

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 no.special São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200031>

Redução de crômio hexavalente por substâncias húmicas aquáticas imobilizadas em aminopropil sílica

Reduction of hexavalent chromium by aquatic humic substances immobilized on aminopropyl silica

Luciane Pimenta Cruz Romão^I; Adriana Barbosa Araújo^{II}; André Henrique Rosa^{II}; Julio Cesar Rocha^{II}

^IDepartamento de Química - Universidade Federal do Sergipe - 49100-000 - São Cristovão - SE - Brasil

^{II}Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14801-970 - Araraquara - SP - Brasil

RESUMO

Estudou-se a redução de Cr(VI) à Cr(III) utilizando-se um novo suporte preparado pela ativação de aminopropil sílica com substâncias húmicas aquáticas (ATPS-SiO₂-SHA). Coletaram-se amostras de água no Corrégo Itapitanguí localizado no município de Cananéia-SP e extraíram-se as SHA utilizando-se procedimento recomendado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas. Após purificação por diálise, fez-se a imobilização das SHA na aminopropil sílica (APTS-SiO₂) em pH 7,0, sob agitação mecânica por 48 horas à temperatura ambiente. Adicionaram-se 150 mg de APTS-SiO₂-SHA à 150 mL de soluções 9,5 mmol L⁻¹ de Cr(VI), fixou-se o pH em 2,5, 4,5 e 6,0 e mantiveram-se as misturas sob agitação mecânica à temperatura ambiente. Coletaram-se alíquotas em função do tempo (0-72 horas) e as concentrações de Cr(VI) foram determinadas por espectrofotometria baseada na reação com 1,5-difenilcarbazida. A porcentagem de redução de Cr(VI) por APTS-SiO₂-SHA foi de 50, 4 e 0 % em pH 2,5, 4,5 e 6,0, respectivamente. Dobrando a

massa do suporte APTS-SiO₂-SHA verificou-se em pH 2,5, a redução de 70 % de Cr(VI). Esses resultados preliminares mostram forte influência do pH e da quantidade de APTS-SiO₂-SHA no processo de redução do Cr(VI). Após outros estudos, a utilização do suporte APTS-SiO₂-SHA pode ser uma alternativa viável a ser aplicada para o tratamento de resíduos e/ou estudos de especiação de crômio.

Palavras-chave: substâncias húmicas aquáticas, crômio, redução, espectrofotometria

ABSTRACT

This paper describes the reduction of Cr(VI) to Cr(III) using a new support prepared by activation of aminopropyl silica with aquatic humic substances (ATPS-SiO₂-AHS). It were collected water samples from Córrego Itapitanguí, Iguape, São Paulo State, Brazil according to the procedure recommended by the International Humic Substances Society. After purification by dialysis, aquatic humic substances were immobilized on aminopropyl silica (ATPS-SiO₂) at pH 7.0, under mechanical stirring for 48 hours at room temperature. It were added 150 mg of ATPS-SiO₂-AHS in 150 mL of 9.5 mmol L⁻¹ chromium solutions at pH 2.5, 4.5 and 6.0 under mechanical stirring at room temperature. Aliquots were collected in different times (0-72 hours) and Cr(VI) was determined by spectrophotometric method using the reaction with 1-5 diphenylcarbazine. The reduction per cent of Cr(VI) to Cr(III) by ATPS-SiO₂-AHS were 50; 4 and 0 % at pH 2.5, 4.5 and 6.0, respectively. At pH 2.5 using 300 mg of the support (ATPS-SiO₂-AHS) the chromium(VI) reduction increased to 70 %. This preliminary results shows strong influence of the pH and ATPS-SiO₂-AHS concentration on Cr(VI) reduction process. The utilization of the support (ATPS-SiO₂-AHS) could be a future alternative for industrial effluents treatment and chromium speciation studies.

Keywords: Aquatic humic substances, chromium, reduction, spectrophotometric

Introdução

Dentre vários metais os quais podem apresentar efeitos tóxicos no ambientes, pode-se destacar o crômio, o qual tem sido muito utilizado em indústrias metalúrgicas, refratárias e químicas⁹. Os estados de oxidação do crômio estáveis em ambientes aquáticos, são as formas Cr(III) e Cr(VI), as quais possuem diferentes propriedades físico-químicas, reatividade química e bioquímica^{5,9}. O Cr(VI) é um agente oxidante muito empregado industrialmente, conhecido por ser carcinogênico, mutagênico e teratogênico. Já o Cr(III), correspondente ao estado de oxidação mais estável, em baixas concentrações é considerado essencial para o adequado funcionamento de organismos vivos^{4,6}.

