



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CAMPUS PROFº. ALBERTO CARVALHO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA- ITABAIANA**

ANGÉLICA TAVARES DOS SANTOS

**DETERMINAÇÃO DE CROMO EM ÁGUAS POR ELETROFORESE CAPILAR DE
ZONA: PROPOSTA METODOLÓGICA USANDO COMO TEMA
PROBLEMATIZADOR O AÇUDE CAJUEIRO – RIBEIRÓPOLIS –SE**

ITABAIANA- SE

2012

**DETERMINAÇÃO DE CROMO EM ÁGUAS POR ELETROFORESE CAPILAR DE
ZONA: PROPOSTA METODOLÓGICA USANDO COMO TEMA
PROBLEMATIZADOR O AÇUDE CAJUEIRO – RIBEIRÓPOLIS –SE**

ANGÉLICA TAVARES DOS SANTOS

**Trabalho apresentado à disciplina Pesquisa em
Ensino de Química II – PEQ II, do curso de
Licenciatura em Química da Universidade Federal de
Sergipe, como Trabalho de Conclusão de Curso -
TCC.**

Orientadora: Prof^ª. Ana Paula Gebelein Gervasio

ITABAIANA- SE

2012

Angélica Tavares dos Santos

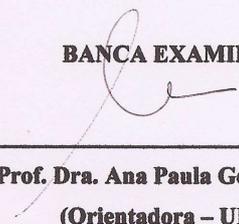
**DETERMINAÇÃO DE CROMO EM ÁGUAS POR ELETROFORESE CAPILAR
DE ZONA: PROPOSTA METODOLÓGICA USANDO COMO TEMA
PROBLEMATIZADOR O AÇUDE CAJUEIRO – RIBEIRÓPOLIS –SE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à banca examinadora como requisito obrigatório para a obtenção do Título de Licenciado em Química pela Universidade Federal de Sergipe, Campus Professor Alberto Carvalho.

Aprovada em: Itabaiana, 11 de outubro de 2012.

BANCA EXAMINADORA

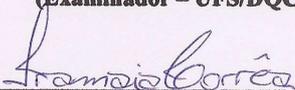
Prof.ª. Dra. Ana Paula G. Gervasio
Campus Itabaiana – Química
Matrícula SIAPE: 1541858



Prof. Dra. Ana Paula Gebelein Gervasio
(Orientadora – UFS/DQCI)



Prof. Esp. José Augusto Oliveira Júnior
(Examinador – UFS/DQCI)



Prof. Dra. Iramaia Corrêa Bellin
(Examinadora – UFS/DQCI)

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado a todos aqueles que acreditaram em mim, em especial a professora Ana Paula que me deu subsídios para a construção desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS, pois ele é a base de tudo em minha vida;

Aos meus pais Maria José e Manuel (in memoriam), por acreditarem em minhas escolhas e me apoiarem;

Ao meu esposo Ademir, pela compreensão, paciência e apoio;

Aos meus irmãos Anderson e Bruno, por me darem força e apoio em minhas escolhas;

À professora Ana Paula, pela dedicação em suas orientações, pelo incentivo e colaboração para o desenvolvimento de minhas idéias;

Ao professor Erivanildo, pela colaboração e dúvidas sanadas;

À banca examinadora pelas contribuições para a melhoria do trabalho.

Aos meus amigos e demais professores pelo apoio.

RESUMO

Neste trabalho foram mostrados os principais problemas enfrentados pelos químicos para analisar amostras de águas. Considerando esse aspecto, uma proposta alternativa de ensino fora desenvolvida com os alunos do curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Sergipe, Campus de Prof^o. Alberto Carvalho, através da disciplina Tópicos Especiais em Química Analítica I. O conteúdo abordado englobou os conceitos e fenômenos envolvidos para utilização da técnica analítica denominada eletroforese capilar de zona. Aspectos teóricos foram implementados através de aulas práticas cujo enfoque abordou análise de água do Açude de Ribeirópolis SE. Os principais impactos sobre a determinação de metais empregando metodologias analíticas foram discutidos.

Palavras-chave: açude, análise de águas, metais, preparo de amostras, eletroforese capilar de zona

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Análise de especiação de Cr(III) e Cr(VI)	13
FIGURA 2a: Migração de espécies aniônicas sem o inversor de fluxo eletrosmótico.....	15
FIGURA 2b: Migração das espécies aniônicas sem o inversor	16
FIGURA 3: Sistema eletroforético caseiro	24
FIGURA 4: Foto da janela do capilar de sílica fundida.....	25
FIGURA 5: Gráficos obtidos a partir da variação da voltagem para cada solução preparada	26
FIGURA 6a: Eletroferograma obtido na análise com voltagem de 7kV	27
FIGURA 6b: Eletroferograma obtido na análise com voltagem 10kV.....	27
FIGURA 7a: Eletroferograma obtido na análise sem CTAB	28
FIGURA 7b: Eletroferograma obtido na análise com 0,5 mmolL ⁻¹ de CTAB.....	28
FIGURA 8a: Eletroferograma obtido na análise com solução tampão pH 7,00.....	29
FIGURA 8b: Eletroferograma obtido na análise com solução tampão pH 9,50	29
FIGURA 9a: Eletroferograma obtido na análise com tempo de injeção 15s.....	30
FIGURA 9b: Eletroferograma obtido na análise com tempo de injeção 30s	30
FIGURA 10: Eletroferograma obtido na análise de Cr(III)-EDTA ⁻	30
FIGURA 11: Eletroferograma obtido na análise de Cr ₂ O ₄ ⁻²	31
FIGURA 12a: Análise de Cr(III) com CTAB	32
FIGURA 12b: Análise de Cr(III) sem CTAB	32
FIGURA 13: Curva analítica para Cr(III) e Cr(VI) e parâmetros estatísticos de linearidade da reta	33

SUMÁRIO

RESUMO	i
LISTA DE FIGURAS	ii
1.INTRODUÇÃO	8
1.1. A análise química e sua importância	9
2. REVISÃO DA LITERATURA	12
2.1. Eletroforese capilar para análise de metais	12
2.2. Coletar, preparar e analisar amostras de água por ECZ	14
2.3. Fatores que afetam a otimização do processo eletroforético para análise de cátions e anions de metais	14
3. OBJETIVOS.....	17
3.1. Geral	17
3.2. Específicos	17
4. METODOLOGIA	18
4.1 Procedimento experimental para determinação de metais em aulas de química analítica. 18	
4.1.1 Reagentes e soluções	18
4.1.2 Equipamentos e acessórios.....	18
4.1.3 Preparo de amostras	18
4.1.4 Proposta metodológica para determinação de cromo total em amostras de águas.....	19
4.1.5 Análise de especiação e determinação de cromo: estratégia química.....	19
4.1.6 Montagem do sistema eletroforético	19
4.1.7 Determinação de cromo por ECZ.....	20
4.2 Aulas experimentais ofertadas pela disciplina	20
4.2.1 Aula 1: montagem e manuseio do equipamento de eletroforese s	20
4.2.2 Aula 2: modos de injeção em eletroforese capilar	20
4.2.3 Aula 3: modos de injeção em eletroforese capilar	21
4.2.4 Aula 4: influência da voltagem e da corrente. Lei de ohm	21
4.2.5 Aula5: influência da voltagem de separação sobre o tempo de migração	22
4.2.6 Aula 6: influência da concentração do CTAB	22
4.2.7 Aula 7: avaliar a influência do pH da solução tampão sobre o tempo de migração	22
4.2.8 Aula 8: avaliar a influência do tempo de injeção sobre o tempo de migração e perfil do pico	22
4.2.9 Aula 9: identificar Cr(III)-EDTA⁻ empregando o sistema ECZ.....	22
4.2.10 Aula 10: identificar Cr(VI) empregando o sistema ECZ	23

4.2.11 Aula 11: separar Cr(III)-EDTA ⁻ empregando o sistema ECZ.....	23
4.2.12 Aula 12: analisar cromo empregando o sistema ECZ.....	23
4.2.13 Aula 13: metodologia empregando o sistema CE para determinação de cromo em amostras de águas.....	23
4.2.14 Aula 14 e 15: preparação de relatório	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
5.1 Aula 1: montagem e manuseio do equipamento de eletroforese s	24
5.2 Aula 2: modos de injeção em eletroforese capilar	25
5.3 Aula 3: modos de injeção em eletroforese capilar	25
5.4 Aula 4: influência da voltagem e da corrente. Lei de ohm	26
5.5 Aula 5: influência da voltagem de separação sobre o tempo de migração	27
5.6 Aula 6: influência da concentração do CTAB	27
5.7 Aula 7: avaliar a influência do pH da solução tampão sobre o tempo de migração	28
5.8 Aula 8: avaliar a influência do tempo de injeção sobre o tempo de migração e perfil do pico	29
5.9 Aula 9: identificar Cr(III)-EDTA ⁻ empregando o sistema ECZ.....	30
5.10 Aula 10: identificar Cr(VI) empregando o sistema ECZ	31
5.11 Aula 11: separar Cr(III)-EDTA ⁻ empregando o sistema ECZ.....	31
5.12 Aula 12: analisar cromo empregando o sistema ECZ.....	31
5.13 Aula 13: metodologia empregando o sistema CE para determinação de cromo em amostras de águas.....	32
5.14 Aula 14 e 15: preparação de relatório	33
6. CONCLUSÃO	34
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

1. INTRODUÇÃO

O açude Cajueiro é público e está situado na cidade de Ribeirópolis - SE, um grande reservatório de água com capacidade de 920.000,00 m³, que atualmente serve como despejo do esgoto da cidade sem que este tenha passado por nenhum tipo de tratamento. Existem pelo menos duas monografias retratando a má qualidade da água do açude. Pode-se citar o trabalho de Lima (2008) que mostra a qualidade das águas no açude do Cajueiro e da Barragem João Ferreira em Ribeirópolis – SE. As coletas foram realizadas na estação chuvosa (abril/2007) e seca (fevereiro/2008). Os resultados dos parâmetros analisados revelaram que a água do açude é imprópria para o consumo humano.

