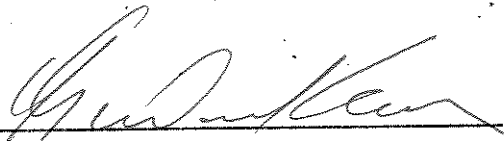


Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Carlos Roberto de Menezes Peixoto e aprovado pela comissão julgadora.

Campinas, 14 de julho de 1992



Yoshitaka Gushikem

"SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES
ANALÍTICAS DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO CIVO ALTAMENTE
DISPERSO SOBRE A SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL"

Carlos Roberto de Menezes Peixoto

Orientador: Yoshitaka Gushikem

Tese de Mestrado

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

*Imp
Mon*

"SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES ANALÍTICAS DO ÓXIDO DE
ZIRCÔNIO ALTAMENTE DISPERSO SOBRE A SUPERFÍCIE DA
SÍLICA GEL"

Tese de Mestrado

Carlos Roberto de Menezes Peixoto

Orientador: Yoshitaka Gushikem†

Campinas (SP) - 1992

86.9.19324

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

A meus pais, Sandoval e Maria Eliza, e meu irmão Paulo, pelo grande apoio, não somente durante o mestrado, mas também por todo caminho percorrido para chegar até ele.

Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem, pelo excelente trabalho de orientação realizado e também pela amizade, apoio e compreensão sempre demonstrados.

Ao Prof. Dr. Nivaldo Baccan, pelo imenso auxílio técnico prestado e também pela amizade e paciência durante todo o trabalho com o sistema de FIA.

Aos amigos: Lauro, Günther, Edilson, Bira, Leonardo, Silvia, Elza, Margarida, Lillian, Wânia, Silvana, Reinaldo, Sirlei, Carlos, Geraldo, Aluísio, Edésio e Evanise, pela amizade e auxílio que recebi no dia a dia do laboratório.

À Neusa, pela amizade e auxílio técnico prestado.

À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas facilidades concedidas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro recebido.

A Prof.^a Dr.^a Sandra de Castro, pelas facilidades concedidas e disponibilidade para obtenção dos espectros de XPS.

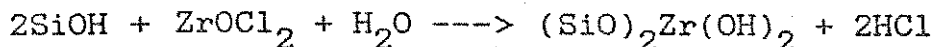
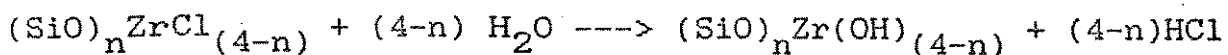
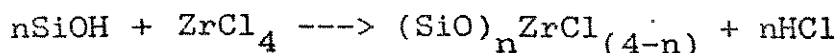
Aos amigos do Instituto de Química da UNICAMP que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

MEUS AGRADECIMENTOS

RESUMO

"Síntese, Caracterização e Aplicações Analíticas do Óxido de Zircônio (IV) Altamente Disperso Sobre a Superfície da Sílica Gel".

A sílica gel, possuindo área superficial específica de $430 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e tamanho de partículas entre 0,063-0,200 mm, foi quimicamente modificada com óxido de zircônio(IV) através das reações:



A sílica modificada, SiZr, foi caracterizada e usada para adsorção de cromo(VI) e peróxido de hidrogênio.

Pelo fato da SiZr adsorver cromo(VI) em meio ácido e liberá-lo em meio básico, o material foi usado em sistema para pré-concentração do metal em coluna. Foi montado um sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) onde foi acoplado uma micro-coluna empacotada com a SiZr para fazer pré-concentração em linha e determinação seletiva de cromo(VI) em níveis de traços.

Foram feitos estudos de interferência demonstrando que os ânions sulfato e fosfato são os dois maiores interferentes. Os

demais ânions estudados apresentam pequena interferência e os cátions praticamente nenhuma.

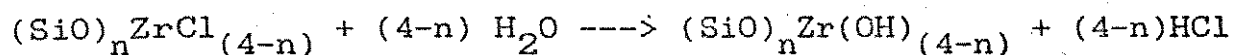
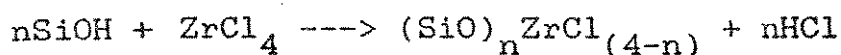
O sistema foi testado em amostras de águas de lago dopadas com cromo(VI). Os resultados obtidos foram comparados com resultados de análises pelo método manual com 1,5-difenilcarbazida, e apresentaram boa concordância.

Peróxido de hidrogênio foi adsorvido sobre a superfície da SiZr apresentando boa estabilidade. Sua capacidade de oxidação foi testada na reação de oxidação de iodeto (I^-) a iodo (I_2).

ABSTRACT

"Synthesis, Characterization and Analytical Applications of Highly Dispersed Zirconium(IV) Oxide on a Silica Gel Surface".

Silica gel having a specific surface area of $430 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ and particle size between 0.063-0.200 mm, was chemically modified with zirconium(IV) oxide according to the reactions:



The modified silica, denoted as SiZr, was characterized and used to sorb chromium(VI) and hydrogen peroxide.

Since SiZr was able to sorb chromium(VI) from an acid solution and desorb at basic solution, the material was used to preconcentrate the metal in a column. A flow injection analysis (FIA) system was connected to a microcolumn packed with SiZr to carry out on line preconcentration and selective determination of chromium(VI) at trace level. A greater interference was observed for SO_4^{2-} and PO_4^{3-} ions in the study of interferents.

The system was tested for natural water doped with chromium(VI). The results, compared with those obtained by the

spectrophotometric method using diphenylcarbazide reagent, were shown to be in good agreement.

Hydrogen peroxide sorbed on SiZr showed a relative high stability and the redox property tested for conversion of iodide (I^-) to iodine (I_2).

ÍNDICE

	Página
I - INTRODUÇÃO.....	01
1.1 - Sílica gel.....	03
1.2 - Óxido de zircônio.....	05
1.3 - Análise por injeção em fluxo (FIA).....	06
1.4 - Determinação de cromo(VI).....	07
1.5 - Adsorção de peróxido de hidrogênio.....	09
II - OBJETIVO.....	10
III - PARTE EXPERIMENTAL.....	12
3.1 - Solventes.....	12
3.2 - Reagentes.....	12
3.3 - Soluções.....	13
3.4 - Modificação da superfície da sílica gel.....	15
3.5 - Caracterização da sílica funcionalizada com óxido de zircônio(IV).....	16
3.5.1 - Análise do metal.....	16
3.5.2 - Medida de área superficial.....	17
3.5.3 - Esca.....	17
3.6 - Cinética de adsorção de cromo(VI).....	17
3.7 - Isotermas de adsorção de cromo(VI).....	18
3.7.1 - Isoterma de adsorção do metal em função da concentração de equilíbrio do sobrenadante....	19

3.7.2 - Isoterma de adsorção de cromo(VI) em função do pH.....	19
3.7.3 - Isoterma de adsorção de cromo(VI) em função da temperatura de calcinação do material....	20
3.8 - Isoterma de adsorção de cromo(III) em função do pH....	20
3.9 - Pré-concentração de cromo(VI).....	20
3.10 - Especificação entre cromo(III) e cromo(VI).....	21
3.11 - Sistema de análise por injeção em fluxo (FIA).....	22
3.11.1 - Determinação do desvio padrão relativo (rsd).....	25
3.11.2 - Estudos de interferência.....	25
3.11.3 - Determinação de cromo(VI) em amostra real.....	26
3.12 - Adsorção de peróxido de hidrogênio.....	26
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1 - Síntese do material.....	28
4.2 - Caracterização do material.....	29
4.3 - Cinética de adsorção de cromo(VI).....	30
4.4 - Isotermas de adsorção de cromo(VI).....	33
4.4.1 - Isotermas de adsorção de cromo(VI) em função da concentração de equilíbrio.....	33
4.4.2 - Isoterma de adsorção de cromo(VI) e cromo(III) em função do pH.....	34
4.4.3 - Isoterma de adsorção de cromo(VI) função da temperatura de calcinação da SiZr.....	36

4.5 - Pré-concentração de cromo(VI) e especiação cromo(III)-cromo(VI).....	43
4.6 - Sistema de análise por injeção em fluxo (FIA).....	43
4.6.1 - Desvio padrão relativo.....	48
4.6.2 - Estudos de interferência.....	49
4.6.3 - Análise de amostra real.....	51
4.7 - Adsorção de peróxido de hidrogênio.....	51
V - CONCLUSÕES.....	55
VI - BIBLIOGRAFIA.....	57

I - INTRODUÇÃO

A modificação química da superfície de óxidos produz materiais com novas características, que são largamente aplicados principalmente como catalizadores e adsorventes.

Se uma espécie cataliticamente ativa for suportada na superfície de uma matriz inorgânica, o material obtido poderá apresentar características diferentes da espécie não suportada e também da matriz [1-7]. Pode-se variar assim características como acidez, seletividade, atividade catalítica e propriedades físicas do catalizador. Estas mudanças nas características dependem da interação entre a espécie e a matriz e também da dispersão desta sobre o suporte.

As propriedades de adsorção de um material poroso dependem, além da geometria do sistema de poros, da natureza e estrutura dos átomos ou grupos da superfície [8]. Por isso, métodos de substituição de um grupo funcional por outro são de grande interesse para se obter adsorventes seletivos. Isso é possível através de reações entre os grupos existentes na superfície e reagentes adequados para formar novos grupos funcionais, que são quimicamente ligados à matriz.

Existem vários métodos para modificação da superfície de óxidos por compostos inorgânicos, como métodos de enxerto, impregnação, deposição por vapor e troca iônica, entre outros. Neste trabalho foi usado o método de enxerto, que pode ser feito por [9]:

1°) Interação direta do composto inorgânico com grupos hidroxila da superfície

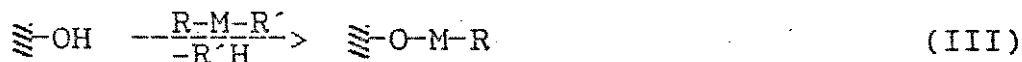


onde X é o grupo de saída e L representa ligantes inorgânicos.

2°) Interação com grupos formados na superfície do óxido depois da ativação química, que podem ser obtidos pelo aumento da capacidade nucleofílica dos átomos de oxigênio dos grupos hidroxila da superfície, como consequência da troca dos átomos de hidrogênio por íons de metal alcalino



3°) Fixação de um composto organometálico na superfície do óxido



onde R e R' são grupos orgânicos.

Entre as vantagens de se usar uma matriz inorgânica, como sílica gel, podemos citar a estabilidade química, estabilidade mecânica, resistência a inchamento em presença de solventes e estabilidade térmica [10].

1.1 - Sílica gel

A sílica gel é uma substância porosa amorfa de composição $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Sua estrutura consiste em uma rede tridimensional de grupos $[\text{SiO}_4]$ tetraédricos interligados [8,11,12].

Na superfície da sílica existem dois tipos de grupos: silanol e siloxano. A presença dos grupos silanóis predetermina a possibilidade básica de modificação, entretanto os grupos siloxano também podem estar envolvidos nos cursos preliminares de ativação e no processo de modificação [8,9,11,12]. Na figura 1 estão representados os grupos silanol e siloxano da superfície da sílica gel.

A superfície da sílica gel pode ser modificada por dois processos distintos: a organofuncionalização, onde o agente modificador é um grupo orgânico [14,15], e a inorganofuncionalização, onde o grupo ancorado à superfície pode ser um complexo metálico [1,16], um composto organometálico [17,18] ou um óxido metálico como óxido de nióbio [19,20], titânio [21,22], molibdênio [23,24], vanádio [25], manganês [26], tungstênio [27] e outros.

Este tipo de material tem sido largamente aplicado como suporte para catalizadores [28-33], imobilização de enzimas [34], adsorvente de íons metálicos de soluções aquosas [22] e não aquosas [35,36], pré-concentração [37-40] e separação de íons metálicos [41] e em cromatografia líquida de alta eficiência

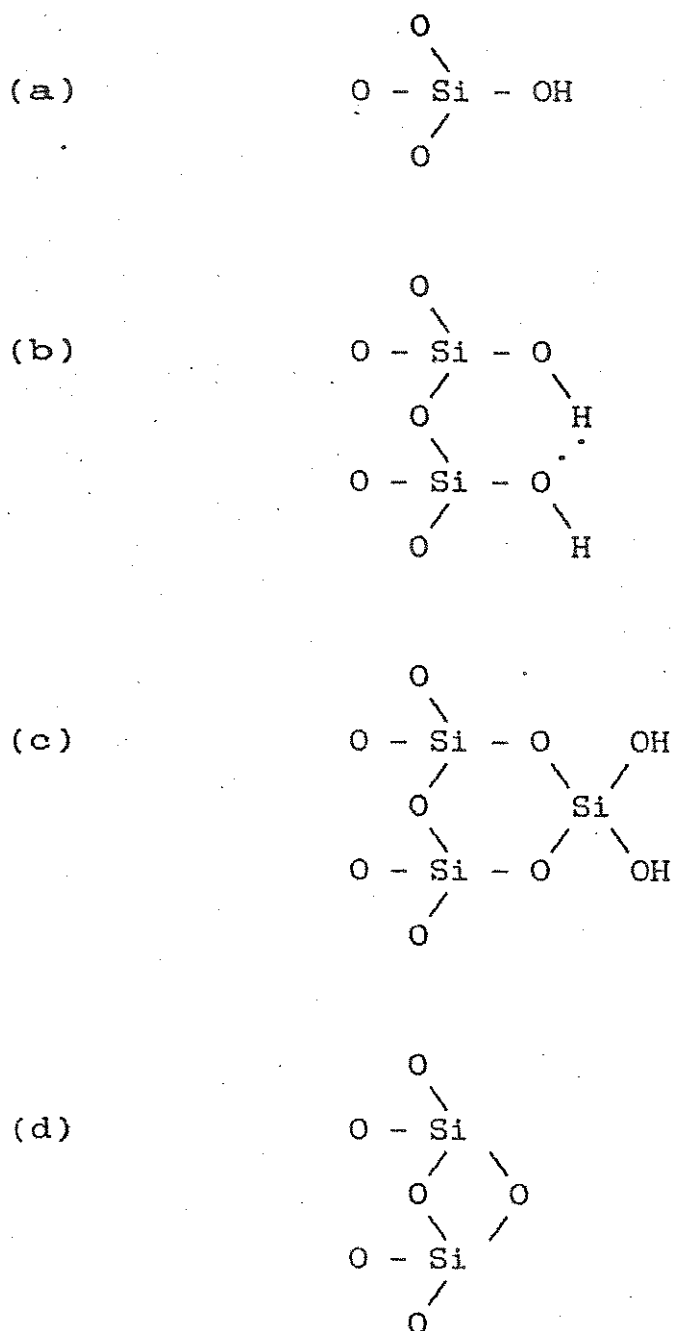
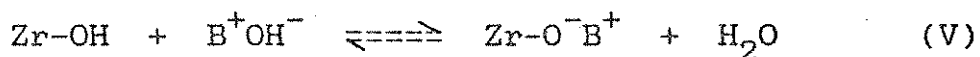
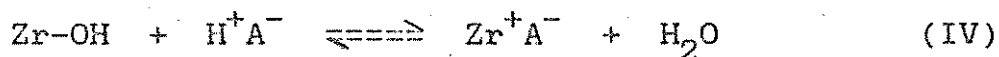


Figura 1: Os vários tipos de grupos hidroxila na superfície da sílica gel: (a) OH livre (isolado), (b) OH vicinal (em ponte), (c) OH geminal, (d) siloxano em ponte (referência 13).

