



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de

Mesquita Filho

Brasil

Sá Costa, Leonardo de; Silva Pereira, Francisco Régis da; Farias, Robson Fernandes de; Pereira, Francisco Claudece

AVALIAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DAS FORMAS CR+3, CRO4-2 E CR2O7 -2

Eclética Química, vol. 35, núm. 3, 2010, pp. 157-167

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42915812016>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

- [18] H. Vekisquez, H. Ramfrez, J. Dfaz, M. G. Nava, B. S. Borrego, J. Morales, *Journal of Chromatography A*, 739 (1996) 295.
- [19] K. Irgum, *Anal. Chem.* 57 (1985) 1335.
- [20] S. K. Goyal, *Environmental Monitoring and Assessment*, 120 (2006) 461.
- [21] M. Wahbi, H. Abdine, M. A. Korany and M. H. Abdel-Hay, *Analyst*, 103 (1978) 876.
- [22] M. C. Wu, C. M. Jiang, Y. Y. Ho, S. C. Shen, H. M. Chang, *Food Chemistry*, 100 (2007) 412.
- [23] M. Achilli, L. Romele, *Journal of Chromatography A*, 847 (1999) 271.
- [24] L. Romele, M. Achilli, *Analyst*, 123 (1998) 291.
- [25] J. F. Goodwin, *Clinical Chemistry*, 17(6) (1971) 544.
- [26] M. L. Singla, M. Singh, M. S. Walia, S. Singla, P.K. Mahapatra, *Food Chemistry*, 97 (2006) 737.
- [27] B. Badri, *Analyst*, 113 (1988) 351.
- [28] J. M. B. Sendra, S. Pescarolo, L. C. Rodríguez, A. M. G. Campaña, E. M. A. López, *Fresenius J. Anal. Chem.* 369 (2001) 715.
- [29] L. G. Gracia, M. D. L. Castro, *Analyst*, 124 (1999) 1119.
- [30] W. J. Groah, J. Bradfield; G. Gramp; R. Rudzinski; G. Herouxt, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 117.
- [31] P. E. Georgiou, L. Harlick, L. Winsor, D. Snow, *Anal. Chem.* 55(3) (1983) 567.
- [32] R. R. Mlksch, D. W. Anthon, L. Z. Fanning, C. D. Hollowell, K. Revzan, J. Glanvllle, *Anal. Chem.* 53 (1981) 2118.
- [33] L. T. Gibson, W. J. Kerra, A. Nordon, J. Reglinska, C. Robertson, L. Turnbull, C. M. Watt, A. Cheung, W. Johnstoneb, *Analytica Chimica Acta*, 623 (2008) 109.
- [34] Q. Li, P. Sridharathikhum, M. Oshima, S. Motomizu, *Analytica Chimica Acta*, 612 (2008) 165.
- [35] Y. Y. Maruo, J. Nakamura, M. Uchiyama, M. Higuchi, K. Izumi, *Sensors and Actuators B*, 129 (2008) 544.
- [36] K. Shanthi, N. Balasubramanian; *Microchemical Journal*, 53 (1996) 168.
- [37] K. Sonne, P. K. Dasgupta, *Anal. Chem.* 63 (1991) 427.
- [38] A. Safavi, Z. Ramezani, *Talanta*, 44 (1997) 1225.
- [39] S. K. Dangwal, S. Mithbavkar; *Ann Occup. Hyg.* 39(1) (1995) 115.
- [40] E. Chirila, I. Carazeau, S. Dobrinas, *Talanta*, 53 (2000) 271.
- [41] P. P. W. West, J. K. Carlton, *Anal. Chem.* 27 (1949) 1055.
- [42] P. W. West, E. S. Amls, *Industrial and Engineering Chemistry*, 18(6) (1946), 400.
- [43] B. Zargar, H. Parham, A. Hatamie, *Talanta*, 77 (2009) 1328.
- [44] D. C. Harris, *Análise Química Quantitativa*, LTC editora, Rio de Janeiro RJ, 5^a edição, 2001.
- [45] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, Ed. Cengage, São Paulo SP, 8ed, 2008.

tante no metabolismo da glicose, lipídeos e proteínas [5]. Apresenta atividade biológica relevante na interação com a insulina; como receptor celular através da formação do complexo dinicotinato de cromo-glutatona, comumente chamado de fator de tolerância à glicose (FTG) [10]. Por outro lado, a sua deficiência pode provocar neuropatia periférica, perda de peso e disfunção do metabolismo da glicose, hiperglicemia, níveis elevados de colesterol, aterosclerose, opacidade da córnea, dentre outras moléstias [1, 11-13].

