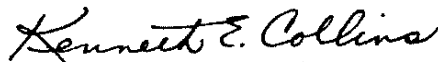


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde à redação final da  
tese defendida por Sérgio Henrique Pezzin e  
aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 20 de agosto de 1993.



Prof. Dr. Kenneth Elmer Collins

"ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE  $\text{CrO}_3$  EM  $\text{HClO}_4$  CONCENTRADO"

Sérgio Henrique Pezzin

Orientador : Prof.Dr. Kenneth Elmer Collins

TESE DE MESTRADO

1993

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

"ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE  $\text{CrO}_3$  EM  $\text{HClO}_4$  CONCENTRADO"

Sérgio Henrique Pezzin <sup>469</sup>

Orientador : Prof.Dr. Kenneth Elmer <sup>E.</sup> Collins <sup>6</sup>

TESE DE MESTRADO

1993

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUIMICA

"ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE  $\text{CrO}_3$  EM  $\text{HClO}_4$  CONCENTRADO"

Sérgio Henrique Pezzin

Orientador : Prof.Dr. Kenneth Elmer Collins

TESE DE MESTRADO

1993

*"O Universo não é uma idéia minha.  
A minha idéia do Universo é que é uma idéia minha.  
A noite não anoitece pelos meus olhos,  
A minha idéia de noite é que anoitece por meus olhos.  
Fora de eu pensar e de haver quaisquer pensamentos  
A noite anoitece concretamente  
E o fulgor das estrelas existe como se tivesse peso."*

*Fernando Pessoa*

*Dedico esta tese*

*Aos meus pais, Renato e Catarina, e meus irmãos Sílvia e Renatinho, pelo apoio e por tudo o que aprendi com eles*

*A Ana Paula, meu grande amor, sempre ao meu lado.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Kenneth E. Collins meu tutor desde o início dos meus passos na Universidade, pela amizade, compreensão, dedicação à orientação desta tese e por tudo que me ensinou durante estes anos.

À Prof.Dra. Carol H. Collins pelas discussões e sugestões, sempre tão importantes, no decorrer deste, em especial, e de vários outros trabalhos.

Aos amigos do "Grupo do Cromo", Emerson "ET" Luis Pires, José Francisco "Pancho" Lugo Rivera e Marc "Bart Simpson" Yves Chalom, pelas valiosas discussões e ajuda no laboratório.

Aos colegas do Laboratório de Cromatografia e Radioquímica, que foram muitos, em especial aos amigos de todas as horas, Atropelo, ET, Axé, Zuin e Giácoma, pelo companheirismo e ao ótimo ambiente de trabalho.

Ao Joãozinho pelo indispensável apoio técnico.

Ao Sílvio e à Ana Paula, pelas figuras.

A todos amigos de Universidade que estiveram ao meu lado durante estes anos.

Ao Instituto de Química da UNICAMP pela oportunidade concedida.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

## ÍNDICE

Página

-Resumo

-Abstract

CAPÍTULO 1 : INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 : A QUÍMICA DO CROMO.....	2
2.1. GENERALIDADES.....	2
2.2. ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS.....	2
2.3. O CROMO-51.....	4
2.4. ESTADOS DE OXIDAÇÃO DO CROMO.....	6
2.4.1. O Cr(III).....	7
2.4.2. O Cr(VI).....	8
2.5. O SISTEMA CrO <sub>3</sub> .....	11
2.6. PROCESSOS DE ÓXIDO-REDUÇÃO ENTRE AS ESPÉCIES (III) E (VI).....	12
2.6.1. Aspectos Gerais.....	12
2.6.2. Redução Ácida de Cr(VI).....	15
2.7. ESPECIAÇÃO DE CROMO.....	19
2.7.1. Aspectos Gerais.....	19
2.7.2. Métodos de Separação e Determinação....	20
CAPÍTULO 3 : A QUÍMICA DO ACIDO PERCLÓRICO E DOS PERCLORATOS....	21
3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	21
3.2. ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO ÍON PERCLORATO....	22
3.3. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO ACIDO PERCLÓRICO.....	24
3.4. COMPLEXOS DE PERCLORATO.....	28
3.5. SISTEMAS CROMO-PERCLORATO.....	30
3.5.1. O Perclorato de Cromo(III).....	30

3.5.2.	Complexos Cr(III)-perclorato.....	30
3.5.3.	Complexos Cr(VI)-perclorato.....	31
3.6.	APLICAÇÕES DO ÁCIDO PERCLÓRICO NA ANÁLISE QUÍMICA.....	32
3.6.1.	Generalidades.....	32
3.6.2.	Utilização na Análise de Cromo em Diversos Materiais.....	33
CAPÍTULO 4 :	OBJETIVOS.....	36
CAPÍTULO 5 :	PARTE EXPERIMENTAL.....	37
5.1.	PLANO GERAL.....	37
5.2.	RECURSOS MATERIAIS.....	37
5.2.1.	Instrumentação.....	37
5.2.2.	Principais Reagentes.....	38
5.2.3.	Material Radioativo.....	39
5.3.	PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES E PURIFICAÇÃO DE REAGENTES.....	41
5.3.1.	Generalidades.....	41
5.3.2.	Soluções com Métodos Especiais de Preparação.....	41
5.3.2.1.	Soluções empregadas na determinação de Cr(VI) e Cr(III) pelo método da precipitação de $PbCrO_4$ .....	41
5.3.2.2.	Soluções empregadas na determinação de peróxido pelo método espectrofotométrico do iodeto.....	42
5.3.3.	Purificação do Ácido Perclórico Concentrado.....	43
5.4.	PADRONIZAÇÃO DE SOLUÇÕES.....	43
5.5.	MEDIDAS DE RADIOATIVIDADE.....	44



5.5.1. Descrição do Espectrômetro de Raios Gama.....	44
5.5.2. Escolha dos Parâmetros de Contagem.....	46
5.6. MÉTODOS DE ANÁLISE.....	47
5.6.1. Determinação dos Conteúdos de Cr(VI) e Cr(III) pelo Método da Precipitação de Cr(VI) como $PbCrO_4$ .....	47
5.6.1.1. Procedimento.....	47
5.6.1.2. Considerações a Respeito do Método Utilizado.....	48
5.6.2. Determinação de Espécies de Cromo por Cromatografia de Troca Iônica a Baixas Pressões.....	49
5.6.2.1. Preparação das Colunas.....	49
5.6.2.2. Eluição Cromatográfica.....	50
5.7. ANÁLISE RADIONUCLÍDICA E RADIOQUÍMICA DO $^{51}Cr$ .....	50
5.7.1. Determinação da Pureza Radionuclídica.....	51
5.7.2. Determinação da Pureza Radioquímica.....	51
5.8. PREPARAÇÃO DAS ESPÉCIES DE $^{51}Cr$ .....	51
5.8.1. Preparação de $^{51}Cr(VI)$ a partir de $^{51}Cr(III)$ .....	51
5.8.2. Preparação do $^{51}CrO_3$ .....	52
5.9. MEDIDAS DE SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	53
5.10. MEDIDAS DE SOLUBILIDADE E ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO SISTEMA A 86°C.....	54
5.11. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO SISTEMA A TEMPERATURA AMBIENTE.....	55
5.12. ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DA REDUÇÃO DE Cr(VI) EM MEIO ACIDO.....	55

5.13. DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO EM ACIDO PERCLÓRICO CONCENTRADO.....	56
5.13.1. Generalidades sobre o Método.....	56
5.13.2. Procedimento.....	57
CAPÍTULO 6 : RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
6.1. PREPARAÇÕES E ANÁLISES.....	59
6.2. MEDIDAS DE SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	59
6.3. DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE A 86°C.....	67
6.4. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO SISTEMA A TEMPERATURA AMBIENTE.....	68
6.5. ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DA REDUÇÃO DE Cr(VI) EM MEIO ÁCIDO.....	69
6.6. DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO EM ACIDO PERCLÓRICO CONCENTRADO.....	73
6.7. CONSIDERAÇÕES GERAIS PARA O SISTEMA CrO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub> CONCENTRADO.....	74
CAPÍTULO 7 : CONCLUSÕES.....	77
BIBLIOGRAFIA.....	79
APÊNDICE.....	90

## RESUMO

O sistema  $\text{CrO}_3/\text{HClO}_4$  concentrado (70%) e a redução do Cr(VI) em meio ácido foram estudados, utilizando-se espectrofotometria UV/VIS e Cr-51 como marcador, numa ampla faixa de temperatura.

Verificou-se, por medidas de solubilidade de  $\text{CrO}_3$  em  $\text{HClO}_4$  (70-72%) entre 50 e 194°C, que o processo de solubilização está intimamente relacionado com o de redução ácida de Cr(VI) no sistema, processos estes que ocorrem simultaneamente e são dependentes da temperatura e da quantidade de Cr(VI) no sistema. Com maiores quantidades de  $\text{CrO}_3$ , apenas uma pequena fração de Cr(VI), restante na fase ácida durante o resfriamento ou na superfície dos cristais, está sujeita à redução. Para quantidades menores, uma fração muito maior de Cr(VI) resta em solução e, com o resfriamento, onde o processo de redução torna-se importante, temos solubilidades aparentes maiores. Assim, para sistemas com uma fração molar relativamente grande de cromo ( $\chi = 0,0190$ ), inicialmente na forma de  $\text{CrO}_3$ , a "solubilidade aparente" ( $^{51}\text{Cr}$  total em solução) cai de 4,50 g/L à 190°C para 0,23 g/L à 96°C, e para frações menores ( $\chi \leq 0,0065$ ) atinge até 14,70 g/L a 194°C e 0,50 g/L a 50°C.

Utilizando-se o método da precipitação de Cr(VI) como  $\text{PbCrO}_4$ , verifica-se que a 194°C, 97% do cromo total em solução está na forma (VI); a 86°C, após 30 minutos em banho termostaticado, temos 5% de Cr(VI) e, a 50°C, observamos apenas 2,5% de cromo nesta forma, sendo o restante convertido a Cr(III). Nota-se também, por medidas espectrofotométricas, que a redução continua a ocorrer mesmo depois que alíquotas tomadas do sistema são diluídas em grande volume de água e mantidas à temperatura ambiente. O  $\text{H}_2\text{O}_2$ , quando adicionado ao  $\text{HClO}_4$  (70%), embora não seja rapidamente decomposto à temperatura ambiente, decompõe-se em poucos minutos à 100°C e não é detectável em  $\text{HClO}_4$  (70%) rapidamente resfriado de 200°C até a temperatura ambiente.

## ABSTRACT

Using Cr-51 as tracer and UV/VIS spectrophotometry, the behaviour of the system  $\text{CrO}_3/\text{HClO}_4$  (70%) and the reduction of Cr(VI) in acidic media were studied, in the temperature range from 50 to 194°C.

Estimates of the solubility of  $\text{CrO}_3$  in  $\text{HClO}_4$  (70-72%) showed a close connection between the solubilization process and the acid reduction of Cr(VI) in the system. These processes occur simultaneously and are dependent on the temperature and the amount of Cr(VI) in the system. With large amounts of  $\text{CrO}_3$ , only a small fraction of the Cr(VI) remaining in the cooling acid phase or on the surface of the  $\text{CrO}_3$  crystals is reduced. For minor amounts, a much larger fraction of the total Cr(VI) remains in the solution phase and, upon cooling, where the process of reduction become important, we have the largest "apparent solubility" (total  $^{51}\text{Cr}$  in solution). Thus, for systems with a relatively large molar fraction of chromium ( $\chi = 0,0190$ ), initially as  $\text{CrO}_3$ , the "apparent solubility" drops from 4,50 g/L at 190°C to 0,23 g/L at 96°C, and for minor molar fractions ( $\chi \leq 0,0065$ ) reach up to 14,70 g/L at 194°C and 0,50 g/L at 50°C.

Using the method of precipitation of Cr(VI) as  $\text{PbCrO}_4$ , we have verified that, at 194°C, 97% of the total chromium in solution is in the (VI) form; at 86°C, after 30 minutes in a thermostated bath, we have 5% as Cr(VI) and, at 50°C, only 2,5% remains in this form. By spectrophotometry, we have observed that the reduction continues even after the aliquots are taken out of the system and diluted in water at room temperature. When  $\text{H}_2\text{O}_2$  is added to the  $\text{HClO}_4$  (70%) it is not rapidly decomposed at ambient temperature, but it decomposes in a few minutes at 100°C and was not detectable in concentrated perchloric acid rapidly cooled from ca. 200°C to ambient temperature.

## CAPÍTULO 1 : INTRODUÇÃO

Neste trabalho, visamos estudar o sistema  $\text{CrO}_3/\text{HClO}_4$  concentrado (70-72%) e a redução do Cr(VI) em meio ácido, numa ampla faixa de temperatura, utilizando Cr-51 como marcador.

Pouco se encontra na literatura em relação a estudos aprofundados do sistema  $\text{CrO}_3/\text{HClO}_4$  [1], apesar do ácido perclórico concentrado quente ser largamente utilizado em técnicas analíticas e preparativas para a oxidação de espécies de cromo a Cr(VI). Algumas das normas ASTM [2] para a determinação de cromo em ligas metálicas, por exemplo, envolvem a dissolução da liga em  $\text{HClO}_4$  70% com aquecimento até a ebulição (aproximadamente 200°C) para que ocorra a completa oxidação do cromo metálico a Cr(VI) (veja Apêndice).

A redução de Cr(VI) em meio ácido, reportada já há algum tempo [3,4], é ainda motivo de controvérsia (veja seção 2.6.2), faltando um estudo cinético mais aprofundado para a determinação de um mecanismo coerente. A identificação das possíveis espécies formadas nesta redução em meio ácido também é de grande importância para a elucidação deste processo.

Os métodos utilizados para o estudo deste sistema foram a precipitação de Cr(VI) como  $\text{PbCrO}_4$  [5] e a espectroscopia UV/VIS, através dos quais podemos determinar as proporções de Cr(III) e Cr(VI) nas amostras e as possíveis espécies destes presentes no sistema.

## CAPÍTULO 2 : A QUÍMICA DO CROMO

### 2.1. GENERALIDADES

O cromo é um dos metais estratégicos do século XX. É amplamente usado na forma de uma liga com ferro para dar ao aço propriedades combinadas de alta dureza, grande tenacidade e resistência ao ataque químico, sendo um dos principais constituintes do aço inoxidável. Usa-se o ní-cromo, uma liga de níquel e cromo, para resistências em equipamentos elétricos de aquecimento [6].

O alto conteúdo de cromo na crosta terrestre (122 ppm), coloca-o entre os mais abundantes elementos (21°), sendo encontrado naturalmente apenas na forma de compostos [7].

A produção mundial de minério de cromo, cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), em 1984, foi de 11,2 milhões de toneladas, destacando-se como principais produtores a CEI, República Sul Africana, Nova Caledônia, Turquia e Zimbábue. A maior parte do minério provém de países pouco industrializados que o fornecem aos grandes centros consumidores na Europa e na América do Norte [6].

As principais jazidas de cromo no Brasil situam-se nos Estados da Bahia (Campo Formoso, Santa Luz), Minas Gerais (Piuí), Goiás (Cromínia) e Amapá (Mazagão). Em 1989, a produção nacional de cromita foi de cerca de 1 milhão de toneladas [8].

### 2.2. ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

O cromo é o primeiro metal de transição do grupo VIB na tabela periódica. O átomo neutro tem configuração eletrônica  $3d^54s^1$  e, como estes elétrons não diferem grandemente em seus potenciais de ionização, o cromo pode assumir quaisquer valências até +6.

São conhecidos quatro isótopos estáveis do cromo e nove radioisótopos produzidos artificialmente [9]. O  $^{51}\text{Cr}$  é o radioisótopo mais empregado como traçador, devido ao seu tempo de meia vida ser relativamente grande, em comparação aos dos outros radioisótopos deste elemento (veja seção 2.3., a seguir).

Algumas propriedades físicas do cromo metálico são dadas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físicas do cromo metálico [10,11]

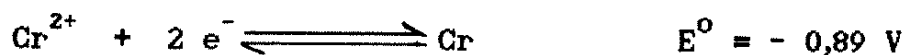
-----

Aparência: metal branco, brilhante, duro  
Número atômico: 24  
Massa atômica: 51,9961  
Densidade: 7,2088 g/cm<sup>3</sup>  
Ponto de ebulição: 2672°C  
Ponto de fusão: 1903 ± 10°C  
Estrutura cristalina: cúbica de corpo centrado

-----

Tendo uma passividade próxima a da platina, o cromo é extremamente resistente a agentes corrosivos comuns, sendo usado largamente como uma camada protetora eletrodepositada sobre outros metais [12].

O metal cromo é insolúvel em água fria ou quente, ácido nítrico e água régia (que passivam o metal de uma maneira não bem compreendida), sendo solúvel em ácidos minerais não oxidantes diluídos como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HF, HBr, HI, etc. [10]. Os potenciais padrões de eletrodo do metal são [13] :



É um elemento muito difícil de se preparar no estado altamente puro e possui um comportamento semelhante aos elementos tungstênio e molibdênio [12].

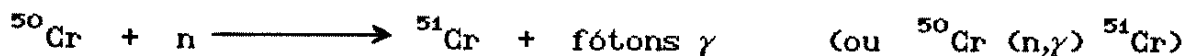
No subgrupo do cromo (VIB), a reatividade química do metal decresce com o aumento do número atômico (Cr > Mo > W). Isto é particularmente evidente nos seus comportamentos com os halogênios. O flúor reage com todos eles, mesmo a frio. O cromo também se combina vigorosamente com todos os outros halogênios com aquecimento. O molibdênio reage com cloro e bromo com aquecimento, mas não com iodo, e o tungstênio não se combina diretamente nem com iodo nem com bromo [14].

O cromo e seus análogos reagem com oxigênio e outros não-metals (S,N,C,Si) apenas a temperaturas suficientemente altas [10].

### 2.3. O CROMO-51

O  $^{50}\text{Cr}$  é usado para produzir o radioisótopo  $^{51}\text{Cr}$  muito usado em radioquímica, biologia e medicina, por possuir meia vida adequada para utilização em experiências de laboratório. Apresenta secção de choque relativamente alta, de aproximadamente  $15,9 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$  [15] para captura de nêutrons térmicos.

A irradiação de cromo enriquecido em  $^{50}\text{Cr}$ , como metal ou óxido, dentro de um reator de alto fluxo de nêutrons, produz  $^{51}\text{Cr}$  através da reação representada pela equação :



O  $^{51}\text{Cr}$  resultante desta reação decai para o  $^{51}\text{V}$  com uma meia vida de 27,8 dias [12]. O decaimento se processa via dois caminhos (Fig.2.1). Por um destes, cerca de 90% do  $^{51}\text{Cr}$  decai diretamente ao estado fundamental do  $^{51}\text{V}$  por captura de elétrons. Os 10% do  $^{51}\text{Cr}$  restantes decaem para o estado excitado  $5/2^-$  do  $^{51}\text{V}$ , que, ao decair



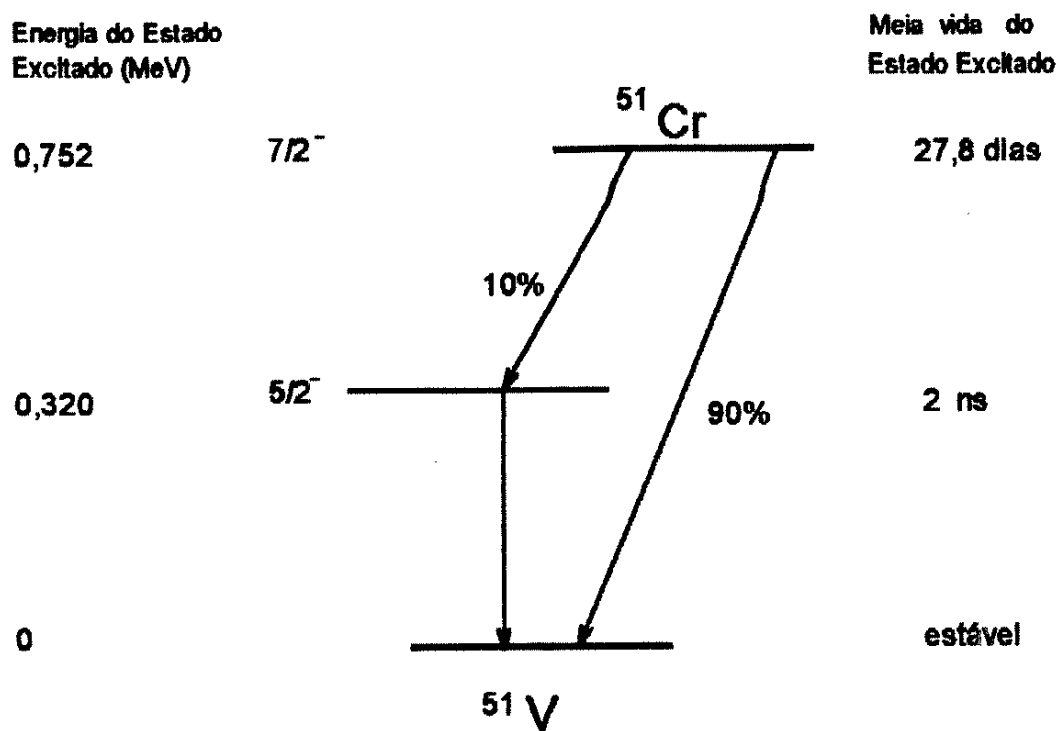


Figura 2.1 : Esquema do decaimento do  $^{51}\text{Cr}$  para o  $^{51}\text{V}$  por captura eletrônica [12].

para o estado fundamental emite fótons gama de 0,320 MeV de energia. Esta é a radiação mais conveniente para medir a radioatividade do  $^{51}\text{Cr}$ .

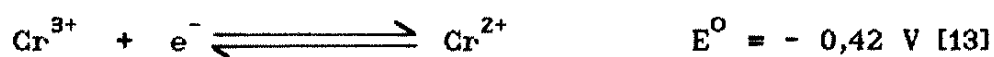
#### 2.4. ESTADOS DE OXIDAÇÃO DO CROMO

O cromo possui estados de oxidação conhecidos que variam de -2 a +6. Os estados de oxidação mais baixos são encontrados largamente em compostos do tipo carbonil e organometálicos. Um destes compostos é o hexacarbonil,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , contendo cromo no estado de oxidação zero, que reage com soluções alcalinas produzindo compostos com cromo nos estados de oxidação -1 e -2 [16]. Ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e medidas óticas têm mostrado a presença de íons efetivos  $\text{Cr}^+$  nos complexos contendo a unidade  $[\text{CrNO}]^{2+}$  e um íon de  $\text{Cr}(\text{I})$ ,  $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{dmpe})_2]^+$ , foi recentemente anunciado [10].

As químicas do  $\text{Cr}(\text{IV})$  e  $\text{Cr}(\text{V})$  são ainda limitadas, mas estão em crescimento. Os compostos clássicos de  $\text{Cr}(\text{IV})$  são os óxidos e fluoretos. O óxido  $\text{CrO}_2$  é bem definido, existindo também alguns óxidos mistos como o  $\text{Na}_4\text{CrO}_4$ , verde escuro, e o  $\text{M}^{\text{II}}_2\text{CrO}_4$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Sr}$  e  $\text{Ba}$ ), azul escuro, que são estáveis no ar. Quase todos os compostos estáveis de  $\text{Cr}(\text{V})$  envolvem oxigênio e/ou halogênios. Cromatos(V) higroscópicos, verde escuros, como  $\text{Li}_3\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{CrO}_4$ , e  $\text{Ca}_3[\text{CrO}_4]_2$ , contém íons tetraédricos discretos de  $\text{CrO}_4^{3-}$  e a redução de  $\text{HCrO}_4^-$  em solução ácida proporciona, aparentemente, o  $\text{H}_3\text{CrO}_4$ . Deve ser notado que a série de compostos  $\text{M}^{\text{I}}\text{Cr}_3\text{O}_8$  não contém  $\text{Cr}(\text{V})$ , mas são formados de tetraedros de  $\text{Cr}(\text{VI})$  e octaedros de  $\text{Cr}(\text{III})$ . Dados de RPE sugerem que muitos retículos de óxidos de cromo podem conter  $\text{Cr}(\text{V})$ , quando adequadamente oxidados ou reduzidos [10]. Além disso, várias espécies aquosas de  $\text{Cr}(\text{IV})$  e  $\text{Cr}(\text{V})$  têm sido consideradas como intermediárias em reações de oxido-redução [16] (veja seção 2.6.).

Em água, no entanto, somente os estados de oxidação II, III e VI são observados, sendo assim os mais conhecidos.

O íon  $\text{Cr}^{2+}$  é um poderoso agente redutor :



Assim, embora seja observado em solução aquosa, o íon cromoso é rapidamente oxidado pelo oxigênio do ar e o  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ , precipitado próximo a pH 6, é também facilmente oxidado [17].

Como o Cr(III) e o Cr(VI) são a base de nossos estudos, faremos uma descrição mais extensa sobre estes estados de oxidação.

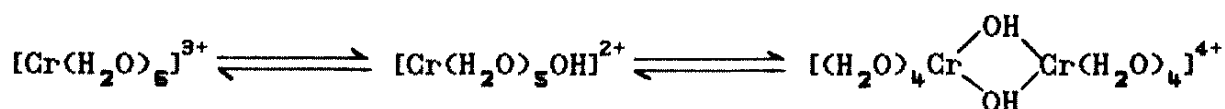
#### 2.4.1. O Cr(III)

É considerada a valência mais estável do elemento nas condições ambientes, apesar de existirem controvérsias (veja seção 2.7.1). A química aquosa é dominada pela bem definida coordenação octaédrica desta valência, utilizando orbitais híbridos  $d^2sp^3$  [18].

