



APLICAÇÃO DE RESINAS POLIMÉRICAS NA SEPARAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CROMO

Ednilton Moreira Gama¹; Roberta Pereira Matos²; Robson Silva da França³; Luana Novaes Santos⁴; Raphael Silveira Alves Marques⁵

¹Pesquisador do Instituto Multidisciplinar em Saúde Universidade Federal da Bahia, Vitória da Conquista, Bahia (gama19@gmail.com), Professor da Faculdade Independente do Nordeste Vitória da Conquista, Bahia;

²Professora do Instituto Federal do Norte de Minas Gerais - Campus Almenara, MG.

³Pesquisador do Instituto Multidisciplinar em Saúde Universidade Federal da Bahia, Vitória da Conquista, Bahia;

⁴Pós-Doutoranda em Química Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia;

⁵Graduando em Farmácia do Instituto Multidisciplinar em Saúde da Universidade Federal da Bahia – Brasil

Recebido em: 30/09/2013 – Aprovado em: 08/11/2013 – Publicado em: 01/12/2013

RESUMO

Este artigo traz uma revisão dos diferentes tipos de resinas poliméricas que são aplicadas na separação e pré-concentração de cromo, incluindo-se as resinas de troca iônica e as resinas quelantes. A síntese dessas resinas, bem como a estrutura com os grupos funcionais, as soluções utilizadas, e a influência do pH, são variáveis observadas que tem se tornado alvo de estudos em busca de procedimentos com boa eficiência na separação e pré-concentração de espécie química do cromo (III) e cromo (VI).

PALAVRAS-CHAVE: Revisão, síntese, resinas quelantes, cromo.

APPLICATION OF POLYMERIC RESINS IN SEPARATION AND PRE-CONCENTRATION OF CHROMIUM

ABSTRACT

This manuscript reviews the different kind of polymeric resins that are applied in separation and pre-concentration of chromium, including the ion exchange resins and chelating resins. The synthesis of such resins, as well as the structure with the functional groups, the solutions employed and the influence of pH are observed variables that has become the focus of studies in search of procedures with a good efficiency in separation and pre-concentration of chemical species chromium (III) and chromium (VI).

KEYWORDS: Review, synthesis, chelating resins, chromium.

INTRODUÇÃO

Metais pesados são amplamente distribuídos no meio ambiente como resultado de inúmeros processos industriais, provocando sérios problemas de poluição ambiental por espécies químicas. As indústrias químicas descartam seus efluentes na natureza e os metais tóxicos podem entrar na cadeia alimentar, passar por transformações e gerar sérios problemas à saúde humana (KHAMIS et al., 2009).

Os metais estão envolvidos diretamente na capacidade de desenvolvimento econômico de uma nação. O cromo (Cr) está entre esses metais proporcionando inúmeras possibilidades de aplicações em diversas atividades realizadas pelo homem. As propriedades químicas que tornam o cromo um componente tão importante em muitas indústrias e produtos de consumo são também fatores importantes que devem estar relacionados ao seu destino e toxicidade. Cerca de 15% do cromo extraído é utilizado na fabricação de produtos em indústrias. No entanto, essas atividades na maioria das vezes resultam na eliminação de resíduos não tratados ao meio ambiente, sendo uma fonte de poluição dos sistemas aquáticos, podendo comprometer a saúde humana e animal que utiliza daquela água contaminada com cromo (NEAGU & MIKHALOVSKY, 2010).

A contaminação do cromo é provocada por seus vários usos na indústria química, resumidos no Quadro 1. Seus efluentes industriais não tratados lançados no ambiente podem conter concentrações muito elevadas de cromo e contaminar o mesmo.

QUADRO 1. Principais usos do Cromo e de seus compostos (MEMON et al., 2009)

Substância	Principais usos
Crômio	<u>Metalurgia</u>
Cromato e óxidos	Corantes e pinturas
Dicromato de potássio	Limpeza de materiais de vidro de laboratório e em análises volumétricas.
Mineral cromita	Ladrilhos e <u>ligas metálicas</u>
Hidroxissulfato de crômio (III)	Curtimento de <u>couros</u>
<u>Dióxido</u> de crômio	Fitas-cassetes
Óxido de cromo (VI)	Preservação de madeiras

O cromo é um metal importante de se monitorar em amostras de interesse ambiental, sendo relevante não apenas a sua concentração total, mas também o estado de oxidação no qual é encontrado.

O grande problema da eliminação de metais no meio ambiente é que muitos deles apresentam efeitos tóxicos quando estão sob a forma iônica livre ou combinada. Para o cromo, o estado de valência pode ser de Cr (II), Cr (III) e Cr (VI), sendo encontrado com maior frequência nas duas últimas formas iônicas. Em água, o cromo pode existir na forma de espécie Cr (III) ou cromo Cr (IV) (SKOOG, 2006).

É importante o conhecimento da forma que se encontra o Cr, pois a toxicidade e a reatividade do metal dependem da forma química. Pode-se considerar o Cr (III) como não tóxico e em baixa concentração desempenha diversas funções importantes no organismo, como a manutenção dos níveis de glicose, colesterol e triglicerídeos, metabolismo lipídico e de proteína, sendo essencial à vida humana. O

mesmo não pode ser considerado ao Cr (VI), pois este é altamente tóxico, chegando a ser um agente com potencial poder carcinogênico devido ao seu estado de oxidação e pelo seu tamanho considerado pequeno, que tem capacidade de permear a membrana celular, além de prejudicar os pulmões, o fígado, rins e pele (PRAMANIK et al., 2007; RAFATI et al., 2010; SACMACI et al., 2012).