O Cr (III) forma complexos bastante inertes quimicamente. Seus espectros apresentam fracas bandas de absorção e, esta propriedade, associada ao fato do metal ligar-se fortemente a nucleotídeos e outras moléculas biológicas, permite investigar a ação de certas enzimas e o esclarecimento dos sítios de ligação das proteínas e outras macromoléculas. Este entendimento possibilita a compreensão de certos processos enzimáticos complexos, uma vez que, esta entidade química, pode substituir ativadores ou inibidores de algumas enzimas [14, 15].

A toxicocinética dos compostos de Cr depende do estado de oxidação do metal e da natureza da ligação química. Em geral, os compostos de ocorrência natural apresentam o metal no estado trivalente, enquanto aqueles produzidos industrialmente no estado hexavalente. O Cr⁺⁶ penetra facilmente nas células, enquanto o Cr⁺³ pode ser absorvido por difusão passiva ou fagocitose [1, 11, 16]. Uma vez absorvido, o Cr é transportado pelo sangue para vários órgãos e tecidos. O Cr⁺³ liga-se as proteínas séricas, enquanto o Cr⁺⁶ é rapidamente incorporado pelos eritrócitos através de difusão passiva nas células, com posterior ligação com a globina [1]. O Cr transportado pelo sangue concentra-se, principalmente, no fígado, rins, baço e pulmões [9].

A população em geral está exposta ao Cr pela inalação do ar ambiental, ingestão de água e alimentos contaminados e exposição ocupacional. O espectro dos efeitos tóxicos promovidos pelos Cr(VI) inclui a sua ação carcinogênica para o homem, atribuídas às dermatoses, ulcerações, perfuração do septo-nasal, rinite atrófica e lesões renais. Por outro lado, o Cr(III) atua no metabolismo do colesterol, de ácidos graxos e da glicose.

Assim, e considerando a importância no estudo das distintas formas do Cr, o presente trabalho descreve os resultados espectrofotométricos realizados com o Cr⁺³, CrO₄⁻² e Cr₂O₇⁻², a fim de investigar seus comportamentos com as variações de pH e extrair o coeficiente de absorvidade molar para cada sistema.

Materiais e métodos

Equipamentos

Espectrofotômetro UV-VIS 1650 PC da marca Shimadzu. Todos os experimentos foram conduzidos com cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico. Para a preparação das soluções de trabalho foi empregada uma balança analítica da marca Marte Mict. Todos os valores de pH das soluções utilizadas foram ajustados com um pHmetro da marca Marconi PA200, modelo RS232. Antes de seu uso, o eletrodo combinando de vidro foi previamente calibrado.

Reagentes e procedimentos experimentais

Os reagentes utilizados foram ácido acético, ácido fosfórico, ácido bórico, hidróxido de sódio, cloreto de cromo (III) e cromato de potássio. Todos de grau analítico.

Soluções tampão Britton e Robinson (B-R) foram obtidas através da mistura dos ácidos acético, fosfórico e bórico. O pH das soluções, no intervalo de 2 a 12, foi ajustado pela adição de hidróxido de sódio. Soluções de Cr⁺³ e CrO₄⁻² foram obtidas através da dissolução dos sais diretamente em água. Todas as soluções foram geradas utilizando água de alta pureza.