O comportamento hidrolítico de Cr(III) é caracterizado pela lenta cinética de suas reações de substituição e polimerização, sendo um reflexo da estabilização do campo ligante geral do íon  $d^3$  afetando as velocidades de todas reações de deslocamento de ligante. Complexos de Cr(III) com  $\text{F}^{-}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^{-}$ ,  $\text{SCN}^{-}$ , oxalato,  $\text{SO}_4^{2-}$  e uma grande variedade de ligantes orgânicos têm sido extensivamente estudados, devido às suas significâncias nas áreas da teoria do campo ligante e ligações químicas [17]. O íon hexaaquo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , que possui uma geometria de octaedro regular, ocorre em solução aquosa e em numerosos sais, tais como o hidrato  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_3$ , violeta, e uma série de alumens ( $\text{M}^{\text{I}}\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). O cloreto, bem como outros sais, tem mais isômeros, como o *trans*- $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , verde escuro (que é normalmente o sal comercialmente disponível), e o  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , verde pálido [10].

O íon hexaaquo é ácido ( $\text{pK} = 4$ ), e o íon hidroxô condensa para

dar uma espécie dimérica com pontes hidroxó :

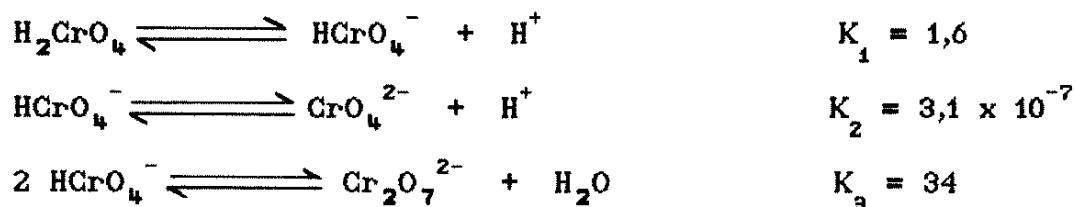


Na adição de mais base forma-se um precipitado que consiste de camadas de  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  ligadas por pontes de hidrogénio e que redissolve-se facilmente em ácido. Em um minuto ou menos, entretanto, este precipitado começa a "envelhecer", formando uma estrutura oligomérica ou polimérica que é muito menos solúvel [10].

A química destas espécies hidrolíticas (monoméricas e poliméricas) de Cr(III) foi revisada recentemente por Mascioli [19] e Windmüller [20], onde foram descritas as espécies conhecidas, suas estabilidades e estruturas. No trabalho de Windmüller [20] relata-se a separação e detecção de sete espécies hidrolíticas de Cr(III), utilizando-se cromatografia de troca iónica e derivatização pós-coluna.

#### 2.4.2. O Cr(VI)

O Cr(VI), que existe apenas na forma de oxo espécies de estrutura tetraédrica (tais como  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CrO}_2\text{F}_2$ , ...), é hidrolisado rapidamente em água, gerando espécies neutras ou aniónicas. As espécies hidrolíticas, em soluções diluídas de Cr(VI), são os íons  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , existindo evidências da formação de  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  em meio ácido concentrado [17]. Os principais equilíbrios envolvidos, para soluções com concentrações de Cr(VI) total menores que 1 M, e suas constantes, dadas para força iónica nula e 25°C, são [21] :



Assim, o ácido crómico é um ácido nitidamente forte na sua

dissociação primária. Sua segunda dissociação é comparável àquela da primeira dissociação do ácido carbônico. Altas concentrações a pH baixos favorecem a presença do íon dicromato em vez do íon bicromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ).

O ácido crômico é muito mais fraco que o ácido dicrômico ( $K_2 = 2 \times 10^{-2}$ ), o mais simples dos isopoliácidos (que têm a fórmula geral  $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CrO}_3$ , onde  $y > x$ ) e conhecido na forma de sais. O Cr(VI) não tem uma extensa e complexa série de poliácidos e poliânions característicos do V(V), Mo(VI) e W(VI). A razão para isso é talvez a grande quantidade de ligações múltiplas ( $\text{Cr}=\text{O}$ ) para o pequeno íon de cromo. Entretanto, compostos contendo os íons  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$  e  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$  são conhecidos, sendo as estruturas uma continuação do modelo do dicromato (Fig.2.2), tendo cadeias de tetraedros de  $\text{CrO}_4$  compartilhando vértices. No limite temos  $\text{CrO}_3$ , que consiste de cadeias infinitas de tetraedros compartilhando vértices -  $\text{O} - \text{CrO}_2 - \text{O} - [10]$ , discutido com maior profundidade na seção 2.5. Os íons  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$  e  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$  estão presentes em quantidades desprezíveis em soluções aquosas de  $\text{pH} > 1$  e concentrações de  $\text{Cr(VI)} \leq 10^{-2} \text{ M}$  [22].

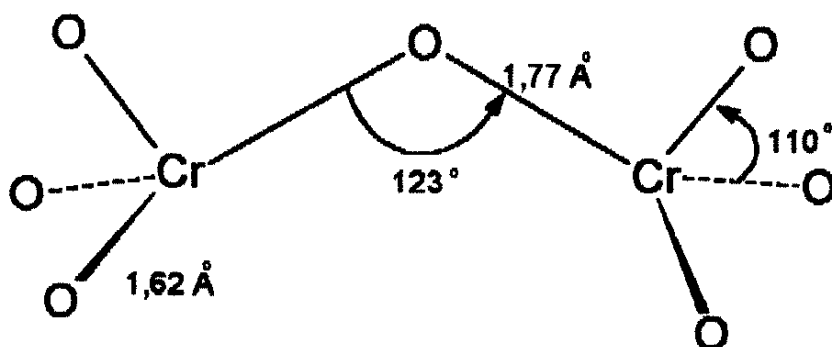
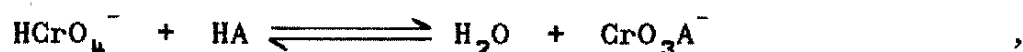


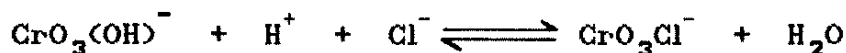
Figura 2.2 : A estrutura do íon dicromato como encontrado no  $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [10].

Os equilíbrios de hidrólise têm sido estudados cineticamente por muitos pesquisadores [23]. Esses equilíbrios dependentes do pH são bastante rápidos e, na adição de cátions que formam cromatos insolúveis (p.ex.:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ag}^+$ ), precipita-se o cromato e não o dicromato [10]. Além disso, as espécies presentes dependem do ácido usado. Symons e Klänig [24] e Lee e Stewart [25], estudando soluções de Cr(VI) em diferentes ácidos relativamente concentrados ( $\approx 3 \text{ M}$ ), encontraram diferenças significativas nos espectros UV/VIS, o que atribuíram a equilíbrios do tipo



evidenciando-se a formação de complexos de Cr(VI) com perclorato (veja seção 3.5.3), fosfato, cloreto, sulfato, nitrato e acetato.

Quando HCl é usado, há uma conversão essencialmente quantitativa para o íon clorocromato :



O clorocromato de potássio, laranja, pode ser preparado simplesmente pela dissolução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  em HCl 6M quente e posterior cristalização. Ele pode ser recristalizado de HCl mas é hidrolisado em água. Os sais de potássio de  $\text{CrO}_3\text{F}^-$ ,  $\text{CrO}_3\text{Br}^-$  e  $\text{CrO}_3\text{I}^-$  são obtidos de forma similar. Apesar do dicromato ser um forte agente oxidante, sua ação sobre os íons haletos é cineticamente lenta [10]. King e Neptune [26] verificaram, por medidas espectrofotométricas, que também podem existir, em soluções ácidas de misturas de Cr(VI) e Cr(III), os complexos de esfera interna  $\text{CrCrO}_4^+$  e  $\text{CrCrO}_4\text{H}^{2+}$ , que apresentariam pontes  $\text{Cr}^{\text{III}} - \text{O} - \text{Cr}^{\text{VI}}$ , porém as evidências não foram conclusivas.

Como as espécies de Cr(VI) apresentam espectros de absorvância muito intensos, soluções ácidas de dicromato são largamente utilizadas como padrões de absorvância na região do UV/VIS, sendo indicadas pelo *National Bureau of Standards* (NBS) [27,28].

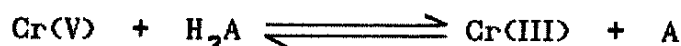
## 2.5. O SISTEMA $\text{CrO}_3$

O óxido de cromo (VI),  $\text{CrO}_3$ , pode ser obtido como um precipitado vermelho na adição de ácido sulfúrico a soluções de dicromato de sódio ou potássio. O sólido vermelho, que consiste de cadeias infinitas de tetraedros de  $\text{CrO}_4$  compartilhando vértices, funde a  $197^\circ\text{C}$  e começa a se decompor a cerca de  $250^\circ\text{C}$ , perdendo oxigênio para dar  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  após vários estágios intermediários. A difração de raios-X e a análise química mostram que essa decomposição térmica acarreta a formação de três óxidos intermediários entre  $\text{CrO}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que são  $\text{Cr}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  e  $\text{CrO}_2$  [29]. Segundo Glemser e colaboradores [30], a decomposição do trióxido em corrente de oxigênio se processa da seguinte maneira : entre  $257$  e  $329^\circ$ , a fase original  $\alpha$ , muda para a fase  $\beta$ ,  $\text{CrO}_{2,5}$ ; de  $334$  a  $388^\circ\text{C}$ , aparece a fase  $\gamma$ , com composição variando de  $\text{CrO}_{2,4}$  a  $\text{CrO}_{2,48}$ ; acima de  $360^\circ\text{C}$ , a susceptibilidade magnética aumenta rapidamente devido à formação da fase  $\delta$ ,  $\text{CrO}_2$ , ferromagnética, e não cai até  $427^\circ\text{C}$ , quando se chega a  $\text{CrO}_{1,56}$ , uma mistura das fases  $\delta$  e  $\epsilon$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Agrawal e Banerjee [31], estudando a decomposição de  $\text{CrO}_3$  sobre sílica gel, notaram a formação de  $\text{Cr}_5\text{O}_{15}$ , fortemente paramagnético, e de  $\text{Cr}_5\text{O}_9$ , ferromagnético, entre  $713$  e  $893^\circ\text{C}$ . Neste caso, porém, a sílica gel permitiria a formação de um complexo de  $\text{CrO}_3$  incluso nos seus poros como resultado do aquecimento, o que tornaria a espécie de inclusão bastante estável.

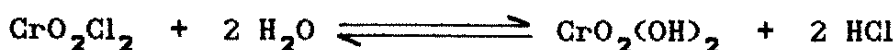
O  $\text{CrO}_3$  é extremamente higroscópico, dissolve-se prontamente em água ( $62,7$  g  $\text{CrO}_3$  em  $100$  g da solução saturada a  $25^\circ\text{C}$  [18]) e é altamente venenoso [10]. Em soluções básicas acima de pH 6,  $\text{CrO}_3$  forma o íon cromato tetraédrico amarelo  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; entre pH 2 e 6,  $\text{HCrO}_4^-$  e o íon laranja dicromato estão em equilíbrio; e a valores de pH menores que um a principal espécie é o  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  [22].

A interação entre  $\text{CrO}_3$  e substâncias orgânicas é vigorosa, podendo ser explosiva. Entretanto, o  $\text{CrO}_3$  é vastamente usado em química

orgânica como um oxidante, comumente em ácido acético como solvente. O mecanismo tem sido muito estudado e acredita-se que proceda inicialmente pela formação de ésteres de cromato (muito explosivos quando puros) que sofrem então a quebra da ligação C-H, etapa determinante da velocidade, para dar Cr(IV) como o primeiro produto. O esquema geral parece ser [10] :



Quando  $\text{CrO}_3$  reage com cloreto de hidrogênio gasoso, forma-se o cloreto de cromila,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , um líquido marrom-avermelhado (p.e.=  $117^\circ\text{C}$ ) cuja reação de hidrólise é representada pela equação :



Neste caso, o equilíbrio é, na prática, completamente deslocado para a direita, isto é, cloreto de cromila é um típico cloreto de ácido [14].

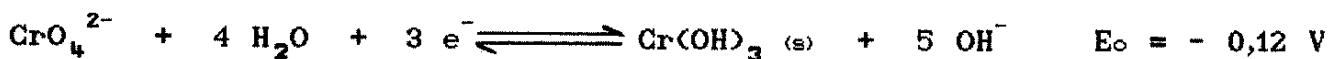
## 2.6. PROCESSOS DE ÓXIDO-REDUÇÃO ENTRE AS ESPÉCIES (III) E (VI)

### 2.6.1. Aspectos Gerais

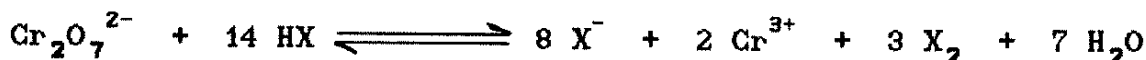
As soluções ácidas de Cr(VI) são oxidantes fortes [13],



mas em meio básico o seu poder é muito reduzido :



Sais de Cr(VI) em solução ácida, por exemplo, irão oxidar HI a frio e até HBr e HCl a quente. As reações são esquematizadas pela equação [14] :

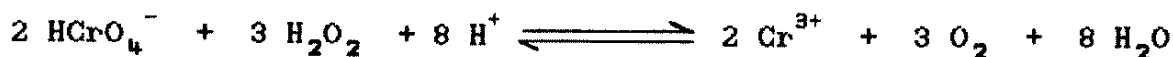




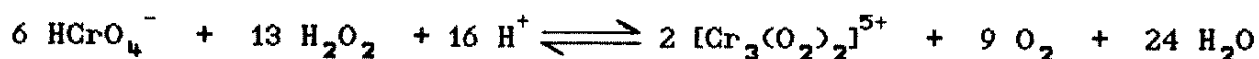
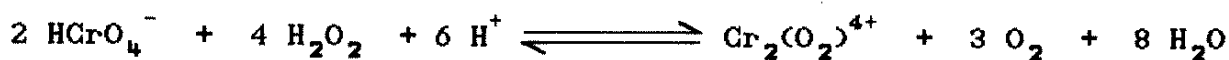
Uma mistura de volumes iguais de uma solução saturada de  $K_2Cr_2O_7$  e  $H_2SO_4$  concentrado (chamada de "solução sulfocrômica"), que possui propriedades oxidantes muito poderosas, foi muito utilizada em laboratório para a limpeza de vidraria.

O mecanismo de oxidação de Fe(II) e outros íons comuns pelo Cr(VI) tem sido estudado em detalhe; com redutores de um e dois elétrons, respectivamente, Cr(V) e Cr(IV) são formados inicialmente. Por outro lado, a reação com  $H_2O_2$  em solução ácida tem um mecanismo muito complexo e ainda não muito bem compreendido [10].

Quando soluções ácidas de dicromato são tratadas com peróxido de hidrogênio, uma cor azul intensa aparece rapidamente mas não persiste muito. A reação total é [10] :



mas dependendo das condições, as espécies intermediárias podem ser caracterizadas. A temperaturas abaixo de  $0^\circ C$ , espécies catiónicas verdes são formadas [10] :



A espécie azul, que é um dos produtos à temperatura ambiente :



decompõe-se facilmente, dando Cr(III), mas pode ser extraída em éter, onde é mais estável, e, na adição de piridina à solução etérea, formar o composto  $pyCrO_3$ , diamagnético [10].

A ação de  $H_2O_2$  em soluções neutras ou levemente ácidas de dicromatos de potássio, amônio ou tálio leva à formação de sais azul-violáceos, diamagnéticos e violentamente explosivos, que devem conter o íon  $[Cr^{IV}O(O_2)_2OH]^-$  [10].

No tratamento de soluções alcalinas de cromato com peróxido de

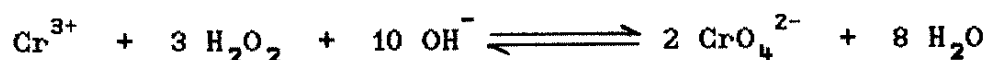
hidrogênio 30%, os peroxocromatos marrom-avermelhados  $M^I_3CrO_8$ , paramagnéticos, podem ser isolados. O íon  $[Cr(O_2)_4]^{3-}$  tem estrutura dodecaédrica e pode ser convertido ao  $[CrO(O_2)_2OH]^-$ , evidenciando a existência do seguinte equilíbrio [10] :



A decomposição do  $CrO_8^{3-}$  dá o íon cromato,  $CrO_4^{2-}$ .

A detecção por RPE destes íons de Cr(V),  $d^1$ , usualmente em ambientes axialmente simétricos, é relativamente simples. A redução de Cr(VI) por ácido oxálico, ácido cítrico, isopropanol e vários outros redutores orgânicos, proporcionam intermediários de Cr(V), de variadas meias-vidas, detectáveis por RPE [32] e, na dissolução de cromatos (VI) em ácido sulfúrico 65%, soluções azuis contendo espécies de Cr(V) são formadas [33].

Enquanto derivados de Cr(VI) são facilmente reduzidos em solução ácida a sais de Cr(III), que são os mais estáveis sob estas condições, derivados de Cr(III) são facilmente oxidados a cromatos em soluções alcalinas por halogênios livres,  $H_2O_2$ , etc [14] :



Em solução ácida, a oxidação é mais difícil. Clorato, ácido perclórico concentrado quente, dióxido de chumbo, bismutato de sódio, persulfato-nitrato de prata e oxidação anódica são os oxidantes típicos requeridos. O produto consiste de íons policromato ou, a altas concentrações de cromo ou baixas concentrações de água, do óxido  $CrO_3$  [18].

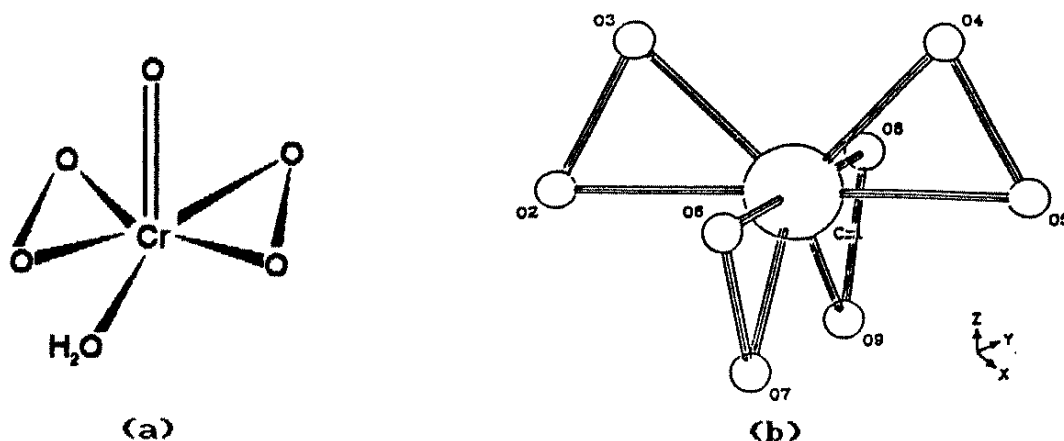


Figura 2.3 : Estruturas de espécies peroxicromicas. (a)  $\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [122a],  
 (b)  $\text{CrO}_8^{3-}$  [122b].

### 2.6.2. Redução Ácida de Cr(VI)

A instabilidade de Cr(VI) em meio ácido já era conhecida no início dos anos 30. Smith [34], em 1934, citando o livro de Lundell e colaboradores [35] onde é estabelecido que a oxidação do cromo por ácido perclórico concentrado quente (na determinação deste em cromita, ferrocromo e aço inox, veja seção 3.6.2) nunca é completa (rendimento máximo de 99,5%), propõe um mecanismo com base numa suposta formação de peróxido de hidrogênio como produto de decomposição do  $\text{HClO}_4$ , 70% submetido a aquecimento até ebulição (veja seção 3.3).

Altman [36] e Altman e King [37], estudando reações de troca isotópica no sistema Cr(III)/Cr(VI), observaram que, a  $95^\circ\text{C}$ , o Cr(VI) reage para produzir Cr(III), mesmo quando a mistura reacional é preparada a partir de soluções estoque filtradas através de vidro sinterizado. Esta redução é de 20 a 50% quando se aquecem por 16 dias,

soluções aproximadamente  $10^{-4}$  M em Cr(VI) em presença de  $\text{HClO}_4$  0,11 M e  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$  0,045 M. Quando a concentração de Cr(VI) sobe para valores acima de  $10^{-3}$  M, as outras condições sendo mantidas constantes, a redução cai para valores da ordem de 1 a 3%. Para soluções 0,04619 M em Cr(VI), na presença de Cr(III) em concentrações entre 0,001784 e 0,1338 M e concentração de  $\text{HClO}_4$  variando de 0,0492 M a 0,9125 M, em 16 dias de aquecimento a  $95^\circ\text{C}$ , não foi observada a redução. Estes resultados indicam que a redução ocorre em velocidade apreciável apenas quando a concentração de Cr(VI) é baixa ( $\leq 10^{-4}$  M). Os autores atribuíram a redução à presença, em solução, de impurezas orgânicas que não foram removidas pela filtração. Num estudo mais recente, Mascioli [19] determinou que, em 420 minutos a  $95^\circ\text{C}$ , uma solução  $1,0 \times 10^{-4}$  M de Cr(VI) em  $\text{HClO}_4$   $1,0 \times 10^{-3}$  M apresenta uma redução da ordem 17,6%. Nestas mesmas condições, a  $80^\circ\text{C}$ , a redução é de 3,2% e, em 180 minutos a  $95^\circ\text{C}$ , esta é de 2,0%.

Na literatura, é frequente encontrar citadas algumas observações e/ou precauções a se considerar durante o percurso de um dado procedimento analítico. Harzdorf [38], por exemplo, atribui que a maioria dos erros na determinação de Cr(VI)/Cr(III) são produto de inadequada utilização de métodos de separação e quantificação que motivam a redução do Cr(VI), associados com a ignorância dos fenômenos redox que alteram as características das amostras e soluções padrão.

Greenberg e Zeisler [39], na determinação de cromo em matrizes biológicas, encontraram que a extração de Cr(VI) em soluções de tribenzilamina-clorofórmio é bastante dependente das condições de acidez empregadas e do tempo requerido para a extração, toda vez que uma fração importante do Cr(VI) é reduzida a Cr(III). Neste caso são requeridas fortes condições de oxidação, controle de temperatura e habilidade manual para se manter o cromo no estado de oxidação (VI).

Jong e Brinkman [40] encontraram ausência total de Cr(VI) em amostras de água de mar acidificadas a pH 2, com o propósito de

preservar o Cr(III), analisadas 24 horas ou mais após a amostragem, sugerindo assim a redução do Cr(VI) a Cr(III).

Haight e colaboradores [3] observaram que o Cr(VI) é reduzido a Cr(III) em soluções aquosas contendo concentrações de íon hidrogênio maiores que 1 M, comportamento atribuível, segundo eles, à oxidação da água pelo Cr(VI). Em soluções de Cr(VI)  $5,41 \times 10^{-5}$  e 1 M de HCl, Tong e Johnson [41] observaram uma diminuição na absorvância da ordem de 0,5% após dois dias mantidas a 45°C.

Collins e colaboradores [4] mostraram que o Cr(VI) em concentrações baixas,  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  M, é reduzido a Cr(III) em HClO<sub>4</sub> concentrado (redução total em poucos minutos) e HClO<sub>4</sub> 1 M (80% de redução do Cr(VI) em 5 dias) à temperatura ambiente, obtendo como produtos da redução diversas espécies de Cr(III). Resultados similares foram obtidos quando se usaram ácidos nítrico, clorídrico e fórmico [42-44]. A Figura 2.4 mostra a redução de Cr(VI), adicionado em quantidade de nanogramas, a diversos meios, à temperatura ambiente.

Estas últimas observações parecem mostrar uma contradição aparente com o tão difundido conceito analítico de assumir as soluções aquosas ácidas de Cr(VI) como "indefinidamente estáveis" (usadas como padrões de espectrofotometria, por exemplo). Por outro lado, Carey [45] repadronizou uma solução de dicromato de potássio estocada a 23 anos, num frasco de vidro com capacidade de 8 L (2/3 ocupados pela solução) fechado com rolha de cortiça comum, e encontrou um fator de 1,001 contra os 1,004 M apresentados na época da preparação. Além disso, algumas das observações de redução ácida poderiam ser atribuídas à oxidação de impurezas orgânicas pelo Cr(VI), muito usado para oxidar vários tipos de compostos orgânicos.