O trabalho de Souza Júnior (2009) busca caracterizar os impactos antrópicos na área da bacia do açude Cajueiro Ribeirópolis-SE. Através dos resultados, para identificar as principais fontes geradoras desses impactos, concluiu-se que o lançamento de esgoto doméstico sem tratamento é a principal fonte de poluição das águas do açude, aliados à contribuição orgânica dos excretos de animais, à disposição de restos de animais provenientes do matadouro municipal e à disposição inadequada de resíduos sólidos.

Estudos de Lima (2008) mostraram que apesar da grande importância e utilidade do açude para a população da cidade, este encontra-se inutilizável e sem condições sanitárias para o uso de suas águas, já que parte do esgoto da cidade é despejado sem nenhum tratamento prévio diretamente no reservatório. Mas, mesmo sem condições sanitárias, é comum ver crianças e adultos banhando-se naquelas águas, pescando e até irrigando plantações.

De acordo com Tavares e Carvalho (1992) existem cerca de vinte metais, ou elementos agindo como estes, considerados tóxicos para os humanos, incluindo Hg, Cd, Pb, As, Mn, Tl, Cr, Ni, Se, Te, Sb, Be, Co, Mo, Sn, W e V. Destes, os 10 primeiros são os mais empregados no setor industrial e são os mais analisados sob o ponto de vista toxicológico. Esses elementos reagem com ligantes difusores, com macromoléculas e com ligantes presentes em membranas, podendo causar danos à saúde dos humanos. A ação tóxica dos metais depende da dose ou tempo de exposição e também da forma física e química do elemento, assim, elementos considerados essenciais podem se tornar tóxicos, dependendo da dose em que a pessoa é exposta. Depois de absorvidos, os elementos são comumente transportados pelo fluxo sanguíneo e passam para os fluidos celulares. As principais fontes de contaminação por metais no ambiente são fertilizantes, pesticidas, água de irrigação contaminada, lançamento de esgoto doméstico sem tratamento, combustão de carvão e óleo, emissões veiculares entre outros.

Pessoas que utilizam a água do açude podem ter sérios problemas de saúde, o que é agravado com o aumento da quantidade de metal presente na água. Para uma definição, é importante a análise da água e do sedimento do açude, para detectar a presença de metais entre eles o cromo, cádmio e mercúrio podem ser considerados perigosos. O cromo é considerado um metal pesado por ser muito tóxico, pequena quantidade desse metal pode trazer vários problemas para a saúde dos seres vivos. Antigamente, era muito usado na fabricação de tintas, por não se saber de sua toxicidade. Para a análise do cromo, encontra-se na literatura a sua complexação com EDTA e sua determinação é feita como complexo aniônico e detecção UV. De acordo com Cruz, em 2009, o Cr(VI) fora comumente usado como pigmento em fotografias, tintas, plásticos entre outros. Além disso, é usado na produção do aço inoxidável, corantes têxteis, preservação da madeira, curtimento de couro e é um anticorrosivo eficiente e amplamente utilizado na indústria. A oxidação do Cr(III) com o ácido forma o Cr(VI). É importante analisar a presença da espécie mais oxidada de cromo em águas, pelo fato deste ser um elemento tóxico e oferecer perigo às pessoas que entram em contato direto com esse metal. O Cr(III), por sua vez, é importante no metabolismo humano.

1.1. A análise química e sua importância

Uma análise química é a determinação de componentes químicos e/ou físicos em uma amostra. Geralmente análise química é feita em uma pequena quantidade do material cuja composição se deseja conhecer. Para isso, faz-se necessário trabalhar com amostras da população que se pretende analisar. Essas amostras devem ser escolhidas de modo que sejam representativas do todo, caso contrário, não será possível com os resultados obtidos da análise das amostras fazer inferências na população. De acordo com Skoog *et al.* (2011), a amostragem muitas vezes é uma etapa difícil no processo analítico e pode limitar a exatidão do procedimento.

Para propor uma metodologia de análise química da água do açude ou do seu sedimento, há necessidade de propor uma estratégia para que os resultados sejam confiáveis. Várias etapas envolvem uma metodologia, em linhas gerais devemos pensar em métodos de amostragem e preparação da amostra, ambos em função do método de determinação dos metais, pois cada técnica analítica exige uma forma específica de tratamento das amostras.

Independente do método de análise química, a etapa de preparo de amostras é muito importante e crucial. O delineamento experimental inclui definir qual o preparo da amostra deve ser utilizado para evitar problemas de contaminação e conseqüente interferência nos

resultados. Segundo Krug (2008) “etapas de preparo de amostras são responsáveis pelo maior custo e constituem a maior fonte de erros na sequência analítica.”

Sendo assim, ter um cuidado e uma atenção especial nessa etapa é de fundamental importância para que a análise retrate com fidelidade os constituintes da matriz, reduzindo assim a incidência de erros. É importante ressaltar que o processo de amostragem é de “extrema” importância para que seja possível relacionar o resultado analítico com o material original. Se a amostra não for significativa isso não será possível, mesmo que se tenham tomados todos os cuidados para a determinação do analito. A amostragem contribui para a incerteza dos resultados.

De acordo com Krug (2008) a escolha do método deve seguir os seguintes critérios:

- Deve ser eficiente e, sempre que possível, ser simples e rápido;
- Não deve implicar em danos aos materiais nos quais as amostras serão tratadas e analisadas;
- Não deverá ser passível de erros sistemáticos (perdas por volatilização do analito, perdas por adsorção, riscos de contaminações etc.);
- A sensibilidade do método deve ser previamente conhecida;
- Se possível, o método deverá ser empregado com mínima manipulação;
- É imprescindível que os resultados sejam obtidos com a máxima segurança operacional.

Ainda de acordo com Krug (2008), a escolha do método também deve levar em consideração as restrições de tempo e custo, a necessidade de rastreabilidade e a incerteza nos resultados além do controle e garantia de qualidade.

Pensando nos aspectos de escolha do método de análise e considerando a disponibilidade de metodologias disponíveis no laboratório da UFS em Itabaiana, optou-se pela técnica de Eletroforese Capilar de Zona (ECZ), para a análise da água do açude Cajueiro situado na cidade de Ribeirópolis.

A eletroforese capilar é uma técnica instrumental de análise relativamente nova quando comparada com outras técnicas, como a cromatografia gasosa desenvolvida na década de 50, a cromatografia líquida na década de 70; a eletroforese capilar começou a ser desenvolvida no final da década de 80. Mas apesar de ser uma técnica recente apresenta um grande número de publicações.

No presente trabalho, apresenta-se uma proposta de metodologia de análise de água para determinação de cromo. As amostras serão coletadas no açude Cajueiro, situado em Ribeirópolis SE. O trabalho destaca a importância da etapa de pré-tratamento das amostras

sobre análise química e a escolha do método para que a análise tenha sucesso. As disciplinas obrigatórias de química analítica abordam o tema superficialmente, assim, esta proposta experimental, a ser ministrada em disciplina de tópicos especiais em química analítica III, mostrará aos alunos a importância dessa etapa para o sucesso da análise.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Eletroforese capilar para análise de metais

Existem várias publicações em análises de cátions e ânions empregando a Eletroforese Capilar de Zona (ECZ), todas elas mostram que, comparada a outras técnicas de separação, a técnica é simples e rápida e capaz de detectar vários cátions ou ânions em cerca de 10 a 30 segundos. Segundo Jager e Tavares (2001) a ECZ tem melhor eficiência e resolução aliados a um menor tempo de análise e utilização de volumes pequenos de amostra (1-10nL por injeção) e do analito de trabalho (10-100mL diários).

A técnica explora o deslocamento de partículas ou moléculas ionizadas que migram sob o efeito de um campo elétrico. O material publicado por Jager e Tavares (2001) permite aprofundar o conhecimento sobre a técnica. As partículas ou moléculas estão dispersas em um eletrólito condutor. A montagem de um sistema eletroforético é mais simples do que aquele usado em cromatografia. Basicamente, dois reservatórios são preenchidos com a solução de separação, assim como a coluna onde ocorre a separação. As colunas são preparadas de vários materiais, sendo a de sílica fundida a mais utilizada. Nela ocorre a separação e está contida a solução de separação. Faz-se necessário o uso de eletrodos conectados aos reservatórios contendo solução e que as extremidades da coluna sejam mergulhadas nos reservatórios para que o circuito elétrico seja fechado. Uma vez montado o sistema, a fonte de alta voltagem conectada aos eletrodos produz uma diferença de potencial importante para que ocorra a migração de íons dentro da coluna. A diferença entre tamanho e carga dos diferentes íons dentro da coluna definirá o tempo de migração de cada espécie dentro da coluna, ou seja, as mobilidades dos íons.

Hoje, a análise de cátions ou ânions de metais por eletroforese capilar de zona é bem compreendida e muitos trabalhos na área mostram a eficiência de técnica para quantificar essas espécies.

O trabalho de Richter (2007) trata da avaliação do grau de contaminação das águas do reservatório Guarapiranga-SP. Ele utiliza a eletroforese capilar para o monitoramento de ânions e de cátions NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} e Li^+ . As amostras foram coletadas em frascos de polietileno devidamente limpos, congelando-se *in loco* as amostras com auxílio de gelo seco, no laboratório as amostras foram mantidas em freezer (-18° C) até antes da análise. O pré-tratamento da amostra fora feito através da filtração com membranas de porosidade de 0,22µm (Millipore), instantes antes da análise. Ácido nítrico fora adicionado às amostras de

água para a digestão da matéria orgânica. Foi utilizado o tampão de corrida composto por 20 mmol L⁻¹ de ácido láctico/His pH 4,90; 2,5 mmol L⁻¹ de éter 18-coroa-6 e 5% de metanol (v/v).