Devido a esse alto poder contaminante do Cr na vida humana e natureza, a Resolução 397/2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2008) determinou um limite tolerável para os teores de Cr no lançamento de efluentes em corpos aquáticos, sendo de no máximo 0,1 mg L⁻¹ o teor para o Cr (VI) e 1,0 mg L⁻¹ para o Cr (III). Enquanto que para as águas residuais potáveis o máximo de Cr (VI) admissível é de 0,05 e 0,25 mg L⁻¹. Com esses limites de tolerância estabelecidos pela Resolução, é importante que se utilizem de métodos analíticos para monitorar esses limites, e que também sejam desenvolvidas técnicas capazes de separar e fazer uma pré-concentração de Cr, uma vez que toda indústria deve se preocupar com os resíduos perigosos, e com a recuperação e reutilização do Cr contido nos resíduos que são despejados na natureza (NEAGU & MIKHALOVSKY, 2010; FROIS et al., 2011).

Entre as técnicas utilizadas para realizar o tratamento prévio das amostras antes de realizar as análises, destaca-se o uso de resinas poliméricas, por associar em um único processo fatores importantes como a seletividade e eficiência de separação e pré-concentração do analito a partir de diferentes matrizes (SACMACI et al., 2012; TURAN et al., 2012). As metodologias que envolvem resinas de troca iônica e resinas quelantes estão entre as técnicas de destaque quando aplicada em águas residuais. Dessa forma essas resinas são utilizadas com a finalidade de agir como barreiras seletivas para as espécies químicas a serem analisadas (GANDHI et al., 2012).

Esta revisão tem como objetivo abordar os diferentes tipos de resinas poliméricas, como a resina de troca iônica e a resina quelante, usadas na separação e pré-concentração do cromo em seus diversos estados de oxidação.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Muitos métodos são utilizados para determinar a presença de metais em amostras, no entanto, existem apenas algumas técnicas analíticas disponíveis que apresentam uma sensibilidade e seletividade suficiente para a determinação direta em quantidades traço de cromo em amostras ambientais. Isto pode ser em virtude de prováveis interferências presente na matriz ou devido à sensibilidade insuficiente da técnica instrumental. Nesses casos um processo de tratamento da amostra com uma pré-concentração inicial é frequentemente necessária, antes da determinação da espécie química (SAYGI et al., 2012; TURAN et al., 2012).

Muitos métodos são utilizados para determinar a presença de metais em amostras como a Espectrometria de absorção atômica (AAS), Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), a voltametria e outros. Porém, é frequente a determinação de cromo em amostras analisadas fazendo uma separação e/ou pré-concentração das espécies químicas como co-precipitação, extração com solventes (líquido-líquido), extração em fase sólida, método de precipitação e troca iônica de modo que se torna necessário a aplicação de técnicas que eliminem interferências contidas na amostra e aumentem a concentração da espécie de interesse, tornando-a mais facilmente analisável. Como

exemplo para separação e pré-concentração de metais pode-se citar as resinas de troca iônica e as resinas quelantes (TEIXEIRA et al., 2004).

A extração de metais por solvente é uma técnica que consiste da presença de solventes em contato íntimos, geralmente apresentando diferentes densidades, permitindo que ocorra a transferência do íon metálico desejado. O processo de extração necessita preferencialmente de reagentes orgânicos complexantes para a formação de complexos. Outra possibilidade é através da aplicação de agentes complexantes que permitam uma pré-concentração de vários metais, podendo posteriormente fazer a determinação dos mesmos empregando-se uma técnica multielementar (BHATTI et al., 2013).

Como desvantagens dessa técnica de separação e pré-concentração, tem-se a quantidade de solvente orgânico que é aplicado, resultando em uma possível perda do analito, contaminação do sistema, aumento no custo de operação e um risco a saúde humana pela toxicidade do solvente. No entanto essas desvantagens podem ser solucionadas com a utilização da técnica de microextração, utilizando uma quantidade micro de solvente (RAFATI et al., 2010).

Com técnica diferenciada da extração por solventes, a técnica de co-precipitação também pode ser aplicada para a separação e pré-concentração de metais, baseada na sedimentação do analito, separando-o da solução através da adição de um elemento carreador e um agente precipitante, formando um coletor, promovendo a co-precipitação do elemento de interesse. Entre os diversos tipos de coletores que podem ser aplicados nessa técnica, os mais empregados são os hidróxidos, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. O hidróxido de ferro III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) pode ser utilizado na especiação química do Cr (III) e Cr (VI), uma vez que o íon Cr (III) é coletado pelo hidróxido, enquanto o Cr (VI) não sofre co-precipitação com esse coletor (RAFATI et al., 2010).

Outro procedimento que pode ser utilizado na co-precipitação é a aplicação de reagentes orgânicos que formem complexos metálicos insolúveis em meio aquoso, entre eles tem-se o ditio-carbamato de amônia e pirrolidona (APCD), que ao ser combinado com o cloreto de cobalto, que é um coletor, ocorre a precipitação dos elementos. Esse pré-tratamento da amostra, seguido de uma filtração e dissolução do precipitado, permite que se determine o metal presente na amostra por Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (RAFATI et al., 2010).

A cromatografia iônica vem sendo muito utilizada na separação de espécies iônicas. Nesse método são utilizadas resinas de troca iônica ou complexantes, onde os íons são retidos ao entrar em contato com a solução e em seguida são retirados por um eluente adequado. A cromatografia de íons é uma técnica capaz de determinar pequenas quantidades de uma espécie iônica, uma vez que combina a capacidade de separação da cromatografia de troca iônica com a detecção condutimétrica. Esta técnica é considerada sensível e seletiva para a separação/pré-concentração e determinação de metais presentes em baixas concentrações (SMALL et al., 1975).

As resinas de troca iônica correspondem a uma estrutura polimérica orgânica ou inorgânica contendo grupos funcionais ligados, uma vez que esses grupos funcionais iônicos irão ser substituídos posteriormente pelos íons a serem retirados do efluente ou da amostra analisada. A capacidade de troca iônica é determinada pelo número de grupos funcionais presente na resina e pelo grupamento funcional escolhido, de forma a apresentar boa seletividade frente à espécie de interesse.