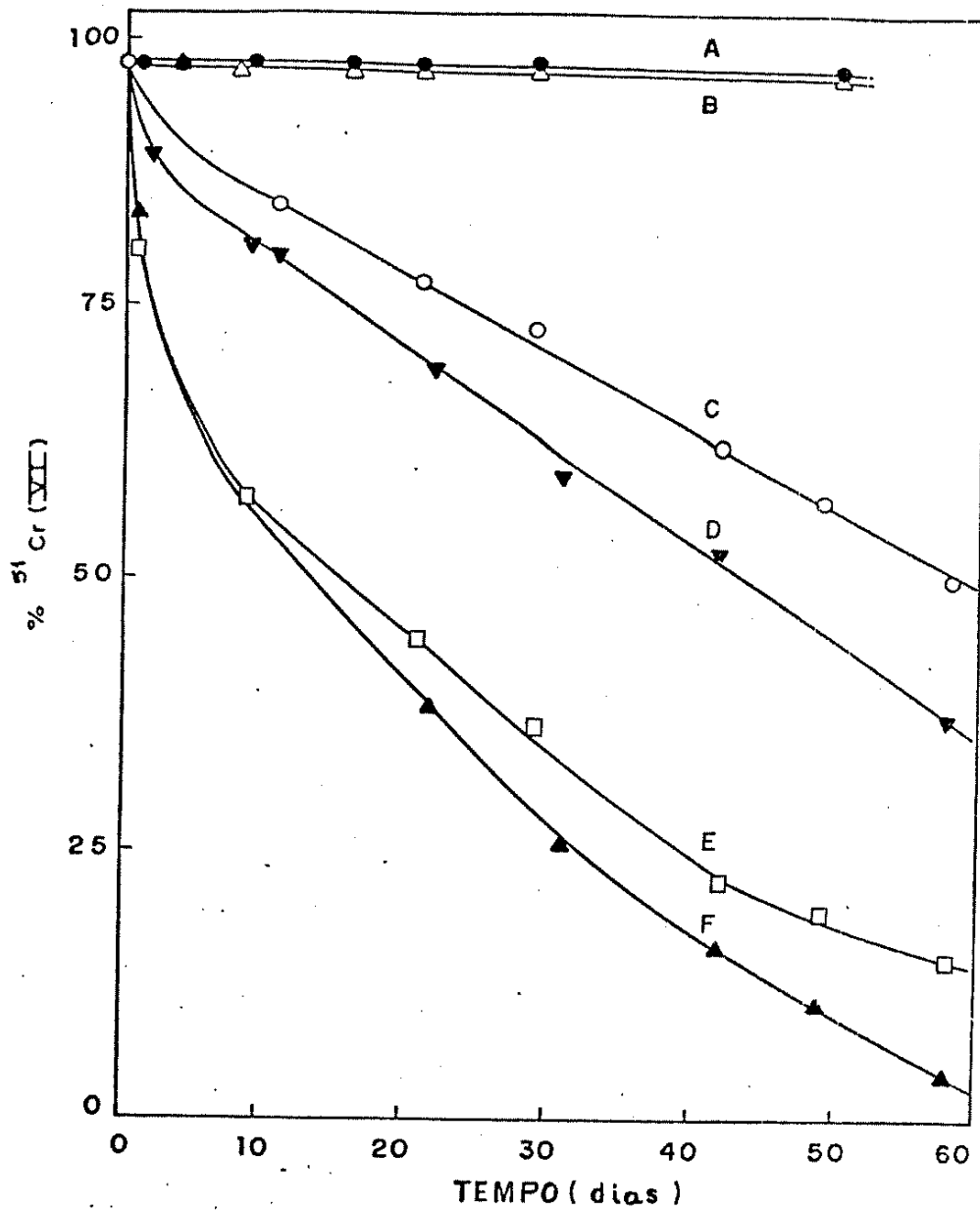


Figura 2.4. Comportamento de traços de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  em diferentes meios [44]. A, NaCl 0,01 M; B, NaCl 0,02 M; C,  $\text{HClO}_4$   $10^{-4}$ ; D, HCl  $10^{-4}$ ; E,  $\text{HClO}_4$  0,01 M; F, HCl 0,01 M.

## 2.7. ESPECIAÇÃO DE CROMO

### 2.7.1. Aspectos Gerais

Nas últimas décadas a química analítica do elemento cromo cresceu consideravelmente, sendo desenvolvidas e implementadas novas técnicas analíticas visando o aumento nos níveis de sensibilidade na determinação do elemento e a especificação das diferentes formas iônicas do cromo.

Dois aspectos globais podem ser considerados responsáveis pela necessidade de um avanço na química analítica do cromo : 1) a grande quantidade de resíduos emitidos pelas indústrias têm modificado sensivelmente os ambientes de muitos sistemas geológicos e biológicos e 2) a importância que este elemento possui no âmbito da saúde tanto do ponto de vista da sua toxicologia como também no sentido da sua importância como elemento essencial na vida de muitos seres vivos.

O cromo, em comum com vários outros elementos biologicamente ativos, apresenta sérios riscos tóxicos a níveis de exposição e dosagens elevados, mas, também, a sua deficiência pode ser associada com alguns efeitos clínicos e biológicos reversíveis [46]. O Cr(VI) tem se mostrado tóxico em experimentos com animais e o Cr(III), em determinada dose, essencial para o metabolismo animal. Ele é necessário para manter normal o fator de tolerância de glicose, por exemplo [47].

Alguns modelos teóricos [48,49] prevêem, a partir de considerações termodinâmicas e cinéticas, que o cromo(III) na forma de  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$  e o cromo(VI) na forma de  $\text{CrO}_4^{2-}$  são as únicas formas químicas encontradas nas águas naturais, sendo que em águas bem oxigenadas, o que seria a maioria dos casos, os cálculos mostram que a forma estável do cromo seria o Cr(VI). Não obstante, estas conclusões encontram-se em desacordo com muitos dados analíticos obtidos. Têm sido apontadas como causas destas discrepâncias, entre outras : 1) uma cinética de oxidação extremamente lenta; 2) a ausência de dados

relativos à existência de complexos de Cr(III); 3) a redução de Cr(VI); 4) perdas de Cr(VI) e Cr(III) por adsorção e 5) a grande variedade de técnicas de especiação usadas [38,50]. Entretanto, dados analíticos obtidos de análise de amostras de águas naturais coletadas em ambientes poluídos e não poluídos mostram as mesmas discrepâncias [51].

Muitas contradições no que diz respeito às relações de especiação Cr(VI)/Cr(III) podem ser explicadas, sem dúvida, em termos dos fatores associados com a complexidade da matriz analítica em questão e aos procedimentos analíticos na determinação, incluindo os procedimentos de separação. Na prática, muitos fatos permanecem ainda no nível da suposição e especulação.

#### 2.7.2. Métodos de Separação e Determinação

Uma infinidade de procedimentos podem ser utilizados para se separar e identificar as várias espécies de cromo em diversos tipos de materiais. Estes foram motivos de várias revisões [18,52,53].

Neste trabalho, utilizou-se para a separação das frações de Cr(VI) das de Cr(III), dois métodos bem estabelecidos : a precipitação de Cr(VI) como  $PbCrO_4$  (veja seção 5.6.1) e a cromatografia de troca iônica em colunas de baixa pressão (veja seção 5.6.2).

Para a detecção das espécies foram utilizadas a radiometria (seção 5.5) e a espectrofotometria no ultravioleta e visível.



## CAPÍTULO 3 :

# A QUÍMICA DO ÁCIDO PERCLÓRICO E DOS PERCLORATOS

### 3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O ácido perclórico é um solvente versátil. À temperatura ambiente se comporta geralmente como um ácido prótico simples, dissociando-se quase completamente em  $H^+$  (ou  $H_3O^+$ ) e  $ClO_4^-$ , tanto em soluções aquosas diluídas quanto em soluções aquosas concentradas (baixa atividade de água). É considerado uma substância relativamente segura à temperatura ambiente, ainda que concentrado (70-72%): se entra em contato com a pele ou roupas pode ser simplesmente lavado com água sem nenhuma reação aparente [54].

Por outro lado, quando ácido perclórico concentrado é aquecido até próximo de seu ponto de ebulição normal (203°C) ele se torna um potente agente desidratante e oxidante. Ácido perclórico quente é um agente efetivo para a decomposição de grande parte dos materiais orgânicos (oxidação a  $CO_2$  e  $H_2O$ ) e leva muitos materiais inorgânicos a estados de oxidação mais altos [54].

Surpreendentemente, pouco é conhecido sobre a influência da temperatura na reatividade do  $HClO_4$  concentrado, embora se saiba que vários materiais orgânicos reagem com  $HClO_4$  a temperaturas bem abaixo de 200°C. Estas reações são principalmente do tipo das que produzem ésteres de perclorato. A instabilidade (tendência a explodir) destes compostos quando concentrados é a principal razão para que o  $HClO_4$  seja temido. Por outro lado, soluções diluídas destes compostos em  $HClO_4$  frio (ou em outros solventes) parecem ser estáveis indefinidamente [55].

A dependência da concentração na reatividade do  $HClO_4$  é similarmente desconhecida, e muito poucos trabalhos têm sido realizados

para que se obtenha esta informação. Acredita-se amplamente (baseado em trabalhos feitos há mais de 60 anos) que quando  $\text{HClO}_4$  concentrado (70-72%) é diluído a cerca de 50% com água, ele é "inativado". Alguns procedimentos empregam uma evaporação lenta da água destas soluções inativas para aumentar controladamente o poder oxidante [56].

### 3.2. ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO ÍON PERCLORATO

Medidas de difração de raios-X no perclorato de hidrônio cristalino feitas por Lee e Carpenter [57] indicam que o íon perclorato tem geometria tetraédrica quase perfeita e uma distância média de ligação Cl-O de 1,42 Å. Em água sua condutância limite é  $67,32 \pm 0,06$  [58]. Uma diferença no poder de refração molar entre os íons perclorato e cloreto de  $6,66 \pm 0,06$  foi encontrada através de medidas do índice de refração de suas soluções aquosas [59]. A entalpia padrão de formação do íon perclorato em soluções aquosas infinitamente diluídas a 25°C foi determinada por dois diferentes grupos de pesquisadores; seus resultados,  $-127,7 \pm 0,8$  kJ/mol [60] e  $-129,2 \pm 0,3$  kJ/mol [61], estão em boa concordância.

Espectros fotoeletrônicos de raios-X [62] e espectros de fluorescência [63] foram investigados para o estudo das ligações e da estrutura eletrônica do ânion perclorato. Os resultados indicam que os orbitais 3d do cloro participam nas ligações  $3d\pi(\text{Cl})-2p\pi(\text{O})$  e  $3d\sigma(\text{Cl})-2s(\text{O})$ . As contribuições relativas dos orbitais 3d do cloro aos níveis de ligação  $\sigma^-$  e  $\pi^-$  foram avaliados pela comparação das intensidades relativas no espectro L do cloro [63].

O número de hidratação do íon perclorato tem um valor médio de 4, de acordo com Symons e Waddington [64] que basearam sua determinação em espectros Raman e infravermelho de soluções aquosas. Parece que cada átomo de oxigênio pode ser ligado por uma ponte de hidrogênio a uma molécula de água. Espectros Raman de várias soluções aquosas de

perclorato foram interpretados e avaliados como uma função da concentração para o estudo dos estados dos íons perclorato e suas interações com íons metálicos [65].

O efeito dos íons perclorato na estrutura da água, baseada em pontes de hidrogênio, foi examinada pela espectrofotometria infravermelho [66]. Fortes evidências da quebra da estrutura da água pelos íons percloratos foram encontradas com a observação que a densidade ótica da banda a  $2100\text{ cm}^{-1}$  (banda de combinação da água) decresce com o aumento da concentração de perclorato, enquanto que a banda a  $3590\text{ cm}^{-1}$  (banda fundamental da água) aumenta. Nenhuma banda de absorção foi detectada na região de  $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ , que poderia indicar pontes de hidrogênio entre a água e o íon perclorato, e a banda fundamental do íon perclorato permanece inalterada. Isto sugere que a interação que causa a alteração da estrutura da água é puramente iônica.

Estudos de RMN de soluções de perclorato deram algumas pistas da interação dos íons perclorato com solventes e cátions metálicos. Berman e Stengle [67] encontraram que íons perclorato livres em solução têm um maior tempo de relaxação que aqueles em contato tipo par-iônico com cátions, como indicado pelas larguras das linhas no RMN para o cloro-35. Eles escreveram que a tendência dos íons perclorato a formar pares-iônicos é favorecida por alta razão carga/raio do cátion, baixa constante dielétrica do solvente e baixa força básica do solvente. Craighead e Bryant [68] encontraram evidências de uma fraca complexação entre íons manganoso e perclorato. Baseados nas medidas do tempo de relaxação no RMN de cloro-35, estimou-se uma velocidade de  $3 \times 10^4$  a  $3.6 \times 10^7\text{ s}^{-1}$  para o processo de troca iônica no sistema perclorato-íon manganoso. Estudos de relaxação de quadrupolo de perclorato em solução aquosa foram também descritos por Reimarsson e colaboradores [69]. Um estudo de ressonância magnética protônica da interação de percloratos com ácido perclórico anidro forneceu evidência da formação do ânion

$\text{H}(\text{ClO}_4)_2^-$  ligado por ponte de hidrogênio [70].

O íon perclorato foi considerado, durante muito tempo, um ânion não coordenável e idealmente apropriado para evitar complexação competitiva e para manter um meio iônico constante em estudos de equilíbrios complexos. Entretanto, descobertas feitas no início da década de 60 e as várias investigações que se seguiram provaram que esta concepção é falsa [71,72]. Embora a basicidade do íon perclorato seja muito fraca, ele é capaz de complexar íons metálicos na ausência de competição excessiva do solvente ou outros ligantes. Várias evidências agora dão suporte a este fato que já foi bastante polêmico (veja seção 3.4., a seguir).

### 3.3. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO ÁCIDO PERCLÓRICO

Muitas medidas têm sido feitas das propriedades físicas de soluções aquosas de ácido perclórico, como :

- densidade de soluções aquosas a várias temperaturas [73];
- pontos de congelamento vs composição, para identificar hidratos [73];
- pressões de vapor e coeficientes de atividades [74];
- pontos de ebulição vs composição [74];
- viscosidades [73];
- tensão superficial [75];
- medidas de índice de refração [76];
- condutância, coeficientes de difusão e medidas relacionadas [73,77].

Espectros Raman e de RMN têm sido utilizados para o estudo do grau de dissociação do ácido perclórico em soluções aquosas [78,79].

O ácido perclórico é um dos ácidos mais fortes conhecidos. Em água, ele é completamente ionizado nas soluções mais concentradas e completamente dissociado até 4 M [80]. Como um ácido forte, é

especialmente útil na medida dos valores de pK e forças relativas de bases muito fracas. Para isso, funções de acidez de Hammett foram medidas por vários pesquisadores [81,82].

Certos redutores fortes são oxidados pelo ácido perclórico à temperatura ambiente. O aumento da concentração de  $\text{HClO}_4$  favorece sua velocidade de reação como oxidante, sugerindo que a forma protonada, e não o íon perclorato, seja a espécie ativa [83]. Um destes redutores é o  $\text{Cr(II)}$  [84].

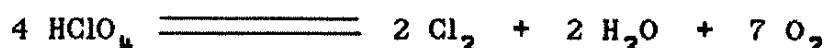
São conhecidos cinco diferentes hidratos para o ácido perclórico :  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (contém 84,79% de  $\text{HClO}_4$ , P.F. =  $49,9^\circ\text{C}$ ),  $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (73,60% de  $\text{HClO}_4$ , P.F. =  $-20,7^\circ\text{C}$ ),  $\text{HClO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (69,05% de  $\text{HClO}_4$ , P.F. =  $-32,1^\circ\text{C}$ ), formas  $\alpha$  e  $\beta$  de  $\text{HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (65,02% de  $\text{HClO}_4$ , P.F. =  $-40,2^\circ\text{C}$ ) e  $\text{HClO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  (61,44% de  $\text{HClO}_4$ , P.F. =  $-45,6^\circ\text{C}$ ). O perclorato de dioxônio (ácido perclórico diidratado 73,60% de  $\text{HClO}_4$ , m/m) entra em ebulição a  $203^\circ\text{C}$ , é higroscópico e forma "fumos" em atmosfera úmida. Pode ser preparado por destilação do  $\text{HClO}_4$  70-72% a 2-7 mmHg, sendo recomendado como padrão primário em acidimetria [85].

O ácido anidro tem ponto de fusão igual a  $-112^\circ\text{C}$  e explode ao redor de  $90^\circ\text{C}$ , é incolor, higroscópico, volátil, extremamente reativo e instável, não podendo ser armazenado por mais de 10 dias à temperatura ambiente (explode espontaneamente) [55].

A composição do azeótropo  $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$  (que é o reagente disponível comercialmente) apresenta 72,4% de  $\text{HClO}_4$ , tendo ponto de ebulição próximo de  $203^\circ\text{C}$ . Pode ser preparado pela ebulição de soluções aquosas do ácido à pressão atmosférica, verificando-se apreciável decomposição a cloro, óxidos de cloro e oxigênio [55].

Soluções de ácido perclórico são decompostas termicamente ou por exposição à radiação ionizante. Estudos de decomposição térmica indicam uma energia de ativação para a decomposição de  $94,39 \text{ kJ/mol}$  [86], um efeito autocatalítico para  $\text{HClO}_4$  65-100% (em massa) [87], e catálise heterogênea por óxidos de ferro, cobre ou cromo [88].

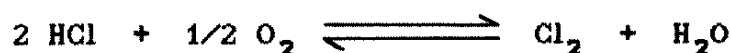
Segundo Zinov'ev e Tsentsiper [89], a decomposição térmica do ácido perclórico (83-100%) na fase líquida, pode ser descrita pela equação :



podendo se detectar também pequenas quantidades de óxidos de cloro. O fato de que a diluição do  $\text{HClO}_4$  influencia a velocidade de decomposição é uma das pistas para a elucidação do mecanismo de decomposição. O fenômeno foi atribuído a um decréscimo na concentração da forma covalente,  $\text{HOClO}_3$ , e um acréscimo na concentração da forma ácida,  $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ , que é mais estável que a primeira. O primeiro passo na decomposição é a ruptura da ligação  $\text{HO}-\text{ClO}_3$ , que é seguido por um processo em cadeia. Essa decomposição também foi estudada por espectrometria de massa (EM) em um fio de platina quente [90]. A aproximadamente  $1000^\circ\text{C}$  a reação foi principalmente heterogênea e o modo de decomposição dominante foi :



A presença de  $\text{Cl}_2$  foi explicada em termos do seguinte equilíbrio :

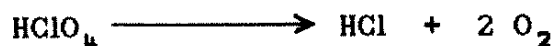


não sendo encontrados intermediários. As investigações de Fisher [91] na decomposição térmica de ácido perclórico 72% (ponto de ebulição constante) por EM resultaram num quadro diferente, com a formação de  $\text{ClO}$  e  $\text{ClO}_2$  como principais produtos (detectáveis a partir de  $150^\circ\text{C}$ ) e de  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{ClO}_3$  e  $\text{HOCl}$  em menores proporções.

Em um outro estudo da decomposição do ácido perclórico, os produtos  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{ClO}_2$  e  $\text{Cl}_2\text{O}$  foram encontrados por análise cromatográfica [92].

Dependendo da natureza do cátion, óxidos podem catalisar a decomposição do vapor de ácido perclórico em diferentes faixas de

temperatura. A análise química dos produtos gasosos revela que, na maioria dos catalisadores, a decomposição ocorre de acordo com a equação proposta por Zinov'ev e Tsentsiper [93], sendo que a reação :

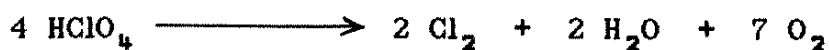


ocorre em pequena extensão. Com óxido de cromo(III) (o mais ativo dos catalisadores [93]), no entanto, uma considerável quantidade de  $\text{ClO}_2$  foi encontrada a  $130^\circ\text{C}$ . Análises químicas de catalisadores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  revelam que a substância é oxidada durante a reação. A extensão da oxidação aumenta com a temperatura até  $220^\circ\text{C}$ . Um súbito aumento na velocidade de oxidação ocorre a  $170^\circ\text{C}$ . Acima de  $220^\circ\text{C}$ , o conteúdo de oxigênio ativo do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  decresce, o que pode provavelmente ser atribuído à evaporação de  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{CrO}_3$ . O conteúdo de oxigênio ativo no  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , a  $170^\circ\text{C}$ , aumenta com o tempo de reação; entretanto, após 180 minutos, apenas uma pequena mudança é observada, e finalmente um valor de saturação é atingido. Também foi observado que a quantidade de ácido perclórico decomposta não é diretamente proporcional ao tempo de reação, provavelmente devido à mudança ocorrida na composição do catalisador. Solymosi e Böröcsök [94] encontraram que a atividade de catalisadores de óxidos de cromo decresce com o número de oxidação do elemento ( $\text{Cr(III)} > \text{Cr(IV)} \gg \text{Cr(VI)}$ ) e que a atividade do óxido de  $\text{Cr(III)}$  cai devido à oxidação superficial do mesmo.

A decomposição catalítica, na maioria dos casos, segue uma cinética de primeira ordem, o que significa que a etapa determinante da reação é, provavelmente, a quemisorção do  $\text{HClO}_4$  nos catalisadores. Uma notável exceção é o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , no qual a reação é de ordem zero. Neste caso a etapa determinante da reação pode ser a decomposição dos íons percloratos superficiais. A comparação das influências catalíticas exercidas por óxidos metálicos na decomposição do  $\text{HClO}_4$  com as estabilidades térmicas dos percloratos correspondentes revelam uma estreita relação : os óxidos mais ativos dão os percloratos mais

instáveis. De acordo com isso, foi concluído que a decomposição catalítica do ácido perclórico acontece através da formação e decomposição do íon perclorato na superfície do catalisador [93].

Em um trabalho mais antigo, procurando explicar algumas propriedades redutoras do ácido perclórico, Smith [34] sugeriu as seguintes reações de decomposição :



A última reação seria muito menos intensa que a primeira e intensificada pelo aumento da "força" do ácido. Porém, a formação de peróxido de hidrogênio como produto da decomposição nunca foi testada ou verificada por estudos posteriores.

#### 3.4. COMPLEXOS DE PERCLORATO

A coordenação de perclorato por diversos íons metálicos tem sido bem estabelecida, embora na maioria dos casos a ligação metal-perclorato seja um tanto fraca e chamada de "semi-coordenação" [72]. A coordenação que pode ser reconhecida no estado sólido pode frequentemente quebrar em solução, particularmente em meio aquoso (o solvente substitui o perclorato coordenado).

Um quadro conciso dos complexos de perclorato foi feito por Rosenthal [71] em 1973. Um ano depois, a possibilidade de coordenação de percloratos em meio aquoso foi revisada por Johansson [72]. Desde a publicação destes dois artigos, vários trabalhos relatando novos achados nos complexos de perclorato foram apresentados [95].

O íon perclorato, altamente simétrico, é uma base dura e cai na categoria dos ânions relativamente não polarizáveis e não coordenáveis, como o  $\text{BF}_4^-$  e o  $\text{PF}_6^-$  [95]. Sua habilidade para coordenar fortemente com íons metálicos é portanto limitada. Quando a coordenação





### 3.5. SISTEMAS CROMO-PERCLORATO

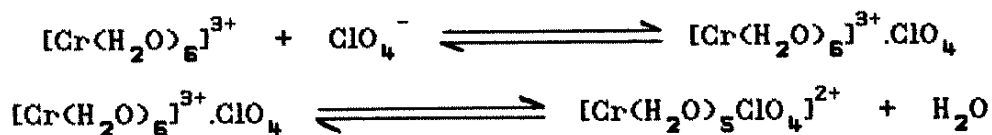
#### 3.5.1. O Perclorato de Cromo(III)

O perclorato de cromo(III) forma hidratos com 10, 9, 6, 5 e 3 moléculas de água [93]. A decomposição térmica do perclorato de cromo hidratado foi estudada por análise térmica e medidas cinéticas [93]. É o perclorato metálico mais instável já investigado. O perclorato de cromo anidro não pode ser obtido por aquecimento da amostra. Dados termogravimétricos e análises dos produtos mostram que, a temperaturas mais baixas, ácido perclórico é parcialmente removido. Na faixa de 135 a 160°C, desidratação e decomposição irreversível do perclorato ocorrem simultaneamente. Os produtos dessa decomposição são :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  e  $\text{O}_2$ , e a energia de ativação é igual a 73,2 kJ/mol [93].

Várias propriedades físico-químicas de soluções aquosas de perclorato de cromo(III) (e de outros percloratos), tais como viscosidade, densidade e condutividade elétrica, foram determinadas, por Hognas [96], para a faixa de 20 a 35°C.

#### 3.5.2. Complexos Cr(III)-perclorato

O primeiro trabalho reportando a formação de um complexo interno de perclorato com Cr(III) foi o de Jones e Bjerrum [97], que estudaram os espectros UV/VIS de Cr(III) em ácido perclórico até 10,63 M e propuseram, a partir de estudos cinéticos, o seguinte mecanismo (onde se supõe que seja formado anteriormente um complexo de esfera externa) :



Na solução 10,63 M em ácido perclórico, mais da metade do cromo estaria na forma do complexo monoperclorato.

Aggett e Udy [98], também sugeriram, a partir de estudos de

extração de Cr(III) de soluções aquosas de perclorato pelo tributilfosfato e dados espectroscópicos, a formação de  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{ClO}_4]^{2+}$  na faixa de pH entre 1,8 e 2,9 e que este seria o maior constituinte do sistema, pelo menos na região de maior acidez.

Chaabouni e colaboradores [99] conseguiram preparar e caracterizar o perclorato de cromo anidro  $(\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3)$ , um sólido verde-amendoado, a partir de cloreto de cromo e ácido perclórico anidro. O espectro no infravermelho, mostrou que os grupos perclorato estão ligados ao metal na forma bidentada e que há no sólido, possivelmente, a presença de uma espécie monomérica  $[\text{ClO}_2^+]_2[\text{Cr}(\text{ClO}_4)_5]^{2-}$  na qual os ligantes bidentados são fracamente ligados ao metal ou uma estrutura tridimensional na qual os grupos percloratos bidentados de "ponte" são ainda mais fracamente ligados aos átomos de cromo.

Existem citados na literatura outros vários complexos de Cr(III), onde o perclorato é apenas um dos ligantes da esfera interna. Karayannis e colaboradores [100] e Massabni e Nogueira [101], entre outros, anunciaram as sínteses de complexos de Cr(III) com perclorato e uma grande variedade de ligantes orgânicos. A coordenação de perclorato também foi reconhecida em uma variedade de complexos de Cr(III) octaédricos contendo N-óxidos. Um complexo trinuclear de composição  $[\text{Cr}_3(\text{Ph}_3\text{PO})_8(\text{OClO}_3)_3]-(\text{ClO}_4)_6$  também é conhecido [95].

### 3.5.3. Complexos Cr(VI)-perclorato

Através de medidas de solubilidade, condutividade e viscosidade em sistemas  $\text{CrO}_3/\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ , Wolf e Christofzik [1], sugeriram que devido à proporção molar constante (6  $\text{HClO}_4$ :1  $\text{CrO}_3$ ) e à alta condutividade específica da solução saturada de  $\text{CrO}_3$  em  $\text{HClO}_4$  anidro, uma associação do  $\text{CrO}_3$  com  $\text{HClO}_4$ , por pontes de hidrogênio, do tipo per-complexo, é formada (Figura 3.2).

