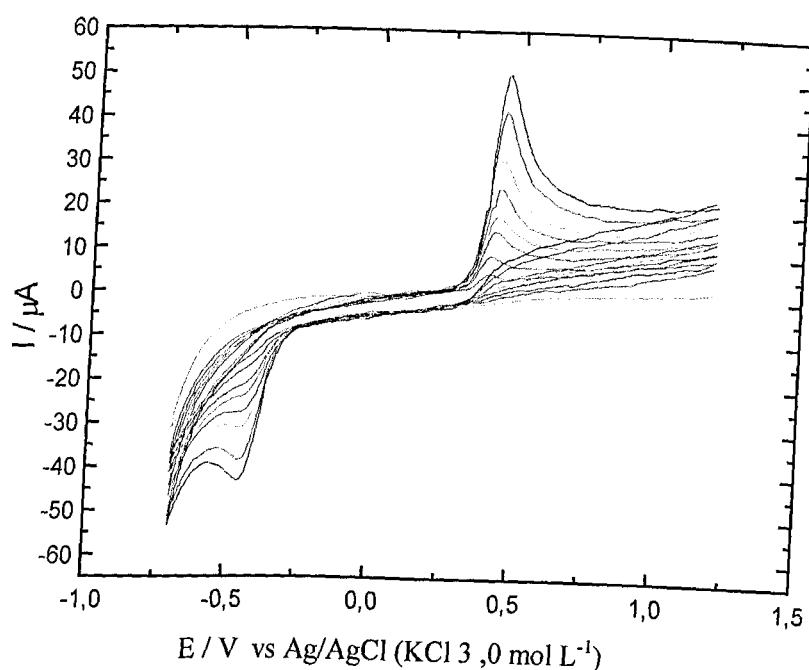


Figura 11: VCs de soluções de DFCI: (-) $3,30 \times 10^{-6}$; (-) $6,61 \times 10^{-6}$; (-) $9,91 \times 10^{-6}$; (-) $2,31 \times 10^{-5}$; (-) $1,65 \times 10^{-5}$; (-) $1,98 \times 10^{-5}$; (-) $2,31 \times 10^{-5}$; (-) $2,64 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ sobre eletrodo de pasta de carbono (EPC). Velocidade de varredura do potencial, v , 50 mV s⁻¹.

3.2.2. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AMINOPROPILTRIETOXI SILANO E GLUTARALDEÍDO SOBRE ELETRODO DE PASTA DE CARBONO (EPC).

Com objetivo de verificar se os demais reagentes usados na modificação da sílica gel apresentavam comportamento eletroquímico na mesma região de potencial que a DFCI ou DFCO foram obtidos VCs desses reagentes sobre EPC, em H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹. Os VCs da Figura 12 mostram que o 3-aminopropiltriethoxsilano não apresenta comportamento eletroquímico na faixa de potencial de interesse. Por outro

lado, os VCs da Figura 13 mostram que o glutaraldeído apresenta picos de oxidação e de redução na região de potencial próximo de +0,3 V *vs* Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹), que aumentam a medida que aumenta o número de ciclos. Esse aumento pode ser justificado considerando-se que ambos os compostos glutaraldeído e produto da oxidação são adsorvidos na superfície do EPC. O VC da Figura 13 mostra ainda que a redução de H⁺ é antecipada a medida que aumenta o número de ciclos. É provável que o processo redox observado na região de +0,3 V seja causado pela oxidação do glutaraldeído ao respectivo ácido carboxílico, que por sua vez deve ser o responsável pela antecipação da redução de H⁺.

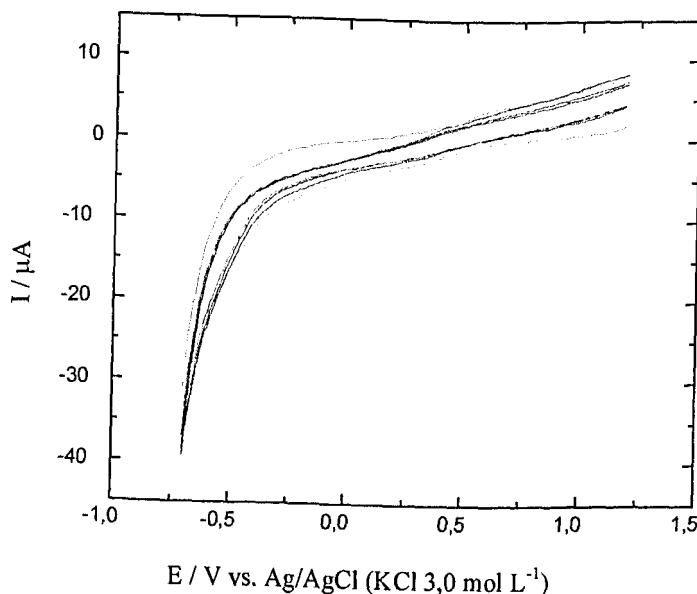


Figura 12. VCs da solução de H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ sobre EPC após adição de: (—) 10; (—) 20 e (—) 30 μL de 3-aminopropil trietoxisilano. Velocidade de varredura do potencial, *v*, 50 mV s⁻¹. Volume da solução de eletrólito: 25 mL.

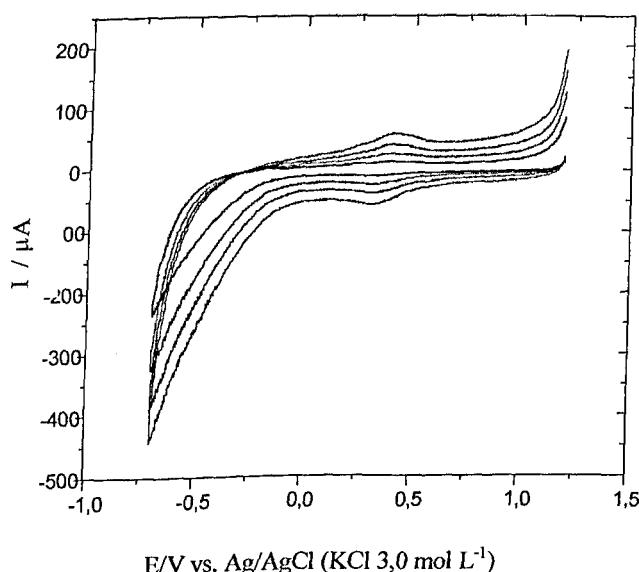


Figura 13. VCs da solução de glutaraldeído 1,9% , em H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹, sobre eletrodo de pasta de carbono. (—) 1°; (—) 2°; (—) 3° e (—) 4° ciclo. Velocidade de varredura do potencial, v , 50 mV s⁻¹.

Resultados semelhantes foram também observados com glutaraldeído immobilizado na sílica gel modificada com 3-aminopropiltrióxisilano (SiGlu). Para investigação do comportamento eletroquímico da SiGlu, incorporou-se esse material num eletrodo de pasta de carbono e obteve-se VCs sucessivos em solução de H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹. Observa-se pelos VCs da Figura 14 que o processo redox do glutaraldeído ocorre em potencial próximo de + 0,3 V vs Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) e que ambas as correntes de oxidação e de redução aumentam com o número de ciclos realizados. Observou-se que essas correntes aumentam até atingir um valor estacionário.

Embora sejam elevadas as magnitudes das correntes de oxidação e de redução devido ao glutaraldeído (Figura 14), ambas as correntes são bastante atenuadas quando a DFCI é immobilizada sobre a SiGlu. Esses resultados estão apresentados no item a seguir.

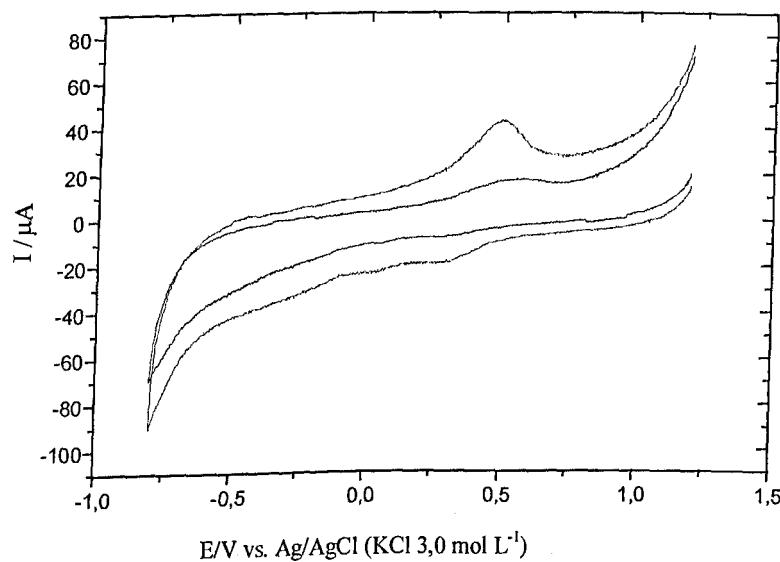


Figura 14- VCs do EPC modificado com SiGlu, em H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} : (—) 1º ciclo, (---) 3º ciclo. Velocidade de varredura do potencial, v , 50 mV s^{-1} .

3.2.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA DFCI IMOBILIZADA SOBRE A SÍLICA MODIFICADA E FUNCIONALIZADA (Si-DFCI).

Para caracterizar eletroquimicamente a DFCI imobilizada sobre a sílica gel (Si-DFCI), incorporou-se esse material num eletrodo de pasta de carbono, ora denominado como EPCM. O VC desse eletrodo foi obtido em H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} e está apresentado na Figura 15. Comparando-se os VCs 2 e 3 da Figura 15 pode-se concluir que a DFCI encontra-se imobilizada na SiGlu. VCs sucessivos do EPCM, obtidos em H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} , mostraram que a DFCI mantém-se estável e imobilizada no EPCM mesmo após 15 ciclos.

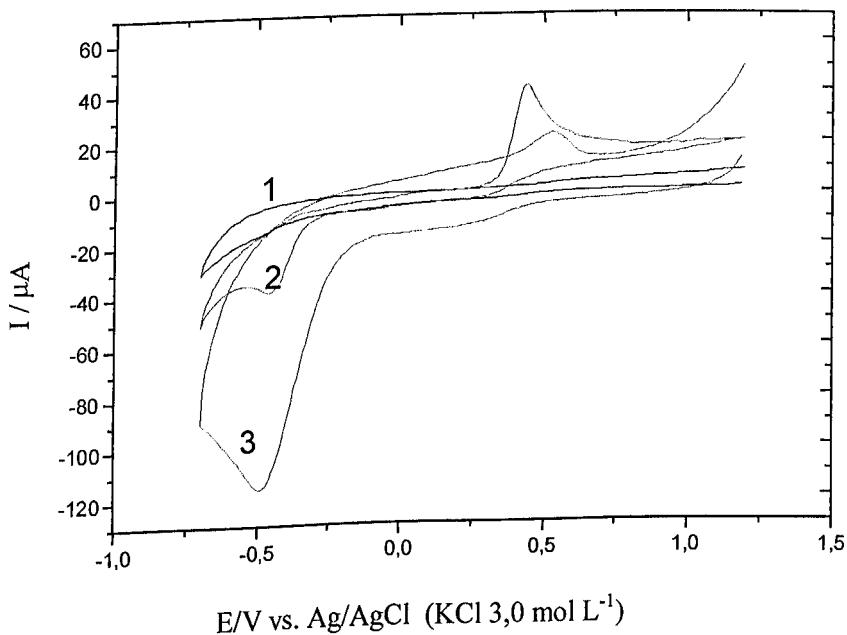


Figura 15: VCs de (1) H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} e (2) solução de (DFCI $2,31 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} + H_2SO_4 0,05 mol L^{-1}) empregando EPC; e (3) VC do eletrodo de carbono modificado com Si-DFCI (EPCM) em H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} . Velocidade de varredura do potencial, v , 50mV s^{-1} .

3.3. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO Cr(VI) SOBRE ELETRODO DE PASTA DE CARBONO (EPC).

Para avaliar a eficiência de retenção de Cr(VI) pelo material SiDFC presente no EPCM foi proposta a obtenção de VCs desse eletrodo após contato com a solução aquosa contendo a referida espécie de Cr(VI). Considerando esse fato, foi investigado previamente o comportamento eletroquímico do Cr(VI) sobre EPC com a finalidade de encontrar as melhores condições experimentais para a determinação eletroquímica dessa espécie sobre o referido eletrodo. Os resultados estão apresentados a seguir.

3.3.1- INTERFERÊNCIA DO O₂ DISSOLVIDO E EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE H⁺ NA REDUÇÃO DE Cr(VI) SOBRE EPC

O comportamento eletroquímico do Cr(VI) sobre eletrodo de pasta de C foi realizado inicialmente empregando-se solução de K₂Cr₂O₇ 4,0x10⁻⁴ mol L⁻¹, em H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹. Nessas condições, observa-se o aparecimento de um processo de redução irreversível que se inicia em 0,6 V e se estende até -0,5 V vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹), como pode ser observado no voltamograma cíclico (VC) apresentado na Figura 16.

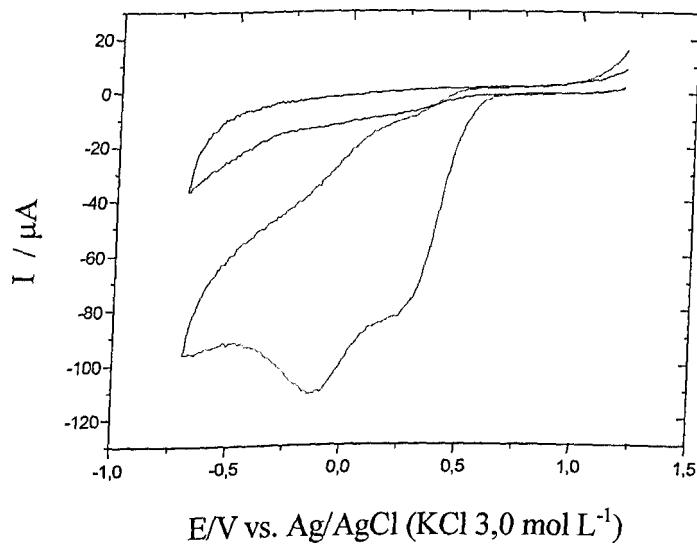


Figura 16: VCs de soluções de (—) H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e (---) (K₂Cr₂O₇ 4,0x10⁻⁴ mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹) sobre EPC. Velocidade de varredura do potencial, v , 50 mV s⁻¹.

Como a redução do Cr(VI) se estende por uma ampla faixa de potencial foi investigada a interferência do O₂ dissolvido no processo eletroquímico em questão. Na Figura 17 encontram-se os VCs da solução de H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ antes e após desoxigenação pela passagem de N₂ puro durante 5 min. Observa-se que o O₂ é reduzido a partir de potenciais mais negativos que 0,2 V vs Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹), região onde ocorre a redução de Cr(VI). Para confirmar essa interferência foram obtidos VCs da solução de K₂Cr₂O₇ 4,0x10⁻⁴ mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ antes e após a desoxigenação com N₂ puro (Figura 18).