Malik *et al.* (1999) propuseram a determinação do cátion Fe⁺³ em pesticida por eletroforese capilar de zona. A estratégia química compreendeu a dissolução do pesticida em ácido nítrico e sua digestão a alta temperatura. Posteriormente, o cátion foi complexado com EDTA e sua determinação foi obtida por ECZ. Os autores concluíram que o método proposto foi adequado para a determinação de ferro em pesticida.

Gao *et al.* (2008), propuseram a determinação de vários cátions de metais empregando a ECZ. A análise empregou um eletrólito contendo 15 mmol L⁻¹ de imidazol como eletrólito de separação contendo 8 mmol L⁻¹ de ácido malônico, 2 mmol L⁻¹ de 18-coroa-6 éter como agente complexante e 10% de metanol como modificador orgânico. Nessa condição, K⁺, Cu⁺², Zn⁺², Mn⁺², Pb⁺² and Cd⁺² foram determinados em amostras de águas. Os resultados obtidos foram comparados àqueles obtidos por Espectrometria de Absorção Atômica e foram estatisticamente concordantes. Outras características analíticas foram mostradas e são adequadas para proposição do método para análise de rotina.

Pozdniakova e Padarauskas, em 1998, propuseram a determinação de Cr(III) e Cr(VI) empregando a ECZ. A análise de especiação foi obtida utilizando o EDTA para converter a espécie positiva em aniônica. A Figura 1, mostra a análise de especiação de Cr(III) e Cr(VI) água de descarte de uma indústria de eletrodeposição.

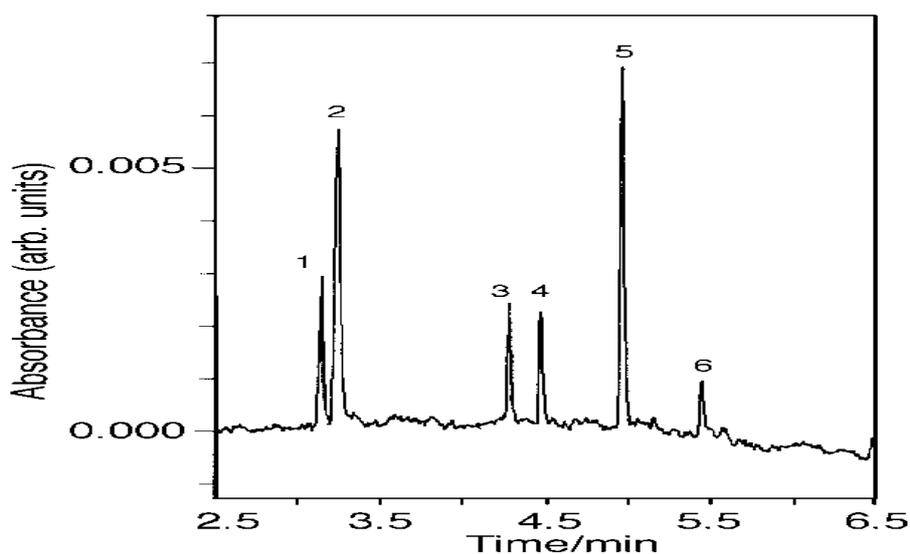


Figura 1: Análise de especiação de Cr(III) e Cr(VI). Picos: 1, CrO₄⁻²; 2, NO₃⁻; 3, Ni(II); 4, Cr(III); 5, Fe(III); 6, pico desconhecido. As condições experimentais foram: 20 mmol L⁻¹ de Na₂HPO₄, 0,5 mmol L⁻¹ de TTAOH, pH 8,0; capilar, 50/57cm; -15kV; UV a 214nm; time, 12s.

Pacakova *et al.* (1999) publicaram um extenso resumo sobre complexação de cátions de metais e as implicações envolvidas para a determinação quantitativa dos mesmos por eletroforese capilar de zona.

2.2. Coletar, preparar e analisar amostras de água por ECZ

Para fazer coletas de amostras normalmente são utilizados frascos de polietileno. Recomenda-se que os frascos sejam ambientados com as amostras antes de serem recolhidas. Geralmente a determinação por eletroforese capilar exige que as amostras passem por filtração instantânea antes da análise. Essa filtração pode ser feita usando membranas de porosidade de 0,22µm (Millipore) ou papéis de filtro. Em alguns casos, faz-se necessária a digestão da matéria orgânica das amostras a qual pode ser obtida usando ácido nítrico, além de outros reagentes.

Existem alguns problemas na determinação de metais por eletroforese capilar de zona que devem ser resolvidos antes da análise, entre esses estão a baixa absorção molecular dos metais e a semelhança de mobilidades que eles apresentam. Para resolver esses problemas é necessário uma estratégia química envolvendo a complexação dos metais. Desta maneira, pode-se conseguir uma resolução completa dos picos. Amostra com uma variedade de cátions pode requerer o uso de mais de um agente complexante. Segundo Jager e Tavares (2001), a alteração da mobilidade do cátion por meio da adição de um complexante acontece através de formação de um complexo metálico de tamanho e carga diferente daquele do cátion livre e, deste modo, de mobilidade distinta. De acordo com Jager (2001) “O cátion livre e o complexo formado estão em equilíbrio se o equilíbrio é atingido rapidamente, a espécie livre e a complexada não podem ser separadas, e o eletroferograma daquele sistema metálico apresentará um pico único, relativo às duas espécies em solução.”

2.3. Fatores que afetam a otimização do processo eletroforético para análise de cátions e ânions de metais

Existem vários fatores que afetam a otimização do processo, tais como, o tempo de injeção, o tipo de injeção (hidrodinâmica e eletrocinética) e o volume de injeção, pois a injeção de elevados volumes promove o alargamento da banda. Nos processos de separação eletroforética são usados modificadores químicos, tais como, agentes complexantes que modificam a mobilidade de cátion promovendo uma resolução completa dos picos. Assim,

ocorre a formação de um complexo metálico de tamanho diferente do cátion livre, e solventes orgânicos tais como, metanol, etanol e acetonitrila, são usados para melhoria da solubilidade do analito e seletividade e controlar o fluxo eletroosmótico. O pH da solução eletrolítica é de grande importância para o controle da seletividade e eficiência de separação iônica. De acordo com Tavares (1997) “quando a separação envolve solutos com caráter ácido-base, a mobilidade eletroforética do soluto depende do pH eletrolítico.”

Quando um agente complexante é adicionado forma-se um complexo com o metal. Caso a reação resulte em um complexo catiônico, emprega-se o modo normal, com o pólo positivo na extremidade de injeção, se o complexo resultante for aniônico, apenas a inversão da polaridade da fonte de alta tensão aplicada, conhecida como análise no contra-fluxo, é suficiente em alguns casos.

De acordo com Jager (2001) este modo de eletroforese é apropriado apenas para os complexos aniônicos em que a velocidade eletroforética seja maior do que a velocidade do fluxo eletroosmótico. Neste caso, a velocidade resultante será em direção ao anodo, onde se encontra o detector. Quando ocorre a formação de complexos aniônicos com velocidade eletroforética insuficiente para sobrepor o fluxo eletroosmótico é necessário recorrer à inversão de fluxo eletroosmótico. Uma possível solução para este problema é adicionar ao eletrólito um agente surfactante para que ocorra a inversão do fluxo eletroosmótico. Na análise dos complexos aniônicos de EDTA é comum a utilização do brometo de cetil trimetil amônio (CTAB). As **Figuras 2a e 2b** mostram representações hipotéticas da coluna, sem e com o inversor de fluxo, respectivamente.

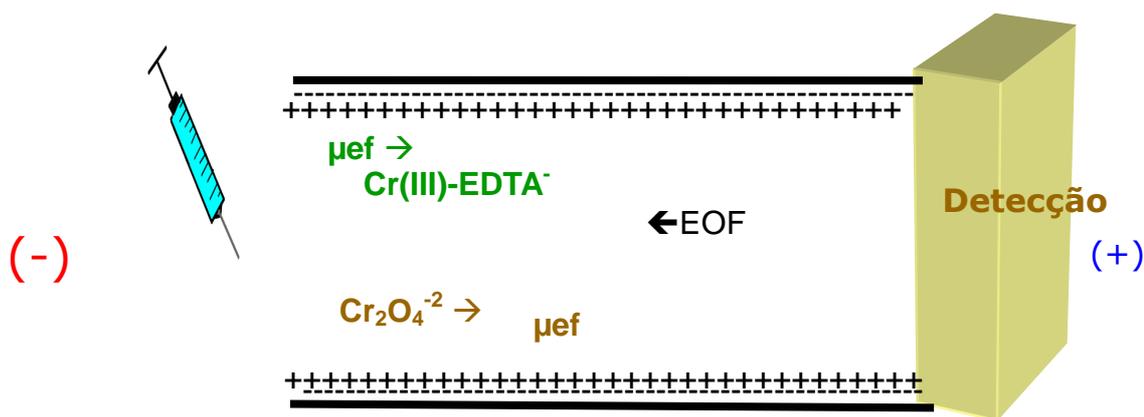


Figura 2a: Migração das espécies aniônicas sem o inversor de fluxo eletroosmótico.

A **Figura 2a** representa uma coluna sem a adição do surfactante. Pode-se observar que a injeção está sendo feita no polo negativo, que as espécies são aniônicas e migram para a polo positivo, enquanto que o fluxo eletroosmótico segue em direção ao polo negativo. Assim

espécies e fluxo eletrosmótico migram para extremidades distintas, isso aumentará o tempo de migração e por fim a detecção, ou até mesmo a não detecção. Para solucionar esse tipo de problema é adicionado um inversor de fluxo.