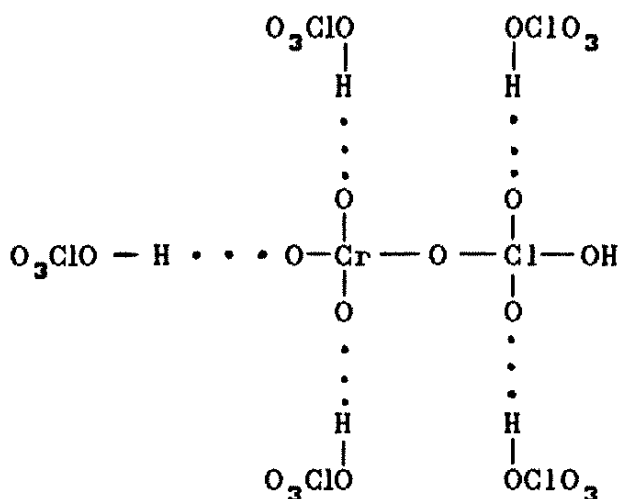


Figura 3.2 : Estrutura do per-complexo entre  $\text{CrO}_3$  e  $\text{HClO}_4$ , proposta por Wolf e Christofzik [1].

Lee e Stewart [25], através de estudos espectroscópicos na região de 230 a 450 nm, sugeriram a formação de  $\text{HCrClO}_7$ , em  $\text{HClO}_4$  3,5 M, a partir da reação representada pela equação :



No entanto este complexo seria bem mais fraco (com ligação consideravelmente iônica) que os formados similarmente com cloreto, fosfato e sulfato (ânions com menor poder de atrair elétrons).

Foi também citado na literatura [102] o perclorato de cromila, com ligantes perclorato bidentados.

### 3.6. APLICAÇÕES DO ÁCIDO PERCLÓRICO NA ANÁLISE QUÍMICA

#### 3.6.1. Generalidades

O ácido perclórico, sozinho ou em combinação com outros ácidos minerais fortes, é frequentemente empregado para dissolver ou decompor materiais orgânicos ou inorgânicos como um passo crucial em suas

análises. Na maioria dos casos, o processo de dissolução é mais eficiente que com qualquer outro ácido. Frequentemente, estados de oxidação mais convenientes das substâncias procuradas são atingidos, o que facilita ou faz possível suas subseqüentes separações ou determinações. Além disso, se sílica é presente, sua determinação pode ser grandemente simplificada pela forte ação desidratante do ácido perclórico concentrado quente [55].

A força de oxidação do ácido perclórico pode ser regulada pelo controle da temperatura e da concentração. Estudos realizados por Smith [54], indicaram que o potencial de oxidação chega até aproximadamente 2,0 volts quando a concentração do ácido em ebulição é de 72%.

No processo de decomposição de amostras com ácido quente, especialmente quando estão envolvidos aquecimento prolongado e evaporação até secura, é importante estar alerta com perdas não intencionais de certos elementos por volatilização. Por outro lado, temos a possibilidade de separação de certos elementos se existem diferenças consideráveis nas suas volatilidades [55].

Assim, o ácido perclórico é usado amplamente na análise de solos, argilas, silicatos, metais, ligas, minérios, materiais orgânicos, etc. [55].

### 3.6.2. Utilização na análise de cromo em diversos materiais

Com relação à volatilidade do cromo, numa mistura ácida destilada a 200-220°C, verificamos que 99,7% do elemento é volatilizado de uma mistura de  $\text{HClO}_4$  e  $\text{HCl}$ , 40% de uma mistura de  $\text{HClO}_4$  e  $\text{HBr}$  e 99,8% de uma mistura de  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [103]. Este comportamento deve ser devido à formação do cloreto de cromila,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , em meio clorídrico. Desta maneira, o cromo pode ser satisfatoriamente separado do manganês em análises de aços contendo altas proporções de cromo.

Willard e Cake foram os primeiros a determinar cromo em aços empregando ácido perclórico concentrado quente para oxidar o cromo a

dicromato [104]. Willard também foi o primeiro a aplicar o ácido perclórico na análise de cromo e vanádio em cromita e ferrocromo [105]. Smith e Smith demonstraram que uma mistura de ácidos perclórico e fosfórico dissolvem rápida e completamente aços cromíferos e aço inoxidável [106]. Seuthe e Schaefer empregaram uma mistura de ácidos perclórico e nítrico para dissolver aços para a análise de cromo e outros elementos [107]. A otimização da determinação de cromo em aços por oxidação com ácido perclórico foi investigada por vários pesquisadores [108,109]. Mais recentemente, métodos espectrofotométricos para a determinação de cromo e manganês foram relatados para a análise de ferro e aços, após o tratamento com ácido perclórico. Análises de chumbo em cromo metálico, após preliminar dissolução e oxidação com ácido perclórico, também foram relatadas [110], além de um método para a determinação de ferro e cobalto em "stellite" (liga não ferrosa de Cr, W, Co e C), baseado no uso da oxidação com ácido perclórico e destilação do cromo como cloreto de cromila para eliminar interferências causadas pelo cromo [111].

Lichtin determinou cromo em alumens de cromo por titulação iodométrica após tratamento com ácido perclórico em ebulição para oxidar Cr(III) a Cr(VI) [112].

Perdas de elementos traço durante mineralização de materiais biológicos (sangue, urina, vegetais e tecidos musculares) por oxidação utilizando uma mistura de ácidos perclórico, nítrico e sulfúrico a quente foram investigadas por Pijck e colaboradores [113], através de métodos radioquímicos, não sendo verificadas perdas de cromo. Fabre e Kahane [114], já na década de 30, utilizaram oxidações com misturas de ácido perclórico para a determinação de cromo e outros elementos em materiais toxicológicos. Este tipo de oxidação é o método escolhido para a destruição de matéria orgânica na qual elementos voláteis como cromo, chumbo e mercúrio, que são perdidos em calcinações, devem ser determinados. Smith e Sullivan obtiveram excelentes recuperações de

cromo de diferentes couros após oxidação com uma mistura de ácidos perclórico, nítrico e sulfúrico [115].

Recentemente, Matyashev e colaboradores [116], com o intuito de obter um método para a oxidação de Cr(III), obtido da dissolução de aços em ácidos não oxidantes, no qual não se utilizasse nitrato de prata (sal de um metal precioso que é utilizado no método do persulfato), indicou o emprego do ácido perclórico concentrado quente. Após resfriamento e diluição, o Cr(VI) foi titulado diretamente com sal de Mohr.

Métodos padrões para a determinação de cromo em ligas metálicas, utilizando ácido perclórico concentrado quente, são mostrados no Apêndice ao final desta tese.

## CAPÍTULO 4 :

### OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho foram :

(i) determinação da solubilidade de  $\text{CrO}_3$  em  $\text{HClO}_4$  concentrado numa ampla faixa de temperatura;

(ii) determinação da distribuição entre as espécies  $\text{Cr(III)}$  e  $\text{Cr(VI)}$  em função da história do sistema quanto ao tratamento térmico;

(iii) separação e caracterização das espécies de cromo geradas no sistema em estudo, utilizando técnicas radioanalíticas e espectroscópicas;

(iv) interpretação dos resultados obtidos, tendo em vista uma explicação para redução ácida de  $\text{Cr(VI)}$  no sistema.



## CAPÍTULO 5 : PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1. PLANO GERAL

Foram realizados, neste trabalho, dois tipos de experimentos, utilizando-se o radiomarcador Cr-51 e/ou espectrofotometria UV/VIS para quantificar o cromo presente em soluções saturadas de Cr(VI) em HClO<sub>4</sub> concentrado; um para determinar a solubilidade de CrO<sub>3</sub> em HClO<sub>4</sub> concentrado a várias temperaturas (na faixa de 50 a 194°C) e outro para verificar o comportamento do sistema com o tempo (a 86°C e à temperatura ambiente). As quantidades de <sup>51</sup>Cr(III) e <sup>51</sup>Cr(VI) de cada alíquota retirada do sistema foram determinados pelo método da precipitação de Cr(VI) como PbCrO<sub>4</sub>. A seguir veremos as descrições das técnicas e métodos utilizados em cada passo destes experimentos.

### 5.2. RECURSOS MATERIAIS

#### 5.2.1. Instrumentação

- 1) Balança Analítica : Sartorius - Modelo 2474  
(sensibilidade : 0,00001 g)  
Fisher Scientific - Modelo A-250  
(sensibilidade : 0,0001 g)
- 2) Centrífuga : Tomy Seiko - Modelo IC.15SN
- 3) Banho Termostático : Haake - Modelo NB 22 (com sistema de circulação)
- 4) pHmetro : Orion Research - Modelo 301
- 5) Agitador Magnético com Placa de Aquecimento : Corning - Modelo PC-351
- 6) Pipetadores : Eppendorf Conforpette - Modelo 4700 (1000 µL)

Drummond Microdispenser - Modelos 225 (25  $\mu\text{L}$ )  
e 275 (100  $\mu\text{L}$ )

7) Bomba de Vácuo : Welch - Modelo nº1400 (com bomba difusora)  
Primar - Modelo 141 tipo 2VC

8) Espectrofotômetro Ultravioleta e Visível : Hewlett Packard  
- Modelo HP8452A ("diode array")

9) Espectrômetros de Radiação Gama

1. Sistema Monocanal composto pelos módulos :

- a. Detector de cintilação sólido, com cristal de NaI(Tl), tipo "poço" (com blindagem de chumbo) :  
Bicron - Modelo MW 2/2
- b. Pré-Amplificador : EG & G Ortec - Modelo 113
- c. Fonte de Alta Voltagem : EG & G Ortec - Modelo 456
- d. Amplificador Linear : EG & G Ortec - Modelo 570
- e. Analisador Monocanal : Hewlett Packard - Modelo 5583A
- f. Contador e Relógio Digital : EG & G Ortec - Modelos  
871 e 776
- g. BIN e Fonte de Eletricidade : Brasele Eletrônica -  
Modelo SE 13-12 e EG & G Ortec - Modelo 4001C

2. Sistema Multicanal interfaciado com um microcomputador  
AT 286, composto pelos módulos :

- a. Detector de cintilação sólido, com cristal de NaI(Tl)
- b. Pré-Amplificador : EG & G Ortec - Modelo 113
- c. Fonte de Alta Voltagem : EG & G Ortec - Modelo 478
- d. Amplificador Linear : EG & G Ortec - Modelo 572
- e. Analisador Multicanal : EG & G Ortec - Modelo 918
- f. BIN e Fonte de Eletricidade : Hewlett Packard -  
Modelo HP 5580B NIM

### 5.2.2. Principais Reagentes

- 1) Ácido Nítrico 65% p.a.,  $\text{HNO}_3$ , CAAL Reagentes Analíticos
- 2) a. Ácido Perclórico 70-72% p.a.,  $\text{HClO}_4$ , Mallinckrodt  
 b. Ácido Perclórico Diidratado (Perclorato de dioxônio)  
 "Constant Boiling",  $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (73,60% de  $\text{HClO}_4$ ),  
 G.Frederick Smith Chemical Company
- 3) Ácido Sulfúrico 95-97% p.a.,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Merck
- 4) Amido Solúvel, May & Baker - Laboratory Chemicals
- 5) Dicromato de Potássio p.a.,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Art Lab
- 6) Dicromato de Sódio p.a.,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , UCB - Bruxelas
- 7) Heptamolibdato de Amônio p.a.,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Vetec
- 8) Hidróxido de Sódio p.a.,  $\text{NaOH}$ , Merck
- 9) Iodeto de Potássio p.a.,  $\text{KI}$ , Ecibra
- 10) Nitrato de Chumbo p.a.,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , Ecibra
- 11) Nitrato de Cromo (III) p.a.,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Vetec
- 12) Permanganato de Potássio p.a.,  $\text{KMnO}_4$ , Distribuidor  
 Analítica
- 13) Peróxido de Hidrogênio 30% p.a. (Peridrol),  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Merck  
 Peróxido de Hidrogênio 30% Comercial, Chemco
- 14) Sulfato Ferroso Amoniacal ACS,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Baker
- 15) Tiosulfato de Sódio p.a.,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Fisher
- 16) Trióxido de Cromo (Óxido de Cromo (VI)) p.a.,  $\text{CrO}_3$ , Baker

### 5.2.3. Material Radioativo

Todo material radioativo foi fornecido pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN-SP), na forma de  $^{51}\text{CrCl}_3$  em meio clorídrico ou  $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$  em solução salina. A atividade total adquirida foi, em todos os casos, de 370 MBq, sendo que a atividade específica (MBq/mg Cr) e o volume de cada lote foram diferentes. A Tabela 5.1 apresenta as especificações de cada lote utilizado.

Tabela 5.1 Características físicas e químicas dos lotes de  $^{51}\text{Cr}$  fornecidos pelo CNEN/SP - IPEN.

LOTE	A	B	C	D	E
Data	23/05/89	04/02/92	14/04/92	16/09/92	23/11/92
Material	CROMATO DE SÓDIO $^{51}\text{Cr}$ , ESTÉRIL	CLORETO DE CROMO- $^{51}\text{Cr}$ NÃO ESTÉRIL	CLORETO DE CROMO- $^{51}\text{Cr}$ , NÃO ESTÉRIL	CLORETO DE CROMO- $^{51}\text{Cr}$ , NÃO ESTÉRIL	CLORETO DE CROMO- $^{51}\text{Cr}$ , NÃO ESTÉRIL
Concentração (MBq/ mL)	48,10	410,0	2.488,6	370,0	1.282,7
Volume (mL)	9,5	1,0	0,15	1,00	0,3
Calibração (MBq)	456,95	410	373,3	370,0	384,8
Atividade Específica (MBq/mg)	16.044,36	5.968	14.266,2	10.965,0	31.160
Forma Química	$\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$	$^{51}\text{CrCl}_3$	$^{51}\text{CrCl}_3$	$^{51}\text{CrCl}_3$	$^{51}\text{CrCl}_3$
Carregador	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM
Forma Física	LÍQUIDO	LÍQUIDO	LÍQUIDO	LÍQUIDO	LÍQUIDO
Atividade (MBq)	370,0	410	370	370	370

## 5.3. PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES E PURIFICAÇÃO DE REAGENTES

### 5.3.1. Generalidades

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (Sistema Nanopure Barnstead). Os materiais de vidro, como pipetas, balões volumétricos, etc., foram lavados com solução alcoólica 2M em hidróxido de potássio, enxaguados, lavados com detergente, enxaguados com água não purificada até não mais se observar a presença de espuma e depois, então, enxaguados com água destilada e, subsequentemente, com água deionizada.

### 5.3.2. Soluções com métodos especiais de preparação

5.3.2.1. Soluções empregadas na determinação de Cr(VI) e Cr(III) pelo método da precipitação de cromato de chumbo [5].

a) Solução de carregador de Cr(VI)

Preparou-se uma solução 0,1 M em  $K_2Cr_2O_7$  a partir do sal purificado.

b) Solução de carregador de Cr(III) (0,01 M, pH  $0,5 \pm 0,1$ )

Para a preparação de 2 L desta solução, 8,003 g de  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , pesados num béquer pequeno, foram transferidos para um balão de três bocas, com capacidade de 1000 mL, e diluídos à aproximadamente 500 mL com água deionizada. Uma boca do balão foi fechada com uma rolha de vidro esmerilhado; à boca central conectou-se um condensador de bola e na outra um termômetro.

O balão foi aquecido através de uma manta conectada a um reostato para controle de temperatura. O reostato foi ajustado para que a mistura permanecesse em ebulição, sem contudo ultrapassar a

temperatura de 100°C, a partir da qual o nitrato de cromo(III) começa a se decompor.

O sistema foi mantido em ebulição por 6 horas. Ao final deste tempo, o interior do condensador, o termômetro e a rolha foram lavados com água deionizada, para arrastar possíveis traços de Cr(III) para o interior do balão. A solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 2 L, onde lhe foram adicionados 49,5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. A solução foi diluída à aproximadamente 1900 mL com água deionizada. O pH foi ajustado para um valor próximo de 0,5, adicionando-se mais HNO<sub>3</sub> caso necessário. Diluiu-se até a marca e procedeu-se à nova leitura de pH para confirmar se este estava na faixa de 0,5 ± 0,1.

c) Solução de precipitação (solução saturada de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

Uma solução saturada de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em água foi preparada adicionando-se Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sólido em excesso e deixando-se, então, o sistema entrar em equilíbrio, à temperatura ambiente.

d) Solução de lavagem

Preparou-se uma solução aproximadamente 0,06 M em Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e ajustou-se a pH 0,5 por adições de ácido nítrico.

### 5.3.2.2. Soluções empregadas na determinação de peróxido pelo método espectrofotométrico do iodeto [117]

a) Solução "A"

O procedimento de preparação [117] para a determinação de peróxidos em soluções aproximadamente neutras indica que devem ser dissolvidos em água, para a obtenção de 250 mL de solução, 16,5 g de iodeto de potássio; 0,5 g de hidróxido de sódio e 0,05 g de heptamolibdato de amônio. Porém, uma particularidade dos nossos

experimentos é a altíssima concentração de ácido presente nas amostras a serem determinadas ( $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{HClO}_4$  70-72%), sendo necessário, de acordo com cálculos estequiométricos, aumentar a quantidade de  $\text{NaOH}$  de 0,5 g para 6,5 g em 250 mL de solução.

b) Solução "B"

Foram dissolvidos 5 g de biftalato de potássio em água, num balão volumétrico de 250 mL.

### 5.3.3. Purificação do ácido perclórico concentrado

O ácido perclórico concentrado p.a. comercial (68,5%, determinado volumetricamente) foi tratado para eliminação de água em excesso e de possíveis impurezas voláteis. O procedimento utilizado é descrito a seguir :

a) Aqueceram-se, num kitassato de 500 mL, 300 mL de ácido perclórico comercial até ebulição (aproximadamente  $200^\circ\text{C}$ );

b) Deixou-se resfriar até  $100^\circ\text{C}$  e, sob agitação constante, ligou-se o kitassato a uma linha de vácuo (protegida por "traps") por aproximadamente 30 minutos, afim de se eliminar os possíveis produtos de decomposição (veja seção 3.3) dissolvidos no ácido perclórico;

c) guardou-se o ácido 70% assim obtido num frasco limpo e seco, muito bem tampado.

## 5.4. PADRONIZAÇÃO DE SOLUÇÕES

Todas as soluções foram padronizadas pelos métodos descritos por Vogel [118]. As de  $\text{CrO}_3$ , usadas para a construção da curva de calibração espectrofotométrica, por dicromatometria; as de  $\text{HClO}_4$  por volumetria de neutralização e as de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por iodometria.

## 5.5. MEDIDAS DE RADIOATIVIDADE

### 5.5.1. Descrição do Espectrômetro de Raios Gama

Os raios gama ( $\gamma$ ) são fótons de alta energia emitidos por núcleos de átomos radioativos durante seus decaimentos, sendo suas energias características dos radioisótopos que os emitem.

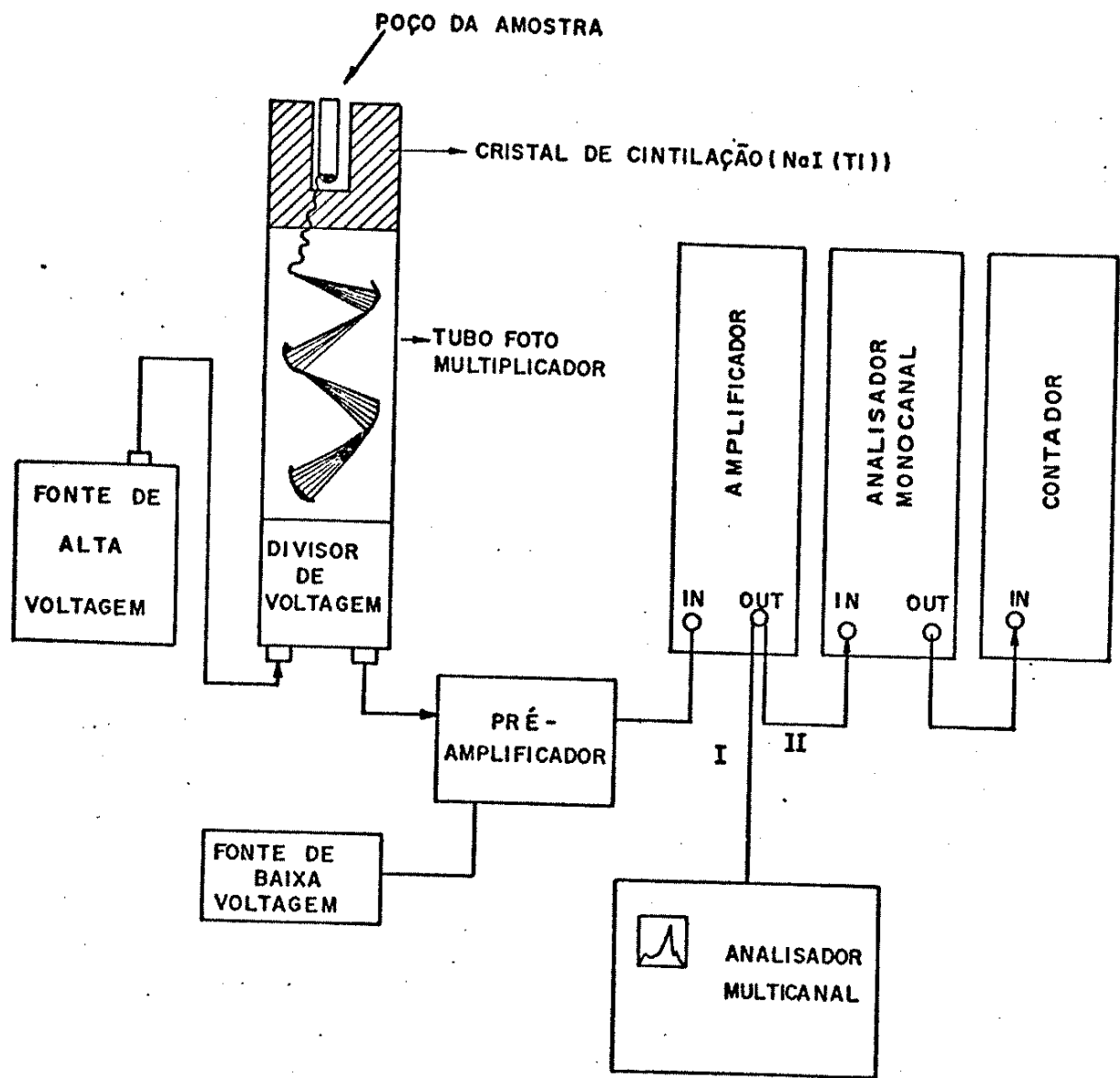
Um excelente instrumento para se contar as radiações  $\gamma$  é o espectrômetro de cintilação sólido, ilustrado pelo diagrama de blocos da Figura 5.1., que pode ser usado tanto para análises qualitativas, quando mede-se a energia do raio  $\gamma$  emitido, quanto para análises quantitativas, quando se mede a intensidade da radioatividade do emissor  $\gamma$ , isto é, o número de contagens por minuto. A intensidade do pico (contagens por minuto) é proporcional à quantidade (número de núcleos) do radioisótopo emissor.

Quando uma amostra de um determinado isótopo radioativo emissor  $\gamma$  é colocada em um poço contendo o cristal de cintilação, cada raio  $\gamma$  emitido que chega ao cristal faz com que este cintile produzindo fótons de luz visível. O número de fótons produzidos é diretamente proporcional à energia da radiação  $\gamma$  absorvida pelo cristal.

Estes fótons chocam-se com o fotocátodo do tubo fotomultiplicador e uma certa porção deles (cerca de 10%) ejetam elétrons, que são acelerados e multiplicados conforme passam de dínodo a dínodo através do fotomultiplicador. Estes elétrons são levados então a uma resistência, onde é produzida uma queda de voltagem, dando origem a um pulso que é diretamente proporcional à energia do raio  $\gamma$  original.

Este pulso entra no pré-amplificador, é amplificado, passando posteriormente para o amplificador, o qual atua no sinal do pré-amplificador mudando a forma e o tamanho do pulso. Este sinal do pulso de voltagem amplificado chega então a um analisador de pulsos monocanal, o qual trabalha somente em uma região do espectro a cada medida.





IN = ENTRADA DE PULSOS  
 OUT = SAÍDA

Figura 5.1 : Diagrama de blocos de um sistema de contagem de raios gama (Espectrômetro de cintilação sólido) [19].

Assim, para se obter um espectro de raios  $\gamma$  por meio de um espectrômetro de cintilação monocanal, é necessário selecionar uma série de faixas de voltagem, isto é, dividir a faixa espectral global do instrumento, e então, determinar a intensidade de pulsos (contagens por minuto) para cada intervalo de energia. Para calibrar a escala em unidades de energia, usa-se um ou mais isótopos com raios  $\gamma$  de energia conhecida.

Já através do sistema analisador de pulsos multicanal, que monitora simultaneamente toda faixa espectral, pode-se determinar as regiões próprias para as contagens de cada radioisótopo e, assim, acertar as condições do sistema monocanal para a análise do isótopo radioativo de interesse. Neste trabalho, entretanto, como o sistema multicanal estava acoplado a um poço diferente daquele do monocanal, este foi usado apenas para medidas qualitativas, ou seja, para a confirmação radionuclídica da ausência de contaminantes no  $^{51}\text{Cr}$  utilizado.

#### 5.5.2. Escolha dos parâmetros de contagem

Medimos os raios  $\gamma$  de 0,320 MeV para o  $^{51}\text{Cr}$  usando um analisador gama monocanal, acoplado a um detector de cintilação sólido de NaI(Tl), tipo poço, envolvido por uma blindagem de chumbo para diminuir o ruído de fundo causado pela radiação ambiente durante as contagens.

Para a escolha dos parâmetros de contagem do sistema monocanal, foi obtido um espectro gama de uma amostra padrão de  $^{51}\text{Cr}$ , através do analisador monocanal. Baseando-se neste espectro, escolheu-se uma "janela de voltagem" de 4,0-6,0 volts. Este espectro foi obtido variando-se a voltagem gradativamente, a cada 0,5 V. Quando o pico de energia total começou a ser detectado, fez-se a corrida mais minuciosa, variando-se a voltagem a cada 0,1 ou 0,2 V.

