

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

***ESTUDO DA REDUÇÃO DE Cr(VI)
POR ÁCIDO NÍTRICO***

JOSÉ FRANCISCO LUGO RIVERA
TESE DE DOUTORADO

ORIENTADORA: PROF^a DR^a CAROL HOLLINGWORTH COLLINS

CAMPINAS
1997

9055890

N.º CHAMADA:
UNICAMP
L968e
V. Ex.
TOMBO 30573
PROC. 281193
C D
PREÇO R\$ 11,00
DATA 24/05/97
N.º CPD

CM-00099465-9

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

L968e Lugo Rivera, José Francisco
Estudo da redução de Cr(VI) por ácido nítrico. / José
Francisco Lugo Rivera. -- Campinas, [SP : s.n.], 1997.

Orientadora: Carol Hollingworth Collins.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

I. Cromo. 2. Redox ácido. 3. *Especiação. I. Collins,
Carol Hollingworth. II. Universidade Estadual de Campi-
nas. Instituto de Química. III. Título.



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

Con el más profundo amor por mi Familia les dedico este trabajo

Para mi esposa Yolanda Silva

Para mis hijos queridos Leonardo

Octavio

Francisco

Para mis Padres

Gonzalo Lugo Escobar

Rosa Rivera de Lugo

Para mis Hermanos

Saúl

Claudia

Gonzalo

Octavio

Rosa

Para todos mis sobrinos, familiares y amigos.

Agradecimento especial

À Profª Drª Carol K. Collins, pela excelente orientação deste trabalho, pela liberdade que me foi otorgada no desenvolvimento deste projeto de tese, pelas suas oportunas intervenções nos momentos críticos no decorrer deste trabalho e pelo seu constante apoio acadêmico e especialmente moral, mas principalmente por me dar a oportunidade de demonstrar que não tem causa que possa obstruir o desejo por conhecer. Nem todas as palavras seriam suficientes para expressar me mais profundo agradecimento e admiração.

Obrigado Professora.

Agradecimentos

- *Ào Prof. Kenneth E. Collins, pela valiosa colaboração, discussões e momentos de grata convivência.*
- *À Prof^{ta} Dr^a Isabel Cristina Sales Fontes Jardim pela sua desinteressada ajuda na correção deste trabalho.*
- *À Professora Cielita Archundia do ICBN - U.N.A.M pelas suas contribuições.*
- *À Dr^a Esperanza Avalos Díaz pelo apoio.*
- *Ào Sérgio H. Pezzin pela sua ajuda na correção deste trabalho, mas especialmente pela amizade.*
- *Aos amigos Guadalupe Albarrán, Alfredo Cruz, Juan José Rodríguez E., Rogelio C., José Cresenciano (Chano), Olga Yadira, Durón, Dolores, Jorge (Romano) e Armilde pela amizade.*
- *Ào grupo do cromo Emerson, Marck, Serra e Marcelo.*
- *Ào Joãozinho pelo auxílio no laboratório e pela amizade.*
- *Ào Walter pela sua ajuda.*
- *Aos amigos e colegas do laboratório de cromatografia e radioquímica Hormezino, Claudio, Lúcia, Dedé, Fátima, Fânia, Rosana, Claudia, Carminha, Chico, Paulão, Sônia, Luis (atropelo) e Zuin pela boa e alegre convivência.*
- *À vizinhança da Rua Cónego Manuel García pela sua amizade desinteressada.*
- *À Universidad Autónoma de Zacatecas pelo apoio e oportunidade concedida.*
- *Ào Centro Regional de Estudios Nucleares - U.A.Z, pela oportunidade concedida.*
- *Aos colegas do C R E N - U A Z, Ríos, Pinedo, Juan Antonio, Victor, Manzanares, René, Polo, Fernando, Valentín, Nacho, Mundo, Sergio, Chelo, Hugo e Romulo.*
- *Aos funcionários do C R E N - U A Z Doña Tere, Sra. Magda, Sra. Irene, Rosy, Paty, Doña Elsa, Mario e Javier.*
- *Aos colegas da Facultad de Ciencias Químicas-U A Z.*
- *Ào Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (C O N A C Y T) pelo apoio financiero.*
- *À C A P E S pelo apoio financiero*
- *À U N T C A M P e ao Instituto de Química pela oportunidade.*
- *Aos professores e funcionários do Instituto de Química da U N T C A M P que, direta ou indiretamente ajudaram no decorrer deste trabalho.*
- *A todos aqueles que passaram, estão passando e passarão pelo grupo C²B.*
- *A todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho se realizasse.*

Obrigado

| | | |
|---------|--|-------|
| | ÍNDICE | |
| | LISTA DE FIGURAS | v |
| | LISTA DE TABELAS | ix |
| | RESUMO | xi |
| | ABSTRACT | xii |
| | CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 | INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.2 | A PRODUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE..... | 1 |
| 1.3 | O CARÁTER TOXICOLÓGICO DO CROMO HEXAVALENTE..... | 2 |
| 1.4 | O CARÁTER ESSENCIAL DO CROMO TRIVALENTE..... | 4 |
| 1.5 | OS PROBLEMAS ANALÍTICOS ASSOCIADOS AO CROMO..... | 5 |
| 1.6 | REFERÊNCIAS..... | 7 |
| | CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA: A QUÍMICA DO CROMO | 8 |
| 2.1 | ORIGEM, PRODUÇÃO E PROPRIEDADES FÍSICAS DO ELEMENTO CROMO..... | 8 |
| 2.2 | ASPECTOS QUÍMICOS GERAIS..... | 10 |
| 2.3 | A QUÍMICA DO Cr(VI) EM SOLUÇÃO..... | 11 |
| 2.3.1 | OS COMPOSTOS DE Cr(VI)..... | 11 |
| 2.3.2 | CARACTERÍSTICAS DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE Cr(VI)..... | 12 |
| 2.3.3 | AS ESPÉCIES HIDROLÍTICAS DE Cr(VI); EQUILÍBRIO QUÍMICO | 14 |
| 2.3.4 | A COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE Cr(VI)..... | 20 |
| 2.3.4.1 | MODELO BASEADO NAS ESPÉCIES H_2CrO_4 , $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$ E $HCr_2O_7^-$ | 20 |
| 2.3.4.2 | MODELO BASEADO NAS ESPÉCIES H_2CrO_4 , $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} , E $Cr_2O_7^{2-}$ | 22 |
| 2.3.4.3 | MODELO BASEADO NAS ESPÉCIES CrO_4^{2-} , E $Cr_2O_7^{2-}$ | 28 |
| 2.3.5 | ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE A COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE Cr(VI)..... | 29 |
| 2.4 | A QUÍMICA DO Cr(III) EM SOLUÇÃO AQUOSA..... | 31 |
| 2.4.1 | ALGUNS COMPOSTOS DE Cr(III)..... | 31 |
| 2.4.2 | A HIDRÓLISE DOS CÁTIOS; CARACTERÍSTICAS GERAIS..... | 32 |
| 2.4.3 | O ÍON HEXAAQUO DE Cr(III), $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ | 33 |
| 2.4.3.1 | A HIDRÓLISE DE $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ | 33 |
| 2.4.3.2 | COMPLEXOS DE Cr(III)..... | 37 |
| 2.4.4 | AS ESPÉCIES POLIMÉRICAS DE Cr(III)..... | 39 |
| 2.4.4.1 | O DÍMERO..... | 41 |
| 2.4.4.2 | OS OLIGÔMEROS..... | 46 |
| 2.4.5 | A COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE Cr(III)..... | 51 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| 2.5 | COMPORTAMENTO REDOX DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE Cr(VI)..... | 55 |
| 2.5.1 | ASPECTOS GERAIS..... | 55 |
| 2.5.2 | REDUÇÃO DE Cr(VI) COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO..... | 60 |
| 2.5.3 | COMPORTAMENTO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS ÁCIDAS DE Cr(VI)..... | 64 |
| 2.6 | REFERÊNCIAS..... | 73 |
| | CAPÍTULO 3 - REVISÃO DA LITERATURA: A ESPECIAÇÃO DE Cr(VI) E Cr(III) | 81 |
| 3.1 | A ESPECIAÇÃO ENTRE Cr(VI) E Cr(III)..... | 81 |
| 3.1.1 | A ESPECIAÇÃO ENTRE Cr(VI) E Cr(III) POR PRECIPITAÇÃO..... | 82 |
| 3.1.2 | A ESPECIAÇÃO ENTRE Cr(VI) E Cr(III) POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO..... | 85 |
| 3.1.3 | A ESPECIAÇÃO ENTRE Cr(VI) E Cr(III) POR CROMATOGRAFIA... | 88 |
| 3.1.3.1 | A ESPECIAÇÃO ENTRE Cr(VI) E Cr(III) POR CROMATOGRAFIA PLANAR..... | 88 |
| 3.1.3.2 | ESPECIAÇÃO ENTRE Cr(VI) E Cr(III) POR CROMATOGRAFIA EM COLUNA..... | 90 |
| 3.1.3.2.1 | CROMATOGRAFIA EM COLUNA CLÁSSICA..... | 90 |
| 3.1.3.2.2 | CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA..... | 94 |
| 3.2 | SEPARAÇÃO DE ESPÉCIES HIDROLÍTICAS DE Cr(III) POR CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA EM COLUNA..... | 96 |
| 3.3 | REFERÊNCIAS..... | 101 |
| | CAPÍTULO 4 - OBJETIVOS | 105 |
| | CAPÍTULO 5 - PARTE EXPERIMENTAL | 106 |
| 5.1 | INTRODUÇÃO..... | 106 |
| 5.2 | ACONDICIONAMENTO DE MATERIAIS..... | 107 |
| 5.2.1 | MATERIAIS DE VIDRO DE USO COMUM..... | 107 |
| 5.2.2 | MATERIAIS DE PTFE E POLIETILENO..... | 107 |
| 5.2.3 | MATERIAIS DE VIDRO PARA O ESTOQUE DE $^{51}\text{CrCl}_3$ E SOLUÇÕES ÁCIDAS DE $^{51}\text{Cr(VI)}$ | 108 |
| 5.3 | PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS..... | 108 |
| 5.3.1 | PURIFICAÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO..... | 109 |
| 5.3.2 | PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS DE Cr(VI)..... | 109 |
| 5.3.2.1 | PURIFICAÇÃO DE DICROMATO DE SÓDIO..... | 109 |
| 5.3.2.1.1 | CARACTERÍSTICAS DO PRODUTO OBTIDO NA PURIFICAÇÃO DE DICROMATO DE SÓDIO..... | 112 |
| 5.3.2.2 | PURIFICAÇÃO DE CROMATO DE POTÁSSIO..... | 114 |
| 5.3.2.3 | PURIFICAÇÃO DE DICROMATO DE POTÁSSIO..... | 115 |
| 5.4 | PURIFICAÇÃO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA..... | 116 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 5.4.1 | PURIFICAÇÃO DE RESINA DE TROCA ANIÔNICA..... | 116 |
| 5.4.2 | PURIFICAÇÃO DE RESINA DE TROCA CATIÔNICA..... | 118 |
| 5.4.2.1 | PURIFICAÇÃO DE RESINA DE TROCA CATIÔNICA NA FORMA H ⁺ | 118 |
| 5.4.2.2 | CONVERSÃO DA FORMA H ⁺ PARA A FORMA Na ⁺ | 120 |
| 5.5 | PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS..... | 121 |
| 5.5.1 | TESTE DE ÍON CLORETO..... | 122 |
| 5.5.2 | TESTE DE ÍON SULFATO..... | 122 |
| 5.3.3 | TESTE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO..... | 123 |
| 5.5.3.1 | TESTE COM IODETO..... | 123 |
| 5.5.3.2 | TESTE COM PERMANGANATO..... | 123 |
| 5.5.4 | DETERMINAÇÃO DE CLORETO..... | 124 |
| 5.6 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL..... | 126 |
| 5.6.1 | COLUNAS PARA PURIFICAÇÃO, ESPECIAÇÃO E SEPARAÇÃO DE Cr(VI) E Cr(III)..... | 126 |
| 5.6.2 | MEDIDAS DE RADIOATIVIDADE..... | 127 |
| 5.6.3 | CARACTERIZAÇÃO DOS LOTES RADIOATIVOS DE ⁵¹ Cr..... | 130 |
| 5.6.3.1 | ANÁLISE RADIONUCLÍDICA..... | 132 |
| 5.6.3.2 | ANÁLISE RADIOQUÍMICA DO ⁵¹ Cr(III)..... | 135 |
| 5.7 | PURIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES SALINAS DE Na ₂ ⁵¹ CrO ₄ | 137 |
| 5.7.1 | SEPARAÇÃO DE Cl ⁻ DE CrO ₄ ²⁻ POR PRECIPITAÇÃO..... | 138 |
| 5.7.2 | SEPARAÇÃO DE Cl ⁻ DE CrO ₄ ²⁻ POR REDUÇÃO DO Cr(VI) COM BOROHIDRETO DE SÓDIO..... | 139 |
| 5.7.3 | SEPARAÇÃO DE Cl ⁻ DE CrO ₄ ²⁻ POR TROCA IÔNICA EM UM TROCADOR DE ÍONS INORGÂNICO..... | 143 |
| 5.7.4 | SEPARAÇÃO DE Cl ⁻ DE CrO ₄ ²⁻ POR TROCA IÔNICA USANDO RESINAS ANIÔNICAS..... | 146 |
| 5.7.4.1 | RETENÇÃO DO Cr(VI)..... | 146 |
| 5.7.4.2 | ELUIÇÃO-REDUÇÃO..... | 147 |
| 5.8 | PREPARAÇÃO DAS ESPÉCIES DE ⁵¹ Cr..... | 151 |
| 5.8.1 | PREPARAÇÃO DE ⁵¹ Cr(VI) A PARTIR DE ⁵¹ Cr(III)..... | 151 |
| 5.8.1.1 | DETERMINAÇÃO DA PUREZA DE ⁵¹ Cr(VI)..... | 152 |
| 5.8.2 | PREPARAÇÃO DE ⁵¹ Cr(III) A PARTIR DE ⁵¹ Cr(VI)..... | 153 |
| 5.9 | PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES ÁCIDAS DE Cr(VI)..... | 154 |
| 5.10 | A ESPECIAÇÃO DE Cr(VI) E Cr(III) NAS SOLUÇÕES ÁCIDAS DE Cr(VI)..... | 158 |
| 5.11 | SEPARAÇÃO DAS ESPÉCIES DE Cr(III) DAS SOLUÇÕES ÁCIDAS DE Cr(VI)..... | 162 |
| 5.12 | ESTABILIDADE DAS ESPÉCIES HIDROLÍTICAS DE Cr(III) OBTIDAS NA REDUÇÃO INDUZIDA COM H ₂ O ₂ | 164 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 5.13 | CÁLCULO DA DISTRIBUIÇÃO DA RADIOATIVIDADE ENTRE $^{51}\text{Cr(VI)}$ E AS ESPÉCIES DE $^{51}\text{Cr(III)}$ | 164 |
| 5.13.1 | INTRODUÇÃO..... | 164 |
| 5.13.2 | O COMPORTAMENTO DA RADIOATIVIDADE DO ^{51}Cr NAS SOLUÇÕES ÁCIDAS DE Cr(VI) | 167 |
| 5.14 | REFERÊNCIAS..... | 172 |
| | CAPÍTULO 6 - ANÁLISE DOS RESULTADOS | 176 |
| 6.1 | INTRODUÇÃO..... | 176 |
| 6.2 | COMPORTAMENTO DO Cr(VI) EM HNO_3 , EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO..... | 176 |
| 6.2.1 | $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-7}$ M, EM HNO_3 , 2, 1 E 0,1 M..... | 176 |
| 6.2.2 | $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-6}$ M, EM HNO_3 , 2 A 10^{-5} M..... | 178 |
| 6.2.3 | $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-5}$ M, EM HNO_3 , 2 A 10^{-4} M..... | 182 |
| 6.2.4 | $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-4}$ M, EM HNO_3 , 2 A 10^{-3} M..... | 185 |
| 6.2.5 | $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-3}$ M, EM HNO_3 , 2 A 0,01 M..... | 185 |
| 6.3 | COMPORTAMENTO DO Cr(VI) EM HNO_3 , EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Cr(VI) | 187 |
| 6.4 | ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA DE TROCA CATIONICA DOS PRODUTOS DA REDUÇÃO DO Cr(VI) | 192 |
| 6.4.1 | SOLUÇÕES ÁCIDAS DE $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-7}$ M, EM HNO_3 , 2, 1 E 0,1 M.... | 192 |
| 6.4.2 | SOLUÇÕES ÁCIDAS DE $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-6}$ M, EM HNO_3 , 2 A 10^{-5} M..... | 195 |
| 6.4.3 | SOLUÇÕES ÁCIDAS DE $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-5}$ M, EM HNO_3 , 2 A 10^{-3} M..... | 199 |
| 6.4.4 | SOLUÇÕES ÁCIDAS DE $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-4}$ M, EM HNO_3 , 2 A 10^{-2} M..... | 203 |
| 6.4.5 | SOLUÇÕES ÁCIDAS DE $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-3}$ M, EM HNO_3 , 2 A 10^{-2} M..... | 207 |
| 6.5 | ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA DE TROCA CATIONICA DOS PRODUTOS DA REDUÇÃO DO Cr(VI) INDUZIDA COM H_2O_2 | 213 |
| 6.5.1 | ANÁLISE DOS PRODUTOS DA REDUÇÃO COM H_2O_2 | 213 |
| 6.5.2 | ESTOCAGEM E ANÁLISE DAS ESPÉCIES DE $^{51}\text{Cr(III)}$ OBTIDAS NA REDUÇÃO COM H_2O_2 | 216 |
| | CAPÍTULO 7 - CONSIDERAÇÕES FINAIS | 223 |
| | APÊNDICE A | A1 |
| | APÊNDICE B | B1 |