(HPLC) [42-44].

1.2 - Óxido de zircônio(IV)

O óxido de zircônio(IV) hidratado, zircônia, é um material que apresenta caráter anfotérico, isto é, quando em solução aquosa tende a se polarizar e adquirir carga elétrica, sendo que a natureza e importância desta carga dependem do pH. Em meio ácido a superfície adquire carga positiva enquanto que em meio básico adquire carga negativa [10,45,46]. Esquematicamente, as equações de polarizações da superfície podem ser escritas da seguinte forma:



onde Zr-OH representa o sítio de adsorção da superfície, H^+A^- um ácido mineral e B^+OH^- uma base.

Entre estes dois casos existe um valor de pH em que a partícula não está carregada. Este valor, que é característico para cada óxido é o ponto de carga zero (PCZ) ou ponto isoelétrico (PI).

O ponto de carga zero da zircônia apresenta uma certa variação dependendo das condições de síntese. Na maioria dos trabalhos foram encontrados valores iguais ou próximos a 6,7 [16,47,48], mas também foram encontrados valores de 8,0 [49,50],

5,0 [51] e até 4,0 [52].

Devido ao seu caráter anfotérico existem estudos de adsorção de cátions [47,51,45] e de ânions [46,53] sobre o óxido de zircônio(IV) hidratado. Amphlet et. al. [46] propuseram a seguinte série de afinidade aproximada da zircônia pelos ânions: $\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- > \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \gg \text{SO}_4^{2-}$. Além destes, é bem conhecida a alta afinidade da zircônia hidratada por íons fosfato [10].

O óxido de zircônio(IV) hidratado tem sido usado para adsorção [54] e pré-concentração [55] de cromo(VI), devido à sua capacidade em adsorver o metal em meio ácido e liberá-lo em meio alcalino.

1.3 - Análise por Injeção em Fluxo (FIA)

Os últimos 15 anos têm sido marcados por uma grande automação dos métodos analíticos e o aparecimento de instrumentos de laboratório e sistemas usando tecnologia de computadores. Entre os avanços mais efetivos em automação nos estágios básicos dos processos analíticos, um importante papel é ocupado pela análise por injeção em fluxo (FIA) [56-60]. O interesse dos químicos analíticos nesta área tem aumentado devido às inúmeras vantagens do método como alta capacidade de análise, a diversidade das informações obtidas e a confiabilidade dos resultados. O principal objetivo da análise por injeção em fluxo é a automação dos métodos químicos, desde análises de rotina tradicionais até complicados estudos bioquímicos.

O princípio da técnica de FIA é baseado na injeção de microvolumes de amostras em um fluxo constante de um líquido apropriado. A amostra injetada neste fluxo forma uma zona que é transportada a um detector o qual faz medidas contínuas de absorbância, potencial elétrico ou outro parâmetro físico.

Num sistema de FIA as amostras são sucessivamente aspiradas dos recipientes onde estão contidas formando um fluxo contínuo. Em pontos predeterminados ocorrem as misturas com reagentes, também em fluxos contínuos e com vazões definidas. O produto final da mistura de amostras e reagentes finalmente passa pelo detector onde é feita a medida quantitativa e o sinal é continuamente registrado. O movimento dos líquidos através dos condutores do sistema é controlado por uma bomba peristáltica, que também é responsável pela aspiração das amostras.

Uma das causas do grande uso dos analisadores de fluxo contínuo é a sua versatilidade. A capacidade de realizar automaticamente operações de preparação de amostras, durante o movimento contínuo desta até o detector, é uma das suas grandes vantagens. Diferentes métodos de separação e concentração têm sido usados: destilação, difusão de gás, extração, diálise, adsorção, e outros [57].

1.4 - Determinação de cromo(VI)

O cromo é um dos contaminantes presentes em sistemas de águas em regiões industriais e de mineração. O metal

encontra-se em dois estados de oxidação principais: cromo(III) e cromo(VI) [61].

A sua toxidez é uma função do estado de oxidação da espécie e da sua concentração. A distribuição dos estados de valência do cromo dissolvido em águas naturais depende do pH, do teor de oxigênio e da presença de matéria orgânica. O cromo, como outros metais biologicamente ativos, é um nutriente essencial mantendo o funcionamento fisiológico normal, mas pode ser bastante tóxico em concentrações mais altas [62].

O cromo(III) é um elemento essencial aos mamíferos porque mantém um metabolismo efetivo de glicose, lipídios e proteínas. Em contraste, o cromo(VI) pode difundir como CrO_4^{2-} ou HCrO_4^- através das membranas celulares e oxidar moléculas biológicas com resultados tóxicos [61].

Devido à essa diferença de toxidez entre as espécies é importante fazer a determinação dos diferentes estados de valência. Para fazer a especiação entre cromo(III) e cromo(VI) as técnicas de quelação são as mais comuns [63,64]. Também são usadas outras técnicas como troca iônica [65,55], extração por solventes [66-68], métodos eletroquímicos [69] e várias formas de cromatografia [70]. Também podem ser acopladas duas técnicas diferentes, como cromatografia líquida de alta eficiência com espectroscopia de emissão atômica de plasma (HPLC-ICP-AES)[71], cromatografia iônica e fluorescência [72], separação em coluna cromatográfica com detecção por ICP-AES [73], entre outras. Existem também sistemas de FIA capazes de fazer especiação entre

os dois estados de valência do cromo, usando detecção espectrofotométrica [74-76] ou por ICP-AES [77].

1.5 - Adsorção de peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é usado em química orgânica como catalizador em algumas reações como oxidação de hidrocarbonetos [78,79].

A decomposição do H_2O_2 na superfície de óxidos como sílica e alumina forma radicais como HO , HO_2 e O_2^- , e essas espécies catalizam reações como oxidação de metano, etano e propano [78,80,81]. Essas reações ocorrem na superfície do óxido em presença de vapor do hidrocarboneto e vapor de peróxido de hidrogênio.

Outros sólidos também têm sido usados para fixar peróxido de hidrogênio em reações em solventes orgânicos, como carbonato de sódio ($Na_2CO_3 \cdot 1/2H_2O_2$), uréia ($H_2NCONH_2 \cdot H_2O_2$) e ($Ph_3PO \cdot 1/2H_2O_2$) [82].

II - OBJETIVOS

O óxido de zircônio(IV) hidratado é um trocador iônico de caráter anfotérico que tem sido usado para adsorção e pré-concentração de alguns cátions e ânions. Se enxertarmos ZrO_2 na superfície da sílica gel conseguiremos um material, com boa rigidez mecânica, alta área superficial, com a espécie ativa altamente dispersa sobre a superfície e com processo de síntese simples e reproduzível.

Esse material foi pouco estudado [83], tendo sido usado para suporte em cromatografia [43,44].

Neste trabalho, o ZrO_2 enxertado na superfície da sílica gel, que será representado por SiZr, será sintetizado, caracterizado e serão estudadas as suas propriedades de adsorção de cromo(VI).

Devido ao interesse na determinação e especiação das espécies de cromo em níveis de traços, a SiZr será usada para fazer pré-concentração de Cr(VI) em coluna, e posteriormente será acoplada uma micro-coluna empacotada com o material a um sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) com o objetivo de se fazer pré-concentração em linha e determinação seletiva de cromo(VI) a níveis de ppb. Serão estudadas as interferências de alguns íons e o sistema será testado para análise de águas naturais.

Também será adsorvido peróxido de hidrogênio pela SiZr, com o objetivo de se conseguir um material sólido com boa

estabilidade e possíveis aplicações catalíticas em reações orgânicas.

III - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Solventes: procedência e tratamento

a) Alcool etílico - o solvente foi usado após ter sido: 1) tratado com óxido de cálcio e 2) mantido sob refluxo com uma mistura de iodo e magnésio por 4 horas e destilado [84].

b) Acetona (Merck)

3.2 - Reagentes: procedência e tratamento

a) Sílica Gel (Merck) - utilizou-se sílica gel 60 (com tamanhos de partículas entre 0.063-0.200mm, diâmetro médio de poros de 6 mm e área superficial $S_{BET} = 430m^2.g^{-1}$).

b) Tetracloreto de zircônio(IV) (Fluka Chemika)

c) Oxicloreto de zircônio(IV) (Fluka Chemika)

d) Dicromato de potássio (Vetec)

e) Cromato de potássio (Vetec)

f) Nitrato de cromo(III) (Riedel)

h) Perssulfato de potássio (Carlo Erba)

i) Ácido clorídrico (Merck)

j) Ácido nítrico (Merck)

k) Ácido sulfúrico (Merck)

l) Hidróxido de sódio (Mallinckrodt)

m) Tris(hidroximetil)aminometano (Aldrich)

n) 1,5-Difenilcarbazona (Merck)

o) HgCl_2 (Merck), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt), $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ (Merck), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), NH_4VO_3 (Reagen), H_2SO_4 (Merck), KMnO_4 (Cinética Química Ltda.) e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck).

p) Peróxido de hidrogênio (J.T.Baker Reagent)

q) Tiosulfato de sódio (Carlo Erba)

r) Iodeto de potássio (Carlo Erba)

s) Amido (Carlo Erba)

t) Iodato de potássio (Merck)

3.3 - Soluções

a) Solução estoque $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ de Cr(VI) - preparada dissolvendo-se 0.2942 g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), previamente seco em estufa por duas horas a 413 K, em balão volumétrico de 1.000 ml e completando-se o volume com água deionizada. As demais soluções de Cr(VI) usadas nos estudos de adsorção e pré-concentração foram preparadas a partir deste estoque.

b) Solução estoque 1.000 ppm de Cr(VI) - preparada dissolvendo-se 2,8286 g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), previamente seco em estufa por duas horas a 413 K, em balão volumétrico de 1.000 ml e completando-se o volume com água deionizada. As demais soluções de Cr(VI) usadas no sistema de FIA (análise por injeção em fluxo) foram preparadas a partir deste

estoque.

c) Solução estoque $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de Cr(III) - preparada dissolvendo-se 0,40017 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em balão volumétrico de 1.000 ml e completando o volume com água deionizada. As demais soluções de Cr(III) usadas foram diluídas a partir desta.

Padronização - a uma alíquota de 20 ml da solução estoque de Cr(III) foram adicionados 0,02 g persulfato de potássio e 1 ml de nitrato de prata 0.01 M. A mistura foi fervida por 20 minutos para oxidação do Cr(III) a Cr(VI). A solução foi resfriada, colocada em balão volumétrico de 50 ml, o volume foi completado com água deionizada e o metal foi analisado espectrofotometricamente a 390 nm usando-se, para o cálculo das concentrações, uma curva analítica feita com soluções de referência de Cr(VI) [85].

d) Solução 0,1M de tris(hidroximetil)aminometano (THAM) - preparada dissolvendo-se 11,21 g de THAM em balão volumétrico de 1.000 ml e completando-se o volume com água deionizada.

e) Solução 0,25% (m/v) de 1,5-Difenilcarbazida - preparada dissolvendo-se 0,25 g de 1,5-difenilcarbazida em 50 ml de acetona, em balão volumétrico de 100 ml, e completando-se o volume com água deionizada.

f) Solução 0,05% (m/v) de 1,5-Difenilcarbazida - preparada dissolvendo-se 0,05 g de 1,5-difenilcarbazida em 3 ml de acetona, em balão volumétrico de 100 ml, e completando-se o volume com água deionizada.

g) Soluções estoques dos íons interferentes - foram preparadas soluções aquosas, com concentrações de 100 ppm dos íons interferentes Cr(III), Hg(II), Mn(II), Cu(II), Fe(III), Ce(III), Ce(IV), Mo(VI), V(V), SO_4^{2-} , MnO_4^- e PO_4^{3-} .

h) Solução 0,01M de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) - foram dissolvidos 2,5 g de tiosulfato de sódio em balão volumétrico de 1.000 ml, adicionadas 2 gotas de clorofórmio, e o volume foi completado com água deionizada.

Padronização - foi feita titulando-se o I_2 liberado por uma alíquota de 20 ml de solução padrão primário 0,01N de iodato de potássio, preparada a partir de diluição de uma solução 0,1N, usando-se amido 1% como indicador [85].

i) Solução padrão de iodato de potássio (KIO_3) 0,1N - foram dissolvidos 3,567 g de iodato de potássio, previamente seco em estufa a 393 K por duas horas, em balão volumétrico de 1.000 ml e o volume foi completado com água deionizada.

j) Solução de amido 1% (m/v) - foi feita uma pasta com 1 g de amido solúvel e um pouco de água deionizada onde foram adicionados 100 ml de água quente. A solução foi fervida por 1 minuto, depois resfriada e guardada em frasco arrolhado [85].

3.4 - Modificação da superfície da sílica gel

A modificação da superfície da sílica gel foi feita de duas maneiras. Na primeira foi usado tetracloreto de zircônio(IV) (ZrCl_4), e na segunda oxiclreto de zircônio(IV) ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Amostra 1: foram adicionados 50 g de sílica gel 60 a 11,6 g (0.05 mol) de tetracloreto de zircônio(IV) dissolvidos em 300 ml de etanol seco, em balão de três bocas de 1.000 ml. A mistura ficou em refluxo sob atmosfera de nitrogênio com agitação mecânica por 6 horas. O sólido foi lavado com etanol seco, por decantação, filtrado e seco em estufa a 413 K por 1 hora, para eliminação do solvente. Depois o material foi hidrolizado por imersão em água deionizada. O sólido foi filtrado e lavado com água para eliminar os íons Cl^- , e seco novamente a 413 K por 5 horas.

Amostra 2: foram adicionados 50 g de sílica gel 60 a 14,3 g (0.05 mol) de oxiclreto de zircônio(IV) dissolvidos em 300 ml de água deionizada, em balão de 1.000 ml. A mistura ficou sob refluxo e agitação mecânica por 6 horas. O sólido resultante foi lavado com água, filtrado e seco a 413 K por 5 horas.

