

UTILIZAÇÃO DO COMPÓSITO CELULOSE-ÓXIDO DE ZIRCÔNIO(IV) NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CR(VI) EM LINHA EM SISTEMA DE ANÁLISE DE INJEÇÃO EM FLUXO

Lindomar R. Damasceno da Silva, Ubirajara P. Rodrigues Filho, Carlos R. M. Peixoto e Yoshitaka Gushikem*
 Instituto de Química - UNICAMP - Cx. P. 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 20/6/94; aceito em 6/5/95

Determination of Cr(VI) using the composite cellulose-zirconium(IV) oxide with 5% w/w of zirconium was possible. A flow injection system in line with a minicolumn with the material was used to selectively adsorb Cr(VI). By injecting a standard solution of Cr(VI) $50\mu\text{g dm}^{-3}$, pH 1, at different loading times (10, 40, 70 and 100 seconds), a linear correlation between absorbance and mass of Cr(VI) was obtained. Samples with Cr(VI) between 2 and $50\mu\text{g dm}^{-3}$ were analyzed. The relative standard deviations were found within 1.87 and 6.88%. Analysis of Cr(VI) in presence of interferent ions, Cr(III), Cu(II), Mn(II), Hg(II), Fe(III), VO_3^- , MoO_4^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} and MnO_4^- , were also studied.

Keywords: chromium(VI) determination; chemically modified cellulose; zirconium oxide; flow injection analysis.

INTRODUÇÃO

A determinação de cromo em águas e alimentos é de extrema importância visto que este metal, na forma de Cr(VI), é altamente tóxico¹⁻³. Essa espécie pode ser encontrada em efluentes de indústrias de couro, tintas e galvanoplastia e, em consequência disso, muitos métodos de determinação têm sido desenvolvidos⁴⁻¹³.

Nosso laboratório vem desenvolvendo novos materiais que sejam capazes de adsorver preferencialmente o Cr(VI) e assim possam ser utilizados como filtros ou colunas para separação ou pré-concentração e análise deste íon. O óxido de zircônio é um óxido anfótero com ponto de carga zero igual 6,7. Por isso em baixos pH's adsorve exclusivamente ânions e seletivamente o ânion dicromato, espécie de Cr(VI) predominante em meio ácido¹⁴. Anteriormente preparamos um composto de sílica gel-óxido de zircônio(IV), onde o óxido encontrava-se sobre a sílica gel, que apresentou excelentes propriedades de adsorção de Cr(VI) com a vantagem de ser mais facilmente manuseado do que o óxido puro¹⁵, pois este último é um pó e pode apresentar problemas como entupimento de colunas, enquanto que o composto com sílica é de maior granulometria e não apresenta esse tipo de problema.

Neste trabalho descrevemos a utilização de um composto celulose-óxido de zircônio(IV), recentemente preparado em nosso laboratório que apresenta um alto grau de dispersão do óxido sobre a superfície¹⁶, para pré-concentração de Cr(VI) em linha em um sistema de análise por injeção em fluxo com determinação espectrofotométrica, similar àquele utilizado para o composto sílica gel-óxido de zircônio(IV)¹⁷. A celulose foi escolhida por apresentar maior estabilidade em meio alcalino e menor custo que a sílica gel.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação do composto celulose-óxido de zircônio(IV)

A preparação da celulose modificada foi realizada através da reação de uma solução de tetracloreto de zircônio(IV) em etanol seco com α -celulose em suspensão neste solvente. 5g de α -celulose foram suspensas sob agitação em 100 cm^3 de uma solução etanólica $1,2 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ de ZrCl_4 . A preparação

foi executada à temperatura de 358 K com agitação mecânica constante por 2h, em atmosfera de nitrogênio seco. A amostra foi, então, filtrada sob atmosfera seca, utilizando-se filtro de Schlenck. Em seguida, o material foi submetido a uma atmosfera de amônia gasosa por 15 min, seguindo-se de lavagem com etanol e etanol/água (50% v/v). E finalmente seca a vácuo, *c.a.* 10^{-3} Torr, por 1 hora.