LISTA DE FIGURAS

| Fig. | | pag. |
|------|---|------|
| 1.1 | Redução celular de cromo (VI) [9]. | 3 |
| 2.1 | Estruturas tetraédricas dos íons cromato (A) e dicromato (B). | 12 |
| 2.2 | Esquema de hidratação para $(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. As linhas pontilhadas indicam as distâncias. | 14 |
| 2.3 | Distribuição das espécies de Cr(VI) sob a base dos equilíbrios 2.23, 2.25, 2.28 e 2.30 para $C_T = 0,0075 \text{ M}$. $\bullet \text{H}_2\text{CrO}_4$; $+ \text{HCrO}_4^-$; $* \text{CrO}_4^{2-}$; $\square \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e $\times \text{HCr}_2\text{O}_7^-$. Constantes de equilíbrio tomadas da Ref. [20] para força iônica $I=0,0075 \text{ M}$. | 24 |
| 2.4 | Distribuição das espécies de Cr(VI) sob a base dos equilíbrios 2.23, 2.25 e 2.30 para $C_T = 0,0075 \text{ M}$. $\bullet \text{H}_2\text{CrO}_4$; $+ \text{HCrO}_4^-$; $* \text{CrO}_4^{2-}$ e $\square \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Constantes de equilíbrio tomadas da Ref. [20] para força iônica $I=0,0075 \text{ M}$. | 25 |
| 2.5 | Distribuição das espécies de Cr(VI) sob a base dos equilíbrios 2.23, 2.25 e 2.30 para $C_T = 0,0075 \text{ M}$. $\bullet \text{H}_2\text{CrO}_4$; $+ \text{HCrO}_4^-$; $* \text{CrO}_4^{2-}$ e $\square \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Constantes de equilíbrio tomadas da Ref. [43]. | 27 |
| 2.6 | Distribuição das espécies de Cr(VI) sob a base do equilíbrio 2.20. $\bullet \text{CrO}_4^{2-}$, $C_T=0,1 \text{ M}$; $+ \text{CrO}_4^{2-}$, $C_T = 7,5 \times 10^{-3} \text{ M}$; $\square \text{CrO}_4^{2-}$, $C_T = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$; $* \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $C_T=7,5 \times 10^{-3} \text{ M}$. Constante de equilíbrio tomada da Ref. [40]. | 30 |
| 2.7 | Estrutura octaédrica regular do íon hexaaquo de Cr(III), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. | 33 |
| 2.8 | Estruturas octaédricas dos complexos poliméricos de Cr(III). | 40 |
| 2.9 | Estruturas octaédricas do dímero de ponte simples (DPS) (a) e do dímero de ponte dupla (DPD) (b). | 41 |
| 2.10 | Estruturas octaédricas lineares [(a) e (b)] e triangular (c) para o trímero totalmente protonado. | 47 |
| 2.11 | Estrutura octaédrica para o tetrâmero totalmente protonado. | 48 |
| 2.12 | Esquema de polimerização hidrolítica de Cr(III) [77]. | 51 |
| 2.13 | Diagrama de potencial de redução para o cromo. Os potenciais indicados, expressos em volts, são os potenciais de eletrodo padrão (E°), segundo dados de Ref. [8]. | 56 |
| 2.14 | Redução de Cr(VI) a Cr(III). Interconversão entre os estados de oxidação e substratos que as provocam [42]. DMSO = dimetilsulfóxido, EDTA = etilenodiaminotetraacético. | 61 |
| 2.15 | Comportamento de $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ a nível de traço na presença de diferentes soluções. A, NaCl 0,01 M; B, NaCl 0,02 M; C, HClO_4 10^{-4} M ; D, HCl 10^{-4} M ; E, HClO_4 10^{-2} M ; F, HCl 10^{-2} M [140]. | 71 |
| 5.1 | Solubilidade (g/100 mL H_2O) de cromatos e dicromatos de sódio e potássio em função da temperatura (0-100 °C)[12]. | 110 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.2 | Espectro UV/VIS típico para a parte solúvel do produto obtido na tentativa de purificação de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. | 114 |
| 5.3 | Análise termogravimétrica (TGA) do produto obtido na tentativa de purificação de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. A linha forte é o TGA e a linha fraca a primeira derivada. | 114 |
| 5.4 | Avaliação das resinas de troca catiônica AG50W-X8, 100-200 mesh e AG50W-X8, 200-400 mesh frente à separação por cromatografia de troca catiônica de espécies hidrolíticas de Cr(III). | 122 |
| 5.5 | Linha de calibração para a determinação quantitativa de íons cloreto (g/mL) como uma função do volume gasto (mL) de uma solução aquosa de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. | 125 |
| 5.6 | Desenho típico de uma coluna de vidro usada para a purificação, especificação e separação de Cr(VI) e Cr(III). A: Comprimento da coluna, B: Comprimento do reservatório, C: Comprimento do tubo de enchimento, D: Diâmetro interno do reservatório, E: Diâmetro externo do tubo de enchimento e F: Diâmetro interno do tubo de enchimento. As dimensões da válvula de PTFE são em mm. | 126 |
| 5.7 | Esquema de decaimento do radionuclídeo ^{51}Cr para ^{51}V por captura de elétrons. | 128 |
| 5.8 | Diagrama de blocos de um sistema de contagem de raios γ (espectrômetro de cintilação sólido). | 129 |
| 5.9 | Espectro de altura de pulsos do ^{51}Cr que mostra a avaliação de dois sistemas para a contagem dos raios γ de 320 keV. | 130 |
| 5.10 | Análise espectral dos raios γ obtido do lote 7. | 133 |
| 5.11 | Decaimento radioativo para o ^{51}Cr observado a partir das contagens sucessivas dos padrões 10, 13 e 14. | 134 |
| 5.12 | Análise da pureza radioquímica dos lotes 5 (caso favorável) e 7 (caso desfavorável) relativos à presença da espécie $[\text{}^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. R representa a contagem observada na resina. | 136 |
| 5.13 | Variação da atividade em função do tempo para uma amostra de uma solução isotônica de $\text{Na}_2\text{}^{51}\text{CrO}_4$ após adição de uma solução de AgNO_3 5%. | 140 |
| 5.14 | Separação de CrO_4^{2-} e Cl^- pelo método de troca iônica em resinas utilizando membranas. | 148 |
| 5.15 | Rendimentos de retenção e eluição-redução observados no EXP. 8 da Tabela 5.9 | 150 |
| 5.16 | Especiação de Cr(VI) e Cr(III) pelo método de troca iônica. | 160 |
| 5.17 | Separação de espécies hidrolíticas de Cr(III) pelo método de cromatografia de troca iônica em coluna. | 163 |
| 5.18 | Comportamento do ^{51}Cr numa solução ácida de Cr(VI). Atividade: * Total eluída da coluna aniônica; x Total eluída da coluna catiônica; O Total eluída; + Referência experimental e □ Referência teórica. | 168 |
| 5.19 | Comportamento em função do tempo da radioatividade de três referências experimentais na solução 31 da Tabela 3.12. O Comportamento teórico; ● $A_{\text{REF.}}(t=0)$; □ $A_{\text{REF.}}(t=3)$; ♦ $A_{\text{REF.}}(t=6)$. | 170 |

- 6.1 Comportamento do $^{51}\text{Cr(VI)}$ 10^{-7} M em HNO_3 , ● 2 M, ▲ 1 M; ■ 0,1 M. 177
- 6.2 Comportamento do $^{51}\text{Cr(VI)}$ 10^{-6} M em HNO_3 2 a 10^{-5} M. (a) período de observação curto e (b) período longo de observação. HNO_3 : ● 2 M; ▲ 1 M; ■ 0,1 M; ◆ 0,01 M; □ 10^{-3} M; ○ 10^{-4} M; + 10^{-5} M. 179
- 6.3 Crecimento do $^{51}\text{Cr(III)}$ nas soluções ácidas de $^{51}\text{Cr(VI)}$ 10^{-6} M para o período longo de observação em HNO_3 2 a 10^{-5} M. HNO_3 : ● 2 M; ▲ 1 M; ■ 0,1 M; ◆ 0,01 M; □ 10^{-3} M; ○ 10^{-4} M; + 10^{-5} M. 180
- 6.4 Comportamento do $^{51}\text{Cr(VI)}$ 10^{-5} M em HNO_3 2 a 10^{-4} M. (a) período de observação curto e (b) período longo de observação. HNO_3 : ● 2 M; ▲ 1 M; ■ 0,1 M; ◆ 0,01 M; □ 10^{-3} M; ○ 10^{-4} M. 184
- 6.5 Comportamento do $^{51}\text{Cr(VI)}$ 10^{-4} M em HNO_3 2 a 10^{-3} M. (a) período de observação curto e (b) período longo de observação. HNO_3 : ● 2 M; ▲ 1 M; ■ 0,1 M; ◆ 0,01 M; □ 10^{-3} M. 186
- 6.6 Comportamento do $^{51}\text{Cr(VI)}$ 10^{-3} M em HNO_3 2 a 0,01 M. (a) período de observação curto e (b) período longo de observação. HNO_3 : ● 2 M; ▲ 1 M; ■ 0,1 M; ◆ 0,01 M. 188
- 6.7 Comportamento do $^{51}\text{Cr(VI)}$ em HNO_3 2 M no período completo de observação, em função da concentração de Cr(VI). [Cr(VI)]: ● 10^{-6} M; ▲ 10^{-5} M; ■ 10^{-4} M; ◆ 10^{-3} M. 190
- 6.8 Comportamento do $^{51}\text{Cr(VI)}$ em HNO_3 1 M no período completo de observação, em função da concentração de Cr(VI). [Cr(VI)]: ● 10^{-6} M; ▲ 10^{-5} M; ■ 10^{-4} M; ◆ 10^{-3} M. 190
- 6.9 Comportamento do $^{51}\text{Cr(VI)}$ em HNO_3 0,1 M no período completo de observação, em função da concentração de Cr(VI). [Cr(VI)]: ● 10^{-6} M; ▲ 10^{-5} M; ■ 10^{-4} M; ◆ 10^{-3} M. 191
- 6.10 Comportamento do $^{51}\text{Cr(VI)}$ em HNO_3 0,01 M no período completo de observação em função da concentração de Cr(VI). [Cr(VI)]: ● 10^{-6} M; ▲ 10^{-5} M; ■ 10^{-4} M; ◆ 10^{-3} M. 191
- 6.11 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ após 5 dias de reação para [Cr(VI)]~ 10^{-7} M em HNO_3 2, 1 e 0,1 M. 193
- 6.12 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ no período de observação da solução ácida de [Cr(VI)] ~ 10^{-6} M em HNO_3 2 M. 197
- 6.13 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ no tempo $t = 24$ horas em função da concentração de HNO_3 e [Cr(VI)]~ 10^{-6} M. 200
- 6.14 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ no período de observação da solução ácida de [Cr(VI)] ~ 10^{-5} M em HNO_3 0,1 M. 202
- 6.15 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ no tempo $t = 24$ horas em função da concentração de HNO_3 e [Cr(VI)]~ 10^{-5} M. 204
- 6.16 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ no tempo $t = 24$ horas em função da concentração de HNO_3 e [Cr(VI)]~ 10^{-4} M. 206
- 6.17 $^{51}\text{Cr(VI)}$ e espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ no período de observação da solução ácida de [Cr(VI)]~ 10^{-3} M em HNO_3 2 M. 209

- 6.18 $^{51}\text{Cr(VI)}$ e espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ no período de observação da solução ácida de $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-3}$ M em HNO_3 1 M. 209
- 6.19 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ a $t = 1$ e 31 dias da solução ácida de $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-3}$ M em HNO_3 0,1 M. 211
- 6.20 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ a $t = 31$ dias na solução ácida de $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-3}$ M em HNO_3 0,01 M. 212
- 6.21 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ a $t = 0$ na redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ induzida com H_2O_2 em HClO_4 (○) e HNO_3 (*). 215
- 6.22 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ na redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ induzida com H_2O_2 em HNO_3 a $t = 24$ horas (○) e 27 dias (*). 215
- 6.23 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ após a estocagem em HClO_4 0,1 M da espécie de carga 1+ por 14 dias (redução com HClO_4) (○) e 17 dias (redução com HNO_3) (*). 217
- 6.24 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ após a estocagem em HClO_4 1 M da espécie de carga 2+ por 12 dias (redução com HClO_4) (○) e 18 dias (redução com HNO_3) (*). 218
- 6.25 Comportamento cromatográfico da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ após 13 dias de estocagem em $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 0,25 M em pH 2 (HClO_4). 219
- 6.26 Comportamento cromatográfico da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ após 19 dias de estocagem em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 M em pH 2 (HNO_3). 220
- 6.27 Comportamento cromatográfico da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ após 22 dias de estocagem em HClO_4 4 M. 220

