

# CAPÍTULO I

## O Elemento Cromo e Suas Características

**Maria Angélica Simões Dornellas de Barros**, Departamento de Engenharia Química/UEM, Maringá-PR-Brasil, e-mail: [angelica@deq.uem.br](mailto:angelica@deq.uem.br)

**Eduardo FalabellaSousa-Aguiar**, Escola de Química/UFRJ, CENPES/PETROBRAS, Rio de Janeiro-RJ-Brasil, e-mail: [falabella@cenpes.petrobras.com.br](mailto:falabella@cenpes.petrobras.com.br)

### I.1. Introdução

Para o cromo, o número de oxidação mais alto corresponde ao total de elétrons dos subníveis 3d e 4s. Os estados de oxidação variam de -2 a +6 mas apenas o +3 e o +6 são os mais estáveis no ambiente. O estado trivalente é a forma mais estável sob condições de redução e está presente como espécies catiônicas - produtos de primeira e segunda hidrólises [ $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ;  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ] na faixa de pH de 4 a 8. Esta hidrólizaç o está diretamente correlacionada com a reatividade do íon uma vez que a ruptura da esfera de coordena o simétrica que o metal forma com a água diminui progressivamente a sua reatividade.

A concentra o deste elemento varia grandemente com a natureza da rocha ou sedimentos. As maiores concentra es de cromo são encontradas geralmente associadas a grãos bastante pequenos. RICHARD & BOURG (1991) apresentam exemplos de sólidos que cont m cromo (Tabela 1).

O estado de oxida o +3   o mais estável do elemento. O  $\text{Cr}^{3+}$  forma dois diferentes tipos de íons em soluço aquosa. Um deles   o íon hidratado  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ , em geral, simplesmente escrito como  $\text{Cr}^{3+}$ . Segundo NIGHTINGALE (1959), o raio i nico   bastante pequeno, 0,64 , porém, atinge uma dimensão apreciável, 4,61 , quando na forma hidratada. O  $\text{Cr}^{3+}$  forma também íons verdes, como por exemplo o  $\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ , ou simplesmente  $\text{CrCl}_2^+$ , estável em solu es de cloreto.

Tabela 1: Exemplos de sólidos que cont m cromo (RICHARD & BOURG, 1991).

Tipo de sólido	Concentra�o típica ( $\mu\text{mol/g}$ )	Faixa encontrada ( $\mu\text{mol/g}$ )
Litosfera	2,4	1,5-3,8
Granito	0,4	0,02-0,5
Carbonato	0,2	0,02-0,3
Sedimentos em águas marinhas profundas	1,8	1,1-2,1
Matéria fluvial suspensa	3,6	-
Argila	2,3	0,6-11,3
Solo	1,9	0,02-58

Na natureza se pode observar a adsor o de Cr(III) por minerais do solo. A montmorilolita, por exemplo, consegue adsorver de forma quase irreversível estes íons. A caulinita também possui comportamento semelhante.

Os sais de  $\text{Cr}^{3+}$ , ordinariamente hidratados, se assemelham muito aos do alumínio. Este íon forma sulfatos duplos com caráter de  lუმens. Os sais de cromo hidrolisam em soluço aquosa da mesma forma que os de alumínio. O composto  $\text{Cr}_2\text{O}_3$    isomorfo do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O  $\text{Cr}^{3+}$  se caracteriza por sua forte tendência de formar complexos, quase sempre com número de coordena o +6. Os mais numerosos e mais estáveis dos complexos são aqueles em que o cromo se liga ao nitrogênio, enxofre e carbono como doadores. Em alguns casos, por exemplo, entre as aminas, ocorrem números de coordena o menores do que 6; valores maiores não são possíveis.

O íon  $\text{Cr}^{3+}$    capaz de se coordenar com moléculas de am nia resultando no íon hexaminocromo (III),  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . A am nia se liga firmemente ao cromo de maneira tal que o complexo não sofre dissocia o imediata quando compostos que o cont m são dissolvidos em  gua. Mesmo em ausência de am nia, o íon pode se complexar com outras moléculas e o complexo se comporta como se fosse amoniacal. A substitui o de moléculas de  $\text{NH}_3$  por água se d  apenas gradualmente. A série de troca de am nia por água termina com a forma o do íon hexaquocromo (III),  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . O cromo neste estado

de valência também é capaz de se complexar com radicais negativos como hidroxila, nitrato, cloreto, brometo, iodeto, etc., formando complexos cuja carga final pode ser negativa.