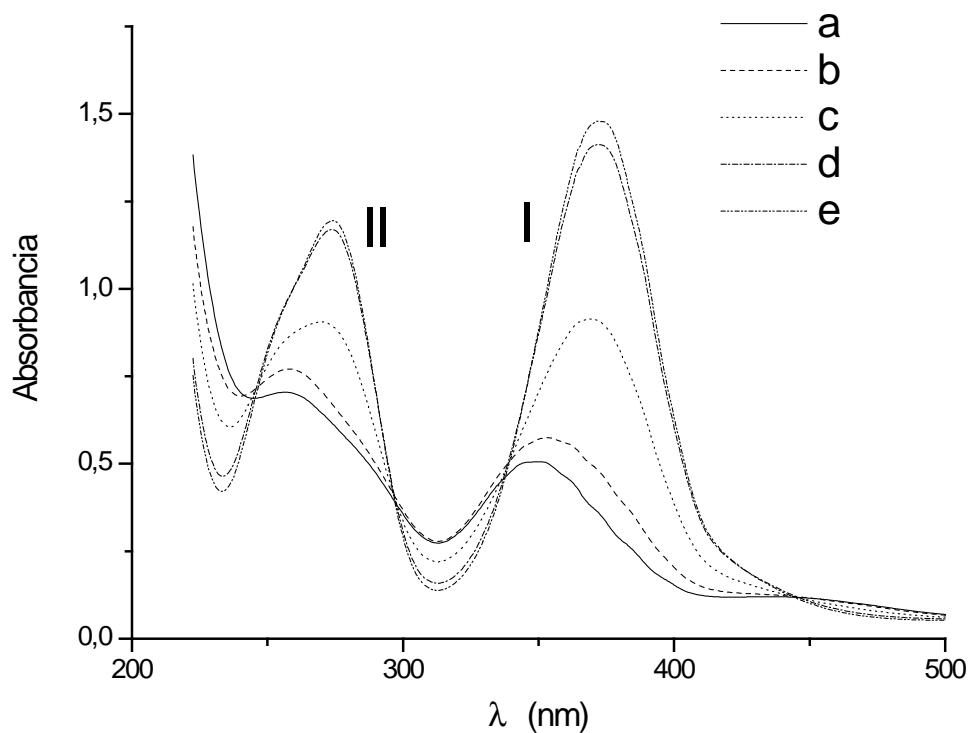


Figura 2. Espectros de absorção UV-Vis de $1,5 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$ de CrO 4^{-2} em solução tampão B-R. Curva (a) pH 2,0; curva (b) pH 5,0; curva (c) pH 6,0; curva (d) pH 7,0 e curva (e) pH 8,0.

Os resultados evidenciam que, a conversão entre os dois íons, inicia-se em valor de pH 5,0 e finda em valor de pH 8,0, sendo preponderante em valores de pH entre 5,0 a 7,0. Assim, em pH < 5,0 predomina a espécie Cr $_2$ O 7^{-2} , enquanto na região de pH 7,0 a espécie presente é o CrO 4^{-2} . No intervalo entre 5,0 < pH < 7,0 é a região de conversão entre os dois sistemas. Esta relação pode ser melhor visualizada na Figura 3.

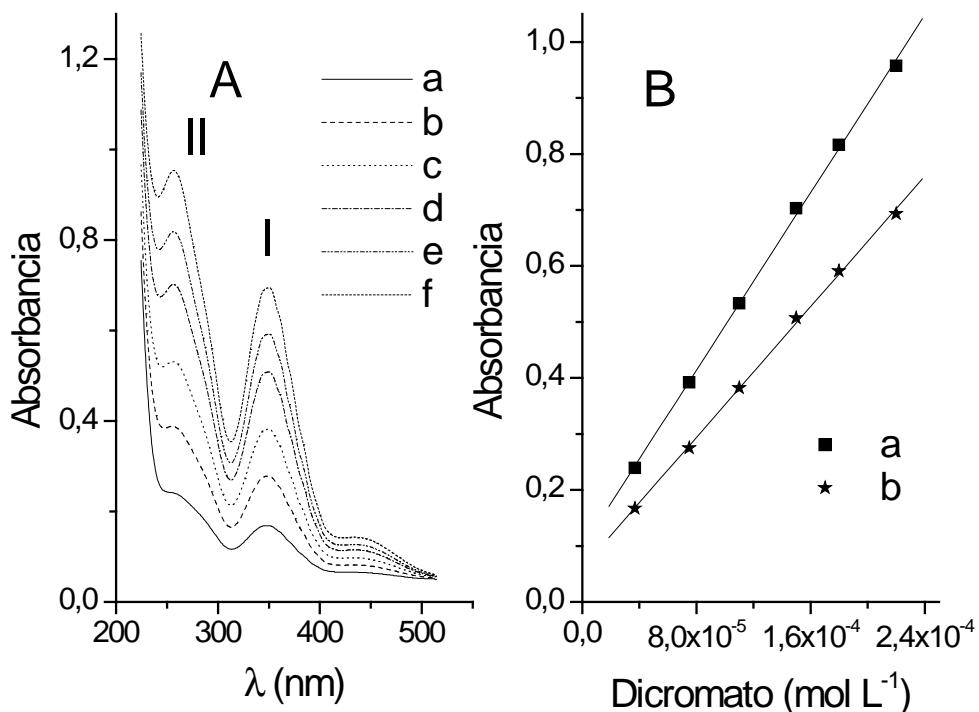


Figura 4 (A). Espectros de absorção UV-Vis para $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ obtidos em solução tampão B-R pH 2,0. Curvas: (a) $3,7 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} ; (b) $7,5 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} ; (c) $1,1 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} ; (d) $1,5 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} ; (e) $1,8 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} e (f) $2,2 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} . Figura 4(B): Relações entre sinal x $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ obtidas a partir de 4(A). Curvas: (a) pico II e (b) pico I.