LISTA DE TABELAS

| Tabela | pag. | |
|--------|--|-----|
| 2.1 | Algumas propriedades físicas do cromo [5,6] | 10 |
| 2.2 | Estados de oxidação e estereoquímica do cromo [5]. | 11 |
| 2.3 | Equilíbrios de Cr(VI) em vários meios. | 18 |
| 2.4 | Condições de predominância das diferentes espécies de Cr(VI). | 20 |
| 2.5 | Constantes de equilíbrio usadas na descrição do comportamento das soluções aquosas de Cr(VI). | 28 |
| 2.6 | Primeira e segunda constantes de hidrólise e valores de pK^{a11} e pK^{a12} para o íon hexaaquo de Cr(III) | 36 |
| 2.7 | Comprimento de onda máximo (nm) e absorvidade molar de algumas espécies de Cr(III). | 39 |
| 2.8 | Oxidação de Cr(II) com diversos agentes oxidantes, segundo Ardon e Plane [82]. | 42 |
| 2.9 | Constante de hidrólise do DPD formado a partir de $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. | 44 |
| 2.10 | Constantes de velocidade ($M^{-1} s^{-1}$) para a formação do dímero ($25,0 \pm 0,1$ °C; $I=1,0$ M ($NaClO_4$)) [77]. | 45 |
| 2.11 | Constante de hidrólise do trímero formado a partir de $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. | 49 |
| 2.12 | Algumas características observadas sobre a polimerização hidrolítica de Cr(III) [85]. | 52 |
| 3.1 | Métodos de cromatografia em coluna para a separação de espécies hidrolíticas de Cr(III). | 98 |
| 5.1 | Tipo, dimensão e finalidade das diferentes colunas de vidro utilizadas segundo o esquema da Fig. 5.6. | 127 |
| 5.2 | Isótopos do cromo [27]. | 128 |
| 5.3 | Características físicas e químicas dos lotes de ^{51}Cr fornecidos pela CNEN/IPEN-SP. | 131 |
| 5.4 | Quantidades e detalhes de preparação dos padrões de decaimento radioativo. | 133 |
| 5.5 | Meia vida estimada (dias) para o ^{51}Cr presente nos diferentes lotes recebidos. | 134 |
| 5.6 | Resultados das análise de pureza radioquímica nos lotes de $^{51}Cr(III)$. | 136 |
| 5.7 | Identificação da forma química do HZO-1 da Bio-Rad. | 144 |
| 5.8 | Retenção e redução de Cr(VI) usando resina de troca aniônica Bio-Rad AG1-X8, 200-400 mesh, forma Cl^- . | 149 |
| 5.9 | Retenção e redução de Cr(VI) usando membranas de troca aniônica Bio-Rad AG1-X8, forma CO_3^{2-} . | 150 |
| 5.10 | "Batches" de $^{51}Cr(VI)$ na forma de $Na_2^{51}CrO_4$ produzidos a partir do $^{51}CrCl_3$ fornecido pelo IPEN-CNEN/SP. | 153 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.11 | Características gerais das soluções ácidas de Cr(VI) preparadas e estudadas no decorrer deste trabalho. | 155 |
| 5.12 | Características gerais relativas à preparação individual das soluções. | 156 |
| 5.13 | Soluções eluentes e as correspondentes espécies eluídas na separação de espécies hidrolíticas de Cr(III). | 163 |
| 5.14 | Análise e estocagem dos produtos da redução induzida de $^{51}\text{Cr(VI)}$ com H_2O_2 em HClO_4 ou HNO_3 . | 165 |
| 5.15 | Análise cromatográfica das espécies de Cr(III) com carga +1, +2 e +3 estocadas nos seus próprios meios de eluição. | 165 |
| 5.16 | Comparação da atividade da referência experimental com a atividade total encontrada num experimento de especiação completo. | 169 |
| 6.1 | Porcentagens de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e $^{51}\text{Cr(III)}$ nas soluções ácidas de $^{51}\text{Cr(VI)}$ 10^{-7} M em HNO_3 , 2, 1 e 0,1 M para o período curto de observação. | 177 |
| 6.2 | Produtos da redução nas soluções ácidas de $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-7}$ M em HNO_3 , 2 M, 1 M e 0,1 M. | 192 |
| 6.3 | Produtos da redução nas soluções ácidas de $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-6}$ M em HNO_3 , 2 a 10^{-5} M. | 196 |
| 6.4 | Produtos da redução nas soluções ácidas de $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-5}$ M em HNO_3 , 2 a 10^{-3} M. | 201 |
| 6.5 | Produtos da redução nas soluções ácidas de $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-4}$ M em HNO_3 , 2 a 0,01 M. | 204 |
| 6.6 | Análise cromatográfica completa $[\text{Cr(VI)} + \text{espécies de Cr(III)}]$ na redução das soluções ácidas de $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-3}$ M em HNO_3 , 2 a 0,01 M. | 208 |
| 6.7 | Distribuição de espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ obtidas na redução induzida do $^{51}\text{Cr(VI)}$ com H_2O_2 . | 213 |
| 6.8 | Distribuição de espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ após a estocagem das espécies com carga 1+ e 2+. | 216 |

RESUMO

Título: ESTUDO DA REDUÇÃO DE Cr(VI) POR ÁCIDO NÍTRICO.

Autor: José Francisco Lugo Rivera

Orientador: Prof^a. Dr^a. Carol Hollingworth Collins

O cromo apresenta vários estados de oxidação, dos quais o Cr(VI) e o Cr(III) são os mais estáveis em solução aquosa. Em geral, as soluções de Cr(VI) são consideradas indefinidamente estáveis enquanto a distribuição entre as diferentes espécies hidrolíticas depende somente da concentração de Cr(VI) e do pH da solução. Por outro lado, tem sido constatado que, sob certas condições, soluções aquosas de Cr(VI) são instáveis em relação à redução a Cr(III).

Com o intuito de verificar tal instabilidade, foram estudadas soluções aquosas de Cr(VI) marcadas com Cr-51, na faixa de concentração de 10^{-7} a 10^{-3} mol·L⁻¹ em ácido nítrico, na faixa de concentração de 10^{-5} a 2 mol·L⁻¹. A especiação Cr(VI)/Cr(III) foi acompanhada através da separação por troca iônica, com a quantificação baseada em medidas da radioatividade presente nas diferentes frações coletadas. Análises cromatográficas completas das soluções aquosas foram feitas por cromatografia de troca catiônica, usando-se diferentes eluentes a base de HClO₄ e Ca(NO₃)₂.

Os resultados mostram que as soluções ácidas de Cr(VI) estudadas são instáveis com relação à redução a Cr(III). A velocidade da redução mostrou ser dependente da concentração do Cr(VI) (maior redução em concentrações menores) e da concentração do ácido (maior redução em concentrações maiores). As análises cromatográficas mostram a presença de várias espécies de Cr(III) como produtos da redução.

ABSTRACT

Título: A STUDY OF THE REDUCTION OF Cr(VI) BY NITRIC ACID.

Author: José Francisco Lugo Rivera

Supervisor: Dr. Carol Hollingworth Collins

Chromium exists in several oxidation states, Cr(VI) and Cr(III) being those stable in aqueous solution. Normally, the aqueous solutions of Cr(VI) are assumed as indefinitely stable while the hydrolytic species distribution depends only on the Cr(VI) concentration and pH. On the other hand, under certain conditions, aqueous solutions of Cr(VI) are unstable, leading to reduction to Cr(III).

The objective of the present work was to verify the stability of the aqueous acid solutions of Cr(VI), using Cr-51 as a tracer, in the concentration range of 10^{-7} to 10^{-3} mol·L⁻¹. Nitric acid, in the concentration range of 10^{-5} to 2 mol·L⁻¹, was the acid medium. The Cr(VI)/Cr(III) speciation was made through an ion exchange separation procedure, using the radioactivity measurements in collected fractions to indicate the quantities of Cr(VI) and Cr(III). Cation exchange chromatography was used for the reduction product analysis.

The results show that the aqueous acid solutions of Cr(VI) studied were unstable leading to reduction to Cr(III). A dependence of the reduction velocity with Cr(VI) concentration (higher reduction at lower concentrations) and nitric acid concentration (higher reduction at higher concentrations) was observed. The chromatographic results show several Cr(III) species as reduction products.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO.

Existem na literatura inúmeros trabalhos publicados sobre a química do cromo, bem como suas aplicações, uma vez que a química do cromo têm sido o objeto de estudo de vários pesquisadores durante mais de um século.

Semelhante à muitos outros elementos químicos, o estudo do comportamento químico do cromo tem sido um campo notavelmente enriquecido ao longo de várias décadas. Este conhecimento crescente tem-se direcionado, principalmente, em três grandes áreas muito características: (1) a química do cromo (VI), (2) a química do cromo(III) e (3) a química analítica deste elemento. Também, a interligação das áreas acima mencionadas dá lugar, sem dúvida, a outro grande número de linhas de pesquisa, que possuem o seu próprio desenvolvimento.

Em geral, o sistema cromo apresenta uma série de particularidades que fazem dele um sistema extremamente interessante. Por exemplo, enquanto que o cromo hexavalente [Cr(VI)] apresenta-se quase que exclusivamente na forma de oxoespécies de carga elétrica negativa (forma aniônica), o cromo no estado trivalente [Cr(III)] normalmente apresenta-se, contrário ao primeiro, na forma de espécies carregadas positivamente (forma catiônica), rodeado por moléculas de água. Além disso, as oxoespécies do cromo hexavalente possuem uma estrutura tetraédrica, enquanto que o cromo trivalente apresenta uma estrutura octaédrica.

Baseado nestas importantes diferenças em que se apoiam os princípios básicos da química analítica deste elemento é que se têm desenvolvido importantes métodos analíticos. Mas, paradoxalmente, e aqui mais um antagonismo, é nestas importantes diferenças que se encontra o maior desafio (na opinião de alguns pesquisadores) da química analítica do cromo: conseguir discriminar, com um alto grau de certeza, entre cromo hexavalente e cromo trivalente.

1.2 A PRODUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE.

O cromo encontra-se em uso comercial a pelo menos 300 anos ^[1]. Por causa das suas propriedades foi rapidamente explorado para muitos propósitos, primeiro como mordente e oxidante na indústria de corantes, posteriormente nos processos de curtimento de peles e, então, na metalurgia pelas suas propriedades na formação de ligas metálicas e, mais recentemente, devido a suas propriedades, como elemento protetor contra os agentes oxidantes ambientais ^[1].

Estima-se [2] que 58% do uso comercial do cromo seja para propósitos metalúrgicos, tais como a manufatura de ligas ferrosas e não ferrosas. Outros 23% são atribuídos à indústria química onde o cromo é usado em pigmentos, eletrocapeamento, curtimento de peles, fungicidas, inibidor de corrosão em sistemas de resfriamento, papel para parede, filmes fotográficos, fitas magnéticas, tintas e muitos outros produtos. A manufatura de refratários tais como os tijolos de cromita e de cromo-magnesita respondem pelos 18% restante da utilização do cromo.

O cromo é recuperado diretamente de seus minérios, sendo o mais importante, do ponto de vista econômico [2], a cromita. A produção mundial de cromita [3] é de aproximadamente $9,5 \times 10^6$ toneladas, no minério o cromo representa aproximadamente 45-50% [4]. Outros minérios [3] com baixos teores de cromo são a crocoíta ($PbCrO_4$), o ocre de cromo (Cr_2O_3) e o cromo, em quantidades de traço, encontrado nas esmeraldas e rubis.

O cromo se encontra presente no minério cromita na forma de um óxido de ferro cromo ($FeCr_2O_4$). Neste estado, o cromo é inerte e insolúvel, quer em ácido quer em água. Para produzir o cromo [2-5] hexavalente, o minério é pulverizado num moinho de bolas a um tamanho de 150 μm , misturado com carbonato de sódio e cal e calcinado na presença de ar num forno rotatório a temperaturas da ordem de 1100-1150 $^{\circ}C$ [4], sendo que algumas processadoras do minério não usam cal. A mistura aquecida não funde, mas o carbonato de sódio fundido reage com a cromita, oxidando o cromo trivalente à forma hexavalente, que é então extraído com água por lixiviação em contracorrente. Esta parte do processo é conhecida como parte seca [5].

A cal, quando adicionada no processo, reage com o alumínio, que se encontra presente a uma concentração aproximada de 13%, mantendo-o longe da dissolução quando o material calcinado é lixiviado. O alumínio precipita como hidróxido [2,3]. Este processo pode ser repetido uma segunda vez para recuperação adicional do cromo hexavalente.

O licor liberado no processo de lixiviação é uma solução saturada de cromato de sódio de coloração amarela intensa. As atividades adicionais de produção são baseadas nas reações químicas deste cromato de sódio produzido. Todos os processos após lixiviação acontecem em solução e portanto levam o nome de parte úmida [5].

As reações na parte úmida variam dependendo do produto final desejado. Tipicamente, uma fração significativa do lixiviado é convertida por acidificação com ácido sulfúrico ou então, com bissulfato de sódio a dicromato de sódio. No final do processo fica um resíduo [2] que contem $CaCrO_4$, aluminocromato de cálcio ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CrO_4$), cromato de cálcio tribásico [$Ca_3(CrO_4)_2$] e cromato férrico básico [$Fe(OH)CrO_4$].

O teor de cromo nos resíduos é de 2-7%. Aproximadamente, para cada quilograma de produtos químicos de cromo hexavalente produzido, tem-se 1,5 quilogramas de resíduos do minério cromita como subproduto [4]. Estes resíduos apresentam sérios problemas ecológicos quando inadequadamente descartados.

1.3 O CARÁTER TOXICOLÓGICO DO CROMO HEXAVALENTE.

Os compostos químicos do cromo se encontram entre os primeiros produtos químicos a serem reconhecidos como tóxicos aos sistemas vivos [5]. Estes têm sido objeto de um maior número de pesquisas epidemiológicas do que qualquer outro composto químico, com as possíveis exceções do asbesto e benzeno.

A forma de cromo toxicologicamente mais ativa é o estado de oxidação hexavalente, o qual existe como um oxoânion ^[6] no pH fisiológico. Problemas de toxicidade aguda e crônica ^[7,8], associadas com exposições aos compostos de cromo hexavalente, incluem a ulceração da pele, perfuração do septum nasal, inflamação da laringe, e também danos aos pulmões e rins.

Tem sido mostrado ^[6] que a forma hexavalente do cromo produz uma variedade de lesões no ácido desoxirribonucléico (ADN) das células dos mamíferos, incluindo rompimentos das cadeias, sítios lábeis a álcalis e entrecruzamentos ADN-ADN e ADN-proteína. Estas lesões são relativamente persistentes dentro da célula. Devido à ausência de reparo, é provável que os complexos ADN-proteína estão presentes durante a duplicação do ADN e podem se constituir num bloco de replicação.

Os oxoânions, tais como o cromato, são ativamente transportados ao interior das células pelo sistema de transporte de sulfato ^[6,9], resultando em uma alta acumulação intracelular de cromo. É razoável supor ^[1,6] que o efeito carcinogênico do cromo hexavalente esteja relacionado às reações redox que procedem dentro das células. Na célula, o cromo hexavalente reage com um grande número de agentes redutores ^[6,9], incluindo glutatona, peróxido de hidrogênio, enzimas microsossomais e ribonucleotídeos. No percurso da sua redução são formados estados de oxidação intermediários, que são de grande importância na genotoxicidade do cromo. A **Figura 1.1** mostra esquematicamente o provável mecanismo carcinogênico do cromo hexavalente ^[9].