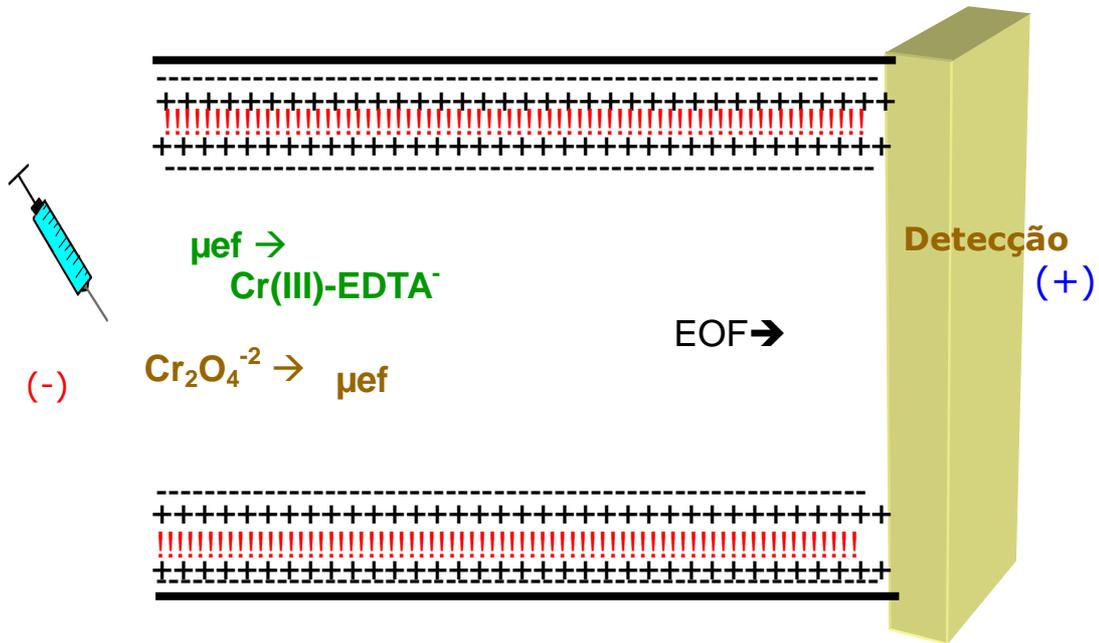


Figura 2b: Migração das espécies aniônicas sem o inversor de fluxo eletrosmótico.

Agora na **Figura 2b**, com a adição do inversor de fluxo, as espécies e o fluxo eletrosmótico têm o mesmo sentido, facilitando assim a detecção e proporcionando uma melhor resolução de picos.

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

Elaborar uma abordagem experimental para análise de metais poluentes em águas visando contribuir com o ensino de química analítica do Curso de Licenciatura em Química do *Campus* Professor Alberto Carvalho. A disciplina é ofertada pela Prof^a. Ana Paula Gebelein Gervasio.

3.2. Específicos

Ensinar aos alunos como:

- Coletar, preparar e analisar amostras de água do açude;
- Determinar cromo em amostras de águas
- Adaptar o procedimento experimental para o uso em aulas de química analítica.

4. METODOLOGIA

4.1. Procedimento experimental para determinação de metais em aulas de química analítica

4.1.1. Reagentes e soluções

Os reagentes e as soluções necessários para o desenvolvimento das aulas práticas são: ácido etileno diamino tetra acético (NaEDTA, sal dissódico), nitrato ou cloreto de cromo(III), dicromato de potássio, fosfato dibásico de amônio, brometo de cetil trimetil amônio (CTAB).

4.1.2. Equipamentos e Acessórios

O sistema eletroforético foi montado empregando um detector de UV visível (CE Linear modelo 200 Instrumentos EUA) e uma fonte de alta tensão (Spellman, CZE modelo 1000R, Hauppauge, Nova Iorque, EUA) com capacidade para atingir até 30kV. Para a separação eletroforética utilizou-se um capilar de sílica fundida de 53cm de comprimento total (26cm até o detector) com diâmetro interno de 75 μ m e 375 μ m externo (Polymicro Technologies, Phoenix, EUA). Para limpeza e para condicionamento do capilar empregou-se uma bomba peristáltica com 13 canais (13GJ mp Ismatec modelo-4) equipada com tubos de Tygon (Cole-Parmer Instrument Company). Papel de filtro qualitativo 0,45 μ m. Eletrodos de platina (d.i.350 μ m) foram usados para estabelecer conexões elétricas. Micropipetas (Maxipette e Gopet) para a adição de volumes entre 20 e 1000 μ L. Os eletroferogramas foram coletados por uma estação cromatográfica (Apex Dados Ltda, EUA) conectada a um microcomputador. Medidor de pH. Balança analítica. Vidrarias e outros materiais, comuns a um laboratório analítico.

4.1.3. Preparo das amostras

As amostras de água serão coletadas no açude Cajueiro na cidade de Ribeirópolis. As coletas serão feitas empregando frascos de polietileno, os frascos serão ambientados com as amostras e em seguida as amostras serão recolhidas. As amostras serão coletadas em toda a extensão do açude totalizando um número de 10 amostras, que serão colhidas da superfície, serão filtradas e analisadas no mesmo dia.

4.1.4. Proposta metodológica para determinação de cromo total em amostras de águas

A metodologia aqui descrita foi proposta para a determinação de cromo total em amostras de águas. A digestão da matéria orgânica das amostras poderá ser realizada utilizando ou não ácido. Adicionar um volume de 50mL de água em béquer e adicionar ácido. O béquer coberto com vidro de relógio é colocado em chapa aquecedora até evaporação total da solução. Adicionar às amostras 10,00mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. Aquecer em forno de micro-ondas empregando potência máxima por 2 minutos. Esfriar. Após isso, retirar o béquer da chapa e diluir a amostra em 100,00mL de água empregando balão volumétrico.

Antes de iniciar a análise, filtrar as amostras utilizando membranas de porosidade de $0,22\mu\text{m}$ (Millipore) ou papel de filtro quantitativo. Analisar as amostras por eletroforese capilar de zona.

4.1.5. Análise de especiação e determinação de Cromo: estratégia química

Às amostras sem tratamento prévio adicionar 10,00mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. Aquecer em forno de micro-ondas empregando potência máxima por 2 minutos. Esfriar e diluir a amostra em 100,00mL de água empregando balão volumétrico.

4.1.6. Montagem do sistema eletroforético

O sistema de eletroforese capilar de zona fora montado no laboratório e empregando-se um detector UV, uma fonte de alta voltagem e uma interface para aquisição de dados. Para manter os frascos contendo a solução de separação na mesma altura, foram empregados suportes de madeira com 4,5cm de altura e com furos para acomodar os frascos. Para a limpeza e condicionamento do capilar, uma bomba peristáltica bombeou as soluções de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl (5min) e de NaOH (15min) e solução tampão (30min) para dentro do capilar. Para a separação eletroforética utilizou-se um capilar de sílica fundida de 53cm de comprimento total (26cm até o detector) com $75\mu\text{m}$ de diâmetro interno. Os eletrodos de platina foram conectados aos pólos da fonte que por sua vez foram conectados a fonte de alta voltagem para fechar o circuito elétrico entre os eletrodos. A injeção por gravidade fora obtida quando o frasco da amostra fora posicionado 4,50cm acima do suporte de madeira. Durante a injeção, a outra extremidade da coluna capilar é mantida mergulhada na solução tampão contida no frasco. Para análise de cromo é utilizada uma solução eletrolítica composta por 20

mmol L^{-1} de fosfato de pH 9,50. Empregando a montagem acima descrita, as análises das espécies são realizadas a 214nm.

4.1.7. Determinação de cromo por Eletroforese Capilar de Zona (CZE)

Para fazer a determinação de cromo por ECZ é necessário seguir os seguintes passos:

- Encher a coluna com solução tampão contendo 20 mmol L^{-1} de fosfato dibásico de amônio pH = 9,50 e $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ do inversor de fluxo (CTAB).
- Ligar a fonte de alta voltagem para verificar a estabilidade do sistema.
- Estabelecer o sinal de corrente para 10kV.
- Fazer a injeção hidrodinâmica por gravidade durante 15s das soluções para obtenção da curva de calibração de Cr(III) e Cr(VI) e, posteriormente, injetar solução de amostras de águas.

4.2. Aulas experimentais ofertadas pela disciplina

4.2.1 Aula 1: Montagem e manuseio do equipamento de eletroforese

Mostrar como um sistema eletroforético pode ser montado usando a fonte de alta voltagem, o sistema de detecção UV, um computador para aquisição de dados e interface de aquisição, capilares de sílica, frascos contendo tampão e amostra e bomba peristáltica.

4.2.2 Aula 2: Modos de injeção em eletroforese capilar

Nesta aula, o aluno familiarizar-se-á com os diferentes modos de injeção utilizados em eletroforese capilar.

Previamente às análises, há a necessidade de pré-condicionar o capilar. A sequência a utilizada para pré condicionamento é: 2min de água destilada, 5min de 1 mol L^{-1} de HCl, 2min de água destilada, 15min de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e 10min de 20 mmol L^{-1} de fosfato pH 9,50 e $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Brometo de cetil trimetil amônio (CTAB). Toda vez que for usar a coluna é necessário fazer seu pré-condicionamento.

Testar os modos de injeção, hidrodinâmica e eletrocinética. Observar que para o primeiro, há a necessidade de fixar a altura do frasco e para o segundo, há a necessidade de

transferir o eletrodo para o frasco contendo a solução a ser injetada. Discutir as facilidades e dificuldades de ambos os modos de injeção.

Variar o modo de injeção da amostra para análise por eletroforese capilar. Fazer injeção mostrando o modo hidrodinâmico e o eletrocinético. Testar os dois modos de injeção.

Fixar o frasco contendo a solução a ser injetada em 4,5cm de altura para promover a injeção hidrodinâmica. Esse valor fora previamente selecionado para obter melhores resultados.