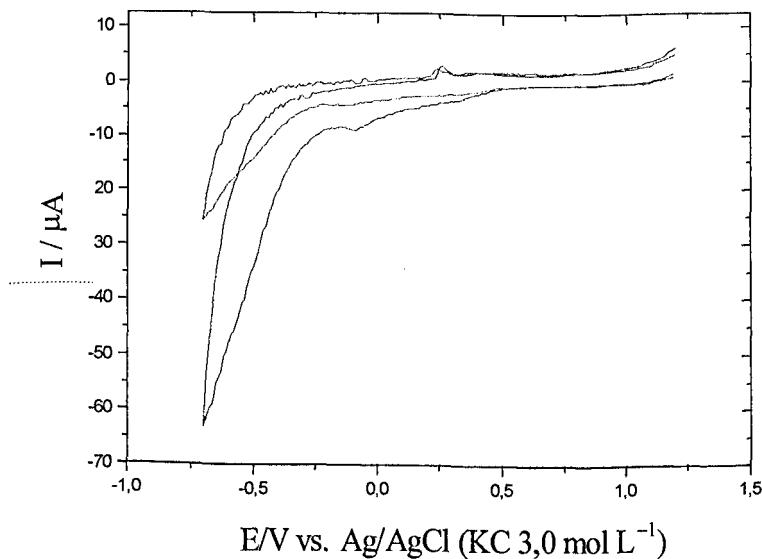


Figura 17: VCs da solução de H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, sobre EPC: (—) antes e (—) após desaerar a solução durante 5 minutos com N₂. Velocidade de varredura do potencial, v , 50 mV s⁻¹.

Considerando-se a interferência do O₂ dissolvido, apresentado nos voltamogramas das Figuras 17 e 18, todas as investigações posteriores do Cr(VI) foram realizadas empregando-se soluções desoxigenadas.

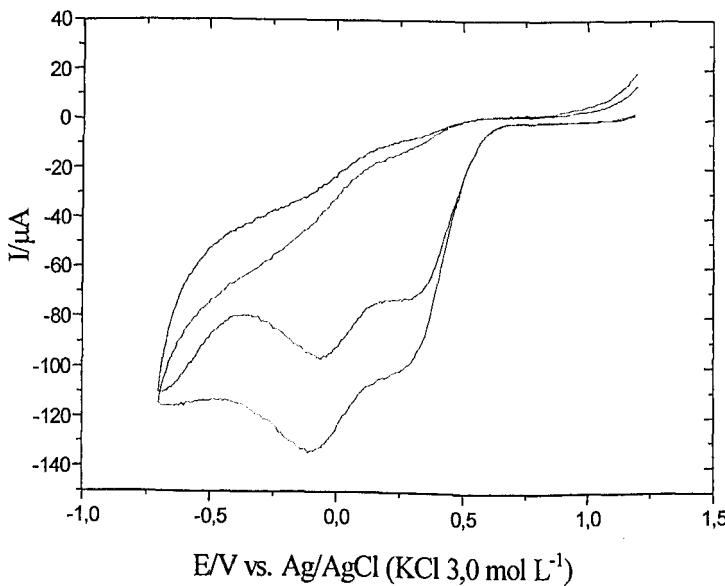


Figura 18: VCs de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $4,0 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$, em H_2SO_4 0,05 mol L $^{-1}$, sobre EPC: (—) antes e (—) após desoxigenar a solução durante 15 minutos com N_2 puro. Velocidade de varredura do potencial, v , 50 mV s $^{-1}$.

Investigações prévias [23] mostraram que a redução eletroquímica do Cr(VI) sobre EPC depende da concentração de H^+ na solução. Essas investigações foram conduzidas empregando-se soluções de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $1,0 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$ contendo HCl em quantidades variadas e KCl em quantidade suficiente para manter a concentração iônica da solução em 0,2 mol L $^{-1}$. Os respectivos valores de potencial de pico catódico, E_{pc} , devido a redução de Cr(VI), em função da concentração de H^+ na solução, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Variação do potencial de pico catódico, E_{pc} , devido a redução de Cr(VI), em função da concentração de H^+ presente na solução de $K_2Cr_2O_7$ $1,0 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$, mantida em força iônica de 0,2 mol L $^{-1}$. Eletrodo de trabalho: EPC [23].

Solução de $K_2Cr_2O_7$ $1,0 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$ em	E_{pc} vs Ag/AgCl, V
HCl 0,2 mol L $^{-1}$	0,05
HCl 0,1 mol L $^{-1}$ + KCl 0,1 mol L $^{-1}$	0,0
HCl 0,01 mol L $^{-1}$ + KCl 0,19 mol L $^{-1}$	-0,05
HCl 0,001 mol L $^{-1}$ + KCl 0,199 mol L $^{-1}$	-0,1

Observa-se pelos resultados da Tabela 1 que o E_{pc} sofre um deslocamento para valores mais negativos a medida que a concentração de H^+ na solução diminuiu. Comportamento semelhante foi também observado com soluções de $K_2Cr_2O_7$ acidificadas com HNO_3 ou H_2SO_4 , contendo KNO_3 ou K_2SO_4 , respectivamente, para manter a concentração iônica em 0,2 mol L $^{-1}$. Em soluções neutras de $K_2Cr_2O_7$ não se observa qualquer processo redox. Analisando os VCs das Figuras 16 e 18, observa-se que a redução de Cr(VI) parece ocorrer em duas etapas, dependentes da concentração de H^+ . De acordo com esses VCs, a “*primeira etapa*” é observada quando ambas as concentrações de H^+ e de $Cr_2O_7^{2-}$ aumentam. Esse comportamento eletroquímico será discutido nos itens a seguir.

3.3.2. ESPÉCIE DE Cr(VI) RESPONSÁVEL PELO PROCESSO NO ELETRODO.

O processo eletroquímico observado nos VCs das Figuras 16 e 18, na faixa de potencial de 0,6 V até - 0,5 V vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹), refere-se, obviamente, à redução da espécie de Cr(VI) que se encontra em fração predominante na solução aquosa de K₂Cr₂O₇. As frações das espécies de Cr(VI) presentes na solução aquosa de K₂Cr₂O₇ podem ser previstas pelas curvas de distribuição dessas espécies em função da concentração total de Cr(VI) e do pH da solução. Numa solução aquosa de K₂Cr₂O₇ encontram-se em equilíbrio várias espécies mononucleares de Cr(VI) - CrO₄²⁻, HCrO₄⁻ e H₂CrO₄ - e espécies dinucleares - Cr₂O₇²⁻ e HCr₂O₇⁻ [66], cujas concentrações dependem da concentração de Cr(VI) e do pH da solução, como mostra a Figura 19.

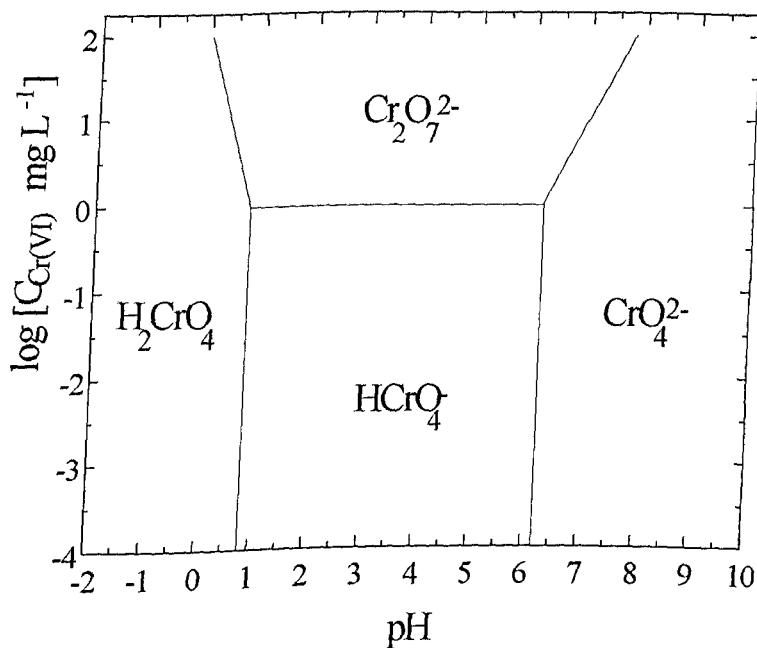
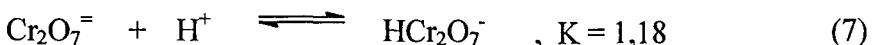
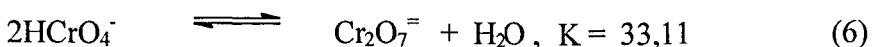


Figura 19: Curvas de distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH [66].

As constantes de equilíbrio das reações de formação das respectivas espécies de Cr(VI) em solução aquosa são:

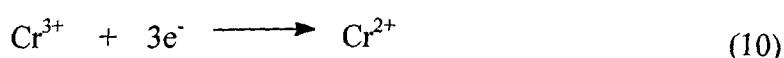


De acordo com a Figura 19 pode-se observar que, em soluções alcalinas de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, a espécie predominante é o CrO_4^{2-} . Todavia, a medida que a acidez aumenta outras espécies tornam-se mais importantes. Em soluções fortemente ácidas, contendo Cr(VI) em concentrações elevadas, a espécie HCr_2O_7^- predomina, mas, quando Cr(VI) se encontra em baixas concentrações, H_2CrO_4 é a espécie predominante. A espécie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ predominará em soluções aquosas, mantidas em pH entre 1 a 6, contendo altas concentrações de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Assim sendo, considerando-se a distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH, uma solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 1 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, mantida em pH entre 1 e 3, deve ter HCrO_4^- como a espécie predominante. Essa espécie, HCrO_4^- , deve ser, portanto, a espécie de Cr(VI) responsável pelo processo catódico observado nos VCs da Figura 18.

Investigações da redução de Cr(VI) sobre eletrodos de carbono encontram-se descritas na literatura. Golub e Oren [10] estudaram a transição redox das espécies de Cr sobre eletrodo de carbono poroso, empregando-se solução de CrO_3 2 mol L⁻¹ contendo Na_2SO_4 0,25 mol L⁻¹ e H_2SO_4 0,006 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. A faixa de potencial empregada foi de -1600 a +400mV e a solução foi deaerada antes e durante todos os experimentos. Os autores propuseram, a partir dos resultados obtidos, que os íons CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ devem ser os responsáveis pelo processo de redução observado em -600 mV, pois no intervalo de pH usado, ambas as espécies aniônicas encontram-se presentes na solução.



Para a segunda etapa redução, observada em -950mV , foi proposta a seguinte reação:



Wang & Rajeswar [67] estudaram a redução eletroquímica de Cr(VI) sobre eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de polipirrol (PPy). Os autores propuseram a participação do filme de polipirrol como mediador redox da redução do Cr(VI), que deve ocorrer de acordo com:



onde, PPy^0 e PPy^+ representam as formas reduzida e oxidada, respectivamente, do filme polimérico.

Considerando-se que HCrO_4^- é a espécie predominante de Cr(VI) nas condições experimentais usadas, foi investigado, no presente trabalho, o número de elétrons que deve estar envolvido na redução eletroquímica do Cr(VI) sobre eletrodo de pasta de carbono. Os resultados obtidos nesse estudo estão apresentados a seguir.

3.3.3- DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE ELÉTRONS ENVOLVIDOS NA REDUÇÃO DO Cr(VI).

O número de elétrons envolvidos na redução do Cr(VI) sobre a pasta de carbono foi determinado a partir da quantidade de carga (Q) obtida da eletrólise de solução acidificada de $K_2Cr_2O_7$ em potencial de $-0,2$ V vs Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L $^{-1}$). Um eletrodo de pasta de carbono de grande área foi obtido adaptando-se a pasta sobre um disco de aço inoxidável de 37 mm de diâmetro, conforme descrito na Parte Experimental, item 2.7.

A quantidade de carga média obtida da eletrólise completa de 25 mL de solução de $K_2Cr_2O_7$ $1,2 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$, em H_2SO_4 0,05 mol L $^{-1}$, foi igual a 1,702 Coulombs. Assumindo ser o $HCrO_4^-$ a espécie de Cr(VI) predominante numa solução de $K_2Cr_2O_7$, contendo H_2SO_4 0,05 mol L $^{-1}$, a redução de 1 mol dessa espécie envolverá n elétrons ou uma quantidade de carga igual a $n \times (96.500)$ Coulombs. Assim,

$$1\text{mol de } HCrO_4^- \text{ reduzidos} \quad \dots \quad n \times 96.500 \text{Coulombs}$$

$$6 \times 10^{-6} \quad \dots \quad 1,702\text{C}$$

$$n = 3 \text{ elétrons envolvidos na redução de } HCrO_4^-.$$

Considerando esse número de elétrons, o processo eletroquímico observado na região de potencial entre 0,6 e $-0,5$ V vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mols L $^{-1}$), nos VCs das Figuras 16 e 19, deve envolver a seguinte reação de eletrodo:

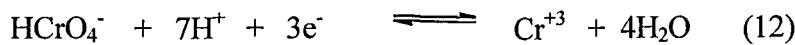


a equação da reação mostra que o potencial da redução eletroquímica do HCrO_4^- dependerá da concentração de H^+ presente na solução. Da mesma forma, a intensidade da corrente de redução será afetada pela concentração de H^+ .

Conforme observado nos VCs das Figuras 16 e 18, a redução de HCrO_4^- parece envolver duas etapas dependendo da concentração de HCrO_4^- e/ou de H^+ presente na solução. Considerando-se que a eletrólise da solução acidificada de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, em -0.2 V, forneceu 3 elétrons para a redução do HCrO_4^- , é muito provável que o processo de redução anterior envolva também o mesmo número de elétrons. A observação da redução em duas etapas, a medida que aumenta a concentração de H^+ e/ou de Cr(VI), pode ser explicada considerando-se a participação de 7 mols de H^+ na redução de 1mol de HCrO_4^- . Após início da redução de HCrO_4^- , aumenta-se a velocidade da transferência de elétrons a medida que o potencial do eletrodo se desloca para valores menos positivos, provocando um aumento na taxa de redução do HCrO_4^- . Esse aumento deve provocar um rápido esgotamento de H^+ na interface eletrodo-solução que, por sua vez, limitará o processo eletroquímico de redução do Cr(VI). Como a transferência de elétrons ocorre numa velocidade bem superior à de transporte dos íons H^+ para a superfície do eletrodo, a redução de HCrO_4^- ocorrerá num potencial mais negativo. A ocorrência desse fenômeno explica também a diminuição da intensidade da corrente de redução da “*primeira etapa*” a medida que a concentração de H^+ diminui e a concentração de Cr(VI) aumenta. Em baixas concentrações de H^+ , o esgotamento de H^+ na superfície do eletrodo se dá bem mais rapidamente levando à observação da redução do HCrO_4^- somente em $-0,2$ V, como mostra os resultados da Tabela 1.

3.3.4- ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO Cr(VI) EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA E DA CONCENTRAÇÃO DO K₂Cr₂O₇, NA SOLUÇÃO.

Como comentado anteriormente, a redução do Cr(VI) no eletrodo de pasta de carbono é um processo irreversível que deve ocorrer de acordo com a seguinte equação:



Com a finalidade de verificar se esse processo é controlado pela difusão de HCrO₄⁻ e de H⁺ para a superfície do eletrodo, foi investigada a dependência da corrente de pico com a velocidade de varredura e da concentração de K₂Cr₂O₇. De acordo com a literatura [68], a corrente de pico catódica para um processo irreversível vem dada por:

$$I_{p,c} = -2,99 \times 10^5 n A (\alpha_c n')^{1/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox} v^{1/2}$$

onde: n é o número de elétrons;

A, a área do eletrodo;

D_{ox}, o coeficiente de difusão da espécie eletroativa na forma oxidada;

C_{ox}, concentração da espécie oxidada;

v, a velocidade de varredura do potencial;

n', o número de elétrons transferidos na etapa determinante da velocidade;

α_c é o coeficiente de transferência de carga.