3.5 - Caracterização da sílica funcionalizada com óxido de zircônio(IV)

3.5.1 - Análise do metal

A quantidade de zircônio fixada na sílica foi determinada por fluorescência de raio-X. Foi usado um aparelho marca Philips, e a amostra pulverizada foi analisada usando-se padrão mineral contendo zircônio.

3.5.2 - Medida de área superficial

Utilizou-se do método de BET (Brunauer, Emmett e Teller) [86] para se obter a medida de área superficial específica para a sílica funcionalizada com óxido de zircônio(IV).

Foi usado aparelho Micromeritics, Flow Sorb II 2300, e as medidas foram feitas pelo sistema multiponto.

3.5.3 - Esca

Esta técnica foi empregada com a finalidade de caracterizar a presença do óxido de zircônio(IV) na superfície da sílica gel. Também foram obtidas as proporções atômicas dos elementos na superfície, até profundidade de 30 Å.

As medidas foram feitas com o aparelho espectrofotômetro ESCA - 36 de McPherson Co. Como fonte para excitação da amostra utilizou-se a radiação $AlK\alpha$ de energia igual a 1.486,6 eV, mantendo-se a pressão na câmara de análise de 10^{-7} Torr.

3.6 - Cinética de adsorção de cromo(VI)

Para este estudo foram colocados 50 ml de solução de cromo(VI) $8 \times 10^{-4} M$ e 0,2 g do material em cela de agitação de espectrofotômetro Micronal B380.

A medida que o cromo(VI) é adsorvido na superfície da

SiZr ocorre um decréscimo na concentração da solução sobrenadante, que é acompanhado pelo decréscimo da absorbância, medida a 390 nm.

Para o cálculo das concentrações foi feita uma curva analítica usando-se cinco soluções de referência de Cr(VI) com concentrações entre 2×10^{-4} e 10^{-3} M.

3.7 - Isotermas de adsorção de cromo(VI)

As isotermas de adsorção de cromo(VI) pelo material foram feitas a 298 K usando-se a técnica de batelada. Os recipientes contendo 50 ml de solução de Cr(VI) com concentração inicial conhecida e 0,2 g de SiZr eram agitados por 60 minutos. As concentrações finais dos sobrenadantes foram determinadas espectrofotometricamente a 390 nm, em celas de quartzo de 1 cm de caminho ótico. Para o cálculo dessas concentrações foi construída uma curva analítica com soluções de referência de Cr(VI) na faixa de 2×10^{-4} a 10^{-3} M.

Conhecendo-se as concentrações iniciais e finais dos sobrenadantes, o cálculo das quantidades adsorvidas de Cr(VI) pelo material é feito pela equação

$$N_f = \frac{N_a - N_s}{m} \quad (VI)$$

onde N_f = número de moles de Cr(VI) fixos por grama de SiZr, N_a = número de moles de Cr(VI) adicionados, N_s = número de moles de Cr(VI) na solução em equilíbrio com a fase sólida e m = massa do

adsorvente.

3.7.1 - Isoterma de adsorção de cromo(VI) em função da concentração de equilíbrio do sobrenadante

Foi medida a variação na adsorção de cromo(VI) pela SiZr com o aumento da concentração do metal na solução, usando-se a técnica descrita acima. Foram usadas soluções aquosas de cromo(VI) com concentrações entre 2×10^{-4} e 10^{-3} M.

3.7.2 - Isoterma de adsorção de cromo(VI) em função do pH

Foi medida a variação na adsorção de cromo(VI) pela SiZr em função do pH. Foram usadas soluções do metal com concentrações iniciais de 8×10^{-4} M, e valores de pH variando na faixa de 1 a 8, ajustados com ácido clorídrico ou nítrico e hidróxido de sódio. Não é possível usar tampões contendo íons fosfato porque estes interferem na adsorção. Os valores de pH finais dos sobrenadantes foram medidos usando-se pHmetro digital E500 Metrohm Herisau.

Para a determinação das concentrações finais dos íons nas soluções sobrenadantes com pH acima de 5, foi necessário o uso de padrões com valores de pH iguais aos das amostras. Isso foi necessário porque o Cr(VI), em meio ácido, está na forma de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), e possui absorvância máxima no comprimento de onda de 390 nm. Se o meio for alcalino o Cr(VI) está na forma do

ion cromato (CrO_4^{2-}) e absorve com maior intensidade a 420 nm.

3.7.3 - Isoterma de adsorção de cromo(VI) em função da temperatura de calcinação do material

Quatro amostras de SiZr foram calcinadas, por 5 horas, nas temperaturas de 393, 473, 673 e 873 K. Foi medida a adsorção de cromo(VI) por essas amostras, usando-se soluções aquosas do metal com concentrações iniciais de 8×10^{-4} .

3.8 - Isoterma de adsorção de Cr(III) em função do pH

Foram colocados, nos frascos de agitação, 0,2 g de SiZr e 50 ml das soluções de Cr(III), com concentrações iniciais de 8×10^{-4} M e pHs na faixa de 1 a 5, ajustados com ácido clorídrico e hidróxido de sódio. Acima de pH 5 ocorre precipitação do Cr(III) na forma de hidróxido.

As concentrações dos íons sobrenadantes foram determinadas por absorção atômica, e o cálculo da quantidade de Cr(III) adsorvida (Nf) foi feita usando-se a equação VI.

3.9 - Pré-concentração de cromo(VI)

Para estes estudos foi usado um sistema composto por uma bomba peristáltica, para bombear as soluções através de uma coluna de vidro com 9 cm de comprimento e 0,4 cm de diâmetro

interno, com capacidade para 1 g de SiZr. Foi usada vazão de 1,4 ml.min⁻¹.

O procedimento usado foi o seguinte: através da coluna foram percolados, inicialmente 30 ml de HCl 0,1 M, para ativação dos sítios da superfície do material, e depois 30 ml de água deionizada para lavagem do excesso de ácido. Depois disso foram percolados 200 ml de solução de Cr(VI) 0,174 ppm a pH = 3, e mais 30 ml de HCl 10⁻³ M para lavagem. O cromo(VI) ficou adsorvido na superfície do material e foi eluído, em fluxo reverso, por 30 ml de solução alcalina. Foram usados hidróxido de sódio (NaOH) 0,01 M e tris(hidroximetil)aminometano (THAM) (NH₂C(CH₂OH)₃) 0,1 M (pH ~ 9). As soluções provenientes das eluições foram recolhidos em balões volumétricos de 50 ml, contendo 5 ml de HCl 1 M e 2 ml de 1,5-difenilcarbazida 0,25% (m/v), tendo os volumes completados com água deionizada.

As concentrações destas soluções foram determinadas espectrofotometricamente a 540 nm, usando-se uma curva analítica construída com soluções de Cr(VI) entre 0 e 4,5 ppm.

3.10 - Especificação entre cromo(III) e cromo(VI)

Nesta técnica foi usado o mesmo sistema descrito na pré-concentração de Cr(VI) (item 3.9).

As amostras contendo 0,174 ppm de Cr(VI), e Cr(III) nas concentrações de 0,52 a 5,2 ppm (proporções Cr(VI):Cr(III) de 1:3 a 1:30) foram percoladas pela coluna e recolhidas em balões

volumétricos de 250 ml contendo 25 ml de HNO_3 1 M. Os volumes foram completados com água deionizada e as concentrações de Cr(III) medidas por espectroscopia de absorção atômica por chama, usando-se soluções de referência de cromo(III).

O cromo(VI) ficou retido na coluna, foi eluído e analisado da mesma maneira usada na pré-concentração (item 3.9).

3.11 - Sistema de análise por injeção em fluxo (FIA)

Para montagem deste sistema foram feitos dois injetores de acrílico e também uma microcoluna, com 2 cm de comprimento e 0,3 cm de diâmetro interno, com capacidade para 50 mg de SiZr. Foram usadas tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno. Para bombear as soluções foi usada uma bomba peristáltica Micronal B332 e tubos de "Tygon" com diâmetros variando de acordo com a vazão desejada para cada solução.

O funcionamento do sistema, representado na figura 2, se dá em quatro fases:

Fase 1) Ativação: nesta primeira fase é percolado ácido clorídrico ou nítrico 0,1 M pela microcoluna, com vazão de $1,7 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, durante 20 segundos, para ativar os sítios da superfície do material.

Fase 2) Injeção: nesta fase é feita a injeção da amostra contendo cromo(VI), em $\text{pH} = 3$. Ocorre a retenção do metal na superfície da SiZr. Foi usada vazão de $3,4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, e tempos de injeção variando de acordo com as concentrações das amostras.

Foi usado sistema de injeções por tempo.

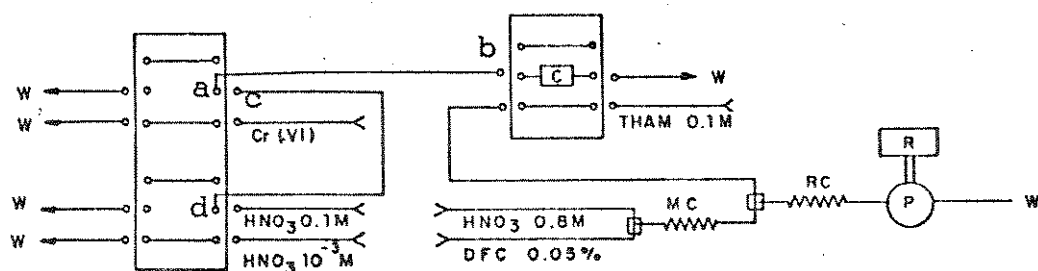
Fase 3) Lavagem: o sistema é lavado com ácido clorídrico ou nítrico 10^{-3} M, com vazão de 2 ml.min^{-1} , durante 10 segundos, para levar toda a amostra até a microcoluna.

Fase 4) Eluição: o Cr(VI) é eluído em fluxo reverso por uma solução 0,1 M de tris(hidroximetil)aminometano (THAM), com vazão de 2 ml.min^{-1} .

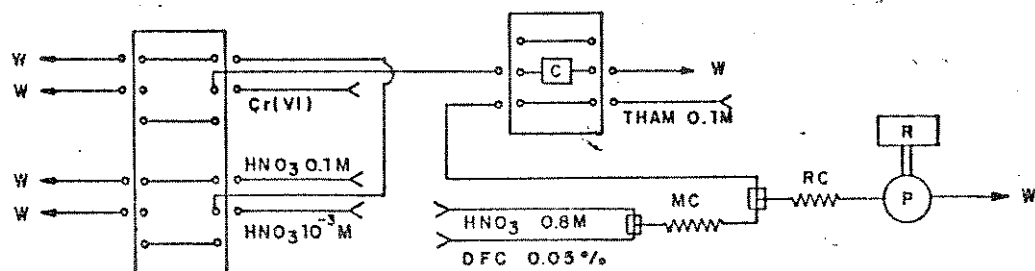
Ácido nítrico 0,8 M e 1,5-difenilcarbazida 0,05% (m/v), os dois com vazão de 1 ml.min^{-1} , são misturados na bobina de mistura (MC), e a solução resultante encontra com o Cr(VI), eluído pelo THAM, na bobina de reação (RC). Ocorre a formação do complexo violeta, e a absorbância é lida a 540 nm no espectrofotômetro P, usando-se uma cubeta de fluxo Zeiss de $80 \mu\text{l}$, e simultaneamente registrada em R. Trabalhou-se com medidas de alturas de picos.

Para se fazer as análises das amostras no sistema de FIA é necessário construir uma curva analítica. Isto é feito pela injeção, em tempos diferentes, de uma solução de referência de concentração conhecida. Conhecendo-se o tempo de injeção e a vazão calculamos o volume e, sabendo-se a concentração, calculamos a massa de cromo(VI) injetada. Construímos um gráfico *massa de Cr(VI) versus altura de pico (absorbância)*. Depois é feita a injeção da amostra. Pela altura do pico determina-se a massa de Cr(VI) injetada e, conhecendo-se o tempo e a vazão, calcula-se o volume da injeção, podendo-se assim determinar a concentração da amostra.

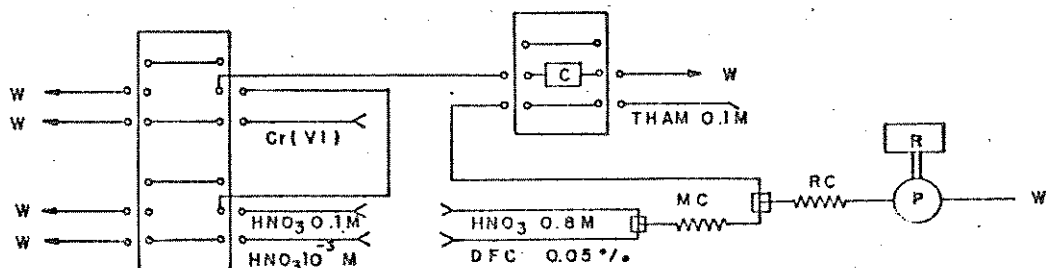
Fase 1:
ATIVAÇÃO



Fase 2:
INJEÇÃO



Fase 3:
LAVAGEM



Fase 4:
ELUIÇÃO

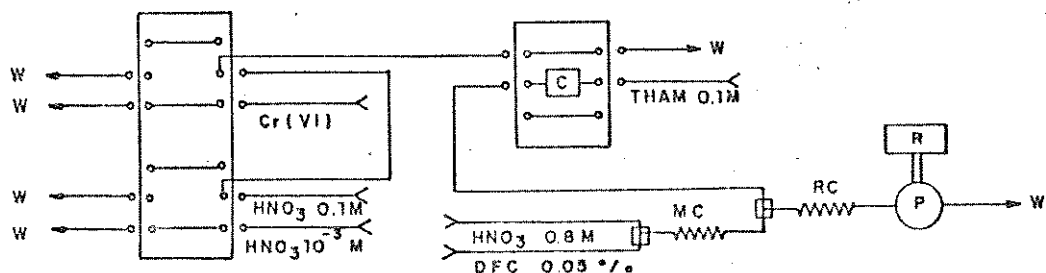


Figura 2: C = microcoluna com SiZr; MC = coluna de mistura; RC = coluna de reação; P = espectrofotômetro; R = registrador; W = descarte; comprimento ab = 7cm; comprimento cd = 30cm.

3.11.1 - Determinação do desvio padrão relativo (rsd)

A determinação do rsd foi feita em diferentes concentrações de cromo(VI), usando-se valores de alturas de picos obtidos em dez repetições de uma mesma medida.