O modo de injeção hidrodinâmica é obtido injetando-se solução contendo 50 mgL^{-1} de Cr(VI) por 15s de injeção. Ajustar o equipamento em 0,000 de absorvância e comprimento de onda em 214nm.

Manter voltagem em 10kV e corrente $30\mu\text{A}$ para promover a injeção eletrocinética. Transferir o eletrodo para o frasco contendo a solução a ser injetada e ligar a fonte por 10s para promover a injeção eletrocinética.

4.2.3 Aula 3: Modos de injeção em eletroforese capilar

a- Modo hidrodinâmico: manter o frasco contendo a solução a ser analisada em 4,50cm de altura por 15s. Comparar as alturas dos sinais.

b- Modo eletrocinético: manter o frasco contendo a solução da amostra no modo de injeção por 10 e 15s. Comparar a altura dos picos com o modo hidrodinâmico.

Avaliar o perfil do pico obtido para cada modo de injeção.

Discutir as facilidades e dificuldades de ambos os modos de injeção.

Cada aluno deverá fazer injeções em triplicata da solução de cromo. Posteriormente, calcular média e desvio padrão das medidas.

4.2.4 Aula 4: Influência da voltagem e da corrente. Lei de Ohm

Obter valores de corrente (I) variando a voltagem entre 0 e 30kV empregando-se soluções de fosfato de amônio de 10 em 10 mmol L^{-1} até 50 mmol L^{-1} e uma de 100 mmol L^{-1} . Utilizar o modo de injeção hidrodinâmica e variar a voltagem de 2 em 2kV até 12kV para cada solução. Construir os gráficos e comparar as curvas de *I versus V* obtidas.

4.2.5 Aula 5: Influência da voltagem de separação sobre o tempo de migração

Injetar a solução 1 mg L^{-1} de Cr(VI) por 15s mantendo-se em 4,50cm de altura e em seguida fazer a análise empregando-se 2, 5, 7, 10 e 15kV. É necessário fazer 5 injeções. Comparar os eletroferogramas obtidos para otimização do processo eletroforético.

4.2.6 Aula 6: Influência da concentração do CTAB

Avaliar o tempo de migração e o perfil do pico de 1 mg L^{-1} de Cr(VI) empregando solução contendo 20 mmol L^{-1} de fosfato de amônio pH 9,50 e $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de inversor de fluxo (CTAB). Comparar o tempo de migração e perfil do pico invertendo-se as polaridades da fonte. Fazer a análise variando-se a concentração de CTAB no tampão de 0,2 para $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Também fazer análise sem adição de CTAB. Comparar o tempo de migração e o perfil do pico.

4.2.7 Aula 7: Avaliar a influência do pH da solução tampão sobre o tempo de migração

Manter a concentração da solução em 20 mmol L^{-1} de fosfato e variar o seu pH de 7,00 a 9,50. Fazer análise em duplicata de Cr(VI) empregando-se todas as soluções, mantendo-se em 10kV a voltagem ($\sim 30\mu\text{A}$), 10s o tempo de injeção e 4,50cm de altura. Comparar os resultados em função do tempo de migração da espécie.

4.2.8 Aula 8: Avaliar a influência do tempo de injeção sobre o tempo de migração e perfil do pico

Manter a concentração da solução em 20 mmol L^{-1} de fosfato e pH 9,50. Variar o tempo de injeção em 5, 15 e 30s empregando-se injeção hidrodinâmica por gravidade.

4.2.9 Aula 9: Identificar Cr(III)-EDTA⁻ empregando o sistema ECZ

Identificar Cr(III) complexado com EDTA em amostras de águas. Determinar as espécies de cromo em águas empregando-se as condições otimizadas de análise.

4.2.10 Aula 10: Identificar Cr(VI) empregando o sistema ECZ

Identificar Cr(VI) em amostras de águas. Determinar as espécies de cromo em águas empregando-se as condições otimizadas de análise.

4.2.11 Aula 11: Separar Cr(III)-EDTA⁻ empregando o sistema ECZ

Identificar Cr(III) complexado com EDTA e Cr(VI) em amostras de águas. Determinar as espécies de cromo em águas empregando-se as condições otimizadas de análise

4.2.12 Aula 12: Analisar cromo empregando o sistema ECZ

Determinar espécie de cromo em águas.

4.2.13 Aula 13: Metodologia empregando o sistema ECZ para determinação de cromo em amostras de águas

Analisar as espécies de cromo em águas empregando-se condições otimizadas de análise. Obter curvas analíticas de calibração para ambas as espécies de cromo.

4.2.14 Aula 14 e 15: Preparação de relatório

Preparar o relatório referente às aulas experimentais. Discutir a importância da análise de águas e determinação de metais pesados. Preparar e apresentar seminário referente ao conteúdo abordado em artigos científicos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A abordagem experimental da análise de metais poluentes em águas empregando eletroforese capilar de zona contribuirá com a disciplina de Tópicos Especiais em Química Analítica III do Curso de Licenciatura em Química do campus da UFS de Itabaiana. A disciplina permitirá o contato dos alunos com os diversos problemas abordados durante as aulas de química analítica que são preparo de amostras, sequência analítica e metodologia experimental. Partes dos resultados apresentados neste trabalho foram obtidos a partir de experimentos realizados em aulas durante o Curso de Tópicos. Outra proposta metodológica, tal como determinação total de cromo deverá ser implementada em outro semestre.

5.1 Aula 1: Montagem e manuseio do equipamento de eletroforese

O objetivo desta aula é mostrar aos alunos um sistema eletroforético que pode ser montado no laboratório e estudar os seus principais componentes separadamente. Os alunos usaram uma fonte regulada de alta tensão para manter a voltagem ou corrente constante. A fonte pode ser usada em intervalos de potencial de 0 a 30 kV e de corrente de 0 a 200 μ A.

O circuito elétrico é fechado através dos eletrodos de platina conectados a dois reservatórios contendo uma solução eletrolítica.

A migração dos íons ocorre dentro do capilar de sílica fundida preenchido com a solução eletrolítica. A amostra das soluções, dentro do capilar, é feita por uma das extremidades do capilar, que posteriormente são imersas nos reservatórios da solução eletrolítica (tampão). Os discentes serão apresentados a todos os componentes básicos do sistema eletroforético caseiro bem como suas utilidades, como apresentado na **Figura 3**.

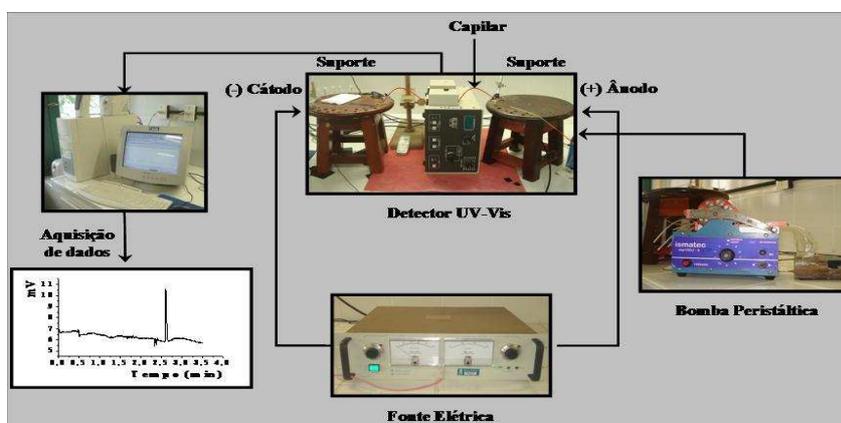


Figura 3: Sistema eletroforético caseiro.

Em seguida foram feitos testes para obter a janela de detecção do capilar, como mostrado na **Figura 4**.



Figura 4: Foto da janela do capilar de sílica fundida.

Posteriormente, o comprimento total de 61cm e efetivo de 31cm do capilar foram selecionados. A janela do capilar foi ajustada ao alinhamento da lâmpada para detecção *on-column*. Também fora testado o funcionamento da bomba peristáltica usando apenas água destilada.

5.2 Aula 2: Modos de injeção em eletroforese capilar

O objetivo desta aula foi montar o sistema eletroforético e aprender a manusear o capilar. Ao final da aula, os alunos discutiram as facilidades e dificuldades de ambos os modos de injeção. Aqui os alunos perceberam qual o método mais adequado às suas condições de análise, qual gerará melhor resolução de picos e qual o tempo necessário para cada injeção.

5.3 Aula 3: Modos de injeção em eletroforese capilar

O objetivo é montar o sistema eletroforético e injetar no capilar eletroforético. Utilizou-se o modo de injeção hidrodinâmico mantendo-se o frasco contendo a solução a ser injetada a 4,50cm de altura por 15s de injeção. Esse tipo de injeção se dá através da criação de um gradiente de pressão entre as alturas do reservatório. Deve-se tomar cuidado para que não seja injetado ar no interior do capilar, o que ocasionará uma interferência na otimização do processo de aquisição de dados.

Já a utilização da injeção eletrocinética, um determinado valor de potencial é aplicado entre os reservatórios da amostra e eletrólito durante um intervalo de tempo definido, enquanto a extremidade apropriada do capilar é inserida no reservatório da amostra, ao passo

que a outra extremidade é colocada no reservatório do eletrólito. Esse tipo de injeção exige o manuseio tanto do capilar quanto do eletrodo. Os alunos podem avaliar as facilidades e dificuldades dos modos de injeção.