Os VCs obtidos de soluções de K₂Cr₂O₇ em H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ estão apresentados nas Figuras 20 e 21. Colocando-se em gráfico os valores das correntes

de pico catódico (I_{pc}), observados para a segunda etapa da redução eletroquímica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura e da concentração de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, obtém-se os gráficos apresentados nas Figuras 22 e 23.

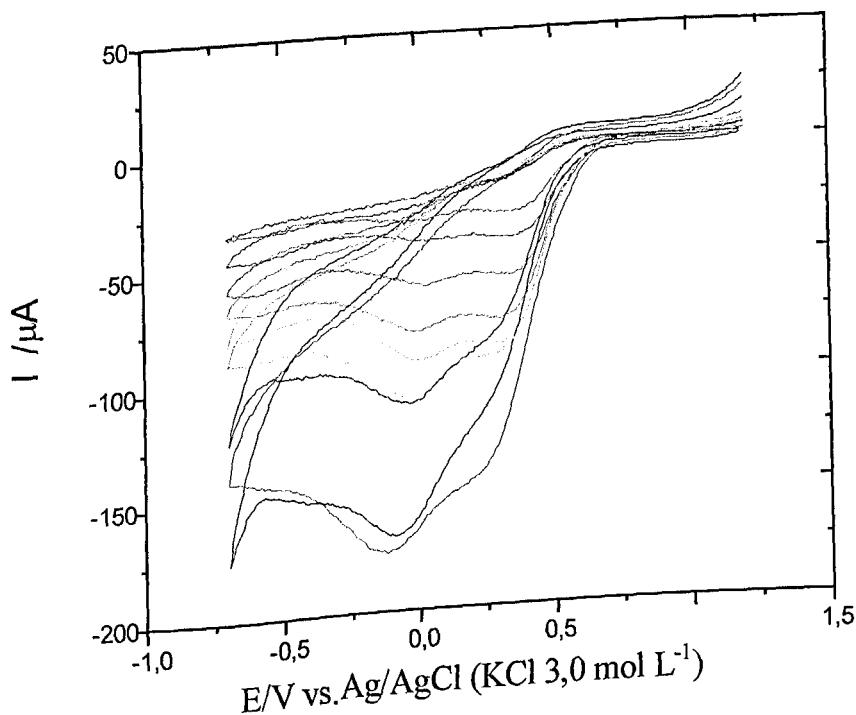


Figura 20: VCs da solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $4,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} , em H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} , sobre EPC, em função da velocidade de varredura do potencial: (—) 2; (—) 5; (—) 10; (—) 15; (—) 20; (—) 30; (—) 50; (—) 70 e (—) 100 mV s^{-1} .

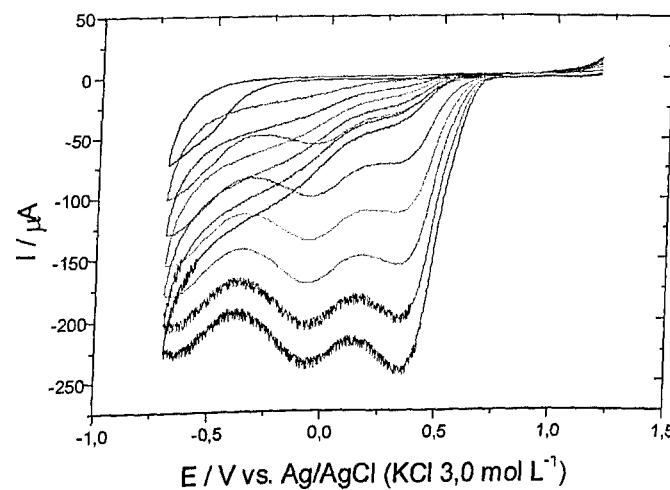


Figura 21: VCs de soluções de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} sobre EPC nas concentrações de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: (—) $2,0 \times 10^{-4}$; (—) $4,0 \times 10^{-4}$; (—) $6,0 \times 10^{-4}$; (—) $8,0 \times 10^{-4}$; (—) $1,0 \times 10^{-3}$; (—) $1,2 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} . Velocidade de varredura do potencial, v , 50 mV s^{-1} .

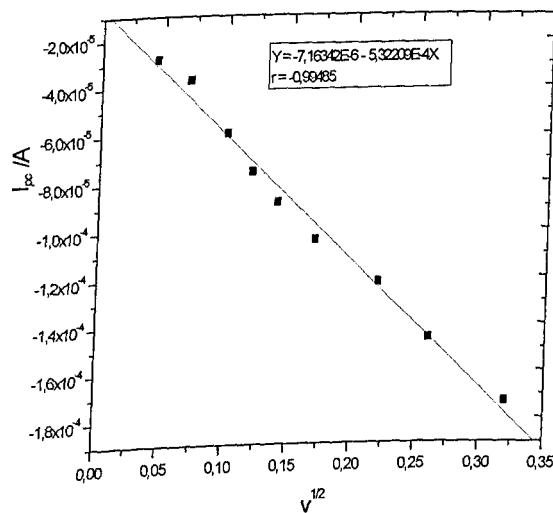


Figura 22: Gráfico de I_{pc} (obtido em - 0,2V) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. Os valores de I_{pc} foram obtidos de VCs de soluções desoxigenadas de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $4,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} , em H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} , sobre EPC.

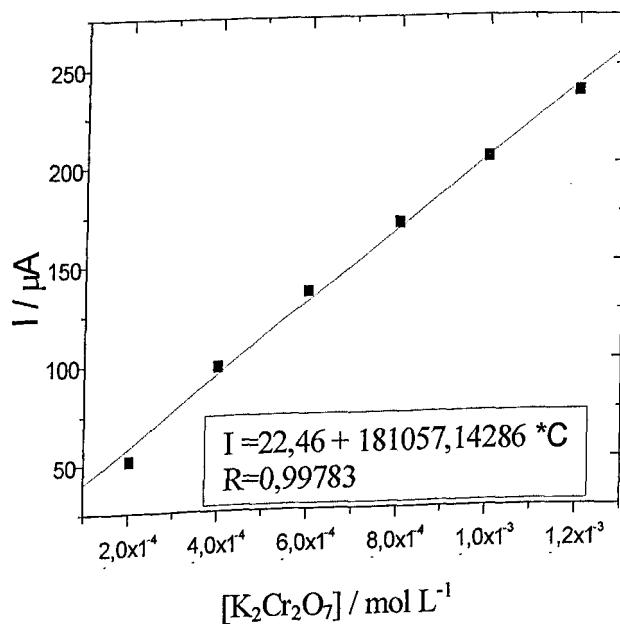


Figura 23: Gráfico de I_{pc} (obtido em -0,2V) em função da concentração de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Os valores de I_{pc} foram obtidos de VCs de soluções desoxigenadas de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, em H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} , sobre EPC, e representam o valor médio de 3 determinações. Velocidade de varredura do potencial, v , 50 mV s^{-1} .

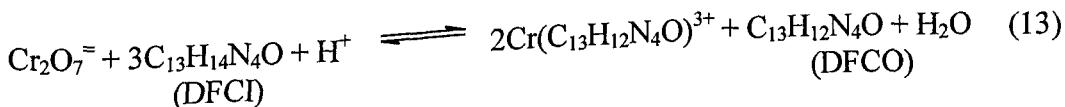
A dependência linear observada entre I_{pc} com a raiz quadrada da velocidade de varredura e com a concentração de $\text{Cr}_2\text{O}_7^=$ na solução indicam que o processo eletroquímico é controlado pela difusão de HCrO_4^- para a superfície do eletrodo.

3.4- INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA DA RETENÇÃO DE Cr (VI) PELA DFCI IMOBILIZADA NO EPCM.

3.4.1. ESTUDOS PRELIMINARES.

A retenção de Cr(VI) no EPCM foi investigada inicialmente mantendo-se o eletrodo em contato com uma solução de $K_2Cr_2O_7$ 4×10^{-4} mol L⁻¹, acidificada com H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, durante 20 min. Após esse tempo, o EPCM foi retirado da solução e transferido para uma solução de H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, para a obtenção do respectivo VC. Na Figura 24 encontra-se o respectivo VC obtido. Comparando-se os VCs 2 e 3 da Figura 24 pode-se concluir que o Cr(VI) foi retido pelo EPCM.

Conforme proposto por Paniagua e colaboradores [63], a retenção de Cr(VI) pela DFCI no EPCM deve envolver um processo redox, seguida da formação de um complexo de Cr³⁺ com a difenilcarbazona, Cr(C₁₃H₁₂N₄O)³⁺, de acordo com a seguinte reação química:



C₁₃H₁₄N₄O: 1,5-difenilcarbazida, DFCI

C₁₃H₁₂N₄O : 1,5-difenilcarbazona, DFCO

Deve-se ressaltar que o complexo Cr(C₁₃H₁₂N₄O)³⁺ ou Cr(DFCO)³⁺, forma-se somente com o Cr³⁺ nascente, uma vez que o Cr(H₂O)_n³⁺ é muito inerte [63].

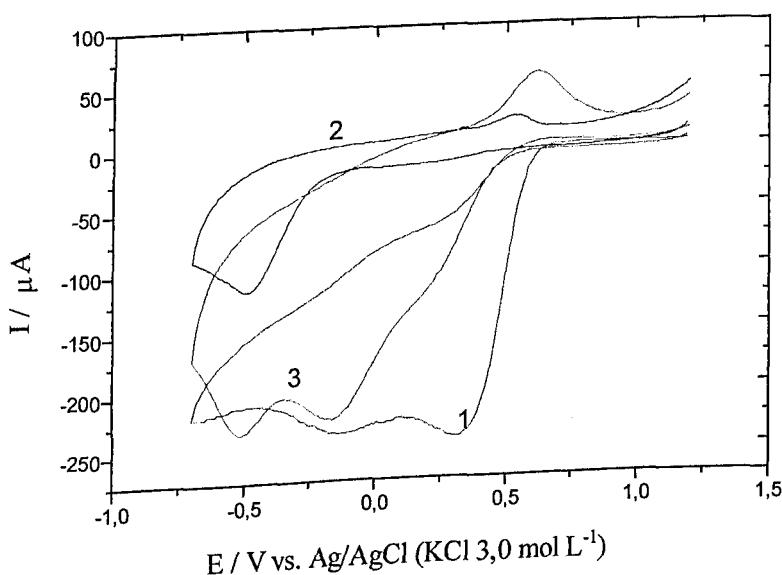
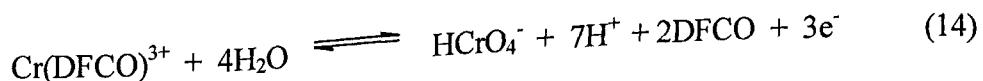


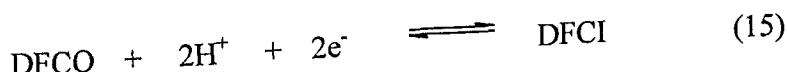
Figura 24: VC de (1) solução de $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ } 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,05 \text{ mol L}^{-1})$ sobre EPC e VC do EPCM em: (2) $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e (3) após contato, durante 20min, com solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ } 4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura do potencial, v , 50 mV s^{-1} .

A formação do complexo $\text{Cr}(\text{DFCO})^{3+}$ é responsável pela pré concentração de Cr(VI) na superfície do EPCM, utilizado no presente trabalho, durante o período de contato desse eletrodo com a solução de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$. Assim, no início da varredura de potencial, com a aplicação de 1,2 V, tem-se a oxidação de Cr^{3+} a Cr(VI):



O HCrO_4^- formado é o responsável pelos picos $A_1 (E_{\text{red}} = +0,5 \text{ V})$ e $A_2 (E_{\text{red}} = -0,2 \text{ V})$ presentes no VC da Figura 25, pois ocorrem na mesma região de potencial dos VCs de soluções acidificadas de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sobre a pasta de carbono. O pico $A_3 (E_{\text{red}} = -0,5 \text{ V})$ ocorre na mesma região de potencial dos picos de redução da DFCO apresentados nos VCs da Figura 15. Assim, o pico A_3 deve-se provavelmente à

redução da DFCO com formação da DFCI, conforme já discutido anteriormente (item 3.2):



Considerando-se que o pico de oxidação B_1 ocorre na mesma região de potencial da oxidação da DFCI, observados nos VCs da Figura 15, a ocorrência desse pico deve-se ao processo:

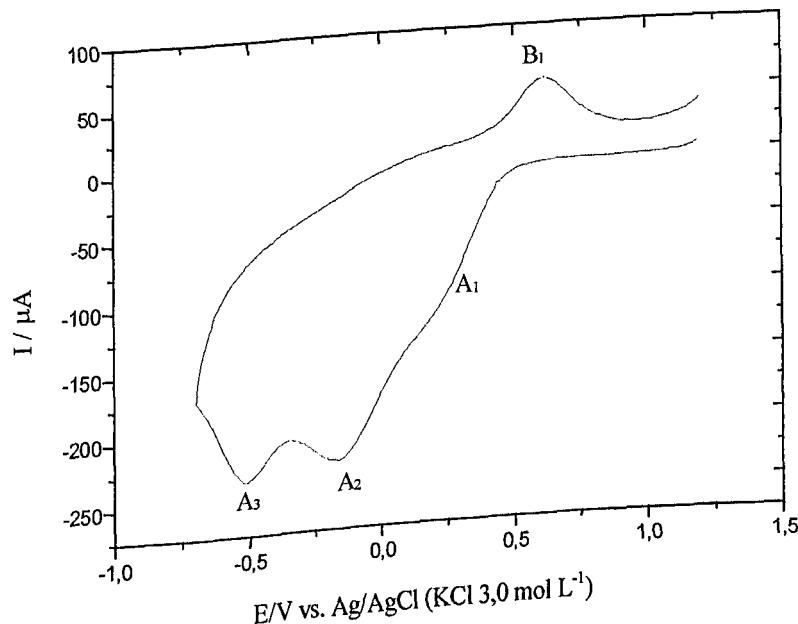
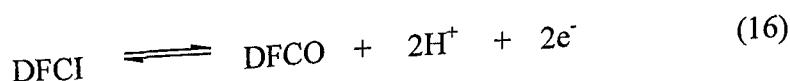


Figura 25: VC do EPCM (3º ciclo) em H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹ após contato durante 20 min, com solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ + H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹. Velocidade de varredura do potencial, v , 50 mV s⁻¹.

Com a finalidade de reutilizar o EPCM após a adsorção de Cr(VI), um estudo da dessorção do Cr(VI) da superfície do EPCM foi realizado. Dentre os vários procedimentos utilizados, aquele que forneceu a melhor recuperação do eletrodo foi a eletrólise a potencial constante de -0,4 V vs. Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹), em H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, durante 5 min, sob agitação. Nesse procedimento, ambos Cr(VI) e DFCO presentes no EPCM, são reduzidos a Cr³⁺ e DFCI, respectivamente. A DFCI permanece no eletrodo uma vez que se encontra imobilizada sobre a SiGlu, enquanto o Cr³⁺ formado deve difundir do eletrodo para a solução. Os VCs da Figura 26 mostram a regeneração quase completa do EPCM após 5 min de eletrólise à potencial constante de -0,4 V.