A multiplicidade de compostos derivados do  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  aumenta ainda mais com a formação de subtipos resultantes da substituição de moléculas de  $\text{NH}_3$  por outros compostos de nitrogênio (hidroxilaminas, amins orgânicas, piridina, etc.) ou ainda a substituição de moléculas de água por outros compostos de oxigênio (álcoois, fenóis, éteres, etc.).

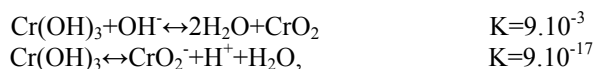
Alguns tipos de aminocomplexos exibem o fenômeno da isomeria (estereoisomeria). Por exemplo, os compostos dos tipos  $[\text{Cr}(\text{Am})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_3$  e  $[\text{Cr}(\text{Am})_4\text{R}_2]\text{X}$ , onde Am é um amino-complexo e X um haleto, possuem isomeria cis-trans.

As amins também podem se ligar a vários cátions  $\text{Cr}^{3+}$ . Geralmente, os vários átomos centrais de cromo se ligam por meio de grupos OH (os quais servem como ponte e são chamados de grupo "ol"). Um exemplo de amins binucleares é o dos monóis do tipo  $[\text{Cr}_2\text{Am}_{10}(\text{OH})]\text{X}_5$  que existem na forma de duas séries isômeras conhecidas como rodo e reitro sais. Pode-se citar também os sais de teraetilenodiamina-diol-dicromo (III) onde o cátion em questão se liga a duas hidroxilas.

O óxido de cromo (III) hidratado,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , é obtido de um precipitado verde a partir da adição de íons  $\text{OH}^-$  a soluções de sais de  $\text{Cr}^{3+}$ . O precipitado tem um teor variável de água e é denominado de hidróxido de cromo (III) o qual abrange uma série de fases, a saber:  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CrO}(\text{OH})$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ . A transição  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{CrO}(\text{OH})$  ocorre a cerca de  $60^\circ\text{C}$  e a transição  $\text{CrO}(\text{OH}) \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$  a  $500\text{-}750^\circ\text{C}$  na faixa de 70,3 a  $984 \text{ Kg/cm}^2$ .

O hidróxido de cromo (III) é muito pouco solúvel em água. A constante de equilíbrio K é de  $6,7 \cdot 10^{-31}$  para a dissociação:  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$ .

O hidróxido de cromo (III) é anfótero. Dissolve-se em ácidos, originando sais de cromo (III), e em álcalis diluídos proporciona o íon cromito,  $\text{CrO}_2^-$ . Foram registradas as seguintes constantes de equilíbrio:



As soluções concentradas de hidróxidos alcalinos contêm o cromo na forma de íons  $[\text{Cr}(\text{OH})_8]^{5-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_7]^{4-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ .

O cromo na sua forma hexavalente representa o estado mais estável do elemento depois do trivalente. O óxido de cromo VI tem caráter ácido e dele deriva o ácido crômico originando ácidos policrômicos: ácido dicrômico ( $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), ácido tricrômico ( $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ) e ácido tetracrômico ( $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ ). Os sais correspondentes, especialmente os cromatos (VI) e dicromatos, derivados (IV) são bastante estáveis. Os compostos de cromo ainda incluem halocromitos, derivados do íon cromilo,  $\text{CrO}_2^{2+}$ , e peroxocompostos oxidantes.

O metal cromo é branco, duro e brilhante (ponto de fusão  $1903 \pm 10^\circ\text{C}$ ). É extremamente resistente aos agentes corrosivos normais. O metal dissolve fácil e prontamente em ácidos minerais oxidantes, como por exemplo, ácidos clorídrico e sulfúrico, mas não em água régia fria ou ácido nítrico, mesmo diluído ou concentrado. Em temperaturas elevadas o cromo se une prontamente aos halogênios, enxofre, silício, boro, nitrogênio, carbono e oxigênio. A temperaturas baixas é bastante resistente. Não é oxidado pelo ar mesmo em presença de umidade. O cromo metálico é principalmente usado na fabricação de aços especiais e na produção de camadas protetoras por eletrodeposição sobre peças metálicas. O mais importante minério é a cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). O cromo pode ser obtido em forma de sua liga com ferro contendo cromo, o ferrocromo, via redução direta de cromita com carbono:  $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 4\text{C} \leftrightarrow 4\text{CO} + \text{Fe}_2 + \text{Cr}$  (OHWIELER, 1973).

## 1.2. A precipitação-adsorção do Cr(III)

O cromo está presente como íon trivalente entre pH de 4,0 a 8,0 como produto de primeira ou segunda hidrólise. Esta hidrólise está diretamente correlacionada com a reatividade do íon uma vez que a ruptura da esfera de coordenação simétrica que o metal forma com a água diminui progressivamente a sua reatividade.

