

DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO

**Estudo do comportamento cinético do
sistema oxi-redutor Cr(VI)/HClO₄ por
espectrofotometria de absorção visível.**

Autor: Emerson Luis Pires

Orientador: Prof. Dr. Kenneth Elmer Collins

UNIDADE	BC
SIGLA:	UNICAMP
P665e	
25916	
433/95	
C <input type="checkbox"/>	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO R\$ 11,00	
DATA 18/10/95	
Nº CPD	

CM-00078817-1

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Pires, Emerson Luis
P665e Estudo do comportamento cinético do sistema oxi-redutor
Cr(VI)/HClO₄ por espectrofotometria de absorção visível /
Emerson Luis Pires. -- Campinas, [SP : s.n.], 1995.

Orientador: Kenneth Elmer Collins.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campi-
nas. Instituto de Química.

1. Oxi-redução. 2. Cromo. 3. Redução ácida. 1.
Collins, Kenneth Elmer. II. Universidade Estadual de Campi-
nas. Instituto de Química.



"OF COURSE THE ELEMENTS ARE EARTH, WATER, FIRE AND AIR. BUT WHAT ABOUT CHROMIUM? SURELY YOU CAN'T IGNORE CHROMIUM."

PANGAEA

“...Rusticamente, o Homem busca a felicidade, mas, tal qual a um escravo sem alforria, padece a desdita existência que lhe é oferecida. E apesar das tristezas não terem sido feitas para os irracionais, e sim para os Homens, este não as deve sentir em demasia, pois acaso o faça néscio está por tornar-se.

Obstinadamente vagueia, ora soturno ora como se próspero. Sabe que o medo só é entrave aos ignorantes e assim segue alimentando seu it.

Bestificado se depara com a decrepitude.

Elabora, teoriza explicações cabíveis a toda Humanidade e Natureza, esquecendo-se do maior defeito a que todo Homem se submete. Jactância. *Stultotum infinitos est numerus.* O que ganhar, o que temer.

Reduzida a existência a uma questão pragmática, imagina que a criação é obra divina a qual pode ser manuseiada pelas crianças, apreciada pelos jovens, entendida pelos homens e celebrada pelos velhos, ou então saboreada como uma viagem a Baden.

Todavia, a procura continua, e enfim o entendimento aproxima-se a medida que preconceitos são abandonados para talvez, num tempo por vir, ocorrer com todo o mundo o que espero ocorrer aqui.

Assim, todo o mundo da filosofia científica baseia-se na premissa fundamental de que o Homem tem a obrigação de procurar a Verdade, como se esta fosse uma fera solitária, habitando as florestas da ignorância. Acho difícil aceitar esse amesquinhamento de nossa estatura intelectual e preferiria acreditar que a criação da Verdade é nosso privilégio. Há momentos em que creio firmemente que a força que pulsa nos recessos do âmago de meu ser é suficiente para criar uma realidade onde nada existia antes. Estamos, no mínimo, em pé de igualdade com a Natureza, pois já possuímos o poder de alterar ou desfazer suas leis. Creio também que podemos estabelecer leis próprias singulares e independentes de quaisquer leis da Natureza...”

Vicktor Frankenstein

Agradeço a todos que, de uma maneira ou de outra, possam ter contribuído para a execução plena desse trabalho.

Índice

Pangaea.....	iv
Índice.....	vi
Lista de FIGURAS.....	x
Lista de TABELAS.....	xiii
Resumo.....	xv
Abstract.....	xvi

I - Introdução.....2**1.1 - Aspectos químicos gerais do Cromo.....2****1.2 - Comportamento químico do Cr(III) em
soluções aquosas.....5****1.3 - Comportamento químico do Cr(VI) em
soluções aquosas.....6*****II - Características Espectroscópicas do Cromo.....11*****2.1 - Propriedades do Cr(III).....11****2.2 - Propriedades do Cr(VI).....12****2.3 - Propriedades do Cr(IV) e Cr(V).....13**

<i>III - Reações de Oxi-redução do Cromo</i>	<u>14</u>
3.1 - Processos mono-equivalentes.....	<u>14</u>
3.2 - Processos di-equivalentes.....	<u>15</u>
3.3 - Sistemas Inorgânicos.....	<u>19</u>
<i>IV - Aspectos Gerais Sobre Cinética Química</i>	<u>22</u>
4.1 - Velocidade e Ordem de Reação.....	<u>22</u>
4.2 - Correlações Termodinâmicas e Cinéticas.....	<u>25</u>
<i>V - Objetivo</i>	<u>28</u>
<i>VI - Parte Experimental</i>	<u>29</u>
6.1 - Instrumentação.....	<u>29</u>
6.2 - Reagentes.....	<u>29</u>
6.3 - Preparação das soluções estoques.....	<u>30</u>
6.4 - Preparação das soluções problemas.....	<u>30</u>
6.5 - Procedimento.....	<u>30</u>
6.5.1 - Procedimento para soluções contendo apenas Cr(VI).....	<u>30</u>
6.5.2 - Procedimento para soluções contendo Cr(VI) e Cr(III).....	<u>33</u>

<i>VII - Resultados e Discussão</i>	<u>34</u>
7.1 - Verificação da Lei de Beer para o sistema Cr(VI) em meio fortemente ácido.....	<u>34</u>
7.2 - Influência da temperatura, concentração de Cr(VI) e concentração de ácido sobre a velocidade de desaparecimento do Cr(VI).....	<u>35</u>
7.3 - Influência da adição de Cr(III) sobre a velocidade de desaparecimento do Cr(VI).....	<u>50</u>
 <i>VIII - Conclusões</i>	<u>56</u>
 <i>IX - Bibliografia</i>	<u>60</u>

Apêndices

- Apêndice A** - Gráficos de variação de concentração de Cr(VI) em função do tempo para diversas concentrações iniciais de Cr(VI) e temperaturas.....A1
- Apêndice B** - Constantes cinéticas em função da temperatura e concentração de Cr(VI).....B1
- Apêndice C** - Gráficos de variação de concentração de Cr(VI) em função do tempo e da concentração de Cr(III).....C1

Lista de FIGURAS

- FIGURA 1 - Síntese metalúrgica do cromo.....2
- FIGURA 2 - Diagrama E(V) vs. pH para espécies de cromo em meio aquoso. Baseado nos dados de Latimer⁽¹⁷⁾, Rai *et al*⁽¹⁸⁾, Wagman *et al*⁽¹⁹⁾, Hem⁽²⁰⁾ e Bratsch⁽²¹⁾4
- FIGURA 3 - Estrutura dos ânions (a) cromato e (b) dicromato.....6
- FIGURA 4 - Espectro de absorção UV/VIS de $K_2Cr_2O_7/HClO_4$. $[H^+] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $[Cr(VI)] = 0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 12
- FIGURA 5 - Interconversão dos estados de oxidação do cromo por vários substratos⁽¹¹³⁾21
- FIGURA 6 - Preparação das soluções problemas.....31
- FIGURA 7 - Suporte de cubetas “HP89075C” acoplado ao espectrofotômetro e ao banho termostático.....32
- FIGURA 8 - Curvas de calibração do Cr(VI) para meio fortemente ácido.....34

- FIGURA 9** - Espectros de $K_2Cr_2O_7$ para amostra com
 $[H^+] = 3,0 \text{ mol L}^{-1}$, $[Cr(VI)]_0 = 1,0 \times 10^{-3}$
 mol L^{-1} , $T = 80^\circ\text{C}$ em intervalos de
tempo de 30 minutos.....36
- FIGURA 10** - Velocidade de redução do Cr(VI) em
função da temperatura e $[Cr(VI)]_0$.
 $[H^+] = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $T =$ (a) 30°C ,
(b) 40°C , (c) 50°C , (d) 60°C ,
(e) 70°C e (f) 80°C37
- FIGURA 11** - Velocidade de redução do Cr(VI) em
função da temperatura e $[Cr(VI)]_0$.
 $[H^+] = 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $T =$ (a) 30°C ,
(b) 40°C , (c) 50°C , (d) 60°C ,
(e) 70°C e (f) 80°C38
- FIGURA 12** - Velocidade de redução do Cr(VI) em
função da temperatura e $[Cr(VI)]_0$.
 $[H^+] = 4,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $T =$ (a) 30°C ,
(b) 40°C , (c) 50°C , (d) 60°C ,
(e) 70°C e (f) 80°C39
- FIGURA 13** - Gráfico t/p vs. tempo, de acordo com
a relação de Wilkinson⁽¹⁴⁷⁾, para o
sistema Cr(VI)/HClO₄.
 $[H^+] = 4,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $T = 80^\circ\text{C}$40

- FIGURA 14 - Obtenção de ΔC_p^\ddagger para os três processos em análise. Condições:**
[H⁺] = 2,0 mol L⁻¹ e
[Cr(VI)] = 2,0 x 10⁻³ mol L⁻¹47
- FIGURA 15 - Influência do Cr(III) sobre a velocidade de redução do Cr(VI). T = 60°C,**
[H⁺] = 4,0 mol L⁻¹ e [Cr(VI)] = (a) 2,0 x 10⁻³
(b) 0,80 x 10⁻³, (c) 0,40 x 10⁻³ e
(d) 0,10 x 10⁻³ mol L⁻¹51
- FIGURA 16 - Influência do Cr(III) sobre a velocidade de redução do Cr(VI). T = 80°C,**
[H⁺] = 4,0 mol L⁻¹ e [Cr(VI)] = (a) 2,0 x 10⁻³
(b) 0,80 x 10⁻³, (c) 0,40 x 10⁻³ e
(d) 0,10 x 10⁻³ mol L⁻¹52

Lista de TABELAS

- TABELA 1 - Estado de oxidação formal e geometria de alguns compostos de cromo.....3
- TABELA 2 - Quadro sinóptico das constantes termodinâmicas de alguns equilíbrios envolvendo espécies iônicas de Cr(VI) e prótons em meio aquoso.8
- TABELA 3 - Distribuição dos complexos de Cr(III) encontrados na reação envolvendo Cr(VI) e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4^{(112)}$ 19
- TABELA 4 - Comparação entre os métodos de Wilkinson⁽¹⁴⁷⁾ e o método do tempo fracionário⁽¹⁴⁹⁾41
- TABELA 5 - Entalpias e entropias de ativação associadas a constante k_144
- TABELA 6 - Entalpias e entropias de ativação associadas a constante k_245
- TABELA 7 - Entalpias e entropias de ativação associadas a constante k_345
- TABELA 8 - Valores de ΔG^\ddagger obtidos pela equação (58) para concentrações de Cr(VI) igual a $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 48

TABELA 9 - Valores de ΔG^\ddagger obtidos pela equação (58) para concentrações de Cr(VI) igual a $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	<u>49</u>
TABELA 10 - Valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger associados ao processo 1 para soluções contendo Cr(III) com $[\text{H}^+] = 4,0 \text{ mol L}^{-1}$	<u>53</u>
TABELA 11 - Valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger associados ao processo 2 para soluções contendo Cr(III) com $[\text{H}^+] = 4,0 \text{ mol L}^{-1}$	<u>54</u>
TABELA 12 - Valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger associados ao processo 3 para soluções contendo Cr(III) com $[\text{H}^+] = 4,0 \text{ mol L}^{-1}$	<u>54</u>

Resumo

Título: ESTUDO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DO SISTEMA OXI-REDUTOR Cr(VI)/HClO₄ POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO VISÍVEL.

Autor: Emerson Luis Pires

Orientador: Prof. Dr. Kenneth Elmer Collins

Com a finalidade de contribuir para com um maior entendimento dos processos que se seguem quando da utilização de soluções ácidas de Cr(VI), foram feitos estudos sobre a estabilidade de tais soluções frente a diversos fatores físico-químicos como: concentração de ácido (HClO₄ de 2,0 a 4,0 mol L⁻¹), concentração de Cr(VI) (K₂Cr₂O₇ de 0,10 x 10⁻³ a 2,0 x 10⁻³ mol L⁻¹), temperatura (30 a 80°C) e concentração de Cr(III) (Cr(NO₃)₃·9H₂O 0,20 x 10⁻³, 0,080 x 10⁻³ e 0,040 x 10⁻³ mol L⁻¹). Tais estudos foram executados baseando-se nas alterações espectrais (espectros de Cr(VI) com análises efetuadas no comprimento de onda $\lambda = 440$ nm) apresentadas no decorrer de um intervalo de tempo específico (7200 s).

As curvas de redução do Cr(VI) mostram claramente uma dependência da velocidade de redução em função dos parâmetros estudados, sendo a velocidade de redução diretamente proporcional ao aumento da concentração de ácido e ao aumento da temperatura, e inversamente proporcional ao aumento da concentração inicial de Cr(VI). Foi observada a diminuição da velocidade de redução em função do aumento de Cr(III) presente inicialmente na solução. As curvas foram ajustadas a uma equação de decaimento exponencial que ofereceu três constantes paramétricas, as quais foram interpretadas e associadas a três processos distintos. Para cada conjunto de constantes cinéticas aparente, k_n , foram então calculados os parâmetros ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger e ΔG^\ddagger meio das equações $k = RT/Nh \exp(\Delta S^\ddagger/R) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT)$ (equação de Eyring) e $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$. Valores de ΔC_p^\ddagger ($\Delta C_p^\ddagger = d\Delta H^\ddagger/dT$) também foram calculados.

Diante de tais indícios, foram elaboradas algumas propostas que descrevem possíveis processos envolvidos na redução do Cr(VI) em soluções fortemente ácidas.

Abstract

Title: A VISIBLE ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE KINETIC OF REDOX REACTIONS IN THE Cr(VI)/HClO₄ SYSTEM

Author: Emerson Luis Pires

Supervisor: Kenneth Elmer Collins

To better understand the processes which occur in strongly acid solutions of Cr(VI), the rate of decrease in the concentration of Cr(VI) was studied as a function of the concentration of acid (HClO₄, from 2.0 to 4.0 mol L⁻¹) the concentration of Cr(VI) (K₂Cr₂O₇, from 0.10 x 10⁻³ to 2.0 x 10⁻³ mol L⁻¹), the temperature (30 to 80°C) and the effect of added Cr(III) (Cr(NO₃)₃·9H₂O, at zero; 2.0 x 10⁻⁴; 0.80 x 10⁻⁴ and 0.40 x 10⁻⁴ mol L⁻¹).

For each solution visible spectra were recorded on a diode array spectrophotometer for a time interval of 7200 s and the changes at $\lambda = 440$ nm were plotted, clearly indicating a dependence of the rate of loss of Cr(VI) on the chosen variable. This rate increased with an increase in acid concentration or temperature and decreased with an increase in the concentration of Cr(VI) or Cr(III). The various rate curves could be described by an exponential function of the three constants, possibly indicating three distinct processes. The parameters ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger and ΔC_p^\ddagger were calculated for each k_n and several proposals suggested to explain the reduction of Cr(VI) in strongly acid solutions.

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO
CINÉTICO DO SISTEMA
OXI-REDUTOR Cr(VI)/HClO₄ POR
ESPECTROFOTOMETRIA DE
ABSORÇÃO VISÍVEL**

I - Introdução

1.1 - Aspectos químicos gerais do Cromo

O cromo (do grego χρῶμα, cor) foi descoberto por Nicholas Louis Vauquelin em 1797, tendo o cromo metal, por características básicas, ser branco, cristalino, consideravelmente não dúctil, com ponto de fusão a 1890°C, ponto de ebulição a 2672°C e densidade (25°C) igual a 7,19 g cm⁻³⁽¹⁾. É encontrado na natureza principalmente na forma do minério cromita (FeO·Cr₂O₃), no qual o cromo está no estado de oxidação +3, ocupando um sítio octaédrico, e tendo os principais depósitos localizados na África do Sul, Rússia e Turquia⁽²⁾.

Na metalurgia, o cromo pode ser obtido tanto na forma de cromo metálico como na forma de liga Fe-Cr⁽³⁾ (FIGURA 1).

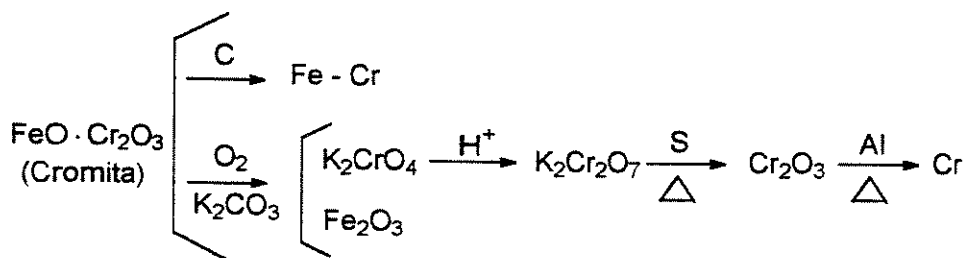


FIGURA 1 - Síntese metalúrgica do cromo.

Assim, o cromo pode ser empregado tanto na produção de aço inoxidável e ligas como também na obtenção de pigmentos, rubis sintéticos para laser, preservativos para madeira, fungicidas, e outros⁽¹⁾.

De um modo geral o cromo é encontrado na natureza no estado trivalente (estado mais estável), sendo os outros estados associados à introdução por via de atividades humanas (salvo exceções, como, por exemplo, depósitos minerais de cromato e dicromato no deserto Atacama, Chile⁽⁴⁾, e ambientes sob condições favoráveis a oxidação de Cr(III)⁽⁵⁾). No meio ambiente o Cr(III), que é elemento traço essencial no metabolismo humano⁽⁶⁾, pode ser oxidado a Cr(VI) por óxidos de manganês, enquanto que o Cr(VI), agente cancerígeno em mamíferos⁽⁷⁾, pode ser reduzido por compostos carbônicos presentes no solo; de um modo geral tanto as oxidações por óxidos de manganês como as reduções por compostos carbônicos são termodinamicamente espontâneas, fazendo assim com que o ciclo do cromo no solo se torne maravilhosamente complexo, com oxidações e reduções ocorrendo num mesmo local⁽⁸⁾.

A química do cromo não é rica somente na alta variedade de cores apresentadas por seus vários compostos mas sobretudo na grande variedade de formas geométricas e estados de oxidação (TABELA 1). Compostos como, por exemplo, o hexacarbonilcromo, Cr(0), produz, quando reagido em meio alcalino, compostos de Cr(-I) e Cr(-II)⁽⁹⁾; compostos contendo íons de Cr(I) também têm sido detectados por experimentos de ressonância paramagnética (EPR)⁽¹⁰⁾. Para os estados +4 e +5, são conhecidos diversos compostos^(11,12), sobretudo em meio não aquoso, mas também há relatos de compostos estáveis nesses dois estados em meio aquoso^(13,14), sendo sugerido as suas detecções tanto por espectroscopia de absorção como por EPR⁽¹⁵⁾. Em meio aquoso as espécies que têm maior importância são: Cr(II), Cr(III) e Cr(VI).

TABELA 1 - Estado de oxidação formal e geometria de alguns compostos de cromo⁽¹⁶⁾.

Composto	Geometria	Estado de Oxidação
$[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{-2}$	bipiramide trigonal	-2
$[\text{Cr}(\text{CO})_{10}]^{-2}$	octaedro	-1
$[\text{Cr}(\text{bipy})_3]$	octaedro	0
$[\text{Cr}(\text{CNR})_6]^+$	octaedro	+1
$[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{diars})_2\text{Cl}]^-$	prisma trigonal	+2
$[\text{CrCl}_4]$	tetraedro	+3
$[\text{CrF}_6]^{-2}$	octaedro	+4
$[\text{CrOCl}_4]$	pirâmide quadrada	+5
$[\text{CrO}_4]^{-2}$	tetraedro	+6

Devido ao caráter "camaleão" de sua valência (o cromo apresenta valências variando de -2 a +6) o cromo pode ser considerado como elemento problemático do ponto de vista da química analítica e portanto merece um estudo a parte. Com relação aos potenciais padrões de oxi-redução pode-se notar que o estado +3 é realmente o mais estável e que em meio ácido o Cr(VI) apresenta uma relativa instabilidade, como pode ser facilmente notado pelo diagrama de Latimer⁽¹⁷⁾ (FIGURA 2).

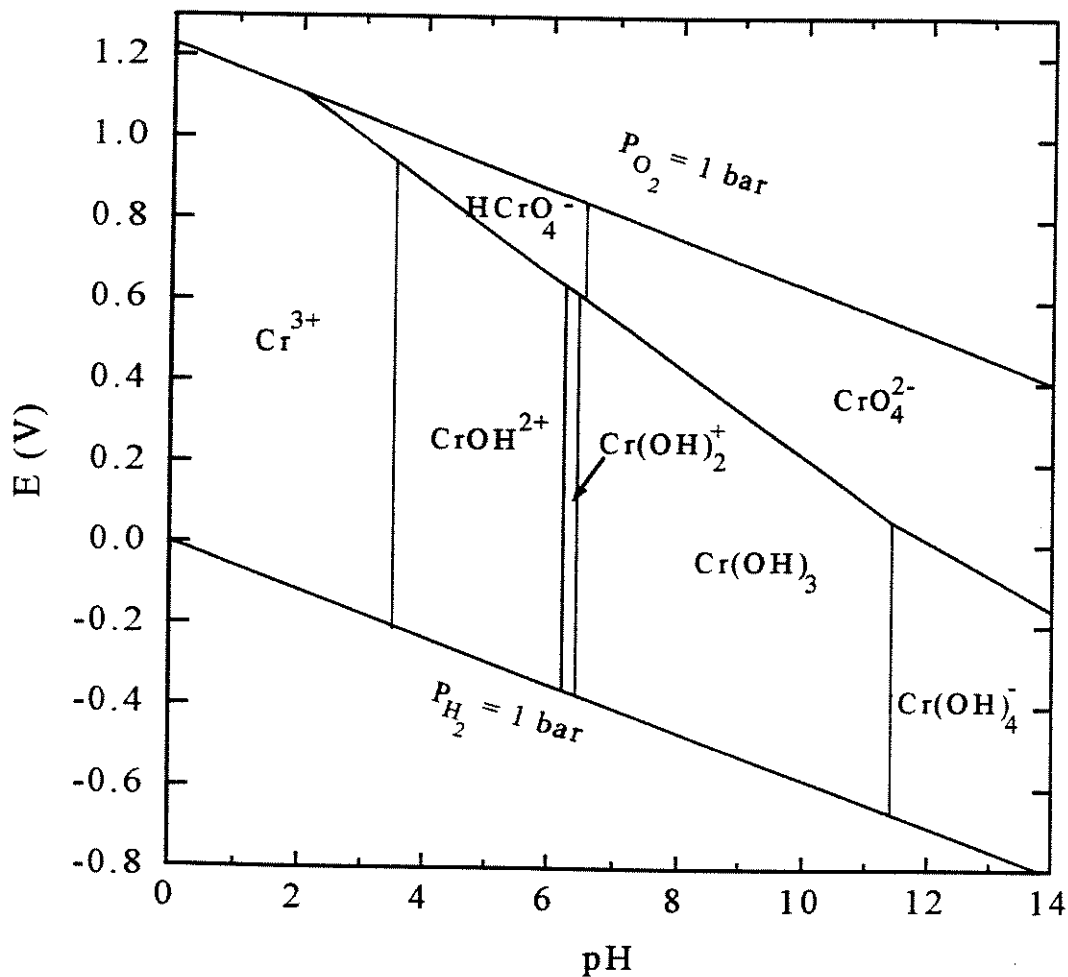


FIGURA 2 - Diagrama E(V) vs. pH para espécies de cromo em meio aquoso. Baseado nos dados de Latimer⁽¹⁷⁾, Rai *et al.*⁽¹⁸⁾, Wagman *et al.*⁽¹⁹⁾, Hem⁽²⁰⁾ e Bratsch⁽²¹⁾.

1.2 - Comportamento químico do Cr(III) em soluções aquosas

O estado +3 para o cromo é o mais estável, podendo-se encontrar uma grande variedade de compostos nesse estado. O íon violeta hexaaquocromo (III) é uma das principais espécies de Cr(III) em meio aquoso sendo a unidade primária na formação de espécies poliméricas, as quais podem ser obtidas após hidrólise em meio básico, apresentando-se sob diversas formas contendo pontes OH, como, por exemplo, a espécie dimérica $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, azul, a espécie trimérica $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$, verde, e a espécie tetramérica $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$, também verde⁽²²⁻²⁴⁾.

Na investigação da estabilidade das espécies hidrolíticas de Cr(III), Bonato⁽²⁵⁾ observou que em meio ácido ($\text{pH} < 3$) predomina a presença de espécies monoméricas, sendo que quando soluções contendo espécies poliméricas são aciduladas, estas, na escala de tempo de horas a dias, sofrem processos de despolimerização, produzindo espécies de menor grau de polimerização ou monoméricas.

É também de conhecimento⁽²⁶⁾ a formação de complexos envolvendo íon perclorato e o Cr(III). Tais complexos poderiam ser de esfera interna ou esfera externa dependendo das condições experimentais e dos reagentes empregados. A formação do $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{ClO}_4]^{2+}$ também é sugerida por Aggett e Udy⁽²⁷⁾ através de dados espectroscópicos.

Um outro relato⁽²⁸⁾ é feito sobre a formação de dois diferentes complexos de Cr(III) quando são reagidos HClO_4 anidro com CrCl_3 ; um deles seria o próprio $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ anidro e o outro o $(\text{ClO}_2)_2\text{Cr}(\text{ClO}_4)_5$, sendo mostrado por meio de espectros de infravermelho que o grupo perclorato está ligado ao cromo por forma bidentada.

Outras espécies de Cr(III) também de grande interesse, que têm sido detectadas por meio de técnicas espectroscópicas são os íons superoxocromo(III), CrO_2^{2+} , e hidroperoxocromo(III), $\text{CrO}_2\text{H}^{2+}$ ⁽²⁹⁻³¹⁾, os quais podem ser produzidos por meio de reações envolvendo Cr(II) e O_2 , ou reações de redução de Cr(VI) por peróxidos em meio aquoso ácido. Tais espécies podem ainda ser encontradas nas formas diméricas $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$ e $[(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Cr}(\mu\text{-O})\text{Cr}(\text{OH}_2)_5)]^{4+}$ ^(29,30) ou ainda, em menor quantidade, na forma trimérica $[\text{CrO}_2\text{CrO}_2\text{Cr}]^{5+}$ ⁽³¹⁾.

Além desses, muitos outros complexos envolvendo Cr(III) e vários ligantes orgânicos são conhecidos, como por exemplo: complexos monodentados como o $\text{trans-[Cr(CH}_3\text{SO)}_2(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_3$ e $\text{cis-[Cr(O}_2\text{CCH}_3)(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ ⁽³²⁾, complexos bidentados tais como $\alpha,\beta[\text{Cr(Y)}_4(\text{adp}\alpha\text{s})]$, ($\text{Y} = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$; $\text{adp}\alpha\text{s} = \text{adenosina-5'-(1-tiodifosfato)}$)⁽³³⁾ e outros polinucleares, opticamente ativos, etc^(34,35).

1.3 - Comportamento químico do Cr(VI) em soluções aquosas

A química de soluções aquosas de Cr(VI) é de grande interesse devido ao seu potencial mutagênico e principalmente pelo grande uso como agente oxidante, tanto em substratos orgânicos como inorgânicos. O uso de soluções de Cr(VI) como padrão espectrofotométrico também é de considerável abrangência⁽³⁶⁻³⁸⁾, sendo considerado de fácil manuseio e grande estabilidade. Foi notada a estabilidade de soluções alcalinas por períodos de até oito anos⁽³⁸⁾, e de até vinte e sete anos no caso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ser somente dissolvido em água⁽³⁹⁾.

Os sais de Cr(VI) mais comumente usados são aqueles envolvendo cromato (CrO_4^{2-}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). A FIGURA 3 mostra as estruturas dos ânions cromato e dicromato em que o comprimento das ligações Cr-O são 166 pm e 163 pm, respectivamente, e da ligação ponte Cr-O-Cr, 179 pm com um ângulo de 126° .

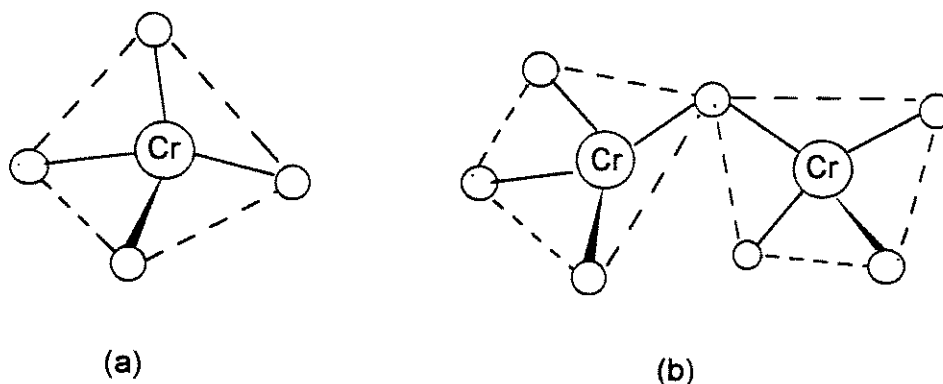
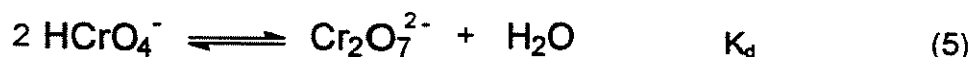
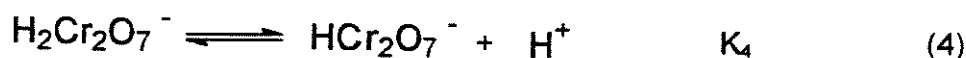
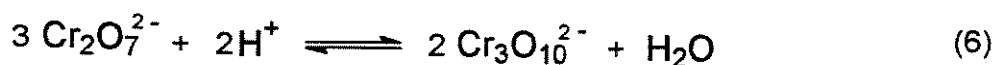


FIGURA 3 - Estruturas dos ânions (a) cromato e (b) dicromato.

Durante a última década, tem havido um renovado interesse sobre o equilíbrio cromato-dicromato em meio aquoso. A existência das espécies H_2CrO_4 , HCrO_4^- e HCr_2O_7^- , juntamente com CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, foi postulada a muito tempo⁽⁴⁰⁻⁴²⁾ e são assumidas suas presenças nos estudos de equilíbrio de Cr(VI) em soluções aquosas⁽⁴⁰⁻⁴⁷⁾. Alguns possíveis equilíbrios entre prótons e formas iônicas de cromo são expressas como:



Para as equações (1), (2) e (5), vários estudos foram feitos com a intenção de se obter os valores das constantes de equilíbrio (TABELA 2), enquanto que para as espécies protonadas de dicromato, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ e HCr_2O_7^- , tem-se as constantes calculadas⁽⁴⁰⁾ como sendo $K_3 = 7,08$ e $K_4 = \infty$. Para soluções com concentrações de H^+ maiores que $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e concentrações de Cr(VI) maiores que $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ os equilíbrios:



começam a ser importantes e os íons tricromato ($\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$) e tetracromato ($\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$) passam a existir em concentrações representativas^(48,49).

TABELA 2 - Quadro sinóptico das constantes termodinâmicas de alguns equilíbrios envolvendo espécies iônicas de Cr(VI) e prótons em meio aquoso.

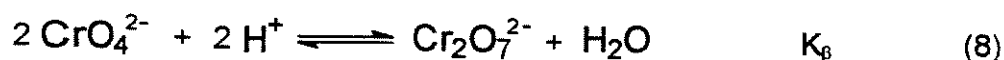
Força iônica	K ₁	K ₂	K _d	Método*	T / °C	Ref.
1,0	6,21	-	98,0	Espectro.	25	40
0,02	-	3,32 x 10 ⁶	33,0	Espectro. Potenc.	25	42
3,0	-	7,94 x 10 ⁵	153,8	Espectro. Potenc.	25	44
2,0 1,0	8,12 6,03	- -	114,8 97,7	Espectro.	20	45
1,0	6,80 4,11 2,63	- - -	- - -	Espectro.	15 25 35	46
0,5 1,5	- -	7,70 x 10 ⁶ 6,67 x 10 ⁶	- -	Calorim.	25	47

* Espectro. - Espectroscopia (UV/VIS)

Potenc. - Potenciométrico (eletrodo de vidro)

Calorim. - Calorimétrico

Hartford⁽⁵⁰⁾, baseando-se em medidas feitas com eletrodo de vidro, e Michel *et al.*^(51,52), examinando espectros Raman, propuseram a não existência do HCrO₄⁻ dando como expressão de equilíbrio



sendo dado um valor para K_p de 7,08 x 10¹⁴ em força iônica zero e 25°C⁽⁵²⁾; porém, outros experimentos^(45-47,53,54) contradizem essa hipótese.

Ainda no estudo dos equilíbrios, contudo dando maior ênfase a mudanças da constante de equilíbrio em função da variação da temperatura, pode-se observar que, de modo geral, baseando-se nos dados apresentados^(46,55-58), o aumento da temperatura desfavorece os equilíbrios no sentido da formação de dicromato para concentrações de Cr(VI) na faixa de $1,0 \times 10^{-4}$ a $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, o mesmo ocorrendo também com relação ao efeito da força iônica^(47,59,60), quanto maior a força iônica maior o favorecimento ao deslocamento do equilíbrio de dimerização no sentido da formação do HCrO₄⁻.

No estudo da influência do ácido utilizado sobre os equilíbrios envolvendo as espécies de Cr(VI), Lee e Stewart⁽⁶¹⁾ e Haight *et al.*⁽⁶²⁾ encontraram diferenças significantes nos espectros UV/VIS, que foram atribuídas a equilíbrios do tipo:



em que, A representa o ânion do ácido empregado no experimento, havendo na literatura, várias citações sobre esses ésteres⁽⁶¹⁻⁶⁴⁾: HCrO₃A ⇒ H₃CrPO₇, H₂CrSO₇, HCrClO₇,....

Ainda no sentido da formação de ésteres, é possível também a formação desses com complexos envolvendo grupos orgânicos de variadas funções (e.g.: álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos), como também envolvendo diversas formas de cadeias (alquil, acil, vinil, etc), tendo como expressão de reação generalizada a forma:



a qual se processa formando um éster organo-metálico (organo-cromo)^(65,66).

Outras duas características bastante interessantes na química aquosa do cromo são:

(1) a possível formação de complexos envolvendo um átomo de Cr(III) e um átomo de Cr(VI). Estudos⁽⁶⁷⁾ em função da concentração de H^+ indicam que os complexos formados são $CrCrO_4^+$ e $HCrCrO_4^{2+}$, envolvendo uma ponte oxigênio do tipo Cr(III)-O-Cr(VI);

(2) a reação de troca entre Cr(III) e Cr(VI), a qual, em pesquisa envolvendo ^{51}Cr em soluções a pH 3,0 (H_2SO_4)⁽⁶⁸⁾, não apresentou níveis apreciáveis de troca em períodos de até 120 minutos à temperatura ambiente.

Posteriormente, em trabalhos envolvendo soluções de $HClO_4$ a $94,8^\circ C$, Altman⁽⁶⁹⁾ e Altman e King⁽⁷⁰⁾ puderam, através de vários experimentos, equacionar a velocidade de reação, V , em termos das concentrações de Cr(III), Cr(VI) e H^+ :

$$V = K[Cr(III)]^{4/3} [Cr(VI)]^{2/3} [H^+]^{-2} \quad (11)$$

Mais recentemente, Mascioli⁽⁷¹⁾ investigou a reação de troca, mostrando que a $80^\circ C$ cerca de 4,8% de troca é observada após um período de aproximadamente 420 minutos.

II - Características Espectroscópicas do Cromo

2.1 - Propriedades do Cr(III)

Para o estado fundamental, o Cr(III) tem a configuração eletrônica $3d^34s^0$, com os elétrons ocupando os orbitais t_{2g} , e, embora esteja bastante restrito quanto ao número de coordenação de seus compostos, principalmente seis, tem, ao longo dos anos, contribuído apreciavelmente para com o desenvolvimento da espectroscopia eletrônica de compostos inorgânicos. Historicamente importante são os estudos relacionados às "linhas do rubi", que, apesar de possuírem baixa intensidade, são suficientes para a compreensão de sua estrutura. Os espectros eletrônicos de complexos de Cr(III) exibem quatro bandas de absorção. A reação fotoquímica de substituição de água em $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, a qual tem sido estudada por Plane e Hunt⁽⁷²⁾, tem fornecido como principais observações: primeiro, que o rendimento quântico para a reação é muito baixo ($\sim 0,01$) e decresce com o aumento da temperatura; segundo, o rendimento é o mesmo para qualquer banda de absorção; e terceiro, nenhuma fluorescência pode ser observada. Uma possível explicação para o baixo rendimento é que o tempo do processo de conversão do estado excitado para o fundamental é muito pequeno⁽⁷³⁾, ou seja, os espectros de Cr(III) são particularmente difíceis de serem analisados por espectroscopia eletrônica, pois em geral as absorvidades molares, ϵ , para os picos de absorção são muito baixos; para o hexaaquocromo(III), por exemplo, as absorvidades nos picos são: $\epsilon_1 = 2$ (667 nm), $\epsilon_2 = 3$ (575 nm), $\epsilon_3 = 15$ (407 nm) e $\epsilon_4 = 8$ (270 nm)⁽⁷⁴⁾.

De estudos sobre comportamento fotoquímico de vários íons complexos de Cr(III), Schläfer⁽⁷⁵⁾ e Chatterjee e Forster⁽⁷⁶⁾ concluíram que o tempo de meia-vida do estado excitado 2E_g ($1/\tau$ estimado $> 10^7 \text{ s}^{-1}$) é muito curto para reatividade química e que a população do estado duplete pode ser demonstrada por observações de fosforescência de variados complexos de cromo.

2.2 - Propriedades do Cr(VI)

A investigação da estrutura eletrônica dos íons cromato e dicromato tem por muitos anos promovido interessantes experimentos espectroscópicos, seja em espectroscopia Raman^(77,78), infravermelho⁽⁷⁸⁾, luminescência⁽⁷⁹⁾ ou de absorção UV/VIS⁽⁸⁰⁻⁸²⁾.

Através desses e outros trabalhos^(47-51,80-85) foi possível estabelecer não só as estruturas dos íons, como também estabelecer critérios quanto às suas reatividades e condições de existência. Assim, tem-se que o Cr(VI) em meio ácido apresenta bandas características para a espectroscopia de absorção UV/VIS com picos de absorção máxima nos comprimentos de onda $\lambda = 257$ nm, $\lambda = 350$ nm e $\lambda = 440$ nm, sendo este último considerado como ponto isobéstico, FIGURA 4.

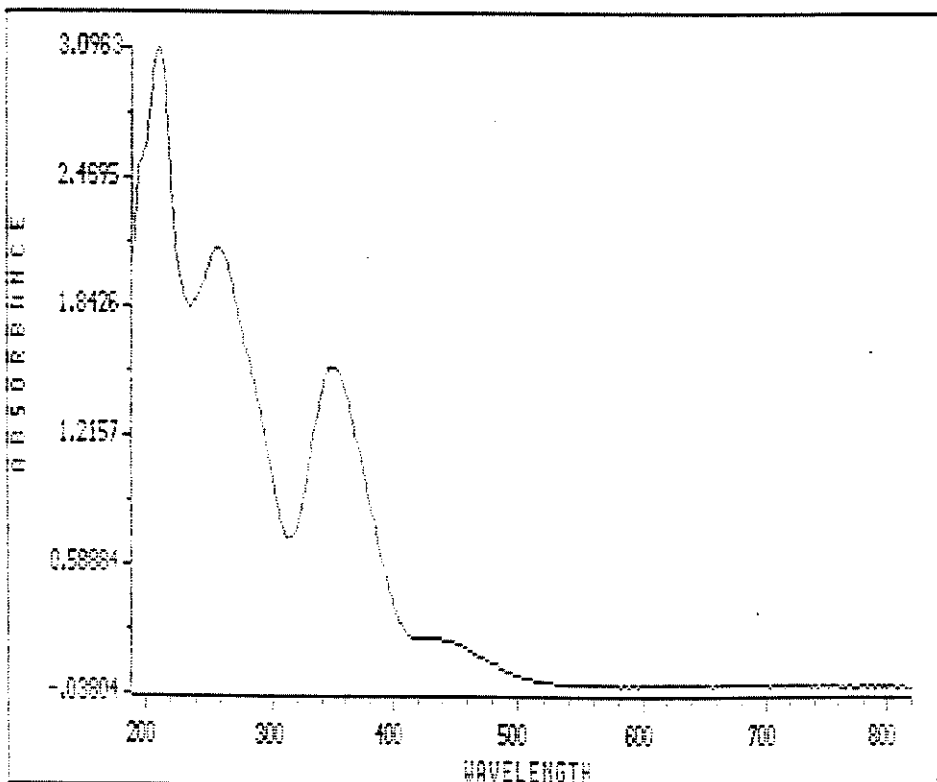


FIGURA 4 - Espectro de absorção UV/VIS de $K_2Cr_2O_7/HClO_4$. $[H^+] = 1,0$ mol L^{-1} e $[Cr(VI)] = 0,5 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} .