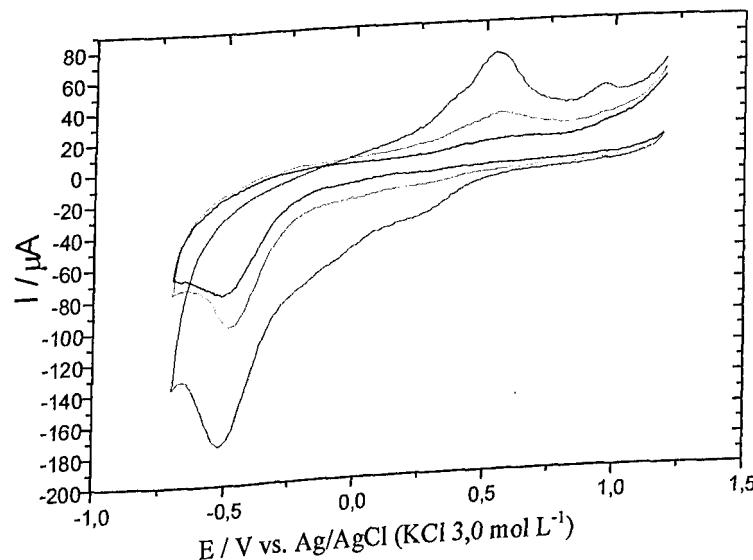


Figura-26: Voltamogramas cíclicos do EPCM em H₂SO₄ 0,05 mol dm⁻³ (—) EPCM recém-preparado; (—) EPCM após contato com solução de K₂Cr₂O₇ 1,0x10⁻⁵ mol dm⁻³ durante 20 min e (—) EPCM “recuperado” após eletrólise a -0,4V, durante 5 minutos.

3.4.2- RETENÇÃO DE Cr(VI) PELO EPCM EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CONTATO.

Essa investigação foi inicialmente conduzida mantendo-se o EPCM imerso em solução de $K_2Cr_2O_7$ $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, acidificada com H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹, durante 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min. Os respectivos VCs estão apresentados na Figura 27.

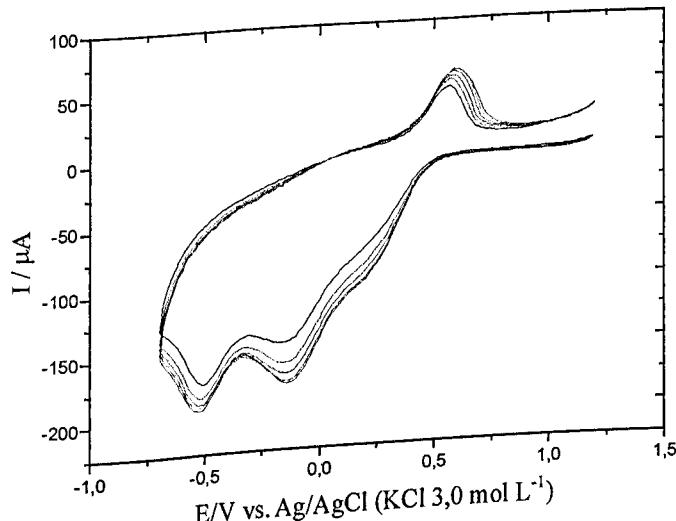


Figura 27: VCs do EPCM obtido em H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹ em função do tempo de contato do EPCM com solução de $K_2Cr_2O_7$ $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹: (—) 5; (—) 10; (—) 15; (—) 20; (—) 25 e (—) 30 min.

Observa-se pelos VCs que a corrente de redução na região de 0,5 a -0,3 V aumenta a medida que aumenta a concentração de $Cr_2O_7^{2-}$ na solução. O aumento na corrente de pico catódica, I_{PC} , pode ser atribuída ao Cr(VI) retido pelo EPCM, na forma do complexo $Cr(DFCO)^{3+}$, conforme discutido no item 3.4.1.
A diferença entre os valores de I_{PC} , ΔI_{PC} , obtidos dos VCs do EPCM, em -

0,14 V, antes e após contato do eletrodo com solução de Cr(VI), foi utilizada para avaliar a respectiva quantidade de Cr retida pelo EPCM. Colocando-se em gráfico os respectivos valores de ΔI_{PC} obtidos em função do tempo de contato do EPCM com a solução de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, obtém-se a isoterma apresentada na Figura 28.

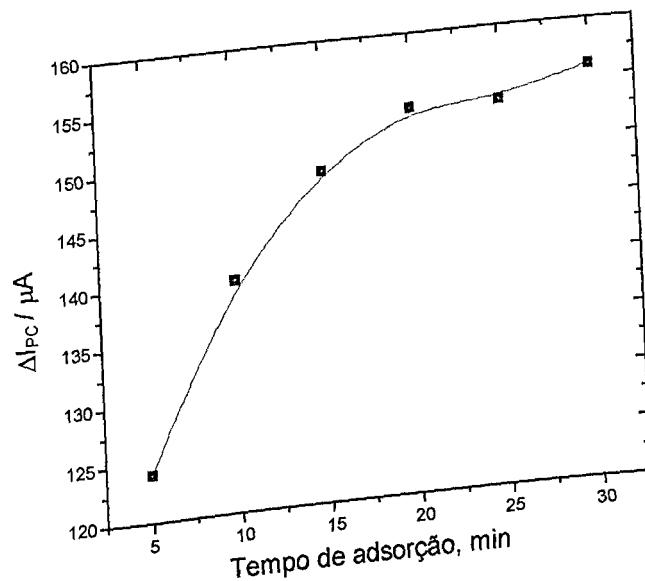


Figura 28: Gráfico de ΔI_{PC} (em -0,14V) em função do tempo de contato do EPCM com solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 4×10^{-4} mol L^{-1} , em H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} . Os valores de ΔI_{PC} correspondem ao valor médio de 3 determinações, com desvio padrão relativo de 4,2%.

Observa-se pela isoterma da Figura 28 que a corrente de pico obtida em -0,14 V aumenta até cerca de 20 min de contato do EPCM com a solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, quando um valor estacionário parece ser atingido. Isso pode ser explicado considerando-se a limitação do número de sítios de adsorção presentes na superfície do eletrodo.

A análise dos VCs da Figura 27 mostram que, a medida que aumenta o tempo de contato do EPCM com a solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ocorre um aumento na

corrente de redução, na região de potencial de +0,6 a -0,3 V. Nessa região, tem-se a redução do Cr(VI) formado no início da varredura de potencial devido a oxidação de Cr(III) presente no EPCM como complexo Cr(DFCO)³⁺. Na região entre -0,3 e -0,6 V, onde ocorre a redução da DFCO, observa-se que as correntes permanecem praticamente inalteradas a medida que aumenta o tempo de contato do eletrodo com a solução de K₂Cr₂O₇. Tal fato indica que o aumento da corrente na região de potencial de +0,6 a -0,3 V não deve envolver somente a redução de Cr(VI), proveniente da oxidação de Cr(III) complexado com a DFCO, quando a varredura de potencial é iniciada.

Considerando tais fatos, é provável que o Cr(VI) esteja sendo retido pelo EPCM por um mecanismo diferente daquele inicialmente proposto, que deveria envolver a reação entre Cr(VI) e a DFCI. Um mecanismo possível é a retenção do Cr(VI) pelos sítios Si-OH superficiais da sílica gel, não modificados durante a etapa de silanização. Outra forma de retenção do Cr(VI) pelo EPCM poderia ocorrer através das moléculas de glutaraldeído que não reagiram com a DFCI.

Investigações preliminares conduzidas com a sílica gel quimicamente modificada e acoplada com glutaraldeído (SiGlu) incorporada num eletrodo de pasta de carbono mostraram que o Cr(III) pode ser retido pelo material no eletrodo. A retenção de Cr(III) pelo eletrodo foi observada pela corrente de redução de Cr(VI) na na região de potencial de +0,6 a -0,3 V.

Com o intuito de verificar se a retenção do Cr(VI) pelo EPCM ocorre realmente através do complexo Cr(DFCO)³⁺, foram obtidos VCs do EPCM em função do tempo de contato com solução de K₂Cr₂O₇ mais diluída, em concentração 5×10^{-7} mol L⁻¹. Para essa investigação, efetuou-se um pré tratamento do EPCM antes de utilizá-lo na pré concentração do Cr(VI). Esse pré tratamento foi necessário, pois o 1º VC do EPCM apresentava, ocasionalmente, o processo de descarga de H₂ antecipado, impedindo a observação da redução da DFCO. Após o 2º ciclo esse processo não era mais observada e a corrente de pico devido a redução da DFCO atingia valores constantes. Nessas condições, o EPCM era colocado em contato com a solução de Cr(VI) durante período de tempo variado. Após cada período de tempo, o

EPCM era lavado com água deionizada e colocado em solução desoxigenada de H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹ e o 3º VC era registrado para avaliar a quantidade de Cr retida no EPCM. Os respectivos VCs obtidos em função do tempo de contato do eletrodo com a solução de Cr(VI) estão apresentados na Figura 29.

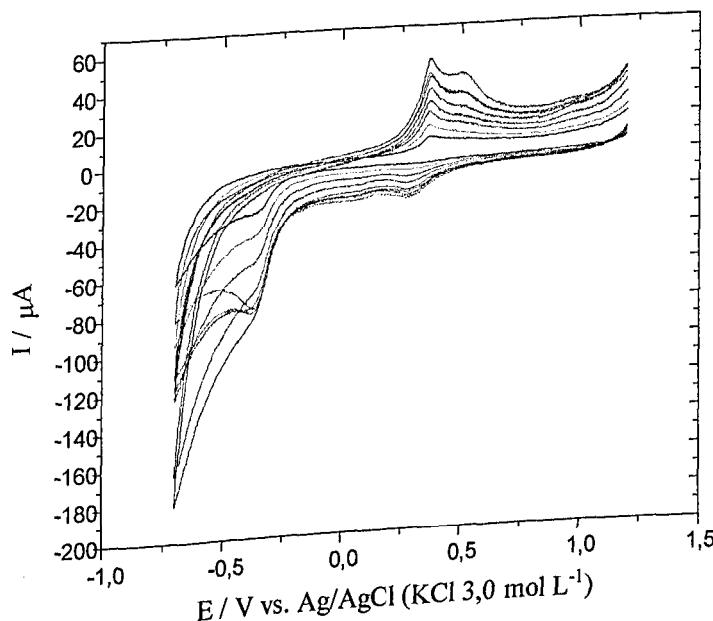


Figura 29: VCs do EPCM (3º ciclo) obtidos em H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹, em função do tempo de contato do eletrodo com solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $5,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹: (—) 3; (—) 10; (—) 15; (—) 20; (—) 25; (—) 30; (—) 35 min.

Observa-se pelos VCs da Figura 29 que a corrente devida a redução da DFCO aumenta a medida que aumenta o tempo de contato do EPCM com a solução de Cr(VI). Ao mesmo tempo, uma pequena corrente é observada na região de 0,5 a 0,3 V, onde deve ocorrer a redução do HCrO_4^- . Esses resultados sugerem que, quando

a concentração de Cr(VI) na solução é suficientemente baixa, a retenção de Cr(VI) no EPCM deve envolver unicamente o mecanismo de reação com a DFCI e formação do complexo $\text{Cr}(\text{DFCO})^{3+}$. Assim, a diferença entre os valores de I_{PC} , ΔI_{PC} , obtidos dos VCs do EPCM, em potencial próximo de $-0,5$ V, antes e após contato do eletrodo com solução de Cr(VI), pode ser usada para avaliar a respectiva quantidade de Cr retida pelo EPCM. A Figura 30 ilustra como os valores de ΔI_{PC} foram obtidos.

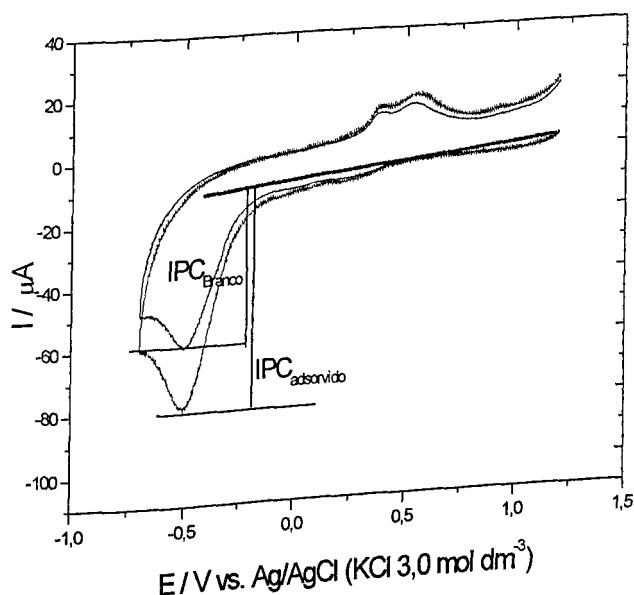


Figura 30: VC do EPCM obtido em (---) solução de H_2SO_4 0,05 mol L $^{-1}$ e (---) após contato com solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $3,0 \times 10^{-7}$ mol L $^{-1}$ + H_2SO_4 0,05 mol L $^{-1}$, durante 20 min. Velocidade de varredura do potencial, $v=50\text{ mV s}^{-1}$.

Adotando-se esse procedimento e colocando-se em gráfico os respectivos valores de I_{PC} , obtidos em $-0,4$ V, em função do tempo de contato do EPCM, obtém-se o gráfico apresentado na Figura 31. Observa-se que a quantidade de Cr(VI) retida pelo EPCM aumenta com o tempo de contato e após cerca de 20 min a quantidade de Cr(VI) retida atinge um valor estacionário, como observado anteriormente para soluções de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mais concentradas (Figura 28).

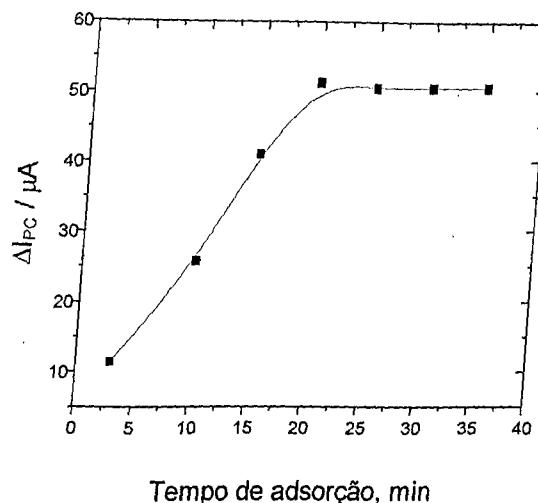


Figura 31: Gráfico de I_{PC} (em - 0,4V) em função do tempo de contato do EPCM com solução de $K_2Cr_2O_7$ 5×10^{-7} mol L^{-1} , em H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} . Os valores de I_{PC} correspondem ao valor médio de 3 determinações, com desvio padrão relativo próximo de 6%.

O tempo de 20 min de contato foi utilizado para verificar se a quantidade de Cr(VI) retida no EPCM varia proporcionalmente com a concentração de Cr(VI) na solução aquosa. A Figura 31 mostra os VCs obtidos do Cr(VI) adsorvido sobre o EPCM, após contato desse eletrodo durante 20 min com soluções padrão de $K_2Cr_2O_7$, em concentrações desde 10^{-8} até 10^{-4} mol L^{-1} .

Os VCs da Figura 32 mostram que a corrente de redução da DFCO aumenta com o aumento da concentração de $Cr_2O_7^{2-}$ até $4,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} . Em concentrações superiores, observa-se que essa corrente não responde mais proporcionalmente à concentração de $Cr_2O_7^{2-}$ na solução, ao contrário do observado para a corrente de redução do Cr(VI) livre, indicando que a retenção de Cr(VI) está ocorrendo por outro mecanismo.