A elevação do pH intensifica a hidrolização do metal, diminuindo a sua solubilidade pela formação de macro-moléculas, resultantes da união dos íons Cr(III) por meio de grupos de hidroxilas.

### **I.3. Complexação do Cr(III)**

A complexação por compostos orgânicos afeta a solubilidade do íon, fazendo com que este se mantenha solúvel com a elevação do pH acima de 5,5, quando as formas não complexadas precipitam.

### **I.4. O cromo na Natureza**

#### **I.4.1. O cromo no meio ambiente:**

O cromo ocorre naturalmente como mistura de diversos isótopos  $^{50}\text{Cr}$ (4,31%),  $^{52}\text{Cr}$ (83,76%),  $^{53}\text{Cr}$ (9,55%) e  $^{54}\text{Cr}$ (2,38%).

A concentração deste elemento varia grandemente com a natureza da rocha ou sedimentos. As maiores concentrações de cromo são encontradas geralmente associadas a grãos bastante pequenos.

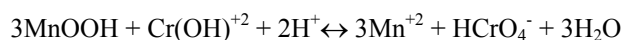
#### **I.4.2. O cromo nas plantas**

A absorção de microelementos pelas plantas é determinada por diversos fatores inerentes às suas características (espécie e estágio de crescimento) relacionados ao meio onde se desenvolve (pH, material de origem, aeração, potencial redox, etc.) e relativos ao elemento (concentração e especiação do metal na solução do solo, formação de complexos, etc.).

O interesse pelo cromo presente no tecido vegetal tem sido motivado pelas descobertas de sua participação em alguns processos metabólicos importantes, sendo as plantas a principal fonte para a nutrição animal e humana.

A concentração de cromo na planta está principalmente associada à presença de formas solúveis do elemento no solo. Na forma hexavalente o cromo aparece como um ânion solúvel que penetra facilmente através da membrana celular, possuindo uma forte ação tóxica já que é um poderoso agente oxidante. Por sua vez, o Cr(III) somente se apresenta na forma solúvel a valores de pH menores do que aqueles normalmente encontrados em sistemas biológicos ou quando complexado com moléculas orgânicas de baixo peso molecular, que possuem pouca mobilidade através da membrana celular. A absorção destas espécies de cromo pelas plantas ocorre por diferentes mecanismos. A absorção de Cr(VI) ocorre de forma ativa já que a aplicação de inibidores metabólicos à solução nutritiva diminui este processo. Porém a absorção de Cr(III) ocorre por osmose (forma passiva) através das raízes. O Cr(VI) é considerada a forma mais tóxica também para as plantas, independente das condições do meio. Já o Cr(III) apenas apresenta efeitos tóxicos em meios muito ácidos pois sua biodisponibilidade é muito reduzida a pH superior a 5,0.

Estudos mostram que plantas cultivadas em solos com  $30\text{mmolKg}^{-1}$  de  $\text{CrCl}_3$  sofreram severa intoxicação. Os sintomas de toxicidade visíveis causados às plantas por níveis excessivos de cromo são: a diminuição de crescimento, atrofia no desenvolvimento radicular, enrolamento e descoloração das folhas e em algumas culturas, folhas com manchas vermelho-amarronzadas contendo áreas de necrose. O solo utilizado foi coletado e mantido úmido, não alterando a capacidade de oxidação do elemento. Concluiu-se portanto que houve a formação do Cr(VI), sendo este o responsável pela intoxicação da cultura em estudo. A oxidação de Cr(III) para Cr(VI) é favorecida em solos com pH menores do que 5. A presença de óxidos de manganês facilmente redutíveis acelera este processo. Estes óxidos atuam como receptores de elétrons funcionando como uma ponte entre o Cr(III) e o oxigênio da atmosfera. Como resultado da oxidação do cromo, pode-se observar um aumento de  $\text{Mn}^{+2}$  trocável, resultante da redução de óxidos deste elemento. De forma geral, pode-se representar a reação pela equação:



Desta forma, conclui-se que procede a preocupação sobre o tratamento de efluentes ricos em Cr(III). A reação de oxidação ocorre e pode contaminar não só as plantas mas todos os níveis tróficos já que estas são a base da cadeia alimentar.