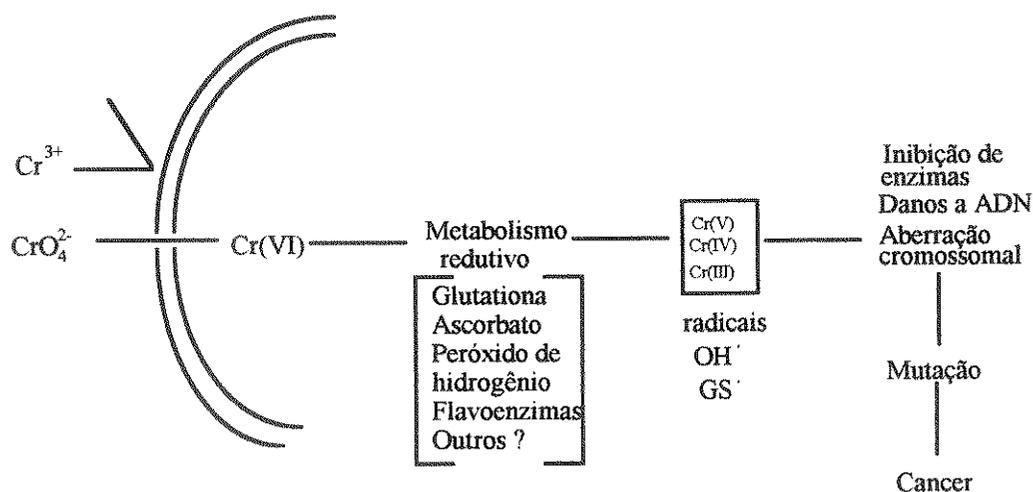


Fig. 1.1 Redução celular de cromo (VI) ^[9]

As recomendações ^[7,10] do National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) nos Estados Unidos da América, estabelecem os seguintes critérios de limite de exposição ao cromo no ar:

- 1.- Cr(VI) carcinogênico será controlado no local de trabalho de tal forma que a concentração de Cr(VI) nesse lugar, amostrado e analisado de acordo com os procedimentos recomendados, não seja maior que 1 µg Cr(VI)/m³ de ar sendo respirado nessa zona.
- 2.- Cr(VI) não carcinogênico, será controlado no local de trabalho de maneira que a concentração nesse lugar não seja maior que 25 µg Cr(VI)/m³ de ar sendo respirado nessa zona, determinado como uma exposição média e dentro de um

período de até 10h de trabalho por dia, 40h de trabalho por semana e não maior que 50 µg Cr(VI)/m³ de ar sendo respirado na zona para qualquer amostra colhida durante um período de 15 minutos.

De acordo com os critérios [7,10] do NIOSH, os compostos de cromo hexavalente não carcinogênico são: os mono e dicromatos de hidrogênio, lítio, sódio, potássio, rubídio, cézio e amônio e trióxido de cromo. O cromo em todos os outros compostos de cromo hexavalente é identificado como Cr(VI) carcinogênico. Este critério identifica os compostos de cromo hexavalente solúveis em água como Cr(VI) não carcinogênico e muitos dos compostos de cromo hexavalentes insolúveis em água como Cr(VI) carcinogênico. Dentro destes últimos, os compostos [1] parcialmente solúveis aparentemente são mais carcinogênicos que os insolúveis.

A natureza toxicológica dos compostos de cromo hexavalente não depende exclusivamente do estado de oxidação; outros fatores como o tipo específico de composto e a sua solubilidade são particularmente importantes na determinação dos efeitos biológicos de cromo.

De Flora et al. [11] encontraram que amostras de suco gástrico obtidas de vários pacientes em tratamento reduziram eficientemente o cromo hexavalente a trivalente e diminuíram a sua ação mutagênica. Embora a redução tivesse sido favorecida pelo ambiente ácido, fato este também observado na variação artificial do pH das amostras colhidas, os autores acreditam que a reação parece ser dependente exclusivamente da presença de agente redutores termoestáveis no suco gástrico. Estes fatos sugerem que a eficiente redução do Cr(VI) por vários fluidos corporais e nos compartimentos celulares possam constituir um mecanismo de defesa primário contra as ações toxicológicas do cromo hexavalente.

Não obstante, o estudo de De Flora et al. [11] limita-se ao dicromato de sódio e conclui que os limites estabelecidos por alguns países (por exemplo: a Comunidade Econômica Européia, os Estados Unidos da América e o Japão) para cromo hexavalente em águas de consumo humano, o qual é de 50 µg/L, é excessivamente preventivo, uma vez que a dose letal para compostos de Cr(VI) no ser humano é estimada na faixa de 1,5 a 16 g por pessoa.

A American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) estabelece [7,10] os seguintes valores limite para as várias formas químicas do cromo no ar: 0,5 mg/m³ para cromo metálico e para compostos de cromo trivalente e 0,05 mg/m³ para os compostos de cromo hexavalente.

Poucos estudos podem ser encontrados visando os efeitos não tóxicos dos compostos de cromo hexavalente. Experimentos realizados em coelhos [12], alimentados previamente com dietas ricas em colesterol, mostraram que a injeção diária de cromato de potássio provocou uma regressão significativa das plaquetas induzidas por colesterol sem efeito nenhum sobre as frações de colesterol, triglicerídeos ou lipoproteínas no soro. Outro estudo [13] comparativo entre o cromato de potássio e o tricloreto de cromo confirmaram a eficácia do cromo, quer no estado hexavalente, quer no trivalente, no tratamento das plaquetas induzidas por colesterol. Entretanto, o cloreto de cromo mostrou ser mais eficiente que o cromato de potássio durante o tratamento. Foi estabelecida que uma dose mínima de 1 µg de cromo, como tricloreto, diariamente, é suficiente para observar os efeitos de regressão.

1.4 O CARÁTER ESSENCIAL DO CROMO TRIVALENTE.

Em geral [7], o carácter essencial de um elemento é determinada pela sua forma química, o estado de oxidação e a solubilidade são fatores particularmente importantes para a essencialidade.

O cromo, no estado de oxidação trivalente, não atravessa facilmente a membrana das células e é relativamente inativo, quer in vivo quer in vitro. Aproximadamente 90% do cromo celular encontra-se presente como cromo trivalente [14]. Paradoxalmente, em relação ao cromo hexavalente, o cromo trivalente, além de ser menos tóxico, apresenta propriedades de elemento essencial a vida animal, incluindo o homem.

Há um pouco mais de um quarto de século [7,8], foi encontrado que os fermentos usados na fabricação da cerveja foram capazes de reverter a intolerância à glicose encontrada em ratos alimentados com dietas padrão e que o princípio ativo dessas leveduras continha Cr(III). Sabe-se que um organocomplexo de cromo de estrutura desconhecida é sintetizado nos tecidos a partir do Cr(III) absorvido e que este complexo potencializa a ação da insulina. O complexo, chamado de Fator de Tolerância à Glicose, é considerado [7] ser um complexo de cromo trivalente com niacina e três aminoácidos.

A deficiência deste complexo, quer pela ausência de Cr(III) na dieta, quer pela reduzida habilidade na síntese do complexo específico, ocasiona a intolerância à glicose ou reduz a eficiência da insulina, afetando a bioquímica de carboidratos, aminoácidos e lipídeos. Têm-se reportado [3] diversos valores, de 50 a 200 µg, como a quantidade mínima requerida por dia.

Os efeitos tóxicos do cromo trivalente são relativamente pouco estudados. Um estudo recente [14] sugere que as espécies de Cr(III), embora consideradas "cineticamente inertes", podem facilmente formar ligações com os ácido nucléicos e eventualmente, atuar como agente redutor quando complexado com ligantes aromáticos conjugados. A natureza das reações envolvidas é desconhecida, mas tem-se observado que a força da ligação ADN-polimerase é aumentada, enquanto que a fidelidade da replicação do ADN é diminuída, provocando, portanto, efeitos mutagenéticos e genotóxicos.

1.5 OS PROBLEMAS ANALÍTICOS ASSOCIADOS AO CROMO.

Nas últimas décadas, a química analítica do elemento cromo tem tido um crescimento considerável, apresentando muitos fatos e aspectos novos.

É razoável supor que dois aspectos globais podem ser considerados responsáveis pelo desenvolvimento da química analítica do cromo:

1.- A grande quantidade de resíduos líquidos e sólidos oriundos do uso industrial do cromo tem modificado sensivelmente os ambientes de muitos sistemas geológicos e biológicos. Assim, por exemplo, a presença de cromo hexavalente no solo é sinônimo da adição do elemento, proposital ou não, nesse estado de oxidação, toda vez que a presença natural deste, em quantidades relativamente altas, tem sido detectada [2] em situações especiais como no Vale do Paraíso no Arizona e no Deserto de Atacama no Chile.

2.- A importância que este elemento possui no âmbito da saúde, tanto do ponto de vista toxicológico como também no sentido da sua importância como elemento essencial a vida de muitos seres vivos.

Podem-se considerar que duas linhas de pesquisa têm sido principalmente desenvolvidas, uma na direção do desenvolvimento e implementação de novas técnicas analíticas visando o aumento nos níveis de sensibilidade na determinação do elemento e outra visando, fundamentalmente, o desenvolvimento e a implementação das técnicas relacionadas à especificação entre as diferentes formas iônicas do cromo. Nos inúmeros trabalhos encontrados na literatura,

não é possível distinguir entre as duas linhas acima mencionadas, que muitas vezes formam parte de um mesmo objetivo. Provavelmente, se consideradas separadamente, a segunda tem tido um maior desenvolvimento.

É possível perceber que existe uma discussão em relação ao mérito de qualquer uma das técnicas. Na opinião de alguns autores [8,15], para a maioria dos analistas a determinação de cromo total é bastante complexa, de forma que as informações sobre as espécies de cromo presentes nas amostras biológicas é um objetivo distante ou, até [16], um assunto de importância secundária. Outra corrente [1,3,7,10] opina que tanto a determinação qualitativa quanto a quantitativa das diferentes formas químicas do cromo são de grande importância, uma vez que a natureza essencial ou tóxica do cromo é marcadamente dependente do seu estado de oxidação.

O fato de que o elemento cromo pode existir em vários estados de oxidação tem, sem dúvida, uma influência marcada sobre os resultados analíticos. Gochfeld [1] cita que dois laboratórios, analisando a mesma amostra de solo tendo um teor conhecido de cromo, relataram especiações de cromo, totalmente diferentes, ou seja, para um dos laboratórios predominava o cromo hexavalente, enquanto que para outro predominava o trivalente.

Alguns modelos teóricos [17,18] prevêm, a partir de considerações termodinâmicas e cinéticas, que o Cr(III) na forma de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ e o Cr(VI), na forma de CrO_4^{2-} são as únicas formas químicas encontradas em águas naturais, sendo que em águas bem oxigenadas, o que seria a maioria dos casos, os cálculos mostram que a forma estável do cromo seria o Cr(VI). No entanto, estas conclusões encontram-se em desacordo com muitos dados analíticos obtidos. Como causas destas discrepâncias, têm sido apontadas, entre outras: (1) a cinética de oxidação, levando à formação de Cr(VI) como espécie principal, é extremamente lenta; (2) a ausência de dados relativos à existência e estabilidade de complexos orgânicos de Cr(III); (3) redução de Cr(VI) devido à presença de substâncias orgânicas; (4) perdas de Cr(VI) adsorvido em pequenas partículas nos procedimentos de filtração durante as amostragens e (5) a grande variedade de técnicas de especiação usadas para a determinação dos estados de oxidação do cromo [19,20]. Entretanto, dados analíticos obtidos da análise de amostras de águas naturais tomadas de ambientes poluídos e não poluídos têm mostrado as mesmas discrepâncias [21].

Muitas das contradições no que diz respeito as razões Cr(VI)/Cr(III) podem ser explicadas, sem dúvida, em termos dos fatores associados com a complexidade da matriz analítica em questão e com os procedimentos analíticos da determinação, incluindo os procedimentos da separação. O fato do cromo existir em vários estados de oxidação não é certamente único. Contudo, a tendência do cromo para mudar de estado de oxidação, tanto no meio ambiente como nas células vivas, requer uma melhor compreensão dos ambientes redox e se constitui numa grande tarefa para o trabalho analítico.

1.6 REFERÊNCIAS.

- [1] M. Gochfeld, **Setting the Research Agenda for Chromium Risk Assessment**, *Environ. Health Perspect.*, **92** (1991) 3-5.
- [2] C.D. Palmer, P.R. Wittbrodt, **Processes Affecting the Remediation of Chromium Contamination Sites**, *Environ. Health Perspect.*, **92** (1991) 25-40.
- [3] I. Shupack, **The Chemistry of Chromium and Some Resulting Analytical Problems**, *Environ. Health Perspect.*, **92** (1991) 7-11.
- [4] T. Burke, J. Fagliano, M. Goldoff, R. E. Hazen, R. Iglewicz, T. McKee, **Chromite Ore Processing Residue in Hudson Country, New Jersey**, *Environ. Health Perspect.*, **92** (1991) 131-137.
- [5] P. S. J. Lees, **Chromium and Disease: Review of Epidemiologic Studies with Particular Reference to Etiologic Information Provided by Measures of Exposure**, *Environ. Health Perspect.* **92** (1991) 93-104.
- [6] M. Costa, **DNA-Protein Complexes Induced by Chromate and Other Carcinogens**, *Environ. Health Perspect.*, **92** (1991) 45-52.
- [7] S. A. Katz, **The Analytical Biochemistry of Chromium**, *Environ. Health Perspect.*, **92** (1991) 13-16.
- [8] J. M. Ottaway, G. S. Fell, **Determination of Chromium in Biological Materials**, *Pure Appl. Chem.*, **58** (1986) 1707- 1720.
- [9] M. Sugiyama, **Effects of Vitamins on Chromium(VI)-Induced Damage**, *Environ. Health Perspect.*, **92** (1991) 63-70.
- [10] S. A. Katz, H. Salem, **Inorganic Chemistry of Chromium and its Speciation in Wheterlite**, *Sci. Total Environ.*, **86** (1989) 53- 57.
- [11] S. De Flora, G. S. Bodolati, D. Serra, A. Picciotto, M. R. Magnolia, V. Savarino, **Circadian Reduction of Chromium in the Gastric Environment**, *Mutat. Res.*, **192** (1987) 169-174.
- [12] A.S. Abraham, M. Sonnenblick, M. Eini, O. Shemesh, A.P.Batt, **The Effect of Chromium on Established Atherosclerotic Plaques in Rabbits**, *Am. J. Clin. Nutr.*, **33** (1980) 2294-2298.
- [13] A.S. Abraham, B. A. Brooks, U. Eylath, **Chromium and Cholesterol-Induced Atherosclerosis in Rabbits**, *Ann. Nutr. Metab.*, **35** (1991) 203-207.
- [14] E.T. Snow, **A Possible Role for Chromium(III) in Genotoxicity**, *Environ. Health Perspect.*, **92** (1991) 75-81.
- [15] R. Cornelis, **Analytical Procedures and Clinical Reference Materials in Monitoring Human Exposures to Trace Metals with Special Reference to Cr, Pb and Tl**, *Sci. Total Environ.*, **86** (1988) 269-283.
- [16] S.N. Willie, R.E. Sturgeon, S.S. Berman, **Determination of Total Chromium in Seawater by Furnace Atomic Absorption Spectrometry**, *Anal. Chem.*, **55** (1983) 981-983.
- [17] H. Elderfield, **Chromium Speciation in Sea Water**, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **9** (1970) 10-16.
- [18] G. Arrhenius, E. Bonatti, **Neptunism and Vulcanism in the Ocean**, *Prog. Oceanogr.*, **3** (1964) 7-22.
- [19] R.E. Cranston, J. W. Murray, **The Determination of Chromium Species in Natural Waters**, *Anal. Chim. Acta.*, **99** (1978) 275-282.
- [20] A.C. Harzdorf, **Analytical Chemistry of Chromium Species in the Environment, and Interpretation of Results**, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **29** (1987) 249-261.
- [21] L. Campanella, M. Majone, R. Morabito, A. Paoletti, **Differentiation of Total Chromium in Classes of Species in Natural Waters**, *Ann. Chim. (Rome)*, (1987) 637-641.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA:

A QUÍMICA DO CROMO

2.1 ORIGEM, PRODUÇÃO E PROPRIEDADES FÍSICAS DO ELEMENTO CROMO.

Em 1794 os químicos franceses Nicolas-Louis Vauquelin e L.C.H. Maquart deduziram que o minério, atualmente conhecido como cocroíta, continha óxido de chumbo, ferro, alumínio e uma fração grande (aproximadamente 38%) de oxigênio [1]. Três anos mais tarde, o próprio Vauquelin demonstrou que o chumbo se combinava com um ácido peculiar e, no mesmo ano, isolou pela primeira vez o cromo metálico pelo aquecimento de uma mistura de ácido crômico e carvão num cadinho de grafite.