5.4 Aula 4: Influência da voltagem e da corrente. Lei de Ohm

O objetivo da aula é observar a influência da concentração da solução tampão sobre a separação eletroforética das espécies estudadas. No pós-laboratório, os alunos foram orientados a construir os gráficos $I \times V$ empregando o programa de gráficos disponível no laboratório (*origin*) e obter o coeficiente de correlação para todas as curvas e discutir os resultados obtidos em função da linearidade da curva. Fez-se um estudo da relação existente entre a intensidade de corrente gerada e a diferença de potencial aplicada ao sistema eletroforético (Lei de Ohm). Após a preparação das soluções de tampão, variando-se as suas concentrações, os alunos encheram o capilar com as respectivas soluções, em seguida variou-se a voltagem e anotou-se o sinal de corrente obtido. Utilizando-se dos valores de potencial e corrente, os alunos construíram o gráfico representado na **Figura 5**. É possível observar que a linearidade é mantida na faixa entre 4 e 10kV, ou seja, para soluções com concentração acima de 50 mmol L^{-1} , a voltagem deve ser mantida abaixo de 10kV, pois para voltagens $>10\text{kV}$ ocorrerá o efeito Joule, que é o superaquecimento do capilar e conseqüente “fervura” da solução, fato que é prejudicial ao bom andamento das análises.

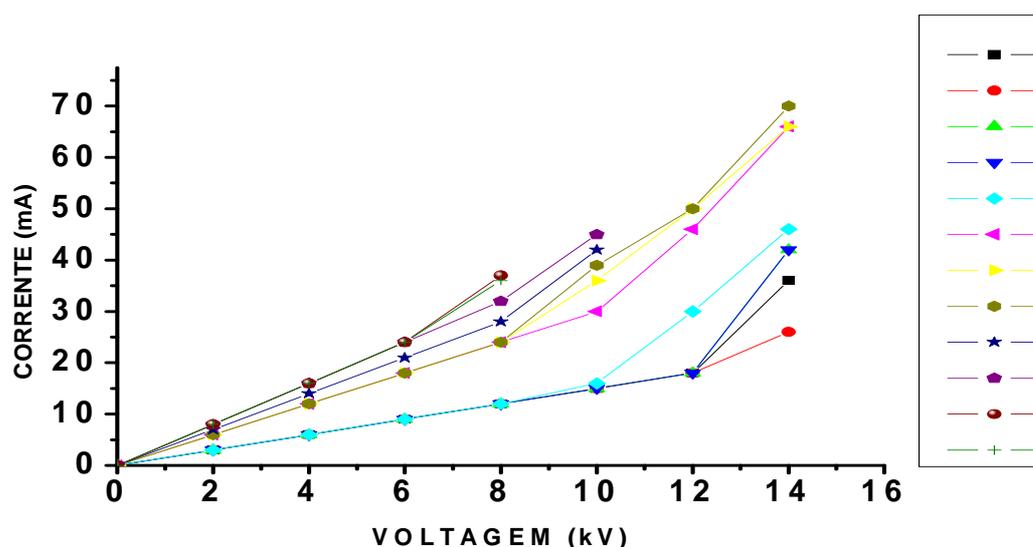


Figura 5: Gráficos obtidos a partir da variação da voltagem para cada solução preparada.

5.5 Aula 5: Influência da voltagem sobre o tempo de migração.

O objetivo é avaliar a influência da concentração da solução tampão sobre a separação eletroforética. Os discentes discutiram os resultados obtidos em função do tempo de migração da espécie.

No modo de introdução da amostra contendo o analito, a detecção das espécies iônicas conduzidas no capilar até a detecção depende basicamente do tempo de migração e do fluxo eletrosmótico gerado pela indução de corrente elétrica na solução eletrolítica contida no capilar. Desta forma, à medida que aumenta o volume de amostra injetada no capilar, conseqüentemente, ocorre um alargamento dos picos das espécies detectadas. Sendo que, quando aplicada uma voltagem ao sistema eletroforético, as espécies iônicas migram com maior velocidade e menor tempo de análise. Os eletroferogramas mostrados nas **Figuras 6a e 6b** representam o pico obtido com análises empregando voltagens de 7 e 10kV, respectivamente. Avaliando-se os eletroferogramas, os alunos perceberam que variando-se a voltagem, o perfil do pico não muda significativamente. Porém, o tempo de migração é menor quando a voltagem foi de 10kV. Logo, nesse caso, a voltagem de 10kV fora mantida em todos os experimentos.

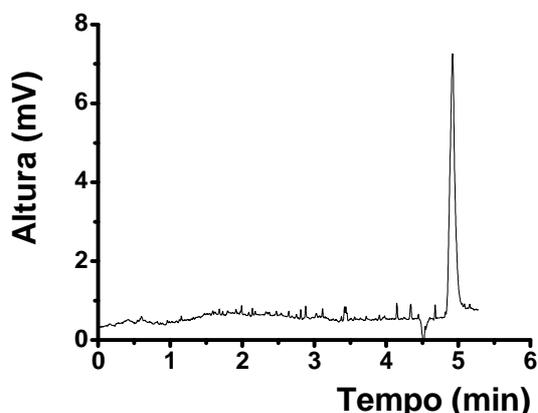


Figura 6a: Voltagem 7kV

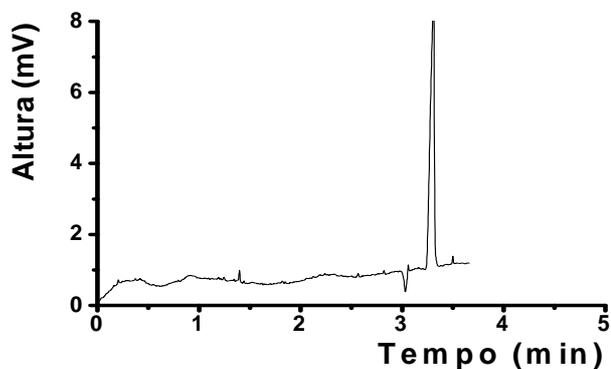


Figura 6b: Voltagem 10kV

5.6 Aula 6: Influência da concentração do inversor de fluxo CTAB

O objetivo é avaliar a influência da concentração do inversor de fluxo sobre a separação eletroforética de ânions, uma vez que todas as espécies de cromo são aniônicas. Os alunos discutiram os resultados obtidos em função do tempo de migração da espécie e perfil do pico

obtido para Cr(VI). As análises dos eletroferogramas obtidos mostram a influência da adição ou não do inversor de fluxo, o CTAB, relacionada ao tempo e migração da espécie. Considerando o perfil do pico, a melhor concentração de CTAB foi de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Os eletroferogramas apresentados nas **Figuras 7a e 7b** representam os eletroferogramas das análises sem e com $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de CTAB, respectivamente.

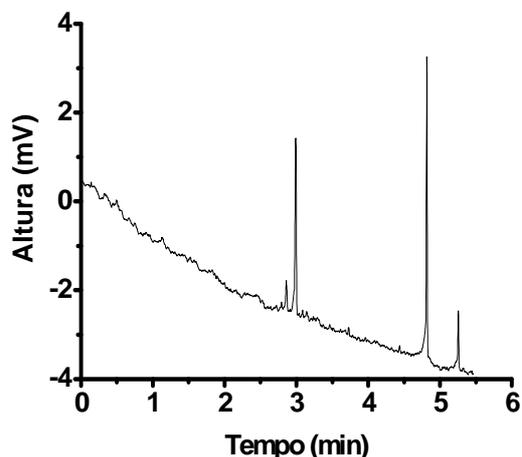


Figura 7a : Sem CTAB

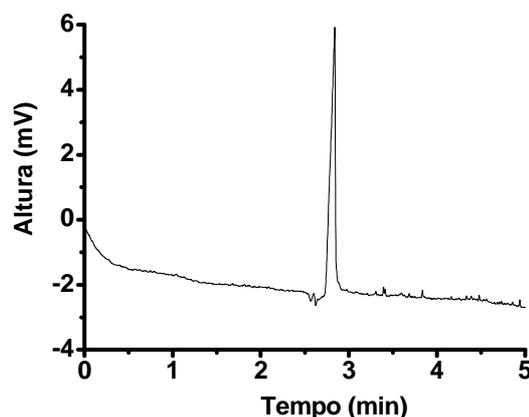


Figura 7b: Com $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de CTAB

5.7. Aula 7: Avaliar a influência do pH da solução tampão sobre o tempo de migração

O objetivo é avaliar a influência do pH sobre a separação de Cr(VI). Os alunos discutiram os resultados obtidos em função do tempo de migração da espécie. E, nesta etapa, entregaram um relatório circunstanciado, introdução, objetivos, procedimento experimental, resultados e discussões, conclusão e referências bibliográficas, referente aos estudos realizados até a 7ª aula. Os eletroferogramas obtidos foram anexados ao relatório.

O pH da solução eletrolítica é de grande importância para o controle da seletividade e eficiência de separação iônica. O pH da solução eletrolítica fora variado entre 7,00; 8,00; 9,00 e 9,50 e a concentração de CTAB fora mantida em $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$. **As Figuras 8a e 8b** mostram os eletroferogramas para os valores de pH de 7,00 e 9,50, respectivamente. A partir da análise dos mesmos, os alunos perceberam que maior área e maior altura foram obtidos quando empregou-se solução com pH 9,50. O tempo de migração não sofreu variação. Assim pode-se perceber que a solução tampão com pH 9,50 é mais satisfatória para as análises.