Outro fator importante para o bom desempenho dessa técnica é o controle do tamanho da partícula e da porosidade do suporte, pois vai ser um fator determinante para aumentar a velocidade de retenção (SALVADOR et al., 2010).

A resina de troca aniônica tem sido aplicada em análises de água, nesse caso para a água residual da indústria de couro, que é de fato uma fonte de poluição dos sistemas aquáticos. Em ensaios laboratoriais mostrou-se altamente viável para a separação e especiação do cromo (III) e cromo (VI). Essa resina é sintetizada por polímero a base de 2-vinilpiridina e divinilbenzeno (BHATTI et al., 2013).

Para o estudo dessa técnica utilizou-se o método de separação, seguido da determinação das espécies empregando uma resina aniônica macroporosa, tendo seu comportamento sido estudado em meio clorídrico. Utilizando colunas plásticas com capacidade para 50 mL, estas foram preenchidas com 15 mL da resina macroporosa sintetizada por polímero a base de 2-vinilpiridina e divinilbenzeno, que ocuparam 20 mL após serem molhadas. A solução aquosa a ser analisada contendo 100 mL de 100 mg de cromo (VI) e 100 mg de cromo (III) em meio acético, com um pH 5,00 foi percolado pela resina aniônica (BHATTI et al., 2013).

Como resultados, obtiveram o cromo (VI) totalmente retido na coluna, enquanto que para o cromo (III) não houve sorção na coluna com a resina analisada, permanecendo todo o Cr (III) na solução aquosa original percolada na resina. O Cr (VI) que ficou retido na resina aniônica após a percolação passou pelo processo de eluição, utilizando água destilada. Uma vez que esta tem a capacidade de recuperar o Cr (VI) retido na resina, com uma eficiência de 98,6 a 99,0% de recuperação, tem feito com que essa técnica tenha sido a principal e mais promissora forma de recuperação das espécies químicas de Cr, tanto para fins analíticos como também industriais (ABREU et al., 2007).

As resinas de permuta aniônica têm se mostrado uma alternativa para a remoção de cromo (VI) em águas residuais da galvanização, com objetivo de evitar a poluição. O trabalho apresentado por SHI et al., (2009) abordou justamente a aplicação de resina aniônica fracamente básica do tipo D301, D314, D354 frente às amostras de Cr (VI), e verificou-se também possíveis variáveis que pudessem influenciar no melhor desempenho das resinas, tais como concentrações de Cr (VI), pH inicial, a quantidade de resina, tempo de contato e temperatura. Padronizando o método nas condições ótimas podem-se obter bons resultados com essa resina.

O desenvolvimento de uma resina aniônica macroporosa que contém grupos de amina quaternários (Lewatit MP 64 e Lewatit MP 500) está ganhando atenção por ser um método simples, eficaz e econômico de tratamento de águas residuais contendo metais pesados, podendo ser aplicado nas amostras para a sorção de cromo (VI) e posteriormente determinação quantitativa através do espectrofotômetro UV-visível. Essa resina foi estudada analisando diferentes concentrações de Cr (VI), a quantidade do adsorvente, o pH, bem como a temperatura e tempo de contato para avaliar o melhor desempenho da resina frente a diferentes situações, apresentando um potencial para a absorção reversível de Cr (VI) nas amostras de águas residuais e industriais (PEHLIVA & CETIN, 2009).

Outra possibilidade de utilização de resinas para quantificação e pré-concentração de metais é a aplicação de resinas quelantes que também desempenham um papel importante na eliminação de interferentes. A resina para este fim é constituída por um esqueleto polimérico apresentando comportamento semelhante ao ácido etilenodiamino tetracético (EDTA), sendo largamente empregada para a formação de complexos metálicos (RAFATI et al., 2010).

Essa variedade de resina, combinada com algumas variáveis importantes no processo de complexação do analito, como exemplo o pH, tem possibilitado a aplicação dessa técnica na separação e pré-concentração de diversas espécies químicas, entre elas o Cr. Isso tem motivado cada vez mais o estudo na busca da síntese e aplicação de novas resinas. Assim, uma variedade de estudo sobre as resinas quelantes foi levantada do ponto de vista da eficácia e/ou adsorção seletiva de espécie cromo (RAFATI et al., 2010).

A resina quelante sintetizada a partir da poli-2-(5-metilisoxazol) metacrilamida-co-2-acrilamido-2-metil-1-proparnossulfônico-codivinilbenzeno (MIM/ AMPS/ DVB) vem sendo testada na pré-concentração e separação de espécies químicas de cromo. A sua preparação é iniciada por um radical (AIBN) em solução de dimetilformamida, sendo adicionados juntamente em um balão dois monômeros, o MIM e o AMPS, e a reticulação de reagente de DVB (SACMACI et al., 2012).

Para a pré-concentração de Cr, a resina foi acondicionada recebendo uma solução tampão de ácido acético/acetato de sódio a um pH 3,0, sendo em seguida passada as soluções de ensaio contendo o íon Cr. A espécie química Cr (III) fica retida na resina em um intervalo de pH entre 1,5 e 4,5, sendo eluída em solução de HCl a 2,0 mol/L. No entanto, o Cr (VI) não fica retido na resina, permanecendo na solução. Dessa forma a resina mostrou-se ser um método eficiente de pré-concentração e separação de espécies de Cr além de não sofrer interferências na separação pela presença de outros íons. A concentração foi determinada por Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) (SACMACI et al, 2012).