Vauquelin nomeou a nova substância como "*chrom*", derivado da palavra grega χρομα, em virtude das intensas e brilhantes cores apresentadas pelos seus compostos [1,2]. Foi ele que prognosticou, a partir do estudo das propriedades físicas e químicas, que o novo descobrimento deveria ter muito pouco uso por causa de sua falta de brilho e infusibilidade. Mas, hoje em dia, o cromo é o mais importante elemento químico de fusão nas modernas indústrias de ferro, aço e metalurgia não ferrosa e tem um papel chave em todos os desenvolvimentos tecnológicos modernos.

Na natureza, o cromo, como elemento, ocupa o vigésimo primeiro lugar na lista dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, com uma concentração média de 100 µg/g [3].

A cromita, único minério a partir do qual o cromo é economicamente recuperável, é pouco comum, extremamente refratária e com poucas propriedades atraentes. Os principais depósitos se encontram no sudeste da África. Em 1984, somente nove países (África do Sul, União Soviética, Albânia, Zimbábue, Turquia, Índia, Finlândia, Filipinas e Brasil) produziram acima de 300.000 toneladas de cromita e, coletivamente, estes países foram responsáveis por 95% da produção mundial do minério [3,4].

Na natureza a cromita tem uma composição química muito variável, que pode ser

representada por $(M^{2+})O(M^{3+})_2(O)_3$ com M^{2+} sendo Mg^{2+} ou Fe^{2+} e M^{3+} sendo Cr^{3+} , Fe^{3+} ou Al^{3+} . A fórmula ideal é $FeO \cdot Cr_2O_3$, com um teor de cromo da ordem de 46% [3]. No minério, o Cr^{3+} ocupa posições octaédricas, enquanto que o Fe^{2+} ocupa posições tetraédricas [4,5].

A produção de cromo metálico envolve processos que dependem da qualidade e do destino final do produto. Quando o cromo não é requerido com um alto grau de pureza, a cromita é reduzida diretamente com carvão (coque) num forno de arco elétrico de acordo com a reação:

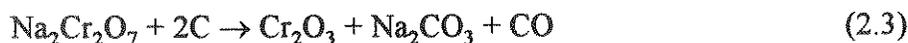


O produto obtido é, na realidade, uma mistura de cromo metálico e ligas de ferro-cromo.

Quando os requerimentos de pureza são maiores, a cromita é primeiramente processada de acordo com o procedimento já descrito na Seção 1.2, onde o processo envolve a seguinte reação química:



A solução resultante é acidificada e, a partir do dicromato produzido, o $Cr(VI)$ é primeiramente reduzido com carvão ao óxido de cromo(III):

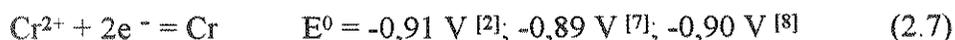
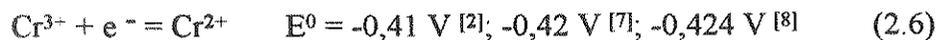
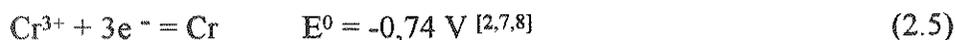


O $Cr(III)$ pode então ser reduzido com alumínio a cromo metálico, segundo a reação:



Na forma metálica o cromo é um metal branco, duro, brilhante e lustroso que funde a 1903 ± 10 °C [5]. A Tabela 2.1 mostra algumas das propriedades físicas do elemento. É extremamente resistente aos agentes corrosivos ordinários; resultando no seu tão difundido uso na forma de uma camada eletrodepositada contra estes agentes.

Os potenciais padrão de eletrodo [2,7,8] para as reações de meia cela envolvendo o cromo metálico são:



Como é de se esperar a partir dos potenciais altamente negativos (fortemente redutores) dos pares Cr^{3+}/Cr e Cr^{2+}/Cr , o cromo metálico se dissolve relativamente fácil em alguns ácidos minerais, por exemplo, clorídrico e sulfúrico, mas não em outros, tais como água régia ou ácido nítrico a frio, quer concentrado quer diluído. Lingane [2] mencionou que o ácido perclórico diluído, além do clorídrico e sulfúrico, também dissolve o cromo metálico, sendo que o caráter fortemente oxidante do ácido perclórico é notavelmente diminuído quando diluído, particularmente a concentrações abaixo de 50% e temperaturas não maiores a 50-60 °C [5].

Acredita-se que, no processo de dissolução, é primeiramente produzido o íon hexaaquo de Cr(II), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, de cor azul-celeste, o qual é rapidamente oxidado pelo ar ao íon de cor violeta ou verde do íon crômico [2].

Tabela 2.1 Algumas propriedades físicas do cromo [5,6]

| PROPRIEDADE | VALOR |
|---------------------------------|-----------------------|
| Número atômico: | 24 |
| Massa atômica: | 51,9961 g/mol |
| Ponto de fusão: | 1903±10 °C |
| Ponto de ebulição: | 2317 °C |
| Densidade: | 7,19 g/mL |
| Dureza: | 9,0 mohs |
| Configuração eletrônica: | $[\text{Ar}]3d^54s^1$ |
| Raio M(II): | 0,080 nm |
| Raio M(III): | 0,070 nm |
| Abundância na crosta terrestre: | 0,037 % |

2.2 ASPECTOS QUÍMICOS GERAIS.

O cromo é um metal de transição altamente ativo, situado no Grupo 6 da Tabela Periódica e tem como característica uma multiplicidade de estados de oxidação. São conhecidos compostos com estados de oxidação desde -2 a +6. Os estados mais estáveis e, geralmente, os mais importantes são Cr(VI), Cr(III) e Cr(II).

À semelhança do vanádio e titânio, o estado de oxidação mais alto corresponde ao número total de elétrons 3d e 4s. O cromo (VI), que existe quase unicamente como oxoespécies, por exemplo, CrO_3 , CrO_4^{2-} e CrO_2F_2 , é fortemente oxidante [5]. Independentemente das similaridades estequiométricas, o cromo assemelha-se aos elementos do Grupo 16, o grupo do enxôfre, somente na acidez do trióxido e na natureza covalente e hidrólise fácil do CrO_2Cl_2 [5].

Os estados de oxidação V e IV são formados como intermediários transientes na redução das soluções de Cr(VI). Até poucos anos atrás acreditava-se que estes estados de oxidação não tinham química aquosa estável exceto como peroxocomplexos. Scott et al. [9] citam alguns trabalhos nos que reporta-se que o estado de oxidação V é suficientemente estável para permitir sua caracterização espectroscópica e cristalográfica. Contudo, sua química continua sendo considerada restrita, devido principalmente à sua rápida desproporcionamento a Cr(III) e Cr(VI) [5].

O cromo (III) é considerado o estado mais estável. É um complexo octaédrico, cuja estabilidade esta associada com a configuração eletrônica de camada semi-cheia. O comportamento de hidrólise é caracterizado pela cinética lenta de suas reações de substituição e polimerização [5,10].

Os estados de oxidação inferiores são agentes redutores poderosos, sendo o cromo (II) conhecido somente em solução aquosa; seus compostos são rapidamente oxidados pelo ar [2,5,10]. Os estados de oxidação formais mais baixos encontram-se principalmente em compostos do tipo carbonil e organometálicos. Um resumo dos estados de oxidação e estereoquímica do cromo se encontram na Tabela 2.2 [5].

2.3 A QUÍMICA DO Cr(VI) EM SOLUÇÃO.

Do ponto de vista estritamente termodinâmico os estados de oxidação VI, III e II são os mais estáveis. Devido ao caráter deste projeto serão descritos somente os temas relacionados à química dos estados de oxidação VI e III do cromo em solução aquosa.

Tabela 2.2 Estados de oxidação e estereoquímica do cromo [5].

| Estado de oxidação | Número de coord. | Geometria | Exemplos ^a |
|---|------------------|---------------------------|--|
| Cr ^{-II} | | ? | Na ₂ [Cr(CO) ₅] |
| Cr ^{-I} | | Octaédrico | Na ₂ [Cr ₂ (CO) ₁₀] |
| Cr ⁰ | 6 | Octaédrico | Cr(CO) ₆ , [Cr(CO) ₅] ⁻ , Cr(bipy) ₃ |
| Cr ^I , <i>d</i> ⁵ | 6 | Octaédrico | [Cr(bipy) ₃] ⁺ , [Cr(CNR) ₆] ⁺ |
| Cr ^{II} , <i>d</i> ⁴ | 3 | Forma T ^b | Cr(OC <i>t</i> -Bu) ₂ LiCl(THF) |
| | 4 | Quadrado | Cr(O ₂ CCF ₃) ₂ (Me ₂ py) ₂ |
| | 4 | Tetraédrico ^c | CrCl ₂ (MeCN) ₂ , CrI ₂ (OPPh ₃) ₂ |
| | 5 | <i>tbp</i> ^d | [Cr(Me ₆ tren)Br] ⁺ |
| | 6 | Octaédrico ^{c,e} | CrF ₂ , CrCl ₂ , CrS |
| | 7 | ? | [Cr(CO) ₂ (diars) ₂ X]X |
| Cr ^{III} , <i>d</i> ³ | 3 | Planar | Cr(NPr ₂) ₃ |
| | 4 | Tetraédrico ^c | [PCl ₄] ⁺ [CrCl ₄] ⁻ |
| | 5 | <i>tbp</i> ^d | CrCl ₃ (NMe ₃) ₂ |
| | 6 ^f | Octaédrico | [Cr(NH ₃) ₆] ³⁺ , K ₃ [Cr(CN) ₆] |
| Cr ^{IV} , <i>d</i> ² | 4 | Tetraédrico | Cr(OC ₄ H ₉) ₄ , Ba ₂ CrO ₄ |
| | 6 | Octaédrico | K ₂ CrF ₆ , [Cr(O ₂) ₂ (en)]·H ₂ O |
| | 8 | Dodecaédrico | CrH ₄ (dmpe) ₂ |
| Cr ^V , <i>d</i> ¹ | 4 | Tetraédrico | CrO ₄ ³⁻ |
| | 5 | <i>tbp</i> ^{c,d} | CrF ₅ (g) |
| | 5 | <i>sp</i> ^e | CrOCl ₄ ⁻ |
| | 6 | Octaédrico | K ₂ [CrOCl ₅], (CrF ₅) _n |
| | 8 | Quase-Dodecaédrico | K ₃ Cr(O ₂) ₄ |
| Cr ^{VI} , <i>d</i> ⁰ | 4 | Tetraédrico | CrO ₄ ²⁻ , CrO ₂ Cl ₂ , CrO ₃ |
| | 6 | Octaédrico | CrF ₆ |

^a bipy=bipiridina; *t*-Bu=terbutil; THF=tetrahidrofurano; Me=metil; Me₂py=dimetilpiridina; Ph=fenil, C₆H₅; Me₆tren=tris-(2-dimetilaminoetil)amina, N(CH₂CH₂NMe₂)₃; diars=*o*-fenilenobisdimetilarsina, *o*-C₆H₄(AsMe₂)₂; en=etilendiamina; dmpe=1,2-bis(dimetilfosfina)etano; ^b Os grupos de coordenação encontram-se nos extremos assemelhando a letra T, ^c Configurações geométricas distorcidas, ^d Trigonal bipiramidal, ^e Quatro ligações curtas e duas longas; ^f Configuração mais estável, ^g Piramidal quadrada.

2.3.1. OS COMPOSTOS DE Cr(VI).

No estado de oxidação VI o cromo praticamente não forma compostos do tipo binário. São conhecidos o hexafluoreto de cromo, CrF₆, e o óxido de cromo(VI), CrO₃ [5]. O CrF₆ é obtido por fluoração do CrO₃ sob condições moderadas ou do cromo metálico sob condições vigorosas. É usado principalmente como reagente intermediário para outras reações de fluoração.

O óxido de cromo(VI), conhecido também como trióxido de cromo, anidrido de ácido crômico e ácido crômico [11], pode ser obtido como um precipitado de cor vermelha-laranja pela adição de H₂SO₄ concentrado às soluções de K₂Cr₂O₇ ou Na₂Cr₂O₇. O sólido, o qual consiste de cadeias infinitas de CrO₄ tetraédrico compartilhando os vértices, é instável acima de seu ponto de fusão (197 °C), decompondo a Cr₂O₃ [5]. O CrO₃ é altamente solúvel em água (625,3 g/L), produzindo rapidamente H₂CrO₄ e suas formas desprotonadas (HCrO₄⁻ e CrO₄²⁻) [11].

Além do óxido de cromo(VI) são também importantes os cromatos e dicromatos. Genericamente, podem ser subdivididos em três categorias arbitrárias, em função da sua solubilidade relativa. No primeiro grupo, designado como ligeiramente solúvel a insolúvel, se incluem os cromatos de zinco, chumbo, bário e estrôncio. No segundo grupo, de solubilidade intermediária, se encontram o cromato de cálcio e o dicromato de potássio. É necessário enfatizar que à temperatura ambiente são possíveis soluções destes compostos com concentrações significativas. A terceira categoria de solubilidade inclui os sais altamente solúveis, tais como os cromatos de sódio e potássio e os dicromatos de sódio e cálcio [11]. O comprimento das ligações Cr-O é de 1,66 Å no cromato e 1,63 Å no dicromato. Na ponte Cr-O-Cr no dicromato o comprimento da ligação é de 1,79 Å enquanto que o ângulo é de 126° [4,5]. Na Figura 2.1 são mostradas as estruturas do íon cromato (na parte A) e dicromato (na parte B) [4,5].