As substâncias húmicas aquáticas (SHA) contribuem com a maior parte do carbono orgânico refratário dissolvido em ambientes aquáticos. Devido sua grande polidiversidade e polifuncionalidade estão envolvidas em vários processos ocorrentes em ambientes aquáticos, especialmente em reações de complexação e redução de espécies metálicas¹³. Nas reações de redução, o estado de oxidação dos metais são alterados, modificando a toxicidade, mobilidade e biodisponibilidade dessas espécies^{13,16}.

De acordo com a literatura^{4,6,12} o grupamento hidroquinona presente na estrutura das SHA é responsável pela redução de espécies metálicas em águas naturais^{4,6,12}. Neste trabalho, estudou-se a redução de Cr(VI) a Cr(III) pelo suporte (APTS-SiO₂-SHA) preparado pela ativação da aminopropil sílica (APTS-SiO₂) com SHA, em diferentes pH (2,5, 4,5 e 6,0) e quantidade de suporte. Cr(VI) foi determinado espectrofotometricamente com base na reação com 1-5 difenilcarbazida.

Experimental

Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau e pureza analítica e as soluções preparadas com água desionizada (sistema Milli-Q, Millipore). As soluções ácidas e alcalinas necessárias para a extração das SHA foram preparadas com HCl 30% (Merck AG, previamente purificado por destilação) e NaOH (Merck AG). A resina adsorvente XAD 8 (Serva Feinbiochemica), necessária para a extração das SHA, foi previamente purificada por bateladas sucessivas com soluções HCl 0,5 mol L⁻¹, NaOH 0,5 mol L⁻¹ e metanol (24 h cada batelada). Solução 9,5 mmol L⁻¹ de Cr(VI) foi preparada a partir do K₂Cr₂O₇ (Merck AG).

Extração, purificação e liofilização das substâncias húmicas aquáticas

Coletaram-se amostras de água no córrego Itapitanguí, bacia 54 Ribeira do Iguape, no município de Iguape-SP. Após filtração através de membrana 0,45 m m, fez-se a extração das SHA utilizando-se procedimento recomendado pela International Humic Substances Society (IHSS)¹¹. As SHA foram purificadas por diálise para remoção do excesso de sais dissolvidos, segundo procedimento descrito por Rosa *et al.*¹⁴, e liofilizadas em equipamento Savant Mod. E-C.

Determinação da composição elementar

Determinou-se a composição elementar das SHA em relação ao conteúdo de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre em analisador elementar CHNSO-CE Instruments, Perkin Elmer Mod. EA1110.

Preparação do Suporte (APTS-SiO₂-SHA)

Em 40 mL de solução aquosa contendo 50 mg de SHA, adicionaram-se 0,68 g de APTS-SiO₂ completando-se o volume a 50 mL em pH 7,0. Manteve-se o sistema por agitação mecânica por 24 h a temperatura ambiente e separou-se o suporte da solução por centrifugação a 1478 g¹⁵.

Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho da amostra de SHA e do suporte APTS-SiO₂-SHA foram obtidos utilizando-se pastilhas de KBr em equipamento Nicolet 730 com transformada de fourrier¹⁴.

Estudos de redução de Cr(VI) por APTS-SiO₂-SHA

A solução contendo 9,5 mmol L⁻¹ de Cr(VI) e 0,15 g do APTS-SiO₂-SHA¹⁵, foi agitada em mesa com movimento circular horizontal a temperatura ambiente por 72 h. A redução do Cr(VI) pelo suporte APTS-SiO₂-SHA foi determinada, em três diferentes pH (2,5; 4,5; 6,0), pela quantificação da concentração de Cr(VI) restante em alíquotas de 4 mL coletadas em diferentes tempos. O estudo da influência da massa do suporte na redução do Cr(VI) foi feito em pH 2,5 utilizando-se 0,15 e 0,30 g de suporte. A concentração de Cr(VI) foi determinada pelo método espectrofotométrico com solução de 1-5 difenilcarbazida¹ utilizando-se espectrofotômetro de duplo feixe Hitachi U-2000.