Bailey *et al.*⁽⁸⁴⁾ interpretam os espectros de Cr(VI) em HClO₄ 72% e em H₂SO₄ 100% como sendo diferentes daqueles esperados para o H₂CrO₄. Essas interpretações são atribuídas à formação de CrO₂²⁺ por analogia com o comportamento do vanadato em solução fortemente ácida⁽⁸⁶⁾. Ilan e Czapski⁽⁸⁷⁾ também identificam o espectro do produto de reação de CrO₂²⁺ com H₂O como sendo idêntico àquele proveniente do HCrO₄⁻.

As diferenças espectrais entre compostos do tipo CrO₃Lⁿ (L podendo ser uma base de Lewis orgânica ou inorgânica) com as espécies protonadas de Cr(VI) e dicromato não são muito pronunciadas. Essas diferenças estão vinculadas a energias de transferências de carga. Podem ser postuladas várias teorias que permitem interpretar tais transferências de carga. Um bom doador de elétrons, tal como OH⁻, pode atuar como uma fonte adicional de elétrons para transferir carga e aumentar o λ_{max} , se comparado com um doador fraco como o F⁻. Alternativamente, um bom receptor de elétrons, como o F⁻, pode diminuir a densidade eletrônica próxima ao cromo e facilitar a transferência de carga do oxigênio, aumentando λ_{max} , se comparado a um fraco receptor como o OH⁻⁽⁸⁸⁾. Os resultados experimentais favorecem a primeira hipótese, porém pouco pode ser afirmado.

2.3 - Propriedades do Cr(IV) e Cr(V)

A estrutura eletrônica do CrO₄³⁻, Cr(V), é discutida numa série de trabalhos⁽⁸⁹⁻⁹¹⁾ que fornecem dados consistentes com uma estrutura tetraédrica distorcida com simetria D_{2d}, e o elétron d¹ populando principalmente o orbital d_{z²}. Kon⁽⁹²⁾ postula a existência de Cr(V) em sistemas contendo CrO₃ ou K₂Cr₂O₇ em H₂SO₄ concentrado para explicar as linhas de absorção de ESR, facilmente observáveis a temperatura ambiente, e também o espectro de absorção visível (de baixa intensidade) com picos em $\lambda = 556, 446$ e 426 nm. Mudanças no espectro de absorção, relacionados a presença de Cr(V), também são analisados por Hasan e Roček⁽⁹³⁾. Alguns experimentos evidenciam a formação de Cr(IV) no decorrer de várias reações^(94,95), porém, os espectros obtidos não podem ser muito bem determinados, permitindo apenas uma análise qualitativa.

III - Reações de Oxi-redução do Cromo

Na literatura, é comum encontrar-se citações sobre fenômenos poucos esclarecidos envolvendo análises de cromo em diversos materiais^(8,96-98). Harzdorf⁽⁹⁹⁾ concluiu que a maioria dos erros em determinações de Cr(VI) e/ou Cr(III) são devidos a inadequações de tratamentos e métodos de análises.

O grande poder oxidante por parte de soluções ácidas de Cr(VI), sobretudo com relação a substratos orgânicos, é de conhecimento e uso comuns por parte dos químicos para diversas finalidades⁽¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾, conseqüentemente despertando interesse sobre o estudo cinético da redução de cromo. Em linhas gerais, dois processos têm servido de base para a discussão dos processos oxi-redutores: processos mono-equivalentes e processos di-equivalentes.

3.1 - Processos mono-equivalentes

King e outros^(103,104) estabelecem uma seqüência de três etapas de transferência de um elétron para a redução do Cr(VI) a Cr(III). O esquema a seguir generaliza este mecanismo, com "Red" e "Ox" representando as respectivas formas reduzidas e oxidadas de um determinado substrato com relação a simples transferência de um elétron ($\text{Ox} + e^- \rightleftharpoons \text{Red}$):



Evidências cinéticas de reduções via reagentes mono-equivalentes⁽¹⁰⁵⁾ indicam que H_3CrO_4 é a espécie de Cr(V) formada em soluções ácidas. A natureza do composto de Cr(VI) utilizado como agente oxidante também afeta a formação do Cr(V)⁽¹⁰⁶⁾.

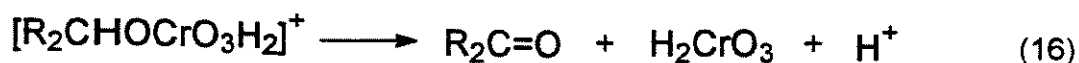
Examinando a dependência da concentração de H^+ sobre a velocidade de redução de Cr(VI) por vários agentes redutores mono-equivalentes, foi criada a hipótese⁽¹⁰⁷⁾ que a redução de Cr(VI) a Cr(V) requer a adição de dois prótons ao HCrO_4^- , enquanto que a formação de um complexo ativado para subsequente redução de Cr(V) requer adição de um próton.

O mecanismo proposto para a lei de velocidade de redução envolvendo VO^{2+} ⁽¹⁰⁵⁾, sugere que exista um equilíbrio entre Cr(VI) e Cr(V), seguido por um passo determinante da velocidade reação, a redução do Cr(V) a Cr(IV). Similarmente, o mecanismo postulado para a oxidação de Cr(III) a Cr(VI) por Ce(IV) ⁽¹⁰³⁾ envolve um equilíbrio entre Cr(III) e Cr(IV); esses exemplos suportam a sugestão feita por Tong e King⁽¹⁰³⁾ que deve haver uma mudança no número de coordenação de quatro, para Cr(V), a seis, para o Cr(IV), configurando o passo mais lento do processo global.

Os numerosos estudos mecanísticos, não obstante, não mostram evidências diretas para com o destino ou sequência de formação dos intermediários. De modo a se obter informações adicionais a respeito dos mecanismos e reatividades das espécies Cr(IV) e Cr(V), oxidações por Cr(VI) em meio ácido aquoso na presença de alguns íons de metais de transição foram estudadas^(108,109). Os dados cinéticos indicam diferenças significantes na ação oxidante entre Cr(IV) e Cr(V), sendo que o Cr(IV) é considerado altamente efetivo nos processos de oxidação conectados à clivagem de ligações C-C, enquanto que o Cr(V), acredita-se, seja o principal responsável pelas clivagens de ligações C-H^(108,110).

3.2 - Processos di-equivalentes

O principal mecanismo estudado é aquele proposto por Westheimer⁽⁶⁶⁾, que propõe, para substratos orgânicos, a formação de um éster envolvendo o agente redutor, com grupo OH, e o HCrO_4^- . Os ésteres assim formados sofrem oxi-redução interna produzindo Cr(IV).



Watanabe e Westheimer⁽¹¹¹⁾ consideram várias possíveis rotas reacionais subsequentes envolvendo o produto Cr(IV), podendo este seguir uma reação de oxi-redução inicial seguida por um novo ciclo de reação via formação de éster, produzindo Cr(III)



ou uma redução inicial (via éster) acompanhada de uma oxi-redução



ou ainda um mecanismo envolvendo a produção de radicais hidroxila

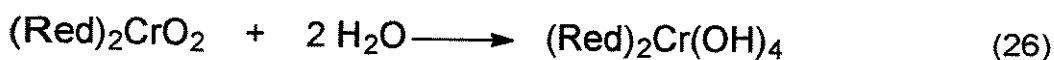


Em posterior estudo⁽¹¹²⁾ sobre a oxidação de hidrazina, tem-se que o Cr(VI) não está envolvido em nenhuma etapa após o passo inicial, sugerindo assim o mecanismo



Há muitos reagentes que, aparentemente, efetuam reduções di-equivalentes. Esses reagentes usualmente requerem a adição de alguma forma de oxigênio a um não metal ou a abstração de hidrogênio sobre eles mesmo.

Ao contrário dos agentes redutores mono-equivalentes, em que a formação de um complexo octaédrico precursor ao Cr(IV) parece ser uma barreira significativa, para agentes di-equivalentes, intermediários da forma (Red)CrO₃ e (Red)₂CrO₂ são observados⁽¹¹³⁾. Esses seriam complexos ativados octaédricos, por adição de água, dando (Red)CrO(OH)₄ e (Red)₂Cr(OH)₄.



Há duas indicações que complexos ativados octaédricos são formados: (1) ácidos di-básicos, tais como oxálico ou malônico, ou ainda EDTA, têm função de acelerar oxidações com agentes di-equivalentes^(114,115); (2) oxidações de íons tiosulfato⁽¹¹⁶⁾, ácido oxálico⁽¹¹⁷⁾, íons tiocianato^(118,119) e íons iodeto⁽¹²⁰⁾, entre outros, são de segunda ordem com relação ao agente redutor. Em ambos os casos, a molécula adicional pode auxiliar na expansão da esfera de coordenação do Cr(VI) como pré-requisito na redução a Cr(IV). A detecção independente desses intermediários e seus efeitos sobre as leis de velocidade observadas não necessariamente implicam que esses sejam requeridos na reação de oxi-redução. Uma forma similar de lei de velocidade seria observada se os intermediários não reagidos e o Cr(VI) não complexado reagissem com o agente redutor.

Outros casos, contudo, são conhecidos em que a prévia formação de um complexo inibe a redução do Cr(VI), por exemplo: (a) a formação de CrO₃Cl⁻ em ácido acético inibe a oxidação de álcoois⁽⁶⁶⁾; (b) (C₂H₅O)₂PHO hidrolisa-se em HClO₄ 1 mol L⁻¹ antes que possa reduzir o Cr(VI)⁽¹⁰⁰⁾. Esses resultados indicam fortemente que a formação de intermediários entre Cr(VI) e o agente redutor é um pré-requisito necessário ao processo de oxi-redução.

A redução por agentes di-equivalentes pode ocorrer por varios processos. Um desses processos envolveria a transferência de dois elétrons à esfera interna do complexo intermediário. O mecanismo primário para a redução do Cr(VI) a Cr(IV) parece envolver a formação de um complexo de Cr(VI), ou melhor, um éster cromo-redutor, seguido pela transferência de dois elétrons. Este mecanismo é presumivelmente favorecido pela necessidade de expansão da esfera de coordenação, a qual requer um intermediário de suficiente tempo de vida para sofrer a reorganização necessária. Transferência de átomos de oxigênio pode ocorrer⁽¹²¹⁾.

Um outro processo seria a transferência de elétrons assistida pelo substrato, em que ocorre o ataque do substrato sobre um substrato coordenado com a formação direta de um dímero radicalar, por exemplo:



porém, conforme observado^(120,122), o processo também pode ser interpretado como sendo diretamente mono-equivalente:



Para o caso do tiosulfato nenhum radical tem sido detectado, mas $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ é o produto principal^(116,123).

A transferência de hidreto também é um possível mecanismo, porém pouco tem sido observado^(124,125). A oxidação de muitos compostos de P(I) e P(III) requer a clivagem de ligações P-H; as cinéticas dessas reações indicam que o hidrogênio é removido como um próton, com a transferência dos dois elétrons ocorrendo através de um intermediário ligado a um átomo de oxigênio. Mecanismos gerais também têm sido propostos para reações envolvendo íons tiocianato⁽¹²⁶⁾ e íons hidrogeno-tiosulfato⁽¹²⁷⁾.

3.3 - Sistemas Inorgânicos

Na literatura existe um grande número de referências a respeito de reações de oxidação de substratos inorgânicos por soluções ácidas de Cr(VI), como por exemplo as oxidações de: VO^{2+} ⁽¹²⁸⁾, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ⁽¹²⁹⁾, $\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{2+}$ ⁽¹³⁰⁾, etc.

A complexidade dos mecanismos envolvidos em cada um desses sistemas pode ser atribuída a dois fatores gerais: (1) larga variedade de espécies de Cr(VI) presentes na amostra; (2) formação de complexos entre as espécies oxidada e reduzida tanto com o Cr(VI) como com o Cr(III).

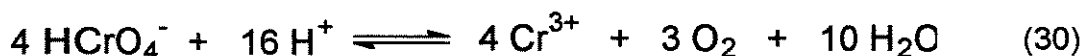
A atuação das espécies envolvidas nos sistemas pode variar grandemente, podendo-se ter espécies com comportamento inibidor, como no caso da oxidação do V(IV), VO^{2+} , a V(V), VO_2^+ ⁽¹²⁸⁾, ou mesmo não ter atuação aparente sobre a velocidade, como é o caso das oxidações do Np(IV), NpO_2^+ , a Np(V), NpO_2^{2+} ⁽¹³¹⁾, ou do Fe(II), $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, a Fe(III), $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ⁽¹³²⁾. A formação de complexos entre Cr(III) e o substrato também pode causar mudanças no perfil reacional. Collins *et al.* ⁽¹³³⁾, através de separações feitas por colunas catiônicas, têm detectado várias formas de Cr(III) (CrL^{2+} , CrL_2^+ , ...) como produto de redução por diversos ácidos. Na redução de Cr(VI) por ácido oxálico, tanto na presença como ausência de Mn(II) ⁽¹¹²⁾, a distribuição dos produtos de Cr(III) pode ser visualizada na TABELA 3.

TABELA 3 - Distribuição dos complexos de Cr(III) encontrados na reação envolvendo Cr(VI) e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ⁽¹¹²⁾.

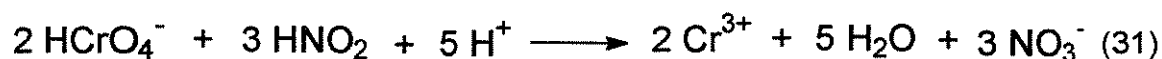
Complexos de Cr(III)	Porcentagem (sem Mn^{2+})	Porcentagem (com Mn^{2+})
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	55	5
$\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$	22	26
$\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$	15	45
$\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	8	24

Complexos entre Cr(III) e o oxo-cátion PuO_2^+ fazem com que este Pu(V) seja mais lentamente oxidado pelo Cr(VI), quando comparado à velocidade de oxidação do Pu(V) não complexado ⁽¹³⁴⁾.

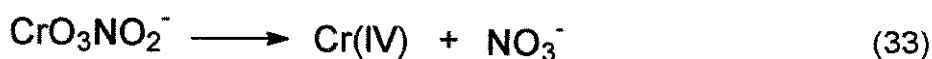
É relativamente comum na literatura citações⁽¹³⁵⁻¹³⁷⁾ sobre redução de Cr(VI) em amostras aquosas acidificadas para análise, sendo tais eventos associadas à cálculos termodinâmicos os quais demonstram que Cr(VI) pode ser reduzido a Cr(III) quando em soluções com valores de pH < 2, procedimento recomendado para a preservação de amostras de água. A reação pode ser sumarizada como:



Citações também são correntes em situações em que o sistema é constituído de um sal fonte de Cr(VI) e um substrato constituído ou de partículas adsorvedoras (por exemplo $\text{ZnO}^{(138)}$) ou de uma solução aquosa de um ácido mineral. Um trabalho nessa área foi feito a partir de soluções de Cr(VI) em ácido nitroso^(139,140) e propõe a expressão geral:



O mecanismo proposto consiste primeiramente de um passo em que ocorre a condensação de dois reagentes monoprotionados, cujo produto condensado é capaz de sofrer uma oxi-redução interna



Mais recentemente outros estudos foram feitos, como por exemplo: o sistema Cr(VI)/ácido hiponitroso ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$)⁽¹⁴¹⁾, em que é discutido a atuação de duas formas de Cr(VI), H_2CrO_4 e HCrO_4^- , como sendo as espécies reativas; e o sistema Cr(VI)/ácido sulfúrico 100%⁽¹⁴²⁾, em que são comparados os espectros UV/VIS do Cr(VI) em ácido perclórico 72%, marcadamente semelhante aos espectros do H_2CrO_4 ⁽⁸⁴⁾ e aos do CrO_2Cl_2 ⁽¹⁴³⁾, como também os espectros de Cr(VI) em ácido sulfúrico 100%, similares àqueles reportados por Mishra e Symons⁽¹⁴⁴⁾. Essas similaridades sugerem fortemente que Cr(VI) em HClO_4 72% é convertido a $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ enquanto que em H_2SO_4 100% é convertido a $\text{CrO}_2(\text{HSO}_4)_2$ ⁽¹⁴²⁾.

As várias interconversões possíveis, com relação aos estados de oxidação do cromo, em substratos adequados podem ser resumidos na FIGURA 5.

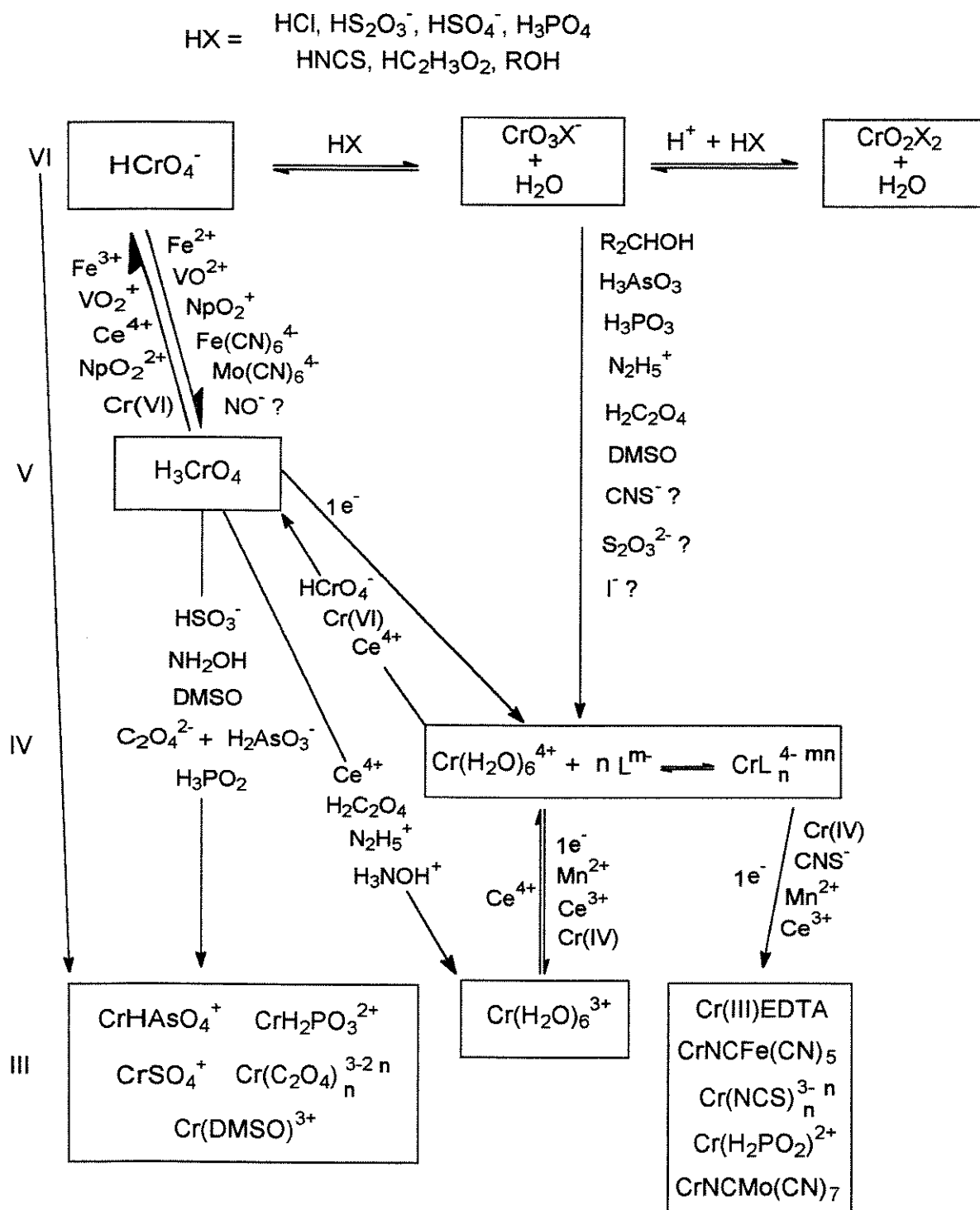


FIGURA 5 - Interconversão dos estados de oxidação do cromo por vários substratos⁽¹¹³⁾.

IV - Aspectos Gerais Sobre Cinética Química

4.1 - Velocidade e ordem de reação

No âmbito do acompanhamento da velocidade com que uma determinada reação ocorre, algumas propriedades características devem ser verificadas. Entre essas está a própria lei de velocidade, ou expressão de velocidade, para a reação em questão. As expressões de velocidade obedecem, em geral, a forma matemática

$$- \frac{d C_A}{d t} = k C_A^\alpha C_B^\beta C_C^\gamma \dots \quad (34)$$

em que k é uma constante numérica (constante cinética), C_A , C_B , C_C ,... são as concentrações dos reagentes A, B, C,... (em unidades de concentração apropriadas) e, α , β , γ , ... são nominalmente a ordem da reação para cada componente cineticamente ativo.

A ordem de uma dada reação (soma de todos os expoentes) é muitas vezes um número inteiro, mas ocasionalmente podem ser fracionário ou mesmo negativo, dependendo da complexidade da reação, sendo determinado empiricamente para uma reação química sob condições específicas. Assim, tem-se que a ordem de reação é distinta do conceito de *molecularidade*, o qual se refere ao número de espécies reagindo em um processo elementar.

A ordem da reação não é usualmente obtida diretamente dos experimentos, mas sim por meio da medida de uma ou mais propriedades físicas que possam ser relacionadas às concentrações das espécies analisadas e que variam em função do tempo em um sistema isotérmico.

Assim sendo, a melhor forma de se apresentar a expressão de velocidade é

$$- \frac{dC}{dt} = k C^n \quad (35)$$

a qual por sua vez pode ser integrada para os limites (C_0, t_0) e (C, t) de concentração e tempo, resultando, para $n = 1$, na expressão

$$\ln \frac{C_0}{C} = k t \quad (36)$$

e para $n \neq 1$, na expressão

$$\left(\frac{1}{n-1} \right) \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right) = k t \quad (37)$$

Uma maneira mais conveniente de se apresentar essas relações é em termos das variáveis adimensionais α e τ :

$$\alpha = \frac{C}{C_0} \quad \text{concentração relativa} \quad (38)$$

$$\tau = k C_0^{n-1} t \quad \text{parâmetro temporal} \quad (39)$$

que uma vez substituídas na expressão (37) fornece para a $n^{\text{ésima}}$ ordem, a relação^(145,146)

$$\alpha^{(1-n)} - 1 = (n-1) \tau \quad (40)$$

Uma vez que a equação (40) pode ser reescrita sob a forma

$$(1-p)^{(1-n)} = 1 + (n-1) K t \quad (41)$$

em que $p = 1 - \alpha$ e $K = k C_0^{n-1}$, poderá ser aplicado, a seguir, o processo proposto por Wilkinson⁽¹⁴⁷⁾ o qual baseia-se na expansão binomial⁽¹⁴⁸⁾ da grandeza $(1-p)^{(1-n)}$, originando a equação

$$\frac{t}{p} = \frac{1}{k C_0^{n-1}} + \frac{n}{2} t \quad (42)$$

a qual poderá, através de um gráfico t/p vs. t , fornecer tanto a ordem da reação como também a constante cinética, k .

Um outro tratamento matemático⁽¹⁴⁹⁾ consiste na interpretação do período-de-vida-fracionário, o qual pode ser compreendido como sendo uma extensão do conceito de meia-vida. Assim, o tempo de meia-vida para um sistema cinético pode ser dado, para $n = 1$, por:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (43)$$

e, para $n \neq 1$, por:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k (n-1) C_0^{n-1}} \quad (44)$$

Uma vez estabelecida esta relação, pode-se transcrevê-la para a forma

$$t_{1/2} = \frac{f(n, k)}{C_0^{n-1}} \quad (45)$$

em que f é uma função de n e k , e, portanto, constante a uma dada temperatura.

Aplicando-se o logaritmo a dois pares de dados, $(t_{1/2}, C); (t'_{1/2}, C')$, e seqüencialmente uma subtração, obtém-se uma nova expressão independente do termo f , sob a forma

$$n = 1 + \frac{\log t'_{1/2} - \log t_{1/2}}{\log C - \log C'} \quad (46)$$

a qual pode ser aplicada a uma única "corrida cinética" para intervalos de tempo, t_y , correspondentes a consumos de reagentes equivalentes a, por exemplo, 1/5; 1/10; 1/20; etc, de sua concentração inicial, tendo-se por similaridade a expressão

$$n = 1 + \frac{\log t'_y - \log t_y}{\log C - \log C'} \quad (47)$$

4.2 - Correlações Termodinâmicas e Cinéticas.

A mais antiga e de maior destaque entre essas correlações está a expressão de Arrhenius

$$k = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (48)$$

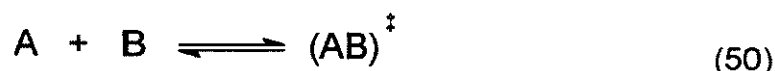
em que A é o fator *pré-exponencial* ou *fator de freqüência*, e E_a a energia de ativação.

Um outro tratamento feito sob o mesmo intuito é aquele baseado na teoria do complexo ativado, que tem por expressão básica a equação de Eyring⁽¹⁵⁰⁾

$$k = \frac{RT}{Nh} e^{\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)} e^{\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right)} \quad (49)$$

na qual, para uma determinada reação a várias temperaturas, é possível a determinação dos parâmetros ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger , entalpia e entropia de ativação, respectivamente.

A premissa básica desta teoria esta na suposição que os reagentes estejam num estado de equilíbrio com o complexo ativado e possuam uma frequência característica de transição sobre o máximo de energia potencial ou estado de transição. Assim, esta concepção pode ser então esquematizada pelas reações (50) e (51), envolvendo as moléculas A e B.



Tal conceito pode ainda ser expandido para reações paralelas ou mesmo consecutivas, com complexos ativados postulados para cada processo^(145,149). Baseando-se portanto nessas suposições e na equação de Eyring, poder-se-á construir um gráfico de $\ln(k/T)$ vs. $1/T$ no qual a reta obtida apresentará um coeficiente linear associado ao valor $\ln(R/Nh) + \Delta S^\ddagger/R$ enquanto o coeficiente angular está associado ao valor $-\Delta H^\ddagger/R$.

Um outro fator que também pode ser obtido é a capacidade calorífica de ativação, ΔC_p^\ddagger , que é definido pela equação⁽¹⁴⁵⁾

$$\Delta C_p^\ddagger = \frac{d \Delta H^\ddagger}{dT} \quad (52)$$

Contudo, como ΔH^\ddagger é aproximadamente constante para uma apreciável faixa de temperatura, a maneira mais indicada para o cálculo de ΔC_p^\ddagger é a partir da determinação do valor médio da entalpia de ativação, $\overline{\Delta H^\ddagger}$, a partir de pares de valores (k', T') ; (k'', T'') , etc⁽¹⁴⁵⁾

$$\overline{\Delta H^\ddagger} = \frac{R \ln(k''/k')}{1/T' - 1/T''} \quad (53)$$

Assim, de modo similar ao conceito aplicado sobre a equação de Eyring, é possível, de acordo com a equação (53), a construção de um gráfico do tipo $\overline{\Delta H^\ddagger}$ vs. $T_{\text{médio}}$ o qual fornecerá através de seu coeficiente angular a grandeza ΔC_p^\ddagger . Tal parâmetro é de relevante importância na análise da variação da entalpia com relação à mudança de temperatura, e portanto pode fornecer informações com respeito ao "controle energético" que acompanha a reação (se o fator energia livre, ΔG , é governado principalmente pelo fator entálpico, ΔH , ou pelo fator entrópico, ΔS).

A aquisição de parâmetros tais como os descritos acima, são de grande importância na compreensão do sistema em estudo, potencialmente podendo fornecer informações com relação às possíveis intermediários ou mesmo produtos, sejam elas estruturais, de composição ou mesmo com relação aos potenciais de oxirredução dos mesmos, assim como também informações sobre as prováveis rotas de reação que compõem o processo total de transformação.

V - Objetivo

A utilização de soluções ácidas de Cr(VI) para a oxidação de substratos tanto orgânicos como inorgânicos é de relativa abrangência quanto à sua aplicação, mas ainda de pouca compreensão com relação aos mecanismos envolvidos. Portanto, é de grande interesse prático e teórico o estudo de tais soluções quanto à sua estabilidade e potencial oxi-redutor.

Para um melhor entendimento de tais características, o estudo cinético do processo de redução do Cr(VI) em meio fortemente ácido é bastante propício tanto para a elucidação dos possíveis mecanismos envolvidos como também para a investigação de espécies intermediárias e espécies "ativadoras" do processo.

Assim sendo, este trabalho apresenta por objetivo contribuir para com o conhecimento do processo oxi-redutor do Cr(VI) em meio ácido, através do estudo cinético do mesmo, por meio de medidas espectrofotométricas na região do visível, assim como a verificação e comprovação da redução de Cr(VI) em meio ácido, na ausência de qualquer agente redutor convencional (substratos orgânicos oxidáveis, e.g. álcoois, cetonas, ou substratos redutores inorgânicos, e.g. Fe^{2+} , V^{4+} , etc). Outro fator a ser avaliado é a provável ação da água como agente redutor, o que é considerado por alguns pesquisadores, mas de limitada evidências experimentais.

VI - Parte Experimental

6.1 - Instrumentação

- Balança analítica: Fisher Scientific - Modelo A - 250 (sensibilidade 0.0001g);
- Banho Termostático: Ética - Modelo 520 (com circulador);
- Espectrofotômetro (interfocado): Hewlett Packard - Modelo HP8452A (arranjo de diodos);
- Suporte de cubetas (carrosel): Hewlett Packard - Modelo HP 89075C;
- Sistema computacional (interfocamento): PC/AT 486.

6.2 - Reagentes

- Dicromato de Potássio ($K_2Cr_2O_7$): p.a. - Riolab (pentarecristalizado);
- Ácido Perclórico ($HClO_4$): p.a. - Merck (70 -72%);
- Nitrato de Cromo ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$): p.a. - Vetec;
- Permanganato de Potássio ($KMnO_4$) - Dyne;
- Hidróxido de Potássio (KOH) - Merck.

Tanto para a recristalização do $K_2Cr_2O_7$ como para a preparação de todas as soluções utilizadas no trabalho de pesquisa, sempre foi empregada água recém-tridestilada. As destilações da água foram feitas na seguinte seqüência:

- 1^a destilação: destilação padrão (sem qualquer reagente adicionado);
- 2^a destilação: destilação com $KMnO_4/KOH$;
- 3^a destilação: destilação com $K_2Cr_2O_7/HClO_4$.

6.3 - Preparação das soluções estoques

Foram preparadas soluções estoques de HClO_4 nas concentrações de 4,0 6,0 e 8,0 mol L^{-1} a partir de HClO_4 concentrado, e também soluções estoques de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de $4,0 \times 10^{-3}$, $2,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} , e de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de $0,4 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} (sempre a partir dos sais secos em dessecador ou ácido e água tridestilada).

6.4 - Preparação das soluções problemas

A partir das soluções estoques foram então preparadas as soluções problemas por simples mistura de quantidades adequadas dessas (medidas em pipetas volumétricas calibradas), assim como de água, quando necessária. As soluções problemas foram preparadas para se obter um volume final de 10,0 mL, volume adequado para o manuseio de quantidades volumétricas de fácil medida e também suficiente para a amostragem (FIGURA 6).

As soluções assim preparadas apresentam por características gerais:

- $[\text{H}^+]$ variando de 2,0 a 4,0 mol L^{-1} ;
- $[\text{Cr}(\text{VI})]$ variando de $0,10 \times 10^{-3}$ a $2,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} ;
- $[\text{Cr}(\text{III})]$ variando de $0,040 \times 10^{-3}$ a $0,20 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} , quando contendo $\text{Cr}(\text{III})$.

6.5 - Procedimento

6.5.1 - Procedimento para soluções contendo apenas $\text{Cr}(\text{VI})$

Uma vez preparada a solução problema, foi transferida uma alíquota desta para uma cubeta de quartzo de 1,00 cm de percurso ótico a qual foi colocada em um suporte acoplado ao espectrofotômetro e a um sistema de fluxo termostatizado. O tempo decorrido entre a preparação das amostras problemas (homogeneização) e a primeira medida espectral nunca ultrapassou a um minuto. Os dados espectrais foram feitos sempre em absorvância relativa em comprimentos de onda compreendidos entre 200 e 600 nm (com 2 nm de resolução), tendo como "branco" água. Durante a primeira meia hora foram registrados espectros em intervalos regulares de 90 segundos e, após isso, durante uma hora e meia, os intervalos de registros passaram a ser de 300 segundos.

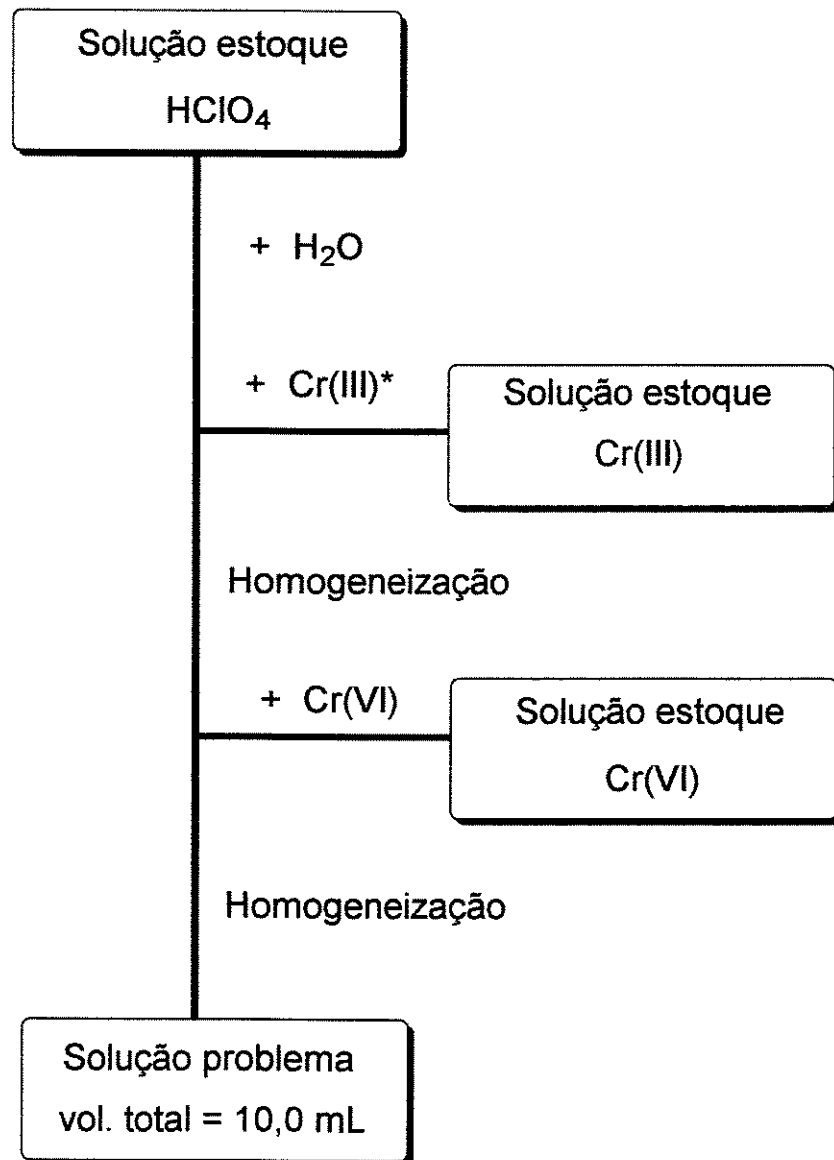


FIGURA 6 - Preparação das soluções problemas.

* somente quando o experimento requerir a presença de Cr(III)

Os experimentos foram conduzidos a temperaturas que variaram de 30 a 80°C (incrementos de 10°C), sendo utilizado para a termostatização um banho termostático acoplado a um suporte de cubetas (modelo HP89075C, FIGURA 7) com camisa de aquecimento e sistema de agitação por meio de magneto e "peixinho" revestido por Teflon®; o mesmo fluido de termostatização também foi utilizado na promoção da circulação do magneto. Para um maior controle da temperatura, um termômetro foi colocado em uma cubeta contendo água, junto ao suporte de cubetas, obtendo-se assim, o registro da temperatura do ambiente de amostragem.

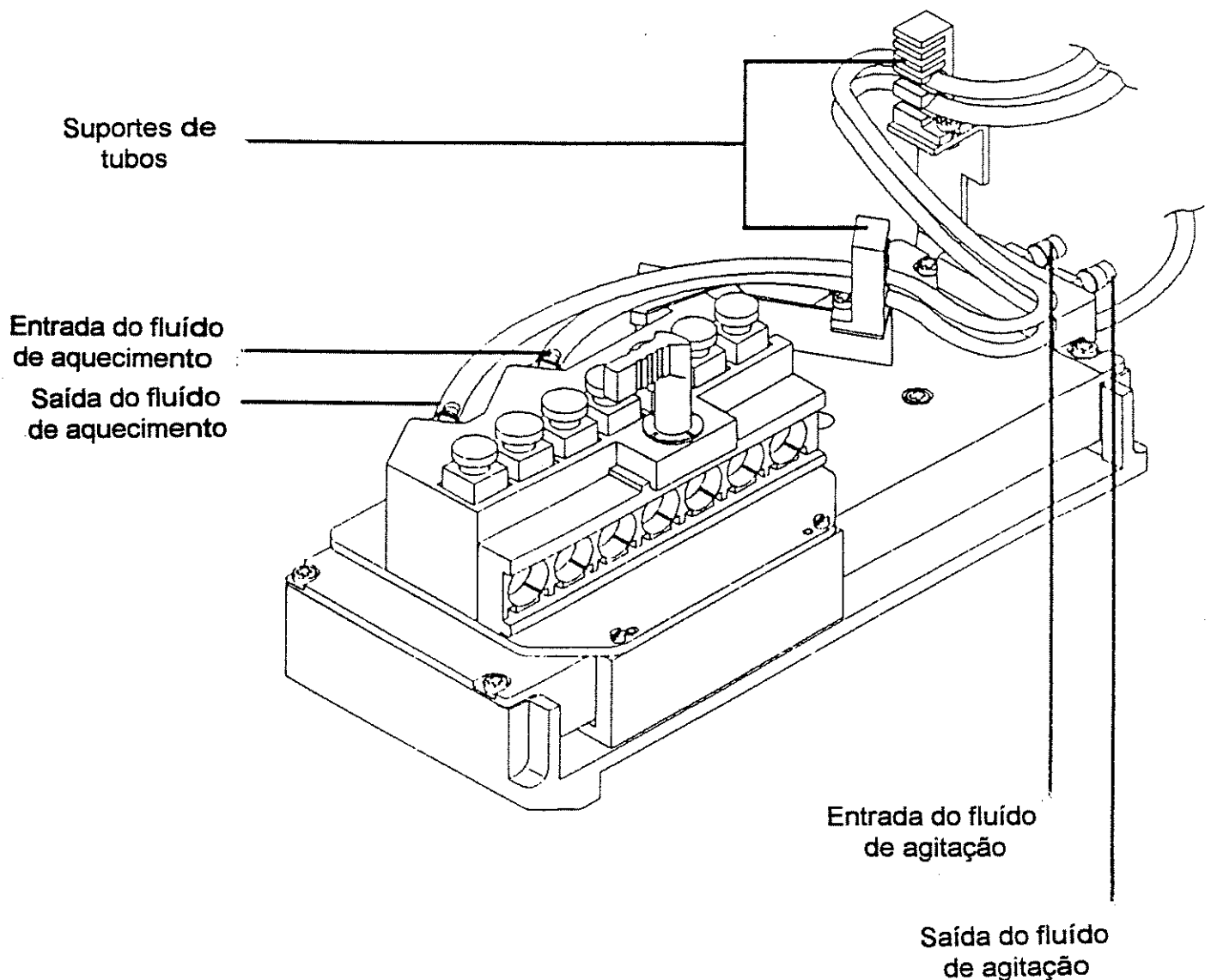


FIGURA 7 - Suporte de cubetas "HP 89075C" acoplado ao espectrofotômetro e ao banho termostático.