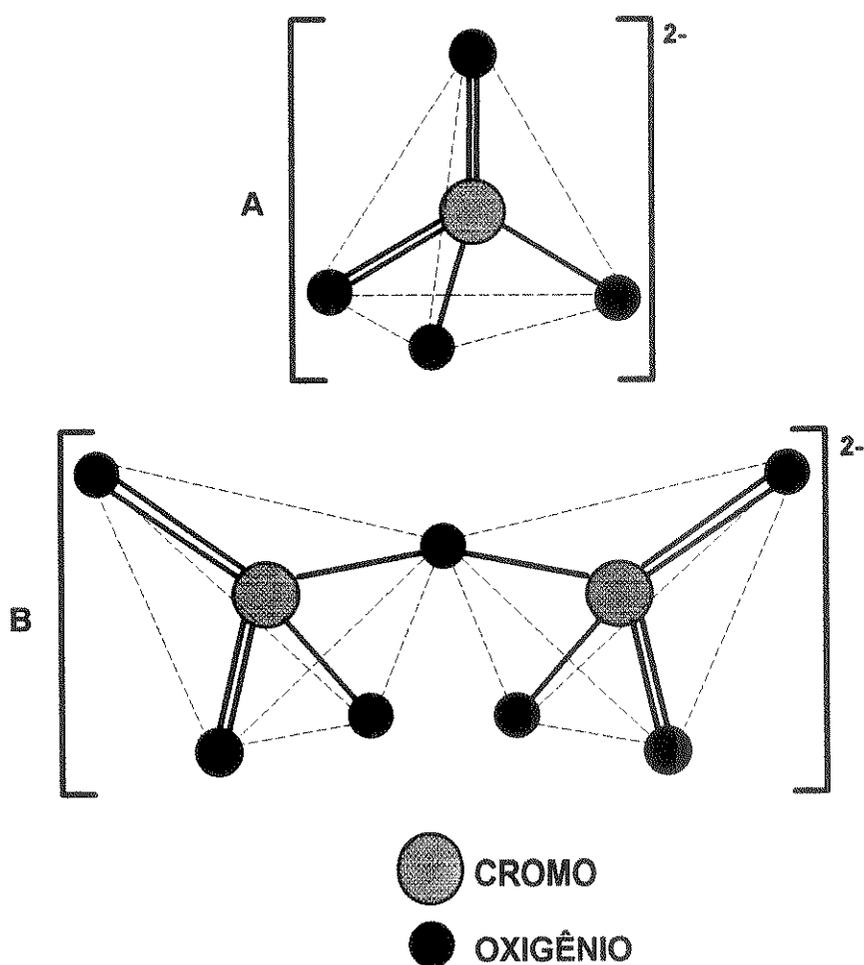


Fig. 2.1 Estruturas tetraédricas dos íons cromato (A) e dicromato (B).

2.3.2 CARACTERÍSTICAS DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE Cr(VI).

A dissolução de óxido de cromo(VI) em água produz soluções de caráter ácido [12,13], sendo que o pH e o tipo de espécies presentes destas soluções depende da quantidade de óxido dissolvido. Nas concentrações de 0,01 e 1,0 M¹, suas soluções aquosas apresentam valores de pH, a 25 °C, de 2,08 e 0,10 respectivamente [12].

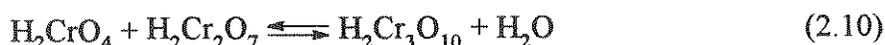
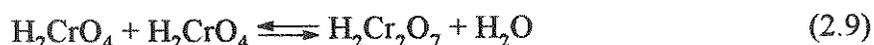
O cromo(VI) existe em solução aquosa na forma de oxoespécies e sua química baseia-

¹ Neste trabalho, e devido em parte as dificuldades de ajuste do espaço, por exemplo, nas tabelas usar-se-á a letra M para denotar a concentração *molar* (mol/L).

se nas propriedades do íon cromato, CrO_4^{2-} , tetraédrico. No íon cromato duas das ligações cromooxigênio são duplas enquanto que as outras duas são simples. O compartilhamento de um dos vértices de duas estruturas tetraédricas de cromato dá lugar à polimerização [4,5,13,14], a qual procede na medida que o pH da solução é diminuído. Além do pH, a concentração total de cromo, a força iônica e as condições redox prevaescentes na solução influenciam também a química das soluções aquosas de cromo hexavalente. A natureza do tipo de espécies presentes é uma questão não resolvida.

Hoare [13] e Hoare et al. [14,15] estabeleceram que o grau de polimerização depende da concentração de ácido crômico na solução e quanto mais forte a cor da solução maior o grau de polimerização. Dessa forma, as soluções aquosas do monômero são amarelas, as do dímero laranjas, as do trímero vermelhas e as do tetrâmero marrons. Para soluções acima de 1 M, usualmente empregadas como soluções eletrolíticas nos processos de eletrocapeamento, cuja cor é vermelha, se estabelece que pelo menos o tricromato e, possivelmente o tetracromato estejam presentes [13].

O mecanismo de formação dos polímeros da-se através de uma série de etapas sequenciais, após a dissolução do óxido de cromo(VI), onde, por compartilhamento das vértices da estrutura tetraédrica do cromato, uma unidade monomérica é adicionada em cada etapa, com a conseqüente saída de uma molécula de água. Segundo Hoare [13] e Hoare et al. [14], as reações químicas envolvidas são as seguintes:



Quando as soluções aquosas de ácido crômico são diluídas, invertendo-se a direção das reações (Eqs. 2.10 e 2.9), a cor indica que o grau de polimerização diminui. Por exemplo, uma solução 0,01 M em ácido crômico (CrO_3) é amarela, mostrando que o íon predominante é HCrO_4^- , enquanto a solução 0,1 M em ácido crômico é laranja, mostrando que o íon HCr_2O_7^- é a espécie predominante [13,14]. Soluções 1 e 2,5 M em ácido crômico são vermelhas, mostrando que o íon $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$ ou um polímero maior é o predominante [13,14].

A associação da cor da solução com a predominância de uma dada espécie não é uma situação que possa ser generalizada. Como visto anteriormente, Hoare [13] e Hoare et al. [14] descrevem que os íons HCrO_4^- e HCr_2O_7^- são de cor amarela e vermelha, respectivamente. Entretanto, a cor amarela esta mais frequentemente [2,4,5] associada com a espécie CrO_4^{2-} . Por outro lado, Lingane [2] associa a cor laranja a ambos os íons HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, enquanto que a cor "mista" laranja-vermelha também é associada com o íon dicromato [5].

O tipo e estrutura das espécies de cromo(VI) em solução aquosa têm sido pesquisados através de métodos físicos (difração de nêutrons e raios-X) para soluções aquosas de concentrações elevadas [16,17]. O estudo por difração de raios-X feito por Radnai e Dorgai [16] mostra que, nas soluções aquosas de CrO_3 3 M e concentração de ácido sulfúrico 0,031 M, não foi possível identificar cromo(VI) na forma do íon CrO_4^{2-} , embora sua contribuição à formação das

espécies predominantes seja importante. Assim mesmo, não é possível determinar a proporção de dicromato e tricromato, não obstante se descarta uma situação extrema, 100% de dicromato ou 100% de tricromato, visto que tal situação, a partir da análise dos dados, apresenta uma probabilidade de existência muito menor quando comparada com a probabilidade de existência de uma mistura das duas espécies. Radnai e Dorgai [16] concluíram também que a existência do íon hexaaquo de Cr(III), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, é totalmente excluída.

Caminiti et al. [17], em estudos feitos por difração de nêutrons e de raios-X, encontraram que as soluções 1,7 M em cromato de sódio, preparadas a partir da dissolução do reagente em água leve para os experimentos de difração de raios-X e em água deuterada para os experimentos de difração de nêutrons, apresentam estruturas geométricas definidas do íon cromato tetraédrico com um comprimento da ligação Cr-O de 1,63 Å, rodeado por uma camada de hidratação de 12 moléculas de água, que circundam o íon cromato a uma distância, Cr-O(H₂), de 3,96 Å. Nesta estrutura, somente um dos átomos de hidrogênio aponta na direção do ânion. A Figura 2.2 mostra o esquema entre a interação do íon cromato tetraédrico (não são mostradas as ligações duplas) e uma água. Na classe de soluções estudadas o valor alto do pH elimina a possibilidade da existência do íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. A estrutura encontrada nas soluções estudadas indica que cada átomo de oxigênio no grupo CrO_4^{2-} interage, via ligações de hidrogênio, com três moléculas de água de hidratação.

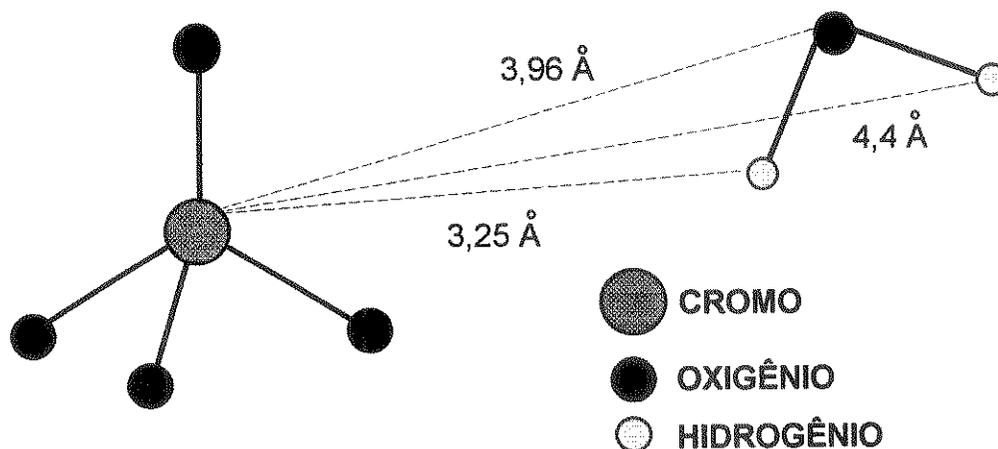


Fig. 2.2 Esquema de hidratação para $(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. As linhas pontilhadas indicam as distâncias.

2.3.3 AS ESPÉCIES HIDROLÍTICAS DE Cr(VI); EQUILÍBRIO QUÍMICO.

O comportamento termodinâmico do cromo(VI) em solução aquosa é o resultado da existência de várias reações químicas cujos equilíbrios dependem, em princípio, da concentração total de cromo(VI) e do pH da solução. Como já mencionado anteriormente, as soluções aquosas constituídas a partir do óxido de cromo(VI) são ácidas, devido à dissociação das espécies protonadas formadas na dissolução. Por outro lado a dissolução dos sais de cromo(VI) solúveis em água conferem um caráter ácido ou básico dependendo da natureza do sal dissolvido. As soluções aquosas dos cromatos são básicas [5] de acordo com o equilíbrio:



Já as soluções aquosas dos dicromatos ^[5] são ácidas em virtude da reação:



A Eq. 2.11 representa a forma básica ^[18] da reação que envolve a formação do íon bicromato, HCrO_4^- , também chamado de cromato ácido, hidrocromato, monocromato de hidrogênio, monohidrogênio cromato e hidrogênio cromato, segundo o equilíbrio:



As constantes de equilíbrio² para as reações químicas que implicam a formação do íon bicromato, Eqs. 2.11 e 2.13, são respectivamente:

$$K_{11} = \frac{[\text{HCrO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} \quad (2.14)$$

e

$$K_{13} = \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]} \quad (2.15)$$

Como se pode observar, as Eqs. 2.14 e 2.15 podem ser rearranjadas como uma função da proporção do íon bicromato ao íon cromato:

$$\frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{K_{11}}{[\text{OH}^-]} \quad (2.16)$$

e

$$\frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = K_{13}[\text{H}^+] \quad (2.17)$$

Igualando o lado direito das Eqs. 2.16 e 2.17 se obtém:

$$K_{11} = K_{13}[\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (2.18)$$

Visto que o produto das concentrações dos íons hidrogênio e hidroxila correspondem

² Ao longo de várias décadas o interesse pelas propriedades termodinâmicas das soluções aquosas de Cr(VI) têm gerado uma quantidade razoável de informação. Isto tem produzido também uma quantidade de diferentes reações químicas que, na maioria dos casos, reflete os critérios próprios dos pesquisadores no que diz respeito à forma na qual uma determinada reação química deve ser escrita. Como consequência, a nomenclatura para a identificação das propriedades termodinâmicas, principalmente das constantes de equilíbrio, é extensa e muito variada. Não existe um critério geral, através do qual as diferentes equações químicas e suas respectivas constantes devam ser expressas. Não é pretensão deste trabalho procurar uma forma alternativa para esta situação. Por outro lado, devido à necessidade que se tem para expressar as constantes de equilíbrio para algumas reações químicas utilizadas ao longo deste trabalho, se tem adotado como critério de identificação de uma constante de equilíbrio a seqüência numérica na qual a equação relevante aparece ao longo do texto. Assim, por exemplo, a constante de equilíbrio para a Equação 2.13 será denotada como K_{13} .

ao valor da constante de equilíbrio para a dissociação da água, K_w , a Eq. 2.18 pode se reescrita na forma:

$$K_{11} = K_{13}K_w \quad (2.19)$$

Assim, a relação entre a forma ácida e a básica [18] de uma dada reação química envolvendo a hidrólise do cromo(VI) pode ser expressa através de uma relação entre as constantes de equilíbrio respectivas e a constante de equilíbrio para a reação de dissociação da água.

A Eq. 2.12 pode ser apresentada na seguinte forma:



A correspondente forma básica é dada pela reação:



Usando argumentos similares aos apresentados anteriormente para a relação entre as Eqs. 2.11 e 2.13, se pode mostrar que a relação entre as formas ácida e básica na formação do íon dicromato é dada pela equação:

$$K_{21} = K_{20}K_w^2 \quad (2.22)$$

Uma maneira alternativa para representar o equilíbrio do dicromato, envolvendo a dimerização, é através da reação:



A Eq. 2.23 mantém a forma comum com as Eqs. 2.11 e 2.21 e portanto pode ser relacionada com outras reações que apresentam forma ácida. No caso, e seguindo o mesmo raciocínio usado para encontrar as Eqs. 2.19 e 2.22, pode ser demonstrado que a constante de equilíbrio para a Eq. 2.23 está relacionada com as constantes de equilíbrio das Eqs. 2.13 e 2.20 através da seguinte equação:

$$K_{23} = K_{13}/K_{20}^2 \quad (2.24)$$

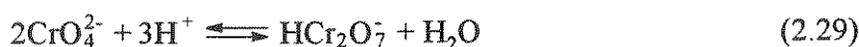
O caráter ácido das soluções aquosas do óxido de cromo(VI), como já mencionado, é produto da desprotonação do primeiro produto de hidrólise (Eq. 2.8) e portanto pode ser considerada como outra reação nas soluções aquosas de cromo(VI):



Alternativamente, a formação do ácido crômico (H_2CrO_4) pode ser apresentada de acordo com a seguinte reação [18]:



Outras reações envolvendo espécies do cromo(VI) são [5,18-20]:

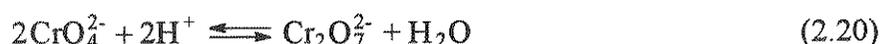


Algumas características gerais que indicam o comportamento hidrolítico do cromo(VI) podem ser deduzidas a partir da observação de algumas das equações para as reações químicas mostradas anteriormente. As Eqs. 2.13 e 2.20 refletem basicamente o efeito das concentrações de cromo(VI) e de ácido na solução. Quando a concentração de cromo é *pequena* a acidificação da solução de cromato produz o íon bicromato; se as concentrações de cromo e ácido são comparativamente *maiores*, a tendência seria a formação do ânion dicromato. Porém, a existência das espécies bicromato e/ou dicromato é um efeito combinado das concentrações de cromo(VI) e ácido e, dependendo das condições, tanto o bicromato quanto o dicromato podem coexistir na solução sempre que esta seja *suficientemente* ácida. Este fato é perceptível na acidificação das soluções aquosas de cromato, que mudam a cor da solução de amarelo para laranja, característica das soluções de dicromato. A situação contrária também é válida e, como sugerido pela Eq. 2.21, quando as soluções aquosas de dicromato são alcalinizadas, uma mudança na cor acompanha o processo, indicando que um ambiente *suficientemente* alcalino é sinônimo da existência do íon cromato.