Resultados e Discussão

A composição elementar das SHA extraídas das amostras de água do córrego Itapitangui no município de Iguape-SP apresentou 39,25% de C, 5,09% de H, 0,87% de N. As razões molares C/H e C/N mostraram valores 0,64 e 3,7, respectivamente. Esses resultados são compatíveis com os valores encontrados na literatura e indicam elevado grau de aromaticidade e humificação¹⁷.

Koopal *et al.*⁸ investigaram a imobilização de ácidos húmicos (AH) em partículas de sílica e verificaram que o suporte AH-sílica possui elevada resistência mecânica, parâmetros estruturais bem controlados (ex: área superficial, tamanho de poro, forma e tamanho de partícula) e estabilidade química.

A ativação da aminopropil sílica por SHA foi feita em pH 7,0 para favorecer a ligação dos grupos funcionais das SHA com os grupos amino do suporte¹⁵. Durante a ativação da APTS-SiO₂ com SHA verificou-se a diminuição da coloração escura da solução de SHA e escurecimento da APTS-SiO₂ devido à adsorção e/ou ligação covalente entre SHA e a APTS-SiO₂. Essa interação foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho e os espectros são mostrados na [Figura 1](#).

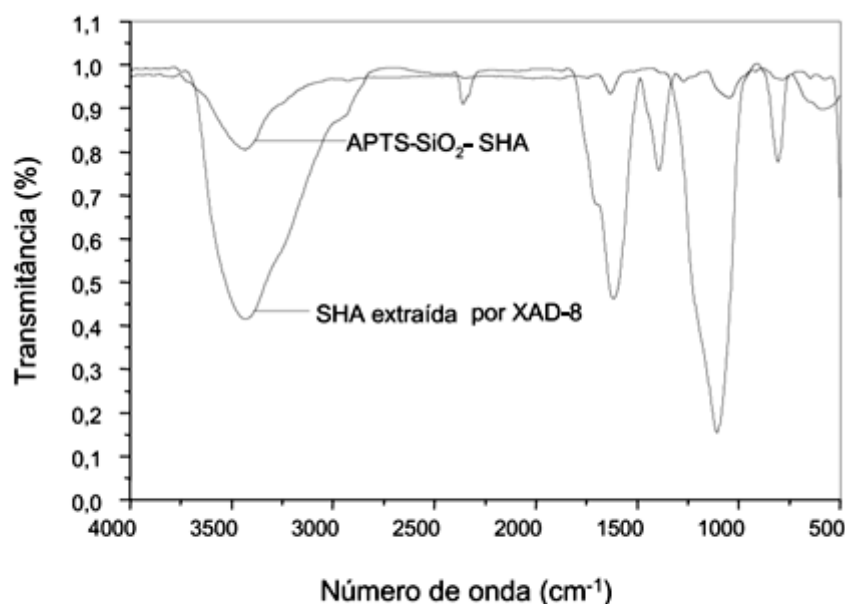


Figura 1 – Espectros na região do infravermelho das substâncias húmicas aquáticas extraídas de amostras de água coletada no córrego Itapitangui (Cananéia-SP) e do suporte APTS- SiO₂-SHA.

O espectro da SHA mostra bandas ao redor de 3400 cm⁻¹ referentes ao estiramento OH de fenóis e/ou ácidos carboxílicos e/ou estiramento NH de aminas. Picos na região de 2900 cm⁻¹ indicam a presença estiramento CH de grupos alifáticos (CH₂ e CH₃). As bandas nas regiões de 1630 e 1720 cm⁻¹ são devidas a vibrações de carbonilas de grupos carboxílicos e/ou cetonas. Picos em torno de 1385 cm⁻¹ e bandas na região de 1035 – 1100 cm⁻¹, estão associados ao estiramento do grupo carboxilato e estiramento CO de álcoois, respectivamente³.