O calculo utilizado foi o seguinte:

$$\text{rsd} = \frac{\sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n}}}{\bar{X}} \times 100 \quad (\text{VII})$$

onde rsd = desvio padrão relativo, X_i = valores de absorbância obtidos, $\bar{X}$ = média aritmética dos valores obtidos e n = número de dados.

3.11.2 - Estudos de interferência

Foram estudadas as interferências dos íons Cr(III), Hg(II), Mn(II), Cu(II), Fe(III), Ce(III), Ce(IV), Mo(VI), V(V), SO_4^{2-} , MnO_4^- e PO_4^{3-} na determinação de cromo(VI) pelo método.

Para estes estudos foram usadas soluções de cromo(VI) 0,1 ppm dopadas com os íons interferentes a serem estudados, nas concentrações desejadas. Para se fazer a dopagem foram adicionados às soluções de cromo(VI) volumes adequados das soluções estoques 100 ppm desses íons. Os pHs das amostras foram ajustados em 3, com HCl. Foi usado um padrão de cromo(VI) também 0,1 ppm e a pH = 3. Foram feitas injeções de tempos iguais das amostras e do padrão, e

através dos resultados obtidos foram calculados os fatores de interferência.

3.11.3 - Determinação de cromo(VI) em amostra real

Para comprovar a eficiência do método em amostras naturais foi analisada uma amostra de água coletada do lago do campus da Unicamp, dopada com cromo(VI), e o resultado comparado com o resultado obtido pela análise com difenilcarbazida pelo método manual [87,88].

A água do lago foi coletada, filtrada em filtro de 0,45 μm , seu pH foi ajustado em 3 com ácido nítrico, e a amostra foi analisada no sistema de FIA. Como não foi detectada a presença de cromo(VI) a amostra foi dopada com o metal. Foi feita novamente a análise por FIA, usando-se como referência uma solução de Cr(VI) 100 ppb, para construção da curva analítica, fazendo-se injeções nos tempos de 10, 20, 30 e 40 segundos.

Para análise pelo método manual foi construída uma curva analítica com soluções de referência entre 50 e 200 ppb de Cr(VI). Estas soluções foram preparados em balões volumétricos de 100 ml, onde haviam sido adicionados 4 ml de 1,5-difenilcarbazida 0,25% e 5 ml de ácido nítrico 2 M.

3.12 - Adsorção de peróxido de hidrogênio

Para se fazer este estudo, peróxido de hidrogênio foi

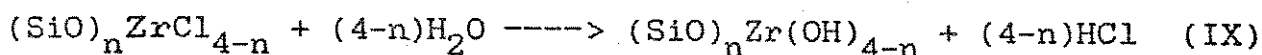
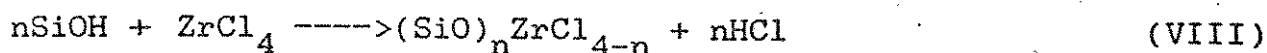
adsorvido na superfície de SiZr, agitando-se por 30 minutos 100 ml de uma solução aquosa 10^{-2} M de H_2O_2 com 2 g do material, e o produto obtido foi lavado com água deionizada, filtrado e seco em linha de vácuo.

A quantidade de peróxido de hidrogênio adsorvida foi determinada por titulação do sólido. Foram colocados em erlenmayer 0,2 g do produto, 50 ml de água deionizada, 5 ml de ácido sulfúrico 0,1 M e um pouco de iodeto de potássio sólido. A mistura foi agitada por 10 minutos, e o I_2 liberado foi titulado com tiossulfato de sódio 0,01 N, usando-se amido para detecção do ponto final.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

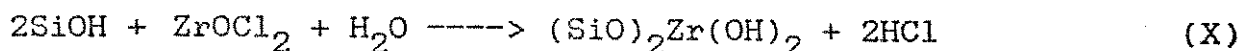
4.1 - Síntese do material

Na reação para modificação da superfície da sílica gel com tetracloreto de zircônio(IV), ocorre primeiro a ligação do zircônio com os grupos silanóis da superfície da sílica, com liberação de HCl, e depois é feita a hidrólise para eliminação dos íons Cl^- restantes. Nas equações VIII e IX estão representadas as reações que ocorrem:



A síntese da SiZr usando-se oxiclreto de zircônio(IV) para modificação da superfície da sílica gel foi utilizada por R.W.Stout [43] e Gyula Szabo [44]. Nos dois casos o material foi usado como suporte para cromatografia.

Como só existem dois átomos de cloro ligados ao zircônio no $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, este só poderá se ligar a 1 ou 2 grupos silanóis na superfície da sílica. Na equação X está representada a reação que ocorre neste caso.



Tanto a amostra 1 como a amostra 2 apresentaram

capacidade de adsorver cromo(VI) de soluções aquosas em meio ácido. Pelo fato da segunda apresentar um processo de síntese mais simples, esta foi usada nos estudos de adsorção e pré-concentração do metal e também no sistema de FIA. Nos estudos de adsorção de peróxido de hidrogênio foi usada a amostra 1, pelo fato desta apresentar uma quantidade maior de zircônio preso à superfície e, em consequência, uma maior adsorção da espécie, o que pode ser favorável em possíveis aplicações catalíticas do material.

4.2 - Caracterização do material

As quantidades de zircônio encontradas nos materiais obtidos nas duas sínteses foram determinadas por fluorescência de raio-X. Para a amostra 1, obteve-se 3,9% ($0,427 \text{ mmol.g}^{-1}$), e para a amostra 2, 2,4% de Zr ($0,263 \text{ mmol.g}^{-1}$).

As áreas superficiais encontradas nas duas amostras foram 321 ± 7 e $319 \pm 4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, para as amostras 1 e 2 respectivamente. A sílica gel usada na síntese apresentou área superficial de $462 \pm 19 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Houve portanto um decréscimo na área superficial, devido, provavelmente, ao bloqueio dos poros mais finos da matriz pelo ataque do reagente.

As concentrações de ZrO_2 nas superfícies das amostras, calculadas a partir das quantidades de Zr presente e das áreas superficiais, são $1,33$ e $0,82 \text{ } \mu\text{mol.m}^{-2}$ para as amostras 1 e 2 respectivamente.

O espectro de ESCA ou XPS da SiZr (figura 3) mostra os

picos a 182,7 e 185,1 eV. Pela literatura estas energias de ligação são atribuídas aos níveis $3d^{5/2}$ e $3d^{3/2}$ do zircônio como óxido de zircônio(IV) [89]. Isso comprova a presença desta espécie na superfície do material.

As razões atômicas encontradas na superfície da SiZr foram: $Zr/Si = 0,029$ e $O/Si = 2,1$ para a amostra 1, e $Zr/Si = 0,010$ e $O/Si = 2,1$ para a amostra 2. Estas razões foram obtidas calculando-se a área sob o pico correspondente a cada átomo (figura 4). Usando-se estes dados podem ser calculadas as percentagens atômicas dos elementos na superfície. Foram encontrados valores de: $Zr = 0,9\%$, $Si = 32,0\%$ e $O = 67,1\%$ para a amostra 1 e; $Zr = 0,3\%$, $Si = 32,3\%$ e $O = 67,5\%$ para a amostra 2.

4.3 - Cinética de adsorção de cromo(VI)

Os estudos de cinética demonstraram que a reação é bastante rápida. Em torno de 10 minutos é suficiente para atingir o equilíbrio (figura 5). Na tabela 1 estão os valores obtidos.

No óxido de zircônio hidratado esse mesmo equilíbrio ocorre em 24 horas [54]. Portanto a dispersão do óxido sobre a superfície da sílica gel favoreceu o aumento na velocidade de adsorção.

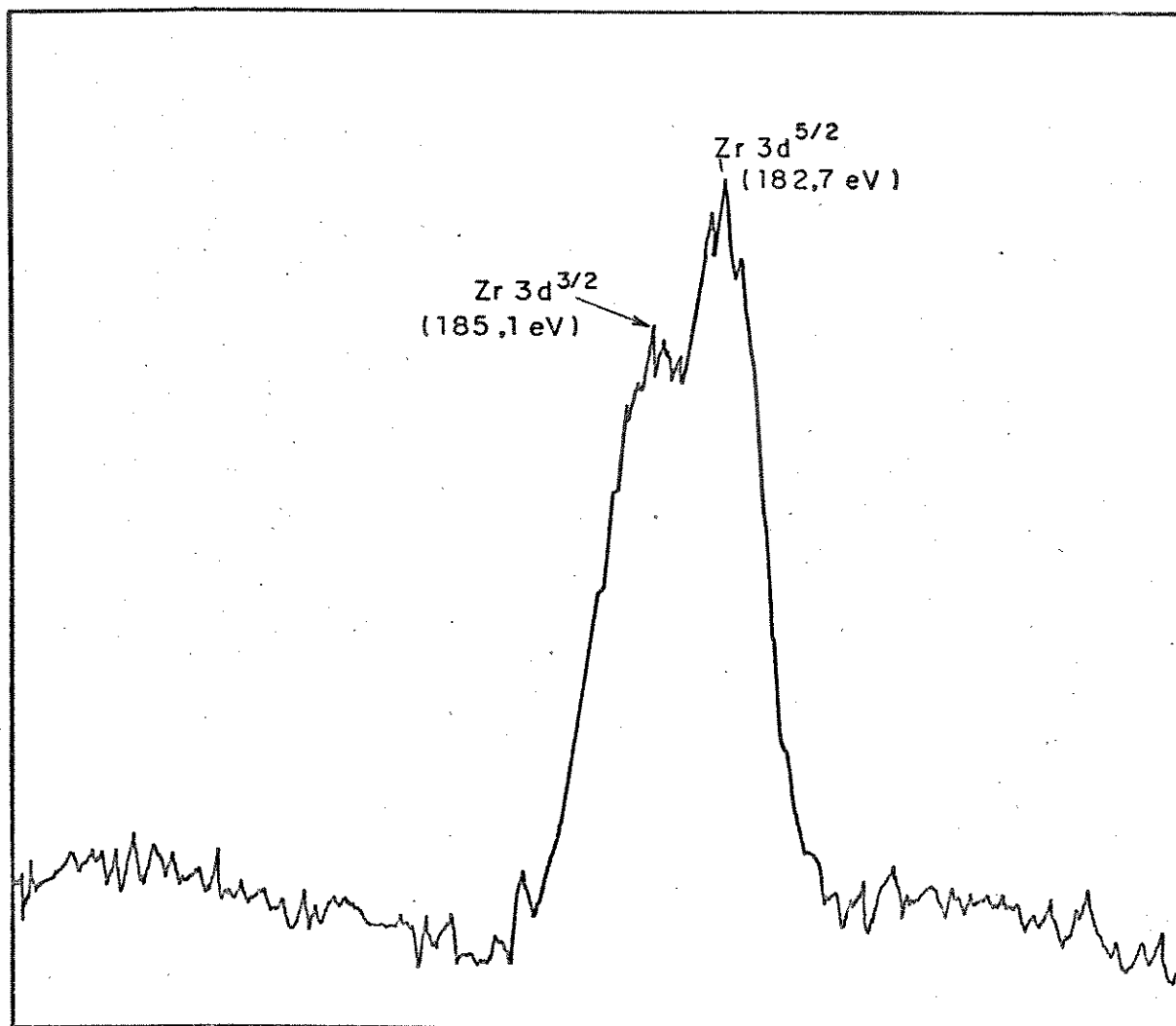


Figura 3: Espectro de ESCA do óxido de zircônio(IV) enxertado na superfície da sílica gel.

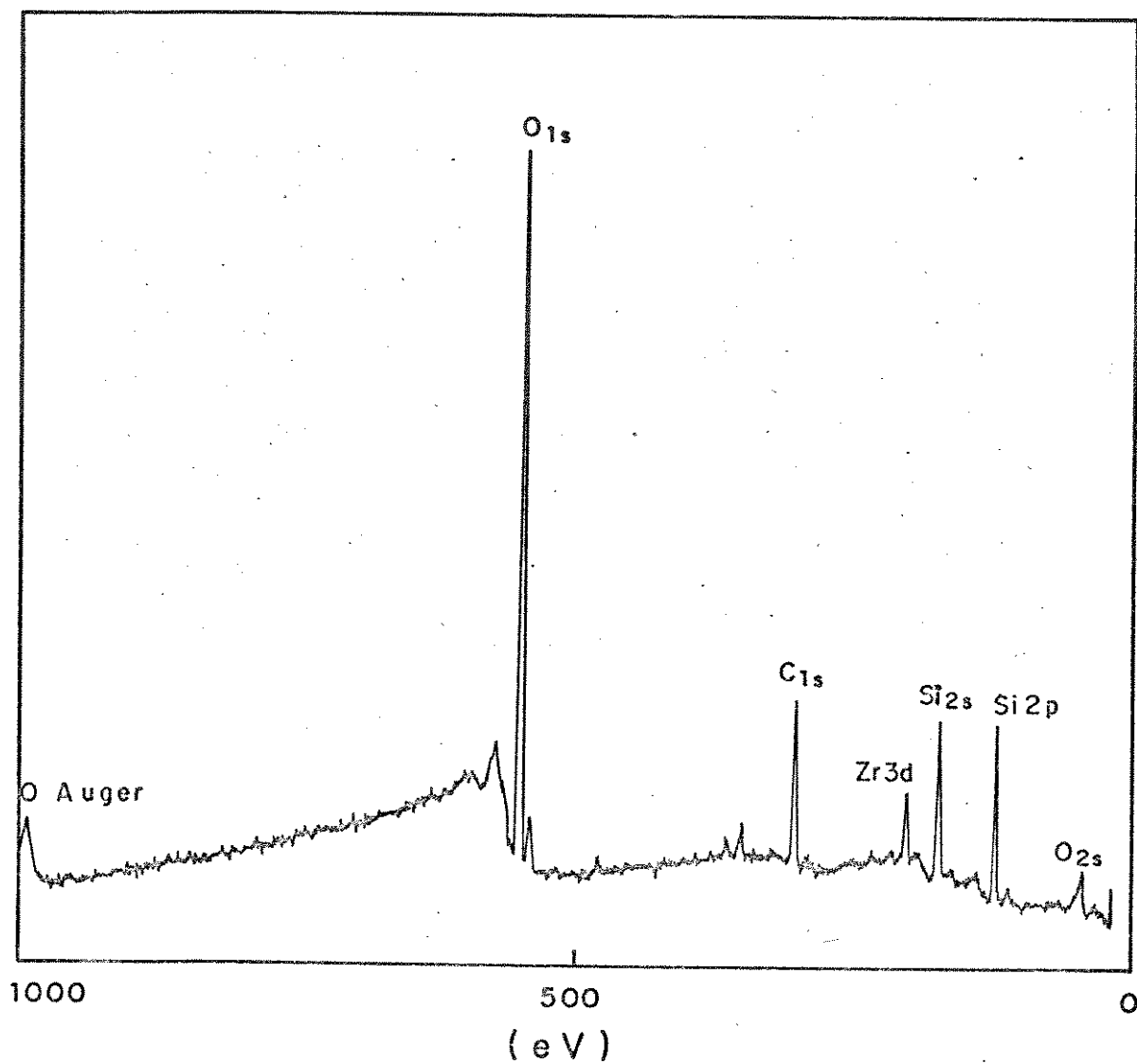


Figura 4: Espectro de ESCA da SiZr.

