

ESTUDO POLAROGRAFICO

Um estudo analogo foi efetuado por polarografia de pulso diferencial com soluções contendo Pb^{+2} , ácido húmico e Pb^{+2} e ácido fúlvico, a fim de se saber a possível interação do ion do metal com os ligantes naturais, bem como esclarecer o efeito do potencial aplicado (-0,8 V) numa possível pré-decomposição dos complexos. Os polarogramas estão na figura 2.

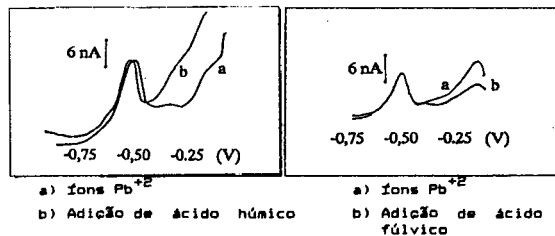


Figura 2. Polarogramas dos complexos de ions Pb^{+2} com ácido húmico e ácido fúlvico

A tabela III apresenta os valores de E_p e i_p das espécies

Tabela III. Efeito da adição de ácido húmico e ácido fúlvico na onda polarográfica do ion Pb^{+2} .

	Ions Pb^{+2}	Adição de Ácido Húmico	Ions Pb^{+2}	Adição de Ácido Fúlvico
E_p (V)	-0,50	-0,52	-0,51	-0,51
i_p (nA)	12,0	12,6	10,0	10,0

Condições: pH = 8,2, I = 0,6 (NaCl 0,55 M), conc. de ions Pb^{+2} = 500 ppb; conc. de ácido húmico e de ácido fúlvico = 25 ppm

Os resultados mostram que os valores de potencial (E_p) não sofrem deslocamento significativo na adição de complexantes ao sistema, e portanto, novamente se confirma a labilidade dos complexos com o metal. Também se esclareceu que o efeito do potencial aplicado em "stripping" não provoca a pré-decomposição das espécies.

Os resultados do estudo de voltametria cíclica confirmaram os estudos anteriores, já mencionados, em relação à labilidade dos complexos de Pb^{+2} , e são concordantes com a literatura⁽²⁻⁴⁾. Florence⁽¹⁾ tem mostrado que existem semelhanças no comportamento do metal lábil na superfície do eletrodo e sua taxa de absorção nos sistemas biológicos. Essas hipóteses reafirmam a importância da eletroanalítica no auxílio às interpretações de dados ambientais.

REFERÊNCIAS

1. Florence, T.M.; *Analyst*, (1986), 111(5), 489.
2. Turner, P.R.; Whitefield, M.; *J. Electroanal. Chem.*, (1979), 103, 61
3. Florence, T.M.; *Anal. Chim. Acta.*, (1982), 141, 73
4. Greter, F.J.; Buffle, J.; Haerdi, W.; *J. Electroanal. Chem.*, (1979), 101, 211

Agradecimentos ao CNPq pelo auxílio concedido.

ADSORÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE $Cr(VI)$ EM MICRO-COLUNA EMPACOTADA COM QUITINA EM SISTEMAS DE INJEÇÃO EM FLUXO.

Valfredo T. de Fávère, Ivan G. de Souza, Mauro C. M. Laranjeira e Wilson Rudy Senff.

Departamento de Química-UFSC, C.P. 476, CEP 88.049, Florianópolis-SC.

ABSTRACT

The adsorption of chromium(VI) to the surface of chitin was investigated in aqueous solutions. The adsorption is highly dependent of pH. A Langmuir type adsorption was used to represent the experimental data. The maximum value of the metal ion adsorption capacity was found to be (1460 ± 120) µg/g of chitin. Optimum conditions were established for the pre-concentration and recovery of Cr(VI) and adapted to the flow injection analysis system. The system was tested in simulated samples by the colorimetric 1,5-Difenilcarbazide method at 540 nm with a relative standard deviation less than 2% for Cr(VI) concentration in the range 10 - 100 µg l⁻¹.