Preparação das soluções

Solução de Cr(VI) ($1000\mu\text{g cm}^{-3}$). Preparada pela dissolução de 2,829g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck), previamente seco, em 1 dm^3 de solução de HNO_3 $0,1\text{ mol dm}^{-3}$. As demais soluções de Cr(VI) foram preparadas por diluição de volumes apropriados desta.

Solução de difenilcarbazida (DFC). Preparada pela dissolução de 0,05g de DFC (Merck) em 5 cm^3 de acetona e diluída em 100 cm^3 de água desionizada.

Soluções dos interferentes. Estas soluções foram preparadas pela dissolução de quantidades apropriadas dos respectivos sais em 100 cm^3 de água bidestilada, de maneira que fossem obtidas soluções de 1000 mg cm^{-3} .

As águas coletadas nas lagoas do Taquaral e do campus universitário foram filtradas utilizando papel de filtro Whatman 40, para eliminar a matéria orgânica em suspensão. Após as filtrações, alíquotas de ambas foram dopadas com 5 cm^3 de uma solução 10 mg dm^{-3} de Cr(VI), mais $0,61\text{ cm}^3$ de ácido nítrico P.A., completando os volumes para 100 cm^3 . E finalmente, foram analisadas como descrito a seguir.

Injeção em Fluxo

A injeção em fluxo utilizada apresenta uma configuração conforme mostrada na Figura 1. Foram utilizados dois injetores, um para o Cr(VI) e o outro para o eluente NaOH, com tempos de injeção controlados.

A minicoluna (2cm de comprimento; 0,3cm de diâmetro) foi empacotada com cerca de 30mg do composto. O sistema foi operado em quatro etapas, descritas a seguir.

1. *Ativação*: Uma solução $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ de HNO_3 foi injetada na minicoluna a uma vazão de $2,8\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ durante 10s.
2. *Injeção de Cr(VI)*: Permutando o INJETOR 1, uma solução ácida (pH 1) de Cr(VI) foi conduzida através da minicoluna

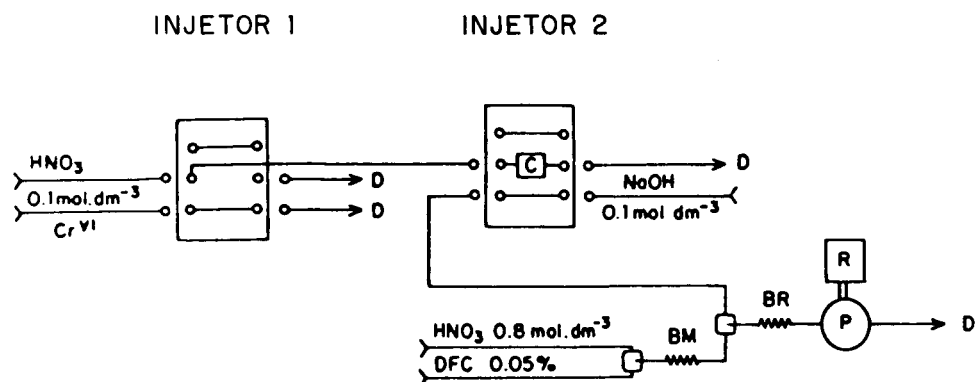


Figura 1. Configuração da Injeção em fluxo: a) ativação; b) injeção; c) lavagem e d) eluição. D = descarte; BM = bobina de mistura; BR = bobina de reação; P = espectrofotômetro e R = registrador.

em tempos pré-determinados (10-100s) sob uma vazão de $3,0\text{cm}^3\text{min}^{-1}$.

3. **Lavagem:** Retornando o INJETOR 1 à posição inicial, a minicoluna foi lavada com HNO_3 $0,1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ durante 10s na mesma vazão que a da ativação.
4. **Eluição e detecção:** Permutando o INJETOR 2 ocorreu a eluição do Cr(VI) adsorvido na minicoluna com solução de NaOH $0,1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ sob vazão de $3,2\text{cm}^3\text{min}^{-1}$. Ao mesmo tempo a solução de DFC (0,05% m/v) se misturou a uma solução de HNO_3 $0,8\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, ambas com vazão de $1,0\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ e, finalmente, com a solução de Cr(VI) proveniente da pré-concentração. O contato entre essas soluções resultou na complexação do crômio com a DFC, cuja absorvância foi lida a 540nm , e o sinal foi obtido no registrador R.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de se utilizar o compósito nas análises por injeção em fluxo, foram obtidas informações quanto a capacidade adsorvente deste material em função do pH. Os resultados apresentados pela isoterma da Figura 2, mostram que a capacidade máxima de adsorção ocorre na faixa de pH entre 1 e 2. Este dado foi fundamental para o estabelecimento das condições adequadas para as medidas em fluxo.