Em valor de pH 2,0 os dois sinais (picos I e II) aumentam em função do aumento na concentração de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em toda a região de concentração investigada, sem apresentar deslocamento nos λ monitorados.

A regressão linear dos dados correspondentes ao pico II pode ser representada pela expressão: $A = 9,7 \times 10^{-2} + 3,9 \times 10^3 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$, $R = 0,9995$, $n = 6$, onde A = absorbância; $0,097$ = coeficiente linear; $3,9 \times 10^3$ = coeficiente angular; $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ = concentração de dicromato (mol L^{-1}); n = número de medidas e R = coeficiente de correlação. A regressão linear para o pico I mostra os seguintes parâmetros: $A = 6,0 \times 10^{-2} + 2,9 \times 10^3 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$, $R = 0,9994$, $n = 6$, onde, cada termo tem as mesmas denominações anteriores.

Através destas relações é possível estimar os coeficientes de absorvidade molar (ϵ) para o íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em pH 2,0 nos dois valores de comprimento de onda. Assim, para λ em 256 nm, $\epsilon = 3,9 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$, enquanto para λ em 350 nm, $\epsilon = 2,9 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$.

Sistema cromato

Estas mesmas relações foram estudadas em pH 9,0 onde predomina a espécie CrO_4^{2-} . A Figura 5 mostra os resultados.

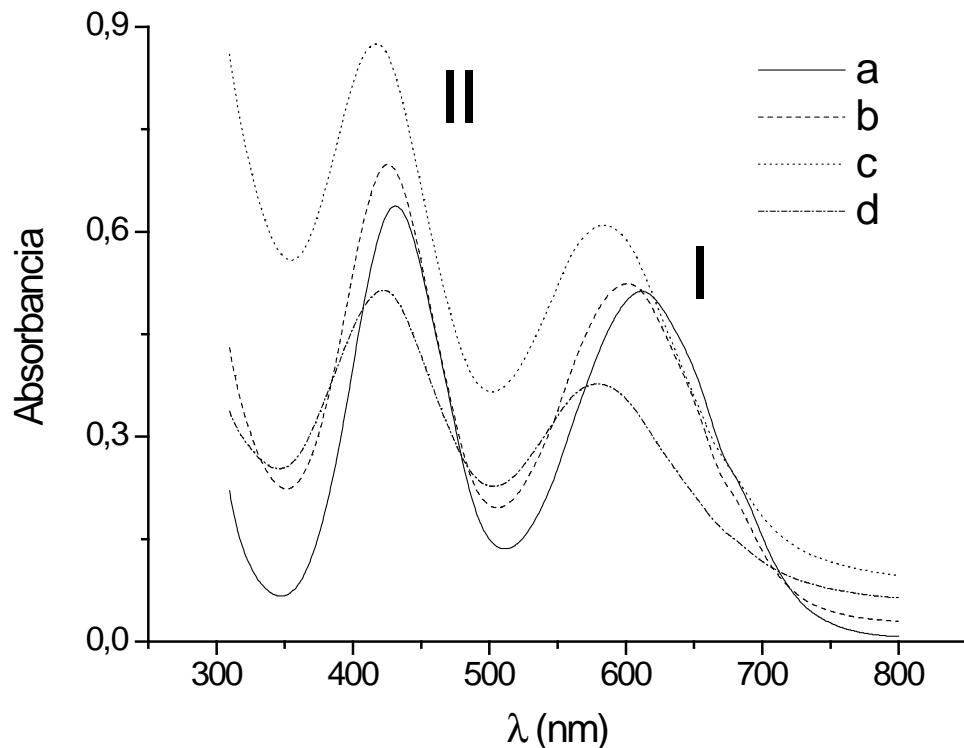


Figura 6. Espectros de absorção UV-Vis para 3×10^{-2} mol L⁻¹ de Cr³⁺ em solução tampão B-R. Curvas: (a) pH 2,0; (b) pH 3,0; (c) pH 4,0 e (d) pH 7,0.