As condições ideais do sistema monocanal para as medidas de radioatividade do  $^{51}\text{Cr}$ , que foram utilizadas neste trabalho, estão mostradas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Parâmetros do aparelho

Parâmetros do aparelho	Valores estabelecidos
Fonte de alta voltagem	730 V
Ganhos do amplificador	0,9 e 200
"Shaping Time"	0,5 $\mu\text{sec}$
Nível inferior da janela	4,00 V
Nível superior da janela	6,00 V

O tempo de contagem foi determinado pela atividade das amostras, de modo que os erros relacionados às contagens fossem mínimos [15,19]. Para cada contagem foi descontado o ruído de fundo (background).

## 5.6. MÉTODOS DE ANÁLISE

5.6.1. Determinação dos conteúdos de Cr(VI) e Cr(III) pelo método da precipitação de Cr(VI) como  $\text{PbCrO}_4$  [5]

### 5.6.1.1. Procedimento

Foram retiradas alíquotas de 0,1 a 2 mL das soluções a serem determinadas e colocadas em tubos de ensaio limpos. A cada um dos tubos foram adicionados solução de carregador de  $\text{Cr}_n$  (III) (0,01 M, pH  $\approx$  0,5) e solução de carregador de Cr(VI) (dicromato de potássio 0,1M), de modo que se tivesse Cr(VI) suficiente para a precipitação e que o pH no

momento da precipitação fosse por volta de 0,5. Adicionou-se então 1 mL de solução de nitrato de chumbo saturada (precipitante), centrifugaram-se os tubos (A) a 3000 rpm por 4 minutos e transferiram-se os sobrenadantes para novos tubos (B) de ensaio limpos.

Os precipitados amarelos de  $PbCrO_4$  foram lavados (2 x 1 mL) com solução de nitrato de chumbo 0,05M (os tubos (A) eram agitados com o precipitado e a solução de lavagem e centrifugados por mais 4 min) e as soluções resultantes da lavagem adicionadas aos tubos (B) com os respectivos sobrenadantes. Os precipitados (nos tubos A) foram então dissolvidos pela adição de 1 mL de  $HNO_3$  concentrado e 1 mL de  $H_2O_2$  30%. Todos os volumes foram então igualados pela adição de água deionizada e os tubos contados no sistema monocanal.

O teor de  $^{51}Cr(VI)$  é dado por :

$$\% Cr(VI) = [cpm \text{ tubo A} / (cpm \text{ tubo A} + cpm \text{ tubo B})] \times 100$$

onde cpm são os valores de atividade em contagens por minuto, já descontado o background.

#### 5.6.1.2. Considerações a respeito do método utilizado

O método utilizado foi baseado naquele descrito por Ackerhalt e colaboradores [5], que modificaram o método original de Green e colaboradores [119] identificando como "fatores críticos" do método :

a) a influência que a "história" de pH a que a amostra é submetida, antes da precipitação, exerce na separação de  $^{51}Cr(III)/^{51}Cr(VI)$ ;

b) a formação das espécies de  $^{51}Cr(III)$  que podem ser "arrastadas" com o  $PbCrO_4$  quando o pH da amostra é elevado à valores iguais ou maiores que 1,0 durante a precipitação;

c) a dissolução ácida do  $PbCrO_4$  que leva o  $Cr(VI)$  a se manter em solução quando o pH é muito baixo.

O fator "a" é diminuído colocando-se a amostra no pH de precipitação e imediatamente acrescentando-se o chumbo. É importante que a amostra seja homogeneizada com a solução de carregador de Cr(III) antes da adição do carregador de Cr(VI) para se evitar que sejam atingidos valores de pH maiores que os ideais. Estes altos valores de pH levariam à formação de espécies de Cr(III) "arrastáveis" pelo  $PbCrO_4$ . Como a velocidade de formação das espécies de Cr(III) não arrastáveis, a partir das espécies de Cr(III) arrastáveis, seria muito baixa, a simples diminuição de pH já não seria suficiente para levar a amostra ao seu estado original.

Para se evitar problemas com o fator "b", os volumes das soluções de carregadores e da amostra são escolhidos de forma a fornecer um pH de 0,5, que é o valor adequado para a precipitação de  $PbCrO_4$ . O fator "c" é diminuído pelo uso de excesso de íons  $Pb^{2+}$  durante a precipitação e pelo uso de soluções de lavagem contendo o íon.

## 5.6.2. Determinação de Espécies de Cromo por Cromatografia de Troca Iônica a Baixas Pressões

### 5.6.2.1. Preparação das Colunas

Foram preparadas colunas aniônicas e catiônicas, após pré-tratamento das resinas [19], da seguinte maneira :

a) Colunas de troca catiônica : 0,5 mL de resina de troca catiônica Bio-Rad AG50W-X8 (partículas de 100 a 200 mesh), na forma  $Na^+$ , foram tomados com o auxílio de um pipetador plástico e acondicionados em uma coluna de vidro ( $\approx 15 \times 0,5$  mm) com torneira e filtro de PTFE. A coluna foi tratada com a passagem de 10 mL de água deionizada, 0,5 mL de  $Na_2Cr_2O_7$  0,2 M, 6 mL de  $HClO_4$  0,01 M e, por fim, mais 12 mL de água deionizada. A coluna foi sempre mantida com quantidade de água suficiente para cobrir a resina.

b) Colunas de troca aniônica : 0,5 mL de resina de troca aniônica Bio-Rad AG1-X8 (partículas de 200 a 400 mesh), na forma  $\text{Cl}^-$ , foram tomados com o auxílio de um pipetador plástico e acondicionados em uma coluna de vidro ( $\approx 15 \times 0,5$  mm) com torneira e filtro de PTFE. A coluna foi tratada com a passagem de água deionizada em abundância ( $\approx 15$  mL). A coluna foi sempre mantida com quantidade de água suficiente para cobrir a resina.

#### 5.6.2.2. Eluição cromatográfica

Pequenas alíquotas de solução contendo  $^{51}\text{Cr}$  foram adicionadas a 2 mL de água deionizada num tubo de ensaio (referência). Após a contagem do tubo, adicionaram-se 1 mL da solução radioativa no topo da coluna aniônica e 1 mL no topo da coluna catiônica. Após a passagem da amostra através das respectivas colunas, eluiu-se com  $\text{HClO}_4$  0,01 M suficiente para coletar quatro frações de 2 mL e, após isto, cada uma foi lavada com 12 mL de água deionizada para tirar o excesso de ácido perclórico. Os níveis de radioatividade presentes em cada uma das frações coletadas para cada par de colunas e o restante no tubo do qual saíram as alíquotas foram medidos no sistema monocanal previamente descrito.

Estas análises cromatográficas foram utilizadas com o intuito de se fazer a especiação de cromo nas formas Cr(III) e Cr(VI), sem se importar com suas espécies hidrolíticas. Esta forma de análise baseia-se principalmente na hipótese que as espécies hidrolíticas de Cr(VI) são de caráter aniônico enquanto que as de Cr(III) possuem caráter catiônico.

### 5.7. ANÁLISE RADIONUCLÍDICA E RADIOQUÍMICA DO $^{51}\text{Cr}$

Todos os lotes de  $^{51}\text{Cr}$  recebidos foram submetidos a estes testes, que são descritos a seguir :

### 5.7.1. Determinação da Pureza Radionuclídica

Uma pequena alíquota ( $< 1 \mu\text{L}$ ) do material recebido é colocada no fundo de um tubo de ensaio como uma fonte pontual. Faz-se então, através dos sistemas monocanal e/ou multicanal, um espectro gama da amostra, a fim de se verificar a possível presença de outros radionuclídeos diferentes do  $^{51}\text{Cr}$ .

### 5.7.2. Determinação da Pureza Radioquímica

Para este teste, que tem por objetivo a verificação das espécies químicas (com  $^{51}\text{Cr}$ ) presentes no material radioativo, dois tipos de procedimentos foram utilizados : a cromatografia de troca iônica e a precipitação de  $\text{PbCrO}_4$ .

No método cromatográfico, uma pequena alíquota ( $< 2 \mu\text{L}$ ) do lote em questão é colocada num tubo de ensaio contendo 2 mL de  $\text{HClO}_4$  0,01 M e, após a contagem, o volume total é transferido para uma coluna de vidro contendo 1 mL de resina de troca catiônica AG50W-X8, 200-400 mesh, forma  $\text{Na}^+$ , previamente tratada [19]. A cromatografia de troca iônica é feita seguindo o procedimento descrito na seção 5.6.2.

Pela precipitação de cromato de chumbo, teste feito apenas para soluções com predominância de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  (material convertido de  $^{51}\text{Cr(III)}$  para  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , veja seção 5.8.1), em um tubo de ensaio contendo 5 mL de solução de carregador de  $\text{Cr(III)}$  e 10 gotas de carregador de  $\text{Cr(VI)}$  adiciona-se uma pequena alíquota do material radioativo e procede-se a análise como descrito na seção 5.6.1.

## 5.8. PREPARAÇÃO DAS ESPÉCIES DE $^{51}\text{Cr}$

### 5.8.1. Preparação de $^{51}\text{Cr(VI)}$ a partir de $^{51}\text{Cr(III)}$ [120]

Este procedimento foi utilizado para converter os lotes de cromo-51, recebidos na forma de solução aquosa de  $^{51}\text{CrCl}_3$  não estéril,

a soluções básicas de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ .

a) Um béquer de PTFE de fundo cônico, com capacidade de 3 a 5 mL, foi aquecido com solução de NaOH 0,10N em seu interior e, depois, exaustivamente lavado com água deionizada, para limpeza.

b) Transferiu-se o volume recebido da solução de  $^{51}\text{Cr(III)}$  (de 0,15 a 1 mL) para o béquer previamente limpo. Evaporou-se então o solvente lentamente, sem fervura, até a secura, numa chapa de aquecimento.

c) Após o resfriamento, 1 mL de NaOH 0,01M e 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  1% foram adicionados ao béquer. Para completa homogeneização da solução, esta foi pipetada e expelida cuidadosamente diversas vezes com uma pipeta Pasteur ou Eppendorf.

d) Essa solução foi evaporada lentamente em uma chapa de aquecimento. Depois, o conteúdo do béquer foi aquecido por mais uma hora a 100-120°C para decompor o peróxido residual.

e) O depósito de  $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$  com NaOH, assim obtido, foi diluído em 1 mL com água deionizada e armazenada num frasco de polietileno previamente limpo (é uma solução considerada de grande estabilidade).

### 5.8.2. Preparação do $^{51}\text{CrO}_3$

Para os experimentos de medida de solubilidade em função da temperatura, quantidades de 0,13 a 2,3 g de  $^{51}\text{CrO}_3$  foram preparados pela adição de  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , obtido pela oxidação de  $^{51}\text{CrCl}_3$  usando peróxido em meio básico, a uma solução aquosa de  $\text{CrO}_3$  inativo próxima da saturação, de modo que o sólido marcado, obtido no final da preparação, tivesse uma atividade específica de aproximadamente 200.000 contagens por minuto por miligrama de cromo (cpm/mg Cr). A esta solução adicionou-se  $\text{HClO}_4$  70% em quantidade suficiente para que houvesse precipitação quantitativa do  $\text{CrO}_3$ . A mistura foi resfriada a 0°C e agitada por alguns minutos para se obter um equilíbrio entre a solução saturada ( $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) de  $\text{CrO}_3$  e os cristais de  $^{51}\text{CrO}_3$  ( $\text{CrO}_3$  marcado



com  $^{51}\text{Cr}$ ). Os cristais foram então separados em filtro de fibra de vidro e lavados com  $\text{HClO}_4$  70% frio.

Para os experimentos a  $86^\circ\text{C}$  preparou-se aproximadamente 1 g de  $\text{CrO}_3$  marcado pela adição de 5  $\mu\text{L}$  de uma solução de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  (1  $\mu\text{Ci}/\mu\text{L}$ ) a uma solução de 3,0 g de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em 2,5 mL de água. Adicionou-se então 2,2 mL de  $\text{HClO}_4$  70%, precipitando-se, assim, o  $^{51}\text{CrO}_3$ . Deixou-se a solução resfriar até temperatura ambiente e filtrou-se os cristais em um funil de placa porosa com filtro de fibra de vidro. Lavou-se o precipitado com  $\text{HClO}_4$  concentrado (3 x 2 mL) e deixou-se secar durante 2h sob vácuo (com tubo secante adaptado ao funil).

### 5.9. MEDIDAS DE SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Ácido perclórico concentrado purificado e  $^{51}\text{CrO}_3$  seco foram misturados em um balão de três bocas de 125 ml com agitação magnética. Em uma das saídas acoplou-se um termômetro com precisão de  $0,1^\circ\text{C}$ , outra foi utilizada para as amostragens (permanecendo tampada no intervalo entre estas) e a terceira foi tampada com uma peça de PTFE. O sistema foi aquecido em um banho de areia até a ebulição (que variou entre  $197$  e  $198^\circ\text{C}$ ) e alíquotas do sobrenadante foram tomadas durante os processos de aquecimento e resfriamento. O conteúdo de cada pipeta foi transferido, com passagem de água deionizada, para tubos de ensaio limpos, procedendo-se então as contagens das atividades de  $^{51}\text{Cr}$  no sistema monocanal. Através destas medidas determinamos a massa de  $^{51}\text{CrO}_3$  nas alíquotas, já que anteriormente medimos a atividade específica de um padrão de  $^{51}\text{CrO}_3$  para se obter sua razão atividade/massa (cpm/mg).

Duas séries de experimentos foram feitas com este intuito, sendo suas particularidades descritas a seguir.

Série A : Com grande massa de  $^{51}\text{CrO}_3$  entre  $70$  e  $190^\circ\text{C}$

O sistema foi composto de 50 mL de  $\text{HClO}_4$  concentrado e 2,28 g de  $^{51}\text{CrO}_3$  seco, sendo tomadas alíquotas de 0,5 mL através de pipetas previamente pesadas. As pipetas com as alíquotas foram novamente pesadas, depois de esfriadas, para permitir o cálculo da densidade da solução na temperatura de amostragem. O coeficiente de expansão cúbica do vidro Pyrex é, na faixa de 0 a 350°C, de  $0,96 \times 10^{-5}$  (incremento de volume por unidade de volume por grau Celsius) [121]. Assim, para uma variação de  $\approx 175^\circ\text{C}$  (no aquecimento de  $\approx 25$  a  $200^\circ\text{C}$ ), teríamos uma mudança de 0,17% no volume da pipeta, que não foi considerada nos cálculos. Nesta série foram feitas apenas medidas radiométricas.

Série B : Com pequena massa de  $^{51}\text{CrO}_3$ , entre 50 e  $194^\circ\text{C}$ , comparando os dados radioquímicos com os obtidos por espectrofotometria UV/VIS

Um sistema, constituído de 0,3045 g de  $^{51}\text{CrO}_3$  e 20 mL de  $\text{HClO}_4$  concentrado, foi aquecido em banho de areia até a ebulição ( $197^\circ\text{C}$ ) e, durante o resfriamento, retiraram-se alíquotas de 100  $\mu\text{L}$  do líquido sobrenadante nas temperaturas desejadas. As medidas radiométricas foram feitas como descrito anteriormente e as medidas espectrofotométricas feitas num espectrofotômetro UV/VIS a 440 nm numa cubeta de sílica fundida de 1 cm de caminho ótico. A cubeta foi lavada até não se detectar mais radioatividade e seca entre as medidas. Registraram-se também os espectros das amostras na faixa de 190 a 820 nm. Todas as alíquotas foram analisadas pelo método da precipitação de cromato de chumbo para a verificação dos conteúdos de Cr(III) e Cr(VI).

#### 5.10. MEDIDAS DE SOLUBILIDADE E ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO SISTEMA A $86^\circ\text{C}$ .

Foram colocados 25  $\mu\text{L}$  de solução aquosa de  $^{51}\text{CrO}_3$  (contendo aproximadamente 10mg de  $^{51}\text{CrO}_3$ ) em um tubo com fundo cônico, que foi

mantido sob vácuo, em um dessecador, até a obtenção do sólido seco. Adicionaram-se então 10 mL de  $\text{HClO}_4$  73,60% e colocou-se o tubo em um banho termostatzado a  $86^\circ\text{C}$ , mantendo-o sob agitação por 30 minutos. Depois desse período, cessou-se a agitação e retirou-se 3 alíquotas de 1 mL, que depois de pesadas, foram transferidas para três tubos de ensaio aos quais foram adicionados água deionizada em quantidade suficiente para igualar-se o volume do tubo com o de um tubo padrão previamente preparado.

Contou-se a atividade de cada tubo e, depois de repetir-se o experimento, calculou-se a solubilidade de  $\text{CrO}_3$  em  $\text{HClO}_4$  concentrado a  $86^\circ\text{C}$ . Todas as alíquotas foram analisadas pelo método da precipitação de cromato de chumbo para a determinação dos conteúdos de  $^{54}\text{Cr}(\text{III})$  e  $^{54}\text{Cr}(\text{VI})$ .

#### 5.11. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO SISTEMA A TEMPERATURA AMBIENTE

Foram retiradas alíquotas de 1 mL do líquido sobrenadante de sistemas, constituídos de aproximadamente 100 mg de  $^{51}\text{CrO}_3$  e 20 mL de  $\text{HClO}_4$  concentrado (70-72%), deixados em repouso por períodos de 177 e 166 dias. Depois de contadas da maneira usual, verificaram-se, através do método da precipitação de cromato de chumbo, os conteúdos de  $^{51}\text{Cr}(\text{III})$  e  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ .

#### 5.12. ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DA REDUÇÃO DE $\text{Cr}(\text{VI})$ EM MEIO ÁCIDO

Para o estudo espectrofométrico dos comportamentos de soluções de  $\text{CrO}_3$  em ácido perclórico de diferentes concentrações, as seguintes soluções foram preparadas :

- a)  $\text{Cr}(\text{VI})$   $2 \times 10^{-4}$  M em  $\text{HClO}_4$  10,8 M,
- b)  $\text{Cr}(\text{VI})$   $2 \times 10^{-4}$  M em  $\text{HClO}_4$  6 M e
- c)  $\text{Cr}(\text{VI})$   $1 \times 10^{-4}$  M em  $\text{HClO}_4$  0,22 M.

Foram então obtidos espectros destas soluções, na faixa de 190 a 820 nm, após 1 minuto da preparação e, então, a cada 15 minutos por 2 horas.

### 5.13. DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO EM ACIDO PERCLÓRICO CONCENTRADO

#### 5.13.1. Generalidades sobre o Método

Para estas determinações optou-se, inicialmente, pela iodometria, já que esta tem vantagens em relação ao método permanganométrico (é menos afetada por possíveis preservantes no  $H_2O_2$  e evita-se trabalhar com a "instável" solução de permanganato), seguindo-se o método descrito por Vogel [118]. Porém, devido à sua pouca praticidade, sendo necessários vários cuidados para uma boa visualização do ponto final da titulação, resolveu-se procurar um método mais adequado e rápido para a determinação das amostras, preferencialmente um espectrofotométrico (pelas facilidades oferecidas no laboratório). A iodometria, no entanto, foi utilizada para a padronização das soluções de  $H_2O_2$  necessárias para a construção da curva de calibração espectrofotométrica.

O método espectrofotométrico do iodeto, descrito por Frew e colaboradores [117], pareceu o mais simples, com boa sensibilidade e adequado para a faixa de concentração que iríamos trabalhar. Este envolve a oxidação de iodeto de potássio por  $H_2O_2$  na presença de molibdato de amônio (catalisador), medindo-se o iodo liberado como  $I_3^-$  espectrofotometricamente a 352 nm ( $\epsilon = 2,3 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Apesar das vantagens de alta sensibilidade e calibração linear, há limitações no uso do método do iodeto. Qualquer espécie em solução que possa reagir com o iodeto (aumentando a produção de iodo) ou com o iodo irá interferir. Em nosso caso, os problemas de interferência se limitam aos possíveis produtos de decomposição do ácido perclórico ( $Cl_2$ , por exemplo), já que não estamos trabalhando com matrizes biológicas e

solventes orgânicos. Outra particularidade do nosso experimento é a alta concentração de ácido presente nas alíquotas ( $\text{HClO}_4$  70%), fazendo-se necessário algumas modificações na preparação das soluções usadas (veja seção 5.3.2.2).

#### 5.13.2. Procedimento

Para a obtenção da curva de calibração, adicionaram-se, num balão de 10 mL, na ordem, 2 mL da solução A (veja seção 5.3.2.2), 2 mL da solução B, cerca de 2 mL de água deionizada, 0,1 mL de  $\text{HClO}_4$  70%, mais água até quase completar o balão, 0,1 mL de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  padronizada (com concentrações que variaram de 0,1 a 0,001 M) e água até a marca; sempre com agitação entre as adições. Depois de homogeneizadas, as soluções resultantes foram transferidas para celas de sílica fundida, procedendo-se então as medidas espectrofotométricas. A ordem de adição dos reagentes é importante, já que observou-se ser necessário, para se evitar a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (visível através de bolhas), que a neutralização do excesso de ácido se dê antes da adição da solução de peróxido.

Estudou-se o processo de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{HClO}_4$  70% em função do tempo, da temperatura e da presença de luz. Foram preparadas soluções 0,1; 0,08 e 0,06 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em ácido perclórico concentrado (a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%), estas foram deixadas em geladeira (frio e escuro), em armário (temperatura ambiente e escuro) e à luz solar direta (temperatura ambiente e claro) por vários dias (sendo monitoradas periodicamente).

Para observar o comportamento a temperaturas mais elevadas, uma solução 0,08 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{HClO}_4$  70% foi aquecida, em banho de areia, até 70°C, sendo mantida a esta temperatura por 1 hora (as alíquotas foram tomadas de 15 em 15 minutos e depois do resfriamento). Em outro estudo, uma solução 0,1 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{HClO}_4$  70% foi aquecida a 100°C por 25 minutos (alíquotas sendo tomadas a 0, 5, 15 e 25 minutos).

Além disso, ácido perclórico concentrado puro foi aquecido até 200°C (com várias alíquotas sendo tomadas durante o resfriamento).

Para as determinações de  $H_2O_2$  nas alíquotas, adicionaram-se num balão de 10 mL, na ordem, 2 mL da solução A, 2 mL da solução B, cerca de 2 mL de água deionizada, 0,1 mL da alíquota (solução de  $H_2O_2$  em  $HClO_4$  70%) e água deionizada até a marca, sendo as soluções resultantes, depois de homogeneizadas, medidas espectrofotometricamente.

## CAPÍTULO 6 : RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. PREPARAÇÕES E ANÁLISES

As análises radionuclídicas dos lotes fornecidos pelo CNEN/SP, sempre mostraram que o único radioisótopo presente foi o  $^{51}\text{Cr}$ . O rendimento da oxidação de  $^{51}\text{Cr(III)}$  para  $^{51}\text{Cr(VI)}$  foi em média de 94% quando calculado pela precipitação de  $\text{PbCrO}_4$ , apresentando geralmente valores maiores quando o produto foi analisado por cromatografia de troca iônica (97-98%). O  $\text{CrO}_3$ , preparado por precipitação a partir de solução aquosa pela adição de ácido perclórico concentrado, poderia estar sujeito à redução mesmo à temperatura ambiente (fato verificado após a preparação dos sólidos empregados na maioria dos experimentos). Como o aquecimento com ácido perclórico a  $200^\circ\text{C}$  deve produzir quantitativamente  $\text{Cr(VI)}$  (seção 3.6.2), este problema é, em parte, resolvido.

Um aspecto importante a ser ressaltado é que, embora o objetivo fosse de investigar o comportamento de  $\text{CrO}_3$  em  $\text{HClO}_4$  concentrado, as análises foram feitas após diluição das amostras em água. Como se sabe diferentes solventes podem causar alterações na natureza e/ou composição química das espécies geradas em outro meio.

### 6.2. MEDIDAS DE SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

#### a) Série A

A curva de solubilidade de  $\text{CrO}_3$  em  $\text{HClO}_4$  concentrado obtida nesta série (Fig. 6.1), considerando-se as alíquotas tomadas durante o resfriamento do sistema, mostra que esta cai de 4,50 g/L a  $190^\circ\text{C}$  para 0,23 g/L a  $96^\circ\text{C}$ .

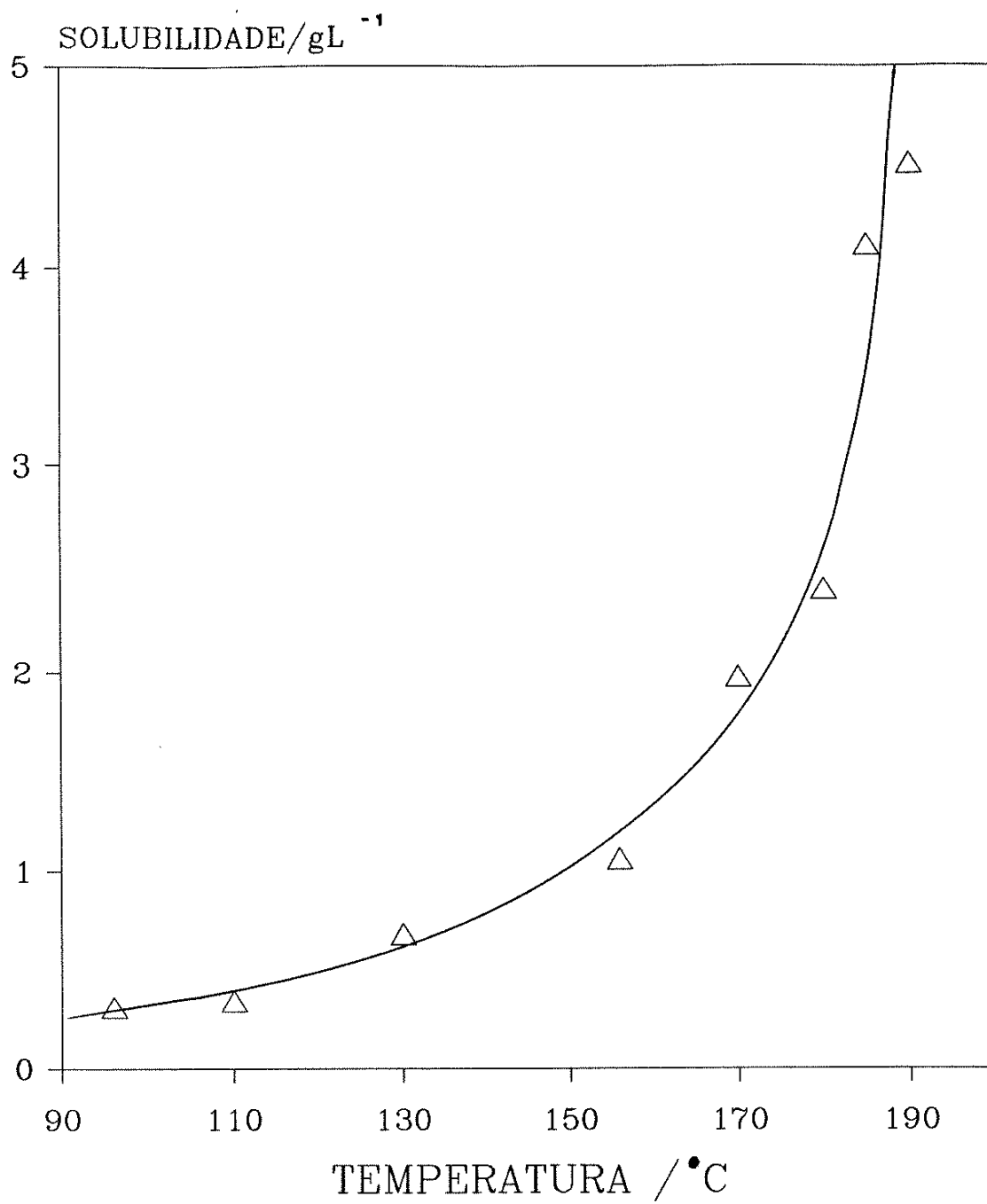


Figura 6.1 : Curva de Solubilidade obtida na Série A.