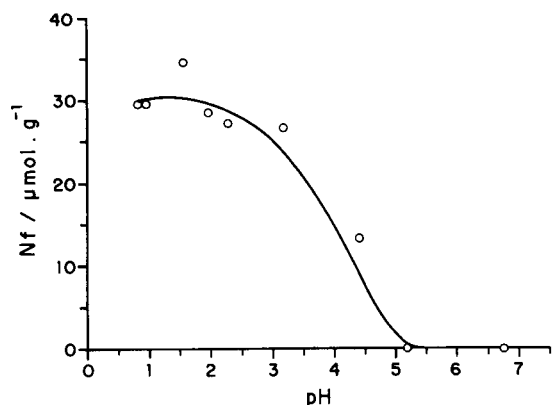


Figura 2. Curva de adsorção de Cr(VI) versus pH da solução. N_f é a capacidade de adsorção de Cr(VI) pelo material.

Procedendo de acordo com as etapas descritas na parte experimental, obtiveram-se inicialmente os valores de calibração do sistema, a partir do esquema da Figura 3, e que são apresentados na Tabela 1. Com base nesses valores foi obtida a curva analítica descrita pela equação $A=1,21m + 0,003$, onde A é absorvância e m é a massa de Cr(VI) injetado, cujo

coeficiente de regressão linear foi $r=0,999$. Isto indica uma excepcional reprodutibilidade dos valores quando os tempos de pré-concentração são mudados.

Tabela 1. Curva de calibração para a adsorção de Cr(VI) utilizando o compósito celulose-óxido de zircônio (IV) como adsorvente.

Tempo de Injeção* /s	Volume injetado / cm^3	Massa de Cr(VI) / μg	Absorvância
10	0,5	0,025	0,033
40	2,0	0,100	0,124
70	3,5	0,175	0,214
100	5,0	0,250	0,305

*Fluxo: $3,0\text{cm}^3\text{min}^{-1}$; concentração da solução-padrão: $50\mu\text{g}\text{cm}^{-3}$.

A sensibilidade do sistema foi verificada através da utilização de quatro soluções de concentrações variadas, como mostra a Tabela 2. Para um fluxo de solução de crômio da ordem de $3,0\text{cm}^3\text{min}^{-1}$, considerado adequado para tais medidas, foram obtidos desvios padrões a partir dos resultados obtidos de 7 injeções sucessivas para cada uma das soluções. Os valores

Tabela 2. Desvio padrão relativo na determinação de Cr(VI).

Número de injeções: 7 para cada tempo			
tempo* /s	[Cr(VI)] /ppb	DPR %	A#
20	50	1,87	0,064
33	30	1,65	0,051
100	10	1,28	0,051
500	2	6,88	0,036

* Fluxo: $3,2\text{mL}\text{min}^{-1}$; # Absorvância média.

obtidos foram considerados muito bons até mesmo para a solução de $2\mu\text{g}\text{cm}^{-3}$, concentração considerada bastante reduzida e dentro da faixa de tolerância para o meio ambiente. Observando-se os valores médios de absorvância para cada uma das soluções, nota-se que o valor para a solução $2\mu\text{g}\text{cm}^{-3}$ diminuiu, o que indica um decréscimo na sensibilidade para esta concentração. Já para as soluções 10 e $30\text{g}\text{dm}^{-3}$ isso ocorre com menor intensidade sem, no entanto, comprometer as análises.

O compósito utilizado apresentou seletividade quando foram realizadas análises de FIA de soluções binárias de crômio(VI) com concentração fixa de $0,1\mu\text{g}\text{dm}^{-3}$ e os interferentes, Cr(III), Cu(II), Mn(II), Hg(II), Fe(III), VO_3^- , MoO_4^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} e MnO_4^- , com concentrações de 0,1 e $1\text{mg}\text{dm}^{-3}$.