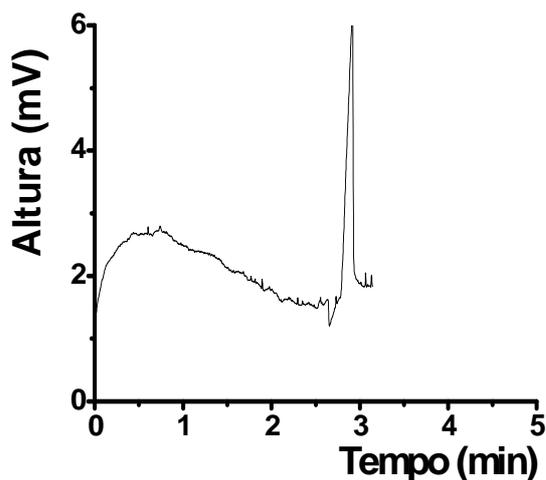


Figura 8a: Solução tampão pH 7,00

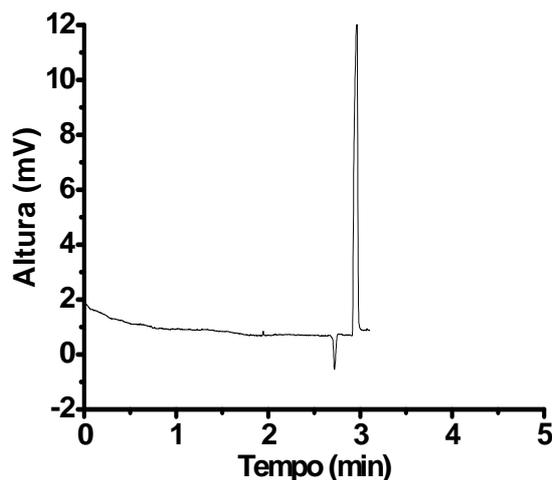


Figura 8b: Solução tampão pH 9,50

5.8 Aula 8: Avaliar a influência do tempo de injeção sobre o tempo de migração e perfil do pico

Nesta aula, inicialmente, a solução contendo Cr(III)-EDTA fora preparada misturando-se 40mL de solução 50 mgL^{-1} de Cr(III), 40mL de solução 50 mgL^{-1} de EDTA e 10mL de água destilada e, em seguida, o béquer contendo a solução recém-preparada é colocado sobre o prato giratório de um forno de micro-ondas por aproximadamente 3min, sendo que essa etapa do procedimento é necessária para acelerar a complexação entre Cr(III) com o quelante EDTA que gera um complexo de carga negativa. Posteriormente fora injetada a amostra por gravidade no capilar, operando no modo invertido de análise usando como agente inversor de fluxo, o CTAB. Os alunos avaliaram o tempo de migração do ânion complexo. As injeções foram feitas em intervalos de tempos de 5; 15 e 30s. A quantidade de amostra injetada não foi suficiente para a determinação quando fora empregado o tempo de 5s. No entanto, intervalo de 30s prejudicou a determinação devido ao volume exagerado de amostra, pois houve a formação de picos duplos. Intervalo de 15s de injeção mostrou picos com um bom perfil em um menor tempo. As **Figuras 9a e 9b** mostram os eletroferogramas obtidos quando intervalos de 15 e 30s de injeção foram empregados, respectivamente.

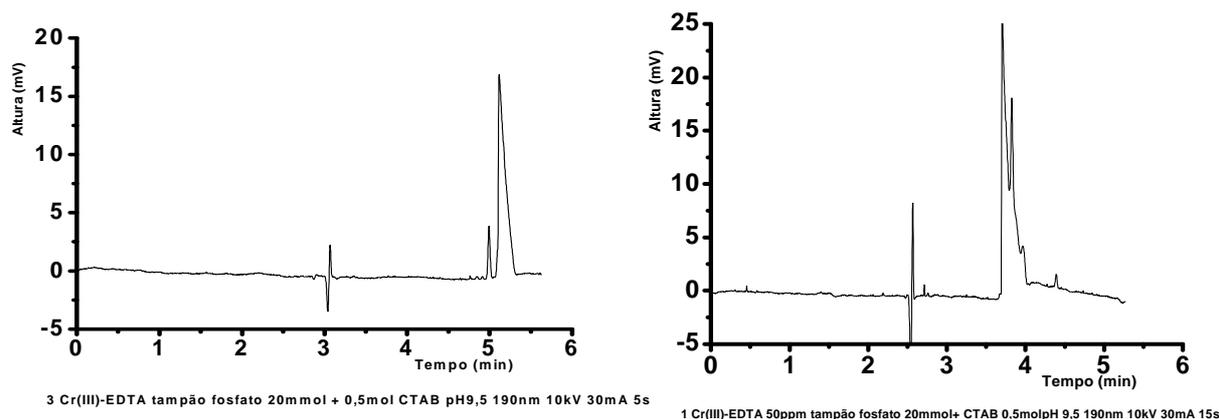


Figura 9a: Tempo de injeção 15s

Figura 9b: Tempo de injeção 30s

5.9 Aula 9: Identificar Cr(III)-EDTA⁻ empregando o sistema ECZ

O objetivo da aula é identificar Cr(III) complexado com EDTA em amostras de águas do açude. No pós-laboratório, os alunos discutiram os resultados obtidos em função do tempo de migração da espécie. A identificação do complexo é feita utilizando os parâmetros otimizados, ou sejam, injeção pela diferença de altura de 4,50cm, a solução tampão contendo 20 mmol L⁻¹ de fosfato de amônio pH 9,50 e 0,5 mmolL⁻¹ de inversor de fluxo CTAB, tempo de injeção de 15s, comprimento de onda de 214nm e a voltagem de separação de 10kV. Após isso, os alunos obtiveram um eletroferograma mostrado na **Figura 9**. Pode-se observar um bom perfil de pico, uma razoável altura de sinal e um tempo de migração abaixo de 3 minutos, o que caracteriza um bom resultado.

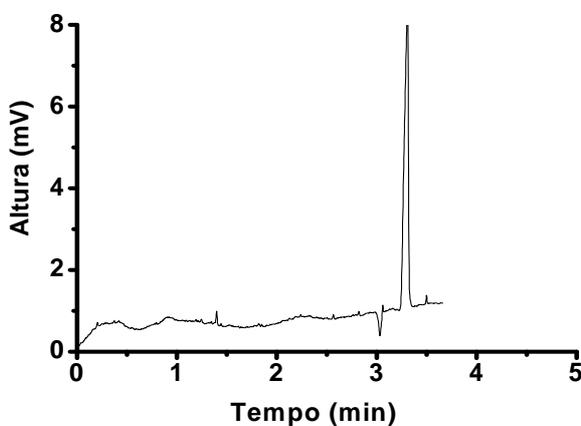


Figura 10. Eletroferograma obtido na análise de Cr(III) complexado ao EDTA.

5.10 Aula 10: Identificar Cr(VI) empregando o sistema ECZ

O objetivo da aula é identificar Cr(VI) em amostras de águas utilizando os mesmos parâmetros já descritos. Se compararmos o eletroferograma da **Figura 11**, que representa a migração da espécie de Cr(VI), com o eletroferograma da **Figura 10**, que representa a migração do complexo de Cr(III), pode-se observar que nas mesmas condições, o tempo de migração da espécie Cr(III)-EDTA⁻ é maior que o da espécie Cr₂O₄⁻², o que se justifica pela mobilidade iônica das espécies, ou seja, o complexo de cromo trivalente tem menor mobilidade que o cromo hexavalente, por isso é maior seu tempo de migração. Um dos fatores que definem a mobilidade é a relação carga/tamanho.

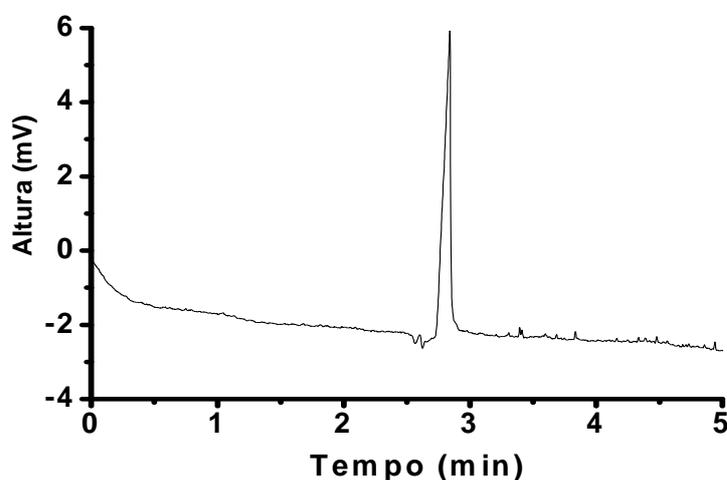


Figura 11: Eletroferograma obtido na análise de Cr(VI)

5.11 Aula 11: Separar Cr(III)-EDTA⁻ empregando o sistema ECZ

Nesta aula, o objetivo principal é que os alunos identifiquem o complexo Cr(III)-EDTA comparando-se o tempo de migração do composto em água destilada com os picos das amostras de águas de açude. Aqui, os fatores otimizados foram mantidos e os alunos observaram que a espécie migra sempre depois do cromo hexavalente, devido à relação carga/tamanho. O tempo aproximado de migração do Cr(III)-EDTA⁻ é >3 minutos. O eletroferograma obtido da análise está representado na **Figura 10**.

5.12 Aula 12: Analisar cromo empregando o sistema ECZ

O objetivo da aula é identificar sinais de cromo em amostras de água contendo o agente tensoativo CTAB como o inversor de fluxo eletroosmótico. Isto porque o Cr(III) quando complexado com EDTA forma um ânion complexo e o C(VI) também é um ânion. Assim o CTAB age neutralizando as cargas negativas geradas na parede do capilar pela presença dos grupos silanóis. Os alunos foram orientados a fazer injeções Cr(III)-EDTA⁻, mas em nenhum momento fora explicado que as análises estavam sendo realizadas com soluções contendo ou não o inversor. A partir dos resultados das análises e dos eletroferogramas obtidos eles puderam avaliar a influência do CTAB sobre o tempo de migração. Isso permitiu que fossem feitas discussões sobre o porquê de usar o inversor. Os eletroferogramas estão mostrados nas **Figuras 12a e 12b**. Pode-se observar que o perfil do pico na análise com CTAB é muito mais satisfatória considerando altura e simetria de pico.