Tabela 1: Cinética de adsorção de Cr(VI) pela SiZr.

tempo (min.)	Nf ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
0,0	0
1,5	45
3,3	51
5,8	57
10,2	58
21,3	60
30,0	60

Concentração inicial de Cr(VI) = $8 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

4.4 - Isotermas de adsorção de cromo(VI)

4.4.1 - Isoterma de adsorção de Cr(VI) em função da concentração de equilíbrio

Na figura 6 está representado o gráfico de adsorção de cromo(VI) em função da concentração de equilíbrio pela SiZr.

O valor de N_f^m (N_f^m é o máximo valor de N_f quando $[\text{Cr(VI)}] \rightarrow \infty$) é de $84 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Esse valor é atingido em concentrações de cromo(VI) de $8 \times 10^{-4} \text{ M}$ ou mais altas (tabela 2).

Tabela 2: Adsorção de Cr(VI) pela SiZr em função da concentração de equilíbrio da solução.

$[\text{Cr(VI)}]_{\text{e}}$ (mol.l ⁻¹)	Nf ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
0	50
$1,2 \times 10^{-4}$	69
$2,9 \times 10^{-4}$	77
$4,8 \times 10^{-4}$	81
$6,6 \times 10^{-4}$	84
$8,6 \times 10^{-4}$	84

$[\text{Cr(VI)}]_{\text{e}}$ = concentração de Cr(VI) no equilíbrio.

4.4.2 - Isotherma de adsorção de cromo(VI) e cromo(III) em função do pH

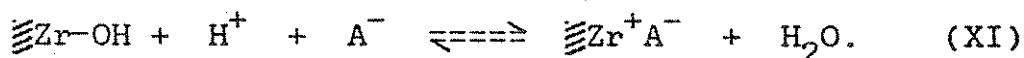
O óxido de zircônio(IV) hidratado corresponde tipicamente a um produto anfotérico que resulta da inversão do sinal da polarização quando passando de meio ácido para básico, como descrito anteriormente (item 1.2).

A sílica gel possui ponto de carga zero em torno de pH = 1 (figura 7) [16]. Isso indica que é um óxido não anfotérico. Em pHs acima de 1 ocorre polarização negativa da sua superfície, mas torna-se significativa somente acima de 7. Em outras palavras, a

sílica só pode adsorver cátions, e esse fenômeno torna-se importante somente em pH acima de 7.

O ponto de carga zero da SiZr foi determinado por titulação potenciométrica [90]. Foi obtido um valor de PCZ igual ao da sílica pura. Isso ocorreu porque o óxido de zircônio não modificou toda a superfície.

Mesmo assim ocorreu adsorção de cromo(VI) (que está em solução na forma de dicromato - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) em pH ácido (figura 8). Essa adsorção se deve ao óxido de zircônio, e o mecanismo está representado na equação XI.



O máximo de adsorção ocorreu em pH entre 3 e 4, havendo um decréscimo em pHs menores devido, provavelmente, à competição do contra-íon do ácido (Cl^- ou NO_3^-) pelos sítios positivos (tabela 3).

Para acidificar as soluções foram usados ácidos clorídrico e nítrico e os valores de adsorção obtidos nos dois casos foram os mesmos.

Ao contrário do cromo(VI), a adsorção de cromo(III) abaixo de pH = 5 foi insignificante (menor que $4 \mu\text{mol.g}^{-1}$). Acima deste pH ocorre precipitação de metal na forma de hidróxido, não sendo possível de se trabalhar nessa faixa.

Tabela 3: Adsorção de Cr(VI) em função do pH.

pH	Nf ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
1,10	17
2,20	47
3,18	59
3,32	60
3,53	57
3,63	56
4,33	52
6,10	24
7,00	3
8,00	1

Concentração inicial de Cr(VI) = $8 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

4.4.3 - Isoterma de adsorção de cromo(VI) em função da temperatura de calcinação da SiZr

O material não apresentou variação na capacidade de adsorção quando calcinado até 473 K, mas apresentou grande decréscimo quando tratado a temperaturas mais altas (tabela 4)(figura 9).

Este decréscimo na capacidade de adsorção se deve provavelmente à reticulação do óxido na superfície.

Tabela 4: Adsorção de Cr(VI) em função da temperatura de calcinação da SiZr.

Temp. Calc. (K)	Nf ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
298	83
393	81
473	83
673	52
873	10

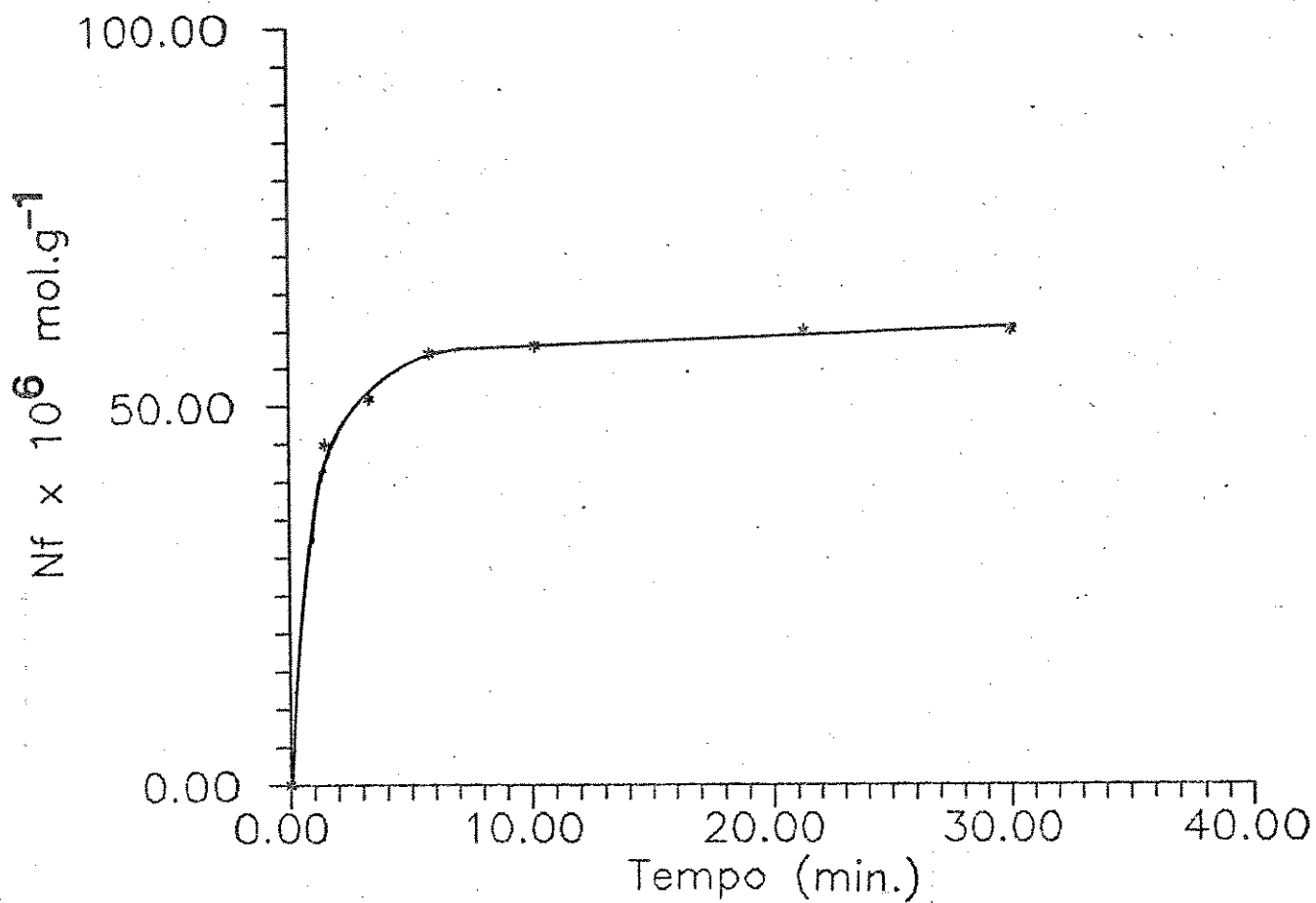


Figura 5: Adsorção de Cr(VI) em função do tempo.

Concentração inicial de cromo(VI) = $8 \times 10^{-4} \text{ M}$.

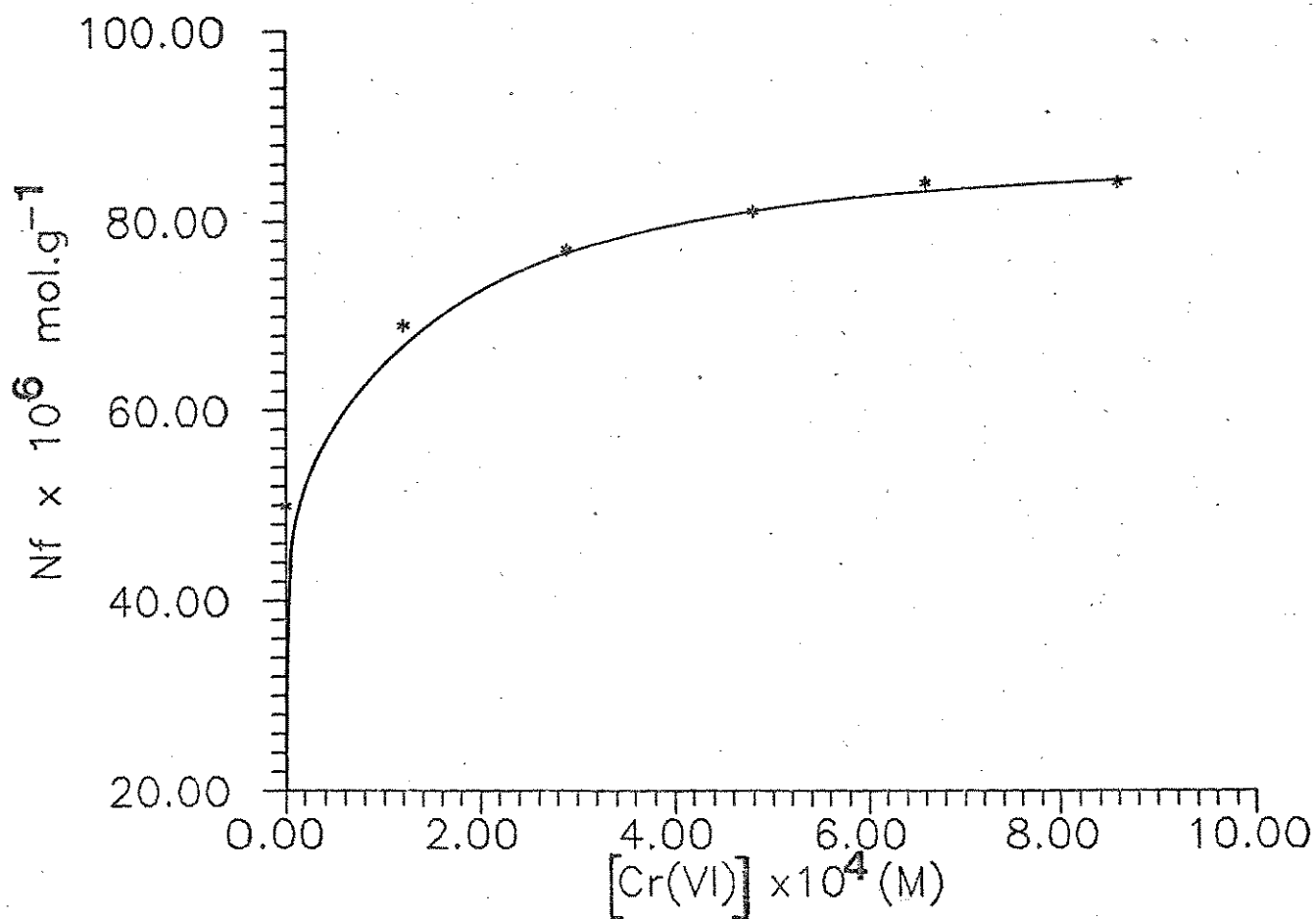


Figura 6: Adsorção de Cr(VI) pela SiZr em função da concentração de equilíbrio do sobrenadante. Tempo de agitação = 30 minutos.