Os experimentos foram baseados em medidas de variação da absorvância, para o Cr(VI) em meio ácido, o qual possui dois picos de absorção máxima localizados na região do visível: um com absorção em $\lambda = 350$ (de maior intensidade relativa, $\epsilon = 3122 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e o outro em $\lambda = 440 \text{ nm}$ ($\epsilon = 460 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

A exemplo das medidas espectrofotométricas executadas na determinação da dose absorvida pelo dosímetro de dicromato⁽¹⁵¹⁾, as medidas de variação de absorvância foram feitas no comprimento de onda de menor intensidade ($\lambda = 440 \text{ nm}$), pois ao nível de concentração de Cr(VI) em estudo, a absorção no primeiro pico é impossível de ser avaliada com clareza. Para as soluções de menor concentração em Cr(VI), em que foi possível a caracterização da banda absorvedora em 350 nm, foram executadas as medidas em condições idênticas às aquelas feitas para a banda em 440 nm.

6.5.2 - Procedimento para soluções contendo Cr(VI) e Cr(III)

Para a verificação da influência do Cr(III) sobre as velocidades de redução do Cr(VI), foram adicionadas porções de Cr(III) às soluções de Cr(VI) com concentrações de $2,0 \times 10^{-3}$, $1,2 \times 10^{-3}$, $0,80 \times 10^{-3}$, $0,40 \times 10^{-3}$ e $0,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e concentração de HClO_4 igual a $4,0 \text{ mol L}^{-1}$, suficientes para obter-se concentrações finais desse, iguais a $0,20 \times 10^{-3}$, $0,080 \times 10^{-3}$ e $0,040 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, as quais foram analisadas nas temperaturas de 60 e 80°C, afim de ser observada a influência do Cr(III) sobre o perfil de redução do Cr(VI).

Uma vez que a espécie Cr(III) adicionada ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) não apresenta absorção significativa no comprimento de onda $\lambda = 440 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ⁽¹⁵¹⁾), as medidas espectrofotométricas foram igualmente executadas nesta região. As aquisições espectrais seguiram o mesmo esquema prático já descrito quando da obtenção dos espectros das soluções contendo apenas Cr(VI) e HClO_4 , tendo como única diferença o intervalo de tempo de aquisição de dados, o qual passou a ser de 150 segundos durante um período total de uma hora e meia.

VII - Resultados e Discussão

7.1 - Verificação da Lei de Beer para o sistema Cr(VI) em meio fortemente ácido.

As soluções de Cr(VI), apesar de estarem em meio fortemente ácido, apresentaram (dentro do curto intervalo de tempo de medida) um comportamento esperado para a Lei de Beer (FIGURA 8) podendo-se assim estabelecer a relação

$$\frac{\Delta A}{A_0} = \frac{\Delta C}{C_0} \quad (54)$$

a qual será usada na obtenção das quantidades relativas de Cr(VI) nas amostras.

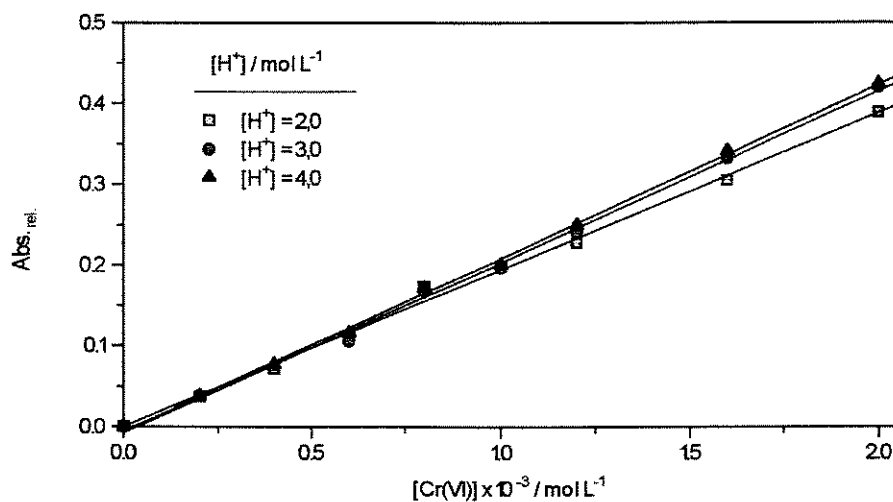


FIGURA 8 - Curvas de calibração do Cr(VI) para meio fortemente ácido.

7.2 - Influência da temperatura, concentração de Cr(VI) e concentração de ácido sobre a velocidade de desaparecimento de Cr(VI)

As amostras analisadas nessa etapa apresentam [Cr(VI)] iguais a: $0,10 \times 10^{-3}$, $0,20 \times 10^{-3}$, $0,40 \times 10^{-3}$, $0,60 \times 10^{-3}$, $0,80 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-3}$, $1,2 \times 10^{-3}$, $1,6 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, e $[\text{HClO}_4]$ iguais a 2,0, 3,0 e 4,0 mol L^{-1} . As temperaturas de análise foram de 30 a 80°C em incrementos de 10°C.

Como os resultados apresentados pelas absorvâncias relacionadas ao pico de absorção em 350 nm (para as soluções em que foi possível esse tipo de análise) foram sempre diretamente proporcionais aos relacionados ao pico de absorção em 440 nm, ou seja, a relação $\Delta A/A_0$ para o comprimento de onda de 440 nm e a relação $\Delta A/A_0$ para o comprimento de onda de 350 nm estão relacionadas por meio de uma constante de proporcionalidade, esses não serão apresentados.

Tal comportamento se deve principalmente ao fato observado que tanto para a banda de absorção em comprimento de onda por volta de 350 nm como para a banda de absorção em comprimento de onda por volta de 440 nm não houve alteração alguma com relação ao comprimento de onda de absorção máxima vinculada a essas duas bandas de análise, assim como também não houve alteração nos perfis apresentados por estas (não ocorre o aparecimento nem o desaparecimento de ombros ou flutuações em quaisquer das bandas observadas. Um exemplo de tal comportamento pode ser apreciado pela FIGURA 9.

A não alteração dos perfis dessas bandas é, em princípio, de difícil interpretação, visto que, segundo o modelo proposto, o desaparecimento de Cr(VI) livre levaria ao aparecimento de uma provável espécie intermediária, éster cromo-ânion-ácido, a qual apresentaria um perfil espectral diferente^(61,63-64), porém como as quantidades dessas espécies formadas são de pequena magnitude, acredita-se que apenas uma pequena contribuição para com a alteração dos espectros seja possível. Também tem-se que as condições experimentais contribuem muito fortemente no sentido da rápida transformação dessas espécies intermediárias nas espécies reduzidas de Cr(V) e/ou Cr(IV), as quais pouco ou nada contribuem para alterar os espectros do Cr(VI) ainda presente nas soluções.

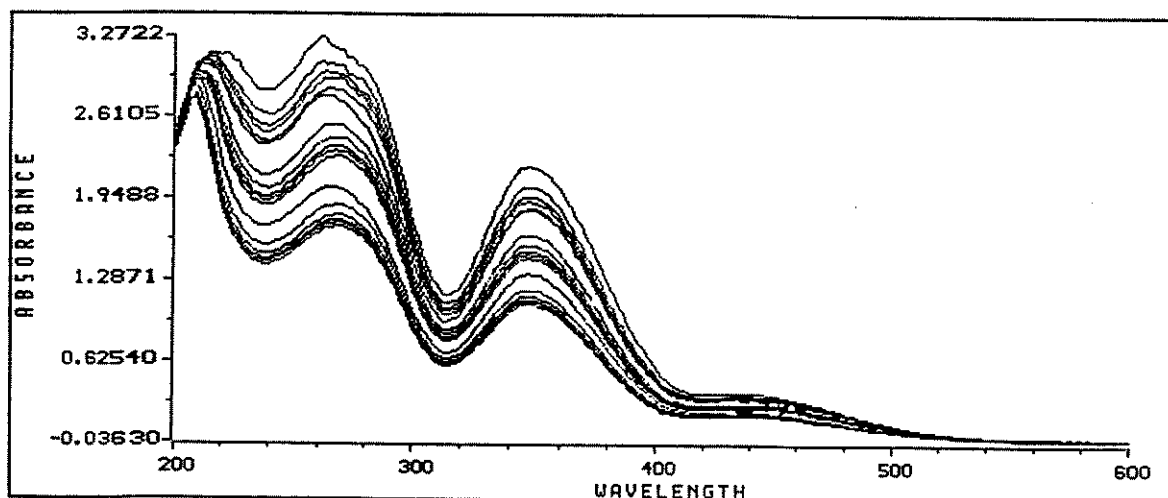
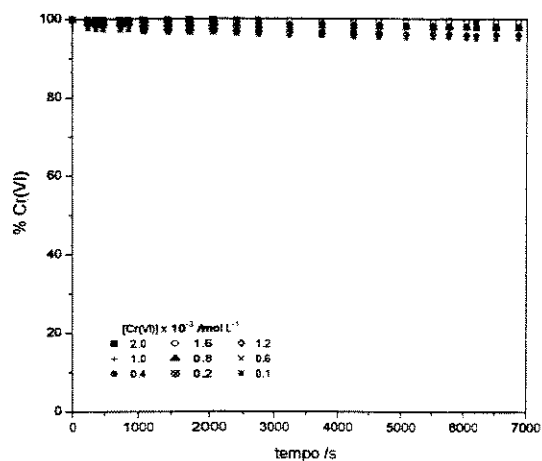


FIGURA 9 - Espectros de $K_2Cr_2O_7$ para amostra com $[H^+] = 3,0 \text{ mol L}^{-1}$, $[Cr(VI)]_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 80^\circ\text{C}$ em intervalos de tempo de 30 minutos.

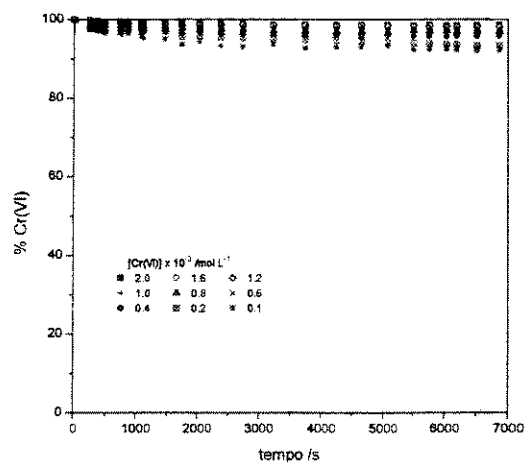
Uma vez que as soluções de $K_2Cr_2O_7$ em meio ácido obedecem a Lei de Beer, pode-se dessa maneira determinar a concentração de Cr(VI) presente na amostra em função do tempo e, a seguir, construir gráficos do tipo % Cr(VI)* vs. tempo decorrido, para as várias temperaturas e concentrações de ácido em estudo, os quais mostram o perfil cinético do processo de desaparecimento do Cr(VI) (FIGURAS 10-12)**.

*A concentração inicial de Cr(VI), $[Cr(VI)]_0$, foi normalizada, para todos os casos, a 100%.

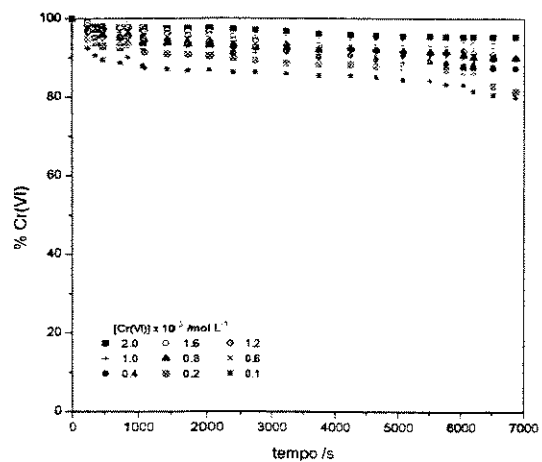
**Os dados dos gráficos apresentados nas FIGURAS 10-12 são rerepresentados no Apêndice A, onde podem ser visualizados em maiores detalhes e em outra composição: $[Cr(VI)]$ vs. tempo decorrido.



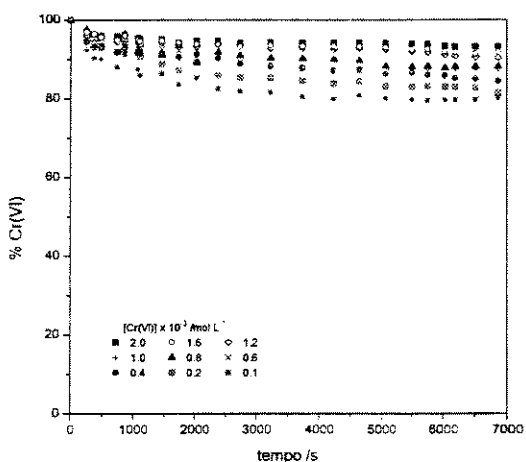
(a)



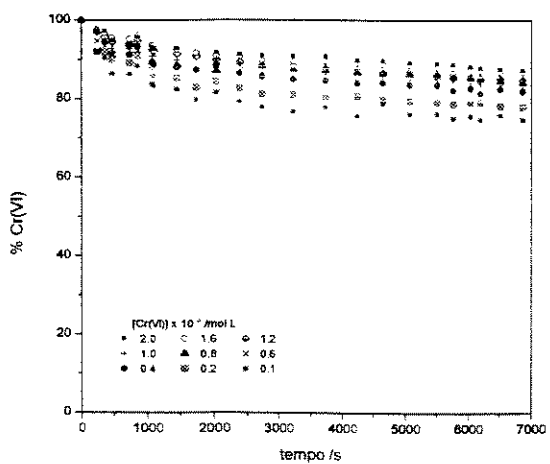
(b)



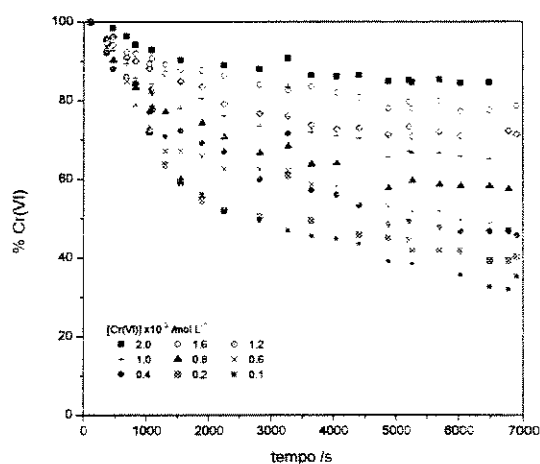
(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURA 10 - Velocidade de redução do Cr(VI) em função da temperatura e $[\text{Cr(VI)}]_0$. $[\text{H}^+] = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $T =$ (a) 30°C , (b) 40°C , (c) 50°C , (d) 60°C , (e) 70°C e (f) 80°C .

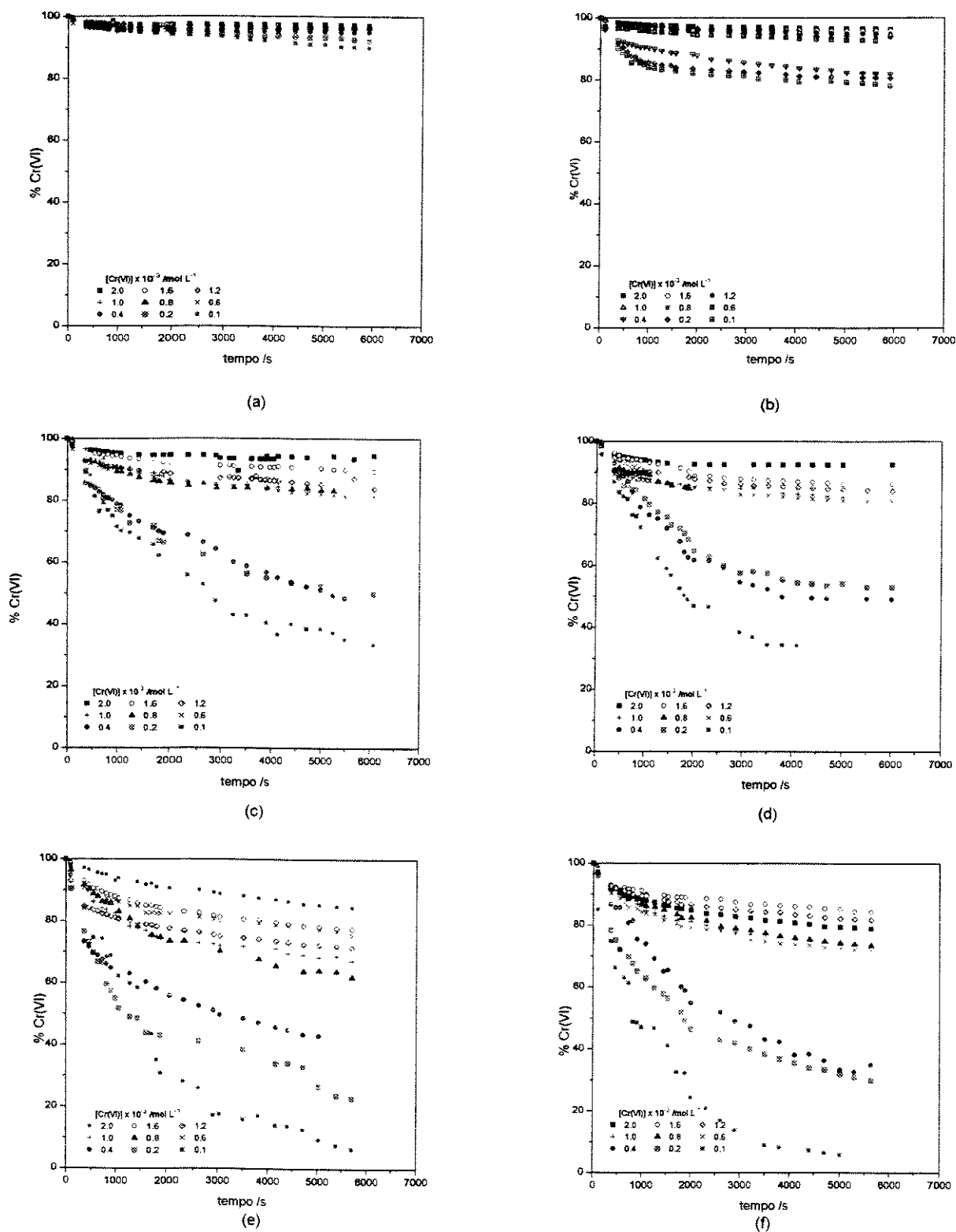


FIGURA 11 - Velocidade de redução do Cr(VI) em função da temperatura e $[\text{Cr(VI)}]_0$. $[\text{H}^+] = 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $T =$ (a) 30°C, (b) 40°C, (c) 50°C, (d) 60°C, (e) 70°C e (f) 80°C.

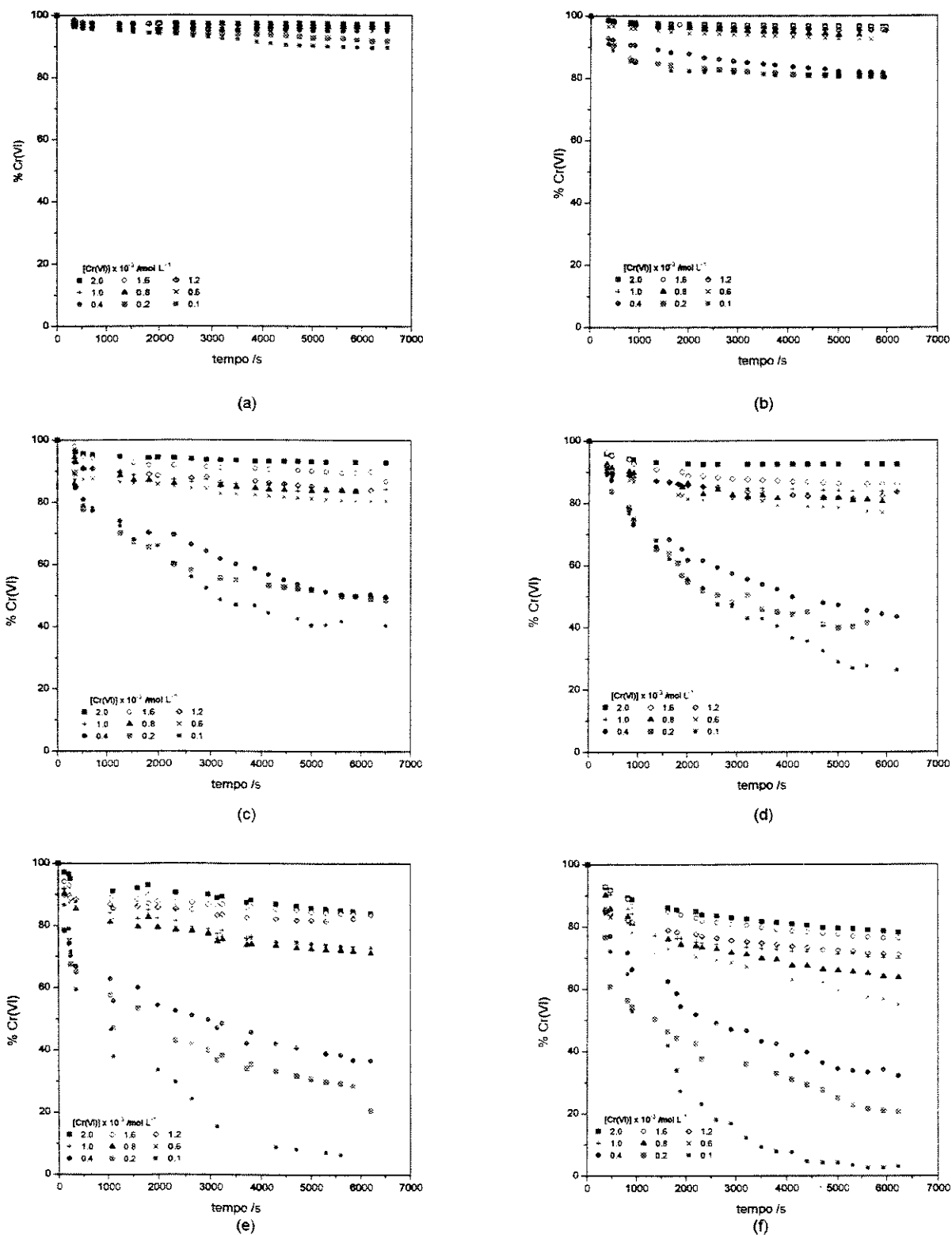


FIGURA 12 - Velocidade de redução do Cr(VI) em função da temperatura e $[\text{Cr(VI)}]_0$. $[\text{H}^+] = 4,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $T =$ (a) 30°C, (b) 40°C, (c) 50°C, (d) 60°C, (e) 70°C e (f) 80°C.

Uma vez obtidas as curvas de desaparecimento de Cr(VI) em função do tempo (para as diversas condições experimentais já mencionadas), foi possível efetuar-se a determinação da ordem de reação do sistema para com relação ao Cr(VI). Para tal, os métodos utilizados foram: (a) o método gráfico da derivada de Wilkinson⁽¹⁴⁷⁾, e (b) o método matemático do tempo fracionário⁽¹⁴⁹⁾.

Para o método (a) é dada a seguir uma amostragem dos gráficos obtidos, FIGURA 13, em que, apesar de ter-se um comportamento linear muito representativo, conforme esperado pelo tratamento teórico, os coeficientes angulares obtidos dão origem a valores de ordem de reação de difícil compreensão física.

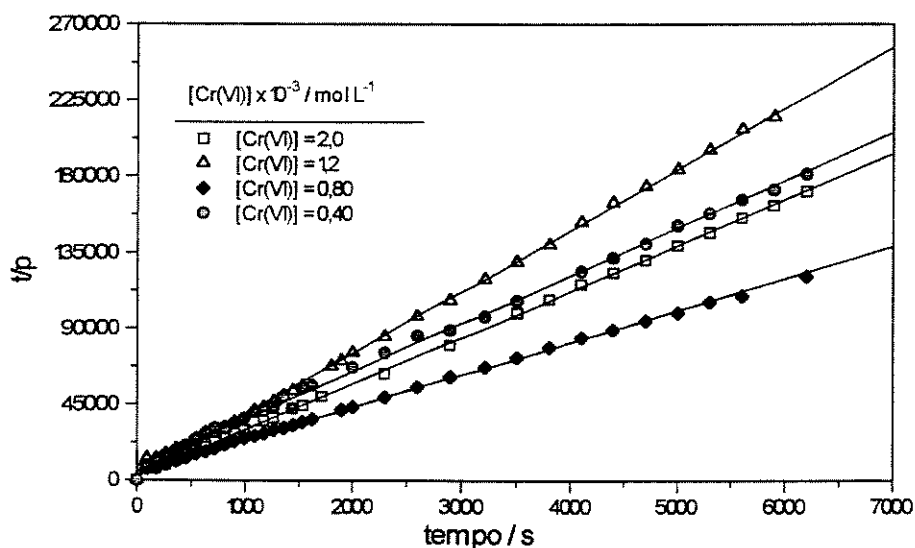


FIGURA 13 - Gráfico t/p vs. tempo, de acordo com a relação de Wilkinson⁽¹⁴⁷⁾, para o sistema Cr(VI)/HClO₄. [H⁺] = 4,0 mol L⁻¹ e T = 80°C.

De maneira análoga, o método (b) também apresentou valores obtidos para a ordem de reação da mesma ordem de grandeza que o método de Wilkinson, ratificando assim, a suspeita inicial de estar-se diante de um sistema de razoável elevada complexidade, no qual os tratamentos convencionais para a obtenção da ordem de reação não são aplicáveis. Uma comparação mais detalhada entre os valores obtidos pelos dois métodos podem ser efetuada através da TABELA 4.

TABELA 4 - Comparação entre os métodos de Wilkinson⁽¹⁴⁷⁾ e o método do tempo fracionário⁽¹⁴⁹⁾.

T / °C	[Cr(VI)] / mol L ⁻¹	ordem de reação (n)	
		Mét. Wilkinson	Tempo Frac.
30	0,40 x 10 ⁻³	2,5	3,2
	1,2 x 10 ⁻³	7,1	7,6
	2,0 x 10 ⁻³	8,6	7,9
50	0,40 x 10 ⁻³	3,7	3,9
	1,2 x 10 ⁻³	13,6	12,7
	2,0 x 10 ⁻³	29,8	27,9
80	0,40 x 10 ⁻³	40,1	42,6
	1,2 x 10 ⁻³	57,8	54,3
	2,0 x 10 ⁻³	72,5	69,3

Uma vez que não é possível a obtenção da ordem de reação, o próximo passo a ser executado é a determinação de uma expressão matemática alternativa para a descrição do fenômeno sendo observado. Para tal, foi utilizado o software Microcal Origin[®] o qual ofereceu como melhor ajuste de curva uma expressão de decaimento exponencial do tipo:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_1 + k_2 e^{-k_3 t} \quad (55)$$

Na obtenção de tal expressão, vale salientar que, através da análise estatística dos mínimos quadrados, todas as curvas experimentais quando, ajustadas à equação (55), apresentaram-se dentro de um intervalo de confiança de no mínimo 90%. Sendo assim, pode-se dizer que tal expressão descreve matematicamente muito bem o fenômeno ocorrido para todo o conjunto de variáveis estudadas.

Quanto à interpretação física da equação, pode-se notar a existência de três constantes distintas, as quais podem ser compreendidas como a ocorrência de pelo menos três processos ou etapas individuais do processo global de desaparecimento do Cr(VI). Expressões de velocidade que apresentam tais perfis (exponencial) são comumente associadas a seqüências de processos em que pelo menos uma das etapas pode ser entendida como sendo um processo auto-regido^(145,149) (auto-catalisado ou auto-inibido); assim, provavelmente, a constante k_1 deve estar relacionada a um processo primário ou mesmo à formação de um intermediário, enquanto que as constantes k_2 e k_3 estariam associadas a processos envolvendo a participação dos produtos e intermediários e, até mesmo outros complexos, resultantes ou de uma interação produto-reagente ou ainda de um equilíbrio envolvendo tanto os produtos como também os reagentes e intermediários (a teoria indica que as constantes k_2 e k_3 estão envolvidas com as etapas auto-regidas, são parâmetros "temporais").

Uma vez determinada a expressão de velocidade para o fenômeno observado, foram então calculados os valores das constantes envolvidas para todos os experimentos executados*. A partir dos valores calculados, foi possível notar que:

- As constantes k_1 e k_2 variam no sentido de uma diminuição em seus valores absolutos conforme a concentração de Cr(VI) inicial aumenta. Para a constante k_3 a variação também ocorre, porém de forma menos representativa;

- As constantes k_1 , k_2 e k_3 também sofrem uma diminuição em seus valores absolutos conforme a temperatura diminui;

- As constantes k_1 e k_2 são, em geral, quatro a cinco ordens de grandeza maiores que as constantes k_3 (k_1 e k_2 têm magnitudes de dezenas a centenas de unidades enquanto k_3 magnitude de apenas centenas de milionésimo).

*As constantes k_1 , k_2 e k_3 obtidas para as condições experimentais executadas, podem ser apreciadas no **Apêndice B**.

Com relação a variação dos valores das constantes k_n frente a concentração inicial de Cr(VI), não foi possível determinar nenhuma relação trivial pela qual essas se relacionam; a diminuição nos valores das constantes com relação ao aumento na concentração inicial de Cr(VI) é notoriamente mais intensa quando a temperatura é mais elevada e igualmente intensificada para com o aumento na concentração de ácido existente. Além desse fato tem-se também que a variação dos valores de k_3 , tanto para com o aumento na concentração inicial de Cr(VI) como também para com a diminuição da temperatura, não são tão intensas como para as constantes k_1 e k_2 .

Sendo que as constantes k_1, k_2 e k_3 apresentam variações em seus valores em função da variação tanto da concentração inicial de Cr(VI) como da concentração de ácido, pode-se dizer que tais constantes são na realidade constantes aparentes, em que fundamentalmente podem ser interpretadas como

$$k_{n_{ap.}} = f ([Cr(VI)]_0, [H^+]) k_{n_{real}} \quad (56)$$

Devido a este fato, pode-se conjecturar que uma ou algumas das espécies de Cr(VI) conhecidas em meio ácido estão fazendo parte do processo, pois é de conhecimento^(40-47,55-58) que as várias espécies e vários equilíbrios (equações (1) a (10)) envolvendo Cr(VI) são dependentes tanto da concentração total de Cr(VI) assim como da concentração do ácido da amostra.

Apesar de somente as constantes aparentes serem conhecidas, é possível a utilização dessas para inferir outros parâmetros, como por exemplo aqueles apresentados pela equação de Eyring, pois já que as constantes aparentes podem ser interpretadas pela equação (56) e uma vez que a concentração inicial de Cr(VI) e a concentração de ácido não variam significativamente com a variação de temperatura, conclusivamente tem-se que qualquer variação nos valores das constantes aparentes por parte de uma variação na temperatura provém de uma variação proporcional nos valores das constantes cinéticas reais.

Assim, a fim de se obter novos parâmetros, foi feito uso da equação de Eyring, a qual após ser dividida por T e ter o logarítmo natural aplicado, fornece uma nova expressão

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \left(\frac{R}{Nh} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} \quad (57)$$

a qual fornecerá, a partir de um gráfico $\ln k/T$ vs. $1/T$, os parâmetros ΔS^\ddagger e ΔH^\ddagger , abstraídos dos coeficientes linear e angular, respectivamente (TABELAS 5-7).

As tabelas abaixo apresentam os valores calculados somente para as concentrações de Cr(VI) iguais a $0,1 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹; para as demais concentrações intermediárias foi notada uma não linearidade dos gráficos, e em virtude disso, os parâmetros foram refutados.

Acredita-se que a não linearidade para tais concentrações seja devido a existência de processos competitivos envolvendo diferentes espécies de Cr(VI), as quais seriam, supostamente, predominantes nas concentrações de $0,1 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹; portanto, nas concentrações intermediárias é possível a existência concomitante de processos envolvendo tais diferentes espécies resultando num gráfico não linear.

TABELA 5 - Entalpias e entropias de ativação associados a constante k_1 .

	ΔH^\ddagger / kJ mol ⁻¹		ΔS^\ddagger / J mol ⁻¹ K ⁻¹	
	0,1	2,0	0,1	2,0
$10^3 [\text{Cr(VI)}]$ / mol L ⁻¹				
[H ⁺] / mol L ⁻¹				
2,0	26,19	28,26	121,47	97,83
3,0	22,72	23,92	141,72	110,88
4,0	19,40	19,10	162,52	133,53

TABELA 6 - Entalpias e entropias de ativação associados a constante k_2 .

$10^3 [\text{Cr(VI)}]$ / mol L ⁻¹	ΔH^\ddagger / kJ mol ⁻¹		ΔS^\ddagger / J mol ⁻¹ K ⁻¹	
	0,1	2,0	0,1	2,0
[H ⁺] / mol L ⁻¹				
2,0	19,93	23,03	83,14	80,77
3,0	17,01	21,42	95,52	87,65
4,0	14,46	18,09	111,28	99,13

TABELA 7 - Entalpias e entropias de ativação associados a constante k_3 .

$10^3 [\text{Cr(VI)}]$ / mol L ⁻¹	ΔH^\ddagger / kJ mol ⁻¹		ΔS^\ddagger / J mol ⁻¹ K ⁻¹	
	0,1	2,0	0,1	2,0
[H ⁺] / mol L ⁻¹				
2,0	19,71	21,58	-16,42	-28,19
3,0	15,19	16,93	-27,53	-32,27
4,0	12,49	14,21	-35,88	-43,07

Analisando as tabelas apresentadas é possível notar que:

- Para o processo associado a constante k_1 (TABELA 5), um decréscimo na concentração de Cr(VI), assim como um aumento na concentração do ácido, proporcionam uma situação de maior favorecimento em termos do parâmetro ΔS^\ddagger , enquanto que para o parâmetro ΔH^\ddagger um aumento não muito intenso em seus valores, é observado;

- Para o processo associado a constante k_2 (TABELA 6), o comportamento geral dos parâmetros ΔS^\ddagger e ΔH^\ddagger , com relação às variações de concentrações de Cr(VI) e ácido, são similares àquelas encontrados para k_1 , porém são de menor intensidade, isto é, as variações encontradas em ambos os parâmetros são menos pronunciadas. Além disso, os valores absolutos encontrados tanto para ΔS^\ddagger como para ΔH^\ddagger , são relativamente menores que os encontrados, para k_1 (se comparado sob as mesmas condições);

- Para o processo associado a constante k_3 (TABELA 7), os valores de ΔS^\ddagger , ao contrário daqueles encontrados para os processos associados a k_1 e k_2 , apresentam-se sob valores negativos, porém com seus valores absolutos menores que os outros dois. Também de maneira contrária aos outros dois processos, um aumento na concentração de ácido promove um desfavorecimento com relação ao parâmetro ΔS^\ddagger ; contudo, com relação à concentração de Cr(VI), o comportamento é similar àqueles. Para com relação aos valores de ΔH^\ddagger é notado um comportamento análogo tanto do ponto de vista da variação de concentração de ácido e de concentração de Cr(VI) como também com relação aos valores absolutos obtidos.

Dos dados apresentados também é possível a verificação que o parâmetro entrópico possui uma grande variação em seus valores ($\Delta S^\ddagger < 0$ para o processo 3 e $\Delta S^\ddagger > 0$ para os processos 1 e 2), enquanto que o parâmetro entálpico tem uma relativa baixa variância com valor flutuante em torno de 18 kJ mol^{-1} para os processos 2 e 3 e 23 kJ mol^{-1} para o processo 1. Tais fatos podem ser considerados, novamente, como indícios de um processo envolvendo auto-catálise, em que a relativa variação do termo $T\Delta S^\ddagger$ implica numa mudança do fator de probabilidade que controla a velocidade de uma dada reação (efeito catalítico); a obtenção de valores relativamente baixos para ΔH^\ddagger , ou barreira de energia, também contribui para que o termo $T\Delta S^\ddagger$ seja o *controlador* da velocidade de reação (lembrando que a velocidade de uma reação pode ser interpretada⁽¹⁵²⁻¹⁵⁴⁾ pela expressão $r = r_0 e^{-(\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)/RT}$).

Com relação ao efeito de entalpia, um outro parâmetro auxiliar na sua análise é a capacidade calorífica de ativação, ΔC_p^\ddagger , que fornece uma aproximação da variação da entalpia em função da temperatura. Para a obtenção desse, é feito uso de um gráfico (FIGURA 14) de $\overline{\Delta H^\ddagger}$ vs. temperatura média (baseado na equação (52)).

Levando-se em consideração que, a partir dos dados apresentados nas TABELAS 5-7, os valores de ΔH^\ddagger mais elevados são aqueles apresentados para a condição em que $[H^+] = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $[Cr(VI)] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e que para as demais situações os comportamentos de ΔH^\ddagger frente a temperatura deve seguir uma tendência similar de comportamento, optou-se pela confecção do gráfico apenas para a condição supra citada e então a partir de seus resultados inferir um comportamento geral para a composição global.

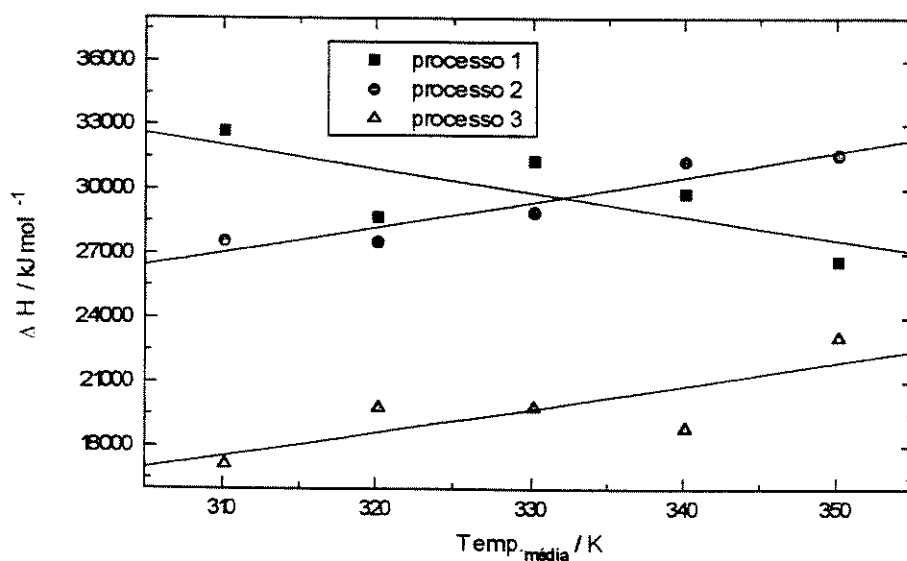


Figura 14 - Obtenção de ΔC_p^\ddagger para os três processos em análise.

Condições: $[H^+] = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $[Cr(VI)] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Os valores encontrados para ΔC_p^\ddagger para os três processos a partir das regressões lineares são: $\Delta C_{p1}^\ddagger = -110,4$, $\Delta C_{p2}^\ddagger = 117,8$ e $\Delta C_{p3}^\ddagger = 109,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Esses valores podem ser considerados como relativamente baixos, demonstrando uma pequena tendência na variação da barreira de energia, ΔH^\ddagger , ou seja, um aumento na temperatura contribui muito pouco para possíveis mudanças tais como alterações conformacionais ou de estrutura. Outra informação abstraída é a presumível existência de um estado de transição com pouca ou nenhuma separação de carga, pois se tal ocorresse, seriam esperados^(149,150,155) valores mais altos tanto para o parâmetro ΔH^\ddagger como para ΔC_p^\ddagger .