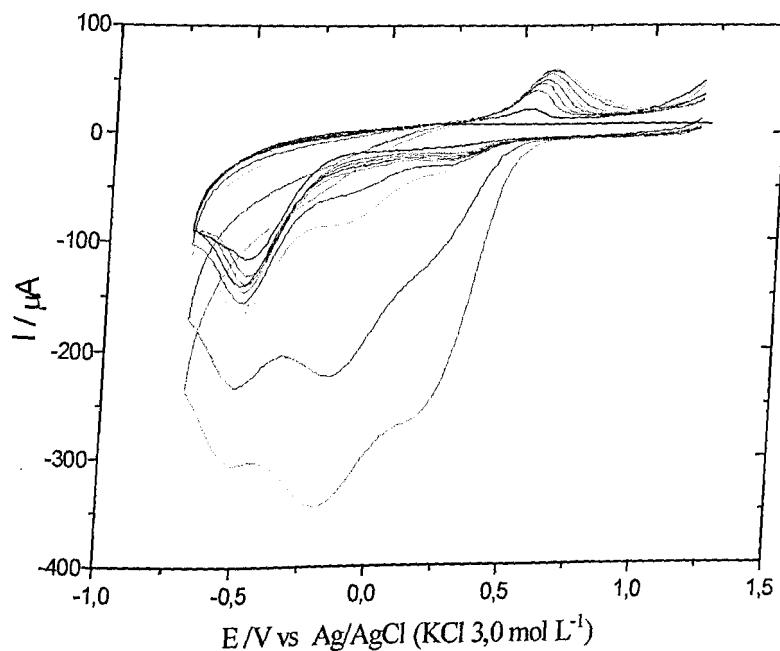


Figura 32: VCs do EPCM (3º ciclo), obtidos em H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} após contato, durante 20 min, com soluções de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, contendo H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} , nas seguintes concentrações de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: (—) $4,0 \times 10^{-7}$; (—) $8,0 \times 10^{-7}$; (—) $4,0 \times 10^{-6}$; (—) $8,0 \times 10^{-6}$; (—) $3,8 \times 10^{-5}$; (—) $7,4 \times 10^{-5}$; (—) $4,0 \times 10^{-4}$ e (—) $8,0 \times 10^{-4}$ em mol L^{-1} . Velocidade de varredura do potencial, v , 50 mV s^{-1} .

Colocando-se em gráfico os valores de $\log \Delta I_{\text{PC}}$ obtidos em $-0,2\text{V}$ (corrigidos dos respectivos valores de corrente observados para o EPCM em solução de H_2SO_4 0,05 mol L^{-1}) em função do log da concentração de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ na solução, obtém-se a curva apresentada na Figura 33. Foi usada a relação $\log \Delta I_{\text{PC}} \text{ vs } \log C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^=}$ porque a faixa de concentração investigada foi muito ampla. Nesses casos, se os respectivos valores de ΔI_{PC} e da concentração de Cr(VI) são colocados num gráfico linear, a maioria dos pontos ficará localizada numa região muito próxima da origem, dificultando a análise dos dados [69].

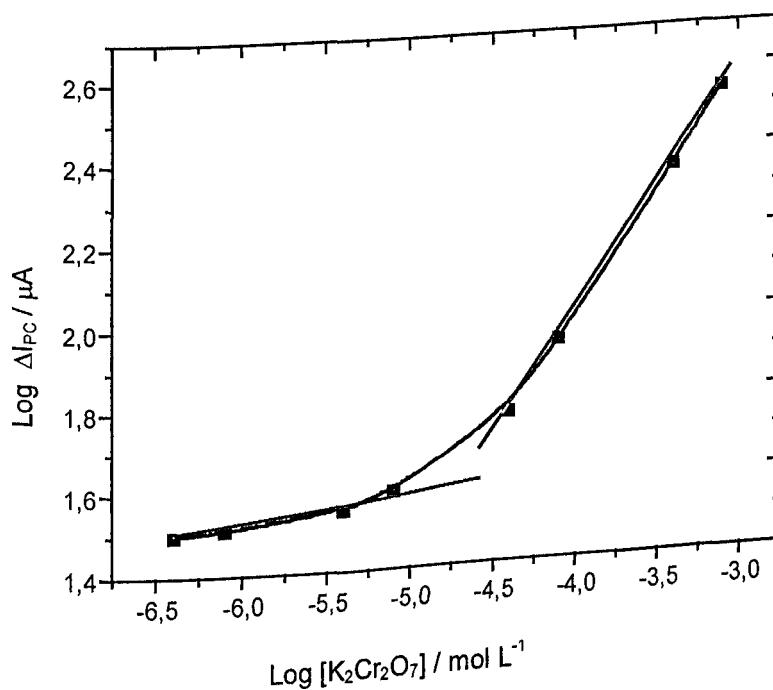


Figura 33: Gráfico de ΔI_{PC} (em $-0,2\text{V}$), após contato do EPCM com soluções de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, em função da concentração de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ na solução. Os valores de I_{PC} correspondem à média de 3 determinações.

Observa-se pelo gráfico da Figura 33, 2 regiões onde a relação $\log I$ vs $\log C_{\text{Cr}_2\text{O}_7=}$ é linear: uma que se estende desde 4×10^{-7} até $8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e outra que se estende desde $3,8 \times 10^{-5}$ até $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A mudança de inclinação indica mudanças no mecanismo de retenção do Cr(VI) pelo EPCM quando a concentração de $\text{Cr}_2\text{O}_7=$ na solução é superior a $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Conforme discutido anteriormente, é muito provável que a retenção de Cr(VI) pelo EPCM envolva outros sítios de adsorção além da DFCI, como por exemplo, os sítios Si-OH presentes na superfície da sílica e que não foram modificados durante a etapa de silanização. Outro sítio de retenção pode ser proveniente do glutaraldeído que se encontra acoplado sobre a superfície da sílica gel modificada e que não foi envolvido na imobilização da DFCI. Nesse último caso é provável que o grupo $-\text{COOH}$, formado da oxidação eletroquímica do glutaraldeído, durante a aplicação de potencial suficientemente positivo ao EPCM, seja o

responsável pela retenção de Cr, mais provavelmente de Cr(III). Tal fenômeno explica a dificuldade na regeneração do EPCM quando esse é colocado em contato com soluções muito concentradas de Cr(VI).

O gráfico da Figura 33 mostra que o EPCM pode ser usado, para a determinação de Cr(VI), em duas regiões de concentração diferentes: uma mais diluída e outra mais concentrada. A vantagem da utilização do eletrodo para a determinação de Cr(VI) de soluções mais diluídas é a possibilidade de dessorção do Cr(VI) adsorvido no eletrodo, mediante aplicação de um potencial de -0,4 V vs Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹), durante 5 min, tendo H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. A regeneração do EPCM permitiu a sua reutilização ao longo da análise de uma amostra, evitando-se a necessidade de renovação da superfície do eletrodo após cada etapa de adsorção de Cr(VI) e obtenção do respectivo VC.

Um procedimento alternativo de determinação do Cr(VI) retido no EPCM foi também investigado. Nesse procedimento, registrou-se o VC do EPCM na própria solução acidificada de K₂Cr₂O₇, após o tempo de contato do eletrodo com essa solução. Os resultados estão apresentados nos VCs da Figura 34. Observa-se pelos resultados que o VC do EPCM pode ser obtido na própria solução da amostra, após contato do eletrodo com essa solução durante 20 min.

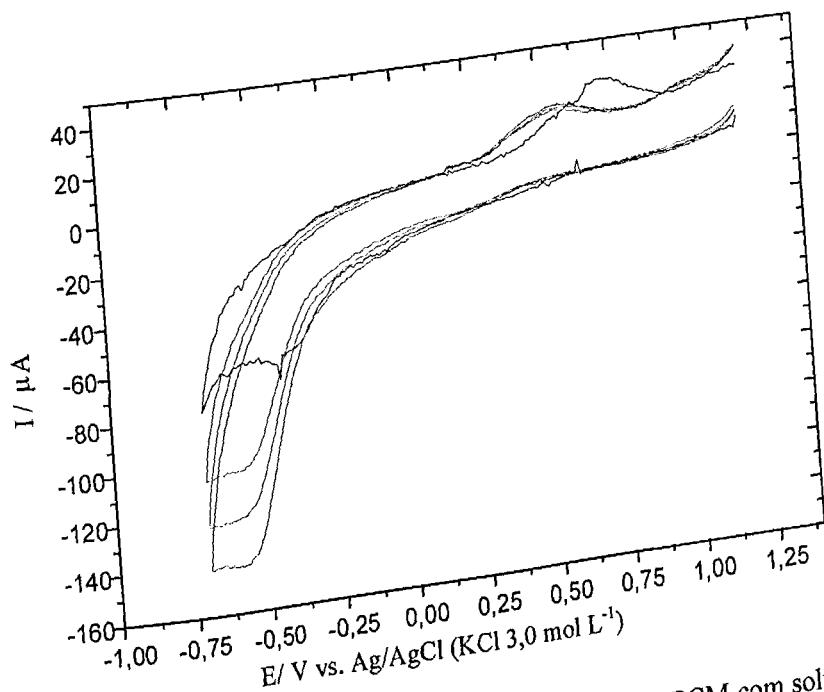


Figura 34: VCs do EPCM (1ºciclo) após contato do EPCM com soluções de $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 0,05 \text{ mol L}^{-1})$, durante 20 min, nas seguintes concentrações de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: (—) 0,0; (—) 1×10^{-6} ; (—) 6×10^{-6} ; (—) 8×10^{-6} mol L⁻¹. Os VCs foram obtidos na própria solução acidificada de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

3.4.3. DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE DETECÇÃO E DA LINEARIDADE DA RESPOSTA DO EPCM PARA Cr(VI).

A proporcionalidade entre o Cr retido no EPCM, na forma do complexo $\text{Cr}(\text{DFCO})^{3+}$, e a concentração de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ na solução foi investigada na faixa de 10^{-8} a 10^{-7} mol L⁻¹. A Figura 35 mostra os respectivos voltamogramas cíclicos obtidos do EPCM após 20 min de contato com as soluções de Cr(VI). Colocando-se em gráfico os valores de I_{PC} (corrigidos dos respectivos valores de corrente observados para EPCM em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,05 \text{ mol L}^{-1}$) em função da concentração de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ na solução, obteve-se a curva de calibração ilustrada na Figura 36.

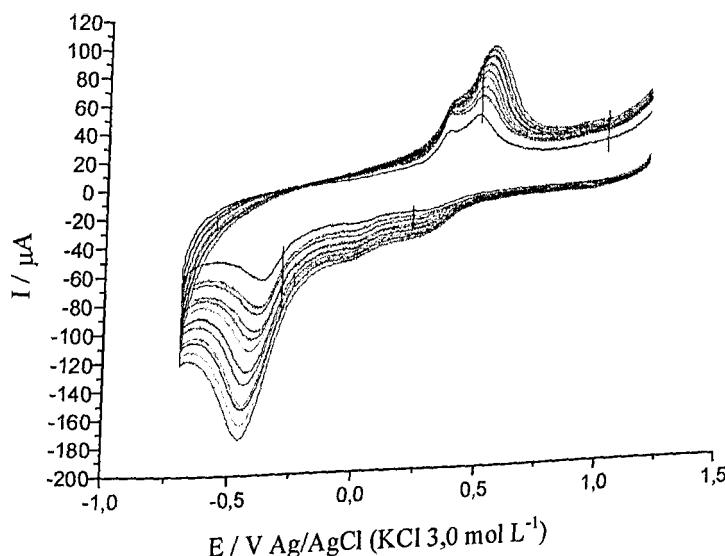


Figura 35: VCs do EPCM (³^º ciclo), obtidos em solução de H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹, após contato do eletrodo, durante 20 min, com soluções de H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹ contendo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ na faixa de concentração desde $2,0 \times 10^{-8}$ à $2,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. Velocidade de varredura do potencial, v , 50 mV s⁻¹.

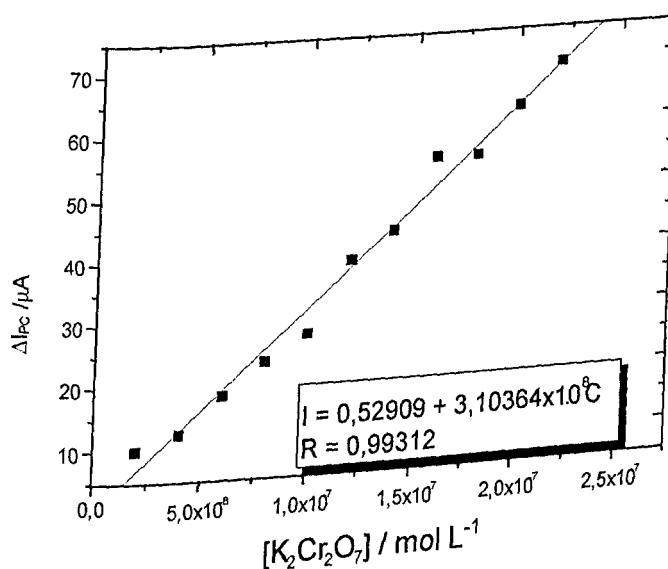


Figura 36: Gráfico de I_{pc} (em - 0,48V) em função da concentração de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ na solução. Os valores de I_{pc} foram obtidos de VCs do EPCM após contato com soluções de H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹ contendo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ na faixa de concentração desde $2,0 \times 10^{-8}$ à $2,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e representam a média de 3 determinações com desvio padrão relativo de 6,7%.

O limite de detecção do EPCM para Cr(VI) foi calculado a partir da concentração de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ na solução que forneceria um valor de I_{pc} próximo de -0,48 V correspondente a 3 vezes o desvio padrão (3σ) da corrente residual. Esse valor, 3σ , foi obtido a partir de 10 VCs de soluções desoxigenadas de H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹. Um valor de $1,7 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ foi encontrado para o limite de detecção de Cr(VI) pelo EPCM. O desvio padrão relativo na determinação de $\text{Cr}_2\text{O}_7 = 3,2 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ com o EPCM foi de 6,7%, para 3 determinações realizadas.

3.5. DETERMINAÇÃO DE Cr(VI) E Cr(III) EM EFLUENTES DE CURTUME EMPREGANDO-SE O EPCM.

O EPCM investigado foi aplicado na determinação de Cr(VI) e Cr(III) em amostras de efluentes de curtume. Para tanto, foi necessária a eliminação prévia da matéria orgânica das amostras de efluentes bruto, equalizado e pré-tratado, coletadas em vários pontos da estação de tratamento de uma indústria de curtume. Alguns métodos de eliminação da matéria orgânica foram investigados, os quais estão descritos a seguir.

3.5.1. ELIMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.

Foi investigado inicialmente a eliminação da matéria orgânica por filtração através de terra diatomácea. Embora esse material seja empregado para essa finalidade devido às suas propriedades adsorventes, o mesmo mostrou-se pouco eficiente para a remoção de matéria orgânica das amostras de efluentes bruto e equalizado. Além disso, parte do Cr(III) foi também retido juntamente com a matéria orgânica pela terra diatomácea. A retenção de Cr(III) pela terra diatomácea foi investigada submetendo-se as soluções das amostras filtradas e não filtradas, através

desse material, à oxidação com KMnO_4 , em meio ácido. A concentração de Cr(VI) total presente em ambas as soluções foi determinada por método espectrofotométrico proposto pelo Standard Methods [65]. Observou-se que as soluções de amostra filtradas através de terra diatomácea apresentaram uma concentração média de Cr(VI) inferior à média das concentrações obtidas para soluções da amostra não filtrada, indicando que parte do Cr(III) foi retido pelo material adsorvente.