Por outro lado, as Eqs. 2.26 e 2.29 refletem, novamente, o efeito complementar das concentrações de cromo(VI) e ácido. Se a concentração de cromo(VI) é *baixa* e a concentração de ácido *alta*, é possível a existência do ácido crômico e, se tanto a concentração de cromo(VI) quanto a concentração de ácido são *altas*, pode-se considerar a presença da espécie HCr_2O_7^- .

A seleção de um determinado grupo de reações químicas que descrevam o comportamento termodinâmico das soluções aquosas de cromo(VI) dependem, basicamente, das condições experimentais sob as quais um estudo é conduzido [18,21]. Por exemplo, Palmer et al. [18] preferem o uso de equações na forma básica, por serem mais convenientes do ponto de vista dos métodos de ajuste dos dados usados. A partir do conhecimento das relações com outras constantes e a constante de dissociação da água, as constantes de equilíbrio para as formas ácidas podem ser deduzidas.

Para os propósitos deste trabalho serão usadas, principalmente, o grupo de reações químicas que estão listadas a seguir:



Desde o início deste século, os equilíbrios existentes nas soluções aquosas dos cromatos e dicromatos foram objeto de numerosas pesquisas e discussões. A **Tabela 2.3** mostra alguns dos valores reportados para as constantes de equilíbrio (em termos de K e log K) para as reações representadas pelas Eqs. 2.20, 2.23, 2.25, 2.28 e 2.30, onde as unidades de K são M⁻³, M⁻¹, M, M⁻¹ e M, respectivamente. No **Apêndice A** uma versão modificada da **Tabela 2.3** é apresentada, mostrando uma visão cronológica dos diferentes estudos, porém respeitando a forma e nomenclatura original apresentada pelos autores. Os valores da **Tabela 2.3** para as diferentes constantes de equilíbrio mostram, salvo algumas excessões, que elas apresentam boa concordância quando comparadas em função do meio, força iônica e temperatura.

Tabela 2.3 Equilíbrios de Cr(VI) em vários meios.

| MEIO | I (pH) ^a | °C | K | LOG K | METODO ^b | REF. |
|--|---------------------|----|---------|----------|---------------------|------|
| H₂CrO₄ ⇌ HCrO₄⁻ + H⁺ | | | | | | |
| KCl | 0,16 | 25 | 0,18 | -0,74 | Pot. | 22 |
| HClO ₄ -LiClO ₄ | 1 | 25 | 1,21 | 0,083 | Esp. | 19 |
| HClO ₄ 0,5-3,5 M | | 25 | 9,50 | 0,98 | Esp. | 23 |
| NaClO ₄ 1 M | 1 | 25 | 6,25 | 0,80 | Esp. | 24 |
| HClO ₄ -NaClO ₄ | 1 | 25 | 4,16 | 0,62 | Esp. | 25 |
| HClO ₄ -LiClO ₄ | 1 | 15 | 6,8 | 0,83 | Esp. | 26 |
| | 1 | 25 | 4,1 | 0,61 | | |
| | 1 | 35 | 2,6 | 0,41 | | |
| HClO ₄ 0,1-1,0 M | 0-1 | 20 | | <i>c</i> | Esp. | 27 |
| | 0,0075 ^d | 25 | 0,51 | -0,29 | Esp. | 20 |
| HCrO₄⁻ ⇌ CrO₄²⁻ + H⁺ | | | | | | |
| KCl | 0,01-0,16 | 25 | 3,2E-7 | -6,49 | Pot. | 22 |
| NaOH | 0,002 | 25 | 3,0E-7 | -6,52 | Esp. | 28 |
| | | 25 | 9,1E-7 | -6,40 | Pot. | |
| | | 25 | 9,1E-7 | -6,40 | Cin. | 29 |
| HClO ₄ | (pH 3-5) | 25 | 3,2E-7 | -6,49 | Esp. | 33 |
| NaClO ₄ 3 M | | 25 | 1,3E-6 | -5,89 | Esp. | 30 |
| | | 25 | 1,2E-6 | -5,91 | Pot. | |
| KNO ₃ 1,15 M | | 25 | 1,75E-6 | -5,75 | Pot. | 31 |
| HClO ₄ 0,002 M | | 15 | 3,37E-7 | -6,47 | Esp. ^e | 32 |
| | | 25 | 3,16E-7 | -6,50 | | |
| | | 35 | 2,93E-7 | -6,53 | | |
| | | 45 | 2,55E-7 | -6,59 | | |
| | 0,0075 ^d | 25 | 5,70E-7 | -6,24 | Esp. | 20 |
| | 1 ^f | 25 | 2,00E-6 | -5,70 | Pot. | 18 |
| NaCl | 0,1 | 25 | 6,31E-7 | -6,20 | Elec. | 33 |
| K[H]NO ₃ [OH] | 0,1 (pH 2,5) | | 7,08E-7 | -6,15 | | |
| 2HCrO₄⁻ ⇌ Cr₂O₇²⁻ + H₂O | | | | | | |
| KCl | 0,1-0,16 | 25 | 43 | 1,64 | Pot. | 22 |
| HClO ₄ -LiClO ₄ | 1 | 25 | 98 | 1,99 | Esp. | 19 |
| HClO ₄ 0,005 M | | 20 | 38 | 1,58 | Esp. | 34 |
| | | 25 | 33 | 1,52 | | |
| | | 25 | 50 | 1,70 | Cin. | 29 |
| NaClO ₄ 3M | | 25 | 158 | 2,20 | Esp. | 30 |
| | | 25 | 151 | 2,18 | Pot. | |
| NaClO ₄ 0,5M | 0,5 | 20 | 80 | 1,90 | Esp. | 35 |
| NaClO ₄ 1M | 1 | 20 | 100 | 2,00 | | |

Tabela 2.3 Continuação

| MEIO | I (pH) ^a | °C | K | LOG K | METODO ^b | REF. |
|---|---------------------|-------------------|---------|-------|---------------------|------|
| KNO ₃ 1,5 M | | 25 | 137 | 2,14 | Pot. | 31 |
| NaNO ₃ 1 M ^g | | 25 | 82 | 1,91 | Esp. | 36 |
| 2 M | | | 101 | 2,00 | | |
| 3 M | | | 101 | 2,00 | | |
| 4 M | | | 117 | 2,07 | | |
| 7M | | | 162 | 2,21 | | |
| NaClO ₄ 1 M | | 25 | 87 | 1,94 | | |
| 2 M | | | 126 | 2,10 | | |
| 3 M | | | 146 | 2,16 | | |
| 4 M | | | 172 | 2,24 | | |
| 7 M | | | 288 | 2,46 | | |
| HClO ₄ 0,002M | | 15 | 43 | 1,64 | Esp. | 37 |
| | | 25 | 34 | 1,53 | | |
| | | 35 | 25 | 1,40 | | |
| | | 45 | 20 | 1,30 | | |
| ÁCIDO | 0 | 6,4 | 48 | 1,68 | Esp. | 38 |
| | | 14,5 ^h | 43 | 1,64 | | |
| | | 20,0 | 38 | 1,59 | | |
| | | 25,0 | 32 | 1,51 | | |
| | | 34,5 | 28 | 1,46 | | |
| | 1 | 6,4 | 83 | 1,92 | | |
| | | 14,5 | 71 | 1,85 | | |
| | | 20,0 | 67 | 1,82 | | |
| | | 25,0 | 56 | 1,74 | | |
| | | 34,5 | 48 | 1,68 | | |
| HClO ₄ | (pH 3) | 25 | 32,9 | 1,52 | Esp. | 39 |
| | 0,0075 ^d | 25 | 41 | 1,61 | Esp. | 20 |
| NaCl | 0 ^f | 25 | 39 | 1,59 | Pot. | 18 |
| K[H]NO ₃ [OH] | 0,1 (pH 2,5) | 25 | 794 | 2,90 | Elec. | 33 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCr}_2\text{O}_7^-$ | | | | | | |
| HClO ₄ -LiClO ₄ | 1 | 25 | 1,18 | 0,07 | Esp. | 19 |
| | 0,0075 ^d | 25 | 6,62 | 0,82 | Esp. | 20 |
| $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | | | | | | |
| NaClO ₄ 3 M | | 25 | 9,55E13 | 13,98 | Esp. | 30 |
| | | 25 | 1,00E14 | 14,0 | Pot. | |
| KNO ₃ 0,8 M | | 20 | 4,57E13 | 13,77 | Raman | 40 |
| KNO ₃ 0,1 M | 0 | 25 | 7,08E14 | 14,85 | Raman | 41 |
| NaCl | 1 ^f | 25 | 3,16E13 | 13,5 | Pot. | 18 |
| K[H]NO ₃ [OH] | 0,1 (pH 2,5-8) | 25 | 3,98E14 | 14,6 | Elec. | 33 |

^a Força iônica e pH como reportado na referência. ^b Pot. = Potenciométrico, Esp. = Espectrofotométrico, Cin. = Cinético, Elec. = Eletromigração, Raman = Espectroscopia Raman. ^c $\log K = 0,175 + 1,01 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I}) + 0,19 I$. ^d Outros valores de K para outras forças iônicas na referência. ^e Outros dados para medidas potenciométricas se encontram na referência. ^f A referência apresenta várias tabelas de dados para uma faixa ampla de força iônica e temperaturas. ^g A referência apresenta dados para misturas dos dois sais usados como eletrólitos suporte. ^h A referência apresenta outros valores de constantes de equilíbrio para várias forças iônicas na temperatura de 14,5 °C.

2.3.4 A COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE Cr(VI).

As condições sob as quais as diversas espécies de Cr(VI) podem existir como espécie principal ou coexistir conjuntamente com outras espécies são determinadas pela seleção do conjunto das constantes de equilíbrio envolvidas. Uma situação frequentemente encontrada na literatura é a utilização de critérios gerais na especificação da distribuição das diferentes espécies de Cr(VI) que devem estar presentes numa determinada solução aquosa de Cr(VI). A Tabela 2.4 mostra alguns dos critérios encontrados na literatura sobre as condições de predominância e/ou coexistência das espécies H_2CrO_4 , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCr_2O_7^- e CrO_4^{2-} na temperatura de 25 °C. Os critérios na Tabela 2.4 indicam um certo grau de divergência como resultado da seleção de condições diversas sobre o número de equilíbrios considerados e os valores das respectivas constantes, além de que alguns autores ^[44] indicam condições de existência pouco prováveis.

Tabela 2.4 Condições de predominância das diferentes espécies de Cr(VI).

| ESPÉCIE | CONDIÇÃO DE EXISTÊNCIA | REF. |
|--|--|----------|
| H_2CrO_4 | pH ≤ 0 | 42, 43 |
| | pH < 0,6 | 11 |
| | pH < 1 | 4, 5 |
| | pH < 1, sol. dil. em Cr(VI) | 20 |
| HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | pH = 2 a 6 | 4, 5, 43 |
| | meio ácido | 2 |
| HCrO_4^- | pH = 1 a 6 | 11 |
| | [Cr(VI)] ~ 10 ⁻⁴ mol/L pH = 1 a 5 | 42 |
| | pH < 6, sol. dil. em Cr(VI) | 20 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | [Cr(VI)] > 10 ⁻² mol/L | 11 |
| | [HCrO_4^-] ≥ 10 ⁻⁴ mol/L | 42 |
| | pH < 6, sol. conc. em Cr(VI) | 20 |
| HCr_2O_7^- | pH < 1, sol. conc. em Cr(VI) | 20 |
| CrO_4^{2-} | pH > 6 | 5, 11 |
| | pH > 8 | 2, 4, 20 |

2.3.4.1 MODELO BASEADO NAS ESPÉCIES H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ E HCr_2O_7^- .

Em geral, a distribuição das diferentes espécies de Cr(VI) pode ser deduzida assumindo a existência de um dado número de espécies e selecionando um conjunto de constantes de equilíbrio que as envolvam. Assim, considerando que as espécies existentes na solução aquosa são H_2CrO_4 , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCr_2O_7^- e CrO_4^{2-} , as Eqs. 2.23, 2.25, 2.28 e 2.30, entre outras, podem ser usadas para descrever o comportamento termodinâmico das espécies de Cr(VI). As respectivas constantes de equilíbrio serão dadas pelas seguintes equações:

$$K_{23} = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]^2} \quad (2.31)$$

$$K_{25} = \frac{[\text{HCrO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CrO}_4]} \quad (2.32)$$

$$K_{28} = \frac{[\text{HCr}_2\text{O}_7]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]} \quad (2.33)$$

$$K_{30} = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCrO}_4^-]} \quad (2.34)$$

Por outro lado, a concentração total de Cr(VI), C_T , é a soma das concentrações de cromo(VI), presente em cada uma das diferentes espécies em consideração e que é dada pela equação:

$$C_T = [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCr}_2\text{O}_7] \quad (2.35)$$

O sistema de equações constituído pelas Eqs. 2.31 a 2.35 pode ser resolvido para indicar a concentração de qualquer uma das diferentes espécies de Cr(VI). Assim, seleccionando HCrO_4^- como a espécie a ser calculada inicialmente e substituindo as espécies restantes na Eq. 2.35 por expressões equivalentes obtidas das Eqs. 2.31 a 2.34, a Eq. 2.35 pode ser reescrita na forma:

$$2K_{23}(1 + K_{28}[\text{H}^+])[\text{HCrO}_4^-]^2 + \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_{25}} + \frac{K_{30}}{[\text{H}^+]} + 1 \right) [\text{HCrO}_4^-] - C_T = 0 \quad (2.36)$$

Como pode ser notado, a Eq. 2.36 é uma equação de segundo grau cuja forma geral é do tipo, $Ax^2 + Bx + C = 0$, e solução dada por:

$$x = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (2.37)$$

Por analogia entre a forma geral da equação de segundo grau ($Ax^2 + Bx + C = 0$) e a Eq. 2.36 pode-se deduzir que:

$$A = 2K_{23}(1 + K_{28}[\text{H}^+]) \quad (2.38)$$

$$B = \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_{25}} + \frac{K_{30}}{[\text{H}^+]} + 1 \right) \quad (2.39)$$

$$C = -C_T \quad (2.40)$$

Substituindo os valores para A , B e C na Eq. 2.37 se obtém:

$$[\text{HCrO}_4^-] = \frac{-\left(\frac{[\text{H}^+]}{K_{25}} + \frac{K_{30}}{[\text{H}^+]} + 1\right) \pm \sqrt{\left(\frac{[\text{H}^+]}{K_{25}} + \frac{K_{30}}{[\text{H}^+]} + 1\right)^2 + 4(2K_{23}(1 + K_{28}[\text{H}^+]))C_T}}{2(2K_{23}(1 + K_{28}[\text{H}^+]))}} \quad (2.41)$$

Assim, conhecendo os valores das constantes para os equilíbrios envolvidos, a concentração de íons hidrogênio na solução e a concentração total de Cr(VI), a Eq. 2.41 indicará a concentração de Cr(VI) na forma da espécie HCrO_4^- . Cabe salientar que a solução negativa da Eq. 2.41 não tem qualquer significado físico ou químico. As concentrações de Cr(VI) presentes nas outras formas são calculadas a partir das seguintes equações:

$$[\text{H}_2\text{CrO}_4] = \frac{[\text{HCrO}_4^-][\text{H}^+]}{K_{25}} \quad (2.42)$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{30}[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{H}^+]} \quad (2.43)$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = K_{23}[\text{HCrO}_4^-]^2 \quad (2.44)$$

$$[\text{HCr}_2\text{O}_7^-] = K_{28}K_{23}[\text{HCrO}_4^-]^2[\text{H}^+] \quad (2.45)$$

Outras expressões equivalentes às Eqs. 2.41 a 2.45 podem ser deduzidas, dependendo da espécie inicial para a qual a Eq. 2.35 seja resolvida e também da direção na qual os equilíbrios considerados sejam colocados [45].