Um outro fator a ser visto é a grandeza energia livre de ativação, ΔG^\ddagger , a qual poderá dar indicações sobre a tendência termodinâmica de uma reação ocorrer. Para o cálculo de tal grandeza é feito uso da expressão

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (58)$$

As TABELAS 8 e 9 fornecem os valores de ΔG^\ddagger calculados através da equação (59) para as situações em que a temperatura é igual a 30 e 80°C e concentrações de Cr(VI) iguais a $0,10 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

TABELA 8 - Valores de ΔG^\ddagger obtidos pela equação (58) para concentrações de Cr(VI) igual a $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Processo	$[H^+]$ / mol L ⁻¹	30°C		80°C	
		2,0	4,0	2,0	4,0
1		-10,88	-30,19	-16,95	-38,32
2		-5,44	-19,50	-9,60	-25,06
3		24,72	23,44	25,54	25,23

TABELA 9 - Valores de ΔG^\ddagger obtidos pela equação (59) para concentrações de Cr(VI) igual a $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Processo	$[\text{H}^+]$ / mol L ⁻¹	30°C		80°C	
		2,0	4,0	2,0	4,0
1		-1,59	-21,65	-6,48	-28,32
2		-1,62	-11,15	-5,66	-16,11
3		30,18	27,35	31,59	29,51

É possível notar que para os dois primeiros processos os valores de ΔG^\ddagger são negativos, ou seja, os processos tendem a ocorrer espontaneamente (dentro das condições específicas) enquanto que para o processo associado a k_3 , os valores são positivos. Também é possível a verificação da variação da energia livre de ativação para com a variação de concentração de ácido (um aumento na concentração de ácido é acompanhado um decréscimo no valor de ΔG^\ddagger) e também com relação a temperatura (aumentando-se a temperatura ΔG^\ddagger diminui, no caso dos dois primeiros processos, e aumenta para o terceiro processo).

O fato de o processo associado a k_3 apresentar um valor positivo para a energia livre de ativação provavelmente é decorrente da suposição que este está relacionado ao passo auto-regido da reação, sendo responsável pela diminuição da velocidade de reação. É interessante lembrar que este processo, além de apresentar valores negativos de ΔG^\ddagger , também apresenta valores de constante de velocidade muito pequenos, se comparados aos valores dos outros dois processos.

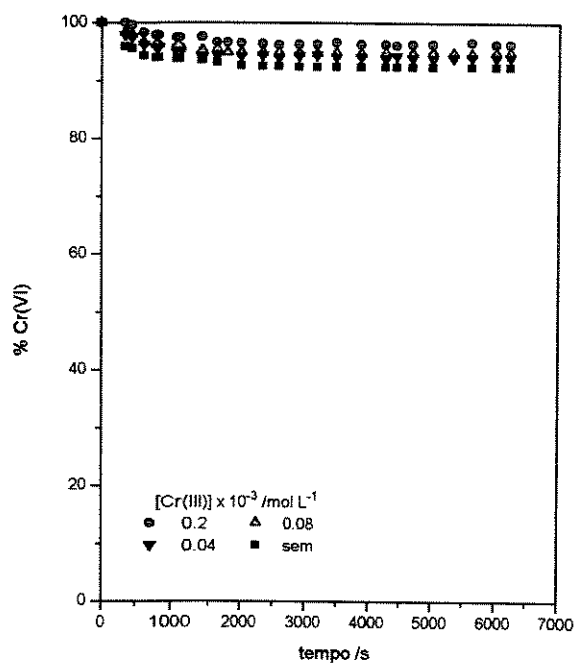
7.3 - Influência da adição de Cr(III) sobre a velocidade de desaparecimento do Cr(VI)

Conforme já mencionado, o Cr(III) adicionado à solução de Cr(VI) não apresenta absorção significativa no comprimento de onda de análise e, portanto, também é completamente válida a relação entre a razão da variação de absorvância por absorvância inicial e a razão da variação de concentração por concentração inicial para o comprimento de onda de 440 nm.

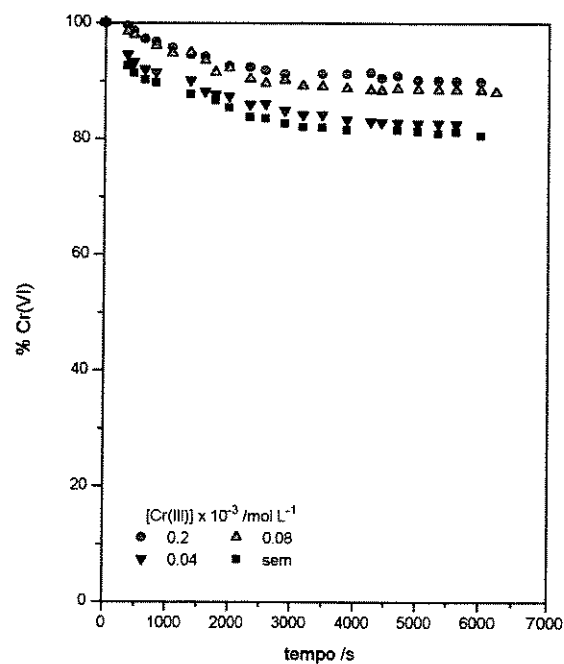
As temperaturas e concentrações de Cr(VI) e Cr(III) estudadas nessa etapa foram escolhidas a partir do conceito de melhor visualização possível de um efeito do Cr(III) sobre a velocidade de desaparecimento do Cr(VI). Tal efeito pode ser tanto no sentido de aceleração como no retardo da velocidade de reação.

Desse modo, para a verificação direta da influência da adição de Cr(III) sobre a velocidade de desaparecimento do Cr(VI) foram confeccionados gráficos similares àqueles encontrados na etapa anterior (% Cr(VI) vs. tempo decorrido, FIGURAS 15 e 16)*.

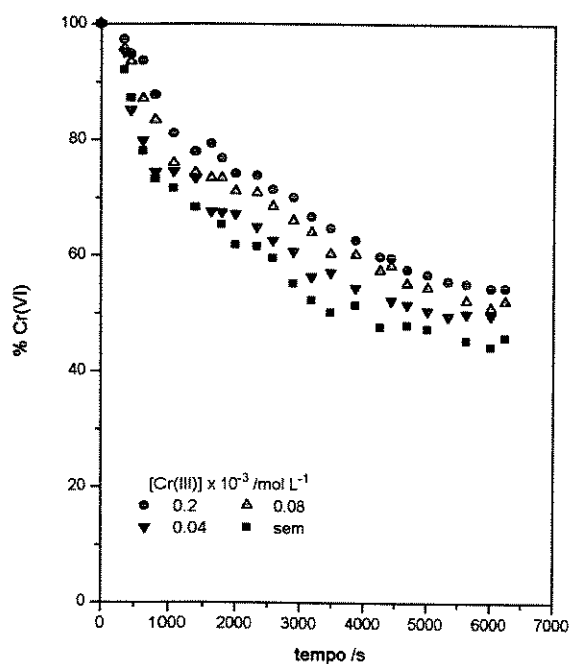
*Os dados dos gráficos apresentados nas FIGURAS 15 e 16 são reapresentados no **Apêndice C**, onde podem ser visualizados em maiores detalhes e em outra composição: [Cr(VI)] vs. tempo decorrido.



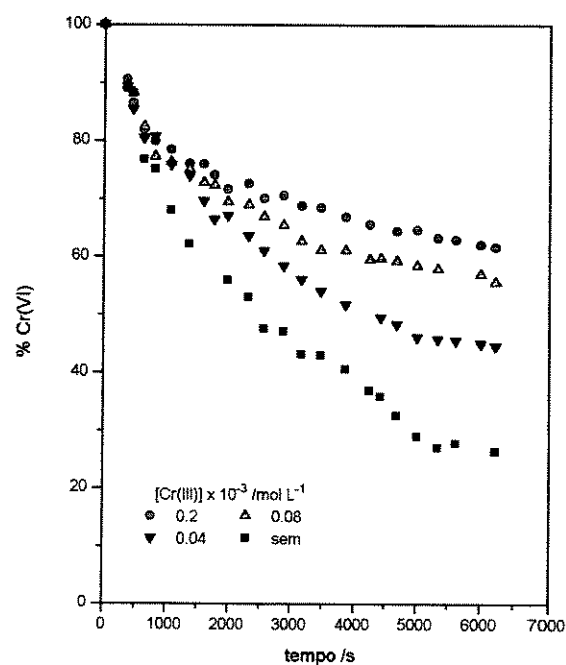
(a)



(b)

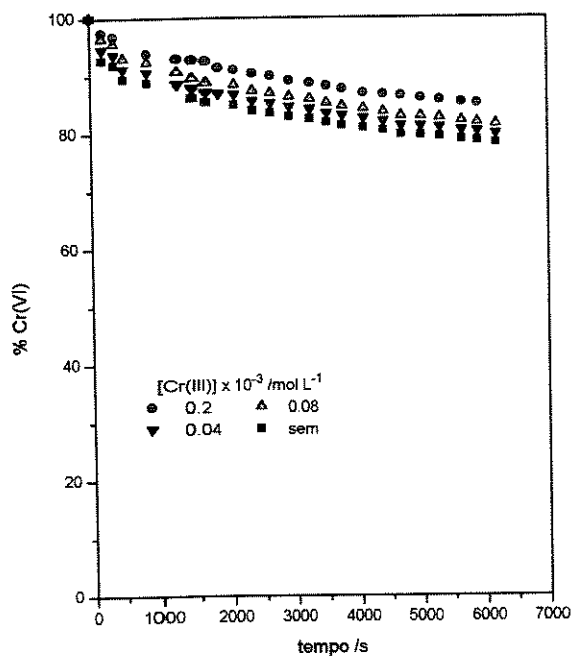


(c)

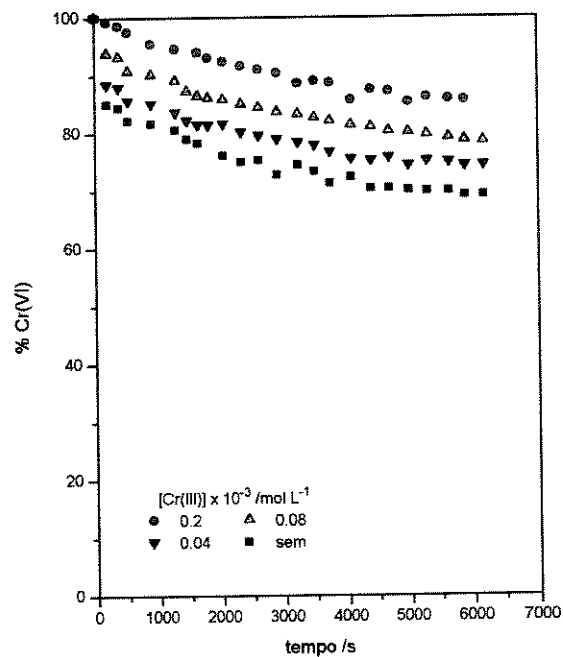


(d)

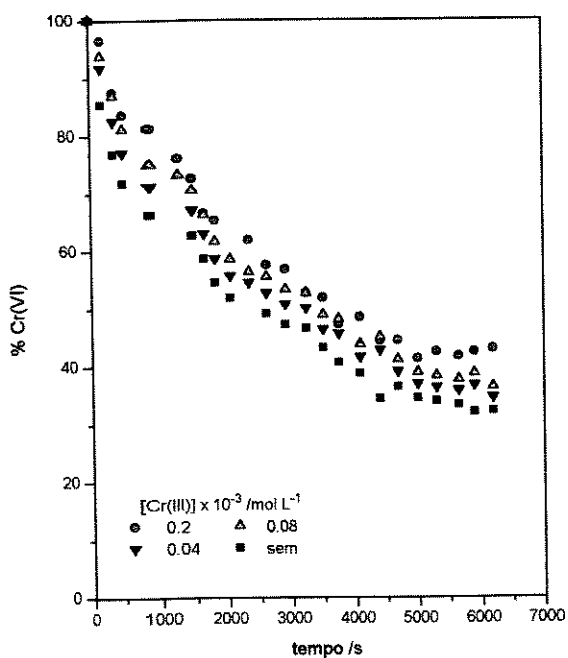
FIGURA 15 - Influência do Cr(III) sobre a velocidade de redução do Cr(VI).
 $T = 60^{\circ}\text{C}$, $[\text{H}^+] = 4,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] =$ (a) $2,0 \times 10^{-3}$,
 (b) $0,80 \times 10^{-3}$, (c) $0,40 \times 10^{-3}$ e (d) $0,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



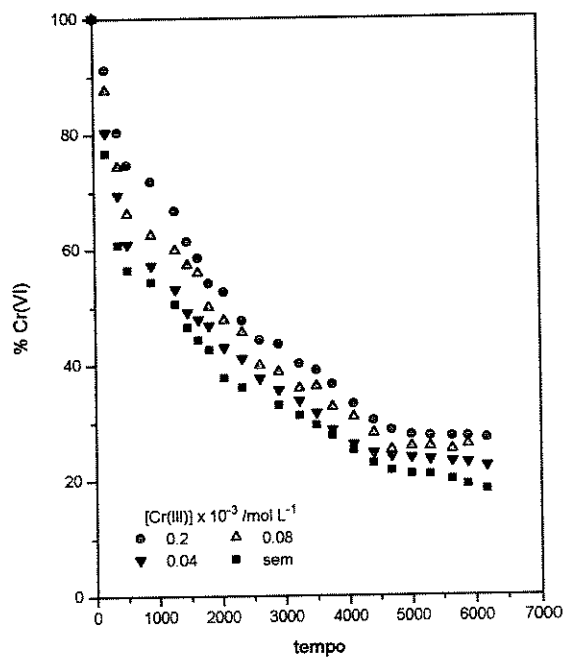
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 16 - Influência do Cr(III) sobre a velocidade de redução do Cr(VI) .
 $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{H}^+] = 4,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] =$ (a) $2,0 \times 10^{-3}$,
 (b) $0,80 \times 10^{-3}$, (c) $0,40 \times 10^{-3}$ e (d) $0,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Assim, para os sistemas Cr(VI)/Cr(III) também foi então aplicada a equação (55) afim de se obter as constantes k_1 , k_2 e k_3 . De um modo geral, os valores de k_1 não sofreram alterações significativas com relação às soluções similares sem conter Cr(III), porém os valores de k_2 e k_3 apresentaram aumentos de cerca de 3,5 e 10 vezes, respectivamente. As velocidades de reação de desaparecimento de Cr(VI) para as soluções contendo Cr(III) adicional, apresentam-se menores a medida que os valores de concentração de Cr(III) aumenta; o desaparecimento de Cr(VI) é diminuído em sua totalidade, chegando a atingir cerca de metade do valor obtido por uma solução contendo somente Cr(VI), quando Cr(III) é adicionado a valores acima de 40% do cromo total. Os valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger também sofreram alterações (TABELAS 10-12).

TABELA 10 - Valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger associados ao processo 1 para soluções contendo Cr(III) com $[H^+] = 4,0 \text{ mol L}^{-1}$.

	ΔH^\ddagger / kJ mol^{-1}		ΔS^\ddagger / $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	
	0,1	2,0	0,1	2,0
$\frac{[\text{Cr(VI)}]}{10^3 \text{ mol L}^{-1}}$				
$\frac{[\text{Cr(III)}]}{10^3 \text{ mol L}^{-1}}$				
0,20	18,66	18,26	112,69	92,14
0,080	18,97	18,86	127,23	103,27
0,040	19,51	19,32	149,88	129,97

TABELA 11 - Valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger associados ao processo 2 para soluções contendo Cr(III) com $[H^+] = 4,0 \text{ mol L}^{-1}$.

	ΔH^\ddagger / kJ mol^{-1}		ΔS^\ddagger / $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	
	[Cr(VI)] / 10^3 mol L^{-1}	[Cr(III)] / 10^3 mol L^{-1}	0,1	2,0
0,20	21,11	24,98	73,76	60,84
0,080	18,13	20,76	79,23	77,17
0,040	15,71	18,53	83,18	81,13

TABELA 12 - Valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger associados ao processo 3 para soluções contendo Cr(III) com $[H^+] = 4,0 \text{ mol L}^{-1}$.

	ΔH^\ddagger / kJ mol^{-1}		ΔS^\ddagger / $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	
	[Cr(VI)] / 10^3 mol L^{-1}	[Cr(III)] / 10^3 mol L^{-1}	0,1	2,0
0,20	20,16	22,16	-4,12	-21,14
0,080	17,59	16,78	-22,23	-27,92
0,040	12,85	13,62	-32,38	-39,19

Apesar de não poder ser constatada a presença de Cr(III) nos experimentos em que partiu-se apenas de Cr(VI) e HClO_4 e, portanto, não ser possível identificar qualquer influência por parte desse sobre o processo de desaparecimento do Cr(VI) nesses experimentos, fica evidente por meio das TABELAS 10-12 que a introdução de Cr(III) às soluções não alterou significativamente os valores de ΔH^\ddagger , se comparados respectivamente aos valores obtidos para as soluções contendo apenas Cr(VI), porém os valores de ΔS^\ddagger sofreram um decréscimo em seus valores, sendo mais intenso para os processos associados a k_2 e k_3 que para o processo associado a k_1 .

Tais resultados levam a crer que o Cr(III) tem participação efetiva nos processos propostos como 2 e 3, levando a uma diminuição da velocidade de desaparecimento do Cr(VI) (aumento das constantes k_2 e k_3). As alterações nos valores de ΔS^\ddagger podem ser associadas a um "desfavorecimento" ou "dificuldade" na transição do complexo ativado aos produtos ou mesmo à formação de demais complexos envolvendo tanto espécies de Cr(III) (provavelmente complexos de perclorato de Cr(III)⁽²⁶⁻²⁸⁾) como também possíveis complexos do tipo Cr(VI)-Cr(III)⁽⁶⁷⁾.

A possibilidade de se ter Cr(V) ou mesmo Cr(IV) como as espécies finais do processo de redução do Cr(VI) é pouco provável devido à grande instabilidade de tais produtos, que podem facilmente reagir com quaisquer outras espécies presentes no meio, ou até mesmo na ocorrência de processos de desproporcionamento, produzindo as espécies de cromo mais estáveis (Cr(VI) e Cr(III)).

VIII - Conclusões

Diante dos fatos apresentados pode-se concluir que o Cr(VI), quando em meio fortemente ácido, sofre redução com velocidade de reação dependente de alguns parâmetros tais como: concentração inicial de Cr(VI), concentração de ácido e temperatura.

É possível notar, através das curvas de desaparecimento de Cr(VI), a existência de pelo menos duas etapas distintas: a primeira, compreendendo o período inicial de tempo, perdurando por volta de cinco a dez minutos, é de relativa rapidez (redução de aproximadamente 5% da absorvância inicial); a segunda compreendendo o período de tempo restante e de intensidade menor, redução mais lenta.

Devido a aparente existência de mais de um processo ocorrendo no meio, é necessária a regressão múltipla das curvas afim de se estabelecer um mais adequado tratamento dos dados. Assim, utilizando-se modelos matemáticos em conjunto com tratamento estatístico, foi possível estabelecer uma equação que pudesse ajustar, dentro de um limite de confiança aceitável, todas as curvas obtidas. Esta equação de melhor ajuste encontrada foi:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_1 + k_2 e^{-k_3 t}$$

Tal equação, além de simular os resultados obtidos com aproximadamente 90% de confiança e, portanto, refletir os processos envolvidos, é de coerência com a interpretação de situações envolvendo processos auto-regidos (equações com perfis exponenciais).

A presença de três constantes aparentes leva a crer na existência de pelo menos três etapas distintas, podendo elas estarem associadas a equilíbrios ou não. Devido às constantes serem aparentes e terem seus valores variando conforme as concentrações de Cr(VI) e ácido variam, conclui-se que os processos relacionados a essas constantes devem envolver espécies específicas de Cr(VI) que são estabelecidas através dos vários equilíbrios envolvendo essas espécies (HCrO_4^- , H_2CrO_4 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, etc).

Os processos 1 e 2 apresentam valores de k_1 e k_2 cerca de seis ordens de grandeza maiores que a constante k_3 (k_1 e k_2 com magnitudes de dezenas a centenas de unidades). Os valores de ΔH^\ddagger para os três processos apresentam-se relativamente baixos (valores médios de 18 a 23 kJ mol^{-1}) com pouca variação, enquanto que a variação de ΔS^\ddagger com relação a alteração de temperatura e concentração de Cr(VI) implica num maior controle entrópico que entálpico. Esse controle, por sua vez, pode ser associado a um caráter catalítico dos respectivos processos, já que a velocidade de uma reação pode ser interpretada⁽¹⁵²⁻¹⁵⁴⁾ pela expressão $r = r_0 e^{-(\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)/RT}$. Além das variações de ΔS^\ddagger , é importante realçar que para o terceiro processo os valores de ΔS^\ddagger apresentam-se sob sinal negativo, ou seja, aparentemente tem-se um processo ocorrendo no sentido de uma inibição da redução do Cr(VI).

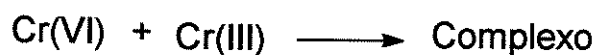
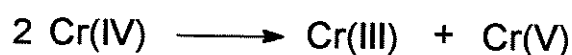
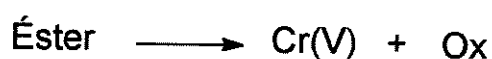
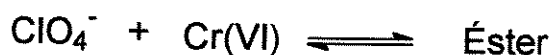
Os valores de ΔG^\ddagger também demonstram a tendência do processo 3 ocorrer no sentido inverso à redução do Cr(VI); a variação de seus valores com relação ao aumento de concentração do cromo mostra uma menor espontaneidade para o processo 3 conforme a concentração de Cr(VI) aumenta, assim como também quando a temperatura aumenta.

A adição de Cr(III) às soluções causa uma apreciável redução na velocidade de desaparecimento do Cr(VI), chegando a valores acima de 50% para quando a adição ultrapassa a quantidades de 40% do cromo total presente na amostra. Também é verificado o aumento dos valores de k_2 e k_3 em 3,5 e 10 vezes, respectivamente.

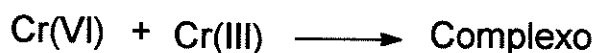
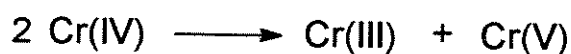
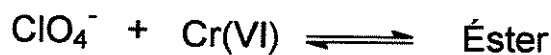
O efeito inibidor do Cr(III) sobre a redução do Cr(VI) pode ser associado a duas possíveis causas: (1) complexação do Cr(III) ao Cr(VI), impedindo a livre ocorrência do Cr(VI) e a sua nas reações de redução, e (2) existência de um equilíbrio ou mesmo outra etapa de reação *dificultando* a transposição da barreira de energia existente entre o complexo ativado (envolvendo a espécie primária de redução) e os produtos de redução formados.

Diante destas evidências, dois possíveis processos gerais podem ser sugeridos; pode-se ter um processo que segue um passo de transferência de um elétron durante a oxi-redução interna (processo A), ou um processo no qual se tem a transferência de dois elétrons durante a oxi-redução interna (processo B), sendo as espécies de cromo consideradas completamente genéricas.

Processo A



Processo B



sendo: Éster \Rightarrow complexo envolvendo o ânion do ácido e o Cr(VI); Ox e Ox' \Rightarrow espécies oxidadas; Complexo \Rightarrow complexo envolvendo Cr(VI) e Cr(III).

Para ambos os processos apresentados é suposta a formação de um éster envolvendo o ânion do ácido e o Cr(VI), sendo a formação de tais ésteres bem estabelecida em vários trabalhos⁽⁶¹⁻⁶⁴⁾.

Também é colocado para os dois processos a formação de um complexo envolvendo tanto Cr(VI) como Cr(III). Tal complexo, estudado por King⁽⁶⁷⁾, poderia influenciar diretamente sobre a formação do complexo Cr(VI)-ácido, espécie iniciadora do processo de redução, por meio do "resgate" do Cr(VI). Uma outra possibilidade também bastante provável é a da formação de complexos de perclorato de Cr(III)⁽²⁶⁻²⁸⁾



que de forma similar ao processo acima descrito, estaria comprometendo uma das espécies formadoras do complexo iniciador.

É interessante salientar que o aumento na concentração de ácido favorece o aumento da velocidade de redução; o aumento na concentração do ácido implica na diminuição da concentração de água (ou, melhor, na atividade da água) levando assim a uma condição na qual é possível, se não refutar por completo, ao menos minimizar a possibilidade da participação da água como agente redutor.

IX - Bibliografia

- 1 - Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *"Chemistry of the Elements"*; Reprint Cor.; Pergamon, Oxford (1986).
- 2 - Milovsky, A. V.; Kononov, O. V.; *"Mineralogy"*; Mir, Moscow (1985).
- 3 - Gould, E. S.; *"Inorganic Reactions and Structure"*; Rev. Ed.; Holt, Rinehart and Winston, New York (1962).
- 4 - Ericksen, G. E.; *"The Chilean Nitrate Deposits"*; Am. Sci.; **71**, 366-374 (1983).
- 5 - Bartlett, R. J.; James, B.; *"Behavior of Chromium in Soils: III. Oxidation"*; J. Environ. Qual.; **8**, 31-35 (1979).
- 6 - Anderson, R. A.; Kozlovsky, A. S.; *"Chromium Intake, Absorption and Excretion of Subjects Consuming Self-Selected Diets"*; Am. J. Clin. Nutr.; **41**, 1177-1183 (1985).
- 7 - Franchini, I.; Mutti, A.; *"Selected Toxicological Aspects of Chromium(VI) Compounds"*; Sci. Total Environ.; **71**, 379-387 (1988).
- 8 - Bartlett, R. J.; *"Chromium Cycling in Soils and Water: Links, Gaps, and Methods"*; Environ. Health Perspect.; **92**, 17-24 (1991).
- 9 - Dellien, I.; Hall, F. M.; Hepler, L. G.; *"Chromium, Molybdenum, and Tungsten: Thermodynamic Properties, Chemical Equilibria, and Standard Potentials"*; Chem. Rev.; **76**, 283- 310 (1976).

- 10 - Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; "Advanced Inorganic Chemistry", 5th Ed.; John Wiley, New York (1988).
- 11 - Russev, P.; Bontchev, P. R.; Mitewa, M.; Malinovski, A.; "Mechanism of Cr(IV) and Cr(V) Complex Formation During the Photochemical Cr(VI)-Oxalic Acid Interaction in Nonaqueous Medium", Inorg. Nucl. Chem. Letters; **16**, 121-127 (1980).
- 12 - Mitewa, M.; Bontchev, P. R.; "Chromium(V) Coordination Chemistry", Coord. Chem. Rev.; **61**, 241-272 (1985).
- 13 - Hughes, R. G.; Garner, C. S.; "The Use of Chromium(IV) Diperoxo Amines in the Synthesis of Chromium(III) Amine Complexes. IV. Some Chloro and Bromo Ammineethylenediamine Complexes", Inorg. Chem.; **7**, 74-76 (1968).
- 14 - Krumpolc, M.; Roček, J.; "Stable Chromium(V) Compounds", J. Am. Chem. Soc.; **98**, 872-873 (1976).
- 15 - Signorella, S.; Rizzotto, M.; Mulero, M.; Garcia, S.; Frascaroli, M.; Sala, L. F.; "Easy Experiments for Detection of Chromium Intermediates", J. Chem. Educ.; **69**, 578-580 (1992).
- 16 - Shupack, S. I.; "The Chemistry of Chromium and Some Resulting Analytical Problems", Environ. Health Perspect.; **92**, 7-11 (1991).
- 17 - Latimer, W. M.; "The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solution", 2nd Ed.; Prentice Hall, New Jersey (1952).
- 18 - Rai, D.; Sass, B. M.; Moore, D. A.; "Chromium(III) Hydrolysis Constants and Solubility of Chromium(III) Hydroxide", Inorg. Chem.; **26**, 345-349 (1987).
- 19 - Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Parker, V. B.; Schumm, R. H.; Halow, I.; Bailey, S. M.; Churney, K. L.; Nuttall, R. L.; "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. Selected Values for Inorganic and C₁ and C₂ Organic Substances in SI Units", J. Phys. Chem. Ref. Data; **11**, Suppl. 2 (1982).

- 20 - Hem, J. D.; "Reactions of Metal Ions at Surfaces of Hydrated Iron Oxide"; Geochim. Cosmochim. Acta; **41**, 527-538 (1977).
- 21 - Bratsch, S. G.; "Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K"; J. Phys. Chem. Ref. Data; **18**, 1-21 (1989).
- 22 - Finholt, J. E.; Thompson, M. E.; Connick, R. E.; "Hydrolytic Polymerization of Chromium(III). 2. A Trimeric Species"; Inorg. Chem.; **20**, 4151-4155 (1981).
- 23 - Stünzi, H.; Marty, W.; "Early Stages of the Hydrolysis of Chromium(III) in Aqueous Solution. 1. Characterization of a Tetrameric Species"; Inorg. Chem.; **22**, 2145-2150 (1983).
- 24 - Ardon, M.; Plane, R. A.; "The Formation of a Dinuclear Cr(III) Species by Oxidation of Chromous Solutions"; J. Am. Chem. Soc.; **81**, 3197-3200 (1959).
- 25 - Bonato, P. S.; "Desenvolvimento de Métodos Cromatográficos para a Separação de Espécies Hidrolíticas de Cr(III)"; Univ. Est. Campinas; Tese de Doutorado, Campinas (1986).
- 26 - Jones, K. M.; Bjerrum, J.; "The Formation of a Perchloratochromium(III) Complex in Strong Perchloric Acid Solutions"; Acta Chem. Scand.; **19**, 974-982 (1965).
- 27 - Aggett, J.; Udy, D. J.; "Solvent Extraction of Chromium(III) from Aqueous Perchloric Acid Solutions by Tributyl Phosphate"; J. Inorg. Nucl. Chem.; **32**, 2802-2805 (1970).
- 28 - Chaabouni, M.; Chausse, T.; Pascal, J. L.; Potier, J.; "Synthesis and Study of Two Perchlorates of Chromium(III)"; J. Chem. Res.(S); 72-73 (1980).
- 29 - Bakac, A.; Espenson, J. H.; "Chromium Complexes Derived from Molecular Oxygen"; Acc. Chem. Res.; **26**, 519-523 (1993).

- 30 - Brynildson, M. E.; Bakac, A.; Espenson, J. H.; "Evidence for a Bond Homolysis Pathway for O₂ Release in the Decomposition of the Superoxochromium(III) Ion CrO₂²⁺"; J. Am. Chem. Soc.; **109**, 4579-4583 (1987).
- 31 - Adams, A. C.; Crook, J. R.; Bockhoff, F.; King, E. L.; "The Preparation and Properties of Peroxycromium(III) Species"; J. Am. Chem. Soc.; **90**, 5761-5768 (1968).
- 32 - Casabó, J.; Ribas, J.; Cubas, V.; Rodríguez, G.; Fernández, F. J.; "Preparation and Kinetic Studies of New Ammine Complexes of Chromium(III) with Ligands Dimethylformamide (DMF) and Dimethylsulfoxide (Me₂SO). Kinetics of the Solvolysis Reaction of [CrH₂O(NH₃)₅]³⁺ in Me₂SO and Aquation of [CrMe₂SO(NH₃)₅]³⁺"; Inorg. Chim. Acta; **36**, 183-187 (1979).
- 33 - Lin, I.; Hsueh, A.; Mariano, D. D.; "Preparation and Characterization of Chromium(III) and Cobalt(III) Complexes of Adenosine 5'-O-(1-Thiodiphosphate)"; Inorg. Chem.; **23**, 1692-1697 (1984).
- 34 - Colton, R.; "Chromium"; Coord. Chem. Rev.; **78**, 1-38 (1987).
- 35 - Duval, R.; Duval, C.; "Complexes du Chrome" in "Nouveau Traité de Chimie Minérale"; tomo XIV; Masson et C^{ie} Édit., Paris (1959).
- 36 - Burke, R. W.; Deardorff, E. R.; Menis, O.; "Liquid Absorbance Standards"; J. Res. Natl. Bur. Stand.; **76A**, 469-482 (1972).
- 37 - Gil, M.; Escolar, D.; Iza, N.; Montero, J. L.; "Accuracy and Linearity in UV Spectrophotometry with a Liquid Absorbance Standard"; Appl. Spectrosc.; **40**, 1156-1161 (1986).
- 38 - Haupt, G. W.; "An Alkaline Solution of Potassium Chromate as a Transmittancy Standard in the Ultraviolet"; J. Opt. Soc. Am.; **42**, 441-447 (1952).
- 39 - Carey, M. W.; "Stability of Tenth Normal Potassium Dichromate Volumetric Solution"; J. Am. Pharm. Assoc.; **16**, 115 (1927).

- 40 - Tong, J. Y. P.; King, E. L.; "A Spectrophotometric Investigation of the Equilibria Existing in Acidic Solutions of Chromium(VI)", J. Am. Chem. Soc.; **75**, 6180-6186 (1953).
- 41 - Neuss, J. D.; Rieman III, W.; "The Application of the Glass Electrode to a Study of Chromic Acid", J. Am. Chem. Soc.; **56**, 2238-2243 (1934).
- 42 - Howard, J. R.; Nair, V. S. K.; Nancollas, G. H.; "Potentiometric and Spectrophotometric Studies of the Equilibrium $\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$ ", Trans. Faraday Soc.; **54**, 1034-1037 (1958).
- 43 - Okumura, A.; Kitani, M.; Toyomi, Y.; Okazaki, N.; "The Kinetics of Oxygen-Exchange Reaction between Chromate Ions and Water", Bull. Chem. Soc. Jpn.; **53**, 3143-3148 (1980).
- 44 - Sasaki, Y.; "Equilibrium Studies on Polyanions: 9. The First Steps of Acidification of Chromate Ion in 3 M $\text{Na}(\text{ClO}_4)$ Medium at 25°C", Acta. Chem. Scand.; **16**, 719-734 (1962).
- 45 - Lukkari, O.; "The Dissociation of Chromic Acid in Perchloric Acid Solutions", Suom. Kemi.; **43B**, 347-351 (1970).
- 46 - Tong, J. Y. P.; Johnson, R. L.; "The Dissociation Equilibria of Trioxochlorochromate(VI) and Chromic Acid", Inorg. Chem.; **5**, 1902-1906 (1966).
- 47 - Vasil'ev, V. P.; Raskova, O. G.; Vasil'eva, V. N.; Golykh, N. V.; "Thermochemistry of Chromium(VI) Compounds in Aqueous Solution at 25°C", Russ. J. Inorg. Chem.; **26**, 212-215 (1981).
- 48 - Tandon, R. K.; Crisp, P. T.; Ellis, J.; Baker, R. S.; "Effect of pH on Chromium(VI) Species in Solution", Talanta; **31**, 227-228 (1984).
- 49 - Golonka, M. C.; "Spectroscopy of Chromium(VI) Species", Coord. Chem. Rev.; **109**, 223-249 (1991).
- 50 - Hartford, W. H.; "Chromic Acid Anodic Baths. Interpretation of Glass Electrode Measurements", Ind. Eng. Chem.; **34**, 920-924 (1942).

- 51 - Michel, G.; Machiroux, R.; "Raman Spectroscopic Investigation of the $\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Equilibrium in Aqueous Solution", J. Raman Spectrosc.; **14**, 22-27 (1983).
- 52 - Michel, G.; Cahay R.; "Raman Spectroscopic Investigations on the Cr(VI) Equilibria. Part 2 - Species Present, Influence of Ionic Strength and $\text{CrO}_4^{2-} - \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Equilibrium Constant", J. Raman Spectrosc.; **17**, 79-82 (1986).
- 53 - Pan, K.; Hseu, T. M.; "Electrolytic Behavior of Elements of the Group VI A in the Periodic System. I. Potentiometric Studies on the Chromate, Molybdate and Tungstate Ions", Bull. Chem. Soc. Jpn.; **26**, 126-131 (1953).
- 54 - Baharad, R.; Hayman, B. P.; Wolff, M. A.; "The Kinetics of the Hydrolysis of the Dichromate Ion. V. General Acid Catalysis", J. Phys. Chem.; **73**, 4391-4394 (1969).
- 55 - Linge, H. G.; Jones, A. L.; "The Acidity Constant of the Hydrogen Chromate Ion in the Range 5-60° in Water", Aust. J. Chem.; **21**, 2189-2198 (1968).
- 56 - Palmer, D. A.; Wesolowski, D.; Mesmer, R. E.; "A Potentiometric Investigation of the Hydrolysis of Chromate(VI) Ion in NaCl Media to 175°C", J. Solution Chem.; **16**, 443-463 (1987).
- 57 - Linge, H. G.; Jones, A. L.; "The Equilibrium Constant of the Reaction $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^-$ at 15° to 45°", Aust. J. Chem.; **21**, 1445-1449 (1968).
- 58 - Hovey, J. K.; Hepler, L. G.; "Apparent and Partial Molar Heat Capacities and Volumes of $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$, $\text{HCrO}_4^-(\text{aq})$, and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ at 25°C: Chemical Relaxation and Calculation of Equilibrium Constants for High Temperatures", J. Phys. Chem.; **94**, 7821-7830 (1990).
- 59 - Hayman, B. P.; Weissmann, Y.; "The Influence of Supporting Electrolytes on Ionic Equilibria. The Hydrolysis of the Dichromate Ion", Isr. J. Chem.; **6**, 17-26 (1968).

- 60 - Lagrange, J.; Byé, J.; "Influence de la Nature et de la Concentration du Sel de Fond sur la Constante Apparente de l'équilibre: $2\text{HCrO}_4 \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ "; Bull. Soc. Chim. Fr.; **5**, 1490-1495 (1967).
- 61 - Lee, D. G.; Stewart, R.; "The Nature of Chromium(VI) in Acid Solution and Its Relation to Alcohol Oxidation"; J. Am. Chem. Soc.; **86**, 3051-3056 (1964).
- 62 - Haight, Jr., G. P.; Richardson, D. C.; Coburn, N. H.; "A Spectrophotometric Study of Equilibria Involving Mononuclear Chromium(VI) Species in Solutions of Various Acids"; Inorg. Chem.; **3**, 1777-1780 (1964).
- 63 - Miralles, N.; Sastre, A.; Aguilar, M.; "Spectrophotometric Study of Complexation Equilibria between HCrO_4^- and Cl^- Ions"; Polyhedron; **6**, 2145-2149 (1987).
- 64 - Holloway, F.; "A Spectrophotometric Study of Chromate-Phosphate Complexes in Solution"; J. Am. Chem. Soc.; **74**, 224-227 (1952).
- 65 - Klänig, U.; Symons, M. C. R.; "Structure and Reactivity of the Oxyanions of Transition Metals. Part XI. Ultraviolet Spectra of Monosubstituted Chromate Ions"; J. Chem. Soc.; 3204-3208 (1961).
- 66 - Westheimer, F. H.; "The Mechanisms of Chromic Acid Oxidations"; Chem. Rev.; **45**, 419-451 (1949).
- 67 - King, E. L.; Neptune, J. A.; "The Interaction of Chromium(III) and Chromium(VI) in Acidic Solution"; J. Am. Chem. Soc.; **77**, 3186-3189 (1955).
- 68 - Muxart, R.; Daudel, P.; Daudel, R.; Haïssinsky, M.; "Exchange between Chromium Ions and the Szilard Effect"; Nature; **159**, 538-539 (1947).
- 69 - Altman, C.; "Studies of the Exchange Reaction between Chromium(III) and Chromium(VI)"; Univ. Wisconsin; Tese de Doutorado, Madison (1957).