Um procedimento de eliminação da matéria orgânica por oxidação química foi também investigado. A mistura de H_2SO_4 e HNO_3 , ambos concentrados, na proporção 20 mL de amostra : 6 mL de H_2SO_4 concentrado : 2 mL de HNO_3 concentrado, mostrou-se adequada para a finalidade proposta. Para avaliar se a mistura oxidante não leva à oxidação de nenhum Cr(III) a Cr(VI), soluções padrões de Cr(III) foram submetidas ao mesmo tratamento com mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ nas mesmas proporções e condições utilizadas para a digestão das amostras de efluentes de curtume. Para a detecção e quantificação de qualquer Cr(VI) formado, foi também utilizado o método espectrofotométrico proposto pelo Standard Methods [65].

3.5.2 DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA DO Cr(VI).

A quantidade de Cr(VI) presente em cada amostra de efluente foi determinada após tratamento da amostra com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ e diluição da solução obtida com água deionizada, conforme procedimento descrito no item 2.11.1. Para a determinação de Cr(VI), manteve-se o EPCM imerso nessa solução, durante 20 min, para a reação e “pré-concentração” do Cr(VI) na forma do complexo $\text{Cr}(\text{DFCO})^{3+}$. Como a quantidade de complexo $\text{Cr}(\text{DFCO})^{3+}$ no EPCM é proporcional à concentração de Cr(VI) na solução, utilizou-se o método da adição de padrão para a determinação da concentração dessa espécie na solução da amostra digerida e diluída. A partir dessa concentração determinou-se a concentração de Cr(VI) na respectiva solução da amostra de efluente analisada.

Os VCs do EPCM obtidos após contato com 25 mL de solução da amostra digerida e diluída, antes e após a adição de aliquotas de solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ $1,0 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$, estão apresentados na Figura 37.

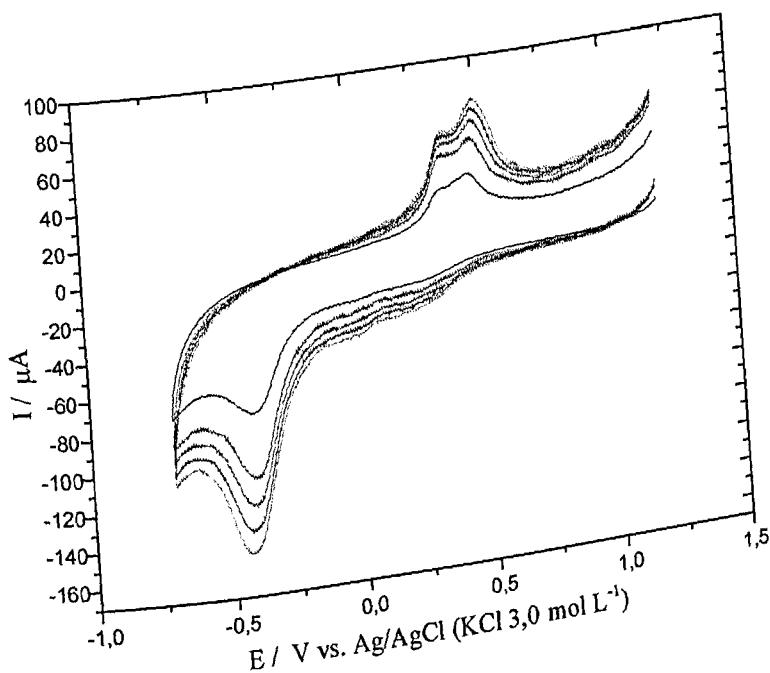


Figura 37: VCs do EPCM (3° ciclo) obtidos em H_2SO_4 0,05 mol L $^{-1}$, após o EPCM ter permanecido imerso por 20 min em 25 mL de solução da amostra do **efluente bruto**, digerida com H_2SO_4/HNO_3 e diluída com água deionizada e após adição de aliquotas de solução padrão de K_2CrO_7 $1,0 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$: 0μL (—), 50μL (—), 100μL (—), 150μL (—). Velocidade de varredura do potencial, v , 50 mV s $^{-1}$.

Observa-se que o pico próximo de -0,4 V vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L $^{-1}$), referente à redução da DFCO presente no EPCM, aumenta a medida que aumenta o volume das aliquotas de solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ adicionados. A partir dos valores de I_{pc} em função do volume de solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ obtive-se o gráfico apresentado na Figura 38. Extrapolando-se a curva I_{pc} vs C_{Cr2O7} para $I = 0$, obtém-se a

concentração de Cr(VI) presente na solução da amostra digerida com H_2SO_4/HNO_3 e diluída com água deionizada. A partir dessa concentração, obteve-se a concentração de Cr(VI) na amostra de efluente bruto.

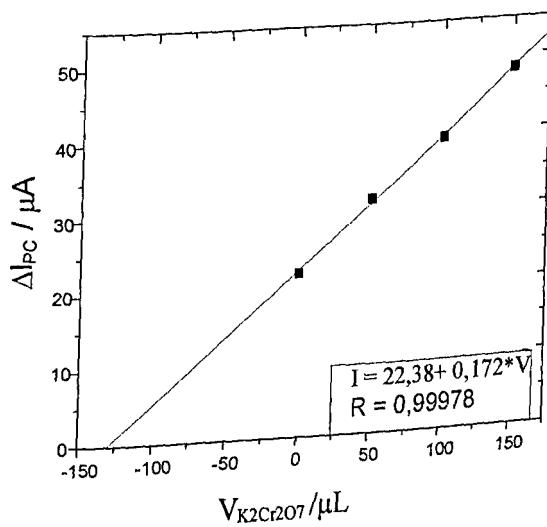


Figura 38: Gráfico de ΔI_{pc} (em $-0,48V$) em função do volume de solução padrão de K_2CrO_7 $1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} adicionado à 25 mL da solução da amostra de **efluente bruto** digerida com H_2SO_4/HNO_3 e diluída com água deionizada. Os valores de I_{pc} correspondem à média de 3 determinações, com desvio padrão relativo de 6%.

Esse mesmo procedimento foi utilizado para determinar a concentração de Cr(VI) nas amostras de efluente equalizado e pré-tratado. Os respectivos VCs obtidos para o EPCM, após contato com as respectivas soluções das amostras digeridas e diluídas, antes e após a adição de alíquotas de solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ $1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} , estão apresentados nas Figuras 39 e 40. Os respectivos gráficos I_{pc} vs $C_{Cr_2O_7}$ obtidos estão apresentados nas Figuras 41 e 42.

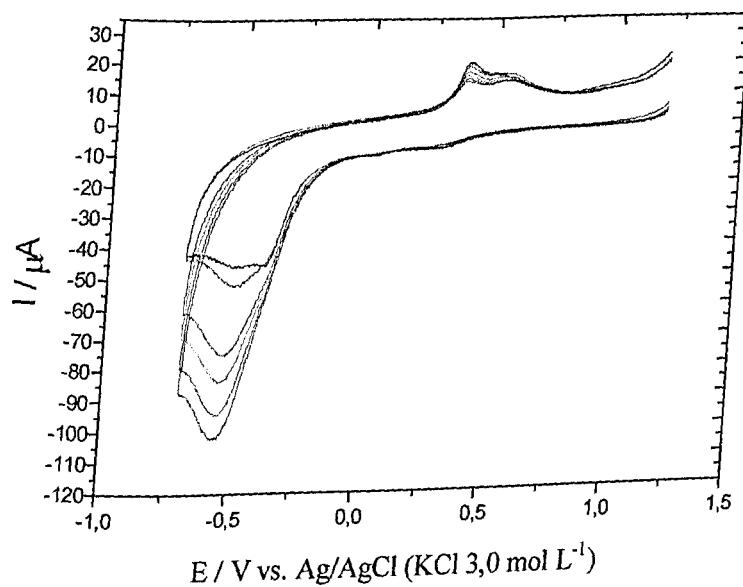


Figura 39: VCs do EPCM (3^{o} ciclo) obtidos em $\text{H}_2\text{SO}_4 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, após o EPCM ter permanecido imerso por 20 min em 25 mL de solução da amostra do *efluente equalizado*, digerida com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ e diluída com água deionizada e após adição de alíquotas de solução padrão de $\text{K}_2\text{CrO}_7 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$: 0 μL (—), 100 μL (—), 150 μL (—), 200 μL (—), 250 μL (—). Velocidade de varredura do potencial, v , 50 mV s^{-1} .

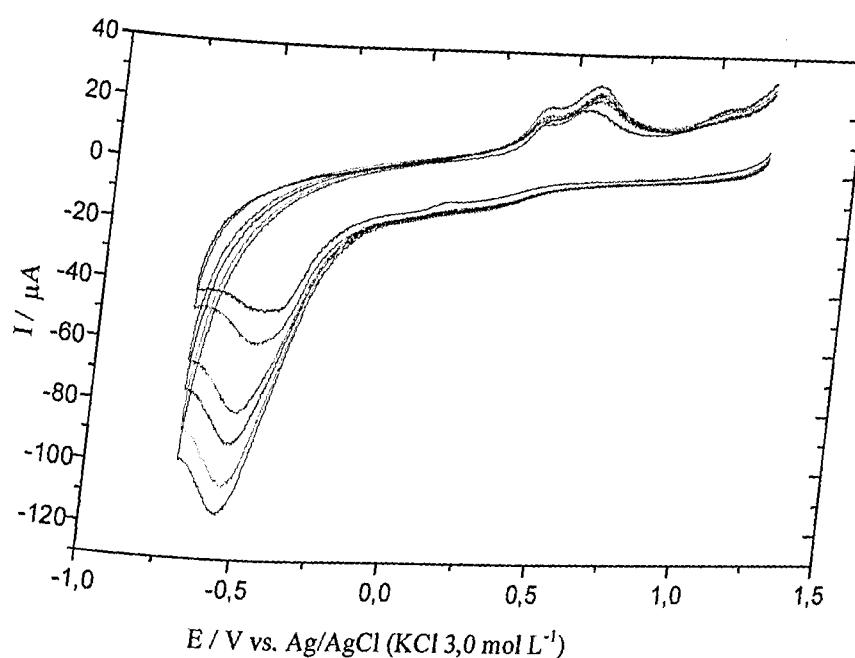


Figura 40: VCs do EPCM (3^{o} ciclo) obtidos em H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, após o EPCM ter permanecido imerso por 20 min em 25 mL de solução da amostra do *esfluente pré tratado*, digerida com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ e diluída com água deionizada e após adição de aliquotas de solução padrão de K_2CrO_7 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$: $0 \mu\text{L}$ (—), $100 \mu\text{L}$ (---), $150 \mu\text{L}$ (- · -), $200 \mu\text{L}$ (- · - · -), $250 \mu\text{L}$ (— · —). Velocidade de varredura do potencial, v , 50 mV s^{-1} .

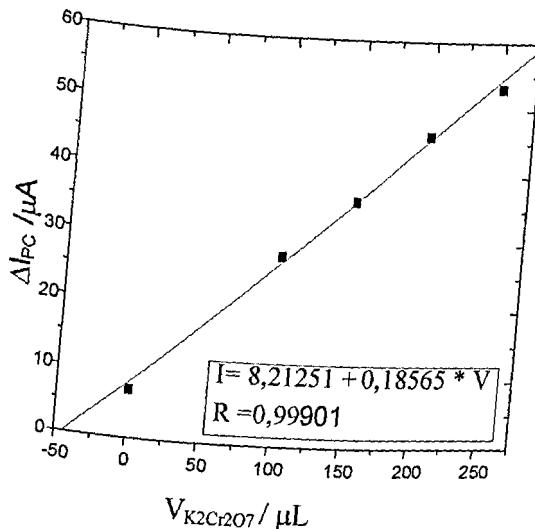


Figura 41: Gráfico de ΔI_{PC} (em $-0,52\text{ V}$) em função do volume de solução padrão de K_2CrO_7 , $1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} adicionado à 25 mL de solução de amostra de *efluente de curtume equalizado*, tratada com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ e diluída com água deionizada. Os valores de I_{PC} correspondem à média de 3 determinações, com desvio padrão relativo de 6%.

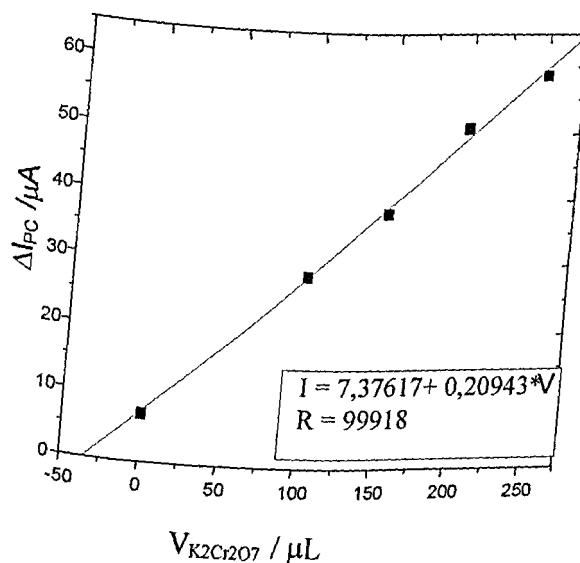


Figura 42: Gráfico de ΔI_{PC} (em $-0,52\text{ V}$) em função do volume de solução padrão de K_2CrO_7 , $1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} adicionado à 25 mL de solução de amostra de *efluente de curtume pré-tratado*, tratada com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ e diluída com água deionizada. Os valores de I_{PC} correspondem à média de 3 determinações, com desvio padrão relativo de 6%..

A validação do método eletroquímico de determinação de Cr(VI) nos efluentes de curtume investigados foi realizada comparando-se os valores das concentrações de Cr(VI) obtidos com os respectivos valores obtidos pelo método espectrofotométrico, proposto pelo Standard Methods [65]. O complexo $\text{Cr}(\text{DFCO})^{3+}$ formado foi detectado espectrofotometricamente em 540 nm. Na Figura 43 encontra-

se o gráfico da absorbância (A) do complexo $\text{Cr}(\text{DFCO})^{3+}$ vs. Volume de solução padrão de K_2CrO_7 $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ adicionado à solução da amostra bruta tratada com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ e diluída com água deionizada. Extrapolando-se a curva para ABS = 0, obtém-se a concentração para Cr(VI) nessa solução, a partir da qual obteve-se a concentração de Cr(VI) na solução da amostra bruta. Esse mesmo procedimento foi utilizado para a determinação de Cr(VI) nas demais amostras de efluentes.

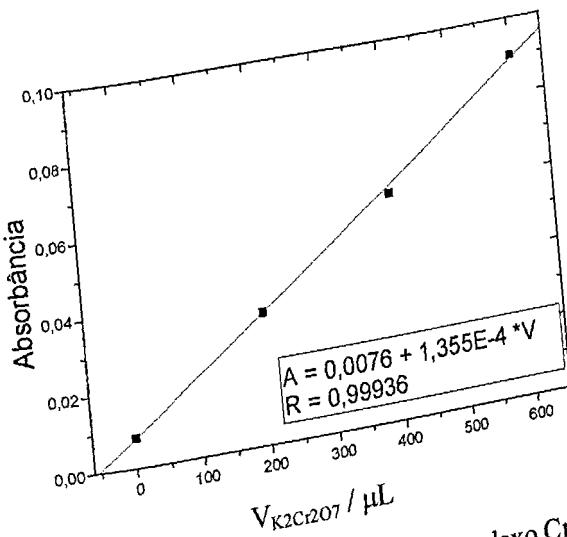


Figura 43: Gráfico da absorbância do complexo $\text{Cr}(\text{DFCO})^{3+}$ (em 540 nm) em função do volume de solução padrão de K_2CrO_7 $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ adicionado à solução da amostra de *efluente bruto* tratado com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ e diluída com água deionizada. Os valores de A representam a média de 3 determinações.