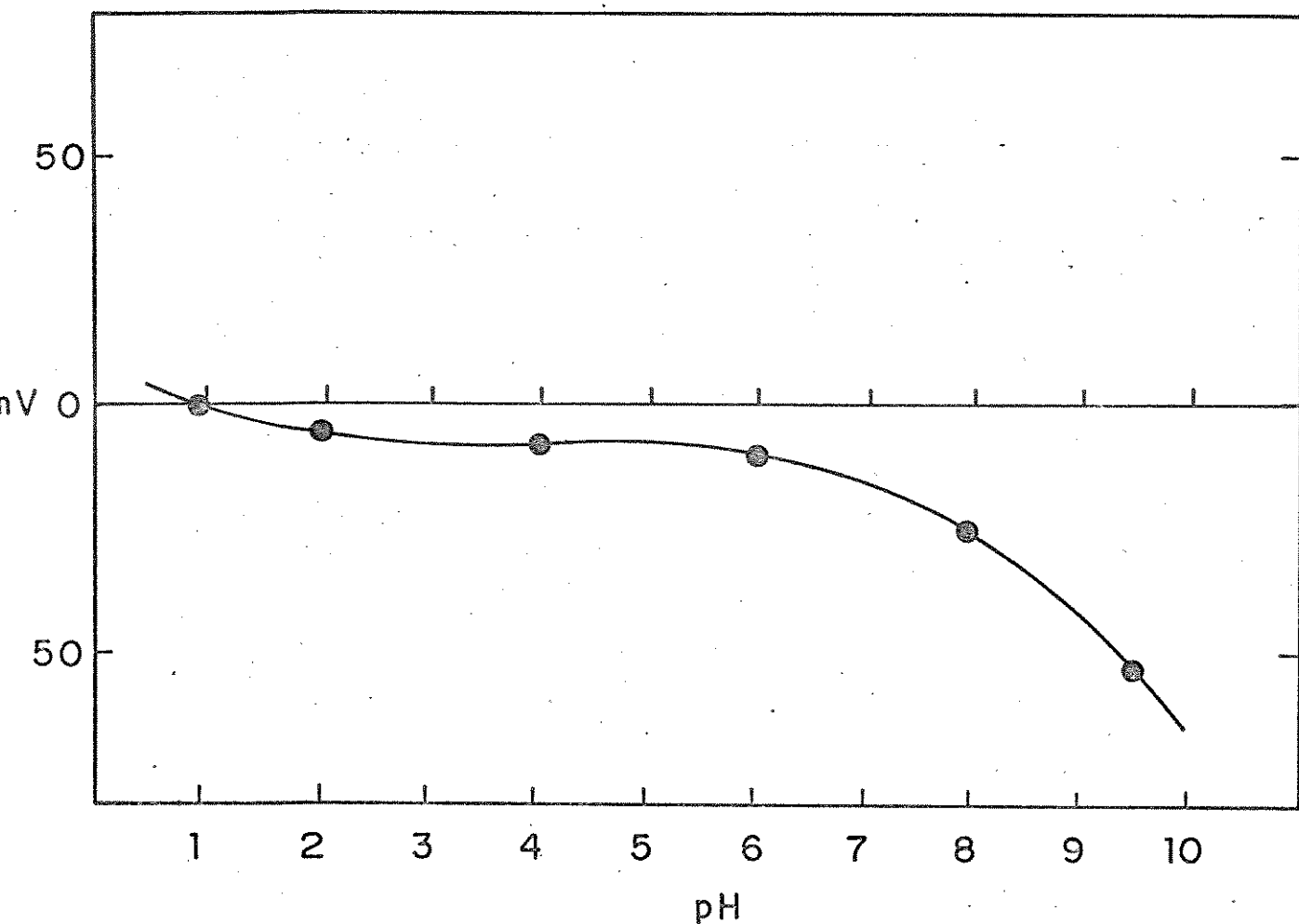


Figura 7: Gráfico *pH* versus *potencial zeta* para determinação do ponto de carga zero da sílica gel por eletroforese (referência 16). O valor de PCZ é o valor de pH onde o potencial zeta é igual a zero.

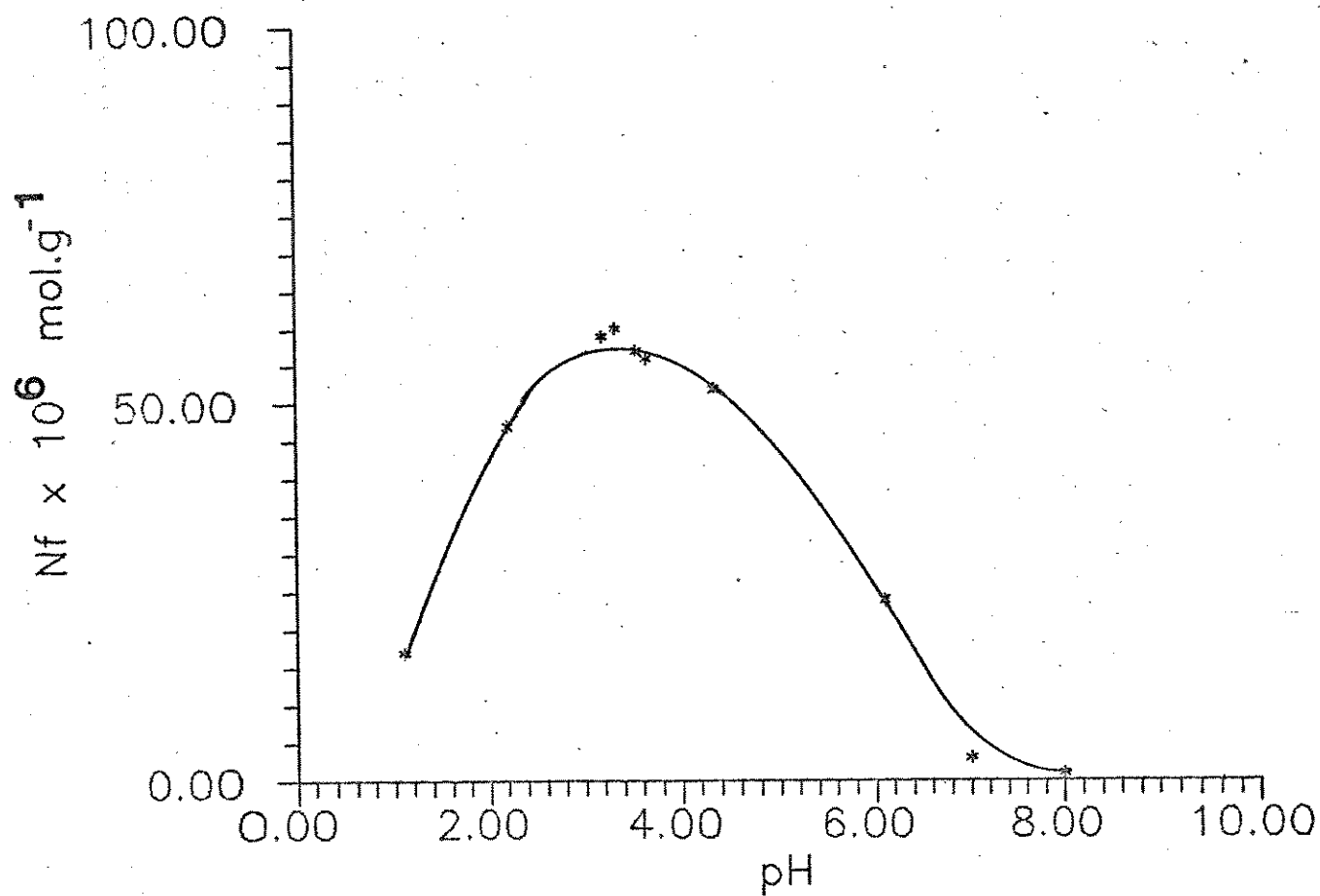


Figura 8: Adsorção de Cr(VI) pela SiZr em função do pH.
Concentração inicial de Cr(VI) = 8×10^{-4} M.

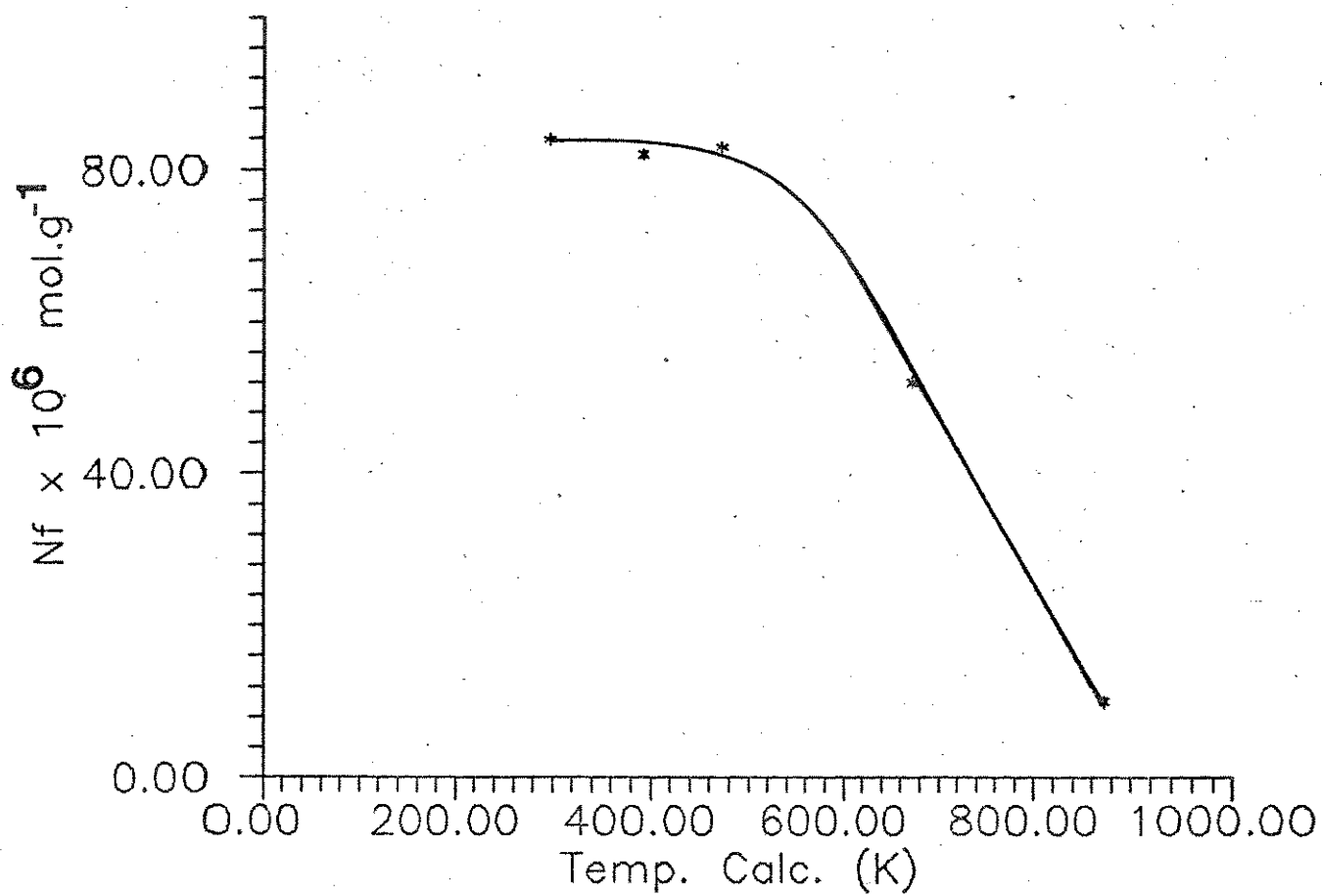


Figura 9: Adsorção de Cr(VI) em função da temperatura de calcinação da SiZr.

4.5 - Pré-concentração de cromo(VI) e especiação cromo(III)-cromo(VI)

Devido ao fato do material adsorver cromo(VI) em meio ácido e não adsorver em meio básico, foi possível fazer pré-concentração do metal usando-se uma coluna empacotada com SiZr.

A amostra é percolada pela coluna em pH = 3, ficando os íons dicromato retidos na superfície do sólido. Depois é feita a eluição destes íons por uma solução alcalina que é passada pela coluna em fluxo reverso. Nos testes realizados, todo o cromo(VI) presente na amostra foi retido na coluna e recuperado na eluição. Os dados estão na tabela 5.

Além da pré-concentração, a SiZr permite fazer a especiação entre cromo(III) e cromo(VI) pelo fato do primeiro não ficar retido na superfície do material em pH ácido.

Os dados obtidos nos experimentos de especiação entre cromo(III) e cromo(VI) também estão na tabela 5.

4.6 - Sistema de análise por injeção em fluxo (FIA)

A reação entre cromo(VI) e 1,5-difenilcarbazida é a base do método espectrofotométrico mais sensível para determinação de pequenas quantidades do metal [87,88]. Este método foi adaptado para sistemas de análise por injeção em fluxo para permitir análises rápidas e precisas de amostras contendo essa

Tabela 5: Pré-concentração de cromo(VI) e especiação Cr(III)-Cr(VI).

Cr(VI) (μmol) adicionado	Cr(III) (μmol) adicionado	Cr(VI) (μmol) recuperado	eluente
0,67 ¹	----	0,69 $\pm$ 0,03	NaOH 0,01M
0,67 ¹	----	0,69 $\pm$ 0,03	THAM 0,10M
0,73 ²	2,0	0,76 $\pm$ 0,03	NaOH 0,01M
0,67 ¹	20,0	0,67 $\pm$ 0,03	NaOH 0,01M

¹ concentração de Cr(VI) = 0,174 ppm; ² concentração de Cr(VI) = 0,19 ppm; volume de solução percolado pela coluna = 200 ml.

espécie [91,96].

Neste trabalho foi acoplado ao sistema uma microcoluna empacotada com SiZr onde é feita a pré-concentração em linha, permitindo assim a determinação seletiva de cromo(VI) em níveis de traços.

Alguns parâmetros usados neste sistema foram tirados da literatura, como as concentrações e vazões ($1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) de 1,5-difenilcarbazida e ácido nítrico 0,8 M [93].

O processo de pré-concentração e eluição foi testado previamente em coluna (seção 4.5), sendo aqui adaptado à microcoluna. A eluição foi feita com THAM 0,1 M, porque o hidróxido de sódio, sendo uma base forte, ataca a superfície do material na microcoluna, não havendo reprodutibilidade dos picos

de absorvância.

Para verificação da linearidade do método foi usado uma solução de referência de cromo(VI) 50 ppb, fazendo-se injeções de 10 a 100 segundos (figura 10). Os dados obtidos estão na tabela 6. A equação obtida para esta curva analítica foi $A = 0,968 m + 0,005$, onde A = altura do pico (absorvância), m = massa de Cr(VI) injetada (μg), e o coeficiente de correlação linear $r = 0,999$.

Os tempos de injeções das amostras devem ser ajustados de maneira a se obter um valor de altura de pico dentro da faixa usada na curva analítica. Para amostras com concentrações de cromo(VI) em torno de 10 ppb foram usados tempos de injeções de 100 segundos. A medida que a concentração vai diminuindo é necessário aumentar-se o tempo de injeção. O sistema foi testado para amostras até concentrações de 2 ppb de cromo(VI), usando-se tempos de injeções de 500 segundos, obtendo-se picos com absorvância de 0,063 para vazões de injeção de $3,4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

Quando usada vazão da amostra de $3,4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ todo cromo(VI) foi adsorvido na microlcoluna. Isso foi comprovado fazendo-se injeções de amostras de 1.000, 100 e 10 ppb, nos tempos de 10, 100 e 1.000 segundos, respectivamente, e obtendo-se valores de absorvância iguais nos três casos.

Não foi feita otimização completa do sistema para se encontrar as melhores condições de funcionamento. Entretanto algumas possibilidades podem ser discutidas.

Por exemplo, um grande aumento na vazão da amostra

diminuiria os tempos de injeções necessários, tornando assim as análises mais rápidas. Por outro lado, isso também poderia causar adsorção incompleta do cromo(VI) na microcoluna. O funcionamento do sistema com adsorção menor que 100% poderia também ser possível, sendo necessário, para isso, o uso de mais de uma solução de referência para a construção da curva analítica, com concentrações próximas às concentrações das amostras. O limite de detecção do sistema poderia variar, neste caso, dependendo das condições de ajuste dos parâmetros de funcionamento.