## b) Série B

As curvas de solubilidade obtidas radiometricamente e espectrofotometricamente são mostradas nas Figuras 6.2 e 6.3, sendo que a Figura 6.4 mostra as duas curvas em uma mesma escala. Observa-se que apesar da semelhança no aspecto das curvas, os valores de solubilidade encontrados são significativamente diferentes.

Analisando os valores das razões entre as concentrações obtidas espectrofotometricamente e as obtidas radiometricamente, percebe-se que estes são praticamente constantes, apresentando algumas variações apenas abaixo de 115°C, o que sugere um problema de calibração entre os dois métodos. Os resultados discrepantes em pontos tomados a temperaturas mais baixas, e conseqüentemente em concentrações menores, poderiam, a princípio, ter sido afetados pela redução ácida do Cr(VI) a Cr(III) (veja seção 2.6.2) no período entre as medidas radiométricas e as espectrofotométricas (de 8 a 14 dias), no qual as amostras permaneceram em solução aquosa com  $\text{pH} \approx 0,65$ , ou no próprio processo de resfriamento do sistema em estudo. Outro fator importante a ser lembrado é que as determinações radiométricas medem todo o  $^{51}\text{Cr}$  ( $^{51}\text{Cr(VI)} + ^{51}\text{Cr(III)} + \dots$ ) que foi dissolvido no ácido (dando "solubilidades aparentes" de  $\text{CrO}_3$  em  $\text{HClO}_4$ ), e as espectrofotométricas medem apenas as quantidades de Cr(VI) presentes em solução.

Pode-se notar também que os valores de solubilidade obtidos radiometricamente são diferentes daqueles obtidos para as mesmas temperaturas na Série A (Figura 6.5). Deve-se considerar aqui que as quantidades de  $\text{CrO}_3$  envolvidas nos experimentos foram bem diferentes ( $\approx 300$  mg na Série B e 2,3 g na Série A), o que deve influenciar sobremaneira o processo de solubilização (veja seção 6.5).

Os resultados das análises por precipitação de cromato de chumbo de cada uma das alíquotas podem ser visualizados na Figura 6.6, onde se vê claramente que ocorre uma forte redução do Cr(VI) do  $\text{CrO}_3$  a Cr(III) quando há um resfriamento relativamente lento do sistema (aprox. 0,4 °C por minuto).

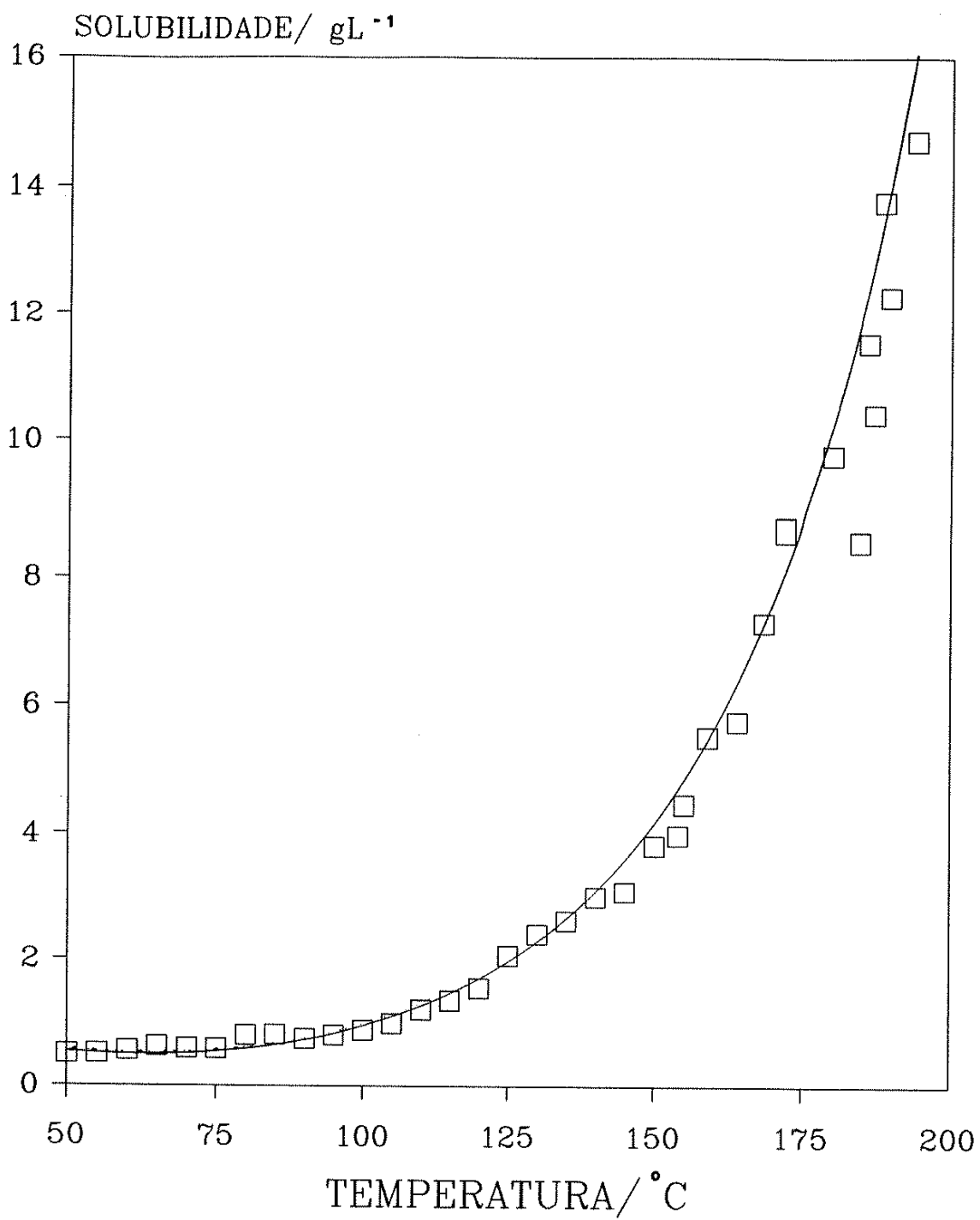


Figura 6.2 : Curva de Solubilidade obtida por medidas radiométricas na Série B.

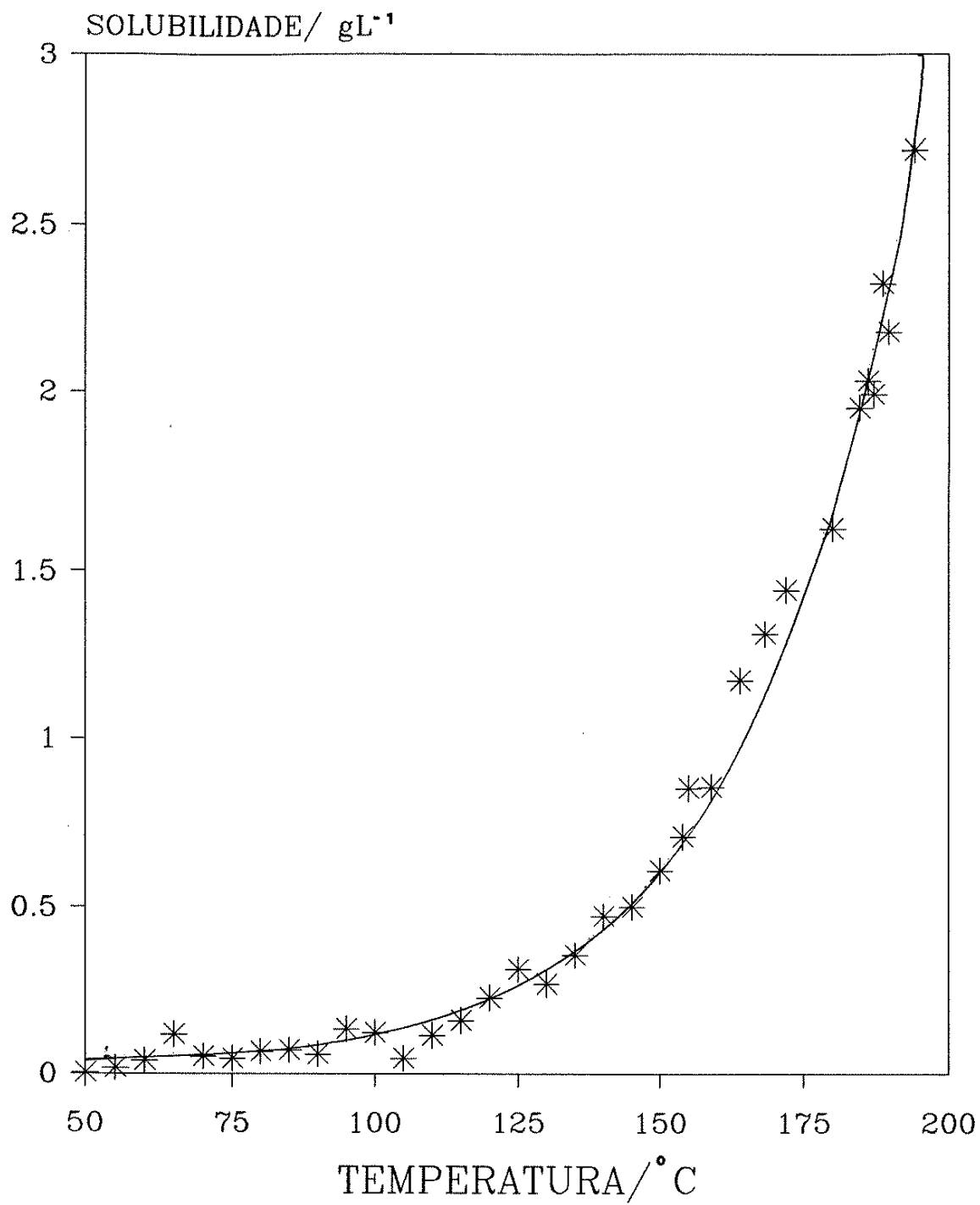
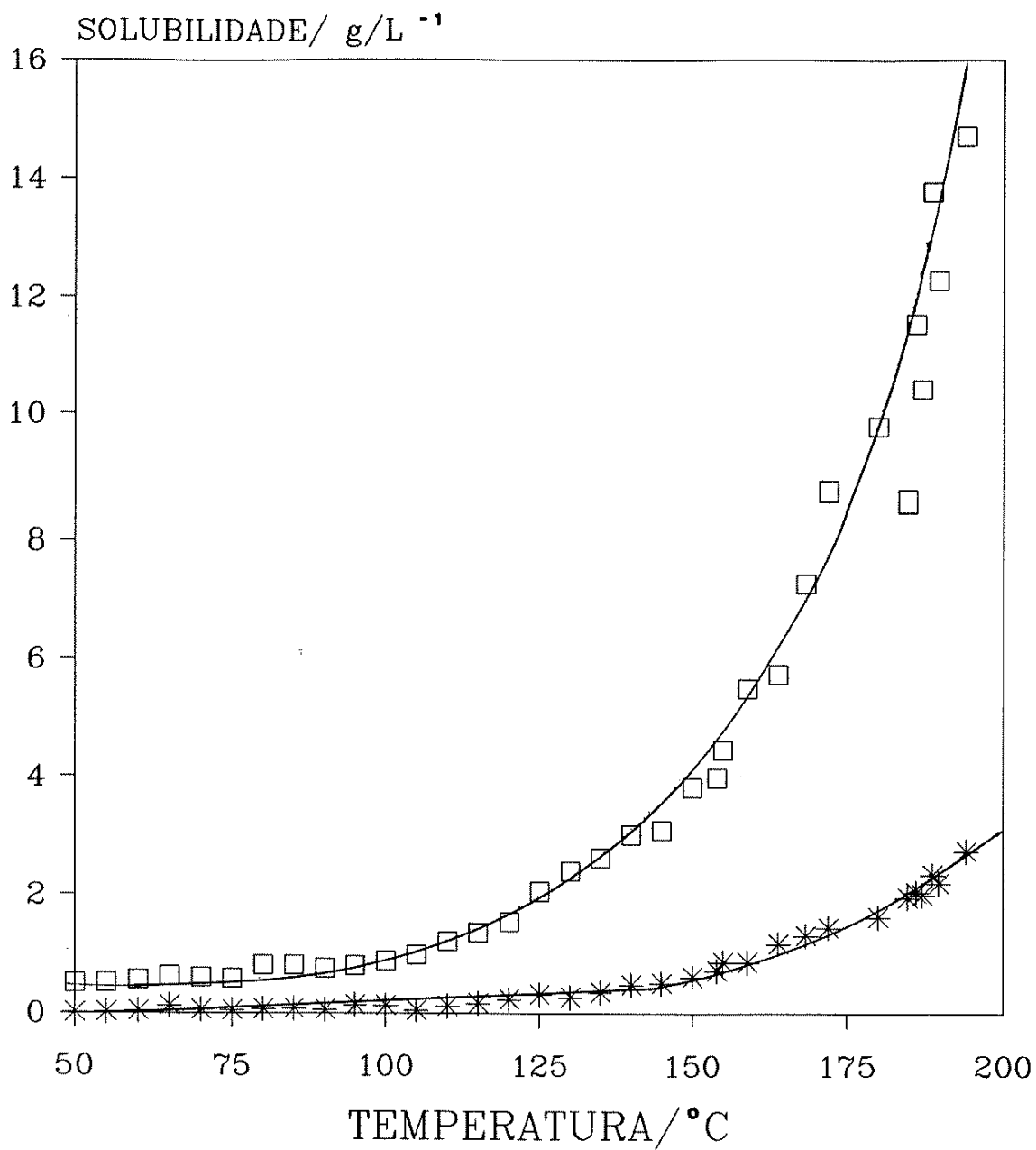


Figura 6.3 : Curva de Solubilidade obtida por medidas espectrofotométricas na Série B.



\* Espectrofotometria      □ Radiometria

Figura 6.4 : Comparação das curvas de solubilidade obtidas na Série B.

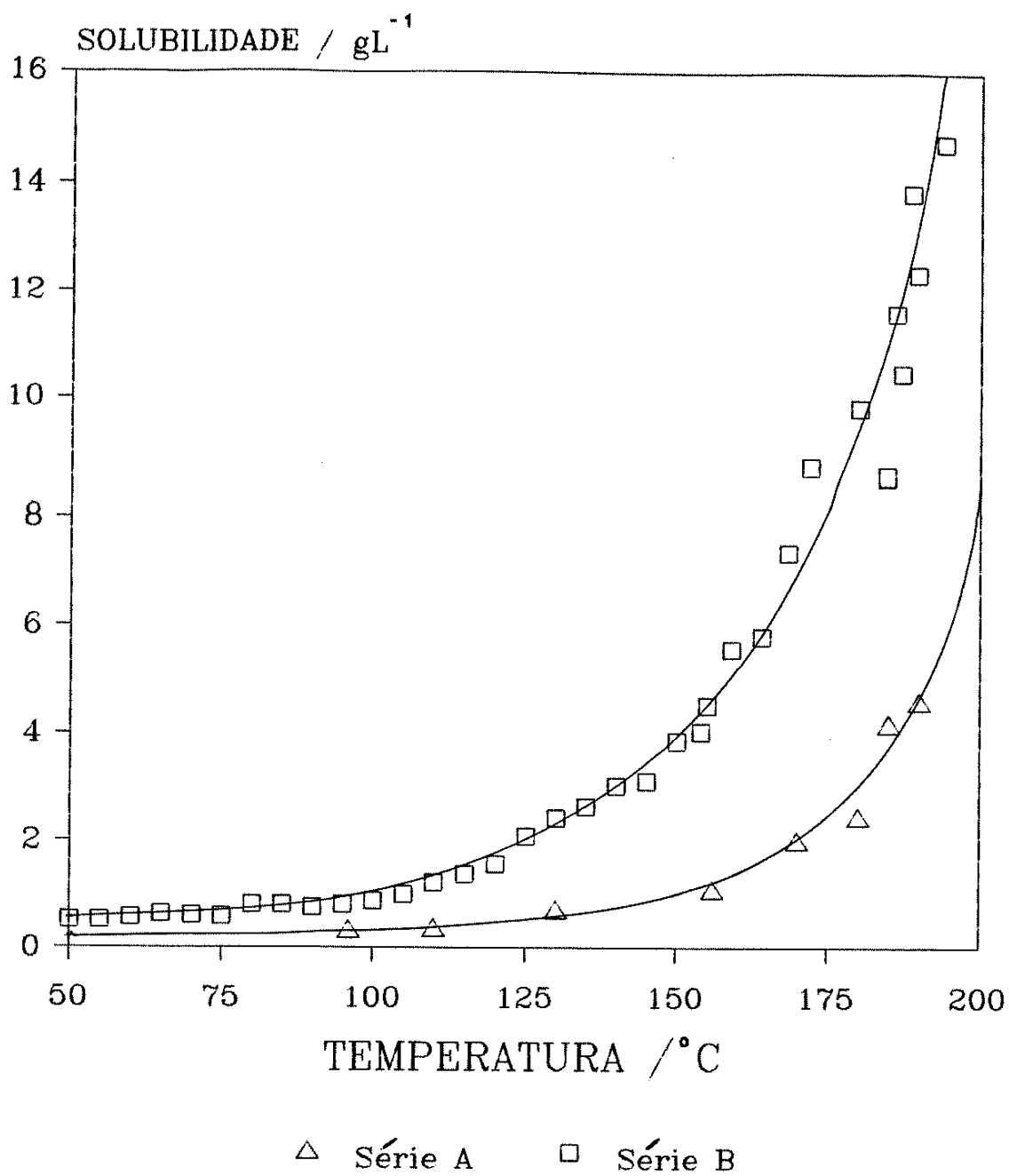


Figura 6.5 : Comparação das curvas de solubilidade obtidas radiometricamente nas Séries A e B.

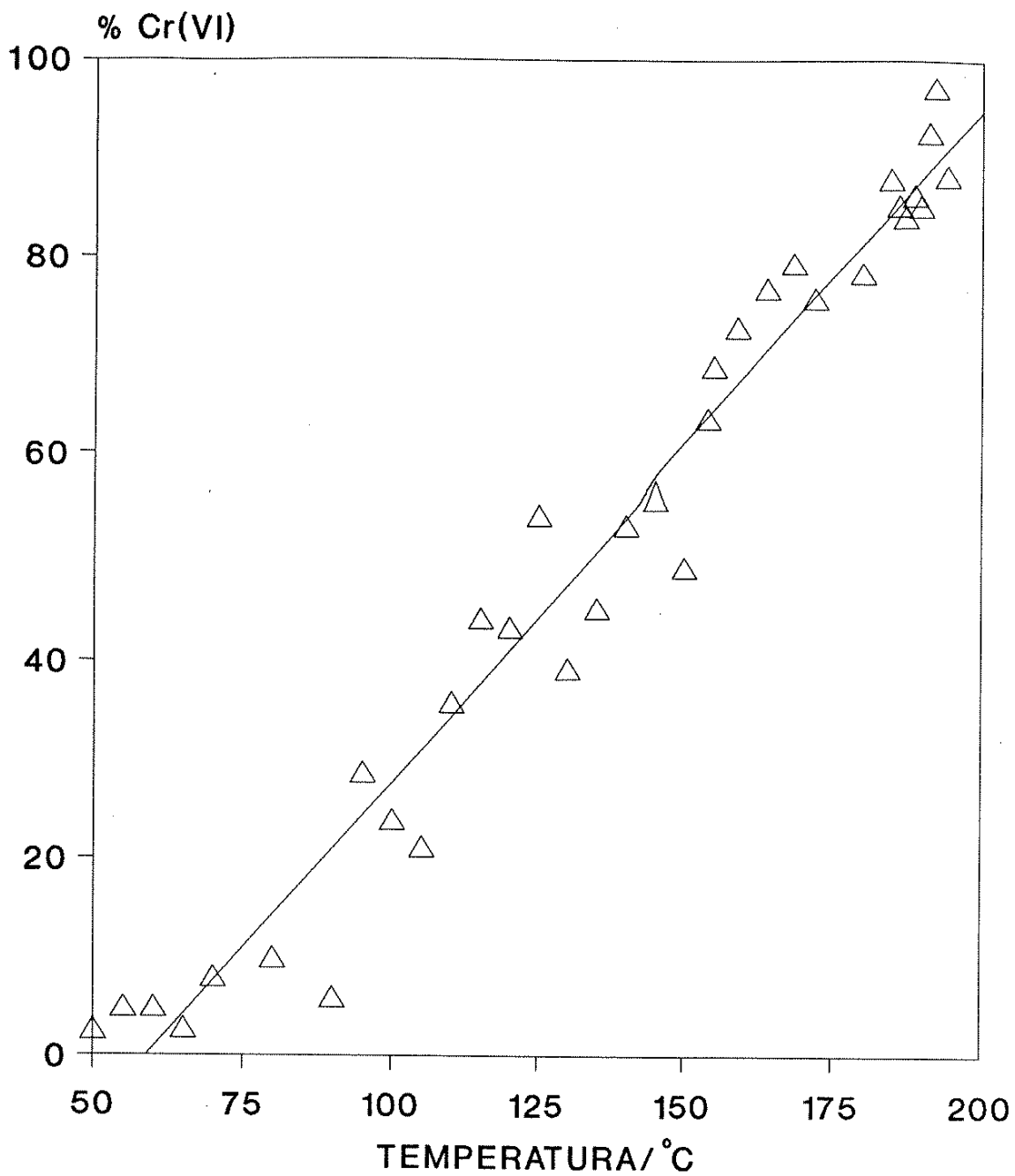


Figura 6.6 : Gráfico da mudança de composição do sistema estudado (em % Cr(VI)) em função da temperatura.

### 6.3. DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE A 86°C

Os dados obtidos estão sumarizados na Tabela 6.1.

TABELA 6.1 : Solubilidade de  $\text{CrO}_3$  em  $\text{HClO}_4$  concentrado a 86°C

aliquota	estimativa da solubilidade (g/L)
01	0,653
02	0,687
03	0,641
04	0,592
05	0,620
06	0,614
Solubilidade Média	0,63 ( $\pm$ 0,03)

Observa-se que os valores obtidos estão relativamente próximos daquele obtido na Série B (radiometricamente) para a temperatura de 85°C (0,80 g/L). Durante os experimentos pôde-se observar claramente uma coloração azulada no ácido perclórico presente no tubo, o que sugeriu a formação de Cr(III). Para certificar-se que a redução realmente ocorreu, utilizou-se o método da precipitação de Cr(VI) como  $\text{PbCrO}_4$  para determinar que cerca de 95% do Cr(VI) havia se reduzido a Cr(III). O experimento foi refeito e resultados bastante reprodutíveis foram obtidos (veja Tabela 6.2). Note-se que estes experimentos foram realizados com  $\text{CrO}_3$  proveniente de dicromato de sódio.

TABELA 6.2 : Distribuição de Cr-51 entre as formas (III) e (VI)

alíquota	% Cr(III)	% Cr(VI)
01	95,0	5,0
02	94,7	5,3
03	93,3	6,7
04	94,8	5,2
05	97,4	2,6
06	95,4	4,6
média	95,1 ( $\pm 1,3$ )	4,9 ( $\pm 1,3$ )

#### 6.4. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO SISTEMA A TEMPERATURA AMBIENTE

Em uma primeira análise, após manter-se o sistema em repouso por 177 dias, havia-se observado uma grande solubilização do  $\text{CrO}_3$  em  $\text{HClO}_4$  70%. Determinou-se radiometricamente, considerando-se a lei de decaimento, uma solubilidade de 96,6 g/L. Pela análise por precipitação de cromato de chumbo verificou-se que 93,9 ( $\pm 0,6$ )% do cromo estava na forma trivalente.

Em uma nova análise, de um sistema semelhante mantido em repouso por 166 dias, determinou-se uma solubilidade de 0,21 g/L com 95,7% do cromo na forma (III), o que mostra claramente que a solubilização é acompanhada de redução do Cr(VI) a Cr(III). A discrepância dos valores de solubilidade devem ser atribuídas a problemas de calibração do sistema monocanal quando da primeira análise. Verificou-se também, por observações qualitativas, que a solubilidade de perclorato de cromo(III) hexaidratado em ácido perclórico concentrado à temperatura ambiente é indefinidamente grande.