CÉSPON-ROMERO et al., (1996), realizaram a determinação de cromo (III) e cromo total através do uso de uma resina quelante ácido poliamino fosfórico (PAPhA). A resina é utilizada para a pré-concentração do cromo, porque esta é seletiva para Cr (III) e não retém íons Cr (VI). Uma minicoluna é preenchida com a resina quelante (PAPhA) e o Cr (III) é retido na minicoluna em meio ácido (pH 3,5-6). Para determinação do cromo total, uma redução eficiente de Cr (VI) a Cr (III) é promovida por redução utilizando ácido ascórbico ou oxalato como reagente. Através de um pequeno volume de ácido clorídrico 0,5 mol/L foi realizada a eluição. O procedimento tem sido utilizado para a determinação de Cr total e Cr (III) e, subtraindo essas duas espécies são obtidas a quantidade de Cr (VI) que pode ser utilizado em amostras de águas naturais.

Uma resina polimérica a base de melamina sequestrante de ácido succínico, sintetizada por DOGUTAN & FILIK, (2003), apresentou boa seletividade para a determinação de Cr (VI) em águas residuais da indústria de galvanização. A resina sequestrante de ligação cruzada foi formada por reação com ácido bromosuccínico e reticulação da melamina. NH-(ácido succínico) ou seu sal é o grupo sequestrante ativo na resina. O Cr (VI) foi retido a pH de 2,0 - 4,0 e eluído com hidróxido de sódio 0,1 mol/L. O cromo foi determinado por espectrometria de absorção atômica com chama, com limite de detecção para o Cr (VI) e Cr (III), 5,3 e 4,2 µg/L, respectivamente. A concentração total determinado pelo espectrofotômetro UV-visível quando comparado ao FAAS mostraram uma boa concordância (DOGUTAN & FILIK, 2003).

DEMIRATA et al., (1996), descrevem um método que foi aplicado com sucesso na determinação de Cr (VI) e cromo total por FAAS através do uso de uma resina melamina-formaldeído. A resina foi utilizada para separação de Cr (VI) a partir de Cr (III) por adsorção em pH 2,0 – 3,0. O Cr (VI) foi eluído com solução de acetato de sódio 0,1 mol/L e determinado por FAAS. Após a conversão de Cr (III) para Cr

(VI) por oxidação com peróxido de hidrogênio, o cromo total é determinado por FAAS e o total de Cr (VI) é concentrado como descrito acima. Então, obtêm-se a concentração do Cr (III) através da diferença entre o Cr total e o Cr (VI).

Outro tipo de resina quelante que tem desempenhado boa funcionalidade para a especiação de cromo (III) e cromo (VI) é a poli N-(4 - bromofenil)-2-metacrilamida-co-2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico-co-divinilbenzeno (BrPMAAm/AMPS/DVB). Sintetizada a partir de um iniciador de radical em solução de dimetilformamida, juntamente com dois monômeros apropriados, (BrPMAAm) e o (AMPS) e o reagente de reticulação (DVB). A separação e pré-concentração das espécies químicas de cromo é possível pelo fato da resina adsorver o Cr (III) a um valor de pH 2,0, com retenção de $95 \pm 3\%$, enquanto que em qualquer faixa de pH, o íon Cr (VI) não fica retido na resina. Para a determinação de Cr (VI), ocorre a redução dessa espécie para Cr (III) utilizando cloridrato de hidroxilamina como agente de redução, e dessa forma o Cr (VI) convertido pode ser retido na resina quelante, e sua concentração determinada indiretamente subtraindo a concentração de Cr (III) a partir da concentração de Cr total. A resina (BrPMAAm / AMPS / DVB) demonstrou ser um método simples, seletivo, econômico, com boa capacidade de adsorção. E quando aplicado em amostras de água desempenhou bons resultados (TOKALIOGLU et al., 2009).

Outra variedade de aplicação de resinas quelantes na especiação química de Cr é através da extração em fase sólida, utilizando resinas quelantes desenvolvidas a partir de poliestireno contendo azofenolcarboxilato como funcionalidade. A resina é funcionalizada com um grupo fenólico e em seguida é acoplado com ácido antranilicodiazotizado através da ligação $-N=N-$. Por fim tem-se uma resina quelante apresentando um grupo funcional azofenolcarboxilato com um ambiente quelante ONO, sendo de boa aplicação para a separação e especiação de cromo em águas (PRAMANIK et al., 2007).

A extração em fase sólida com a resina quelante Dowex M 4195, e posterior determinação por FAAS de íons cromo (III) e cromo (VI) em amostra de água foi determinada por SAYGI et al., (2012). O método consiste da extração do íon Cr (VI) através da resina. É necessário que se faça a oxidação do Cr (III) para Cr (VI) usando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e dessa forma o nível de Cr é calculado através da diferença entre o nível total de Cr e Cr (VI). Otimizando alguns parâmetros analíticos que influenciam na especiação química, como pH, vazão da amostra e do eluente, assim como o tipo de eluente, pode-se obter resultados satisfatórios.

A separação e pré-concentração das espécies químicas dos íons Cr podem ocorrer através da capacidade de sorção desses íons a resina quelante em diferentes pH. Para o Cr (III), ocorre uma seletividade quando a amostra analisada está em solução com um pH 5,0. Isso porque o Cr (III) é seletivamente adsorvido por quelação com o doador ONO da resina quelante. Enquanto que para o Cr (VI) a seletividade ocorre em pH 2,0. Pode-se verificar a eficiência dessa resina quelante, através de uma análise que se utilizou duas colunas para as duas espécies de cromo contendo $10 \mu\text{g}$ de Cr (III) e $10 \mu\text{g}$ de Cr (VI) presente em uma solução contendo 100 mL. O resultado desse processo foi a recuperação de $96,9 \pm 2,9\%$ para o Cr (III) e $96,2 \pm 2,1\%$ para o Cr (VI), com nível de confiança de 95%. A determinação das duas espécies químicas pode ser comprovada por FAAS usando chama de óxido nitroso acetileno. Esse tipo de resina tem boa aceitabilidade por

apresentar uma boa eficiência na separação, boa reprodutibilidade dos parâmetros de retenção e alta sensibilidade (SACMACI et al., 2012).