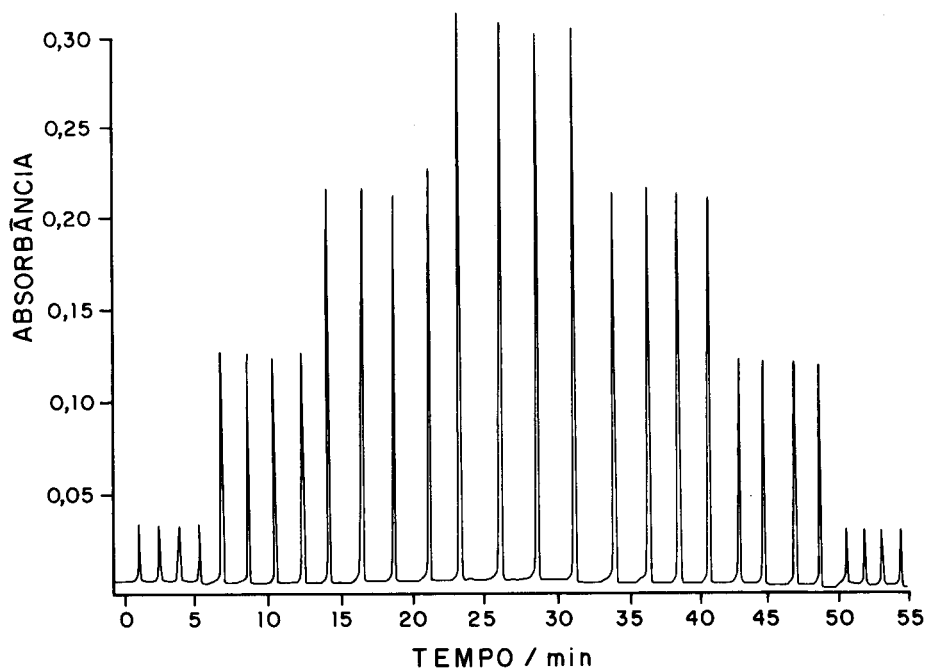


Figura 3. Registro referente a determinação de Cr(VI). Da esquerda para a direita: replicatas de quatro injeções de Cr(VI) $50\mu\text{m dm}^{-3}$, com tempos de injeção de 10, 40, 70 e 100 segundos.

Algumas dessas espécies geralmente estão presentes em águas naturais, e por isso, esta investigação foi necessária. De acordo com os valores obtidos (Tabela 3), mesmo em concentrações 10 vezes maiores do interferente, não se verificou nenhuma interferência, já que as flutuações nos resultados estão dentro do erro das medidas.

Para verificar a possibilidade de uso do sistema na determinação de crômio(VI) em amostras naturais foram coletadas amostras de água, de lagoas da região de Campinas. As mesmas

Tabela 3. Estudo de interferentes na adsorção de crômio(VI) na superfície do compósito celulose-óxido de titânio hidratado.

íon	adicionado como	concentração /ppm	desvio* /%
Cr ^{III}	Cr(NO ₃) ₃	1	1,01
		0,1	0,93
Cu ^{II}	CuCl ₂	1	1,01
		0,1	0,97
Mn ^{II}	MnCl ₂	1	0,97
		0,1	0,96
Hg ^{II}	HgCl ₂	1	0,98
		0,1	0,95
Fe ^{III}	FeCl ₃	1	0,97
		0,1	0,93
VO ₃ ⁻	NH ₄ VO ₃	1	1,05
		0,1	1,02
MoO ₄ ²⁻	Na ₂ MoO ₄	1	0,96
		0,1	0,97
SO ₄ ²⁻	H ₂ SO ₄	1	1,01
		0,1	1,02
PO ₄ ³⁻	Na ₂ HPO ₄	1	0,97
		0,1	1,01
MnO ₄ ⁻	KMnO ₄	1	1,04
		0,1	0,91

*desvio é a variação percentual nos valores determinados entre a concentração determinada e a concentração real da amostra.

foram analisadas não detectando-se a presença da espécie. Essas amostras foram, então, dopadas com diferentes quantidades de crômio(VI). Parte do contaminante foi reduzido para crômio(III) pela matéria orgânica presente na amostra. O crômio(VI) restante foi analisado pelo sistema FIA e pelo método manual com difenilcarbazida, para comparação dos resultados. Para esta comparação foram usadas amostras em altas concentrações (0,100 - 0,170 ppm) porque o limite de detecção do método manual (superior a 0,040 ppm) não permite análises na faixa de concentração próxima ao limite de detecção do método FIA (0,002 ppm).