Tabela 6: Curva analítica.

t_i (seg.)	V_i (ml)	m_i (μg)	absorbância
10	0,57	0,028	0,028
40	2,27	0,113	0,119
70	3,97	0,198	0,201
100	5,67	0,283	0,275

Concentração do padrão de Cr(VI) = 50 ppb; vazão da amostra = $3,4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; t_i = tempo de injeção; V_i = volume de solução injetado; m_i = massa de Cr(VI) injetada.

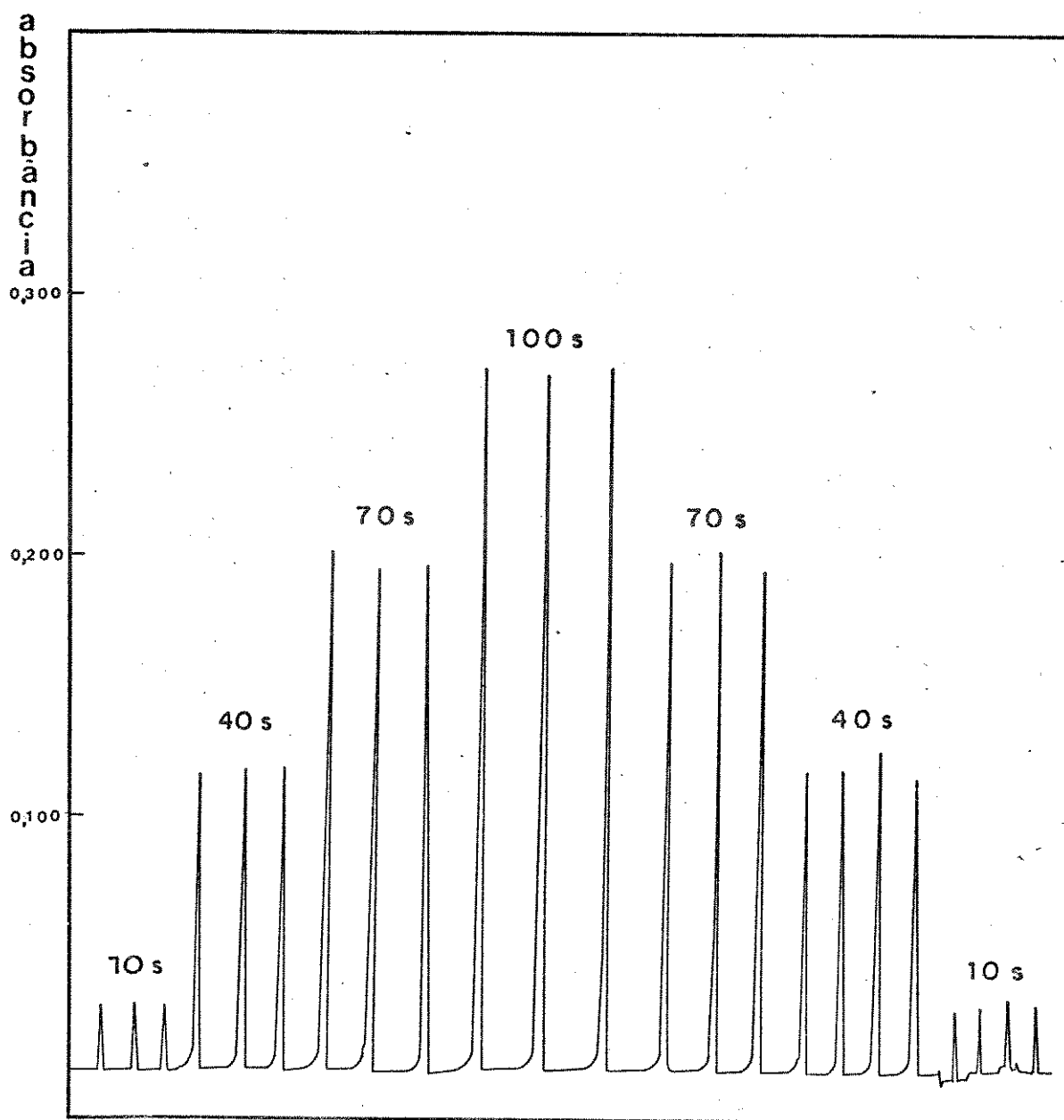


Figura 10: Verificação da linearidade. Concentração do padrão de Cr(VI) = 50 ppb; tempos de injeções: 10, 40, 70 e 100 segundos; vazão da amostra = $3,4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; velocidade do registrador = $15 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$.

4.6.1) Desvio padrão relativo

Na tabela 7 estão os dados obtidos na determinação do desvio padrão relativo.

Os valores de rsd estão razoáveis em comparação com resultados obtidos por outros métodos para determinação de cromo(VI) em concentrações aproximadamente nos mesmos níveis, isto é, usando-se forno de grafite [97,98].

Tabela 7: Desvio padrão relativo (rsd) na determinação de cromo(VI) pelo sistema de FIA.

ni	ti (seg.)	[Cr(VI)] (ppb)	$\bar{X}$ (absorbância)	rsd (%)
10	500	2	0,063	2,8
10	200	10	0,114	2,1
10	60	30	0,110	2,1
10	40	50	0,123	2,5

Vazão da amostra = $3,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; ni = número de injeções; ti = tempo das injeções; $\bar{X}$ = média dos valores de absorbância obtidos.

4.6.2 - Estudos de interferência

Os resultados desses estudos estão na tabela 8. O fator de interferência listado na última coluna foi calculado pela razão da absorbância da solução binária de cromo(VI) e interferente e a absorbância da solução padrão pura de cromo(VI). Fator de interferência 1 significa que não houve interferência, maior que 1 significa um sinal maior que o esperado e menor que 1 significa sinal menor que o esperado.

Devido ao fato da SiZr apresentar sítios positivos em meio ácido, os cátions não são adsorvidos e, conseqüentemente, não são interferentes. As exceções são Fe(III), em concentrações 20 vezes maior que a concentração de Cr(VI), e Ce(IV), que apresentam interferência significativa. Isto deve-se ao fato destes dois cátions apresentarem maior constante de hidrólise [99]. O Ce(IV) modifica as propriedades do material de maneira irreversível, isto é, sinais obtidos antes da injeção de uma amostra contaminada com Ce(IV) não são reproduzidos depois. Ele fixa-se na superfície da SiZr e não é retirado na eluição com THAM 0,1 M. Com o Fe(III) isso não ocorre, após a eluição o material recupera suas propriedades anteriores e há repetição dos resultados. O Ce(IV) dificilmente será encontrado em amostras naturais, tendo sido testado na tentativa de oxidar o cromo(III) presente na amostra a cromo(VI) para determinação de cromo total pelo sistema.

Os ânions apresentam maior interferência que os cátions, porque o material é um trocador aniônico em meio ácido.

Tabela 8: Estudos de interferência.

ion	adicionado como	concentração (ppm)	fator de interferência
Cr(III)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	5	1,00
Hg(II)	HgCl_2	5	0,98
Mn(II)	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5	0,98
Cu(II)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	1,02
Fe(III)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	0,98
		2	0,96
		3	0,93
Ce(III)	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5	1,01
Ce(IV)	$\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$	0,1	0,93
		0,5	**
Mo(VI)	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,1	1,00
		1	0,98
V(V)	NH_4VO_3	1	0,97
		3	1,01
		5	1,04
SO_4^{2-}	H_2SO_4	0,1	0,94
		0,5	0,92
		1	0,83
MnO_4^-	KMnO_4	1	0,99
		5	0,89
PO_4^{3-}	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,01	0,98
		0,05	0,94
		0,1	0,83
		1	0,84

Concentração de Cr(VI) nas amostras e no padrão: 0,1 ppm.

** mudou as propriedades do material.

Os dois maiores interferentes são sulfato e fosfato, confirmando a observação prévia feita por Boichinova et.al. [53], que descreveu a maior afinidade destes dois íons pelo óxido de zircônio(IV) hidratado. Como todas as soluções usadas serão acidificadas com ácido clorídrico ou nítrico as concentrações de Cl^- ou NO_3^- estarão em torno de 10^{-3}M , sendo que os efeitos da interferência destes ânions serão iguais tanto nas amostras como nas soluções de referência.

4.6.3 Análise de amostra real

Na tabela 9 estão os resultados das análises de cromo(VI) por FIA e pelo método manual com difenilcarbazida das amostras de água do lago da Unicamp, dopadas com o metal.

As concordâncias dos resultados obtidos pelos dois métodos é boa.

4.7 - Adsorção de peróxido de hidrogênio

A adsorção de peróxido de hidrogênio sobre SiZr foi evidenciada pelo fato do material oxidar iodeto (I^-) a iodo (I_2) em meio ácido.

As primeiras observações foram feitas quando SiZr foi agitada com solução de H_2O_2 , lavada com água deionizada e depois, quando misturada com iodeto ocorreu a oxidação deste a iodo. Posteriormente foi verificado que, mesmo após filtração e

Tabela 9: Amostra de água do lago da Unicamp, dopada com Cr(VI). Comparação dos resultados analíticos.

amostra	método manual DPC (ppm)	FIA (ppm)
1	0,20	0,18
2	0,13	0,12
3	0,055	0,050

secagem do material em linha de vácuo, o mesmo mantinha sua capacidade de oxidação.

Foi então determinada a quantidade de H_2O_2 presente na superfície. Isso foi feito usando-se a própria reação de oxidação do iodeto a iodo em meio ácido, e titulação do iodo formado com tiosulfato de sódio, usando-se amido como indicador.

Foi determinada a quantidade adsorvida logo após a síntese e foi acompanhada a decomposição do peróxido na superfície com o tempo. Na tabela 10 estão os dados obtidos.

Podemos observar, pela figura 11, que ocorre uma decomposição contínua do H_2O_2 na superfície, que é mais acentuada nos primeiros 5 dias, e menos intensa depois, sendo que após 33 dias da síntese ainda restam 53% do peróxido inicialmente encontrado sobre o material.

O peróxido de hidrogênio apresenta propriedades catalíticas em algumas reações orgânicas como oxidação de hidrocarbonetos [78,79]. A fixação sobre um suporte sólido de maneira estável apresentaria vantagens como fácil separação do meio reacional, e também poderiam ser feitas reações catalizadas por H_2O_2 sem a presença de água, o que não é possível se for usado o produto não suportado.

Tabela 10: Decomposição do peróxido na superfície da SiZr em função do tempo.

tempo (dias)	Nf ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
0	117
1	107
5	87
7	82
13	77
33	62

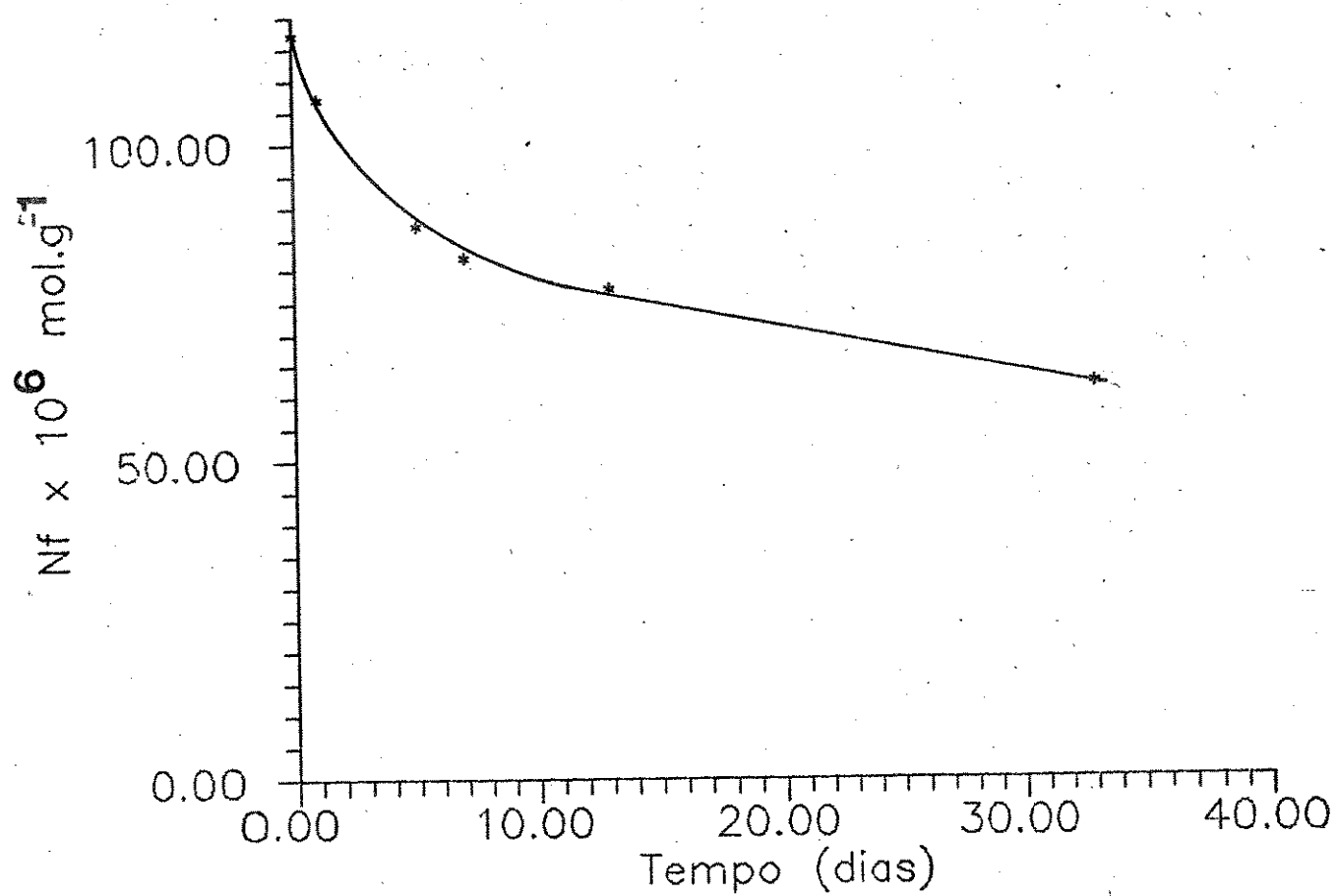


Figura 11: Decomposição do peróxido de hidrogênio na superfície da SiZr em função do tempo.

V - CONCLUSÕES

Neste trabalho foi feita a síntese, caracterização e aplicações do óxido de zircônio(IV) enxertado na superfície da sílica gel (SiZr).