Comparando-se os espectros de IV das SHA com o do suporte APTS- SiO₂-SHA verifica-se a diminuição das bandas nas regiões de 3400 e 1750 cm⁻¹ associada aos estiramentos OH de ácidos carboxílicosfenóis e carbonilas, respectivamente. Observa-se também no espectro de APTS- SiO₂-SHA o aumento da banda em torno de 1100 cm⁻¹, o qual está associado ao estiramento Si-O. Essas alterações nas bandas do IV indicam a ocorrência de interação covalente entre as SHA e a aminopropil sílica¹⁵.

Existem várias citações sobre as propriedades complexantes das SHA, geralmente associadas à formação de complexos metálicos, os quais possuem menor toxicidade que suas formas iônicas^{2,10,13}. Entretanto, recentemente também as propriedades redutoras das SHA também têm sido estudadas^{4,6,7,12}.

A [Figura 2](#) mostra a redução de Cr(VI) pelo suporte APTS-SiO₂-SHA em diferentes pH (2,5; 4,5; 6,0) e quantidades de suporte. Nos primeiros minutos, para os diferentes pH, a concentração do Cr(VI) permanece praticamente constante. Entretanto, após 24 h de contato há um aumento na redução de Cr(VI) com a diminuição do pH. Em pH 2,5 ocorreu máxima redução do Cr(VI), cerca de 50 %, enquanto em pH 6,0 nenhuma redução foi caracterizada no intervalo de tempo estudado. Estes resultados são corroborados por Fukushima *et al.*⁶ e Nakayasu *et al.*¹², os quais estudaram a

redução de Cr(VI) por ácidos húmicos. Esses autores atribuíram a redução do Cr(VI) ao par redox hidroquinona/quinona, presentes na estrutura das SHA. Justificaram o aumento da redução do Cr(VI) com o decréscimo de pH, devido ao decréscimo do potencial redox da espécie HCrO_4^{-1} , a qual é predominante sob condições ácidas. Também, a [Figura 2](#) mostra que em pH 2,5 dobrando a massa de suporte (300 mg) a redução de Cr(VI) aumentou para 70 %, indicando influência desse parâmetro na redução.

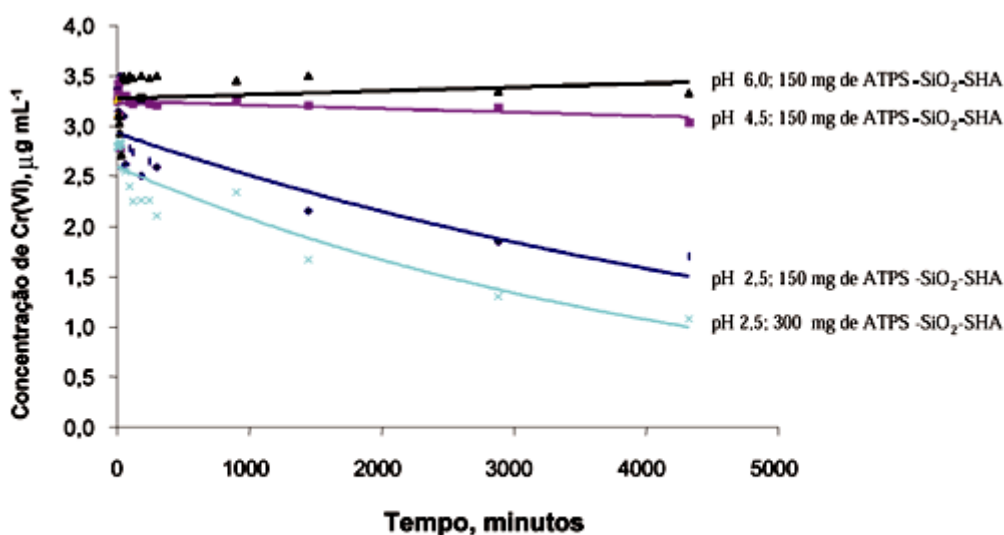


Figura 2 – Redução de Cr(VI) por APTS-SiO₂-SHA em diferentes pH (2,5; 4,5;6,0) e massa do suporte APTS- SiO₂-SHA. Condições: temperatura ambiente e sob agitação mecânica.