## 6.5. ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DA REDUÇÃO DE Cr(VI) EM MEIO ACIDO

Os processos de redução do Cr(VI), à temperatura ambiente, verificados em soluções de HClO<sub>4</sub> 10,8 M, 6 M e 0,2 M, são mostrados nas Figuras 6.7, 6.8 e 6.9. Os espectros são mostrados para a faixa de 200 a 500 nm, já que não foram observados picos de absorbância em outras regiões espectrais.

Observa-se que a redução, em soluções de CrO<sub>3</sub> 2,0 x 10<sup>-4</sup> M é muito rápida em HClO<sub>4</sub> 10,8 M, sendo completa após 15 minutos. Em HClO<sub>4</sub> 6 M, com soluções 2,0 x 10<sup>-4</sup> M em Cr(VI), temos uma cinética próxima de ser de primeira ordem, com  $k \simeq 4,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (cálculos feitos a partir das absorbâncias obtidas a 350 nm e 440 nm, veja Tabela 6.3 abaixo). Por outro lado, com soluções 1,0 x 10<sup>-4</sup> em Cr(VI) a pH 0,65 (HClO<sub>4</sub> 0,22 M) não se observa redução apreciável mesmo após 96 horas da preparação.

TABELA 6.3 : Dados obtidos dos espectros de absorbância de uma solução 2 x 10<sup>-4</sup> M de Cr(VI) em HClO<sub>4</sub> 6 M.

Tempo (s)	A (350 nm)	A (440 nm)
120	0,3628	0,0869
1020	0,3339	0,0795
1920	0,3174	0,0760
2820	0,3025	0,0720
3720	0,2906	0,0697
4620	0,2798	0,0679
5520	0,2688	0,0651
6420	0,2581	0,0629

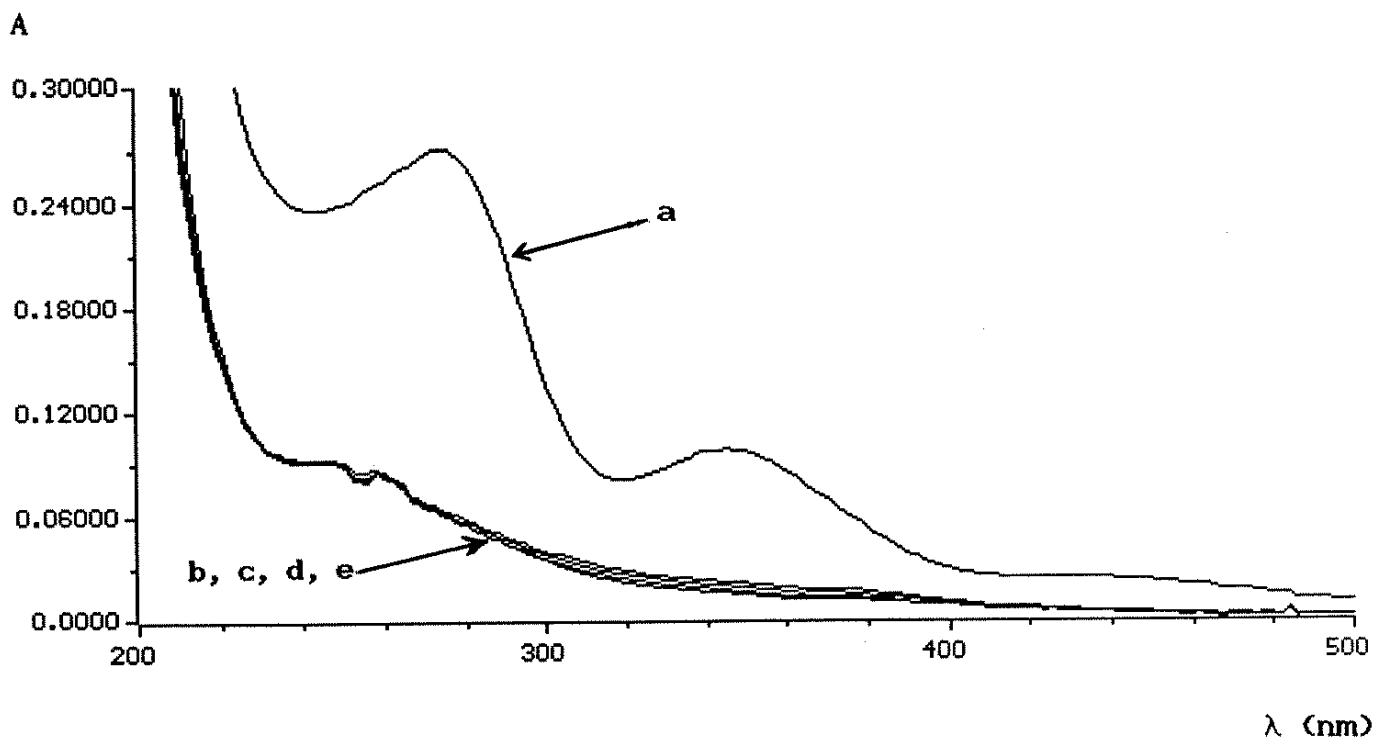


Figura 6.7 : Verificação espectrofotométrica da redução de uma solução de  $\text{Cr(VI)}$   $2 \times 10^{-4}$  M em  $\text{HClO}_4$  10,8 M. Espectros : (a) após 60 segundos da preparação, (b) 960 s, (c) 1860 s, (d) 2760 s, (e) 3660 s.

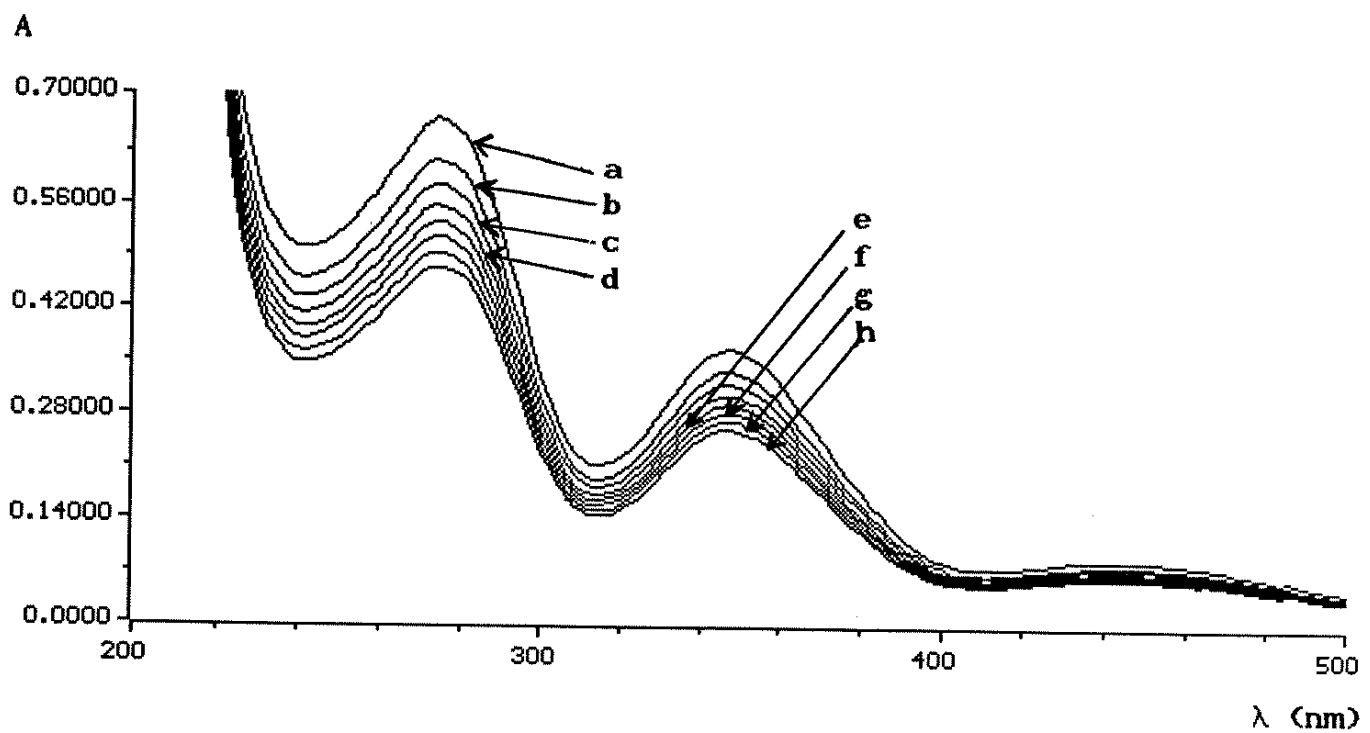


Figura 6.8. Verificação espectrofotométrica da redução de uma solução de Cr(VI)  $2 \times 10^{-4}$  M em  $\text{HClO}_4$  6 M. Espectros : (a) após 120 segundos da preparação, (b) 1020 s, (c) 1920, (d) 2820 s, (e) 3720 s, (f) 4620 s, (g) 5520 s, e (h) 6420 s.

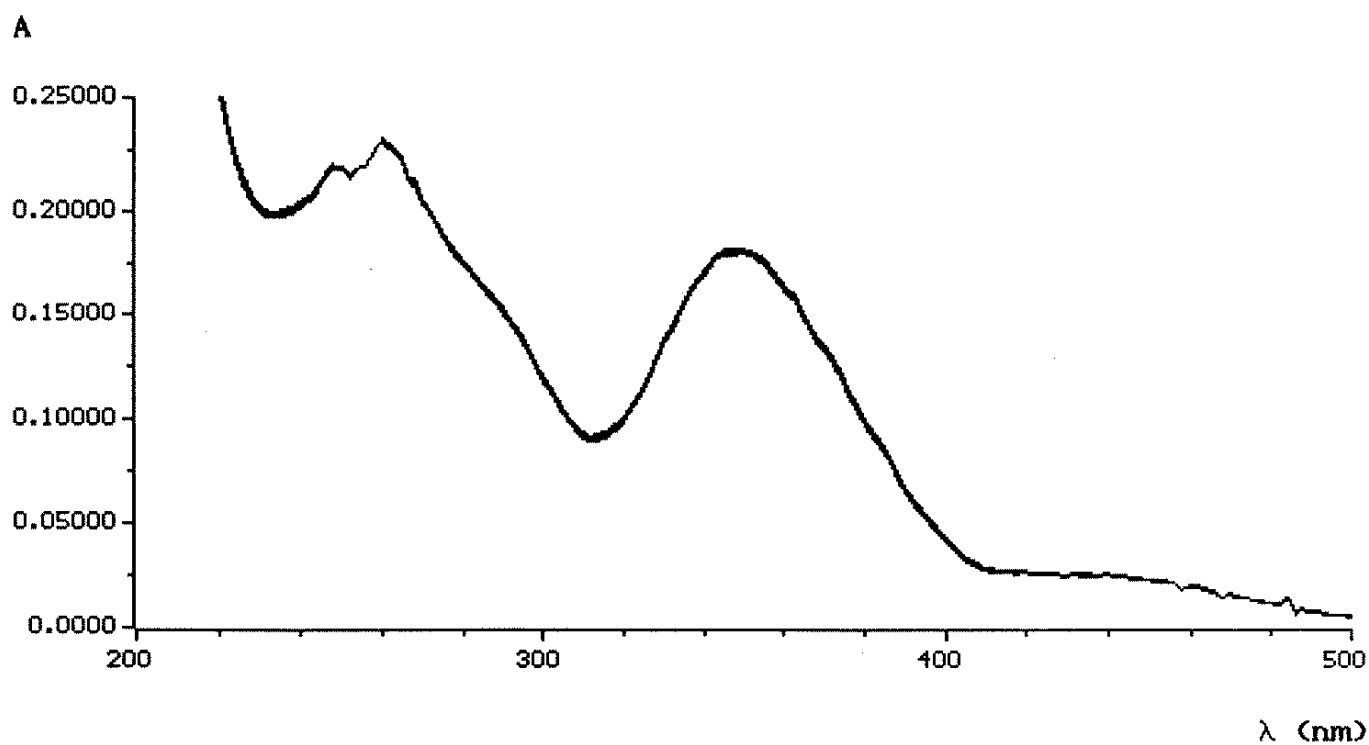


Figura 6.9. Verificação espectrofotométrica da redução de uma solução de Cr(VI)  $1 \times 10^{-4}$  M em  $\text{HClO}_4$  0,22 M. Todos os espectros obtidos desde 60 segundos até 96 horas após a preparação estão sobrepostos.

## 6.6. DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO EM ACIDO PERCLÓRICO CONCENTRADO

Verificou-se que soluções de  $H_2O_2$  em  $HClO_4$  concentrado são indefinidamente estáveis quando guardadas em geladeira (local frio e escuro) e que as guardadas em armário (à temperatura ambiente sem presença de luz) não apresentam decomposição perceptível por pelo menos três dias.

Os resultados dos estudos de fotodecomposição do  $H_2O_2$  em  $HClO_4$  concentrado são mostrados na Tabela 6.3.

TABELA 6.3 : Decomposição de  $H_2O_2$  em  $HClO_4$  concentrado em local claro à temperatura ambiente

concentração inicial de $H_2O_2$ (M)	tempo de armazenagem	% de decompo- sição
0,06	1 dia	0,18
0,06	4 dias	0,94
0,08	1 dia	1,23
0,08	4 dias	1,49
0,08	15 dias	2,42
0,1	1 dia	4,48
0,1	4 dias	5,23
0,1	15 dias	6,23

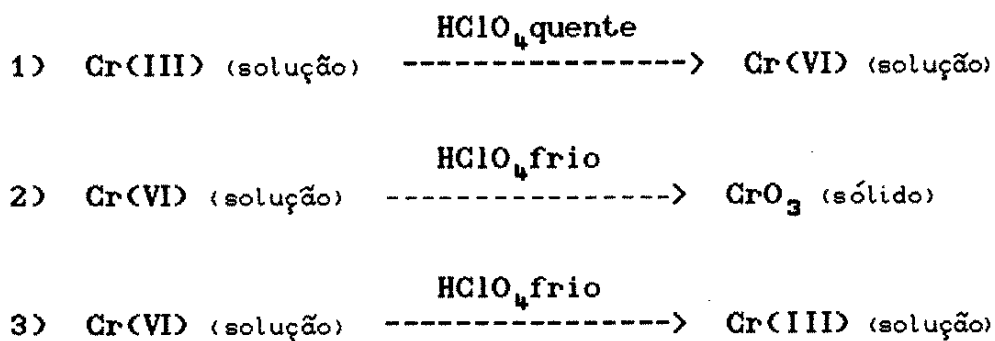
No aquecimento a  $70^\circ C$ , 1,39% do peróxido de uma solução 0,08 M de  $H_2O_2$  em  $HClO_4$  concentrado são decompostos após uma hora e, cerca de 6 horas após o resfriamento da solução aquecida, verifica-se que 99,58% do peróxido foi eliminado (no início do resfriamento é notado o aparecimento de várias bolhas saindo da solução). No caso do

aquecimento a 100°C, 8,9% do peróxido de uma solução 0,1 M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em HClO<sub>4</sub> concentrado são decompostos após 5 minutos, 99,76% são decompostos após 15 minutos e 99,85% após 25 minutos. Estes fatos sugerem um mecanismo de cadeia, já que após um certo "período de ativação" a reação ocorre muito rapidamente.

O ácido perclórico concentrado puro, submetido a aquecimento até 200°C, não apresentou, após resfriamento, qualquer indicio da presença de peróxidos ou outras espécies que pudessem vir a oxidar iodeto (como Cl<sub>2</sub>, por exemplo). O ácido a 200°C apresentou reação com o iodeto em pequena extensão, provavelmente devido à presença de oxigênio, cloro ou até mesmo de peróxido de hidrogênio. Porém, abaixo de 130°C não é possível se detectar qualquer espécie que oxide iodeto.

#### 6.7. CONSIDERAÇÕES GERAIS PARA O SISTEMA CrO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub> CONCENTRADO

Levando-se em conta os resultados obtidos neste trabalho e na literatura para o sistema estudado, devemos considerar três processos básicos que podem contribuir para a química deste:



O processo 1 é estabelecido através de observações experimentais de que Cr(VI) é produzido a uma velocidade significativa em HClO<sub>4</sub> concentrado a 203°C, e parece ser quantitativo [18]. O mecanismo pelo qual isto ocorre não é conhecido, mas presume-se que seja devido à formação de espécies intermediárias de Cr(IV) e/ou Cr(V).

O processo 2 expressa a nossa observação experimental (Figuras 6.1 a 6.4) que  $\text{CrO}_3$ , embora seja bastante solúvel em ácido perclórico concentrado quente, apresenta solubilidades cada vez mais baixas conforme se diminui a temperatura. Deve-se porém ressaltar que existe um equilíbrio entre as espécies que pode ser deslocado à medida que o processo 3 vai ocorrendo (redução ácida).

Quando a quantidade de Cr(VI) é grande, após o aquecimento e oxidação do cromo, este se cristaliza na forma de  $\text{CrO}_3$  durante o resfriamento, e apenas uma pequena fração do Cr(VI) restante na fase ácida mais fria e a superfície dos cristais estão sujeitos a redução ácida (processo 3).

Quando menores quantidades de cromo são envolvidas, uma fração muito maior do Cr(VI) total resta na solução e, com o resfriamento, onde o processo 3 torna-se importante, temos uma redução bastante significativa.

Percebemos então que os processos 1, 2 e 3 devem ter participações diferentes nos sistemas envolvidos. Por exemplo, no sistema para medidas a  $86^\circ\text{C}$ , além do tempo para que se atinja o equilíbrio ser bem maior que nas séries A e B, a quantidade de Cr(VI) envolvida é muito menor (10 mg para o sistema das medidas a  $86^\circ\text{C}$ , 2,3 g para o da Série A e 300 mg para o da Série B).

Quanto à possibilidade da redução de Cr(VI) em  $\text{HClO}_4$  pela formação de peróxido de hidrogênio como produto de decomposição do ácido perclórico em ebulição, como proposto por Smith [33], devemos fazer as seguintes considerações :

a) a única condição, observada neste trabalho, em que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  poderia ser encontrado é no ácido concentrado a cerca de  $200^\circ\text{C}$ , porém, nesta temperatura, o processo predominante é o de oxidação do cromo;

b) outra possibilidade seria a sobrevivência do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em um resfriamento muito rápido do sistema, neste caso a redução, à temperatura ambiente, seria muito rápida e quantitativa [120]; porém

isto não é observado neste trabalho (na alíquota tomada a 194°C, por exemplo, após rápido resfriamento, conseguimos detectar, à temperatura ambiente, 97,7% de Cr(VI));

c) assim, se  $H_2O_2$  é produzido no aquecimento do ácido à aproximadamente 200°C as quantidades formadas são muito pequenas.

Outra importante observação é que o processo de redução é altamente dependente da concentração de ácido (veja seção 6.4), sendo que quanto maior a concentração de ácido, maior a redução do Cr(VI). Assim, a hipótese sugerida por Haight e colaboradores [3], de que a água seria o agente redutor do processo, fica difícil de ser sustentada, já que quanto mais a atividade de água se torna próxima de zero, mais efetiva se torna a redução.

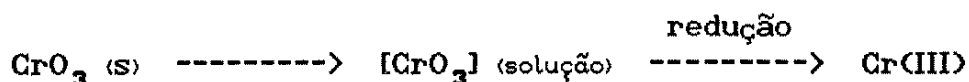


## CAPÍTULO 7 : CONCLUSÕES

Verificamos em nosso trabalho que, em associação com a solubilização do  $\text{CrO}_3$  em  $\text{HClO}_4$ , ocorre um processo de redução de Cr(VI) a Cr(III) quando temos  $\text{CrO}_3$  em contato com ácido perclórico concentrado, sendo este dependente da temperatura e das concentrações de Cr(VI) e  $\text{H}^+$ .

Assim, a idéia inicial de se traçar uma curva de solubilidade de  $\text{CrO}_3$  em  $\text{HClO}_4$  70-72% numa ampla faixa de temperatura (de 25 a 200°C) foi seriamente afetada, já que sabemos agora que o sistema é bastante complexo.

Uma visão inicial do problema nos sugere um processo de redução como:



Uma primeira idéia que surge é a continuação do trabalho com o intuito de se verificar qual a extensão deste processo em função do tempo de contato entre o  $\text{CrO}_3$  e o  $\text{HClO}_4$  concentrado e da quantidade deste Cr(VI) em contato com o ácido. Além disso, devemos pensar na separação de cada espécie que possa ser formada em nossos sistemas, para que possam ser identificadas posteriormente. Como as espécies presentes em solução aquosa (alíquota depois de diluída em água) devem ser bem diferentes das que poderíamos encontrar em ácido perclórico 70-72% (onde a atividade da água é praticamente zero), é imprescindível o conhecimento da cinética das reações de hidrólise das várias espécies de cromo para conseguir-se descobrir quais as possíveis espécies presentes no sistema original ( $\text{CrO}_3 + \text{HClO}_4$  70-72%). Os métodos cromatográficos parecem ser úteis para começar-se a desvendar este complexo sistema.

O certo, no entanto, é que os vários métodos de determinação de cromo em ligas metálicas e em materiais biológicos, baseados na dissolução da amostra em  $\text{HClO}_4$  70%, apresentam certas limitações. Como há redução de Cr(VI) a Cr(III) nestas soluções, podemos ter sérias interferências nas determinações de cromo e de outros metais, nas quais o Cr(III) atua como interferente. Além disso, soluções padrão de Cr(VI), normalmente preparadas em meio perclórico, também podem estar sujeitas a este processo.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) L.Wolf e P.Christofzik, "Löslichkeits-, Leitfähigkeits- und Viskositäts-Messungen im System wäßriger Lösungen von  $\text{CrO}_3$  und  $\text{HClO}_4$ ", J.Prakt.Chem., 4.Reihe, Bd.1, (1955) 237.
- 2) Annual Book of ASTM Standards, Section 3, Vol.03.05, "Chemical Analysis of Metals and Metal-Bearing Ores", 1985.
- 3) G.P.Haight, D.C.Richardson e N.H.Coburn, "A Spectrophotometric Study of Equilibria Involving Mononuclear Chromium(VI) Species in Solutions of Various Acids", Inorg.Chem., 3, (1964) 1777.
- 4) K.E.Collins, C.Archundia e C.H.Collins, "Perchloric Acid as a Reducing Agent : Reaction with Cr(VI)", Química Nova, 6 (1983) 164.
- 5) R.E.Ackerhalt, C.H.Collins e K.E.Collins, "Measurement of Chromate Retention by Lead Chromate Precipitation", Radiochim.Acta, 14 (1970) 49.
- 6) J.A.C.Fortescue, "Environmental Geochemistry - A Holistic Approach", Ecological Studies 35, Springer-Verlag, New York, 1980, p.51.
- 7) C.W.Stowe, "Evolution of Chromium Ore Fields", Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1987.
- 8) Departamento Nacional de Pesquisas Minerais, "Anuário Mineral Brasileiro 1990", Brasília, 1990, p.199.
- 9) C.M.Lederer e V.S.Shirley (Editores), "Table of Isotopes", 7<sup>th</sup> ed., John Wiley, New York, 1978.
- 10) F.A.Cotton e G.Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 5<sup>th</sup> ed., John Wiley, New York, 1988.
- 11) R.C.Weast (Editor), "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 65<sup>th</sup> ed., CRC Press Inc., Boca Raton, 1985.
- 12) J.Pijck, "Radiochemistry of Chromium", Nuclear Science Series, USAEC-NAS-NS-3007, 1964.

13) S.G.Bratsch, "Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K", J.Phys.Chem.Ref.Data, 18 (1989) 1.

14) B.Nekrasov, "Textbook of General Chemistry", Peace Publishers, Moscou, p.227.

15) G.Friedlander, J.W.Kennedy e J.M.Miller, "Nuclear and Radiochemistry", 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley, New York, 1965.

16) I.Dellien, F.M.Hall e L.G. Hepler, "Chromium, Molybdenum, and Tungsten: Thermodynamic Properties, Chemical Equilibria, and Standard Potentials", Chem.Rev., 76 (1976) 283.

17) C.F.Baes e R.E.Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", John Wiley, New York, 1976, p.211.

18) W.H.Hartford, "Treatise on Analytical Chemistry", Parte II, Seção A, Vol.VIII, 1963, p.273.

19) L.C.Mascioli, "Estudo do Processo de Troca de <sup>51</sup>Cr entre as Formas Cr(III) e Cr(VI) em Meio Aquoso", Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1990.

20) C.C.Windmöller, "Aumento de Sensibilidade de Detecção de Espécies Hidrolíticas de Cr(III), por Derivatização Pós-Coluna, Separadas Cromatograficamente", Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1992.

21) Nota do Editor in T.Shen-Yang e L.Ke-An, "The Distribution of Chromium(VI) Species in Solution as a Function of the pH and Concentration", Talanta, 33 (1986) 775-777.

22) R.K.Tandon, P.T.Crisp, J.Ellis e R.S.Baker, "Effect of pH on Chromuim(VI) Species in Solution", Talanta, 31 (1984) 227.

23) P.Moore, S.F.A.Kettle e R.G.Wilkins, "The Kinetics of the General Base Hydrolysis of the Dichromate Anion", Inorg.Chem., 5 (1966) 220.

24) U.Kläning e M.C.R.Symons, "Structure and Reactivity of the Oxyanions of Transition Metals. Part XI. Ultraviolet Spectra of \

Monosubstituted Chromate Ions", J.Chem.Soc., (1961) 3204.

25) D.G.Lee e R.Stewart, "The Nature of Chromium(VI) in Acid Solution and its Relation to Alcohol Oxidation", J.Am.Chem.Soc., 86 (1964) 3051.

26) E.L. King e J.A. Neptune, "The Interaction of Chromium(III) and Chromium(VI) in Acidic Solution", J.Am.Chem.Soc., 77 (1955) 3186.

27) R.W.Burke, E.R.Deardorff e O.Menis, "Liquid Absorbance Standards", J.Res.Nat.Bur.Stand., 76A (1972) 469.

28) M.Gil, D.Escolar, N.Iza e J.L.Montero, "Accuracy and Linearity in UV Spectrophotometry with a Liquid Absorbance Standard", Appl.Spectrosc., 40 (1986) 1156.