Resina Chromosorb 108, sintetizada a partir de materiais poliméricos vem sendo utilizada na especiação de íons Cr e apresentam uma boa estabilidade, podendo ser aplicada em uma ampla faixa de pH. Essa resina quando combinada com o reagente quelante ditizona (difeniltiocarbazona) tem desempenhado com sucesso a especiação de Cr. Essa técnica é possível devido à solução contendo íons Cr e ditizona, que quando passada pela coluna da resina tem capacidade de adsorver a espécie Cr (III), chegando a mais de 95% de recuperação, enquanto que para Cr (VI) essa adsorção não passa dos 8% em uma faixa de pH entre 8,0 e 9,0 (KUMAR et al., 2011).

O reagente quelante juntamente com o Cr (III) adsorvido na resina Chromosorb 108 são eluídos em solução de ácido nítrico em acetona. Dessa forma o eluente pode ser analisado em um espectrômetro de absorção atômica com chama para se determinar a concentração de Cr (III). A determinação de Cr (VI) ocorre pela redução deste em Cr (III), utilizando ácido sulfúrico concentrado em etanol, possibilitando a quantificação do Cr (VI) reduzido. O Cr (VI) é calculado através da diferença entre o teor de Cr total e o teor de Cr (III). Essa técnica demonstrou ser eficiente na especiação e determinação de íons Cr, sendo um método simples, fácil e preciso (TUZEN & SOYLAK, 2006).

Diversos estudos têm desenvolvido métodos simples e sensíveis para a separação e pré-concentração de Cr (III) e Cr (IV) utilizando uma resina de copolímero da série Amberlite. Dentre eles são: Amberlite XAD-4 (RAJESH et al., 2008; KUMAR et al., 2011), Amberlite XAD-7 (HOSSEINI et al., 2009), Amberlite XAD-16 (MEMON et al., 2009), Amberlite XAD-1180 (NARIN et al., 2008), Amberlite IR-120, Amberlite IRC 76 Amberlite IRC 718 (BAJPAI et al., 2012).

A resina Amberlite XAD-1180 apresentando difenilcarbazida é uma variedade aplicada no tratamento das amostras antes de identificar e quantificar por espectrometria de absorção atômica com *chama* as espécies de cromo (III) e (VI) em amostras de água, alimento e produtos farmacêuticos. O procedimento consiste na adsorção de Cr (III) no complexo difenilcarbazida presente na resina, que em seguida ocorre o processo de oxidação. A determinação do teor de cromo é estabelecida através da diferença de cromo total e cromo (VI). Alguns parâmetros analíticos, incluindo volume da amostra, tipo de eluente, assim como a presença de alguns íons interferentes foram investigadas para as recuperações quantitativas, demonstrando bons resultados com a aplicação desse método (NARIN et al., 2008).

A utilização da coluna de resina Amberlite XAD-4 tem sido um método simples para a extração do cromo (VI) a partir de amostras de água residuais da galvanoplastia, no qual se verificou que pode ser efetivamente utilizado essa técnica como foi abordado no estudo de RAJESH et al., (2008). Através da presença do difenilcarbazida, que é um ligante, ocorre a reação de coloração de modo sensível e seletivo com o cromo (VI), formando um complexo, que posteriormente será diluído aplicando uma mistura de ácido sulfúrico e acetona, em seguida determinada a concentração pelo método de espectrofotometria molecular UV-visível. Fatores determinantes como a acidez, o volume de amostra, a taxa de fluxo e a presença de íons interferentes são determinantes para um bom resultado.

YALCIN & APAK, (2006), sintetizaram uma resina XAD-shellac a partir do polímero natural shellac e amberlite XAD-16 para a separação de Cr (III) a partir de Cr (VI). As determinações de cromo foram realizadas através do método

espectrofotométrico após a oxidação de Cr (VI) com difenilcarbazida, aplicando quando necessário para validação dos resultados a espectrometria de absorção atômica (AAS). O mecanismo de troca de íons foi predominantemente no modo dinâmico, ao passo que os locais de superfície também foram capazes de exercer seus efeitos quelantes. Para a separação completa e especiação de Cr (III) a partir de CrO_2^{-4} foi possível usando XAD-shellac que foi lavada com solução de acetato de amônio antes de serem utilizados na formação de espécies de cromo, assim o catiônico neutralizou para produzir ácido acético livre e a resina resultante não reteve o CrO_2^{-4} . O sorvente shellac foi decomposto em solução alcalina e, em seguida, o Cr (III) retido foi eluído com solução diluída de HCl. Assim, o cromo total pode ser separado e recuperado, sem influência do seu estado hexavalente. A resina não foi bem aceita para concentração de água do mar, porém apresenta boa seletividade para material sintético e efluentes, com uma taxa de recuperação de Cr (III)/Cr (VI) que se estende até $\leq 98\%$.

A resina Amberlite XAD-16 carregada com acetilacetona (Figura 1) é mais uma variedade de resina com possibilidade de aplicação na separação e pré-concentração de íons Cr. Essa resina é sintetizada utilizando-se o copolímero de estireno-divinilbenzeno. A etapa de síntese dessa resina envolve o processo de nitração da resina XAD-16, seguido pela redução para formar uma amina aromática. A resina reduzida é então tratada com 100 mL de acetilacetona a uma temperatura de 4°C durante um período de 24 h. O resultado desse procedimento é a produção de esferas de cor marrom que são filtradas e lavadas com água, e em seguida secas à temperatura ambiente. Após essa fase de síntese da resina, ocorre a etapa de ajuste do pH das soluções aquosas. Isso porque as soluções em diferentes valores de pH vão fazer com que ocorra uma seletividade para as diferentes espécies químicas do metal se adsorverem ou não na resina. Para o Cr (III) em uma solução de NaOH com o pH entre 5,0 e 7,0, ocorre uma seletividade para essa espécie química, ficando retida na resina. Enquanto que o Cr (VI) fica retido em uma solução de HCl com o pH 1,0. Isso faz com que se torne possível a separação completa das duas formas de cromo como pode ser verificado na Figura 2 que mostra a influência do pH na separação de íons Cr(III) e Cr(VI) (PRAMANIK et al., 2007; MEMON et al., 2009).