INTRODUÇÃO

Quitina, poli-N-acetil-D-glucosamina é um polímero natural encontrado nos exoesqueletos de artrópodos e na parede celular de muitos fungos¹⁻². Este composto orgânico, depois da celulose, ocupa o segundo lugar em abundância na natureza³. Os rejeitos da industrialização de diversos crustáceos, normalmente não são aproveitados, sendo depositados no ecossistema liberando substâncias altamente tóxicas produzidas pela degradação de proteínas associadas. Este polímero vem despertando grande interesse em função de sua habilidade de adsorver uma grande variedade de metais de transição em sistemas aquosos⁴⁻¹⁰.

Neste trabalho, estudou-se a capacidade máxima de adsorção e as condições ótimas de pré-concentração e eluição do cromo hexavalente pela quitina, empregando-se sistemas de injeção em fluxo(FIA)¹¹.

EXPERIMENTAL

Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes químicos de grau analítico e água bidestilada.

Equipamentos

A propulsão dos fluidos foi realizada por bomba peristáltica (Micronal B-332) utilizando-se cabos de tygon.

Os componentes do sistema de injeção em fluxo, tais como injetor manual e conectores foram construídos em acrílico. Nas bobinas de reação e linhas de transmissão foram empregados tubos de polietileno de 0,8 mm diâmetro interno.

As medidas das absorvâncias foram realizadas com um espectrofotômetro Spectronic 21 (Milton Roy Company) equipado com uma cela de fluxo(50ul) construída neste departamento.

Procedimentos

Extração da quitina. A Quitina foi extraída¹²⁻¹⁷ de carapaças de camarão ou com NaOH diluído. Após secagem, o polímero foi pulverizado até atingir uma granulometria de 100 mesh.

Isoterma de adsorção. A isoterma foi obtida equilibrando 100 mg de Quitina com concentrações crescentes de Cr(VI) (ver Fig.4), pH ótimo de adsorção num intervalo de tempo de 20 minutos e a 298,15 K.

Pré-concentração e recuperação do íon metálico. O sistema de fluxo empregado esta esquematizado na figura 1 e representa o injetor na posição onde a coluna tanto pode ser carregada com padrões e amostras, ou ser percolada pelo eluente. Pela comutação do injetor, água é introduzido no percurso analítico. Nesta condição, pode-se intercambiar o cabo amostrador sem o perigo da introdução de bolhas de ar na linha. Após o retorno do comutador à posição inicial, a eluição era feita com HNO_3 0,50M durante 30 seg.

No ponto x, por confluência, o íon Cr(VI) eluido encontra os reagentes R_1 e R_2 previamente misturados por B_1 . Tendo início assim, a formação do complexo Cr-DFC que se processa ao longo da bobina de reação B_2 .

A curva analítica foi obtida a partir de quatro soluções padrão de Cr(VI) preparadas através da diluição de uma solução estoque de 100 ppm deste íon. Três soluções com concentrações desconhecidas de Cr(VI) , simularam amostras.

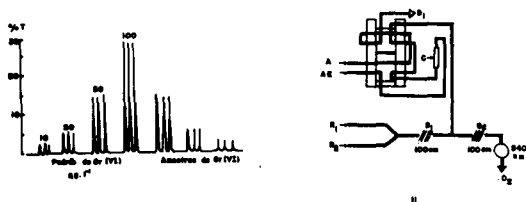


Fig. 1. I - Registro das análises. II - Diagrama de fluxo empregado para a pré-concentração e recuperação do Cr(VI) . A = água destilada (4,8 ml/min). RE = amostra e eluente (4,8 ml/min). B_1 e B_2 = bobina helicoidal de reação de 100 cm cada. C = micro-coluna (6,0 x 0,50 cm d.i.) empacotada com 100 mg de quitina. D_1 e D_2 = Descarte. R_1 = 0,5% (m/v) 1,5-Difenilcarbazida (2,2 ml/min). R_2 = 0,80M HNO_3 (2,2 ml/min).