Os resultados das análises obtidos pelo método manual (DFC), e através do método FIA, foram muito semelhantes, reforçando a utilidade do método FIA com pré-concentração em linha utilizando o compósito celulose-óxido de zircônio(IV). Isto é visto claramente através dos valores apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Comparação dos resultados para a análise de águas naturais dopadas com crômio(VI).

	Cr(VI)/ppm	
	Método DFC	Método FIA
A	0,160	0,170 ± 0,003
B	0,102	0,109 ± 0,002

A. lagoa do Taquaral; B. lagoa da Unicamp.

CONCLUSÃO

A utilização de celulose modificada com óxido de zircônio constitui uma alternativa viável para a agilização de análises de Cr(VI), devido a sua alta seletividade em relação a essa espécie, sendo esta uma característica singular. Outras características são sua boa rigidez mecânica, estabilidade em toda faixa de pH e baixo custo. Estes aspectos são bastante relevantes considerando que a especiação de Cr(VI) em águas naturais constitui uma tarefa bastante complicada devido ao fato da espécie estar presente em concentrações muito baixas e, portanto, necessitar de tratamento prévio quando utilizadas outras técnicas.

AGRADECIMENTOS

L.R.D.S., U.P.R.F. e C.R.M.P. agradecem ao CNPq pelas bolsas de estudo e Y.G. ao FINEP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Berman, E.; "Toxic Metals and Their Analysis", Heyden, London, (1980).
2. Förstner, U.; Wittmann, G. T. W.; "Metal Pollution in the Aquatic Environment", Springer-Verlag, Berlin, (1983).
3. Tavares, T. M.; Carvalho, F. M.; *Quím. Nova*, (1992), **15**, 147.
4. Florence, T. M.; Batley, G. E.; *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, (1980), **9**, 219.
5. Miyazaki, A.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.*, (1981), **53**, 364.
6. Cox, A. G.; Cook, I. G.; McLeod, C. W.; *Analyst*, (1985), **110**, 331.
7. Elleouet, C.; Quentel, F.; Madec, C.; *Anal. Chim. Acta*, (1992), **257**, 301.
8. Collins, K. E.; Bonato, P. S.; Archundia, C.; Queiroz, M. E. L. R.; Collins, C.H.; *Chromatographia*, (1988), **26**, 160.
9. Shofstahl, J. H.; Keck, L.; Hardy, J. K.; *Mikrochim. Acta*[Wien] **II**, (1989), 67.
10. Isozaki, A.; Kumazai, K.; Utsumi, S.; *Anal. Chim. Acta*, (1983), **153**, 5.
11. Jørgensen, S. S.; Regitano, M. A. B.; *Analyst*, (1980), **105**, 292.
12. Andrade, J. C.; Rocha, J. C.; Baccan, N.; *Analyst*, (1985), **110**, 197.
13. Ruz, J.; Rios, A.; Castro, M. D. L.; Valcárcel, M.; *Anal. Chim. Acta*, (1986), **186**, 139.
14. Strelko, V. V.; Khainakov, S. A.; Kvashenko, A. P.; Belyakov, V. N.; Bortun, A. I.; *J. Appl. Chem.*, USSR, (1988), **61**, 1922.
15. Gushikem, Y.; Peixoto, C. R. P.; Kubota, L. T.; in *New Developments in Ion Exchange Materials. Fundamentals and Applications*, eds. Abe, M., Kataoka, T. and Suzuki, T., Kodansha-Elsevier, Tokyo, 1991, p. 607.
16. Rodrigues Filho, U. P.; Gushikem, Y.; Fujiwara, F. Y.; de Castro, S. C.; Cavalcanti, L. P.; Torriani, I. C. L.; *Langmuir*, (no prelo).
17. Peixoto, C. R. M.; Gushikem, Y.; Baccan, N.; *Analyst*, (1992), **117**, 1029.

Publicação financiada pela FAPESP