Após a etapa de sorção dos íons na resina, é importante que faça a eluição desses íons com solução de HNO_3 para o Cr (III) e com NaOH para o Cr (VI). Dessa forma é possível determinar a concentração das espécies de íons do metal cromo presente na amostra por Espectrometria de absorção atômica (AAS). Este procedimento tem sido utilizado com sucesso para a especiação de cromo em amostras de água (MEMON et al., 2009).

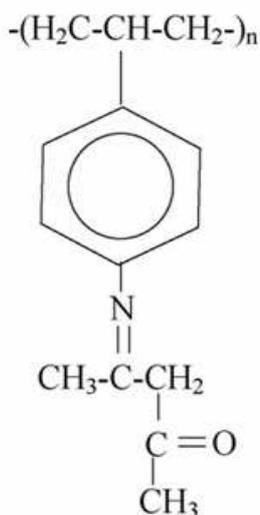


Fig. 1 Uma unidade de repetição única de XAD-16 modificado com acetilacetona (MEMON et al., 2009).

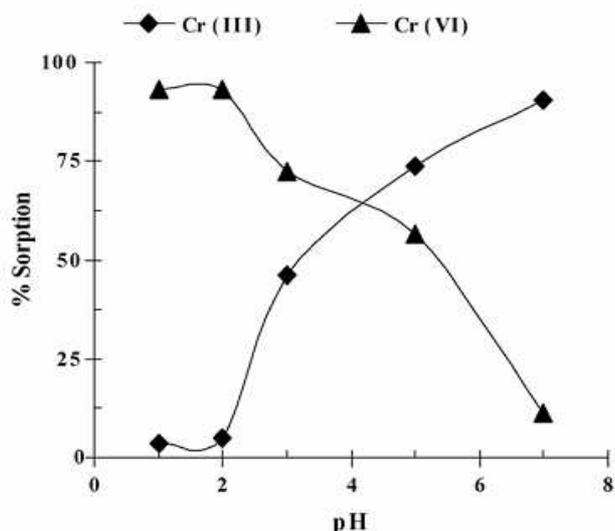


Fig. 2 O efeito do pH sobre a separação de repetição única de íons Cr(III) e Cr(VI) (MEMON et al., 2009).

Além dos resultados obtidos através do uso da resina em pré-concentração e separação do cromo, diversos estudos têm testado a eficiência de diferentes resinas também em outros tipos de metais apresentados no Quadro 2.

QUADRO 2. Aplicação de resinas poliméricas para pré-concentração e separação de diferentes metais.

Metal	Tipo de resina	Resultado	Referência
Níquel (II), Cobalto (II)	Resina quelante de poliamina, NDC-984	A capacidade de adsorção máxima calculada para Ni (II) e Co (II) foram 0,982 mmol/g e de 0,741 mmol/g, respectivamente.	(LI et al., 2012)
Chumbo	Polivinilcalix areno	Adsorção de superfície reativo na resina catiônica, devido à troca de íons com grupos carboxila foi suficientemente rápido a adsorção de chumbo (II), sendo de 15 minutos. No entanto, o equilíbrio de adsorção foi atingida dentro de 4h. A capacidade de carga máxima de Pb na resina calixareno, verificou-se ser 1,82 mmol L ⁻¹ .	(ADHIKARI et al., 2011)
Chumbo e Prata	Poliestireno-divinilbenzeno com L-metionina.	A resina mostrou-se seletiva para a determinação dos íons Pb (II) em pH 8,0 e Ag (I) em pH 6,5. A capacidade máxima de adsorção da resina modificada é de 0,35 mmol g ⁻¹ para Pb (II) em pH 8,0 e de 1,5 mmol g ⁻¹ para Ag (I) em pH 6,5.	(SAHANA et al., 2011)
Manganês, Zinco e Cobre	Amberlite XAD-7 impregnado com vermelho de alizarina S (XAD 7-ARS)	Essa resina apresentou-se eficiente na recuperação de Mn, Cu e Zn, chegando a mais de 95% de retenção em uma faixa de pH 8,5 - 10,0, utilizando 0,5g de fase sólida e de 200 ug de cada metal. O tempo de agitação de 5 min. mostrou-se favorável.	(GRAÇAS et al., 2011)