- 70 - Altman, C.; King, E. L.; "The Mechanism of the Exchange of Chromium(III) and Chromium(VI) in Acidic Solution"; J. Am. Chem. Soc.; **83**, 2825-2830 (1961).
- 71 - Mascioli, L. C.; "Estudo do Processo de Troca de ^{51}Cr entre as formas Cr(III) e Cr(VI) em Meio Aquoso"; Univ. Est. Campinas; Tese de Mestrado, Campinas (1990).
- 72 - Plane, R. A.; Hunt, J. P.; "Photochemical Exchange of Water between $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and Solvent"; J. Am. Chem. Soc.; **79**, 3343-3346 (1957).
- 73 - Eaton, D. R.; "Inorganic Photochemistry" in "Spectroscopy in Inorganic Chemistry"; Vol. I; Edited by: Rao, C. N. R.; Ferraro, J. R.; Academic, New York (1970).
- 74 - Lever, A. B. P.; "Inorganic Electronic Spectroscopy"; 2nd Ed.; Elsevier, Amsterdam (1984).
- 75 - Schläfer, H. L.; "The Role of the Doublet State in the Photochemistry of Chromium(III) Complexes"; J. Phys. Chem.; **69**, 2201-2208 (1965).
- 76 - Chatterjee, K. K.; Forster, L. S.; "Electronic Transitions in Chromium(III) Complexes. IV. Radiative and Non-Radiative Transition Probabilities"; Spectrochim. Acta; **20**, 1603-1609 (1964).
- 77 - Scheuermann, W.; Ritter, G. J.; "The Raman Spectrum of Potassium Dichromate"; J. Mol. Struct., **6**, 240-245 (1970).
- 78 - Mathur, M. S.; Frenzel, C. A.; Bradley, E. B.; "New Measurements of the Raman and the IR Spectrum of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ "; J. Mol. Struct.; **2**, 429-435 (1968).
- 79 - Freiberg, A.; Rebane, L. A.; "Luminescence of Potassium Dichromate $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Crystal"; J. Lumin.; **18/19**, 702-706 (1979).
- 80 - Carrington, A.; Symons, M. C. R.; "Structure and Reactivity of the Oxy-Anions of Transition Metals. Part IX. Electronic Structure"; J. Chem. Soc.; 889-891 (1960).

- 81 - Johnson, L. W.; McGlynn, S. P.; "The Electronic Absorption Spectrum of Chromate Ion"; Chem. Phys. Letters; **7**, 618-620 (1970).
- 82 - Girichev, G. V.; Giricheva, N. I.; Kuligin, E. A.; Krasnov, K. S.; "Structure of the Cs₂CrO₄ Molecule"; Zh. Struk. Khim.; **24**, 63-69 (1983).
- 83 - Miskowski, V.; Gray, H. B.; Ballhausen, C. J.; "Electronic Spectra of Mono-Substituted Chromates"; Mol. Phys.; **28**, 729-745 (1974).
- 84 - Bailey, N.; Carrington, A.; Lott, K. A. K.; Symons, M. C. R.; "Structure and Reactivity of the Oxyanions of Transition Metals. Part VIII. Acidities and Spectra of Protonated Oxyanions"; J. Chem. Soc.; 290-297 (1960).
- 85 - Kondratenko, N. A.; Sherstyuk, V. P.; "Spectroscopic Characteristics of Cr(VI) Oxyanions in Water Solutions"; Teor. Eksp. Khim.; **22**, 686-693 (1986).
- 86 - Klänning, U.; "Chromic Acid Esters: A Correction"; Acta Chem. Scand.; **12**, 576-577 (1958).
- 87 - Ilan, Y. A.; Czapski, G.; "The Formation of CrO₂²⁺ in the Reaction of Cr²⁺ + O₂ in Aqueous Acid Solutions"; Isr. J. Chem.; **13**, 15-21 (1975).
- 88 - McCain, D. C.; "Inductive Effects and Franck-Condon Shifts in the Visible Spectra of Substituted Chromate Ions"; J. Phys. Chem.; **79**, 1102-1105 (1975).
- 89 - Mitewa, M.; Bontchev, P. R.; Bojinov, V.; "Coordination Reactions of Chromium(V) Studied by ESR"; Inorg. Nucl. Chem. Letters; **8**, 51-56 (1972).
- 90 - Olazcuaga, R.; Reau, J. M.; LeFlem, G.; Hagenmuller, P.; "Préparation, Propriétés Cristallographiques et Magnétiques des Phases K₃XO₄ (X = V, Cr, Mn)"; Z. Anorg. Allg. Chem.; **412**, 271-280 (1975).
- 91 - Borromei, R.; Oleari, L.; Day, P.; "Electronic Spectrum of Chromate(V) Ion in Sr₅(PO₄)₃Cl Host Lattice"; J. Chem. Soc. Faraday Trans. II; **75**, 401-413 (1979).

- 92 - Kon, H.; "Study of the Quinquevalent Chromium Compounds by ESR and Optical Spectra"; J. Inorg. Nucl. Chem.; **25**, 933-944 (1963).
- 93 - Hasan, F.; Roček, J.; "Cooxidation of Isopropyl Alcohol and Oxalic Acid by Chromic Acid. A One-Step Three-Electron Oxidation"; J. Am. Chem. Soc.; **94**, 3181-3187 (1972).
- 94 - Kläning, U. K.; Symons, M. C. R.; "Unstable Intermediates. Part IX. Photolysis of Oxyanions and Their Esters in Glasses"; J. Chem. Soc.; 977-982 (1960).
- 95 - Pungor, E.; Trompler, J.; "Beiträge zu den Eigenschaften des Vierwertigen Chroms"; J. Inorg. Nucl. Chem.; **7**, 412-417 (1958).
- 96 - Anderson, L. D.; Kent, D. B.; Davis, J. A.; "Batch Experiments Characterizing the Reduction of Cr(VI) Using Suboxic Material from a Mildly Reducing Sand and Gravel Aquifer"; Environ. Sci. Technol.; **28**, 178-185 (1994).
- 97 - Nakayama, E.; Kuwamoto, T.; Tsurubo, S.; Fujinaga, T.; "Chemical Speciation of Chromium in Sea Water. Part 2. Effects of Manganese Oxides and Reducible Organic Materials on the Redox Processes of Chromium"; Anal. Chem. Acta; **130**, 401-404 (1981).
- 98 - Greenberg, R. R.; Zeisler, R.; "A Radiochemical Procedure for Ultratrace Determination of Chromium in Biological Materials"; J. Radioanal. Nucl. Chem., Art.; **124**, 5-20 (1988).
- 99 - Harzdorf, A. C.; "Analytical Chemistry of Chromium Species in the Environment, and Interpretation of Results"; Int. J. Environ. Anal. Chem.; **29**, 249-261 (1987).
- 100 - Haight, Jr., G. P.; Smentowski, F.; Rose, M.; Heller, C.; "Reactions of Chromium(VI) with Phosphorus(III) and Phosphorus(I). II. Ethyl-Substituted Phosphorus(III) Compounds"; J. Am. Chem. Soc.; **90**, 6325-6328 (1968).

- 101 - Plechter, D.; Tait, S. J. D.; *"The Oxidation of Alcohols and Aromatic Hydrocarbons by Dichromate in Two Phase Systems"*; J. Chem. Soc. Perkin Trans. II; 788-791 (1979).
- 102 - Freeman, F.; *"Oxidation by Oxochromium(VI) Compounds" in "Organic Synthesis by Oxidation with Metal Compounds"*; Edited by: Mijs, W. J.; de Jonge, C. R. H. I.; Plenum, New York (1986).
- 103 - Tong, J. Y. P.; King, E. L.; *"The Kinetics and Mechanism of the Reaction of Cerium(IV) and Chromium(III)"*; J. Am. Chem. Soc.; **82**, 3805-3809 (1960).
- 104 - Espenson, J. H.; King, E. L.; *"Kinetics and Mechanisms of Reactions of Chromium(VI) and Iron(II) Species in Acidic Solution"*; J. Am. Chem. Soc.; **85**, 3328-3333 (1963).
- 105 - Espenson, J. H.; *"Oxidation of Transition Metal Complexes by Chromium(VI)"*; Acc. Chem. Res.; **3**, 347-353 (1970).
- 106 - Bontchev, P. R.; Mitewa, M.; Kabassanov, K.; Malinovski, A.; *"Chromium(V) Complexes Formed in the Process of Photochemical Oxidation of Pinacol by Dichromate"*; Inorg. Nucl. Chem. Lett.; **11**, 799-806 (1975).
- 107 - Espenson, J. H.; *"Mechanisms of the Reaction of Vanadium(IV) and Chromium(VI) and of the Induced Oxidation of Iodide Ion"*; J. Am. Chem. Soc.; **86**, 5101-5107 (1964).
- 108 - Roček, J.; Ng, C. S.; *"Chromium(IV) Oxidation of Aliphatic Aldehydes"*; J. Am. Chem. Soc.; **96**, 1522-1529 (1974).
- 109 - Doyle, M. P.; Swedo, R. J.; Roček, J.; *"Pure Chromium(VI) Oxidations. The Effective Removal of Chromium(IV) from Interference in Oxidations by Chromic Acid"*; J. Am. Chem. Soc.; **92**, 7599-7601 (1970).
- 110 - Nave, P. M.; Trahanovsky, W. S.; *"Oxidation of Organic Compounds with Cerium(IV). XI. Oxidative Cleavage of 1,2-Diarylethanol and 1-Aryl-2,3-diphenylpropan-2-ols by Cerium(IV) and Chromic Acid"*; J. Am. Chem. Soc.; **93**, 4536-4540 (1971).

- 111 - Watanabe, W.; Westheimer, F. H.; *"The Kinetics of the Chromic Acid Oxidation of Isopropyl Alcohol: The Induced Oxidation of Manganous Ion"*; J. Chem. Phys.; **17**, 61-70 (1949).
- 112 - Haight, Jr., G. P.; Huang, T. J.; Shakhshiri, B. Z.; *"Reactions of Chromium(IV)"*; J. Inorg. Nucl. Chem.; **33**, 2169-2175 (1971).
- 113 - Beattie, J. K.; Haight, Jr., G. P.; *"Chromium(VI) Oxidations of Inorganic Substrates"*; Prog. Inorg. Chem.; **17**, 93-145 (1972).
- 114 - Beck, M. T.; Durham, D. A.; *"The Oxidation of Hydrazine by Chromium(VI)"*; J. Inorg. Nucl. Chem.; **32**, 1971-1977 (1970).
- 115 - Beck, M. T.; Durham, D. A.; *"The Effect of EDTA on the Hydrazine-Chromium(VI) Reaction"*; J. Inorg. Nucl. Chem.; **33**, 461-470 (1971).
- 116 - Edmonds, M. I.; Howlett, K. E.; Wedzicha, B. L.; *"Kinetics and Mechanisms of Redox Reactions in Aqueous Solutions. Part III. The Reaction between Chromium(VI) and Thiosulphate"*; J. Chem. Soc.(A); 2866-2870 (1970).
- 117 - Durham, D. A.; *"Kinetics of the Chromium(VI)-Oxalic Acid Reaction"*; J. Inorg. Nucl. Chem.; **31**, 3549-3556 (1969).
- 118 - Muirhead, K. A.; Haight, Jr., G. P.; *"Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Thiocyanate Ion by Chromium(VI)"*; Inorg. Chem.; **12**, 1116-1120 (1973).
- 119 - Muralikrishna, U.; Bapanaiah, K. V.; *"Kinetics of the Oxidation Of Thiocyanate by Chromic Acid"*; Z. Phys. Chem.; **255**, 16-22 (1974).
- 120 - Howlett, K. E.; Sarsfield, S.; *"Kinetics and Mechanisms of Redox Reactions in Aqueous Solutions. Part II. The Reaction between Chromium(VI) and Iodide"*; J. Chem. Soc.(A); 683-686 (1968).
- 121 - Gordon, G.; Taube, H.; *"Oxygen Tracer Experiments on the Oxidation of Aqueous Uranium(IV) with Oxygen-Containing Oxidizing Agents"*; Inorg. Chem.; **1**, 69-75 (1962).

- 122 - Gaswick, D. C.; Krueger, J. H.; "Kinetics and Mechanism of the Chromium(VI)-Iodide Reaction"; J. Am. Chem. Soc.; **91**, 2240-2244 (1969).
- 123 - Baldea, I.; Niac, G.; "The Reaction between Chromate and Thiosulfate. II. The Kinetics of Tetrathionate Formation"; Inorg. Chem.; **9**, 110-114 (1970).
- 124 - Barter, R. M.; Littler, J. S.; "Hydride Ion Transfer in Oxidations of Alcohols and Ethers"; J. Chem. Soc.(B); 205-210 (1967).
- 125 - Roček, J.; "Oxidations with Chromium(VI) Oxide. IX. Application of Taft's Equation to the Oxidation of Primary Alcohols"; Coll. Czecho. Chem. Commun.; **25**, 1052-1057 (1960).
- 126 - Lin, C. T.; Beattie, J. K.; "Rate-Determining Proton Transfer in Substitution on Tetrahedral Hydrogen Chromate(VI) Ion"; J. Am. Chem. Soc.; **94**, 3011-3014 (1972).
- 127 - Muirhead, K. A.; Haight, Jr., G. P.; Beattie, J. K.; "Mechanism of Formation of Thiosulfatochromium(VI) Ion and Direct Evidence for Nucleophilic Catalysis of the Hydrolysis of Dichromate Ion"; J. Am. Chem. Soc.; **94**, 3006-3010 (1972).
- 128 - Rosseinsky, D. R.; Nicol, M. J.; "Electron Transfer Reactions of Vanadium(IV) with Some Oxyanion Oxidants in Aqueous Perchloric Acid. Part I. Reaction with Chromium(VI) and Manganese(VII)"; J. Chem. Soc.(A); 1196-1200 (1970).
- 129 - Birk, J. P.; "Kinetics and Mechanisms of the Reduction of Chromium(VI) by Substitution-Inert Iron(II) Complexes in Acidic Aqueous Solution"; J. Am. Chem. Soc.; **91**, 3189-3197 (1969).
- 130 - Espenson, J. H.; Kinney, R. J.; "A Kinetic Study of the Oxidation of Tantalum Cluster Ion $Ta_6Br_{12}^{2+}$ by Chromium(VI)"; Inorg. Chem.; **10**, 376-378 (1971).
- 131 - Sullivan, J. C.; "Kinetics of the Neptunium(V)-Chromium(VI) Reaction in Perchlorate Solutions"; J. Am. Chem. Soc.; **87**, 1495-1498 (1965).

- 132 - Espenson, J. H.; "Rate Studies on the Primary Step of the Reduction of Chromium(VI) by Iron(II)"; J. Am. Chem. Soc.; **92**, 1880-1883 (1970).
- 133 - Collins, K. E.; Archundia, C.; Collins, C. H.; "Perchloric Acid as a Reducing Agent: Reaction with Cr(VI)"; Quím. Nova; **6**, 164 (1983).
- 134 - Newton, T. W.; Burkhart, M. J.; "The Preparation and Properties of a Chromium(III)-Plutonium(V) Complex"; Inorg. Chem.; **10**, 2323-2326 (1971).
- 135 - Pavel, J.; Kliment, J.; Stoerk, S.; Suter, O.; "Preservation of Traces of Chromium(VI) in Water and Waste Water Samples"; Fresenius Z. Anal. Chem.; **321**, 587-591 (1985).
- 136 - Stollenwerk, K. G.; Grove, D. B.; "Reduction of Hexavalent Chromium in Water Samples Acidified for Preservation"; J. Environ. Qual.; **14**, 396-399 (1985).
- 137 - Archundia, C.; Bonato, P. S.; Rivera, J. F. L.; Mascioli, L. C.; Collins, K. E.; Collins, C. H.; "Reduction of Low Concentration Cr(VI) in Acid Solutions"; Sci. Total Environ.; **130/131**, 231-236 (1993).
- 138 - Domenech, J.; Muñoz, J.; "Photocatalytical Reduction of Cr(VI) over ZnO Powder"; Electrochim. Acta; **32**, 1383-1386 (1987).
- 139 - Durham, D. A.; Dózsa, L.; Beck, M. T.; "The Oxidation of Nitrous Acid by Chromium(VI)"; J. Inorg. Nucl. Chem.; **33**, 2971-2979 (1971).
- 140 - Ho, W. H.; "The Kinetics of the Reaction of Chromium(VI) and Nitrous Acid"; Proc. Natl. Sci. Council.; **4**, 1-8 (1980).
- 141 - Bhatnagar, P.; Mittal, R. K.; Gupta, Y. K.; "Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Hyponitrous Acid with Chromium(VI) in Acid Perchlorate Solutions"; Ind. J. Chem.; **30 A**, 187-189 (1991).
- 142 - Gillespie, R. J.; Kapoor, R.; "The Reactions of the Chromate, Dichromate, and Permanganate Ions with 100% Sulfuric Acid and Dilute Oleum"; Can. J. Chem.; **65**, 2665-2669 (1987).

- 143 - Helmholtz, L.; Brennan, H.; Wolfsberg, M.; "Spectra and Electronic Structure of Fluorochromate Ion, Chromyl Chloride, and Some Related Compounds"; J. Chem. Phys.; **23**, 853-858 (1955).
- 144 - Mishra, H. C.; Symons, M. C. R.; "Structure and Reactivity of the Oxyanions of Transition Metals. Part XIV. Closed-shell Ions in Sulphuric Acid and Oleum"; J. Chem. Soc.; 4411-4417 (1962).
- 145 - Espenson, J. H.; "Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms"; McGraw-Hill, New York (1981).
- 146 - Moore, J. W.; Pearson, R. G.; "Kinetics and Mechanism"; 3th Ed.; John Wiley, New York (1981).
- 147 - Wilkinson, R. W.; *op. cit. in* (145).
- 148 - Boas, M. L.; "Mathematical Methods in the Physical Sciences"; 2nd Ed.; John Wiley, New York (1983).
- 149 - Swinbourne, E. S.; "Analysis of Kinetics Data"; C. Tinling and Co., London (1971).
- 150 - Benson, S. W.; "The Foundations of Chemical Kinetics"; McGraw-Hill, New York (1960).
- 151 - Sharpe, P. H. G.; Barrett, J. H.; Berkley, A. M.; "Acidic Aqueous Dichromate Solutions as Reference Dosimeters in the 10-40 kGy Range"; Int. J. Appl. Radiat. Isot.; **36**, 647-652 (1985).
- 152 - Andrews, D. H.; "Introductory Physical Chemistry"; McGraw-Hill, New York (1970).
- 153 - Berkman, S.; Morrell, J.; Egloff, G.; "Catalysis: Inorganic and Organic"; Reinhold, New York (1940).
- 154 - Griffiths, P. J. F.; Thomas, J. D. R.; "Calculations in Advanced Physical Chemistry"; 3th Ed.; Edward Arnold, London (1983).

- 155 - Hughes, E. A. M. ; *"The Chemical Statics and Kinetics of Solutions"*;
Academic, New York (1971).

Apêndice A

Gráficos de variação de concentração de Cr(VI)
em função do tempo para diversas
concentrações iniciais de Cr(VI) e temperaturas

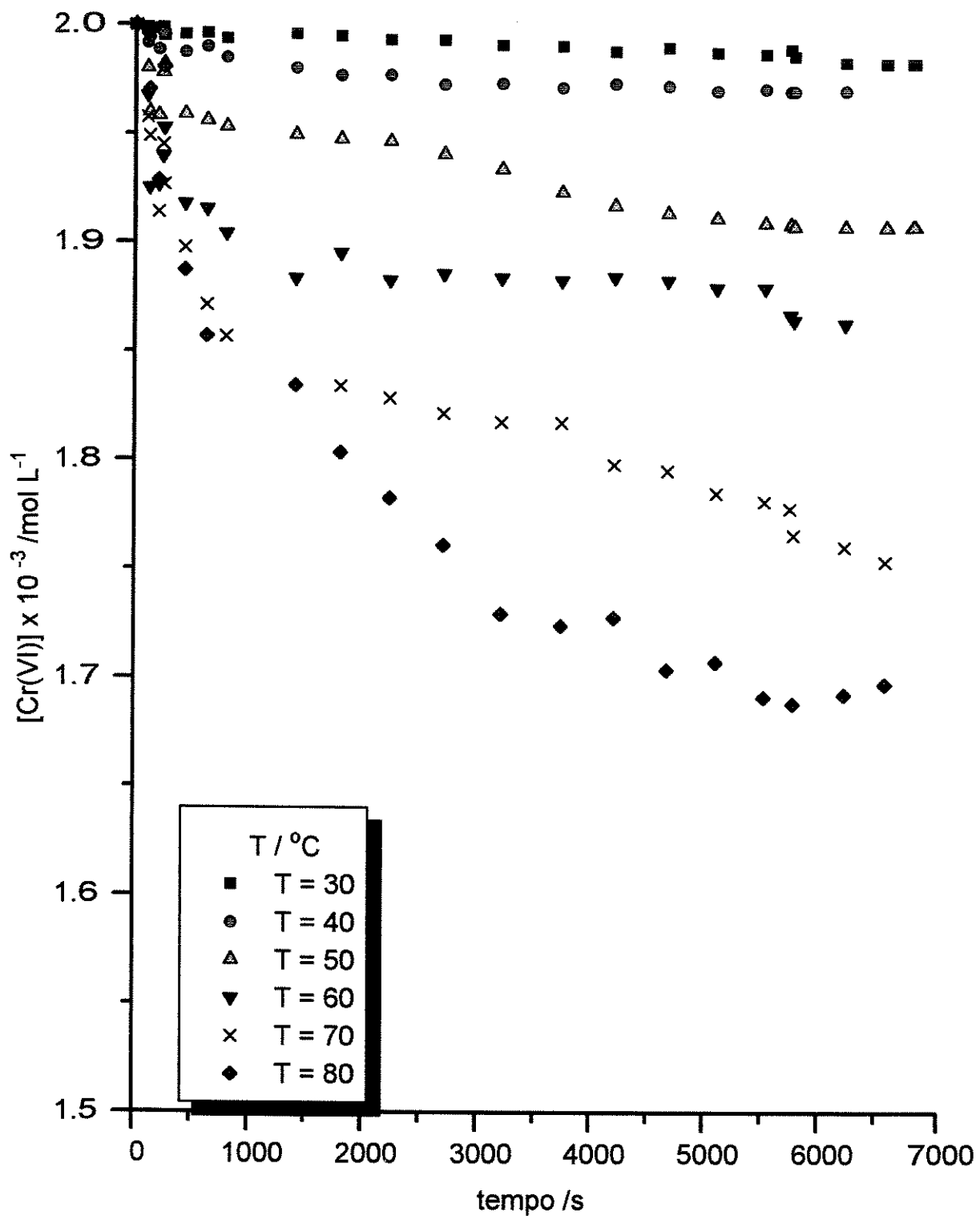


FIGURA A1 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
[H⁺] = 2 mol L⁻¹ e [Cr(VI)] = 2.0 × 10⁻³ mol L⁻¹.

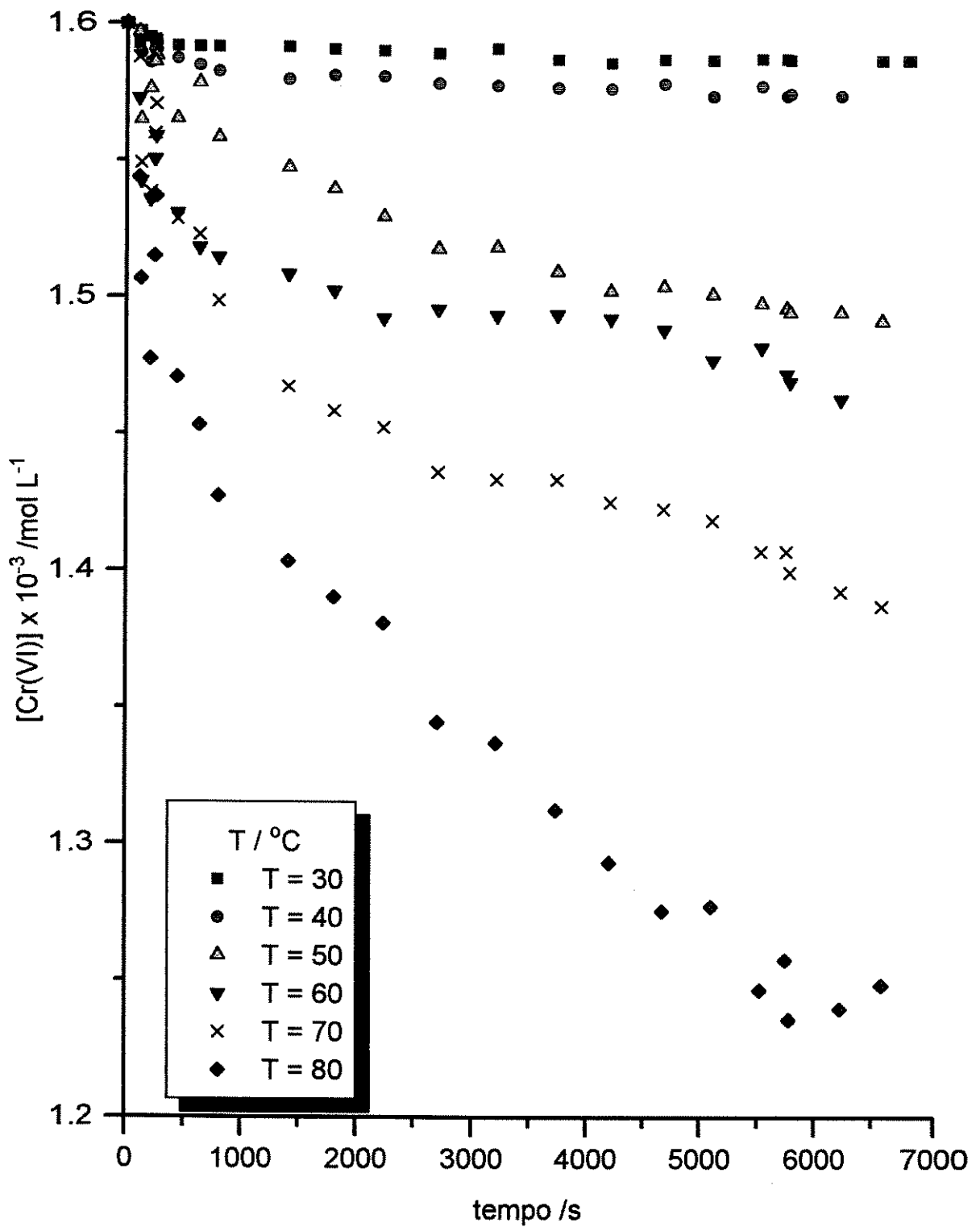


FIGURA A2 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 2 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

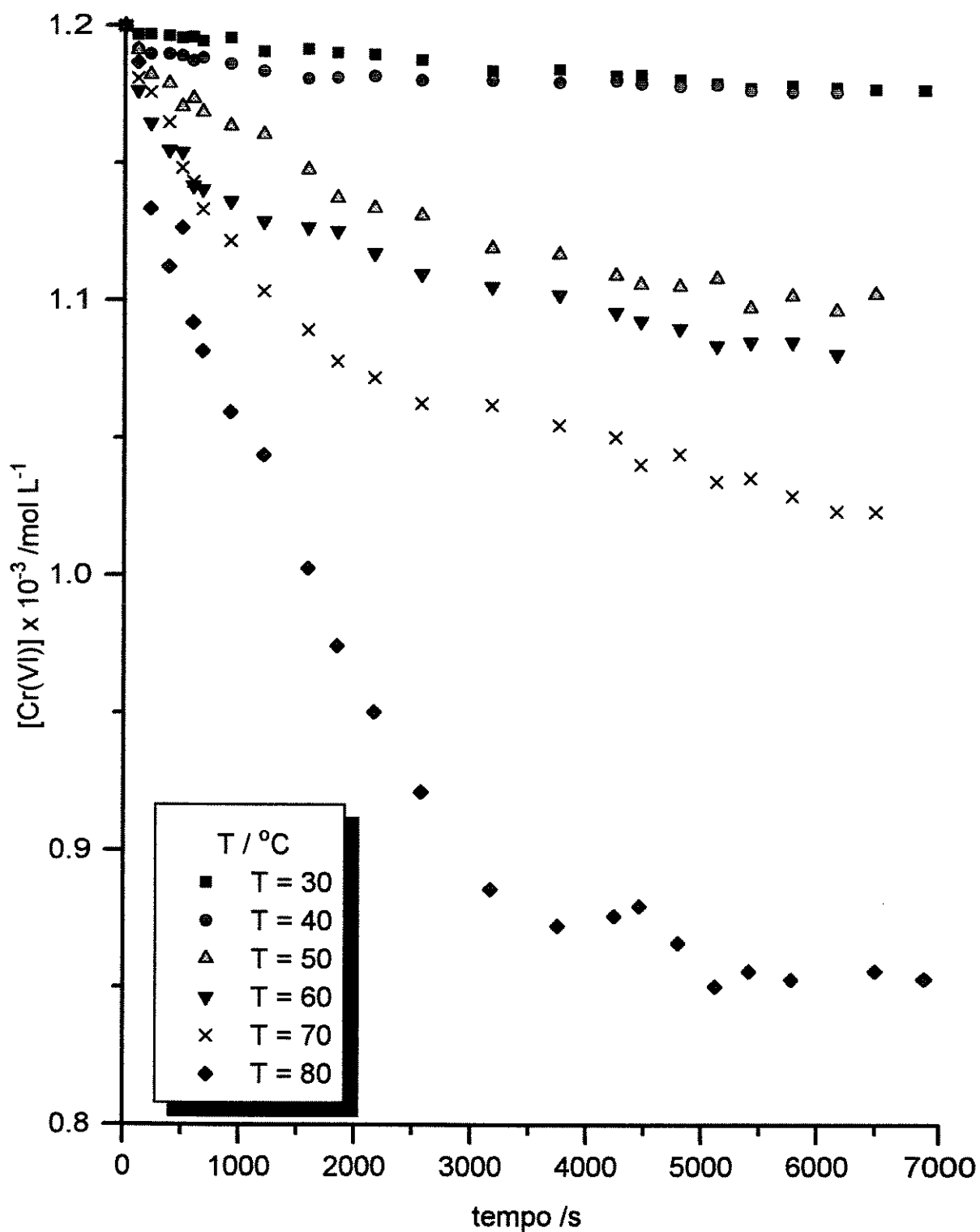


FIGURA A3 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 2 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

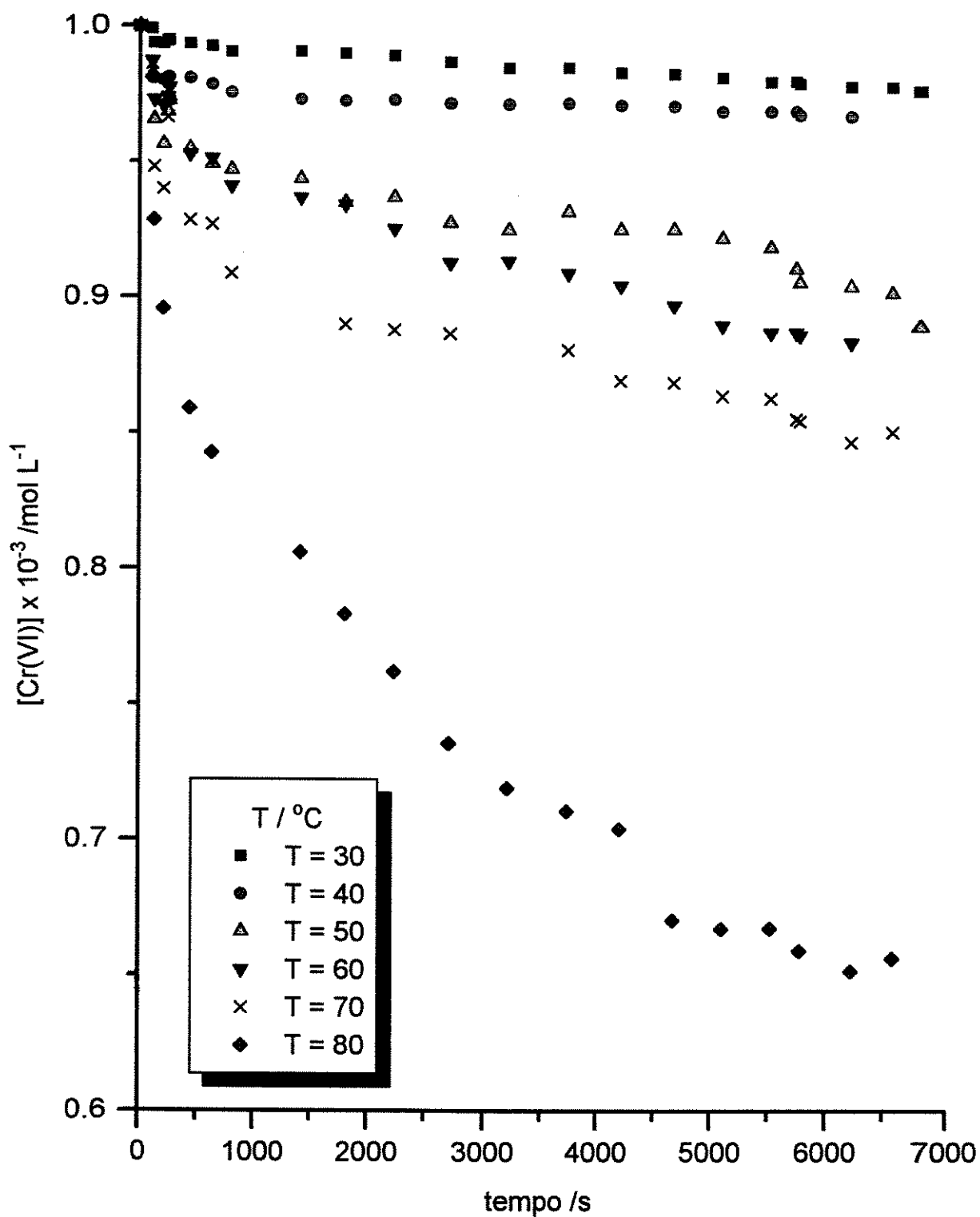


FIGURA A4 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
[H⁺] = 2 mol L⁻¹ e [Cr(VI)] = 1.0 x 10⁻³ mol L⁻¹.

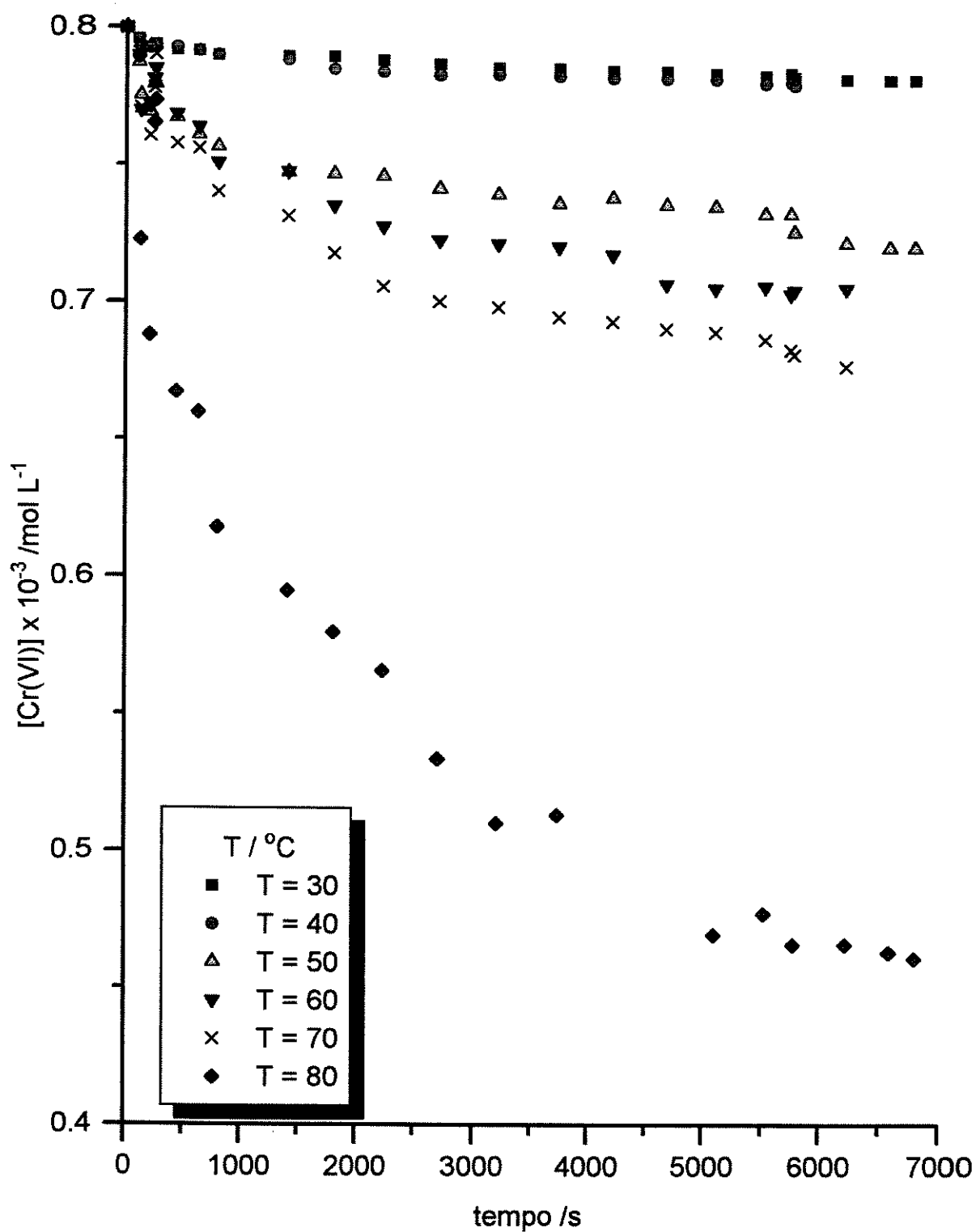


FIGURA A5 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 2 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 0.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

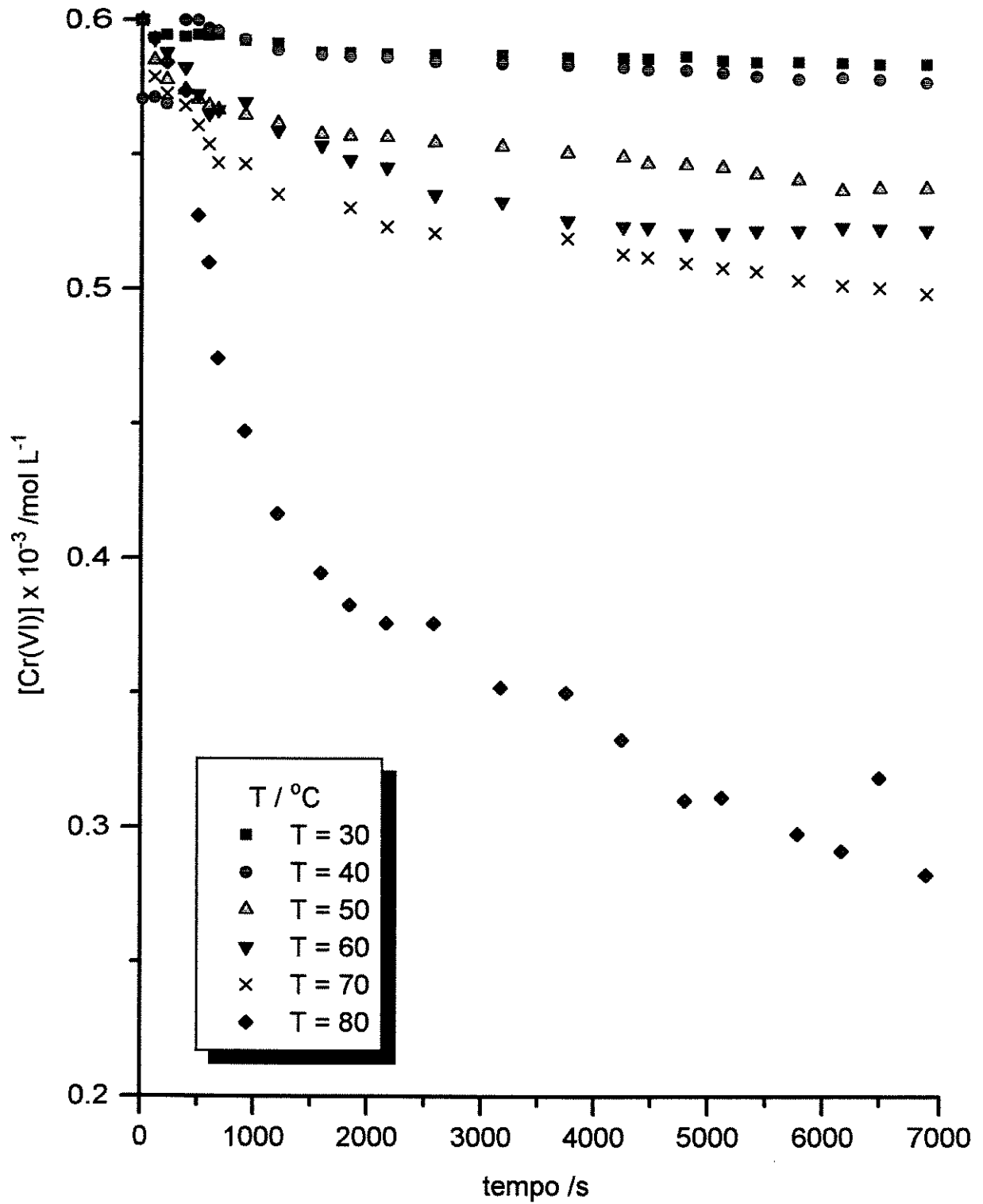


FIGURA A6 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 2 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 0.6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