### **I.4.3. O cromo em sistemas aquáticos:**

Para águas não poluídas ou marinhas a concentração típica é de 50nmol/L. No entanto, tem-se observado concentrações bastante altas como 4µmol/L. Tal fenômeno pode ser explicado devido a espécies cromato muito solúveis. Tem sido detectada a presença de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> além de CrO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> e Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Para a maioria das águas não poluídas, a concentração de cromo é de 50µg/L. Este valor é recomendado como água potável pela Comissão de Comunidades Européias e OMS.

A concentração de Cr(III) e Cr(VI) é regulada pela reação de oxi-redução. A transformação Cr(III) em Cr(VI) ou vice-versa pode ocorrer apenas na presença de outro par redox o qual aceita ou dá os três elétrons necessários. Sob condições oxidantes, o cromo está presente na forma aniônica, HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> ou CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, dependendo do pH. Em sistemas aquáticos naturais, os principais pares são: H<sub>2</sub>O/O<sub>2(aq)</sub>, Mn<sup>+2</sup>/Mn<sup>+4</sup>, NO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub>, Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup>, S<sup>-2</sup>/SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>.

Na oxidação do cromo, o oxigênio dissolvido oxida Cr(III) em Cr(VI). Porém, como a taxa de oxidação à temperatura ambiente é muito baixa, o cromo trivalente pode participar de outros processos como a precipitação.

No que tange à redução do cromo, efluentes industriais, decomposição de matéria orgânica e redução de sulfatos dissolvidos podem participar deste processo. Esta reação inicia-se rapidamente e decresce após os cinco minutos iniciais e se torna completa após um dia. Nestes casos, o par Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup> é o principal responsável por esta redução. A fonte de íons ferro pode ser mineral, como hematita ou efluentes industriais contendo Fe<sup>+2</sup> dissolvidos.

Em rios poluídos a concentração de oxigênio é baixa e a redução de Cr(VI) para Cr(III) é favorecida. O cátion na valência 3 é adsorvido por partículas suspensas, plantas aquáticas ou por sedimentos. O desprendimento do Cr(III) é baixo e incompleto. O Cr(VI) é adsorvido lentamente neste processo.

### **I.4.4. O cromo no homem e nos animais**

O cromo é um elemento essencial à nutrição humana. A deficiência de ingestão deste elemento provoca distúrbios relacionados ao metabolismo da glicose já que este age como potencializador da insulina. Também já foram identificados casos de arteriosclerose e lesões na aorta relacionados à deficiência de cromo em ratos e coelhos. Da mesma forma, em seres humanos, já foram observados casos de diminuição do metabolismo da glicose em crianças mal-nutridas e em pessoas de meia idade, além de desenvolvimento de doenças cardiovasculares.

No entanto, efeitos benéficos deste elemento devem ser considerados com cautela. Na verdade, doses acima das adequadas podem provocar intoxicação e uma série de doenças. Para um estudo mais aprofundado sobre os efeitos da ingestão excessiva de cromo, deve-se considerar não só a dose de exposição bem como o estado de oxidação na natureza. O cromo ocorre em várias formas, a saber: Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V) e Cr(VI). Porém as formas Cr(III) e Cr(VI) são as mais estáveis e provocam efeitos à saúde fundamentalmente diferentes. A dose diária de exposição a partir da qual o elemento passa a ser nocivo à saúde é dada como mgKg<sup>-1</sup>dia<sup>-1</sup> para o Cr(VI) e 1,000mgKg<sup>-1</sup>dia<sup>-1</sup> para o Cr(III). Esta diferença de toxicidade pode ser justificada pelo fato do Cr(VI) penetrar através da membrana celular com muita facilidade e ser um agente oxidante muito forte podendo até mesmo, interagir com constituintes da célula, inclusive material genético.

Para o homem, o Cr(VI) é considerado como uma substância carcinogênica. Diversos estudos comprovaram o aparecimento de câncer de pulmão devido à exposição de trabalhadores a Cr(VI). O Cr(III) é considerado como um nutriente essencial e relativamente não tóxico para humanos e mamíferos. No entanto, como se pode verificar, o Cr(III) pode oxidar-se na natureza, transformando-se assim na sua forma mais tóxica.

## **I.5. Referências Bibliográficas**

- NIGHTINGALE Jr., E.R., "Phenomenological Theory of Ion Solvation Effective Radii of Hydrated Ions", J. Phys. Chem., 63, 1381-1387, 1959.

- OHLWEILER, O.A., "Química Inorgânica", vol. II, Ed. Edgard Blücher LTDA, São Paulo-SP, 1973.
- RICHARD, F. C., BOURG, A. C., M., "Aqueous Geochemistry of Chromium: a Review", Wat. Res.,25, 7, 807-816, 1991.