Foi obtido um material com boa estabilidade química, alta área superficial, com a espécie ativa altamente dispersa sobre a superfície, com boa rigidez e estabilidade mecânica, apropriado para ser usado em coluna e também facilmente separável de soluções quando usado para adsorção.

A SiZr sintetizada com tetracloreto de zircônio(IV) apresentou uma maior quantidade de metal na superfície que a sintetizada com oxiclreto de zircônio(IV), mesmo assim a segunda demonstrou ser eficiente para adsorção de cromo(VI).

Os espectros de XPS confirmaram a presença de ZrO_2 na superfície do material.

O óxido de zircônio(IV) enxertado na superfície da sílica gel manteve sua capacidade de adsorver íons dicromato de soluções ácidas. O máximo de adsorção ocorreu em valores de pH entre 3 e 4, sendo que em meio alcalino não houve adsorção. O íon cromo(III) não é adsorvido pelo material em meio ácido. Essas características permitiram o uso do material para pré-concentração de cromo(VI) e especiação cromo(III)-cromo(VI) [100].

O sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) foi testado com sucesso para análise de Cr(VI) em águas naturais. Os resultados das análises de águas do lago da Unicamp, dopadas com o

metal apresentaram boa concordância com os resultados das análises pelo método manual com difenilcarbazida.

Este sistema apresenta como vantagens a facilidade e baixo custo para montagem e operação, sendo capaz de realizar determinação de cromo(VI), em níveis de traços, em presença de cromo(III) e outros interferentes estudados. A interferência dos cátions é pequena. Os ânions apresentam maior interferência sendo que os íons fosfato e sulfato são os dois maiores interferentes [101].

A SiZr apresentou a capacidade de adsorver peróxido de hidrogênio e manter essa espécie de forma estável em sua superfície mesmo após secagem sob vácuo. Esse material oxida íons iodeto (I^-) a iodo (I_2) em soluções aquosas.

A capacidade de oxidação apresentada pela SiZr com H_2O_2 na sua superfície pode eventualmente ser útil para outras aplicações do material, por exemplo, como catalizador em reações orgânicas como oxidação de hidrocarbonetos.

VI) BIBLIOGRAFIA

- 1) G.C.Bond, S.Flamerz and R.Sukri, Faraday Discuss. Chem. Soc., 87 (1989) 65.
- 2) Y.S.Jim, A.Auroux and J.C.Vedrine, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 85 (1989) 4179.
- 3) K.R.P.Sabu, K.V.C.Rao and C.G.R.Nair, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64 (1991) 1920.
- 4) J.M.Jehng and I.E.Wachs, J. Phys. Chem., 95 (1991) 7373.
- 5) N.K.Nag and F.E.Massoth, J. Catal., 124 (1990) 127.
- 6) F.Roozeboon, T.Fransen, P.Mars and P.J.Gellings, Z. Anorg. Allg. Chem., 449 (1979) 25.
- 7) T.Kataoka and J.A.Dumesic, J. Catal., 112 (1988) 66.
- 8) K.Unger, Angew. Chem. Internat. Edit., 11(4) (1972) 267.
- 9) V.B.Aleskovskii and A.Ya.Yuffa, Zhurnal Vses. Khim. Ob-va im. D.I. Mendeleeva, 34(3) (1989) 29.
- 10) A.Clearfield, "Inorganic Ion Exchange Materials", CRC Press,

Inc., Boca Raton, Florida, 1982.

- 11) R.K.Iler, "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York, 1979.
- 12) W.C.Moreira, "Propriedades de Troca Iônica do Cloreto de Piridínio Imobilizado Sobre Silica Gel", Tese de Mestrado, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas-SP, 1986.
- 13) P.V.D.Voort, I.Gillis-D'Hamers, K.C.Vrancken and E.F.Vansant, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87 (1991) 3899.
- 14) V.A.Tertykh and L.A.Belyakova, Zhurnal Vses. Khim. Ob-va im. D.I. Mendeleeva, 34(3) (1989) 107.
- 15) G.V.Kudryavtsev and S.M.Staroverov, Zhurnal Vses. Khim. Ob-va im. D.I. Mendeleeva, 34(3) (1989) 20.
- 16) J.P.Brunelle, Pure and Appl. Chem., 50 (1978) 1211.
- 17) F.Quignard, C.Lecuyer, C.Bougault, L.Lefebvre, A.Choplin, D.Olivier and J.M.Basset, Inorg. Chem., 31 (1992) 928.
- 18) A.M.Velodin, O.S.Alekseev, V.A.Bol'shov and Yu.A.Ryndin, Kinet. Katal., 31(1) (1990) 155.

- 19) P.A.Burke and E.I.Ko, J. Catal., 129 (1991) 38.
- 20) J.M.Jehng and I.E.Wachs, J. Mol. Catal., 67 (1991) 369.
- 21) L.T.Kubota, Y.Gushikem, S.Castro and J.C.Moreira, Colloids Surf., 57 (1991) 11.
- 22) L.T.Kubota, Y.Gushikem and J.C.Moreira, Analyst, 116 (1991) 281.
- 23) T.Lui, M.Forissier, G.Coudurier and J.C.Vedrine, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 85 (1989) 1607.
- 24) N.D.Spencer, C.J.Pereira and R.K.Grasselli, J. Catal., 126 (1990) 546.
- 25) S.Yoshida, T.Iguchi, S.Ishida and K.Tarama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 45 (1972) 376.
- 26) K.I.Slovetskaya, E.G.Aleshin, S.S.Goryashchenko, M.A.Alimov, T.N.Kucherova and G.A.Ashavskaya, Kinet. Katal., 31 (1990) 1103.
- 27) Yu.V.Plyuto, E.Stokh, I.V.Babich and A.A.Chuiko, Kinet. Katal., 32 (1991) 701.

- 28) M.Nishimura, K.Asakura and Y.Iwasawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1986) 1660.
- 29) K.Asakura and Y.Iwasawa, J. Phys. Chem., 95 (1991) 1711.
- 30) T.Tanaka, Y.Nishimura, S.Kawasaki, M.Ooe, T.Funabiki and S.Yoshida, J. Catal., 118 (1989) 327.
- 31) L.I.Kuznetsova, D.A.Karelin, V.G.Chumakov and S.V.Kachin, React. Kinet. Catal. Lett., 44 (1991) 401.
- 32) C.R.Deltcheff, M.Amirouche, G.Hervé, M.Fournier, M.Che and J.M.Tatibouet, J. Catal. 126 (1990) 591.
- 33) K.Asakura and Y.Iwasawa, Chem. Lett., (1986) 859.
- 34) U.Deschler, P.Kleinschmit and P.Panster, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 25 (1986) 236.
- 35) Y.Gushikem and W.C.Moreira, Colloids Surf., 25 (1987) 155.
- 36) E.I.S.Andreotti and Y.Gushikem, J. Colloid Interface Sci., 142 (1991) 97.
- 37) R.Kocjan and S.Przeszlakovski, Talanta, 39 (1992) 63.

- 38) M.S.Iamamoto and Y.Gushikem, *Analyst*, 114 (1989) 983.
- 39) J.C.Moreira and Y.Gushikem, *Anal. Chim. Acta*, 176 (1985) 263.
- 40) K.Terada, *Analytical Sci.*, 7 (1991) 187.
- 41) S.Watanesk and A.A.Schilt, *Talanta*, 33 (1986) 895.
- 42) K.K.Unger, N.Becker and P.Roumeliotis, *J. Chromat.*, 125 (1976) 115.
- 43) R.W.Stout and J.J.De Stefano, *J. Chromat.*, 326 (1985) 63.
- 44) G.Czabo, K.Offenmuller and E.Csató, *Anal. Chem.*, 60 (1988) 213.
- 45) D.Britz and G.H.Nancollas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 3861.
- 46) C.B.Amphlet, L.A.McDonald and M.J.Redman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 6 (1958) 236.
- 47) J.B.Stankovic, S.K.Milonjic, M.M.Kopečni and T.S.Ceranic, *Colloids Surf.*, 46 (1990) 283.
- 48) J.Randon, A.Larbot, C.Guiard, L.Cot, M.Lindheimer and S.Partyka, *Colloids Surf.*, 52 (1991) 241.

- 49) S.Ardizzone, G.Bassi and G.Liborio, Colloids Surf., 51 (1990) 207.
- 50) S.Ardizzone and G.Bassi, J. Eletroanal. Chem., 300 (1991) 585.
- 51) J.Regai, S.Tobia and M. El-Saidi, Colloids Surf., 58 (1991) 363.
- 52) S.K.Milonjic, Z.E.Ilic and M.M.Kopecni, Colloids Surf., 6 (1983) 167.
- 53) E.S.Boichinova and Ts.P.Tsaikov, J. Appl. Chem. USSR, 55 (1982) 46.
- 54) V.V.Strelko, S.A.Khainakov, A.P.Kvashenko, V.N.Belyakov and A.I.Bortum, J. Appl. Chem. USSR, 61 (1988) 1922.
- 55) A.K.Sen and U.C.Ghosh, J. Indian Chem. Soc., 57 (1980) 103.
- 56) J.Ruzicka and E.H.Hansen, "Flow Injection Analysis", John Wiley & Sons, New York, 1981.
- 57) L.C.Shpigun, J. Anal. Chem., 45 (1990) 751.
- 58) J.Ruzicka and E.H.Hansen, Anal. Chim. Acta, 179 (1986) 1.

- 59) J.Ruzicka and E.H.Hansen, Anal. Chim. Acta, 78 (1975) 145.
- 60) D.Chen, M.D.L.Castro and M.Valcárcel, Analyst, 116 (1991) 1095.
- 61) T.M.Florence and G.E.Batley, CRC Crit. Rev. Anal. Chem., 9 (1980) 219.
- 62) E.Berman, "Toxic Metals and Their Analysis", Heyden, London, 1980.
- 63) S.K.Majumdar and A.K.De, Anal. Chim., 32 (1960) 1337.
- 64) G.Fang and C.Miao, Analyst, 110 (1985) 65.
- 65) C.A.Johnson, Anal. Chim. Acta, 238 (1990) 273.
- 66) P.D.Blundy, Analyst, 83 (1958) 555.
- 67) M.R.Midgett and M.J.Fishman, At. Absorption Newsletter, 6(6) (1967) 128.
- 68) J.H.Shofstahl, L.Keck and J.K.Hardy, Mikrochim. Acta [Wien] (1989)II 67.
- 69) C.Elleouet, F.Quentel and C.Madec, Anal. Chim. Acta, 257 (1992) 301.

- 70) K.E.Kollins, P.S.Bonato, C.Archundia, M.E.L.R.Queiroz and C.H.Collins, *Chromatographia*, 26 (1988) 160.
- 71) I.S.Krull, D.Bushee, R.N.Savage, R.G.Schleicher and S.B.Smith,Jr., *Anal. Lett.*, 15(A3) (1982) 267.
- 72) T.Williams, P.Jones and L.Ebdon, *J. Chromat.*, 482 (1989) 361.
- 73) S.Ahmad, R.C.Murthy and S.V.Chandra, *Analyst*, 115 (1990) 287.
- 74) J.C.de Andrade,J.C.Rocha, and N.Baccan, *Analyst*, 110 (1985) 197.
- 75) M.J.Whitaker, *Anal. Chim. Acta*, 174 (1985) 375.
- 76) J.Ruz, A.Rios, M.D.L.Castro and M.Valcárcel, *Anal. Chim. Acta*, 186 (1986) 139.
- 77) A.G.Cox, I.G.Cook and C.W.McLead, *Analyst*, 110 (1985) 331.
- 78) A.M.Elchyan and G.L.Grigoryan, *Kinet. Katal.*, 30 (1989) 402.
- 79) E.A.Karakhanov, S.Yu Narin and A.G.Dedov, *Appl. Organomet. Chem.*, 5 (1991) 445.

- 80) A.Zh. Arutyunyan, G.L.Grigoryan and A.B.Nalbandyan, Kinet. Katal., 28 (1987) 969.
- 81) A.Zh.Arutyunyan, K.G.Gazaryan, T.A.Garibyan, G.L.Grigoryan and A.B.Nalbandyan, Kinet.Katal., 29 (1988) 754.
- 82) A.M.R.Gonsalves, R.A.W.Johnstone, M.M.Pereira and J.Shaw, J. Chem. Research, (1991) 2101.
- 83) T.Yamaguchi, T.Takanari, T.M.Salama and K.Tanabe, Catal Lett., 4 (1990) 1.
- 84) A.I.Vogel, "Química Orgânica", Vol. 1, 3º Ed., Ao Livro Técnico S.A. e EDUSP, Rio de Janeiro, 1971.
- 85) A.I.Vogel, "Análise Inorgânica Quantitativa", 4º Ed., Guanabara, Rio de Janeiro, 1981.
- 86) S.Brunauer, P.Emmett and E.Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309.
- 87) E.B.Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 2º Ed., Interscience, New York, 1950.
- 88) Z.Marczenko, "Spectrophotometric Determination of Elements", Ellis Horwood, Chichester, 1976.

- 89) M.Ya Khods, V.M.Cherkashenko, N.V.Krivosheev, V.R.Galakhov, S.N.Nemnonov, E.Z.Kurmaev and V.A.Gubanov, Inorganic Materials, 21 (1985) 1800.
- 90) J.B.Goodenough, R.Manoharan and M.Paranthaman, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 2075.
- 91) S.S.Jorgensen and M.A.B.Regitano, Analyst, 105 (1980) 292.
- 92) J.Ruzicka, E.H.Hansen and A.U.Ramsing, Anal. Chim. Acta., 134 (1982) 55.
- 93) J.C.Andrade, J.C.Rocha, C.Pasquini and N.Baccan, Analyst, 108 (1983) 621.
- 94) J.C.Andrade, J.C.Rocha and N.Baccan, Analyst, 109 (1984) 645.
- 95) T.P.Lynch, N.J.Kernoghan and J.N.Wilson, Analyst, 109 (1984) 839.
- 96) C.Pasquini and W.A.Oliveira, Anal. Chem., 57 (1985) 2575.
- 97) T.D.Martin and J.K.Riley, At. Spectrosc., 3 (1982) 174.
- 98) A.Mazzucatelli, C.Minoia, L.Pazzoli and L.Ariati, At. Spectrosc., 4 (1983) 182.

- 99) C.F.Baes and R.E.Mesmer, "The hydrolisis of cations", John Wiley & Sons, New York, 1976.
- 100) Y.Gushikem, C.R.M.Peixoto and L.T.Kubota, "New Developments in Ion Exchange", Kodansha-Elsevier, 1991, p.607.
- 101) Y.Gushikem, C.R.M.Peixoto and N.Baccan, Analyst, 117 (1992) (no prelo).