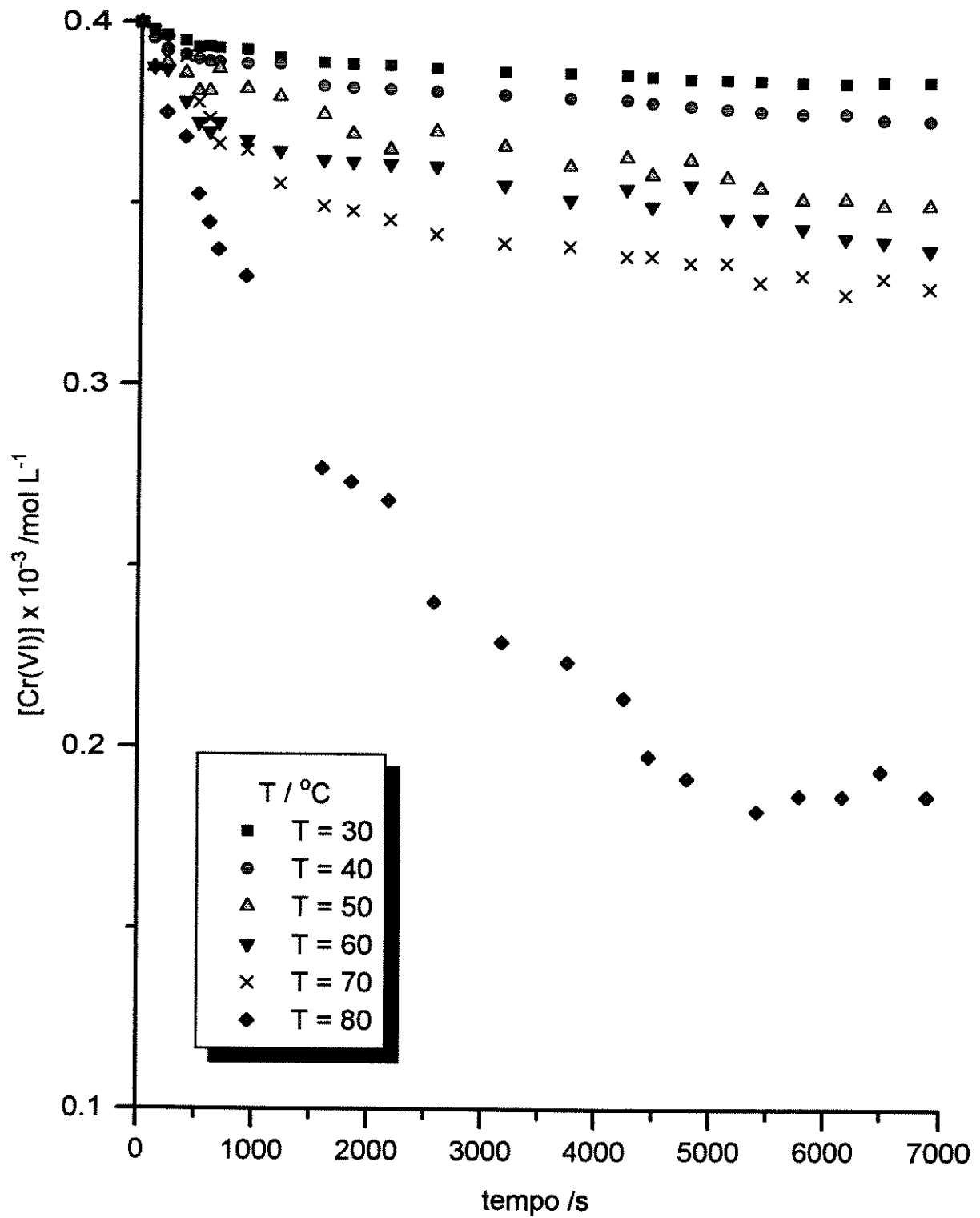


FIGURA A7 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 2 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 0.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

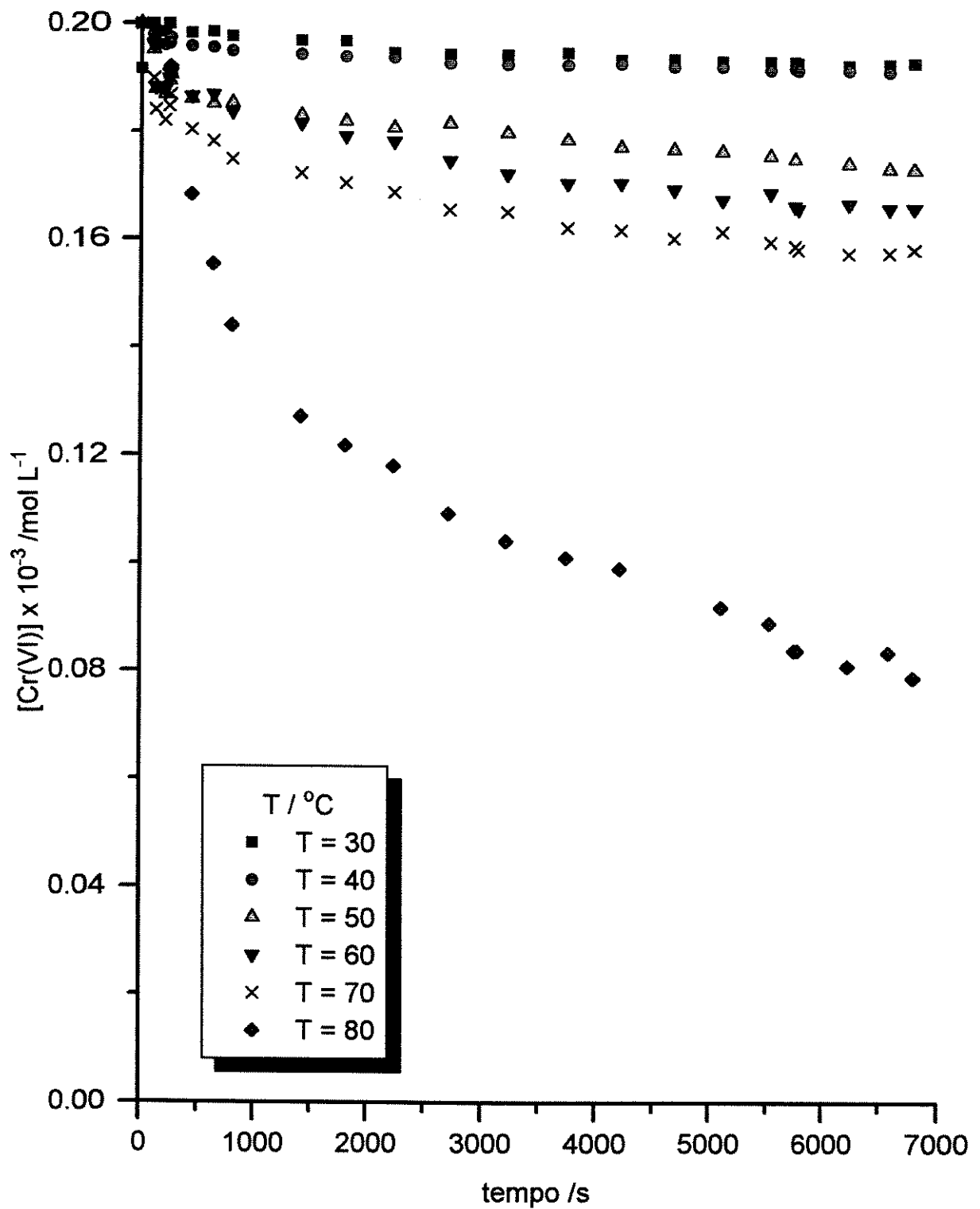


FIGURA A8 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 2 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 0.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

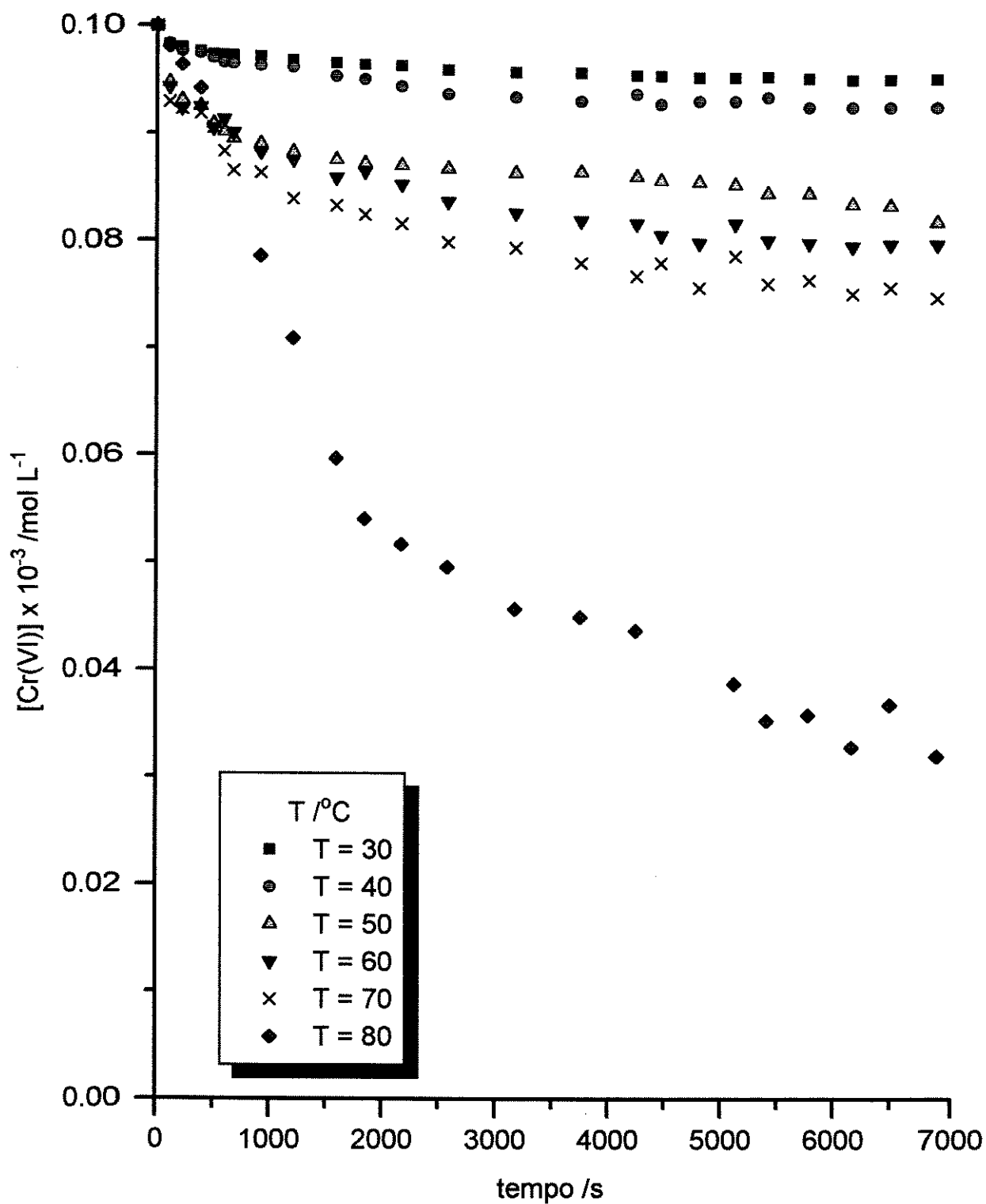


FIGURA A9 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 2 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 0.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

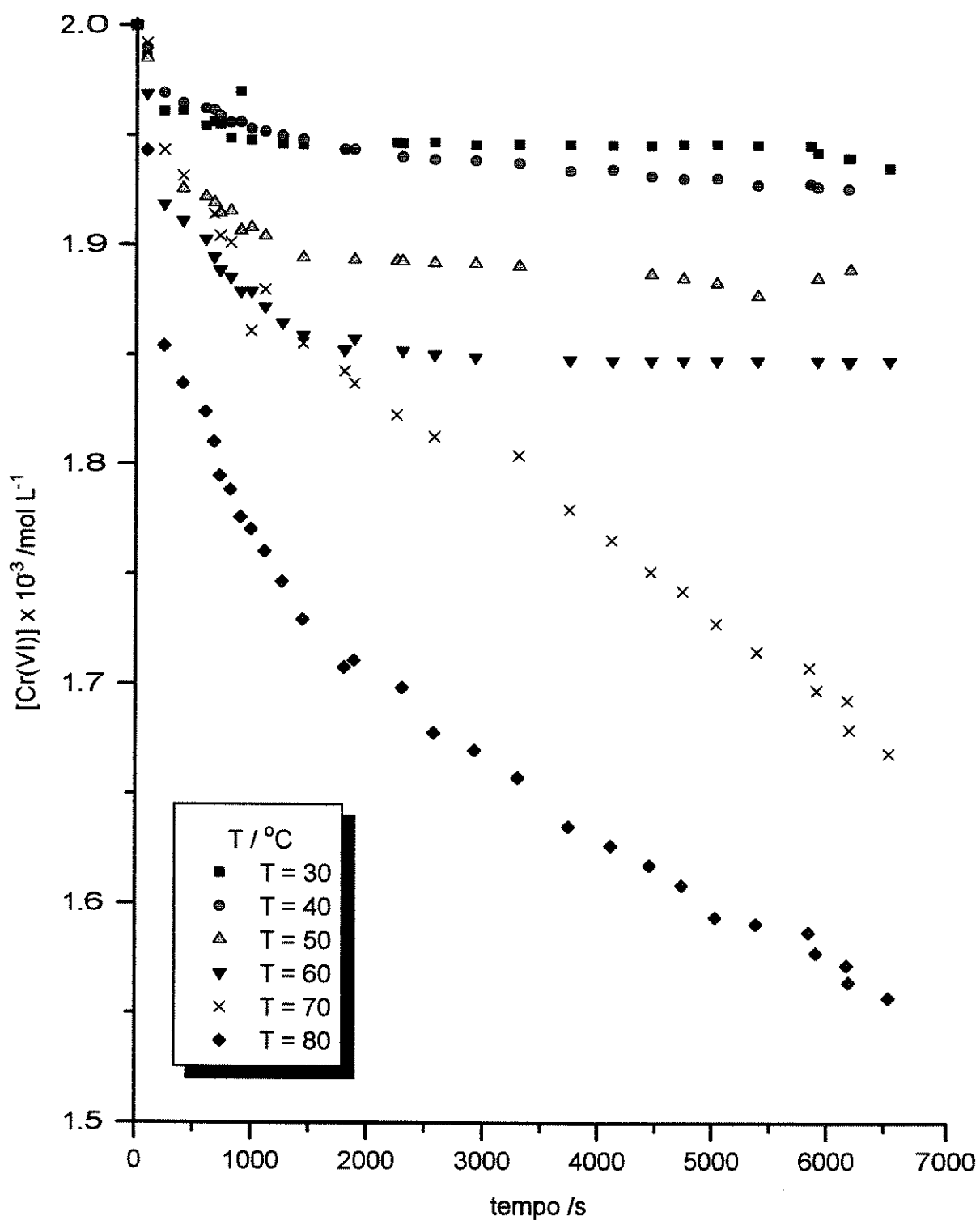


FIGURA A10 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 3 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

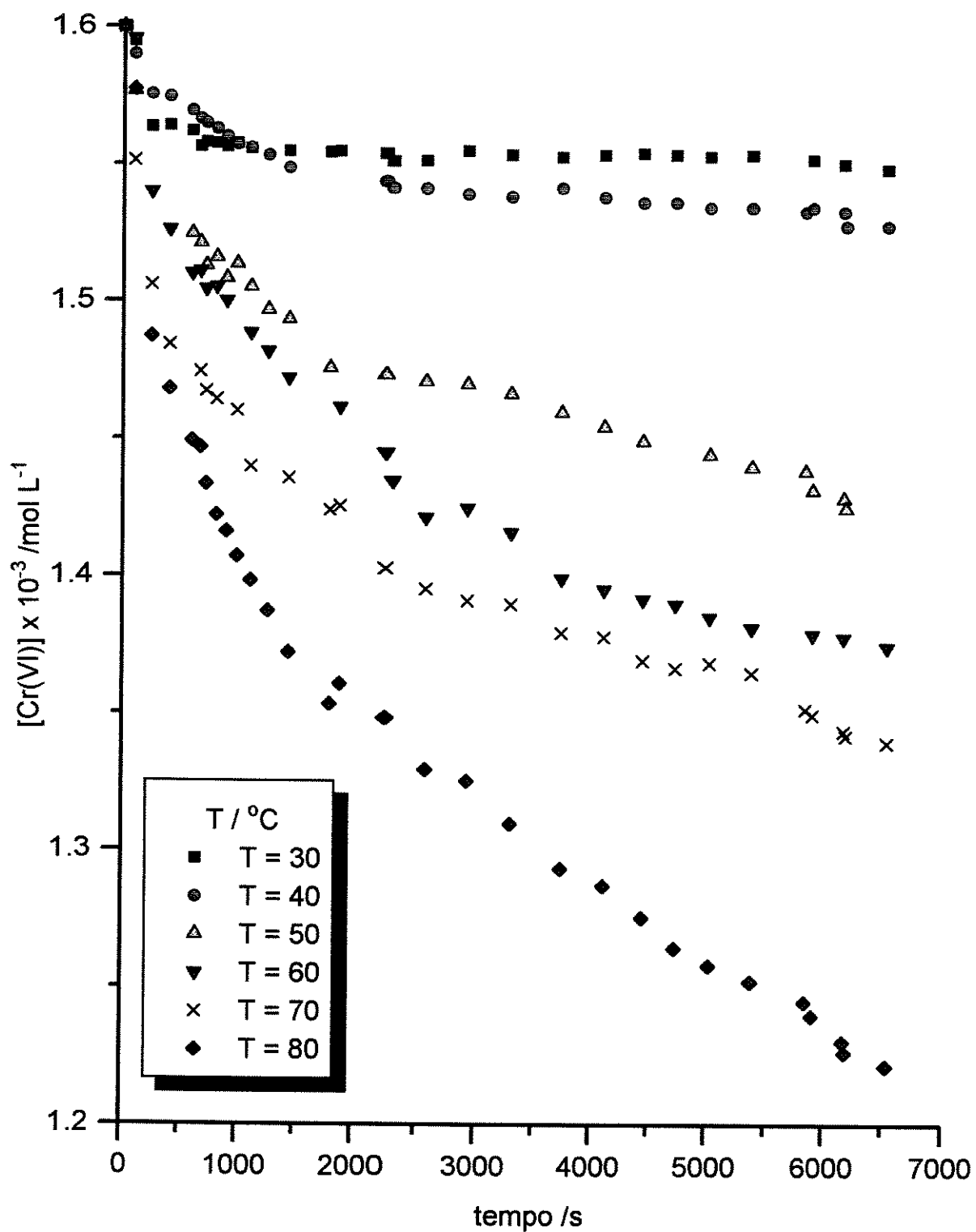


FIGURA A11 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 3 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

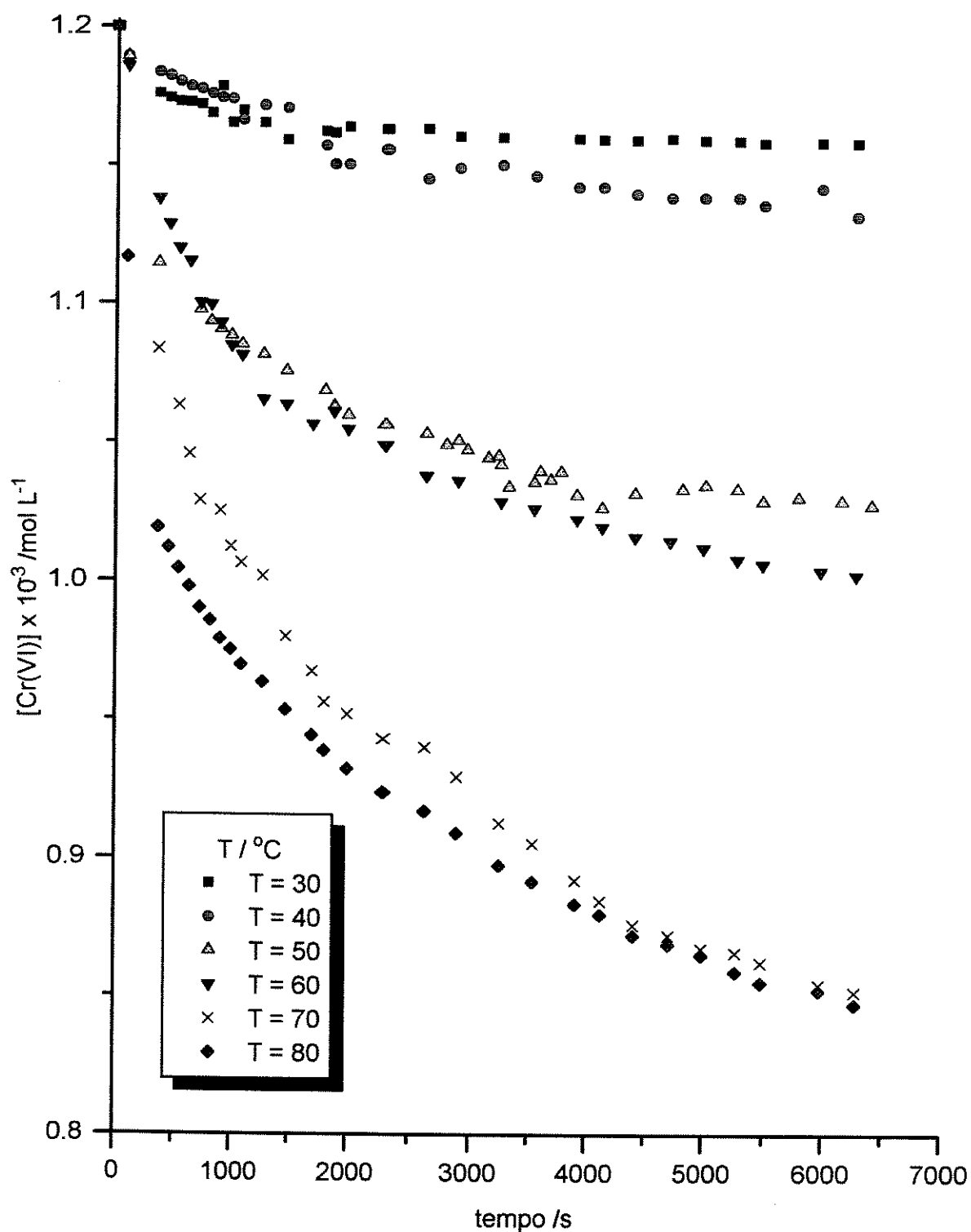


FIGURA A12 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 3 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

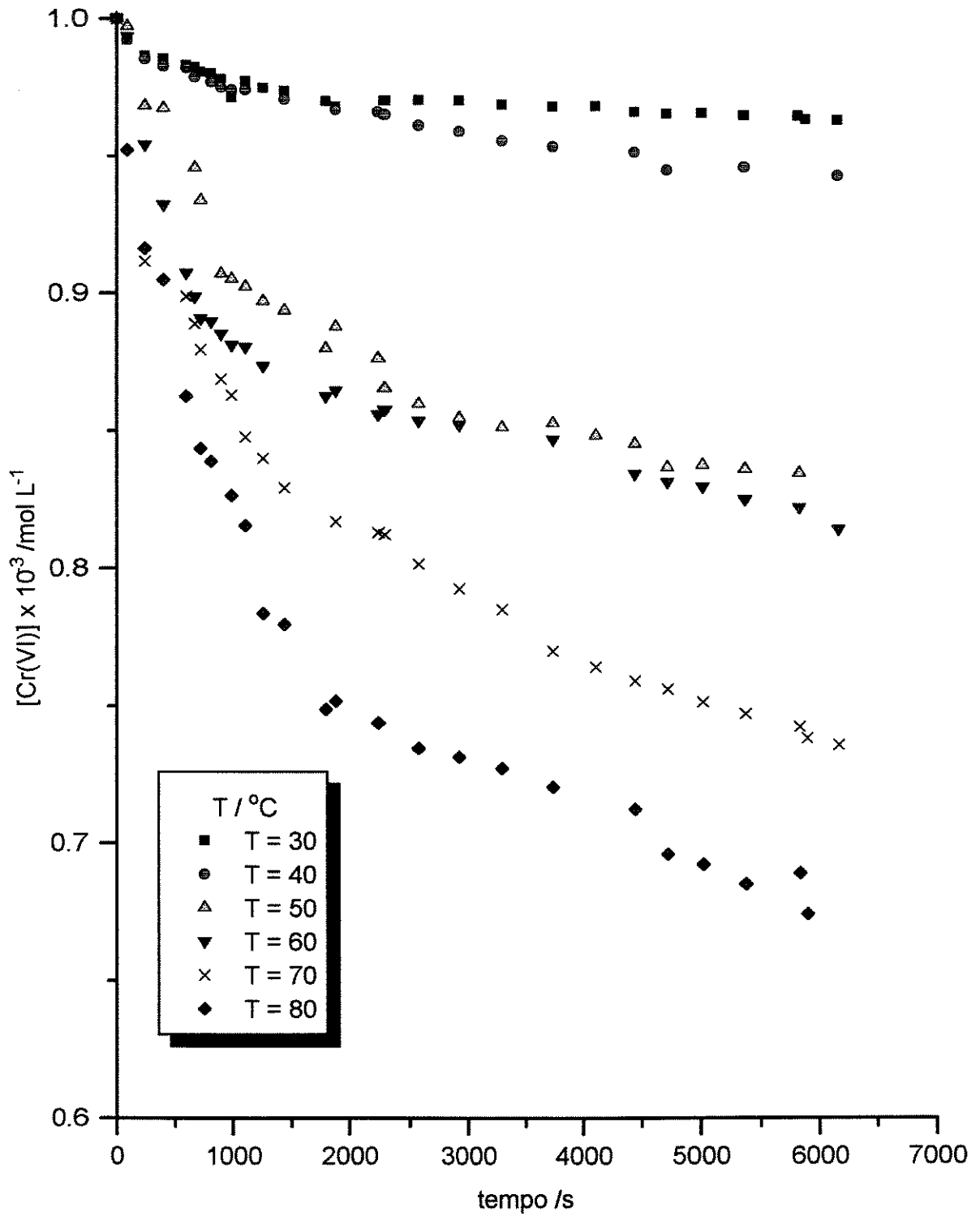


FIGURA A13 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 3 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

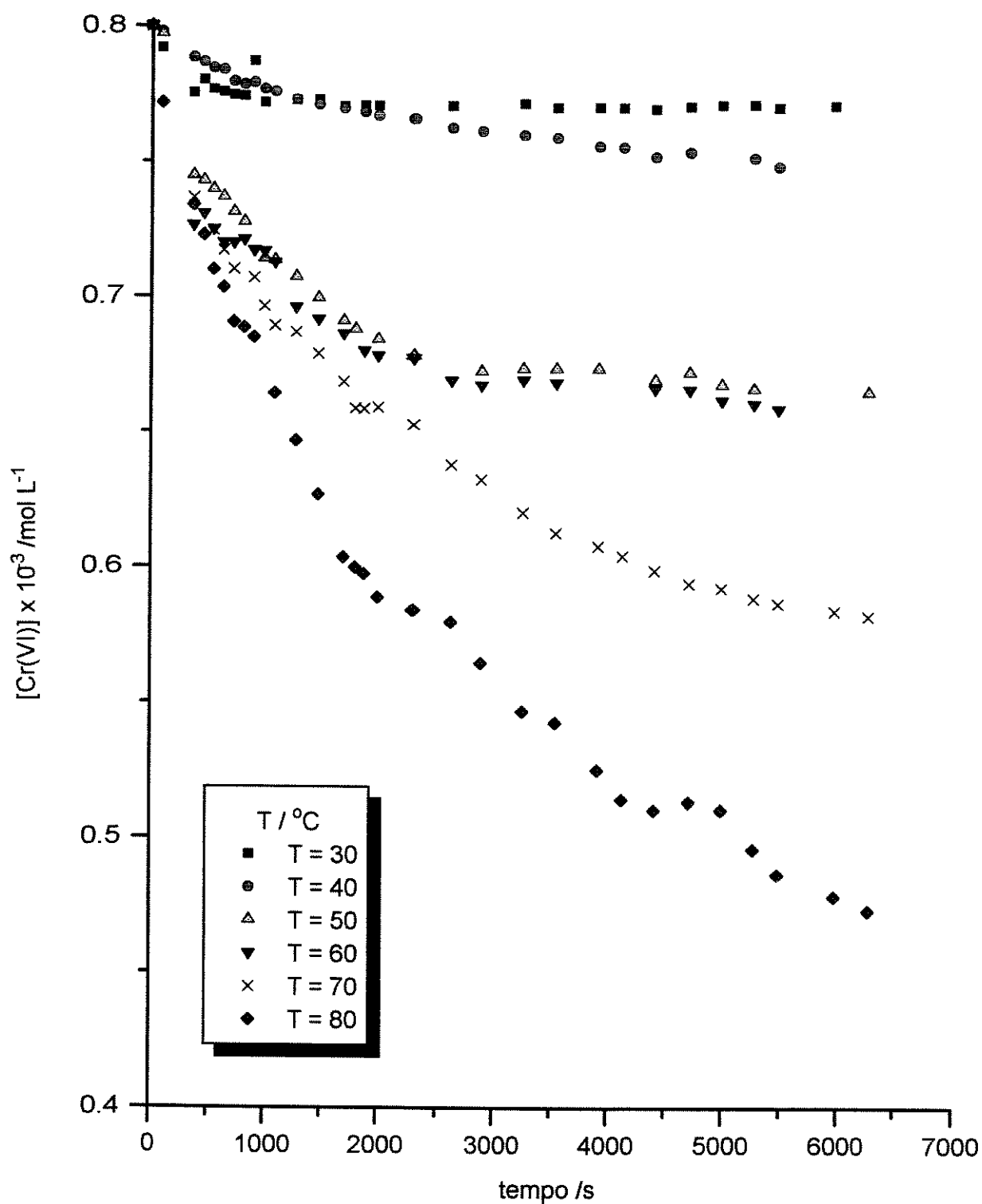


FIGURA A14 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[H^+] = 3 \text{ mol L}^{-1}$ e $[Cr(VI)] = 0,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

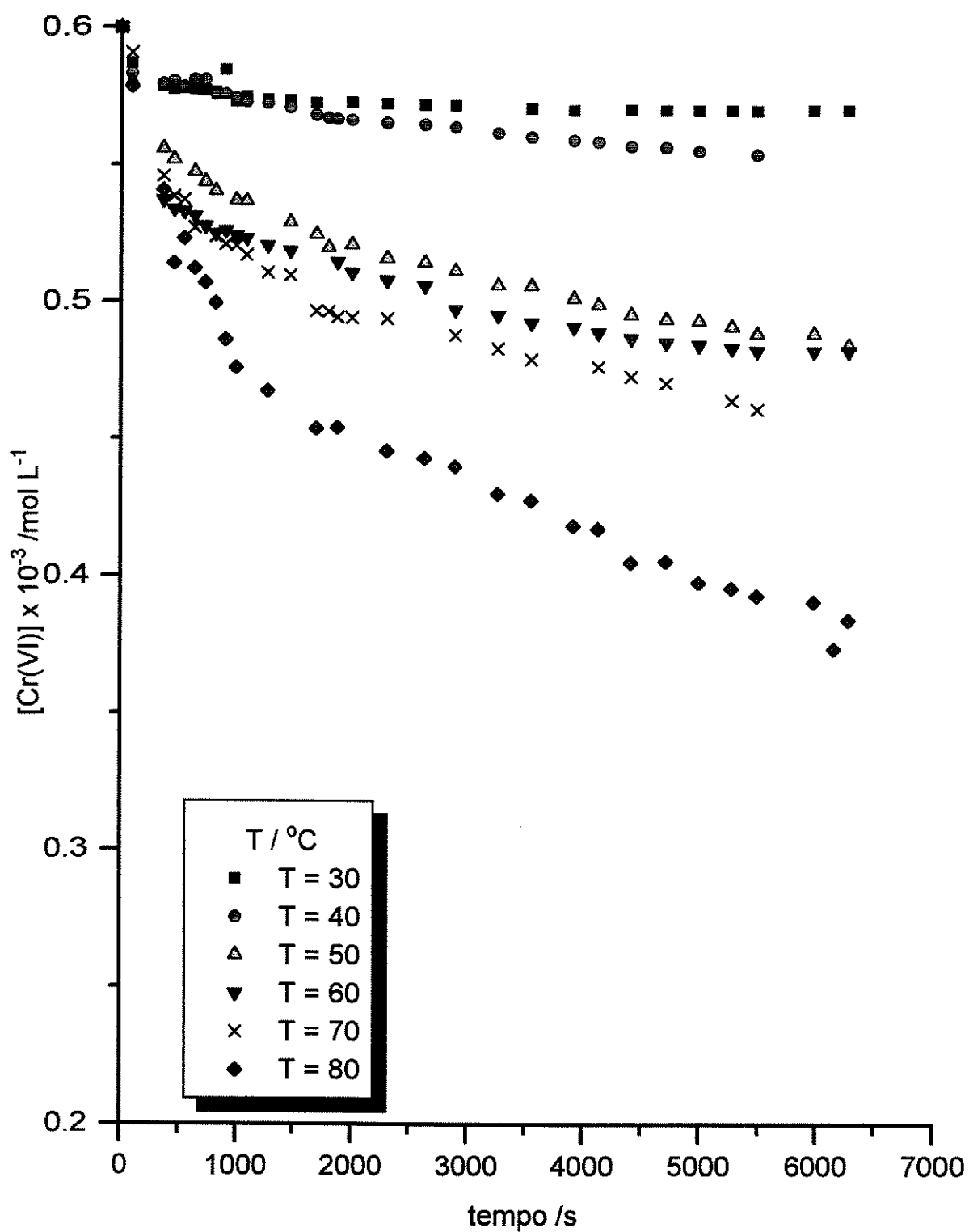


FIGURA A15 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 3 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 0,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

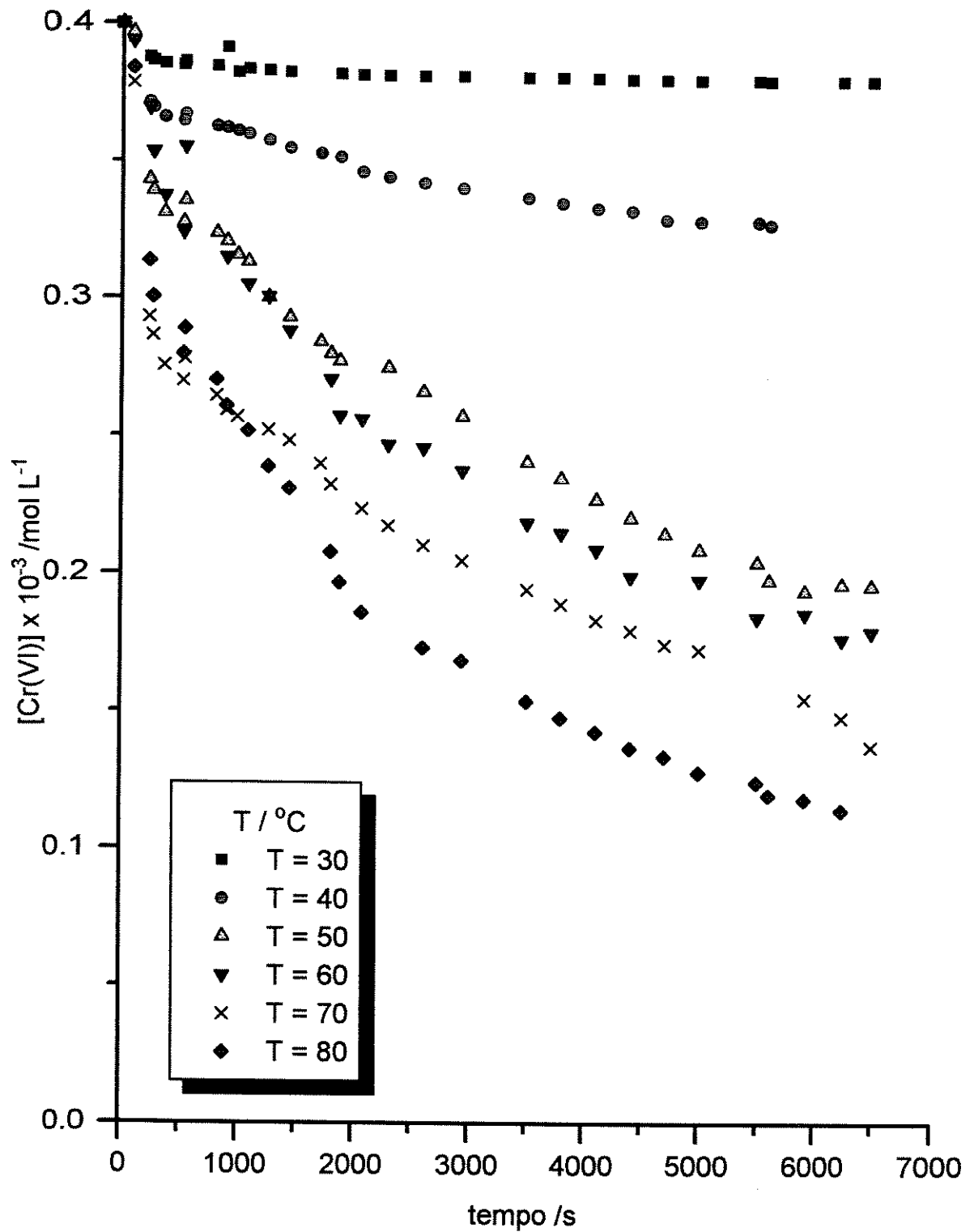


FIGURA A16 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 3 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 0.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