Os espectros apresentam 2 picos de absorção em λ 610 nm e λ 430 nm (picos I e II), respectivamente. Ambos se deslocam para comprimentos de onda menor em função do avanço nos valores de pH, seguido de diminuição do sinal em valor de pH>4,0. Estas relações são melhor observadas na Figura 7.

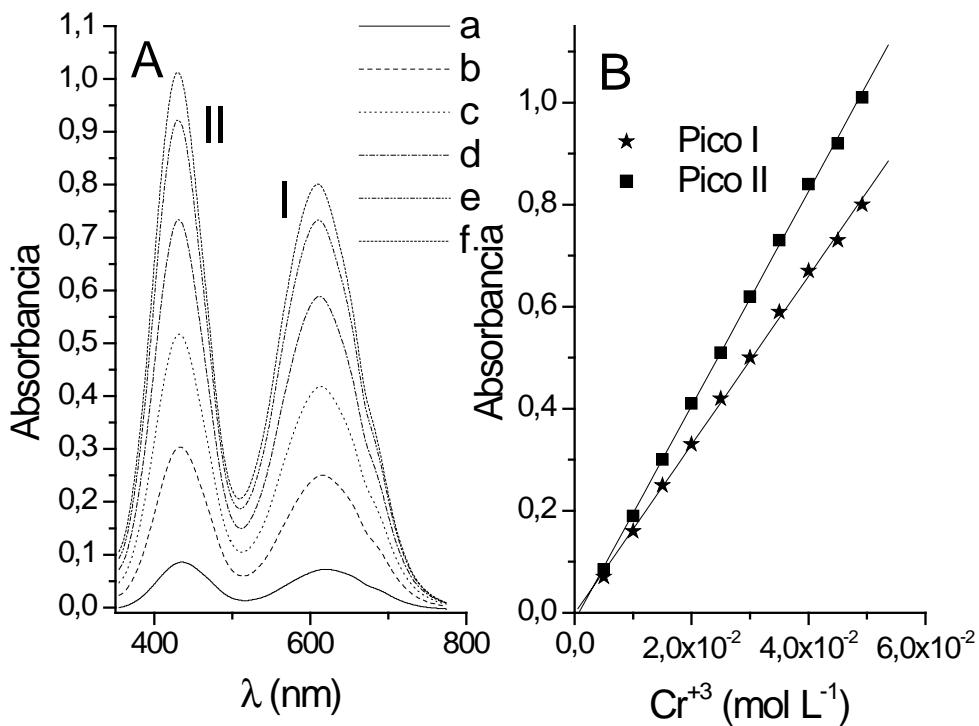


Figura 8(A). Espectros de absorção UV-Vis para Cr³⁺ obtidos em solução tampão B-pH 2,0. Curvas: (a) 5,0x10⁻³ mol L⁻¹; (b) 1,5x10⁻² mol L⁻¹; (c) 2,5x10⁻² mol L⁻¹; (d) 3,5x10⁻² mol L⁻¹; (e) 4,5x10⁻² mol L⁻¹ e (f) 4,9x10⁻² mol L⁻¹.

Figura 8 (B). Relações entre sinal x [Cr³⁺] obtidos a partir de 8(A).

De acordo com a relação de Beer [19], os sinais do Cr³⁺ aumentam em função dos incrementos na concentração do metal. As regressões lineares das curvas mostradas na Figura 8B são: pico (I) $Y = -0,001 + 16,5 [Cr^{3+}]$, $R = 0,9993$, $n = 10$. Pico (II): $Y = -0,015 + 21,04 [Cr^{3+}]$, $R = 0,9997$, $n = 10$, onde [Cr³⁺] = concentração de Cr³⁺ (mol L⁻¹), R e n têm os mesmos significados anteriores.

Assim, os valores de ϵ ($\lambda = 610$ nm = pico I) = 16,5 mol⁻¹ cm⁻¹ L e ϵ ($\lambda = 430$ nm = pico II) = 21,04 mol⁻¹ cm⁻¹ L, em pH 2,0.

Os resultados destas avaliações são resumidos na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de ϵ para cada um dos sistemas estudados.

Sistemas	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ L)	
Cr ₂ O ₇ ⁻² (pH 2,0)	λ (256 nm)= 3,9x10 ³	λ (350 nm)= 2,9x10 ³
CrO ₄ ⁻² (pH 9,0)	λ (273 nm)= 7,5x10 ³	λ (371 nm)= 9,9x10 ³
Cr ³⁺ (pH 2,0)	λ (430 nm)= 21,04	λ (610 nm)= 16,5