Os resultados obtidos para Cr(VI) por ambos os métodos eletroquímico e espectrofotométrico nas amostras de efluente analisadas estão apresentadas na Tabela 2, com o respectivo desvio padrão relativo obtido para triplicatas. Comparando-se os valores obtidos pode-se concluir que as concentrações de Cr(VI) nas amostras analisadas, pelo método eletroquímico (EPCM), apresentam boa concordância com os

obtidos pelo método proposto pelo Standard Methods [65], indicando que o eletrodo pode ser aplicado nessa determinação, principalmente para amostras com baixas concentrações de Cr(VI).

Tabela 2- Concentrações de Cr(VI) encontradas em amostras de efluentes de curtume, coletadas em diferentes pontos da estação de tratamento, obtidos pelo método proposto (EPCM) e pelo método espectrofotométrico. n=3.

Método	Concentração de Cr(VI), mg L ⁻¹		
	Amostra de efluente bruto	Amostra de efluente equalizado	Amostra de efluente pré tratado
Método espectrofotométrico	0,29±0,02	0,09 ± 0,01	0,083 ± 0,005
Método proposto	0,27±0,02	0,092 ± 0,005	0,073 ± 0,004

3.6. DETERMINAÇÃO DE Cr(III) NAS AMOSTRAS DOS EFLUENTES DE CURTUME.

A determinação de Cr(III) nas soluções das amostras foi feita convertendo-se essa espécie em Cr(VI), com KMnO₄ em meio ácido. A concentração de Cr(III) foi determinada pela diferença entre as concentrações de Cr(VI) total e Cr(VI) livre presente na amostra. A oxidação de Cr(III) a Cr(VI) foi realizada após a eliminação da matéria orgânica com a mistura de HNO₃/H₂SO₄, conforme descrito na parte experimental. Para a determinação do Cr(VI) total, foi eliminado o excesso de KMnO₄ da solução da amostra, empregando-se NaN₃, e diluindo-se a solução com

água deionizada em quantidade suficiente para que a concentração de Cr(VI) se encontrasse na faixa entre 10^{-7} à 10^{-8} mol L⁻¹. A concentração de Cr(VI) total presente nessa solução foi determinada pelo método da adição padrão utilizando-se o EPCM, conforme procedimento usado para a determinação de Cr(VI) livre. Os VCs do EPCM obtidos das soluções das amostras de efluentes, tratadas previamente com HNO₃/H₂SO₄, oxidada com KMnO₄ e diluídas com água deionizada, estão apresentados na Figura 44, 45 e 46. Encontram-se também nessas Figuras, os VCs do EPCM, obtidos nas referidas soluções das amostras, após adição de aliquotas de solução padrão de K₂Cr₂O₇ $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Esses VCs foram obtidos após contato do eletrodo com essa solução, durante 20 min.

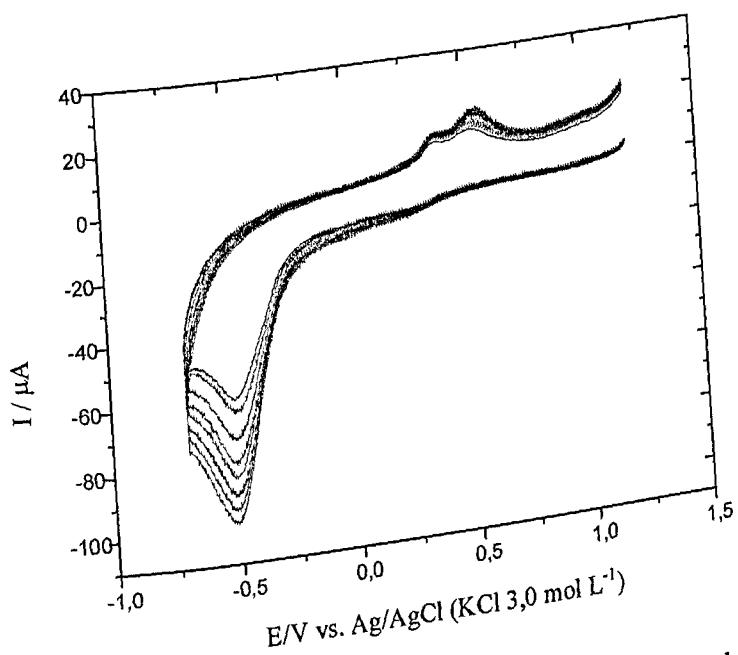


Figura 44. VCs do EPCM (^{3º} ciclo) obtidos em H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} , após o EPCM ter permanecido imerso por 20 min em 25 mL de solução da amostra do **efluente bruto** digerida com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, oxidada com KMnO_4 e diluída com água deionizada, após adição de solução padrão de K_2CrO_7 $1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} em volumes iguais a: 0 μL (—), 50 μL (—), 100 μL (—), 150 μL (—), 200 μL (—), 250 μL (—), 300 μL (—). Velocidade de varredura do potencial, v , 50 mV s^{-1} .

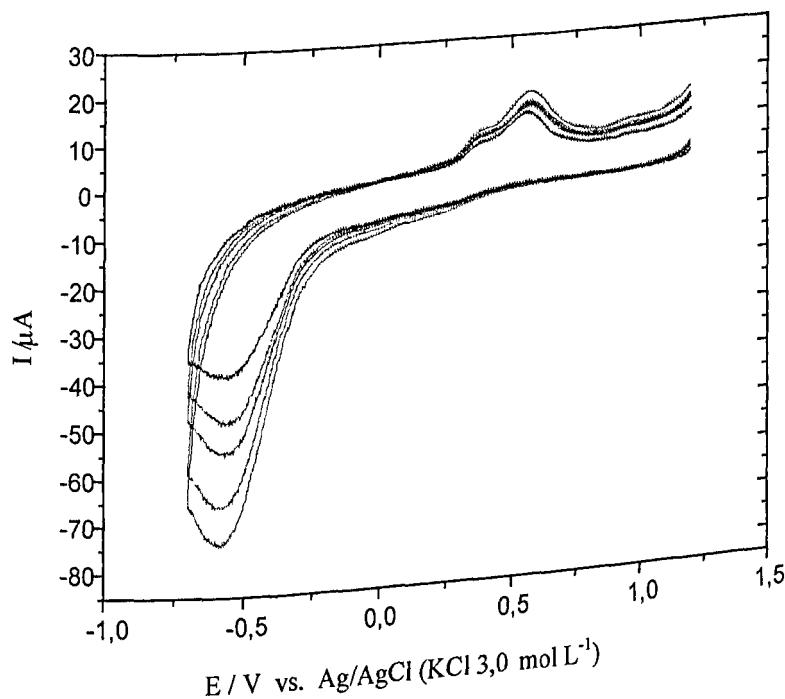


Figura 45: VCs do EPCM (3^{o} ciclo) obtidos em H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, após o EPCM ter permanecido imerso por 20 min em 25 mL de solução da amostra do *efluente equalizado* digerida com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, oxidada com KMnO_4 e diluída com água deionizada, após adição de solução padrão de K_2CrO_7 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em volumes iguais a: $0 \mu\text{L}$ (—), $100 \mu\text{L}$ (—), $200 \mu\text{L}$ (—), $300 \mu\text{L}$ (—). Velocidade de varredura do potencial, v , 50 mV s^{-1} .

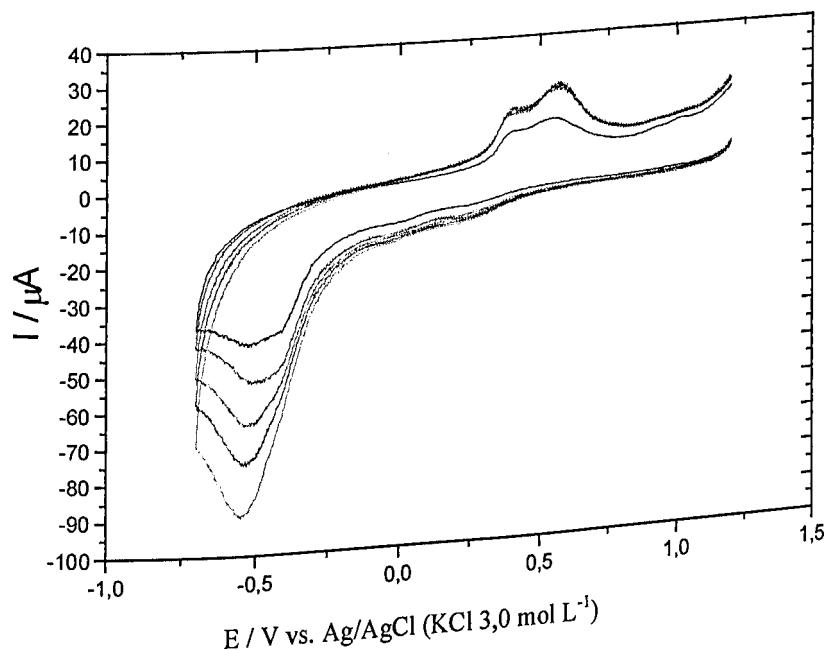


Figura 46: VCs do EPCM (3^{o} ciclo) obtidos em H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} , após o EPCM ter permanecido imerso por 20 min em 25 mL de solução da amostra do *efluente pré tratado* digerida com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, oxidada com KMnO_4 e diluída com água deionizada, após adição de solução padrão de K_2CrO_7 , $1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} em volumes iguais a: 0 μL (—), 50 μL (—), 100 μL (—), 150 μL (—). Velocidade de varredura do potencial, v , 50 mV s^{-1} .

A partir desses VCs foram construídos os respectivos gráficos de I_{PC} vs volume de solução padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1×10^{-5} mol L^{-1} adicionados às respectivas soluções das amostras. Extrapolando-se as respectivas curvas para $I = 0$, obteve-se as concentrações de Cr(VI) total nas soluções e, a partir dessas concentrações, por subtração entre as concentrações de Cr(VI) total e Cr(VI) livre foram obtidas as concentrações de Cr(III) nas amostras de efluente bruto, equalizado e pré tratado.

Os resultados obtidos para Cr(III) pelo método eletroquímico foram comparados com os obtidos pelo método espectrofotométrico proposto pelo Standard Methods [65]. Ambos os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Os resultados da Tabela 3 mostram que o método eletroquímico proposto pode ser aplicado na especiação de Cr em amostras de efluentes de curtume.

Tabela 3- Concentrações de Cr(VI) e Cr(III) encontrados em amostras de efluentes de curtume, coletadas em diferentes pontos da estação de tratamento, obtidos pelos método proposto (EPCM) e o método espectrofotométrico [65]. n = 3.

<u>Método</u>	Amostra de efluente bruto		Amostra de efluente equalizado		Amostra pré-tratada	
	Cr(VI), mg L ⁻¹	Cr(III), mg L ⁻¹	Cr(VI) mg L ⁻¹	Cr(III), mg L ⁻¹	Cr(VI), mg L ⁻¹	Cr(III), mg L ⁻¹
Método espectrofotométrico	0,29±0,02	85 ± 5	0,09 ± 0,01	65 ± 4	0,083 ± 0,005	1,15 ± 0,07
Método proposto	0,27±0,02	84 ± 5	0,092 ± 0,005	63 ± 4	0,073 ± 0,004	1,01 ± 0,07

Os dados da Tabela 3 mostram que as concentrações de Cr total nas amostras de efluentes estão acima do limite máximo aceitável, 50 µgL⁻¹ [6], o que representaria riscos para a saúde pública, caso esses efluentes fossem descartados diretamente nos cursos d'água, o que normalmente acontece quando as empresas de curtume descartam os efluentes sem o devido tratamento secundário. A empresa da qual foram coletadas as amostras analisadas realiza o tratamento do efluente pré tratado em lagoa de estabilização. Assim, ambos os valores para Cr(VI) e Cr(III) serão bastante diminuídos, pois a maior parte do Cr(III), proveniente do efluente pré tratado, deve

ser sedimentado. A análise das amostras de efluente pós lagoa de estabilização não foram realizadas, pois as mesmas não foram disponibilizadas pela empresa.

Os resultados dos estudos realizados no presente trabalho mostraram que o método eletroquímico proposto permite a determinação direta de Cr(VI) e/ou Cr(III), em nível de traço, sem a necessidade da pré concentração sobre materiais adsorventes, envolvendo grandes volumes de amostra. A pré concentração de Cr(III) e Cr(VI) seguida da eluição dessas espécies faz-se necessário quando se emprega o método espectrofotométrico na determinação de Cr em águas e efluentes industriais em concentrações inferiores a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.

CAPITULO 4: CONCLUSÃO

4.1. CONCLUSÕES DO TRABALHO DESENVOLVIDO

A DFCI foi imobilizada através de glutaraldeído sobre a sílica gel quimicamente modificada com 3-aminopropiltrióxilosilano. A presença de DFCI na sílica gel quimicamente modificada foi identificada por voltametria cíclica, após incorporação desse material num eletrodo de pasta de carbono (EPCM). Estudos da pré concentração de Cr(VI) sobre o EPCM mostraram que a quantidade dessa espécie que é retida pelo eletrodo depende do tempo e da concentração de Cr(VI) na solução. De acordo com a literatura, a retenção de Cr(VI) pelo EPCM deve envolver reação redox entre Cr(VI) e DFCI, seguida complexação entre Cr(III) e DFCO, ambos formados na reação. Observou-se que a quantidade de Cr(VI) retida pelo EPCM tende a um valor limite após 20 min. Esse tempo foi usado para a pré concentração de Cr(VI) no eletrodo nos procedimentos de determinação de Cr(VI) livre e Cr(III) presente em soluções de amostras padrão e em efluentes de curtume.

A análise dos VCs do Cr(VI) retido no EPCM mostraram que a retenção dessa espécie deve envolver mecanismos diferentes dependendo da concentração de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ na solução. Em baixas concentrações de Cr(VI) na solução, este deve ser retido pela DFCI presente no EPCM, pois a corrente de redução da DFCO varia proporcionalmente com a concentração de Cr(VI) na solução. Quando a quantidade de DFCI no EPCM torna-se limitada, a retenção de Cr(VI) passa a ocorrer por outros mecanismos. Os mais prováveis devem envolver os sítios Si-OH superficiais, não modificados durante a etapa de silanização da sílica gel, e os sítios de glutaraldeído presentes na sílica gel modificada, que não foram envolvidos na imobilização da DFCI. É provável que a retenção de Cr se dê principalmente pelos grupos carboxílicos, COOH, formados quando o potencial aplicado ao EPCM é suficientemente positivo para a ocorrência desse processo de oxidação. Os resultados mostraram que esse segundo mecanismo de retenção de Cr(VI) é muito eficiente, resultando numa elevada sensibilidade do EPCM para a determinação de Cr(VI) quando presente em elevadas concentrações. Considerando-se esses resultados, o EPCM pode ser usado em duas faixas de

concentração de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ onde a dependência entre I_{pc} e a concentração de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ na solução é linear. No presente trabalho, preferiu-se utilizar o EPCM para determinar Cr(VI) em concentrações inferiores a $1,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, pois o eletrodo podia ser regenerado por eletrólise a -0,4 V vs. Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹).