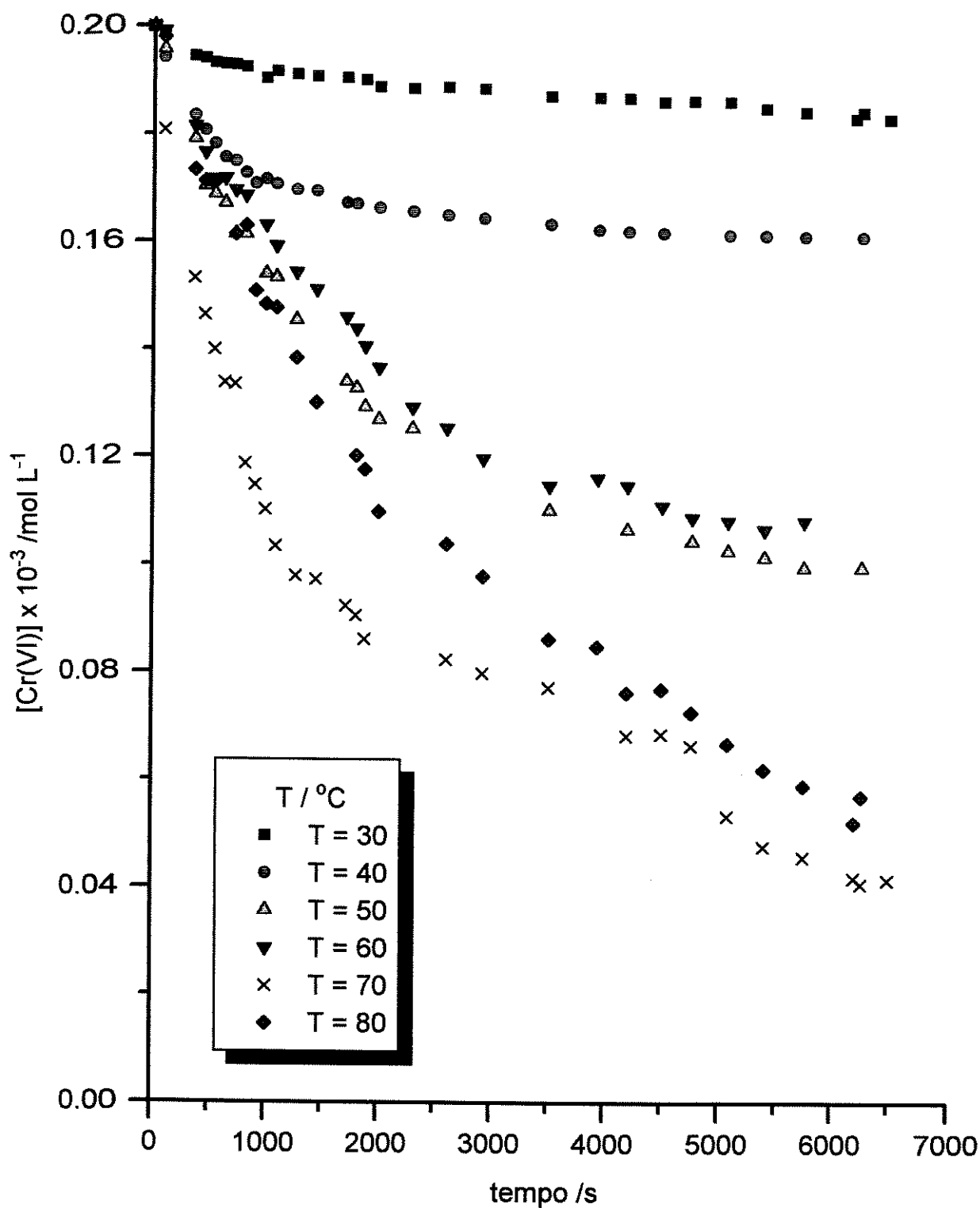


FIGURA A17 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 3 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 0.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

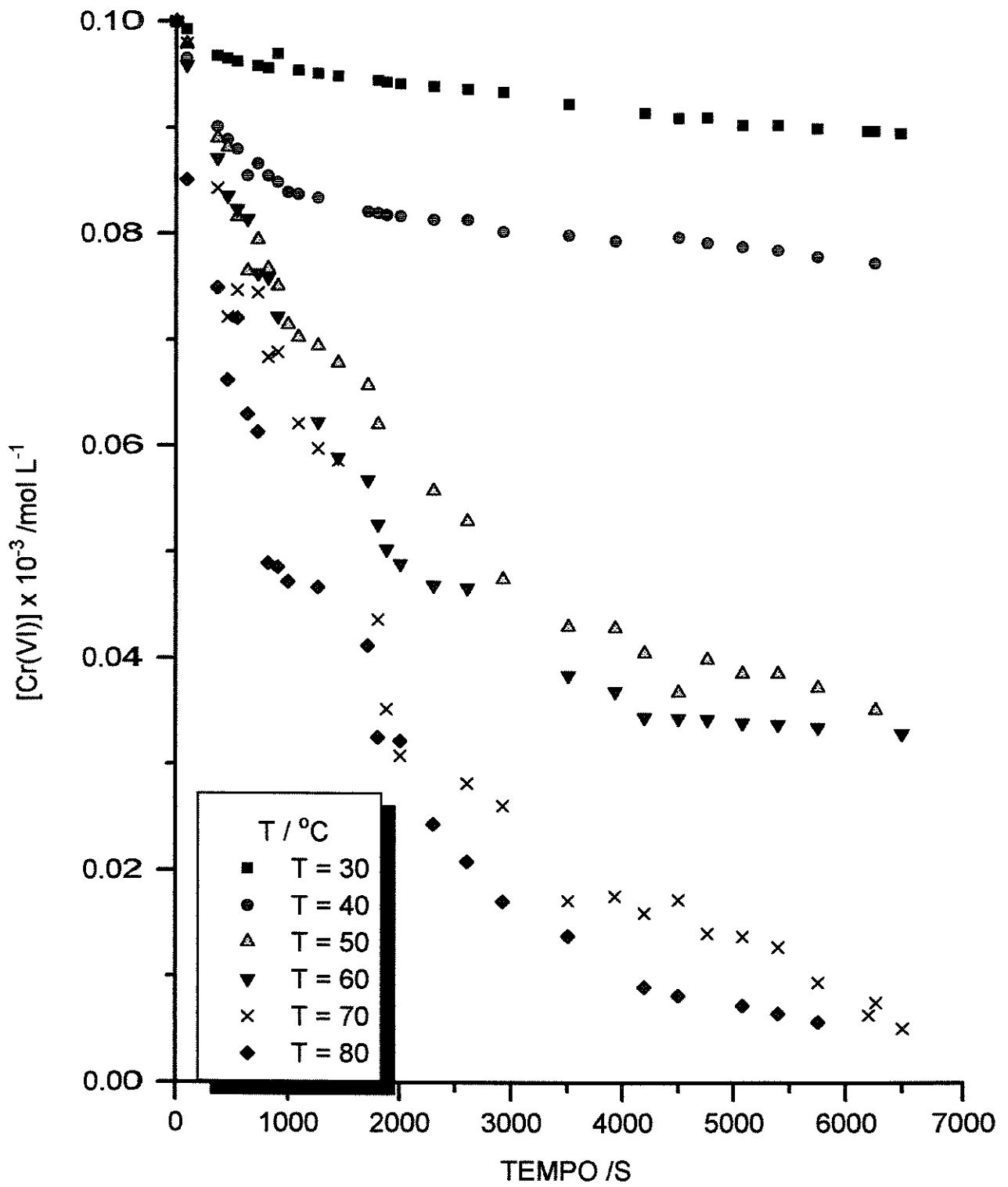


FIGURA A18 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[H^+] = 3 \text{ mol L}^{-1}$ e $[Cr(VI)] = 0.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

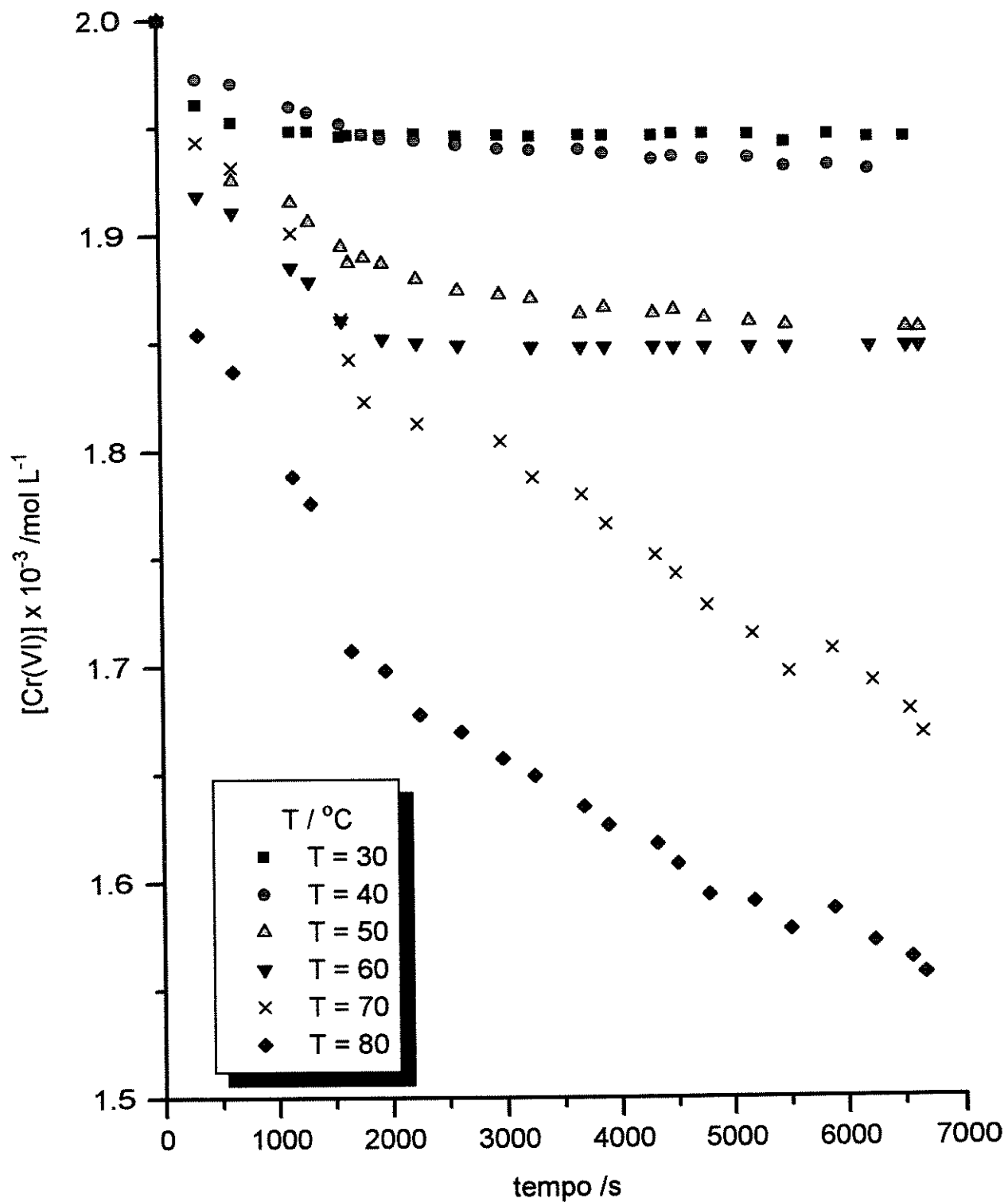


FIGURA A19 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 4 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

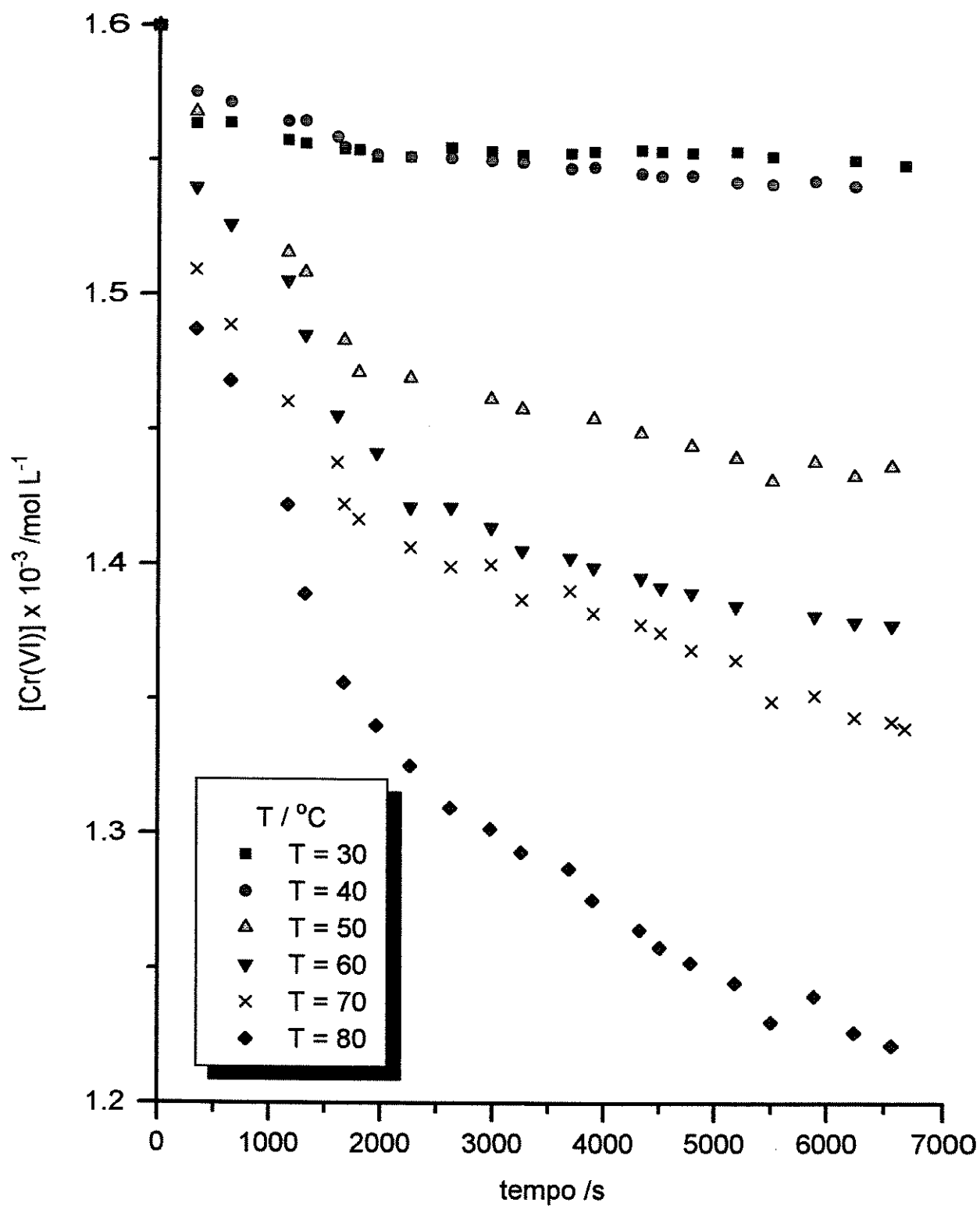


FIGURA A20 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 4 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

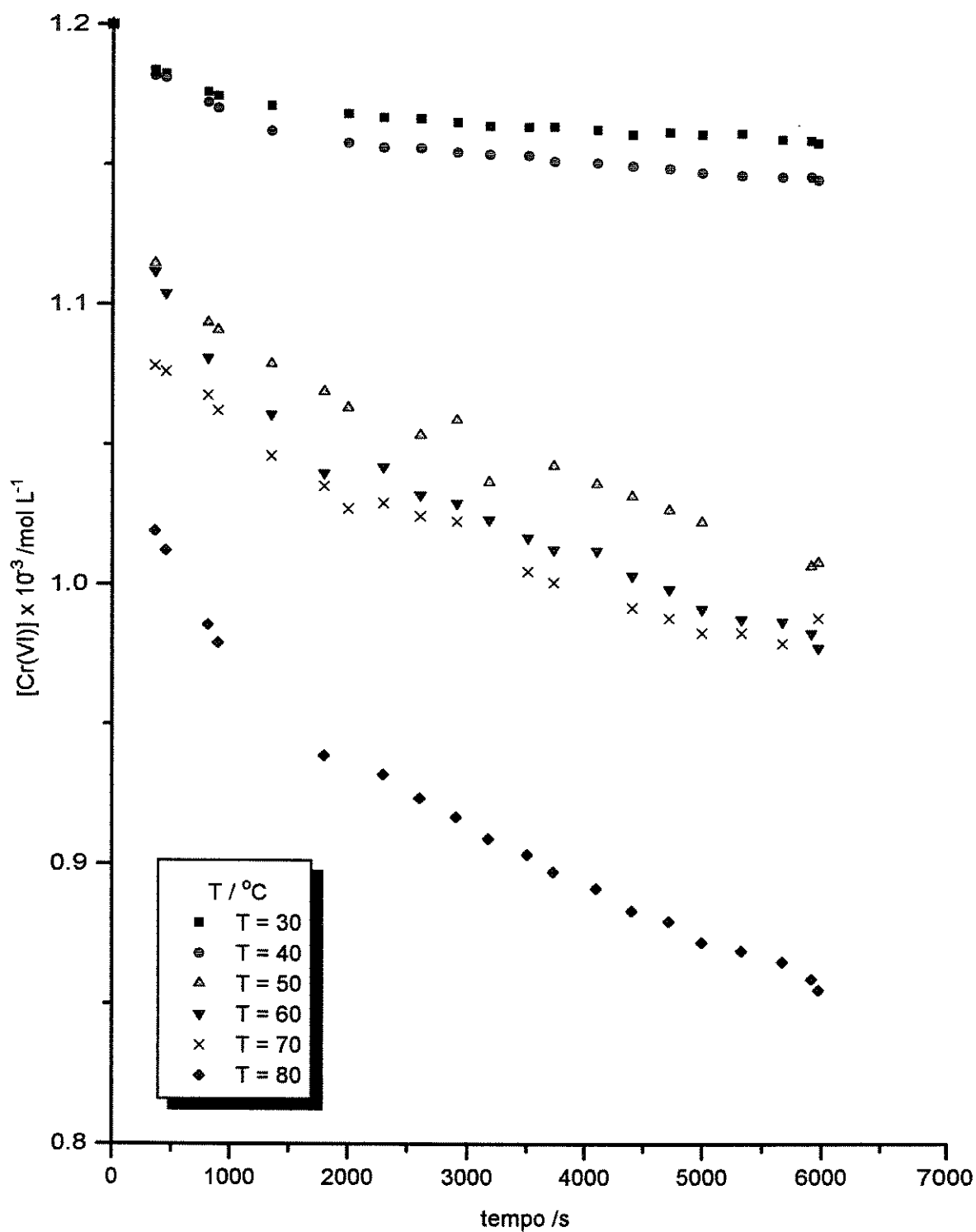


FIGURA A21 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 4 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

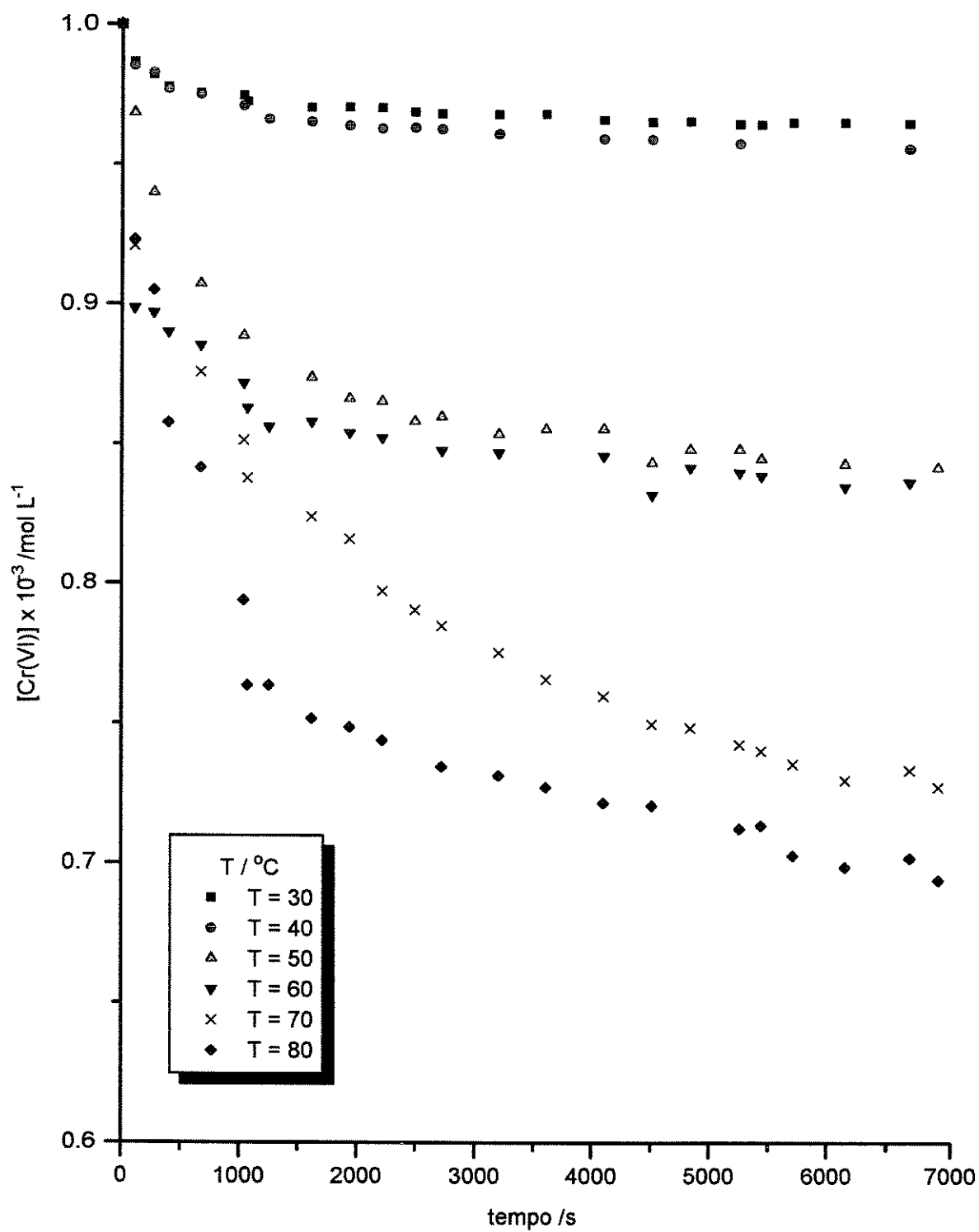


FIGURA A22 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 4 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

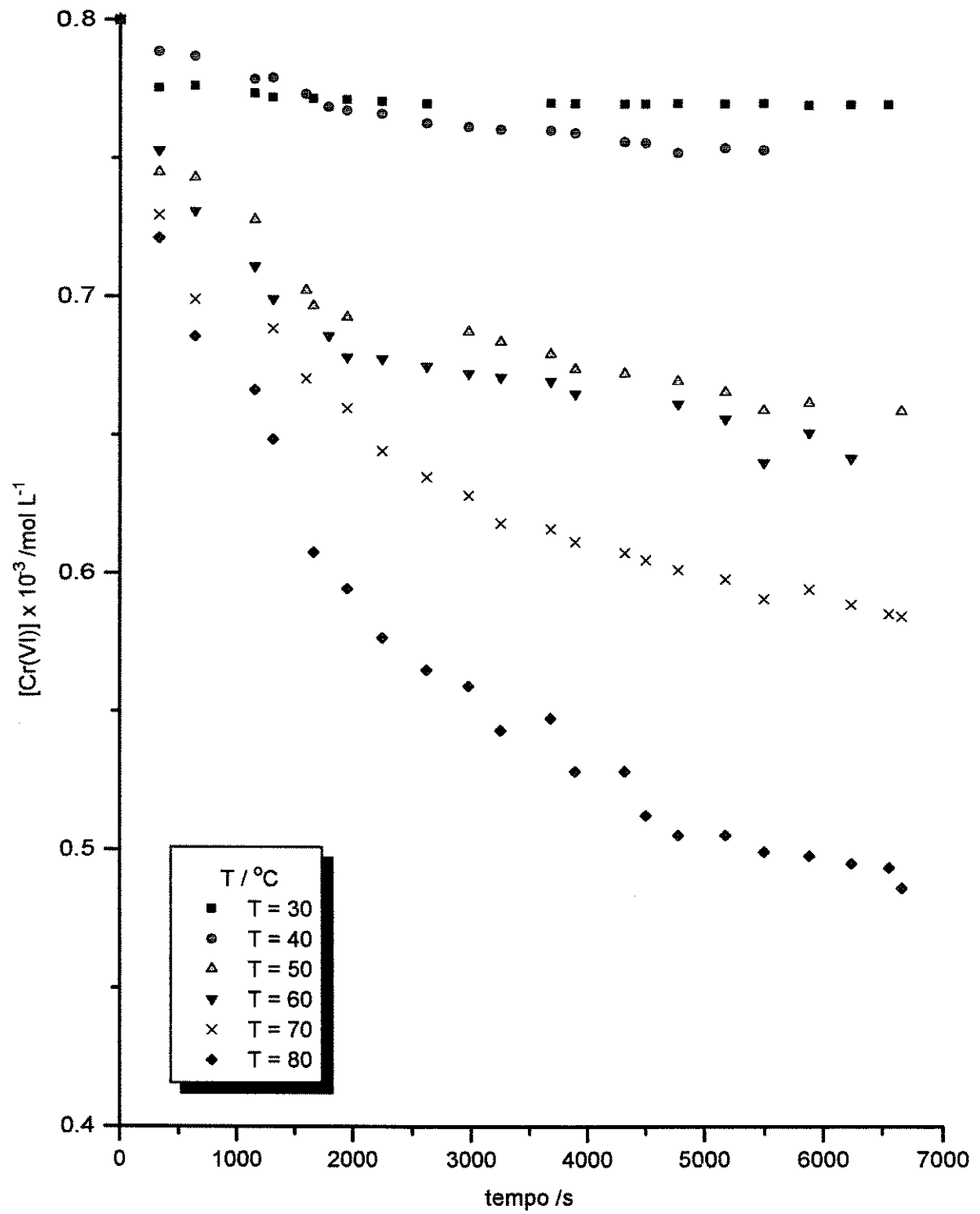


FIGURA A23 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[H^+] = 4 \text{ mol L}^{-1}$ e $[Cr(VI)] = 0.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

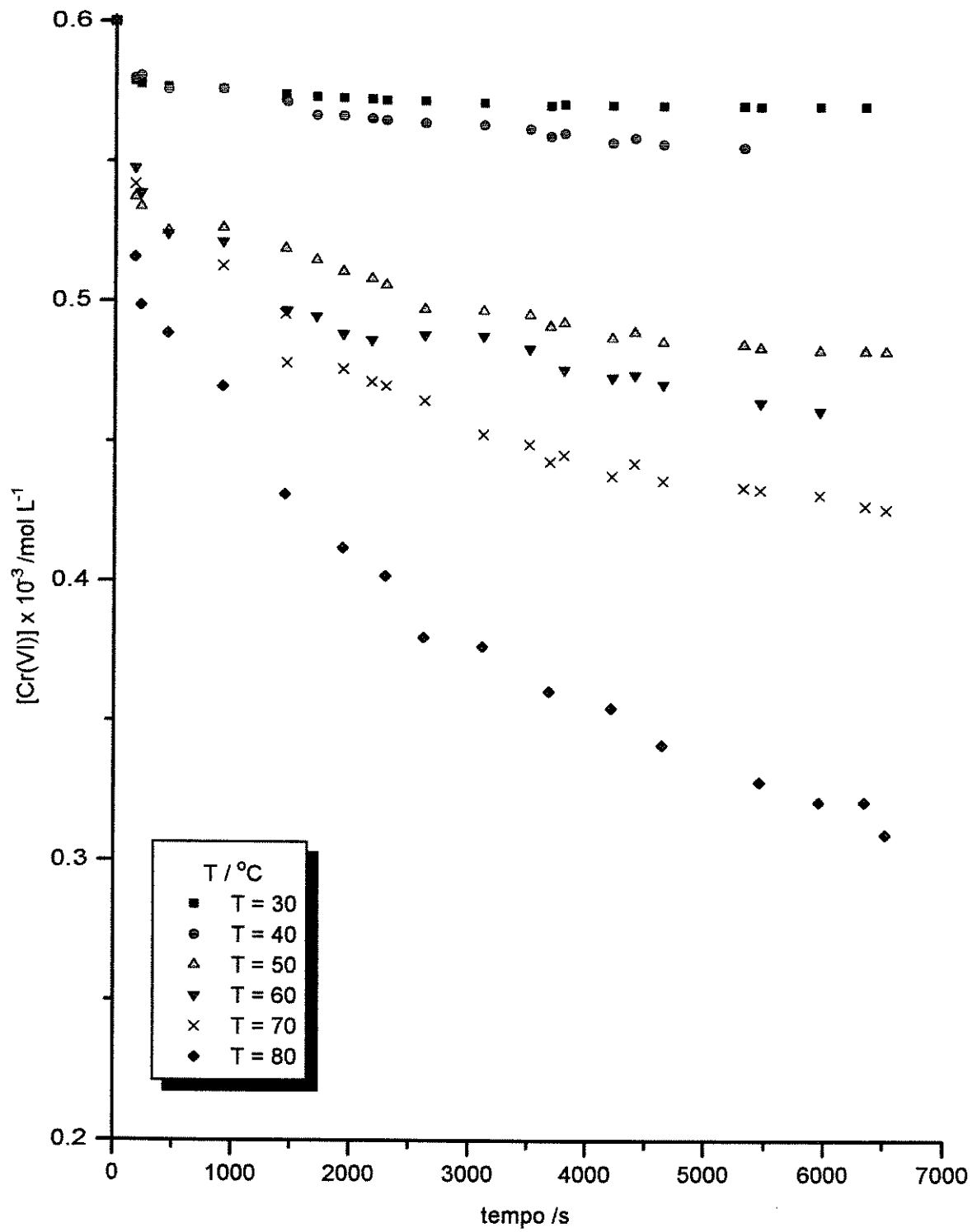


FIGURA A24 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 4 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 0.6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

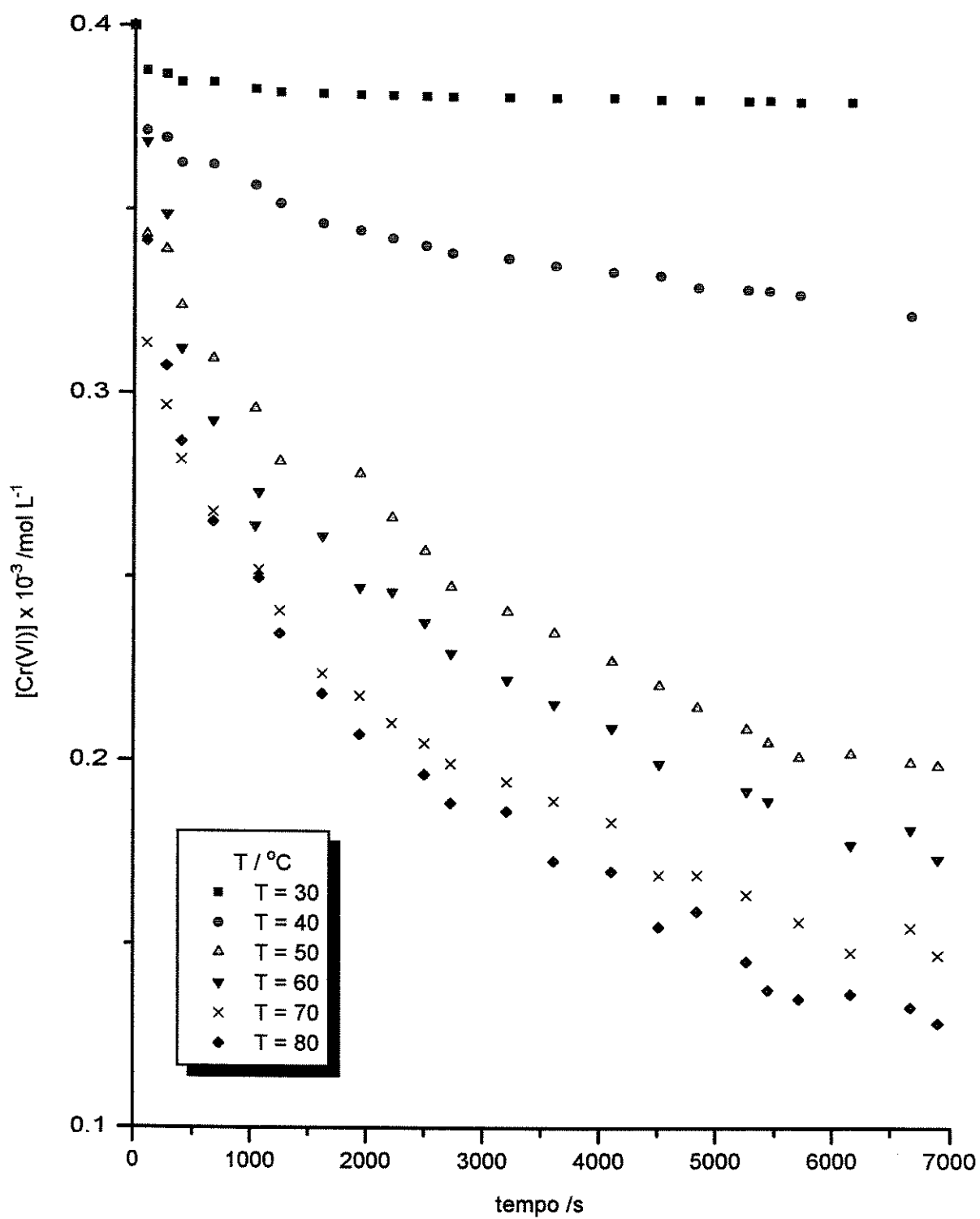


FIGURA A25 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[H^+] = 4 \text{ mol L}^{-1}$ e $[Cr(VI)] = 0.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

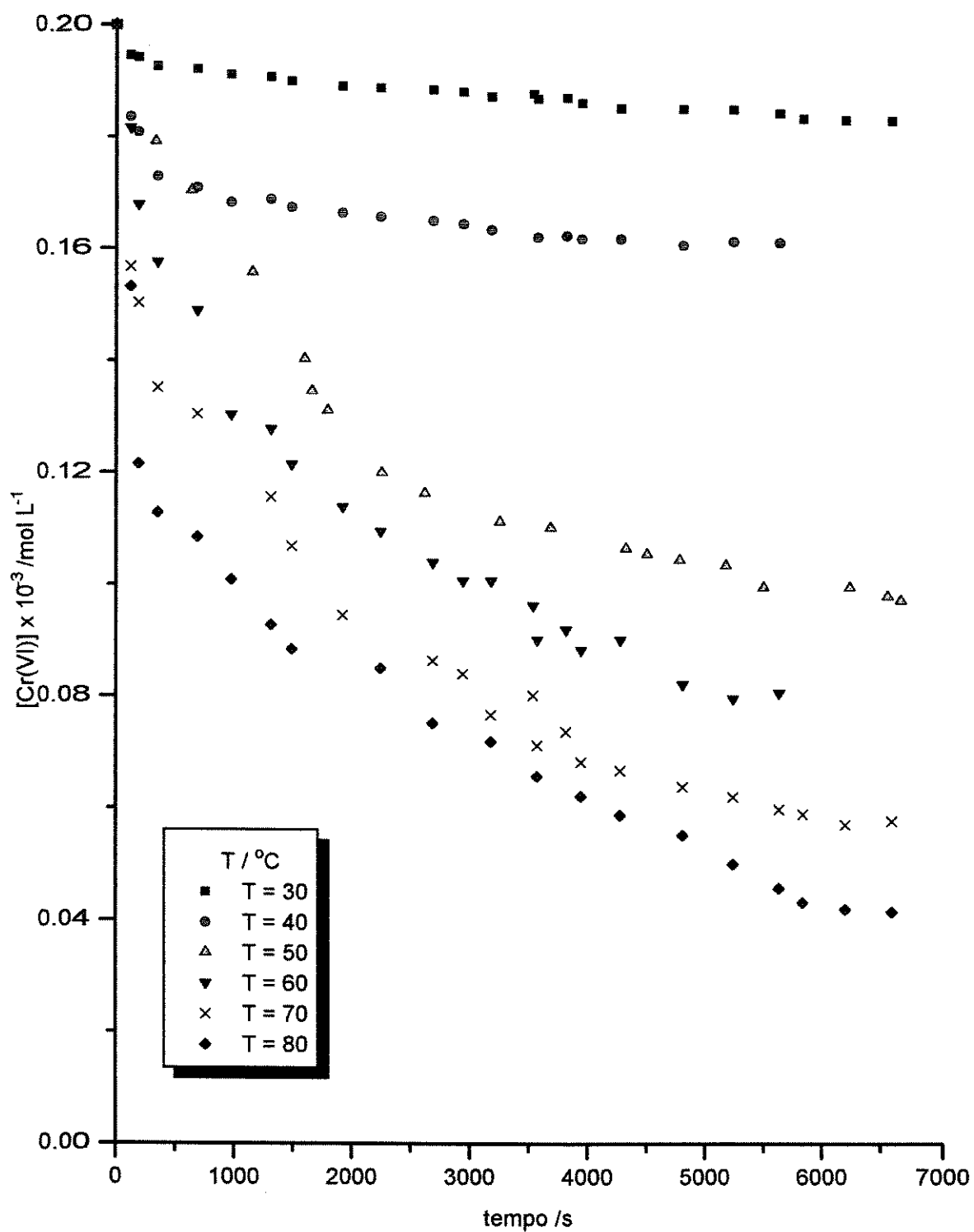


FIGURA A26 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 4 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 0.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

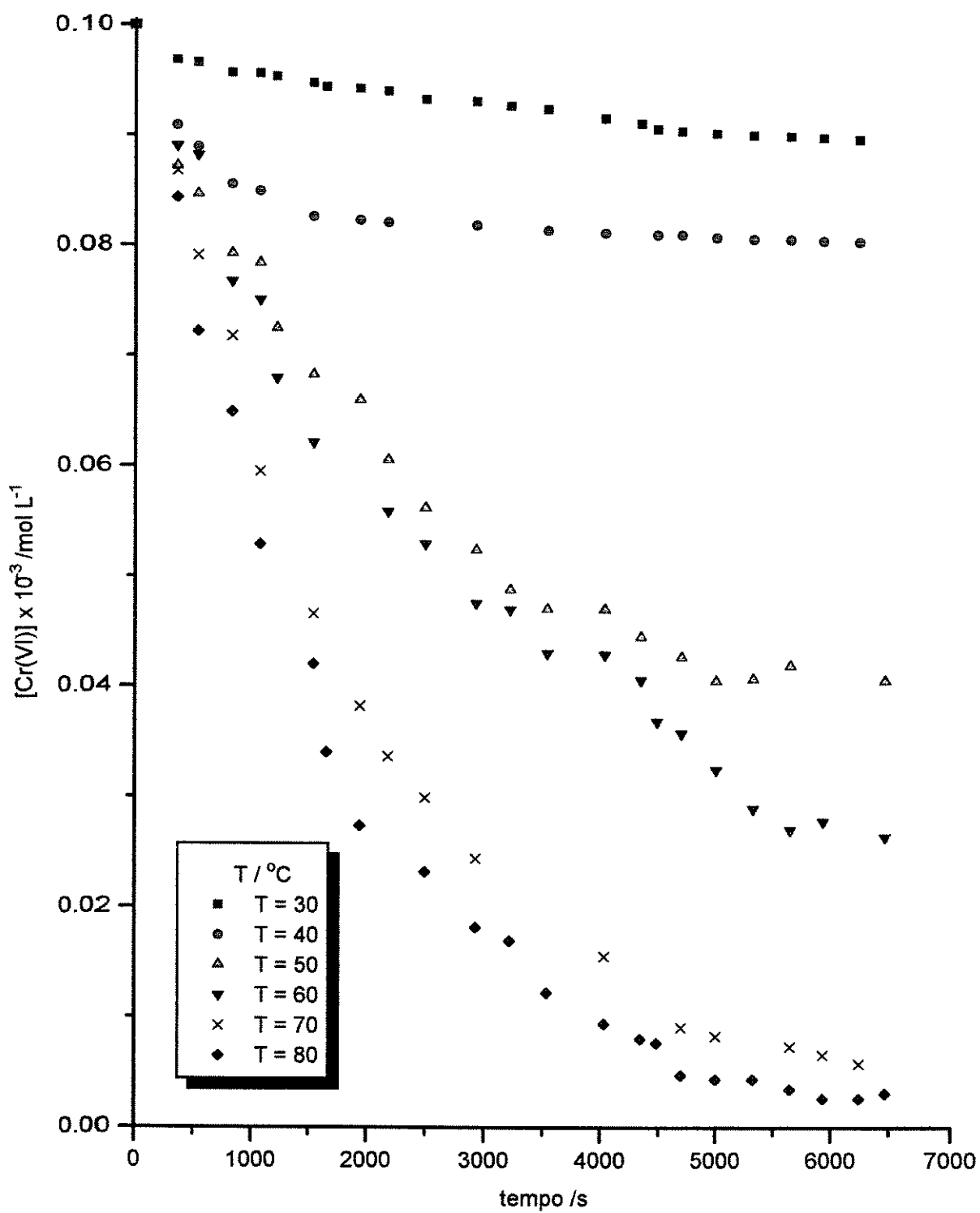


FIGURA A27 - Concentração de Cr(VI) em função do tempo.
 $[\text{H}^+] = 4 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 0.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Apêndice B

Constantes cinéticas em função da
temperatura e concentração de Cr(VI)

TABELA B1 - Constantes cinéticas aparentes associadas ao processo 1 para $[\text{HClO}_4] = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$.