Pela linearização da isoterma de Langmuir (fig.4), foi obtida a capacidade máxima de adsorção através do coeficiente angular da reta. O valor encontrado foi de (1460 ± 120) ug de Cr(VI) /g de quitina.

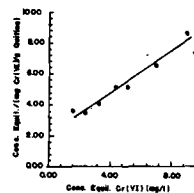


Fig 4 - Linearização da isoterma de Langmuir

Os estudos de pré-concentração e eluição do Cr(VI) adsorvido pela quitina, foram efetuados usando-se como eluente uma solução 0,80M de HNO_3 . Os resultados são apresentados na tabela I. A recuperação do metal da coluna foi de 100% quando se passava solução de concentração 10 e 20 ug/l e 96,2% quando a concentração era 50 ug/l

Tabela I. Pré-concentração e recuperação de Cr(VI)

Cr(VI) adicionado (ug/l)	10,0	20,0	50,0
Cr(VI) recuperado (ug/l)	10,0	20,0	48,08
% recuperação	100	100	96,2

CONCLUSÕES

cinética de adsorção do íon metálico por este polímero é relativamente alta, o que viabiliza o seu emprego como ser realizada com sistemas de análise por injeção e fluxo empregando micro-coluna empacotada com quitina. O sistema proposto é bastante estável e permite a análise de até 40 amostras por hora com desvio padrão de menor que 2%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cinética de adsorção apresentou um tempo menor do que 5 minutos para alcançar o equilíbrio na interface polímero-solução.

A adsorção de Cr(VI) na interface quitina-água é fortemente dependente do pH (fig.2). Em valores de pH abaixo de 1,00 e acima de 5,00, praticamente não ocorre adsorção. Em valores de pH acima de 1,00, a quantidade de Cr(VI) adsorvida aumenta, até atingir um valor máximo em torno de pH 3,00.

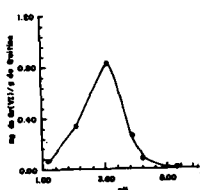


Fig. 2 - Dependência do pH na adsorção de Cr(VI) pela quitina.

A figura 3 mostra um comportamento típico de uma isoterma de Langmuir para adsorção de Cr(VI) pela quitina.

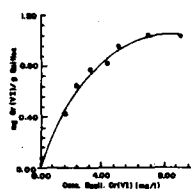


Fig. 3 - Isoterma de adsorção de Cr(VI) pela quitina.

BIBLIOGRAFIA

- Muzzarelli, R. A. A. "Chitin", Pergamon Press London (1977) pp. 5-11.
- Agullo, E., Jeanneret, B., Sadi, S. y Popovich, L., An. Asoc. Quim. Argent. (1988) 76(5), 347.
- Gonzales-Davila, M., Santana-Cassiano, J.M. and Millero, F.J., J. of Coll. and Int. Sci. (1990) 132(1), 102.
- Gonzalez-Davila, M. and Millero, F. J., Geochim. et Cosmochim. acta. (1989) 54, 761.
- Lopes de Alba, P.L., Pacheco, M.A., Urbina, B., y Alvarado, C., Bol. Soc. Chil. Quim. (1987) 32(2), 81.
- Yang, T. C. and Zall, R. R., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. (1984) 23, 1.
- Fávere, V. T. e Laranjeira, C. M., VII Simp. Bras. de Eletroquim. e Electroanal. (1990), 11, 415
- Baggio, O.C., Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (1988), pp. 23
- Baggio, O.C., Städler, E. e Laranjeira, M.C.M., Revista Quimica Industrial. (1989) 672, 9.
- Iamamoto, M.S. and Gushikem, Y. Analyst. (1989) 114, 1385.
- Ruzicka, J. and Hansen, E. H. Analytica Chim. Acta. (1975) 78, 145.