29) R.S.Schwartz, I.Fankuchen e R.Ward, "The Products of Thermal Decomposition of Chromium Trioxide", J.Am.Chem.Soc., 74 (1952) 1676.

30) O.Glemser, U.Hauschild e F.Trüpel, "Über Chromoxyde zwischen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{CrO}_3$ ", Z.Anorg.Allgem.Chem., 277 (1954) 113.

31) G.L.Agrawal e S.P.Banerjee, "Thermogravimetric Studies of Silica-Gel Supported Chromic Acid Reagent", Thermochim.Acta, 54 (1982) 365.

32) S.Signorella, M.Rizzotto, M.Mulero, S.Garcia, M.Frascaroli e L.F.Sala, "Easy Experiments for Detection of Chromium Intermediates", J.Chem.Ed., 69 (1992) 579.

33) H.C. Mishra e M.C.R.Symons, "Structure and Reactivity of the Oxyanions of Transition Metals. Part XVI. Paramagnetic Ions of Vanadium, Chromium, and Manganese in Sulphuric Acid and Oleum", J.Chem.Soc, (1963) 4490.

34) G.F.Smith, "Mixed Perchloric and Sulphuric Acids. I. Simultaneous Oxidizing and Reducing Properties of Hot Concentrated Perchloric Acid", Ind.Eng.Chem., Anal.Ed., 6 (1934) 229.

35) G.E.F.Lundell, J.I.Hoffman e R.Bright, "Chemical Analysis

of Iron and Steel", Wiley, 1931, p.299. *Op.cit.* in [34].

36) C.Altman, "Studies of the Exchange Reaction Between Chromium(III) and Chromium(VI)", Tese de Doutorado, University of Wisconsin, Madison, 1957. *Op.cit.* in [19].

37) C.Altman e E.L.King, "The Mechanism of the Exchange of Chromium(III) and Chromium(VI) in Acidic Solution", *J.Am.Chem.Soc.*, 83 (1961) 2825.

38) A.C.Harzdorf, "Analytical Chemistry of Chromium Species in the Environment, and Interpretation of Results", *Int.J.Environ.Anal.Chem.*, 29 (1987) 249.

39) R.R.Greenberg e R.Zeisler, "A Radiochemical Procedure for Ultratrace Determination of Chromium in Biological Materials", *J.Radioanal.Nucl.Chem., Articles*, 124 (1988) 5.

40) G.J.de Jong e U.A.Th.Brinkman, "Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) in Sea Water by Atomic Absorption Spectrometry", *Anal.Chim.Acta*, 98 (1978) 243.

41) J.Y.Tong e R.L.Johnson, "The Dissociation Equilibria of Trioxochlorochromate(VI) and Chromic Acid", *Inorg.Chem.*, 5 (1966) 1902.

42) C.Archundia, C.H.Collins e K.E.Collins, "Speciation of the Reaction Products of  $^{51}\text{Cr(VI)}$  with Formic Acid", *J.Radioanal.Nucl.Chem., Letters*, 146 (1990) 49.

43) J.F.Lugo Rivera, "Estudo da Redução de Cr(VI) por Ácido : Influência das Concentrações de  $\text{HNO}_3$  e de Cr(VI)", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, em andamento.

44) C.Archundia, P.S.Bonato, J.F.Lugo Rivera, L.C.Mascioli, K.E.Collins e C.H.Collins, "Reduction of Low Concentration Cr(VI) in Acid Solutions", *The Science of Total Environment*, 130/131 (1993) 231.

45) M.W.Carey, "Stability of Tenth Normal Potassium Dichromate Volumetric Solution", *J.Am.Pharm.Assoc.*, 16 (1927) 115.

46) J.M.Ottaway e G.S.Fell, "Determination of Chromium in Biological Materials", *Pure and Appl.Chem.*, 58 (1986) 1707.

47) R.A.Anderson, "Chromium" in "Trace Elements in Human and Animal Nutrition", W.Mertz (ed.), 5<sup>th</sup> ed., San Diego, 1987.

48) H.Elderfield, "Chromium Speciation in Sea Water", Earth Planet.Sci.Lett., 9 (1970) 10.

49) G.Arrhenius e E.Bonatti, "Neptunism and Volcanism in the Ocean", Progress in Oceanography, 3 (1964) 7.

50) R.E. Cranston e J.W.Murray, "The Determination of Chromium Species in Natural Waters", Anal.Chim.Acta, 99 (1978) 275.

51) L.Campanela, M.Majone, R.Morabito e A.M.Paoletti, "Differentiation of Total Chromium in Classes of Species in Natural Waters", Annali di Chimica, (1987) 637.

52) J.C.Andrade, "Efeitos Térmicos e Radiolíticos em Cristais de  $K_2CrO_4$  Dopados com  $^{51}Cr$ ", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1980.

53) M.E.L.Ribeiro, "Estudo do Comportamento de Compostos de Cr(III) dopados com  $^{51}Cr(VI)$ ", Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1987.

54) G.F.Smith, "The Dualistic and Versatile Reaction Properties of Perchloric Acid", Analyst, 80, (1955) 16.

55) A.A.Schilt, "Perchloric Acid and Perchlorates", The G.Frederick Smith Chemical Company, Columbus, 1979.

56) G.F.Smith, "Wet Oxidation of Organic Matter Employing Perchloric Acid at Graded Oxidation Potentials and Controlled Temperatures", Anal.Chim.Acta, 17 (1957) 175.

57) F.S.Lee e G.B.Carpenter, "The Crystal Structure of Perchloric Acid Monohydrate", J.Phys.Chem., 63 (1959) 279.

58) J.H.Jones, "The Electrical Conductance of Aqueous Solutions. II. Lithium, Sodium and Potassium Perchlorates at 25°C" J.Am.Chem.Soc., 67 (1945) 855.

59) A.Mazzucchelli e A.Vercillo, "Sull'indice di Rifrazione di Alcuni Perclorati in Soluzioni Acquosa", Gazz.Chim.Ital., 55 (1925)

60) M.E.Efimov e V.A.Medvedev, "Enthalpies of Formation of Crystalline Potassium Perchlorate and Perchlorate Ion in Aqueous Solution", J.Chem.Thermodyn., 7 (1975) 719.

61) E.P.Kirpichev, Y.I.Rubtsov, N.V.Krivtsov, T.V.Sorokina e G.B.Manelis, "Standard Enthalpy of Formation of the Perchlorate Ion in an Infinitely Dilute Aqueous Solution", Zh.Fiz.Khim., 49 (1975) 1975.

62) R.Prins, "Molecular Orbitals and Line Intensities in the X-ray Photoelectron Spectrum of  $\text{ClO}_4^-$ ", Chem.Phys.Lett., 19 (1973) 355.

63) A.P.Sadovskii, L.N.Mazalov, G.N.Dolenko, A.A.Krasnoperova e V.D.Yumatov, "X-ray Spectral Investigation of the Electronic Structure of the  $\text{ClO}_4^-$  Anion", Zh.Strukt.Khim., 14 (1973) 1048.

64) M.C.R.Symons e D.Waddington, "Solvation Spectra. Part 46 - Hydration Numbers for Perchlorate and Fluorborate Ions", J.Chem.Soc., Faraday Trans. II, 71 (1975) 22.

65) D.N.Glebovskii, V.A.Latysheva, L.A.Myund e B.P.Tarasov, "State of Perchlorate ( $1^-$ ) Ion in Aqueous Solutions Studied by the Raman Effect", Mol.Fiz.Biofiz.Vod.Sist., 1 (1973) 84. *Op.cit. in* [55].

66) D.W.James e R.F.Armishaw, "Effect of Perchlorate Salts on the Hydrogen Bonded Structure of Water", Inorg.Nucl.Chem.Lett., 12 (1976) 425.

67) H.A.Berman e T.R.Stengle, "Contact Ion Pairing of the Perchlorate Ion. A Chlorine-35 Nuclear Magnetic Resonance Study. I. Solutions in Pure Solvents", J.Phys.Chem., 79 (1975) 1001.

68) K.L.Craighead e R.G.Bryant, " $^{35}\text{Cl}$  N.M.R. Relaxation in Aqueous Sodium Perchlorate Solutions", Mol.Phys., 29 (1975) 1781.

69) P.Reimarsson, H.Wennerstrom, S.Engstrom e B.Lindman, "Quadrupole Relaxation of Chloride Ion, and of Perchlorate and Other Tetrahedral Ions in Aqueous Solutions", J.Phys.Chem., 81 (1977) 789.

70) Z.I.Grigorovich, Y.I.Malov e V.Y.Rosolovskii, "PMR Study of the Interaction of Perchlorates with Anhydrous Perchloric Acid",



Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim.(2), (1973) 265.

71) M.R.Rosenthal, "The Myth of the Non-Coordinating Anion", J.Chem.Educ., 50 (1973) 331.

72) L.Johansson, "The Role of the Perchlorate Ion as Ligand in Solution", Coord.Chem.Rev., 12 (1974) 241.

73) L.H.Brickwedde, "Properties of Aqueous Solutions of Perchloric Acid", J.Res.Natl.Bur.Stand., 42 (1949) 309.

74) R.A.Robinson e R.H.Stokes, "Tables of Osmotic and Activity Coefficients of Electrolytes in Aqueous Solutions at 25°C", Trans.Faraday Soc., 45 (1949) 612.

75) G.A.Neros e W.G.Eversole, "The Surface Tension of Aqueous Perchloric Acid at 15°, 25°, and 50°C", J.Phys.Chem., 45 (1941) 388.

76) J.R.McLean e G.S.Pearson, "The Refractive Index of Aqueous Perchloric Acid", Analyst, 91 (1966) 594.

77) R.Haase, "General Laws of Diffusion and Electric Conduction in Concentrated Electrolyte Solutions", J.Chim.Phys.Physicochem.Bio., (1969) 100, 19°RCP.

78) K.Heinzinger e R.E.Weston, Jr., "Degree of Dissociation of Aqueous Perchloric Acid Determined by Raman Spectrophotometry", J.Chem.Phys., 42 (1965) 272.

79) G.C.Hood e C.E.Reilley, "Ionization of Strong Electrolytes. VIII. Temperature Coefficients of Dissociation of Strong Acids by Proton Magnetic Resonance", J.Chem.Phys., 32 (1960) 127.

80) T.G.Dawber, "Acidity Function Calculations for Perchloric Acid", J.Chem.Soc., Chem.Comm., (1966) 3.

81) K.Yates, H.Wai, G.Welch e R.A.McClelland, "Medium Dependence of Acidity Functions and Activity Coefficients in Perchloric Acid", J.Am.Chem.Soc., 95 (1973) 418.

82) S.A.Attiga e C.H.Rochester, "Thermodynamics of Ionization of Hammett Bases in Concentrated Aqueous Solutions of Perchloric Acid", J.Chem.Soc., Perkin Trans., 2 (1974) 1624.

83) F.R.Duke, "Acid-Base Reactions in Oxidation Mechanisms", *Anal.Chem.*, 31 (1959) 527.

84) G.Bredig e J.Michael, "Zur Chemischen Kinetik der Überchlorsäure und Ihrer Salze", *Z.Phys.Chem.*, 100 (1922) 124.

85) G.F.Smith e W.W.Koch, "Perchloric Acid as a New Standard in Acidimetry", *Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.*, 3 (1931) 52.

86) A.B.Tsentsiper, "The Thermal Decomposition of Aqueous Perchloric Acid Solutions", *Russ.J.Inorg.Chem.*, 4 (1959) 493.

87) Yu.I.Rubtsov, G.B.Manelis, Z.I.Grigorovich e V.Ya.Rosolovskii, "Kinetics of the Thermal Decomposition of Aqueous Solutions of Perchloric Acid", *Zh.Fiz.Khim.*, 48 (1974) 1394.

88) G.A.Vorob'eva, V.V.Sadovnikov, O.V.Krylov, N.N.Bakhman e M.Ya.Kushnerev, "Decomposition of Perchloric Acid on Metal Oxides", *Kinet.Katal.*, 16 (1975) 1085. *Op.cit. in* [55].

89) A.A.Zinov'ev e A.B.Tsentsiper, "The Thermal Decomposition of Anhydrous Perchloric Acid", *Russ.J.Inorg.Chem.*, 4 (1959) 329.

90) G.A.Heath e J.R.Majer, "Mass Spectrometry Study of the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate", *Trans.Faraday Soc.*, 60 (1964) 1783.

91) I.P.Fisher, "Mass Spectrometry Study of Intermediates in Thermal Decomposition of Perchloric Acid and Chlorine Dioxide", *Trans.Faraday Soc.*, 63 (1967) 684.

92) G.A.Vorob'eva, V.V.Sadovnikov, R.A.Mogilevskaya e I.Y.Sabaev, "Chromatographic Analysis of Products of Decomposition of Perchloric Acid, *Zavod.Lab.*, 42 (1976) 25. *Op. cit. in* [55].

93) F.Solymosi, "Structure and Stability of Salts Of Halogen Oxyacids in the Solid Phase", John Wiley, Budapest, 1977.

94) F.Solymosi e S.Böröcsök, "Heterogeneous Decomposition of Perchloric Acid on Chromium Oxide Catalysts", *J.Chem.Soc.A*, (1970) 601.

95) N.M.N.Gowda, S.B.Naikar e G.K.N.Reddy, "Perchlorate Ion Complexes", *Adv.Inorg.Chem.Radiochem.*, 28 (1984) 255.

96) H.Hognas, "Untersuchungen an Starcken Elektolyten VI : Bestimmung der Viskosität, Elektrischen Leitfähigkeit, Dichte und Molrefraktion wäßriger Lösungen Einiger Metall-Perchlorate", Ann.Acad.Sci.Fenn., Ser.A2, 145 (1969) 7.

97) K.M.Jones e J.Bjerrum, "The Formation of a Perchloratochromium(III) Complex in Strong Perchloric Acid Solutions", Acta Chem.Scand., 19 (1965) 974.

98) J.Aggett e D.J.Udy, "Solvent Extraction of Chromium(III) from Aqueous Perchloric Acid Solutions by Tributylphosphate", J.Inorg.Nucl.Chem., 32 (1970) 2802.

99) M.Chaabouni, T.Chause, J.L.Pascal e J.Potier, "Synthesis and Study of Two Perchlorates of Chromium(III)", J.Chem.Res.(S), (1980) 72.

100) N.M.Karayannis, A.N.Speca, D.E.Chasan e L.L.Pytlewski, "Coordination Complexes of the N-oxides of Aromatic Diimines and diazines", Coord.Chem.Rev., 20 (1976) 37.

101) V.M.Nogueira e A.C.Massabni, "Complexos de Crômio(III) com Ligantes Oxigenados Monodentados", Ecl.Quím., 11/12, (1986/87) 59.

102) C.J.Shack, D.Pilipovich e K.O.Christe, Inorg.Nucl.Chem., Herbert H.Hyman Mem., 207 (1976). *Op.cit. in* [55].

103) J.I.Hoffman e G.E.F.Lundell, "Volatilization of Metallic Compounds from Solutions in Perchloric or Sulfuric Acid", J.Res.Natl.Bur.Stand., 22 (1939) 465.

104) H.H.Willard e W.E.Cake, Ind.Eng.Chem., 11 (1919) 480. *Op.cit in* [55].

105) H.H.Willard e R.C.Gibson, "Determination of Chromium and Vanadium in Ores and Alloys after Oxidation with Perchloric Acid", Ind.Eng.Chem., Anal.Ed., 3 (1931) 88.

106) G.F.Smith e G.P.Smith, "Determination of Chromium in Stainless Steel Using Perchloric, Phosphoric and Sulphuric Acids", J.Soc.Chem.Ind., 54 (1935) 185T. *Op.cit in* [55].

107) A.Seuthe e E.Shaefer, "The Use of Perchloric Acid in the Steel Plant Laboratory", Arch.Eisenhüttenw., 10 (1937) 549. *Op.cit* in [55].

108) N.V.Belogorskaya, V.I.Petrashen e B.Z.Rudoi, "Determination of Chromium by Oxidation with Perchloric Acid in the Presence of Manganese Dioxide as Catalyst", Zh.Anal.Khim., 12 (1957) 193.

109) H.Kitagawa e N.Shibata, "Determination of Chromium by Perchloric-Phosphoric Acid Mixture Method. Investigation of Oxidation Condition by the Box-Wilson Method", Bunseki Kagaku, 7 (1958) 619. *Op.cit* in [55].

110) J.Niebuhr e C.Pothmann, "Spectrographic Determination of Very Small Contents of Lead in Chromium and in Chromium Oxide", Arch.Eisenhüttenw., 28 (1957) 13. *Op.cit* in [55].

111) A.M.Vovsi e F.M.Dobrovolskaya, "Use of Perchloric Acid in the Determination of Co and Fe in Stellite", Trudy Leningrad Metal. Zavoda, (1955) 116. *Op.cit* in [55].

112) J.J.Lichtin, "Perchloric Acid as a Oxidizing Agent in the Determination of Chromium", Ind.Eng.Chem., Anal.Ed., 2 (1930) 126.

113) J.Pijck, J.Hoste e J.Gillis, "La Détermination du Cu, Cr, Zn, et Co dans le Sérum par Radioactivation", Int.J.Appl.Rad.Isot., 10 (1961) 149.

114) R.Fabre e E.Kahane, "Applications of the Method of Destroying Organic Materials by Treatment with Sulphuric and Perchloric Acids to Toxicological Investigations and Industrial Hygiene", An.Chim.Anal.Chim.Appl., 15 (1933) 49. *Op.cit* in [55].

115) G.F.Smith e V.R.Sullivan, "Volumetric Determination of Iron in Leather", Ind.Eng.Chem., Anal.Ed., 7 (1935) 301.

116) V.G.Matyashev, E.I.Nabivanets e D.O.Gorina, "Determination of Chromium(III) without Using Silver Nitrate", Ukr.Khim.Zh., 52 (1986) 209.

117) J.E.Frew, P.Jones e G.Scholes, "Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide and Organic Hydroperoxides at Low Concentrations in Aqueous Solutions", *Anal.Chim.Acta*, 155 (1983) 139.

118) A.I.Vogel, "Análise Inorgânica Quantitativa", 4<sup>ª</sup> ed., revisada por J.Bassett, R.C.Denney, G.H.Jeffery e J.Mendham, Ed.Guanabara, Rio de Janeiro, 1981.

119) J.H.Green, G.Harbottle e A.G.Maddock, "The Chemical Effects of Radiative Thermal Neutron Capture. Part 2. Potassium Chromate", *Trans.Faraday Soc.*, 49 (1953) 1413.

120) K.E.Collins e C.Archundia, "Preparation and Storage of High Specific Activity  $^{51}\text{Cr(VI)}$  and  $^{51}\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$  for Critical Tracer Applications", *Int.J.Appl.Radiat.Isot.*, 35 (1984) 910.

121) J.A.Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 13<sup>ª</sup> ed., McGraw-Hill, New York, 1985.

122) a. R.E.Hester e E.M.Nour, "Resonance Raman Studies of Transition Metal Peroxo Complexes", *J.Raman Spectrosc.*, 11 (1981) 39.

b. T.R.Cundari, M.G.Zerner e R.S.Drago, "Electronic Causes of Dissymetry in Side-On-Bonded Dioxygen Complexes", *Inorg.Chem.*, 27 (1988) 4239.

## APÊNDICE

### MÉTODOS PADRÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE CROMO EM LIGAS METÁLICAS E OUTROS MATERIAIS, ENVOLVENDO DISSOLUÇÃO EM ÁCIDO PERCLÓRICO CONCENTRADO QUENTE

1) Análise Química de Ligas Níquel-Cromo e Ferro-Níquel-Cromo (Designação ASTM : E 38-58)

Seções 10 e 11:

Cromo pelo Método do Persulfato

#### Reagentes

10. (a) Ácido Perclórico (70%).

(b) Ácido Fosfórico (85%).

(c) Solução de Nitrato de Prata (5 g/L).

(d) Solução de Permanganato de Potássio (25 g/L).

(e) Solução de Sulfato Ferroso Amoniacal (0,1 N).- Padronize contra  $\text{KMnO}_4$  0.1 N. Como o sulfato ferroso amoniacal gradualmente perde seu poder oxidante, é necessário padronizá-lo diariamente, ou ao mesmo tempo que a amostra é analisada.

(f) Indicador de Orto-Fenantrolina.- Dissolva 1,49 g de orto-fenantrolina em 100 mL de água fria contendo 0,7 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

(g) Solução de Permanganato de Potássio Padrão (0,1 N).

#### Procedimento

11. (a) Transfira 0,5 g da amostra a um Erlenmeyer de 500 mL. Adicione 10 mL de  $\text{HClO}_4$  (70%) e 10 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%). Aqueça até densos fumos brancos para ajudar na dissolução da liga, e continue o aquecimento por mais 3 ou 4 min. depois da dissolução completa da liga para garantir a oxidação completa da maior parte do cromo.

(b) Resfrie, transfira a um béquer de 600 mL coberto, usando aproximadamente 100 mL de água quente, aqueça até a ebulição e deixe ebulir por vários minutos para expelir o cloro livre. Remova da fonte

de calor e adicione 20 mL de  $H_2SO_4$  (1:1) e 5 mL de  $HNO_3$ . Dilua a 250 mL com água quente, e adicione 5 mL de  $AgNO_3$  (5 g/L), 3 g de  $(NH_4)_2S_2O_8$ , e 5 ou 6 gotas de  $KMnO_4$  (25 g/L). Deixe em ebulição por 8 a 10 min., adicione 20 mL ou mais de  $NaCl$  (100 g/L), e deixe em ebulição por mais 7 min. depois da cor rosa acabar de desaparecer ou de qualquer  $MnO_2$  formado dissolver completamente.

(c) Resfrie a solução até a temperatura ambiente e dilua a 400 mL com água fria. Adicione sulfato ferroso amoniacal 0,1 N com uma bureta até a solução se tornar verde, e então adicione 5 mL em excesso. Adicione 1 ou 2 gotas do indicador de orto-fenantrolina e titule o excesso de sulfato ferroso amoniacal com  $KMnO_4$  0,1 N (se desejado o cromo pode ser titulado potenciométricamente com sulfato ferroso amoniacal 0,1 N que tenha sido padronizado com  $K_2Cr_2O_7$  recristalizado). O ponto final é indicado por uma mudança na cor de vermelho para verde claro, persistente por 60 segundos.

(d) Cálculos.- Calcule a porcentagem de cromo da seguinte maneira:

$$\text{Cromo, \%} = [(AB - CD) \times 0,01734 / E] \times 100$$

onde:

A = mililitros de solução de sulfato ferroso amoniacal usados,

B = normalidade da solução de sulfato ferroso amoniacal,

C = mililitros de solução de  $KMnO_4$  usados,

D = normalidade da solução de  $KMnO_4$ , e

E = gramas de amostra usados.

2) Análise Química de Alumínio e Ligas baseadas em Alumínio  
(Designação ASTM : E 34-84a)

Seções 39 a 46 :

Cromo pelo Método da Difenilcarbazida (Fotométrico)

39. Este método cobre a determinação de cromo na concentração de 0,01 a 0,3%.

#### 40. Sumário

40.1. Depois da dissolução da amostra em ácidos, o cromo é oxidado ao estado (VI) em  $\text{HClO}_4$  "fumegante". O Cr(VI) forma um complexo vermelho-violeta solúvel com difenilcarbazida. Medidas fotométricas são feitas a 540 nm.

41. Faixa de concentração.- A recomendada está entre 0,004 e 0,008 mg de cromo por 100 mL de solução, usando uma cela de 2 cm.

42. Estabilidade da cor.- A cor do complexo cromo - difenilcarbazida se desenvolve imediatamente, mas começa a esvanecer-se em um curto período de tempo. As medidas fotométricas devem ser feitas em até 5 min. depois da adição de DFC.

#### 43. Interferências

43.1. Agentes oxidantes causam um rápido enfraquecimento da cor do complexo.

#### 44. Reagentes

44.2. Solução padrão de cromo (1 mL = 0,08 mg Cr). - Preparar como o Reagente No.10, usando 0,2263 g ao invés do peso especificado.

#### 46. Procedimento

Transfira 0,500 g da amostra, pesada com precisão, a um Erlenmeyer de 300 mL. Adicione na seguinte ordem (cuidado, veja nota 12), 20 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , 7 mL de  $\text{HClO}_4$  e 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Deixe reagir sem aquecer. Quando a reação é completa, lave as paredes do frasco com um mínimo de  $\text{H}_2\text{O}$ , e adicione 5 mL de  $\text{HNO}_3$  e 2 mL de HF. Aqueça até completar a dissolução de todo metal e sílica, e continue aquecendo até abundantes fumos brancos (nota 10). Resfrie um pouco, adicione 30 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  e aqueça para dissolver os sais solúveis. Adicione 5 mL de solução de NaCl 2 g/L (nota 11) e ferva por 5 min. para remover qualquer cloro formado pela presença de manganês oxidado. Resfrie, transfira a um balão volumétrico de 100 mL, dilua até a marca e misture.

Transfira uma alíquota de 5 mL a um balão volumétrico de 100



mL. Dilua a cerca de 90 mL, adicione 1 mL de solução de DFC (10 g/L em metanol), dilua até a marca e agite. Meça em uma cela de caminho ótico de 2 cm a 540 nm e interpole a medida numa curva de calibração feita anteriormente.

Nota 10 - Para oxidar completamente o cromo a cromato, é necessário aquecer a solução até o estágio onde abundantes fumos brancos de  $\text{HClO}_4$  são evolvidos e refluxados. Esta operação pode ser conduzida sobre uma chama; evite aquecer até a secura.

Nota 11 - Em alguns casos, Mn é precipitado como  $\text{MnO}_2$  depois da fumeação. A solução de NaCl é adicionada para dissolver qualquer  $\text{MnO}_2$  que possa estar presente.

Nota 12 - Cuidado ! A ordem de adição dos reagentes usados a decomposição da amostra deve ser exatamente a descrita. Em nenhuma circunstância o  $\text{HClO}_4$  pode ser adicionado diretamente ao alumínio metálico.