Considerando-se as observações feitas com relação à linearidade da resposta do EPCM com a concentração de Cr(VI) na solução, conclui-se que este apresenta resposta linear numa ampla faixa de concentração de Cr(VI) investigada, desde 2×10^{-8} até 8×10^{-4} mol L⁻¹. Um valor de $1,7 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ foi obtido para o limite de detecção de Cr(VI) pelo EPCM. Os estudos de exatidão do método eletroquímico, com uso do EPCM investigado, foram realizados com soluções contendo quantidades conhecidas de Cr(III) e Cr(VI). Resultados desses estudos mostraram um fator de recuperação da ordem de 99%. Essa metodologia eletroquímica foi utilizada na determinação de Cr(VI) e Cr(III) presente em efluentes de curtumes. Os resultados encontrados apresentaram boa correlação com o método padrão proposto pelo Standard Methods.

O método proposto neste trabalho apresenta grandes vantagens sobre os demais métodos na determinação de Cr(VI) e/ou Cr(III), em nível de traço, pois envolve pequeno volume de amostra na etapa de pré concentração.

4.2. PROPOSTA DE CONTINUIDADE.

Os estudos preliminares utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM) com a sílica gel funcionalizada com 1,5-difenilcarbazida (Si-DFCI) mostraram que esse eletrodo pré concentra Cr(VI) na forma do complexo $\text{Cr}(\text{DFCO})^{3+}$, quando a concentração de Cr(VI) na solução é inferior a 5×10^{-7} mol L⁻¹. Em concentrações superiores, a retenção do Cr(VI) ocorre por outros mecanismos, conforme discussão já apresentada. Considerando esse fato, pode-se concluir que a quantidade de DFCI imobilizada sobre a sílica gel quimicamente modificada com 3-aminopropiltrietoxisilano e acoplada ao glutaraldeído (SiGlu) foi muito limitada. Assim, investigações mais detalhadas deverão ser conduzidas com a finalidade de aumentar a quantidade de DFCI imobilizada na sílica gel modificada, aumentando,

consequentemente, a sensibilidade do EPCM e a faixa de resposta linear desse eletrodo para Cr(VI).

Um aumento na quantidade de DFCI imobilizada sobre a SiGlu minimizará a quantidade de grupos aldeídos presentes no material, provavelmente responsáveis por outro mecanismo de retenção de Cr(VI), quando este se encontra em concentrações superiores a 5×10^{-7} mol L⁻¹. A participação do glutaraldeído na retenção de Cr foi observada em estudos preliminares realizados com eletrodo de pasta de carbono modificado com SiGlu, após obtenção de VCs sucessivos de soluções de Cr(III). Observou-se que Cr é retido nesse eletrodo e que a quantidade retida aumenta com o número de ciclos realizados até atingir um valor estacionário. Observou-se ainda que esse eletrodo é dificilmente regenerado pelo procedimento proposto. Considerando esses resultados, é muito provável que uma menor quantidade de grupos aldeídos sobre a Si-DFCI contribua para a regeneração mais rápida do EPCM, permitindo a sua reutilização para um número muito maior de análises, mesmo que o eletrodo seja utilizado para a determinação de Cr(VI) em concentrações superiores a 1×10^{-6} mol L⁻¹.

Outro estudo que deverá ser conduzido é a imobilização da DFCI sobre grafite, utilizando procedimento semelhante ao empregado na preparação da sílica gel funcionalizada com 1,5-difenilcarbazida. O grafite funcionalizado com a DFCI será utilizado na preparação da pasta de carbono modificado e usado na determinação de Cr(III) e Cr(VI), conforme proposto nesse trabalho. A imobilização da DFCI no grafite deve evitar a retenção de Cr por sítios Si-OH presentes na superfície da sílica gel, que não foram envolvidos na silanização, e que, provavelmente, também contribuem para a dessorção irreversível do Cr quando o EPCM é usado na determinação de Cr(VI) em concentrações superiores a 1×10^{-6} mol L⁻¹.

Considerando as evidências preliminares da participação dos grupos aldeídos presentes no EPCM, na retenção de Cr(III)/Cr(VI) durante a varredura de potencial dos VCs, será investigada o uso de grafite silanizado e acoplado com glutaraldeído na preparação de um eletrodo de pasta de carbono visando otimizar um método de determinação eletroquímica de Cr(III), sem a necessidade da etapa prévia de oxidação de Cr(III) a Cr(VI).

CAPITULO 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1]- Yao, W.; Byrne, R. H. *Talanta* **1999**, 48, 277.
- [2]- Padarauskas, A.; Judzentiene, A.; Naujalis, E; Paliulionyte, V. *J. Chromotogr.* **1998**, 808, 193
- [3]- Boussemart, M.; Van den Berg, C. M. G. *Analyst*; **1994**, 119, 1349.
- [4]- Cespón-Romero, R. M.; Yebra-Biurrun, M.C.; Bermejo-Barrera, M.P. *Anal. Chim. Acta*. **1996**, 37, 327.
- [5]- Wróbel, K.; Wróbel, K.; López-de-Alba, P. L.; López-Martínez, L. *Talanta* **1997**, 44, 2129
- [6]- Alloway, B.J.; Ayres, D.C. *Chemical Principles of Environmental Pollution*, 2nd ed., Blackie Academic & Professional, **1997**, 204.
- [7]- Jordão, C. P.; Silva, A. C.; Pereira, L. L.; Brune, W. *Química nova* **1999**, 21(1), 47.
- [8]- Seigneur, C.; Constantinou, E. *E. Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 222.
- [9]- Langard, S.; *In Metals in the Environment* (ed. H.A. Waldron), cap.4, Academic Press, London, **1980**.
- [10]- Golub, D.; Oren, Y. *Journal of applied Electrochemistr* **1989**, 19, 311.
- [11]- Burke,L.D.; Nugent, P.F. *Electrochimica Acta* **1997**, 42(3), 399.
- [12]- Baird, C.; *Environmental Chemistry*, Freeman, W.H. and Company, New York, **1995**
- [13]- Stockes, H.S.; Seager, S.L. *Química Ambiental: "Contaminacion del aire y del agua"*. Barcelona, Editorial Blume, **1981**.
- [14]- Hughes, N. N. *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, 2nd ed, John Wiley & Sons, New York, **1972**.
- [15]- Lippard, S. J.; Berg, J. M. *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books. United States, **1994**.
- [16]- Benoit, D.G. A. *Wat. Res.* **1976**, 10, 497-500
- [17]- Mathur, A. K.; Chandra, S. V. ; Tandon, S. K. *Toxicology*, **1977**, 8, 53-61.
- [18]- Ross, D. s.; Sjogren, R. E.; Bartlett, R. J. *J. Envir. Qual.* **1981**, 10, 145-148.
- [19]- Ajmal, M. ; Nomani, A. A., Ahmad, A. *Wat. Air Soil. Pollut.* **1984**, 23, 119-127.
- [20]- Françoise, C. R.; Alain, C.M.B. *Wat. Res.* **1991**, 25(7), 807

- \[21]- Rai, D.; Zachara, J.M.; Eary, L.E.; Girvin, D.C.; Moore, D.A.; Resch, C. T. ;
Sass, B.M.; Schmidt, R. L.; *Geochemical behavior of cromium especies*. Interim Report (1986) EPRI EA-4544, E.P.R.I., Palo Alto, Calif.
- \[22]- Rai, D.; Sass, B.M.; Moore, D.A. *Inorg. Chem*, 1987, 26, 345
- \[23]- Salgado, J.R. C.; *Estudo do Comportamento eletroquímico e Adsorção de Cr(III) e Cr(VI) sobre eletrodo de pasta de carbono modificado com a sílica funcionalizada com íon piridínio*, Estágio supervisionado defendido no dia 16 de outubro de 1998, no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia..
- \[24]- Rai, d. ; Zachara, J. M.; Eary, L. E.; Ainsworth, C. C.; Amonette, J. E.; Conwan, C. E.; Szelmeczka, R. W.; Resch, C. T.; Shemidt, R. L.; Girvin, D. C.; Smith, S.C. *Chromium reactions in geological materials*. Interim Report 1988, EPRI EA-5741, E.P.R.I., Palo Alto, Calif.
- \[25]- Stollenwerk, K.G.; Grove, D.B. *J. Envir. Qual.* 1985, 14, 150.
- \[26]- Schroeder, D. C.; Lee, G. F. *Wat. Air Soil Pollut.*, 1975, 4, 355-365.
- \[27]- Goodgame, D. M. L.; Hayman, P. B.; Hathway, D. E. *Inorg. Chim. Acta*, 1984, 91, 113-115.
- \[28]- Boyko, S.L; Goodgame, D. M. L. *Inorg. Chim. Acta*, 1986, 123, 189-191.
- \[29]- Rai, d. ; Zachara, J. M.; Schwab, A. P.; Schmidt, R. L., Girvin, D. C.; Rogers, J. E., *Chemical attenuation rates, coefficients, and constants in leachate migration*, Vol. 1, A critical review1984, Final Report EPRI EA-3356, E.P.R.I., Palo Alto, Calif.
- \[30]- Dreiss, S. J. *Groundwaer*, 1986, 24, 697-702.
- \[31]- Davis, J.A. ; Leckie, J. O. *J Colloid Interface Sci.* 1980, 74, 32.
- \[32]- Benjamim, M. M.; Bloom,N. S.; *In Adsorption from Aqueous Solution (Edited by Tewari P.H.)*, Plenum Press, New York, 1981, 41
- \[33]- Amacher, M.C.; Selim, H.M.; Iskandar, I.K. *Soc. Am. J.* 1988, 52, 398.
- \[34]- Amacher, M.C.; Kotuby-Amacher, J.; Selim, H.M. ; Iskandar, I.K.; *Geoderma*, 1986, 38, 131.
- \[35]- Gerritsee, R.G.; Vriesema, R.; Dalenber, J.W.; De Roos, H.P. *J.Envir.Qual.*, 1982, 11, 359.

- [36] Marczenko, Z. "Spectrophotometric Determination of Elements". Ed. Ellis Horwood, Chichester, 1976.
- [37] Berman, E. "Toxic Metals and their Analysis". Ed. Heyden, London, 1980.
- [38] Ruzicka, J.; Hansen, E. H. *Flow Injection Analysis*. John Wiley & Sons, New York, 1981.
- ↳ [39] Valcárcel, M.; Luque de Castro, M. D. *Flow Injection Analysis, Principles and Applications*, Ellis Horwood, Chichester, 1987).
- ↳ [40] De Andrade, J. C.; Rocha, J. C., Pasquini, C.; Baccan, N. *Analyst*, 1983, 108, 621.
- ↳ [41] De Andrade, J. C., Rocha, J. C., Pasquini, C. and Baccan, N. *Analyst*, 1984, 109, 645.
- [42] De Andrade, J. C., Rocha, J.C.; Baccan, N. *Analyst*, 1985, 110, 197.
- [43] Whitaker, M. *Anal. Chim. Acta*, 1989, 174, 375.
- ↳ [44] Andrade, F. J.; Tudino, M. B.; Troccoli, O. E. *Analyst*, 1996, 121, 613.
- [45] Ohzeki, K. Sakuma, T.; Kambara, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1980, 53, 2878.
- ↳ [46] Peixoto, C. R.M.; Baccan, N. *Analyst*, 1992, 117, 1029.
- ↳ [47] Farag, A. B.; El-Wakil, A. M.; Shahawi, M. S. *Analyst*, 1981, 106, 809.
- [48] Osaki, S.; Osaki, T.; Takashima, Y. *Talanta*, 1983, 30, 683.
- [49] Manzoori, J. L.; Sorouraddin, M. H.; Shemiran, F. *Anal. Letters*, 1996, 29, 2007.
- ↳ [50] Shah, A. Devi, S. *Anal. Chim. Acta*, 1990, 236, 469.
- ↳ [51] Nagmush, A. M.; Pyrzinka, K.; Trojanowicz, M. *Anal. Chim. Acta*, 1994, 288, 247.
- [52] Céspon-Romero, R. M.; Yebra-Biurrun, M. C.; Bermejo-Barrera, M P. *Anal. Chim. Acta*, 1996, 327, 37.
- ↳ [53] Ou-Yang, G. L.; Jen, J. F. *Anal. Chim. Acta*, 1993, 279, 329.
- ↳ [54] Cox, A. G.; Cook, I. G.; Leod, C. W. M., *Analyst*, 1985, 110, 331.
- ↳ [55] Cox, A. G.; Leod, C. W. M., *Anal. Chim. Acta*, 1986, 179, 487.
- ↳ [56] Sperling, M.; Xu, S.; Berbhard, W., *Anal. Chem.* 1992, 64, 3101.
- ↳ [57] Beinhor, E.; Manová, A.; Dzurov, J., *J. Anal. Chem.*, 1996, 355, 528.
- ↳ [58] Crosmun, S. T. and Mueller, T. R., *Anal. Chim. Acta*, 1975, 75, 199.
- [59] Cox, J.A.; Kulesza, P. J., *J. Anal. Chem.*, 1983, 159, 337.
- [60] Cox, J. A.; West, J. L.; Kulesza, P. J. *Analyst*, 1984, 109, 927.

- [61] Boussemart, M.; Van den Berg, C. M. G.; Gaddhaf, M., *Anal. Chim. Acta*, **1992**, 262, 103.
- [62] Malakhova, N.A.; Chernysheva, A.V.; Brainina, K.Z., *Electroanaysis*, **1991**, 3, 803.
- [63] Paniagua, A. R.; Vasquez, M. D.; Tascon, M. L.; Sanchez Batanero, P., *Electroanalysis*, **1993**, 5, 155.
- [64]- Bassett. J.; Denney, R.C.; Jeffery, G.H.; Mendham, J. A.; *Análise Inorgânica Quantitativa*, 4º Edição, Editora Guanabara S.A., **1981**, 262.
- [65]- *Standard Methods for the examination of Water and Wastemater*, Americam Public Helath Association, 15th edition **1980**.
- [66]- Sengupta, A.K. ; Cliffoord, D.; Subramonian, S.; *Wat.Res.* **1986**, 20(9),1177.
- [67]- Wang, Y.; Rajeshwar, K.; *Journal of Electroanaltical Chemistry*, **1997**, 425, 183.
- [68]- Brett,C. M. A. ; Brett, A. M. O. *Eletroquímica Princípios Métodos e Aplicações*, Oxford University Press, 3º Edição,**1993**.
- [69]- Harri, D.C. *Quantitative Chemical Analysis*, Freeman, W.H. and Company, 4th edition,

CAPÍTULO 6. ATIVIDADES ACADÊMICAS DESENVOLVIDAS

Participação em Simpósios, Encontros Científicos ...

Participação do 10º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA) com apresentação do trabalho “Determinação de Cr(VI) utilizando Eletrodo de Carbono Modificado com 1,5-Difenilcarbazida“, realizado no período de 28/08 a 03/09/1999, Santa Maria, RS.

Participação do XL Congresso Brasileiro de Química com apresentação do trabalho “Avaliação de sensor eletroquímico para a especiação de Cr”, realizado no período de 23 à 26 de outubro de 2000, Recife, PB.

Participação do XII SIBEE – Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica com apresentação do trabalho “Especiação de Cr em efluentes de curtume utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado”, realizado no período de 22 à 26 de abril de 2001, Gramado, RS.