$T / ^\circ\text{C}$						
$10^3 [\text{Cr(VI)}] / \text{mol L}^{-1}$	30	40	50	60	70	80
0,1	5,13	8,94	24,46	29,89	31,74	48,51
0,2	4,65	7,33	21,19	25,74	27,14	41,55
0,4	4,93	4,47	20,51	21,37	21,03	36,93
0,6	3,87	4,49	15,83	19,27	20,14	32,03
0,8	2,81	4,12	14,37	15,22	19,06	31,23
1,0	3,41	4,73	12,00	12,91	18,66	29,54
1,2	3,27	3,80	10,38	6,03	17,45	23,77
1,6	2,41	3,83	9,17	6,18	15,93	20,04
2,0	1,73	1,68	7,60	5,09	13,51	18,90

TABELA B2 - Constantes cinéticas aparentes associadas ao processo 1 para $[\text{HClO}_4] = 3,0 \text{ mol L}^{-1}$.

$T / ^\circ\text{C}$						
$10^3 [\text{Cr(VI)}] / \text{mol L}^{-1}$	30	40	50	60	70	80
0,1	5,33	9,92	16,74	23,12	28,94	66,84
0,2	4,92	8,83	13,35	22,39	24,45	59,66
0,4	4,56	7,10	12,78	17,18	20,35	53,17
0,6	3,65	7,07	10,29	15,93	18,99	47,74
0,8	3,50	5,31	9,47	15,33	17,12	42,29
1,0	3,44	5,82	8,23	14,89	14,67	36,39
1,2	3,13	4,78	7,11	13,31	14,19	30,74
1,6	2,75	4,58	7,34	12,74	13,57	24,28
2,0	2,56	3,73	7,19	11,56	12,34	19,54

TABELA B3 - Constantes cinéticas aparentes associadas ao processo 1 para $[\text{HClO}_4] = 4,0 \text{ mol L}^{-1}$.

$10^3 [\text{Cr(VI)}]$ / mol L^{-1}	T / °C	30	40	50	60	70	80
0,1		7,83	13,37	26,27	39,22	75,93	138,88
0,2		7,43	12,77	22,14	25,22	69,03	104,56
0,4		6,30	10,53	19,93	20,91	58,57	76,62
0,6		6,45	9,99	17,14	16,03	43,94	64,21
0,8		5,96	7,95	15,93	16,18	40,05	53,04
1,0		5,35	7,77	13,73	13,09	37,11	47,94
1,2		5,01	6,02	12,88	12,03	24,94	33,66
1,6		4,88	6,84	11,02	12,35	20,09	28,05
2,0		4,12	5,51	11,38	12,00	17,37	24,37

TABELA B4 - Constantes cinéticas aparentes associadas ao processo 2 para $[\text{HClO}_4] = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$.

$10^3 [\text{Cr(VI)}]$ / mol L^{-1}	T / °C					
	30	40	50	60	70	80
0,1	5,22	7,70	21,04	21,46	26,96	51,20
0,2	4,26	6,38	19,61	20,16	23,34	50,64
0,4	3,93	3,84	19,43	17,02	20,91	39,20
0,6	2,87	3,19	15,51	15,24	17,46	27,66
0,8	2,81	4,15	10,91	16,88	18,08	25,90
1,0	2,41	4,52	15,11	13,78	17,53	24,95
1,2	2,27	4,01	11,36	10,40	17,05	23,79
1,6	2,94	3,47	8,33	8,04	15,00	22,75
2,0	2,73	2,76	4,73	5,60	14,64	19,90

TABELA B5 - Constantes cinéticas aparentes associadas ao processo 2 para $[\text{HClO}_4] = 3,0 \text{ mol L}^{-1}$.

$10^3 [\text{Cr(VI)}]$ / mol L^{-1}	T / °C					
	30	40	50	60	70	80
0,1	6,02	8,31	23,66	27,89	30,31	69,72
0,2	5,85	7,04	20,34	23,45	27,39	64,13
0,4	5,17	6,45	18,29	21,37	26,44	58,93
0,6	4,67	5,93	15,23	18,33	22,04	55,22
0,8	4,92	5,23	13,22	14,38	19,67	48,96
1,0	4,11	4,88	10,94	13,93	16,49	40,47
1,2	3,84	4,58	9,30	12,47	15,21	37,46
1,6	3,34	3,99	7,11	10,04	13,77	27,13
2,0	3,14	3,84	7,48	9,88	13,19	21,74

TABELA B6 - Constantes cinéticas aparentes associadas ao processo 2 para $[\text{HClO}_4] = 4,0 \text{ mol L}^{-1}$.

T / °C	30	40	50	60	70	80
$10^3 [\text{Cr(VI)}]$ / mol L ⁻¹						
0,1	8,14	19,92	27,54	47,89	84,56	147,23
0,2	7,98	17,34	25,38	45,05	88,30	123,94
0,4	7,34	16,30	23,45	38,77	68,34	80,95
0,6	7,65	15,55	19,89	36,54	55,92	74,33
0,8	6,93	13,94	18,56	28,49	48,99	62,34
1,0	6,38	12,93	16,93	28,64	40,46	55,86
1,2	6,44	11,33	14,01	26,34	36,75	45,77
1,6	6,29	10,47	14,85	23,00	30,54	33,85
2,0	6,10	10,84	13,39	18,67	23,84	26,83

TABELA B7 - Constantes cinéticas aparentes associadas ao processo 3 para $[\text{HClO}_4] = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$.
($k \times 10^4$)

$T / ^\circ\text{C}$						
$10^3 [\text{Cr(VI)}]$ / mol L^{-1}	30	40	50	60	70	80
0,1	1,22	9,08	6,34	5,94	8,51	10,48
0,2	1,26	8,29	5,48	7,33	8,73	10,01
0,4	1,93	6,43	5,11	6,64	7,55	9,94
0,6	0,87	4,37	4,98	6,85	7,93	9,73
0,8	0,89	1,34	4,76	6,07	8,74	9,47
1,0	0,41	1,22	4,38	5,88	8,04	9,32
1,2	0,45	2,38	3,77	6,51	8,19	9,83
1,6	0,09	1,19	3,48	6,88	8,53	9,12
2,0	0,07	1,28	3,84	7,60	8,45	8,90

TABELA B8 - Constantes cinéticas aparentes associadas ao processo 3 para $[\text{HClO}_4] = 3,0 \text{ mol L}^{-1}$.
($k \times 10^4$)

$T / ^\circ\text{C}$						
$10^3 [\text{Cr(VI)}]$ / mol L^{-1}	30	40	50	60	70	80
0,1	2,48	3,47	4,23	6,88	10,38	13,45
0,2	2,21	3,33	3,94	7,46	10,02	12,47
0,4	2,02	5,31	4,66	7,31	9,55	12,77
0,6	1,93	4,29	5,03	6,73	9,75	11,75
0,8	1,64	2,56	4,89	6,82	9,34	11,47
1,0	1,24	2,20	4,36	7,07	9,12	11,22
1,2	1,01	1,89	3,84	6,84	9,14	10,98
1,6	0,93	1,29	3,81	6,72	9,08	10,56
2,0	0,99	1,12	4,74	6,99	8,80	10,17

TABELA B9 - Constantes cinéticas aparentes associadas ao processo 3 para $[\text{HClO}_4] = 4,0 \text{ mol L}^{-1}$.
($k \times 10^4$)

$T / ^\circ\text{C}$						
$10^3 [\text{Cr(VI)}] / \text{mol L}^{-1}$	30	40	50	60	70	80
0,1	5,93	7,74	9,92	13,22	15,37	25,85
0,2	5,47	6,67	8,56	12,12	13,29	23,34
0,4	4,22	6,38	8,36	10,21	12,83	21,27
0,6	4,49	5,55	7,77	11,49	11,87	19,34
0,8	3,90	6,02	5,93	9,75	10,28	17,38
1,0	3,33	5,83	6,48	8,66	9,83	14,73
1,2	2,56	5,42	6,19	8,01	8,57	16,88
1,6	2,84	4,67	5,99	7,30	7,98	15,33
2,0	2,14	3,84	5,75	7,53	8,88	14,92

Apêndice C

Gráficos de variação de concentração
de Cr(VI) em função do tempo
e da concentração de Cr(III)

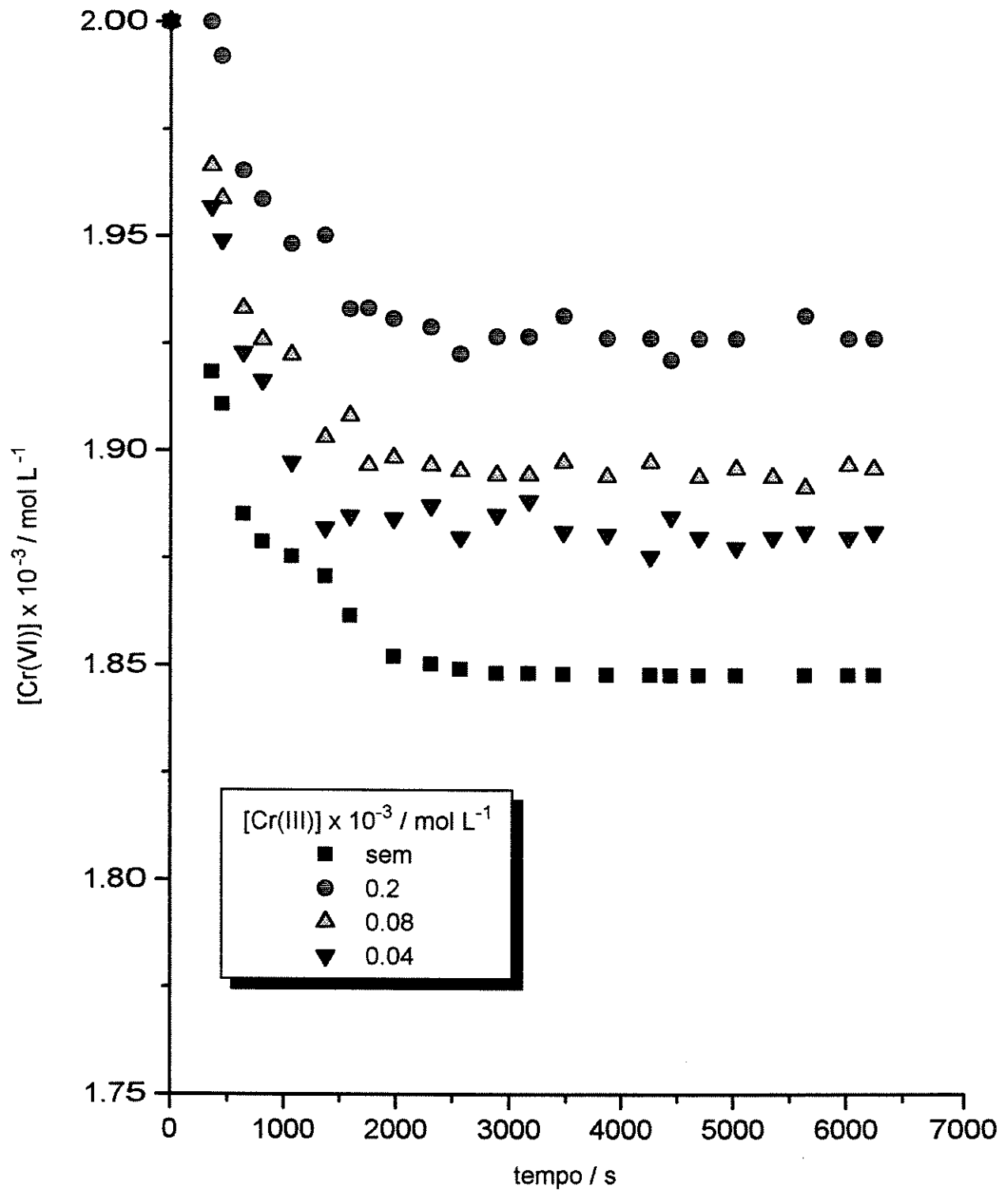


FIGURA C1 - Influência do Cr(III) sobre a velocidade de redução do Cr(VI) em função da [Cr(III)] adicionada.
 $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{H}^+] = 4,0\text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 2,0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$.

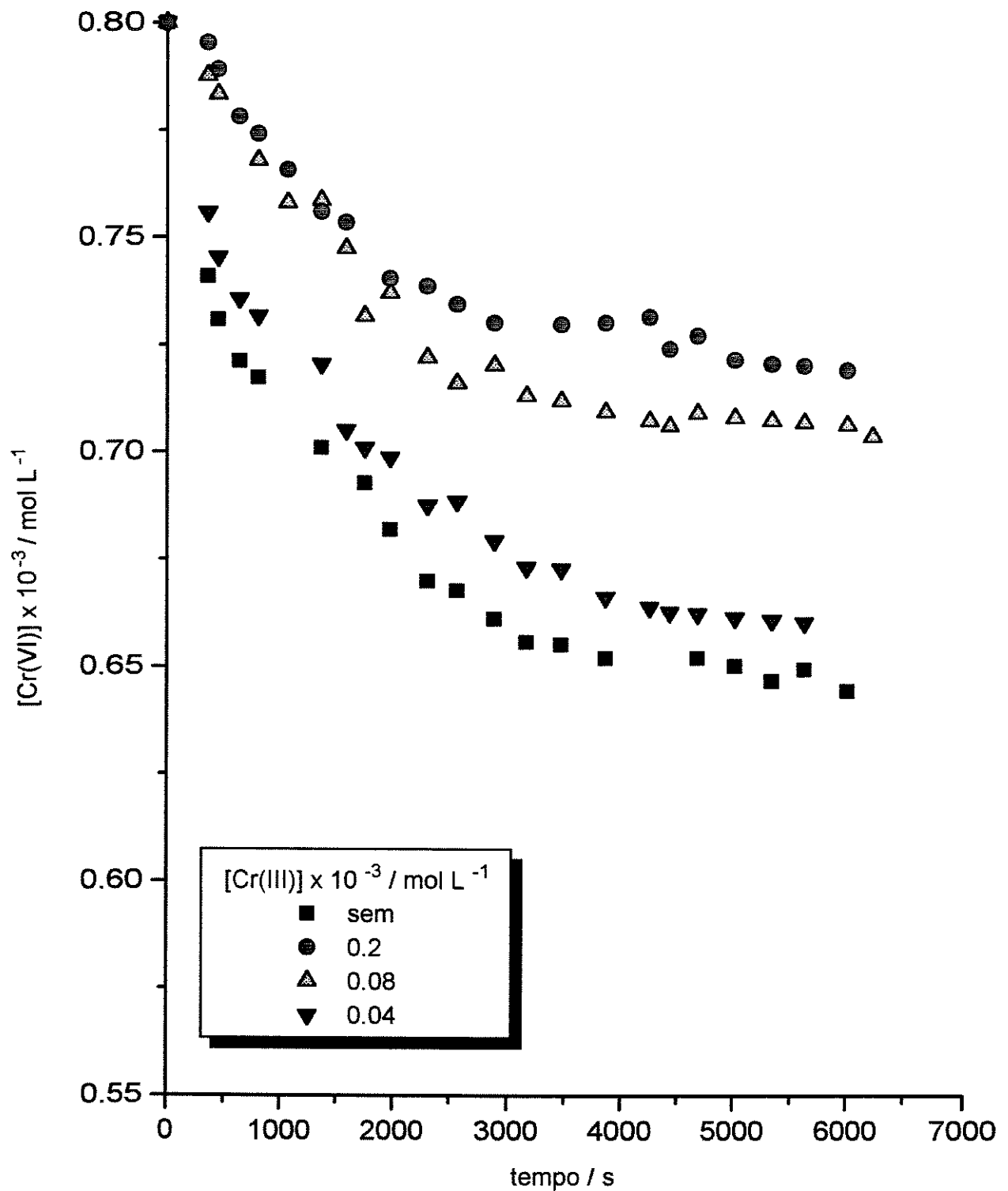


FIGURA C2 - Influência do Cr(III) sobre a velocidade de redução do Cr(VI) em função da [Cr(III)] adicionada.
 $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{H}^+] = 4,0\text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 0,80 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$.

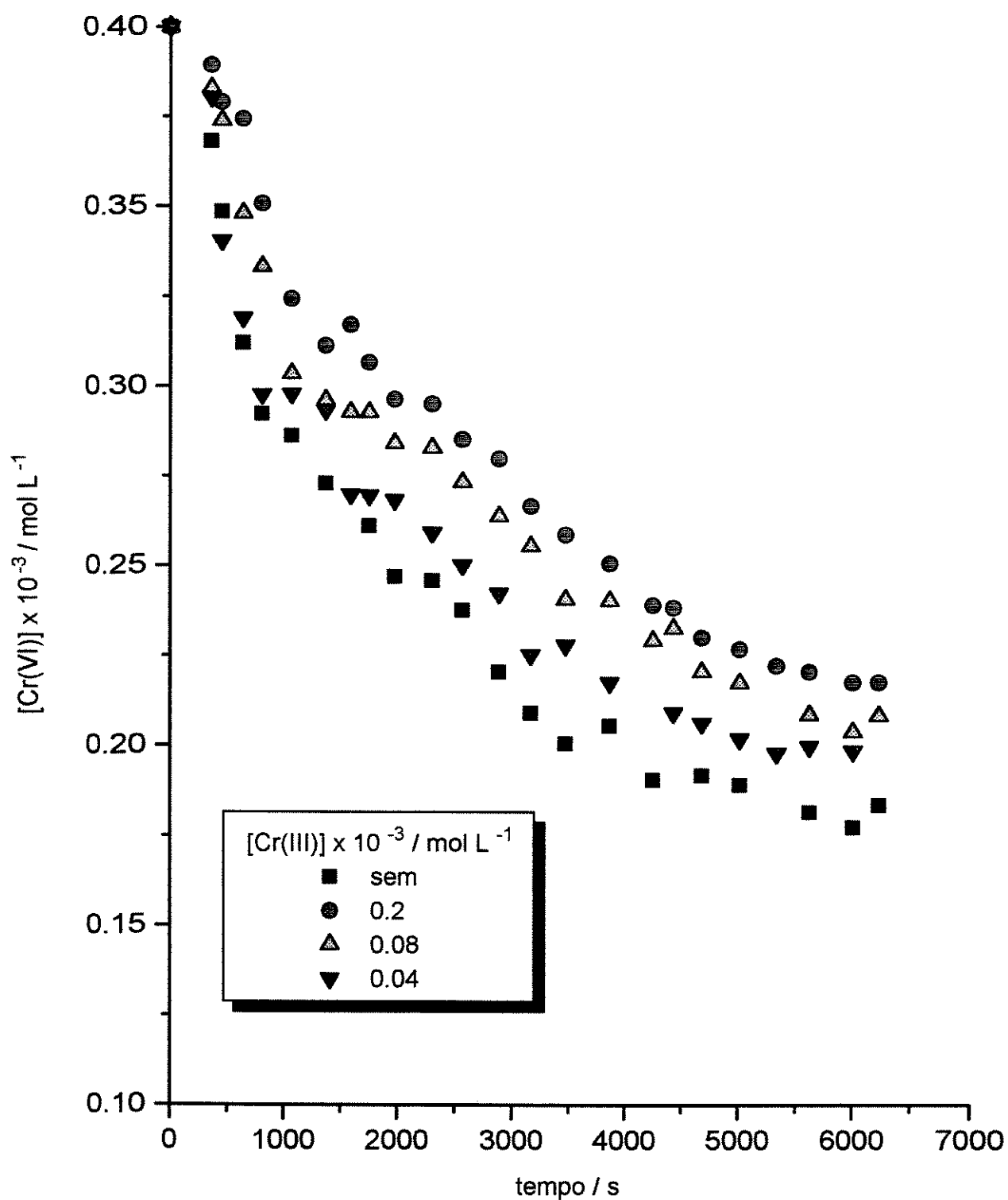


FIGURA C3 - Influência do Cr(III) sobre a velocidade de redução do Cr(VI) em função da $[\text{Cr(III)}]$ adicionada.
 $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{H}^+] = 4,0\text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 0,4 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$.

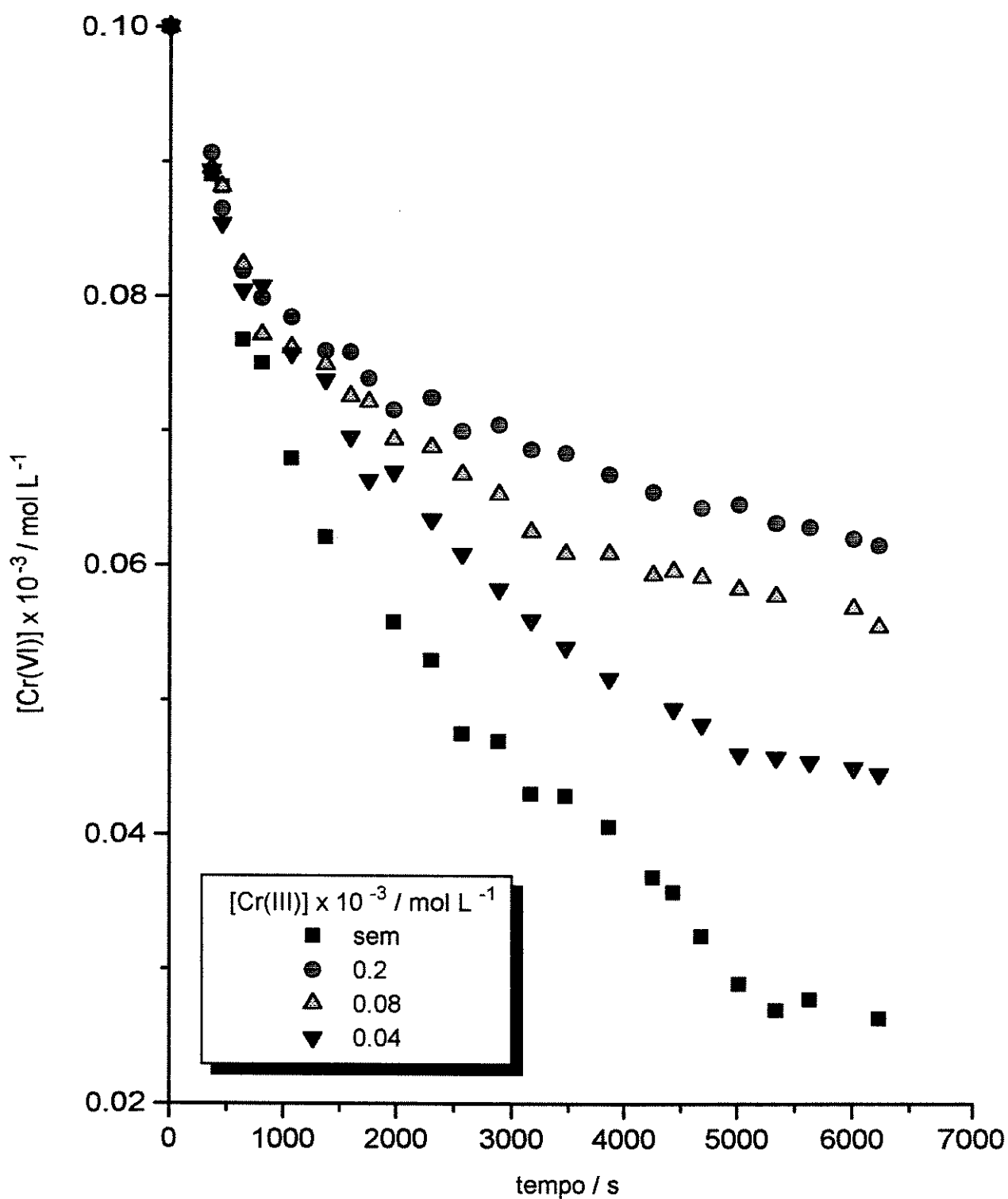


FIGURA C4 - Influência do Cr(III) sobre a velocidade de redução do Cr(VI) em função da [Cr(III)] adicionada.
 $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{H}^+] = 4,0\text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 0,1 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$.

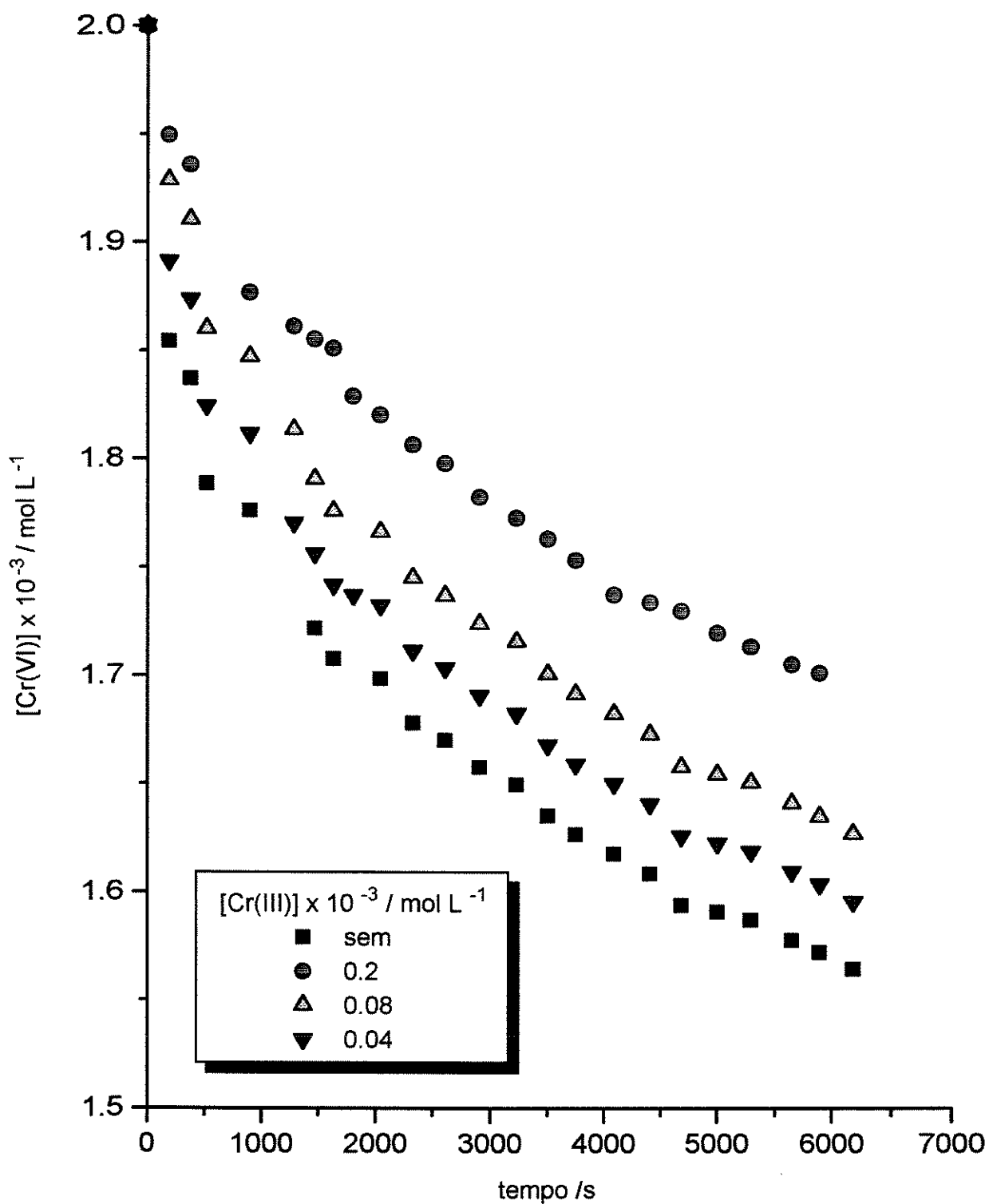


FIGURA C5 - Influência do Cr(III) sobre a velocidade de redução do Cr(VI) em função da [Cr(III)] adicionada.
T = 80 °C, [H⁺] = 4,0 mol L⁻¹ e [Cr(VI)] = 2,0 x 10⁻³ mol L⁻¹.

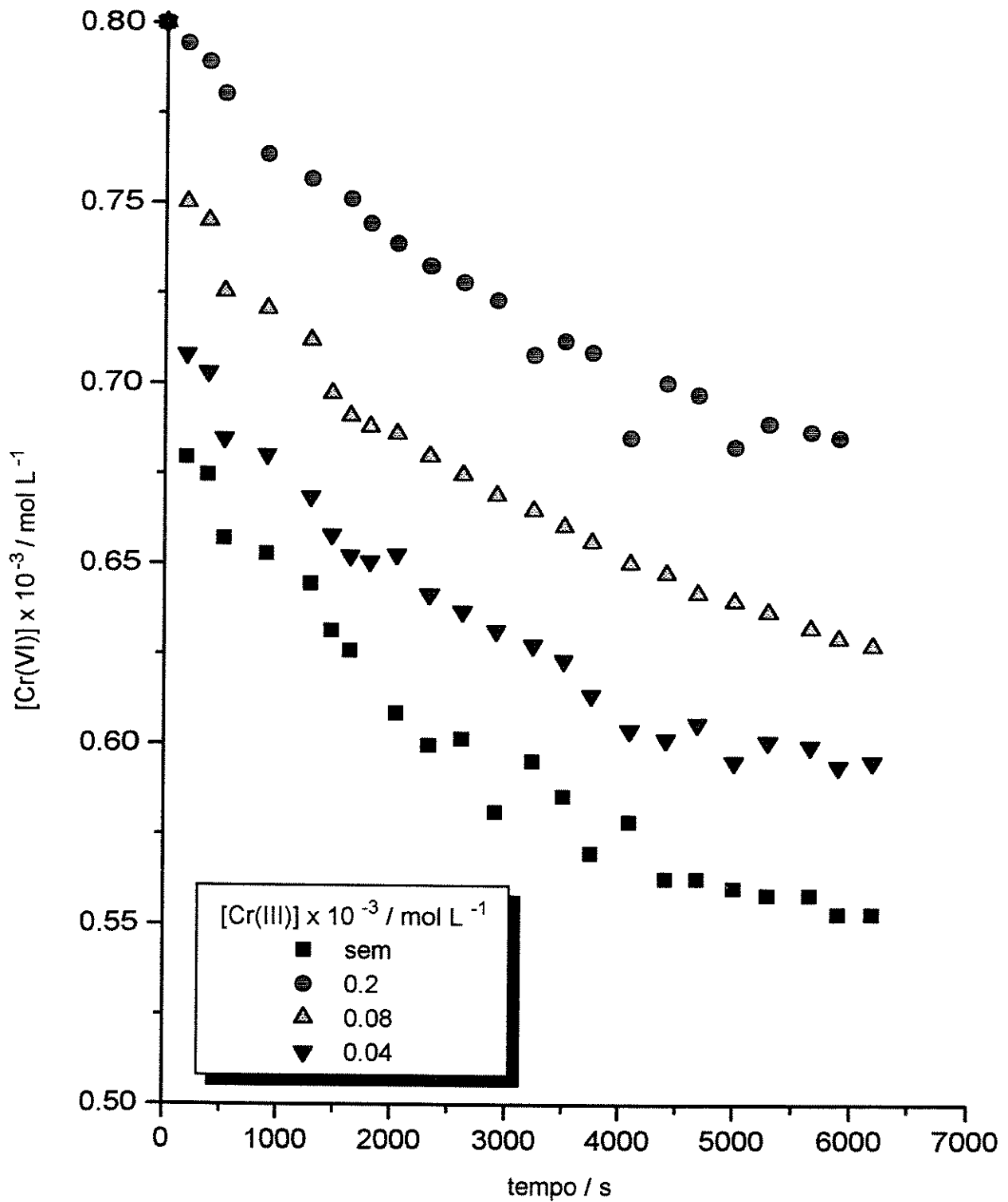


FIGURA C6 - Influência do Cr(III) sobre a velocidade de redução do Cr(VI) em função da $[\text{Cr(III)}]$ adicionada.
 $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}^+] = 4,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 0,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

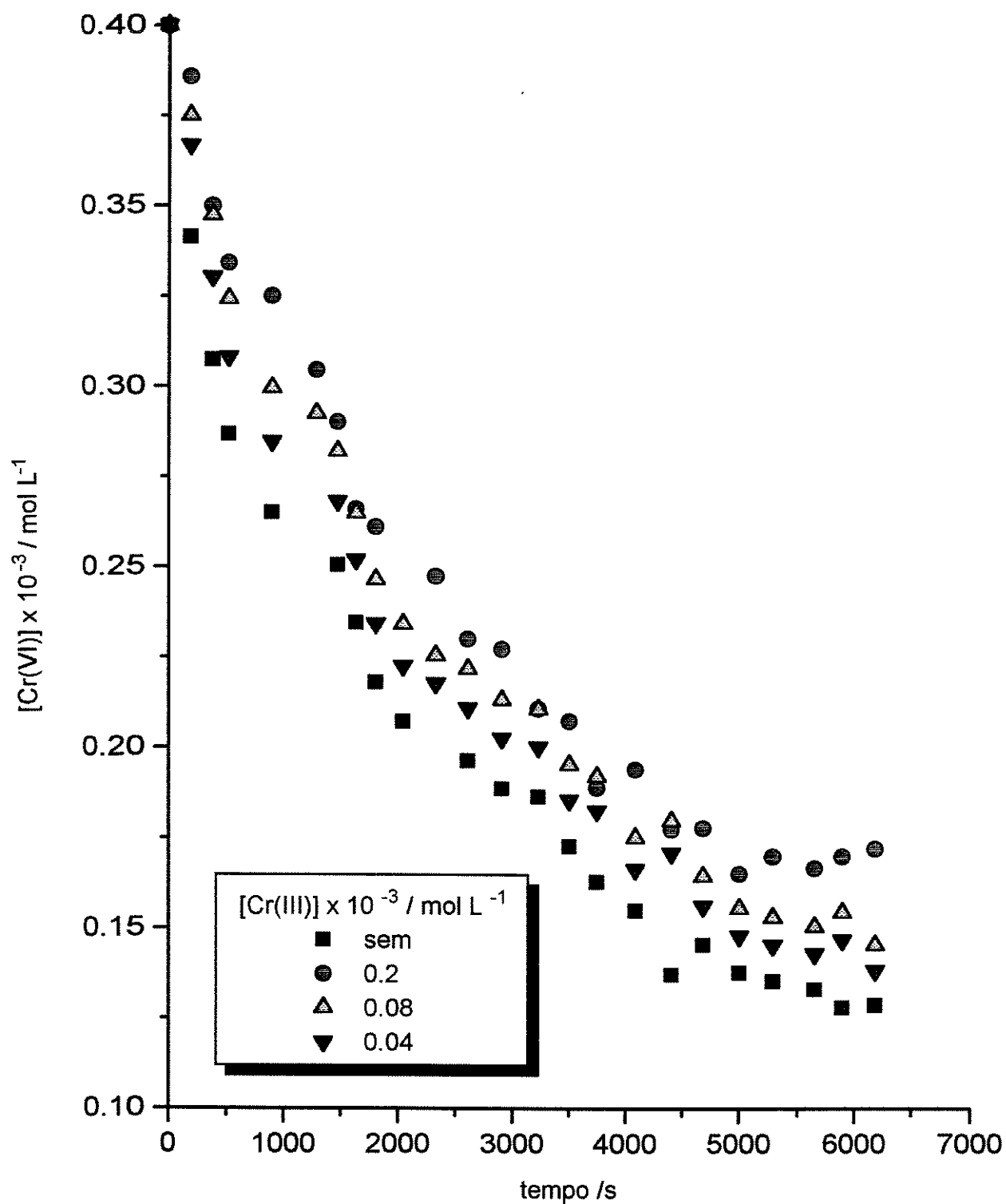


FIGURA C7 - Influência do Cr(III) sobre a velocidade de redução do Cr(VI) em função da $[\text{Cr(III)}]$ adicionada.
 $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}^+] = 4,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}] = 0,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

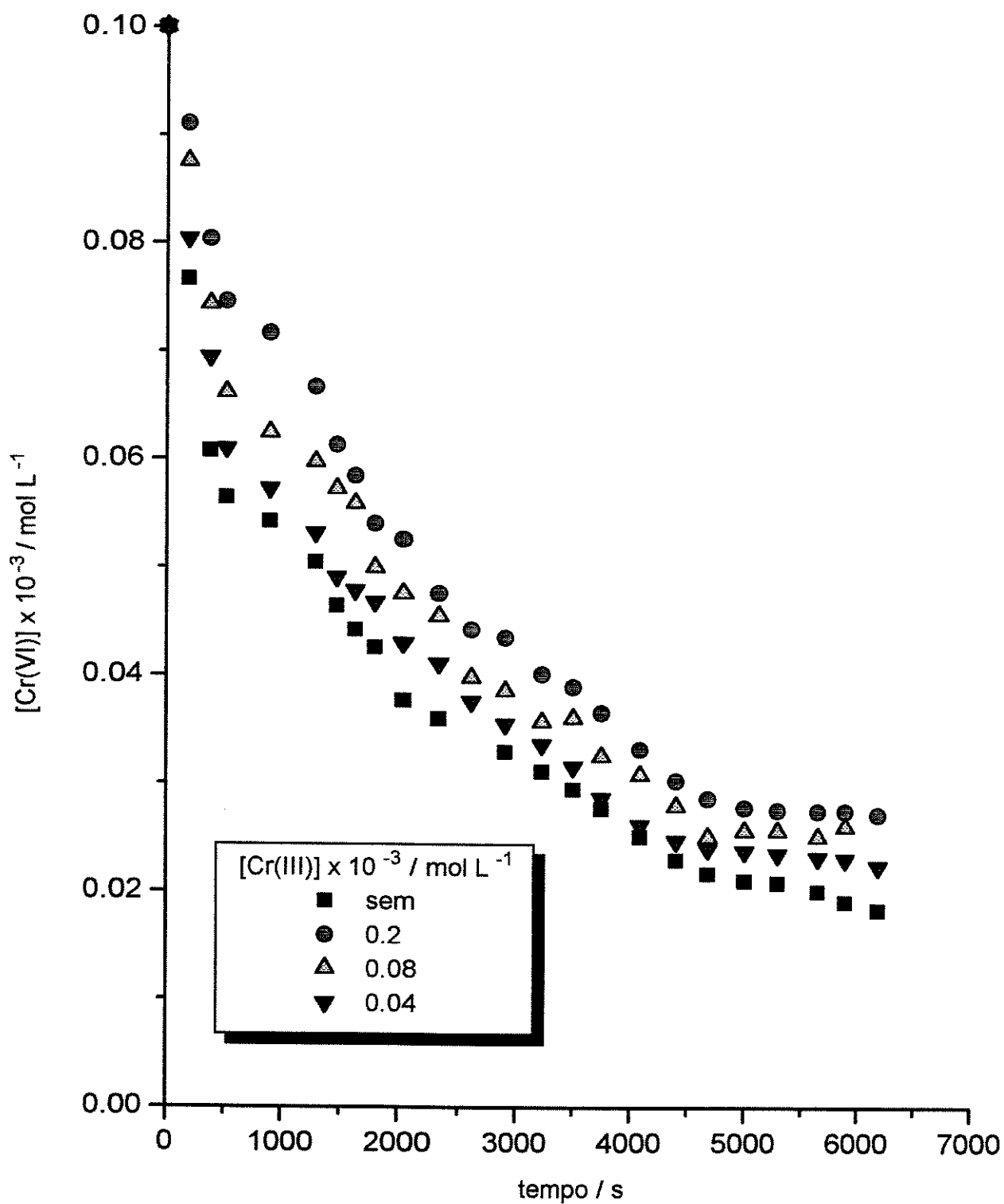


FIGURA C8 - Influência do Cr(III) sobre a velocidade de redução do Cr(VI) em função da [Cr(III)] adicionada.
T = 80 °C, [H⁺] = 4,0 mol L⁻¹ e [Cr(VI)] = 0,1 x 10⁻³ mol L⁻¹.