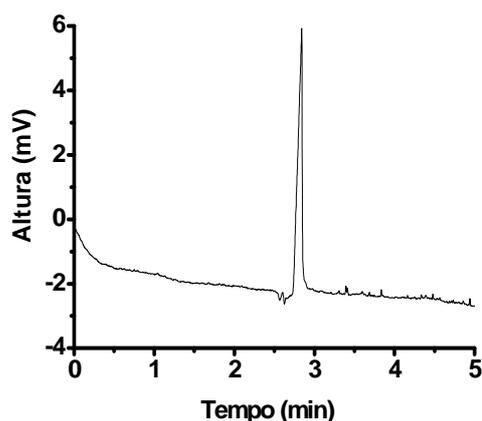


Figura 12a: Análise de Cr(III) com CTAB

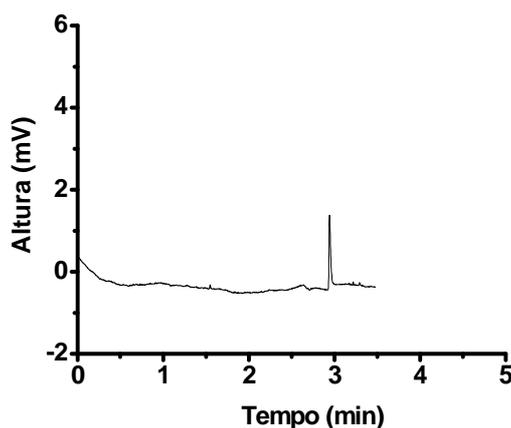


Figura 12b: Análise de Cr(III) sem CTAB

5.13. Aula 13: Metodologia empregando o sistema ECZ para determinação de cromo em amostras de águas

O objetivo aqui é quantificar as espécies de cromo em águas. Para isso os alunos obtiveram curvas analíticas de calibração para ambas as espécies de cromo.

A curva analítica de calibração serve necessariamente para encontrar de forma indireta a quantidade de Cr(III) presente em amostra de água, sendo que dos resultados da altura, área e tempo de migração que forem registrados pelo computador faz-se a média, o desvio padrão e o desvio padrão médio empregando uma planilha de cálculo do Excel. Posteriormente os valores médios da altura dos picos versus a concentração das soluções foram trabalhados

empregando o *software Origin*. A faixa de trabalho ficara definida entre 5 e 25 mg L⁻¹, variando-se de 5 em 5 mg L⁻¹. As análises das soluções foram feitas em triplicata. Analisando-se a curva analítica, os alunos perceberam se o desvio padrão obtido era ou não adequado. No nosso caso, os valores de desvio foram satisfatórios e o coeficiente de correlação linear foi muito próximo de 1, indicando uma boa linearidade da curva. O gráfico e valores estatísticos estão mostrados na **Figura 13**.

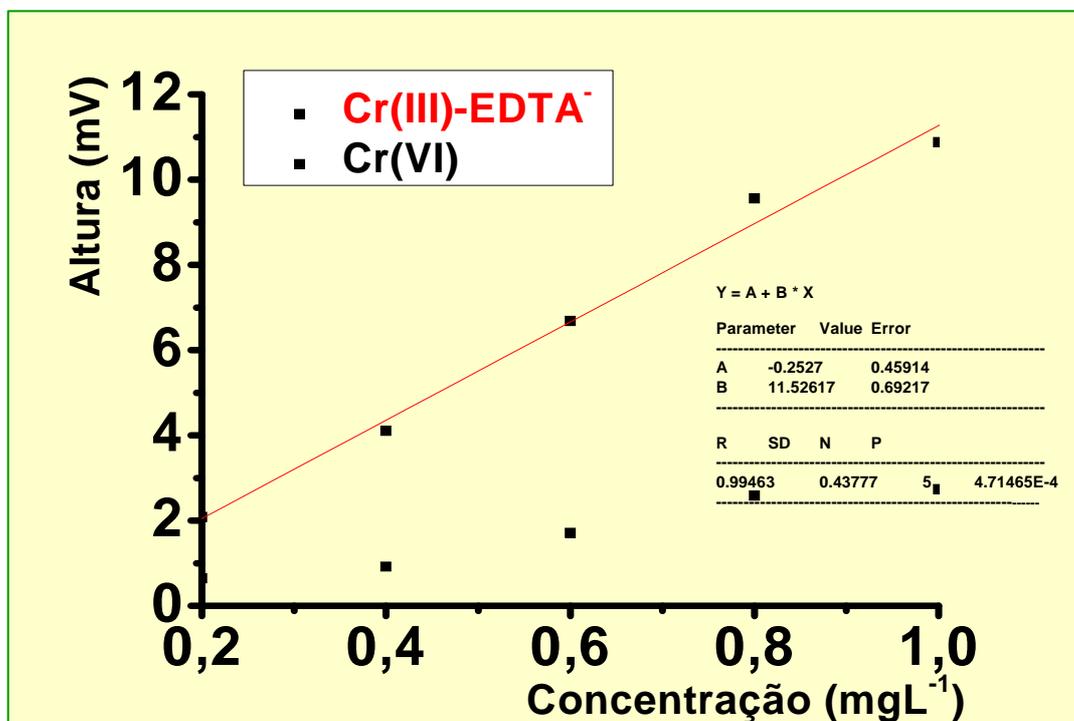


Figura 13: Curva analítica para Cr(III) e Cr(VI) e parâmetros estatísticos de linearidade da reta.

5.14 Aula 14 e 15: Preparação de relatório

Os alunos prepararam o relatório referente às aulas experimentais e discutiram a importância da análise de águas e determinação de cromo. Durante esta etapa, os alunos podem tirar suas dúvidas, discutir com os colegas e também com a professora da disciplina, prezando por um relatório de qualidade e não de quantidade.

6. CONCLUSÃO

Durante todo o curso, os alunos mostraram criatividade em relação às aulas práticas, o que auxiliou de maneira significativa o processo de aprendizagem.

A disciplina permitiu o contato dos alunos com os diversos problemas abordados durante as aulas de química analítica que são:

- 1- a importância da etapa de preparo de amostras, sequência analítica e metodologia experimental.
- 2- entender melhor todos os processos que envolvem a análise química, enfatizando também a coleta e o preparo da amostra.
- 3- entender a importância da determinação do teor total de metais.
- 4- melhorar seu conhecimento sobre metodologias analíticas e suas importâncias, além de aproveitar melhor as aulas práticas.

Além disso, a técnica eletroforese capilar de zona, mostrou boa eficiência de separação das espécies. A geração de resíduos por análise, que era ínfima, também pôde ser discutido durante as análises. Concluiu-se que a partir da metodologia aqui proposta foi possível entender melhor todos os processos que envolvem a análise química, enfatizando também a coleta e o preparo da amostra. A técnica eletroforese capilar de zona, quando aplicada a separação de Cr(VI) e de Cr(III) usando o EDTA como complexante, apresentou boa resolução de picos, alta reprodutibilidade da amostra em tempo de análise relativamente curto, boa eficiência de separação e ínfima geração de resíduos. Os parâmetros analíticos envolvidos no processo foram otimizados para que a técnica analítica pudesse ser utilizada com confiabilidade.

Como próxima etapa, o método eletroforético aqui proposto será utilizado para determinação de cromo total após oxidação da matéria orgânica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CRUZ, D. Tudo é ciências, 2009, p.226, disponível em http://www.crq4.org.br/sms/files/file/metais_massabni.pdf acessado em 17 de abril de 2012 às 09:10h.
- GAO, J.; SUN, X.; YANG, W.; FAN, H.; LI, C.; e MAO X. Separation and determination of six metal cations by capillary zone electrophoresis. *Journal of the Chilean Chemical Society*, vol. 53, nº 1, p. 1431-1434, 2008.
- JAGER, A. V.; TAVARES, M. F. M. Determinação simultânea de cátions por eletroforese capilar: fundamentos e aplicações. *Química Nova*, vol. 24, nº3, p. 363-373, 2001.
- KRUG, F. J. Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, 1ª Ed., Piracicaba, 2008.
- LIMA, W. S. e GARCIA, C. A. B. Qualidade da Água em Ribeirópolis-SE: O Açude do Cajueiro e a Barragem do João Ferreira. *Scientia Plena*, vol. 4, nº12, p.1-23, 2008.
- MALIK, A. K.; SEIDEL B. S. e FAUBEL W. Capillary electrophoretic determination of ferric dimethyldithiocarbamate as iron(III) chelate of EDTA. *Journal of Chromatography A*, nº 857, p. 365–368, 1999.
- MIRANDA, C. E. S.; CARRILHO, E.; GERVASIO, A. P.; GINÉ, M. F. Sistemas interfaceados de análise por injeção em fluxo e eletroforese capilar (FIA-CE): Desafios, aplicações e perspectivas. *Química Nova*, vol. 25, nº3, p. 412-419, 2002.
- PACAKOVA, V.; COUFAL, P.; STULIK K. Capillary electrophoresis of inorganic cations. *Journal of Chromatography A*, nº834, p. 257–275, 1999.
- POZDNIAKOVA, S.; PADARAUSKAS, A. Speciation of metals in different oxidation states by capillary electrophoresis using pre-capillary complexation with complexones. *Analyst*, vol. 123, p.1497–1500,1998.
- RICHTER, E. M; FORNARO, A.; LAGO, C. L.; e ANGNES, L. Avaliação da composição química de águas do sistema Guarapiranga: Estudo de caso nos anos de 2002 e 2003. *Química Nova*, vol. 30, nº5, p. 1147-1152, 2007.
- SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. Fundamentos de química analítica, [tradução Marco Grassi], São Paulo, Cengage Learning, p.166, 2008.
- SOUZA JÚNIOR, C. A. Caracterização dos impactos antrópicos na área da bacia do Açude Cajueiro Ribeirópolis-SE; Trabalho Acadêmico Orientado; Departamento de Engenharia; São Cristóvão, 2009.
- TAVARES, M. F. M. Mecanismos de separação em eletroforese capilar, *Química Nova*, vol. 20, nº5, p. 493-511, 1997.

TAVARES, T, M.; CARVALHO, F, M.; Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do recôncavo Baiano. Química Nova, vol. 15, nº2, p. 147-154, 1992.