Manganês, Zinco e Cobre	Dowex-1X8-50 carregado com vermelho de alizarina S (Dowex-ARS)	Mostrou ser simples e eficiente na retenção de íons Cu e Mn no intervalo de pH 8,1 a 9,0, e pH 8,1 para o Zn, utilizando 0,75 g de fase sólida e uma massa de até 50 microgramas de cada metal no total. O tempo de agitação de 90 min. apresentou bons resultados.	(GRAÇAS et al., 2011)
Vanádio (IV) e Vanádio (V)	Amberlite IRA-904 com tetraquis (p-carboxifenil) porfirina (TCPP)	Mostrou ser uma resina conveniente, obtendo uma pré-concentração elevada da espécie vanádio. A capacidade de sorção da resina aos íons vanádio é influenciado pelo pH. A recuperação dos íons também pode ser influenciada pelo eluente utilizado, chegando a obter valores de recuperação maiores que 94%.	(QURESHI et al., 2009)
Prata e Mercúrio	Estireno divinilbenzeno (S-DVB) com grupo tiol	A resina tiol produzida nesse trabalho apresentou valores de capacidade de adsorção da ordem de 2 a 3 mmol de Ag ⁺ e Hg ²⁺ por grama de resina; a capacidade máxima foi conseguida em pH próximo de 6.	(CUNHA et al., 2007)
Mercúrio, Chumbo e Cobre	Estireno divinilbenzeno (S-DVB) clorometilado com 2-mercaptopetanol	A resina sem o tratamento com acetona retinha uma maior quantidade de mercúrio em detrimento de uma série de outros íons. A resina tratada com acetona na presença de peróxido de hidrogênio reduzia a capacidade de adsorção para o mercúrio de 2,80 para 1,45 mmol/g e as resinas passavam a adsorver Pb ²⁺ em maior proporção. A resina tratada com ácido acético na presença de peróxido de hidrogênio, a capacidade de adsorção para Hg ²⁺ era reduzida para 0,27 mmol/g e a retenção de Cu ²⁺ prevalecia.	(CUNHA et al., 2007)
Lantânio (III), Cério (III), Tório (IV) e Urânio (VI)	Amberlite XAD 4 funcionalizada com o-vanilinsemicarbazona	Essa resina apresentou bons resultados na separação seletiva em coluna, pré-concentração e determinação traço de La (III), Ce (III), Th (IV) e U (VI). A resina demonstrou uma boa estabilidade química, rapidez de absorção e extração dos íons na matriz, e capacidade de reutilização da resina.	(JAIN et al., 2001)

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As exigências e a importância da separação e/ou pré-concentração das espécies químicas do cromo tem feito com que a aplicação de resinas poliméricas já existentes e a busca por novas resinas tenha se tornado frequente.

O sucesso para a extração de uma espécie química de Cr (III) e/ou Cr (VI) está ligado diretamente ao comportamento químico da resina, a natureza do grupo quelante, a porosidade da resina e a influência do pH da solução aquosa analisada.

O controle dessas variáveis tem se tornado importante para que seja possível a separação dessas espécies.

Entre os tipos de resinas, as com características quelantes demonstraram ser muito utilizadas, apresentando resultados eficientes na especiação e determinação de íons Cr, sendo um método simples, fácil e preciso na maioria dos casos. Os demais tipos de resinas também demonstraram ser ótimas opções para a separação e recuperação de cromo.

REFERÊNCIAS

ABREU, C.V.B.; DUTRA, P.B.; AGUIAR, P.F.; RIEHL, C.A.S. Uso de Resina de Troca Aniônica na especiação de cromo em resíduos da Indústria de Couro. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). **30º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. 2007.

ADHIKARI, B.B.; KANEMITSUA, M.; KAWAKITAA, H.; JUMINAB.; OHTOA, K.. Synthesis and application of a highly efficient polyvinylcalix[4]arene tetraacetic acid resin for adsorptive removal of lead from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal** 172, p.341– 353, 2011.

BAJPAI, S.; GUPTA, SK.; DEY A. Jha MK; BAJPAI V; JOSHI S.; GUPTA A. Application of Central Composite Design approach for removal of chromium (VI) from aqueous solution using weakly anionic resin: modeling, optimization, and study of interactive variables. **J Hazard Mater**. 2012 Aug 15;227-228:436-44. Epub 2012 May 17.

BHATTI, A.A.; MEMON, S.; MEMON, N.; BHATTI, A.A.; SOLANGI, I.B. Evaluation of chromium(VI) sorption efficiency of modified Amberlite XAD-4 resin. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 1-8, 2013.

CESPÓN-ROMERO, R. M.; YEBRA-BIURRUN, M. C. and BERMEJO-BARRERA, M. P., "Preconcentration and speciation of chromium by the determination of total chromium and chromium (III) in natural waters by flame atomic absorption spectrometry with a chelatin ion-exchange flow injection system." **Anal. Chim. Acta** 327, p.37-45,1996.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **RESOLUÇÃO Nº397, DE 3 DE ABRIL DE 2008**. Publicada no DOU nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, páginas 68-69.

CUNHA, L.A.S.G; M., FERNANDA B. C.; G., TEIXEIRA. V.; Principais Rotas de Síntese de Resinas Complexantes de Mercúrio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, nº 2, p. 145-157, 2007.

DEMIRATA, B., FILIK, I. Tor and AFSAR, H., "Separation of Cr(III) and Cr(VI) using melmine-formaldehyde resin and determination of both species in water by FAAS, Fresenius Z.", **Anal. Chem**. 356, p.375-377,1996.

DOGUTAN M.; FILIK H; TOR I. Preconcentration and speciation of chromium using a melamine based polymeric sequestering succinic acid resin: its application for Cr(VI) and Cr(III) determination in wastewater. **Talanta**. 2003 Apr 10;59(5):1053-60.

FROIS, S.R.; GRASSI, M.T.; FERNANDES, T.C.; BARRETO, R..A.S.; ABATE, G.; Pré-concentração de Cr(III) e análise de especiação de cromo empregando montmorilonita saturada com íons potássio. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 3, p.462-467, 2011.

GANDHI, M.R.; VISWANATHAN, N.; MEENAKSHI S.; Synthesis and Characterization of a Few Amino-Functionalized Copolymeric Resins and Their Environmental Applications. **Ind. Eng. Chem. Res.** 51, p.5677–5684, 2012.

KORN, M.A.; FREITAS, A.S.Jr.; V., HELENA J.; MARIA, SILVA, N.S.; COSTA, A.S.; Copper, Zinc and Manganese Determination in Saline Samples Employing FAAS After Separation and Preconcentration on Amberlite XAD-7 and Dowex 1X-8 Loaded with Alizarin Red S. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 15, No. 2, 212-218, 2011.

HOSSEINI M.S.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI A, RAISSI H, BELADOR F. Sorption of Cr(VI) by Amberlite XAD-7 resin impregnated with brilliant green and its determination by quercetin as a selective spectrophotometric reagent. **J Hazard Mater.** 2009 Sep 30;169(1-3):52-7. Epub 2009 Mar 21.