Conclusões

Esses resultados preliminares caracterizam forte influência do pH e da quantidade de APTS-SiO₂-SHA no processo de redução do Cr(VI). Estudos complementares estão sendo feitos para caracterizar as melhores condições experimentais para redução de Cr(VI) a Cr(III), tais como massa de suporte, pH, tempo de contato, força iônica etc.. A utilização do suporte APTS-SiO₂-SHA pode ser uma alternativa viável a ser estudada para o tratamento de resíduos e/ou estudos de especiação de crômio.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP, CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

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

[[Links](#)]

- 2 BURBA, P.; JAKUBOWSKI, B.; KUCKUK, R.; KULLMER, K.; HEUMANN, K. G. Characterization of aquatic humic substances and their metal complexes by immobilized metal-chelate affinity chromatography on iron(III)-loaded ion exchangers. *Fres. J. Anal. Chem.*, v.368, p.689-696, 2000. [[Links](#)]
- 3 BURBA, P.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B. Y.; On-line fractionation and characterization of aquatic humic substances by means of sequential-stage ultrafiltration. *Fres. J. Anal. Chem.*, v.351, p.74-82, 1995. [[Links](#)]
- 4 ELOVITZ, M. S.; FISH, W. Redox interactions of Cr(VI) and substituted phenols: kinetic investigation. *Environ. Sci. Technol.*, v.28, p.2161-2169, 1994. [[Links](#)]
- 5 FUKUSHIMA, M.; NAKAYASU, K.; TANAKA, S.; NAKAMURA, H. Chromium (III) binding abilities of humic acids. *Anal. Chim. Acta*, v.317, p.195-206, 1995. [[Links](#)]
- 6 FUKUSHIMA, M.; NAKAYASU, K.; TANAKA, S.; NAKAMURA, H. Speciation analysis of chromium after reduction of chromium (VI) by humic acid. *Toxicol. Environ. Chem.*, v.62, p.207-215, 1997. [[Links](#)]
- 7 HELBURN, R. S.; MACCARTHY, P. Determination of some redox properties of humic acid by alkaline ferricyanide titration. *Anal. Chim. Acta*, v.295, p.263-272, 1994. [[Links](#)]
- 8 KOOPAL, L. K.; YANG, Y.; MINNAARD, A. J.; THEUNISSEN, P. L. M.; VAN RIEMSDIJK, W. H. Chemical immobilisation of humic acid on silica. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, v.141, p.385-395, 1998. [[Links](#)]
- 9 KOTÁS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ. Poll.*, v.107, p.263-283, 2000. [[Links](#)]
- 10 LUND, W.; HELBAK, I. A.; SEIP, H. M. Studies of the complexation properties of aquatic humic material by differential pulse polarography. *Sci. Total Environ*, v.92, p.269-281, 1990. [[Links](#)]
- 11 MALCOLM, R.; THURMANN, E. M. In: CHRISTMAN, R. F.; GJESSING, E. T. *Aquatic and terrestrial humic materials*. Ed. Arbor Science. 1995, p.1. [[Links](#)]
- 12 NAKAYASU, K.; FUKUSHIMA, M.; SASAKI, K.; TANAKA, S.; NAKAMURA, H. Comparative studies of the reduction behavior of chromium(VI) by humic substances and their precursors. *Environ. Toxicol. Chem.*, v.18, p.1085-1090, 1999. [[Links](#)]
- 13 ROCHA, J. C.; TOSCANO, I. A. S.; CARDOSO, A. A. Relative lability of trace metals complexed in aquatic humic substances using ion-exchanger cellulose-hyphan. *J. Braz. Cem. Soc.*, v.8, p.239-243, 1997. [[Links](#)]
- 14 ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. Estudo dos parâmetros que influenciam na extração de substâncias húmicas de turfa. *Quím. Nov.*, v.23, p.472-476, 2000. [[Links](#)]
- 15 ROSA, A. H.; VICENTE, A. A.; ROCHA, J. C.; TREVISAN, H. C. A new application of humic substances: activation of supports for invertase immobilization. *Fres. J. Anal. Chem.*, v.368, p.730-733, 2000. [[Links](#)]
- 16 SKOGERBOE, R. K.; WILSON, S. A. Reduction of ionic species by fulvic acid. *Anal. Chem.*,

v.53, p.228-232, 1981. [[Links](#)]

17 STEVENSON, F. J. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2nd. New York: John Wiley & Sons INC. 1994. 303p. [[Links](#)]

Recebido em 08.01.2002

Aceito em 19.03.2002