JAIN, V.K. ; HANDA, A. ; SAIT, S.S. ; SHRIVASTAV, P. ; AGRAWAL, Y.K. Pre-concentration, separation and trace determination of lanthanum(III), cerium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on polymer supported o-vanillinsemicarbazone. **AnalyticaChimicaActa**, v. 429(2), p.237-246, 2001.

KHAMIS, M.; JUMEAN, F.; ABDO, N. Speciation and removal of chromium from aqueous solution by white, yellow and red UAE sand. **J. Hazard. Mater.**, 169, p. 948–952, 2009.

KUMAR, A.S.; RAJESH, N.; KALIDHASAN, S.; RAJESH, V. An enhanced adsorption methodology for the detoxification of chromium using n-octylamine impregnated Amberlite XAD-4 polymeric sorbent. **J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.** 46(13):1598-610, 2011.

LI, B.; LIU, F.; WANG, J.; LING, C.; LI, L.; HOU, P.; LI, A.; BAI, Z. Efficient separation and high selectivity for nickel from cobalt-solution by a novel chelating resin: Batch, column and competition investigation. **Chemical Engineering Journal** 195–196, p.31–39, 2012.

MEMON, J.; MEMON, S.Q.; BHANGER, M.I.; KHUHAWAR, M.Y. Use of modified sorbent for the separation and preconcentration of chromium species from industrial waste water. **Journal of Hazardous Materials** 163, p. 511–516, 2009.

NARIN, I.; KARS, A.; SOYLAK, M.; A novel solid phase extraction procedure on Amberlite XAD-1180 for speciation of Cr(III), Cr(VI) and total chromium in

environmental and pharmaceutical samples. **Journal of Hazardous Materials** 150, 453–458, 2008.

NEAGU, V.; MIKHALOVSKY, S.; Removal of hexavalent chromium by new quaternized crosslinked poly(4-vinylpyridines). **Journal of Hazardous Materials** 183, p.533–540, 2010.

PEHLIVA, E.; CETIN, S. Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV–visible spectrophotometer. **Journal of Hazardous Materials** 163, p.448–453, 2009.

PRAMANIK, S.; DEY, S.; CHATTOPADHYAY, P.; A new chelating resin containing azophenolcarboxylate functionality: synthesis, characterization and application to chromium speciation in wastewater. **Analytica Chimica Acta** 584, p.469–476, 2007.

QURESHI, I.; MEMON, S.; YILMAZ, M. Estimation of chromium(VI) sorption efficiency of novel regenerable p-tert-butylcalix[8]arene octamide impregnated Amberlite resin. **Journal of Hazardous Materials**, 164 (2009), pp. 675–682.

RAFATI, L.; MAHVI, A. H.; ASGARI, A.R.; HOSSEINI, S. S. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using Lewatit FO36 nano ion exchange resin. **Int. J. Environ. Sci. Tech.**, 7 (1), p.147-156, 2010.

RAJESH, N.; JALAN, R.K.; HOTWANY, P.; Solid phase extraction of chromium(VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazide complex on an Amberlite XAD-4 resin column. **Journal of Hazardous Materials** 150, p.723–727, 2008.

SACMACI, S.; KARTAL, S.; YILMAZ, Y.; SACMACI, M.; SOYKAN, C.; A new chelating resin: Synthesis, characterization and application for speciation of chromium (III)/(VI) species. **Chemical Engineering Journal** 181– 182, p.746– 753, 2012.

SAHANA, A.; MANDAL, S.; BANERJEE, A.; GUHA, S.; KANTI, S.; DAS, D.; A new chelating resin containing indole-methionine composite: synthesis, characterization and determination of lead and silver after preconcentration in biological and environmental samples. **J. Braz. Chem. Soc.** vol.22 no.2 São Paulo Feb. 2011.

SALVADOR, J.S.; FERREIRA, M.S.; SILVA, R.S.; Tratamento de efluentes e destinação dos resíduos de ensaios por líquidos penetrantes. **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense** v. 1, p. 295-299, 2010.

SAYGI, K.O.; TUZEN, M.; SOYLAK, M.; ELCI, L.; Chromium speciation by solid phase extraction on Dowex M 4195 chelating resin and determination by atomic absorption spectrometry. **Reactive & Functional Polymers** 72, p.722–728, 2012.

SHI, T.; WANG, Z.; LIU, Y.; JIA, S.; Changming, Du. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins. **Journal of Hazardous Materials** 16, p.900–906, 2009.

SKOOG, Douglas Arvid. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo, SP: Thomson: Cengage Learning, 2006. xvii, 999 p. ISBN 8522104360 (broch.)

SMALL, H.; STEVENS, T.S. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. **Analytical Chemistry**.47:1801-1809, 1975.

TOKALIOGLU, S.; ARSAV, S.; DELIBAS, A.; SOYKAN, C.; Indirect speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water samples by selective separation and preconcentration on a newly synthesized chelating resin. **Analytica Chimica Acta** 645, p.36–41, 2009.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M. B.; GOMES, A.S.; Resinas poliméricas para separação e pré concentração de chumbo. **Quim. Nova**, V. 27, No. 5, 754-762, 2004.

TURAN, S.; TOKALIOGLU, S.; SAHAN, A.; SOYKAN, C.; Synthesis, characterization and application of a chelating resin for solid phase extraction of some trace metal ions from water, sediment and tea samples. **Reactive & Functional Polymers** 72, p.722–728, 2012.

TUZEN, M.; SOYLAK, M.; Chromium speciation in environmental samples by solid phase extraction on Chromosorb 108. **Journal of Hazardous Materials** B129, p.266–273, 2006.

YALCIN , S.; APAK, R. Chromium speciation analysis by separation of Cr(III) from Cr(VI) on a XAD sorbent derivatized with shellac: a natural polymer. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**.V.86, Issue 12, 2006.