Kondratenko e Sherstyuk [20] fornecem valores para as constantes de equilíbrio envolvendo as Eqs. 2.23, 2.25, 2.28 e 2.30 para várias forças iônicas na faixa de 0 a 4,2 M. Usando os valores por eles propostos para $I=0,0075$ e assumindo uma concentração total de Cr(VI), C_T , igual a 0,0075 M, a Eq. 2.41 foi resolvida para valores de pH na faixa de 0 a 14. As espécies restantes foram calculadas através do uso das Eqs. 2.42 a 2.45. A Figura 2.3 mostra os resultados destes cálculos na forma da fração de Cr(VI) presente na forma específica contra o pH na faixa de 0 a 10.

2.3.4.2 MODELO BASEADO NAS ESPÉCIES H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , E $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Outra situação encontrada na literatura corresponde à suposição de que a espécie HCr_2O_7^- se apresenta somente sob condições muito especiais de concentração de cromo(VI) e ácido, geralmente altas nos dois casos. Nestas condições, essa espécie deixa de ser considerada e a distribuição de espécies de Cr(VI) pode ser deduzida a partir das reações dadas pelas Eqs. 2.23,

2.25 e 2.30. Para este caso, o balanço global da concentração total de Cr(VI), C_T , em função das diferentes espécies envolvidas é dado pela equação:

$$C_T = [H_2CrO_4] + [HCrO_4^-] + [CrO_4^{2-}] + 2[Cr_2O_7^{2-}] \quad (2.46)$$

A Eq. 2.46, em conjunto com as Eqs. 2.31, 2.32 e 2.34, constituem, novamente, um sistema de equações que pode ser resolvido para alguma das espécies de Cr(VI). Resolvida para a espécie $HCrO_4^-$, como anteriormente, pode se mostrar que a equação de segundo grau resultante tem a seguinte forma:

$$2K_{23}[HCrO_4^-]^2 + \left(\frac{[H^+]}{K_{25}} + \frac{K_{30}}{[H^+]} + 1 \right) [HCrO_4^-] - C_T = 0 \quad (2.47)$$

Por analogia com a forma geral da equação de segundo grau se pode observar que os coeficientes correspondentes são:

$$A = 2K_{23} \quad (2.48)$$

$$B = \left(\frac{[H^+]}{K_{25}} + \frac{K_{30}}{[H^+]} + 1 \right) \quad (2.39)$$

$$C = -C_T \quad (2.40)$$

Substituindo estes coeficientes na Eq. 2.37 se obtém:

$$[HCrO_4^-] = \frac{-\left(\frac{[H^+]}{K_{25}} + \frac{K_{30}}{[H^+]} + 1 \right) \pm \sqrt{\left(\frac{[H^+]}{K_{25}} + \frac{K_{30}}{[H^+]} + 1 \right)^2 + 8K_{23}C_T}}{4K_{23}} \quad (2.49)$$

A Eq. 2.49 foi usada para calcular a fração de Cr(VI) presente na forma de $[HCrO_4^-]$. Os valores das constantes de equilíbrio envolvendo as Eqs. 2.23, 2.25 e 2.30 foram tomados de Kondratenko e Sherstyuk [20] para uma força iônica de $I=0,0075$ M e assumindo uma concentração total de Cr(VI), C_T , igual a $0,0075$ M, na faixa de pH 0 a 14. As frações correspondentes às espécies H_2CrO_4 , CrO_4^{2-} e $Cr_2O_7^{2-}$ foram calculadas usando as Eqs. 2.42 a 2.44 para a mesma faixa de pH. A Figura 2.4 mostra a distribuição das espécies de Cr(VI) resultantes destes cálculos.

Tandon et al. [43], usando as Eqs. 2.23, 2.25 e 2.30 calcularam também a distribuição das espécies de Cr(VI). O balanço global de Cr(VI) foi resolvido para a espécie H_2CrO_4 , resultando na seguinte equação de segundo grau:

$$\frac{K_{23}K_{25}}{[H^+]^2} [H_2CrO_4]^2 + \left(\frac{K_{25}}{[H^+]} + \frac{K_{25}K_{30}}{[H^+]^2} + 1 \right) [H_2CrO_4] - C_T = 0 \quad (2.50)$$

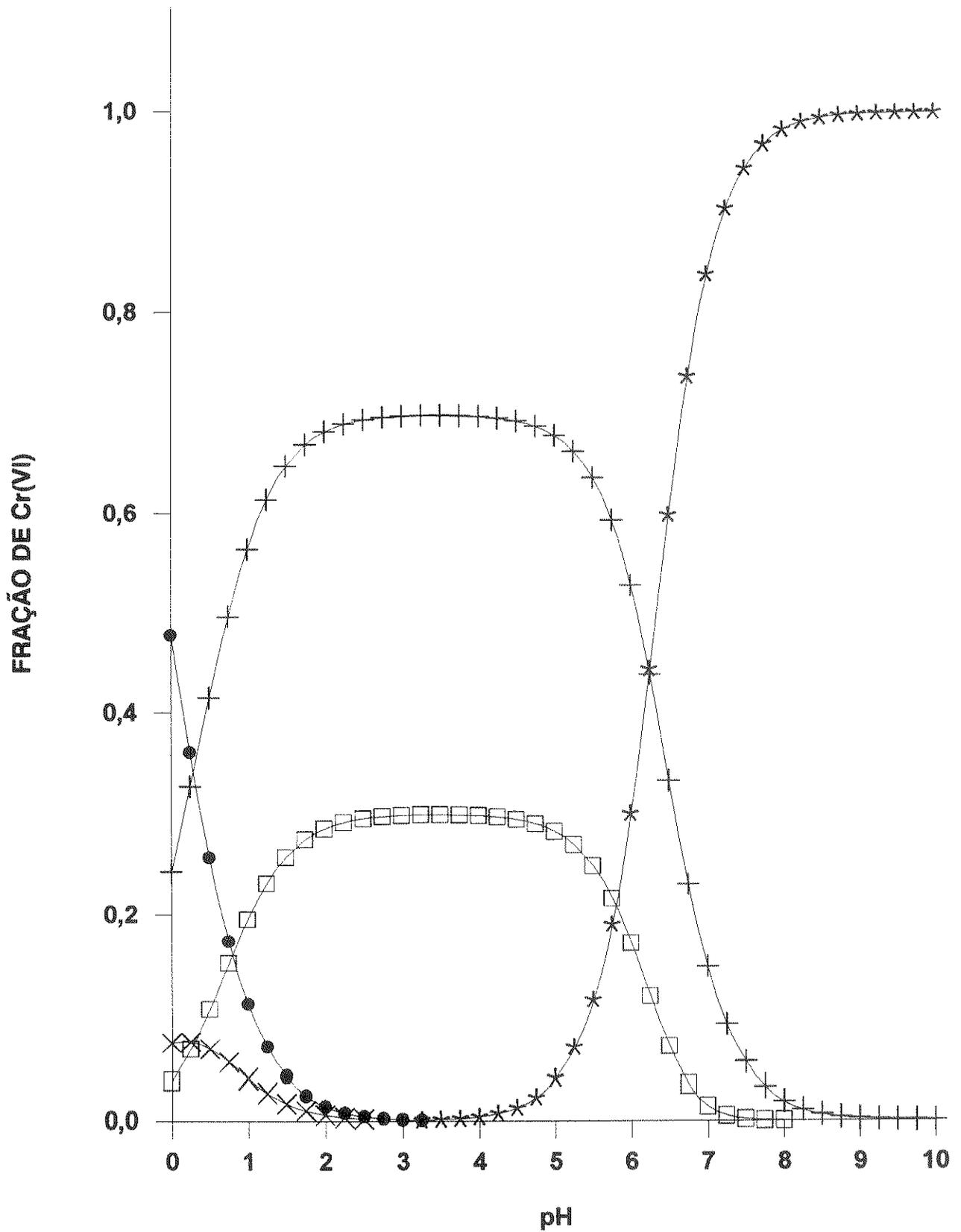


Fig. 2.3 Distribuição das espécies de Cr(VI) sob a base dos equilíbrios 2.23, 2.25, 2.28 e 2.30 para $C_T = 0,0075$ M. • H_2CrO_4 ; + $HCrO_4^-$; * CrO_4^{2-} ; □ $Cr_2O_7^{2-}$ e × $HCr_2O_7^-$. Constantes de equilíbrio tomadas da Ref. [20] para força iônica $I=0,0075$ M.

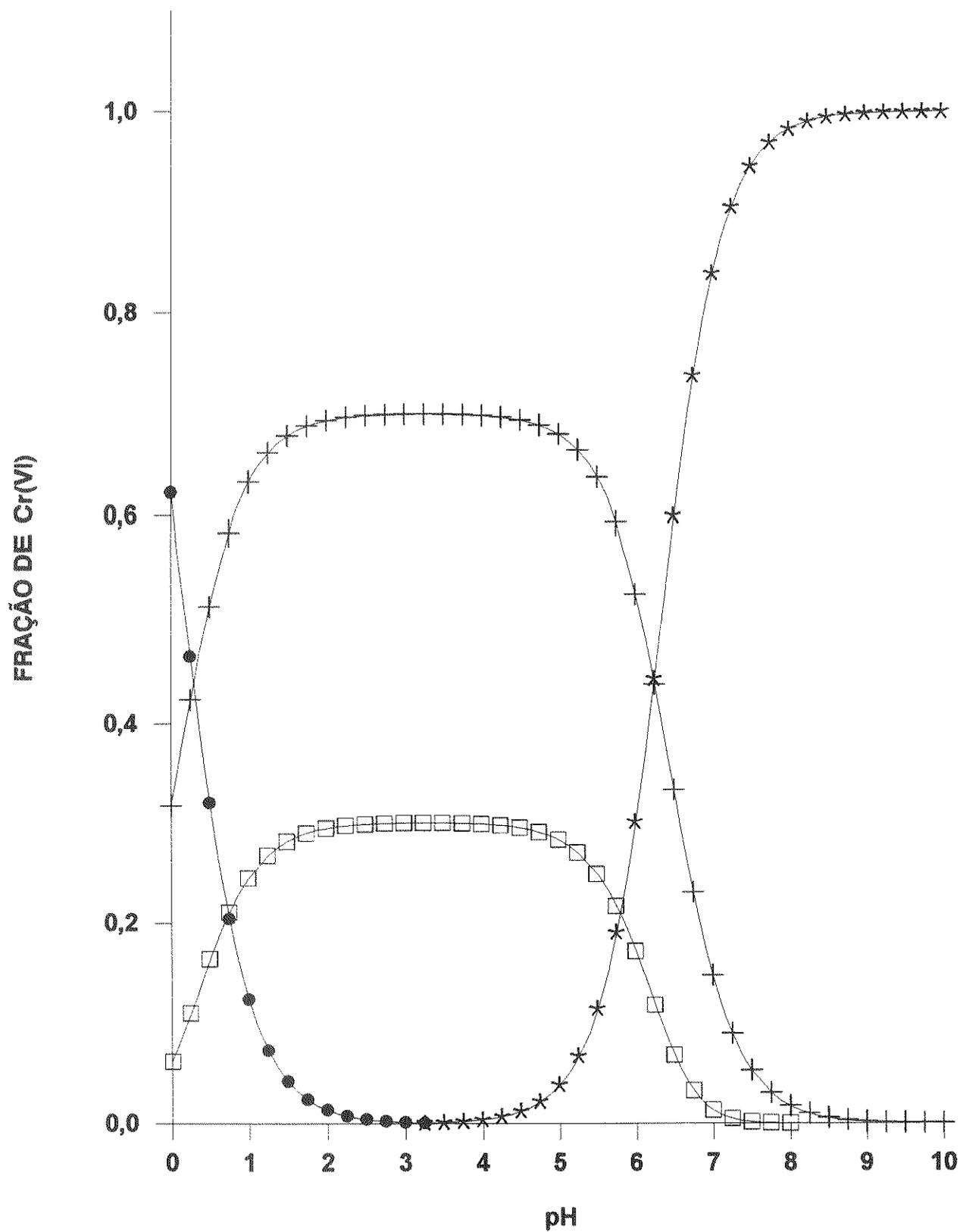


Fig. 2.4 Distribuição das espécies de Cr(VI) sob a base dos equilíbrios 2.23, 2.25 e 2.30 para $C_T = 0,0075$ M. • H_2CrO_4 ; + $HCrO_4^-$; * CrO_4^{2-} e □ $Cr_2O_7^{2-}$. Constantes de equilíbrio tomadas da Ref. [20] para força iônica $I=0,0075$ M.

As espécies HCrO_4^- , CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ foram calculadas por Tandon et al. [43] de acordo com as equações seguintes:

$$[\text{HCrO}_4^-] = \frac{K_{25}[\text{H}_2\text{CrO}_4]}{[\text{H}^+]} \quad (2.51)$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{25}K_{30}[\text{H}_2\text{CrO}_4]}{[\text{H}^+]^2} \quad (2.52)$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{K_{25}^2K_{23}[\text{H}_2\text{CrO}_4]^2}{[\text{H}^+]^2} \quad (2.53)$$

Embora a Eq. 2.50 seja corretamente estabelecida ela é deduzida erradamente, visto que está baseada em um balanço global de Cr(VI) errado:

$$C_T = [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \quad (2.54)$$

Entretanto, o balanço global de Cr(VI) é dado em função do número de mol de átomos de Cr(VI) presentes na solução aquosa e, portanto, a equação correta é aquela apresentada pela Eq. 2.46. A equação de segundo grau corrigida, em função da espécie H_2CrO_4 , é:

$$\frac{2K_{23}K_{25}}{[\text{H}^+]} [\text{H}_2\text{CrO}_4]^2 + \left(\frac{K_{25}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{25}K_{30}}{[\text{H}^+]^2} + 1 \right) [\text{H}_2\text{CrO}_4] - C_T = 0 \quad (2.55)$$

Além disso, no trabalho de Tandon et al. [43], a concentração de íons hidrogênio, $[\text{H}^+]$, é interpretada erradamente como o pH da solução, embora seja corretamente usada nos cálculos.

Esta situação errada já foi advertida por Michel e Cahay [41] e por Tong e Li [46]. Estes últimos recalcularam a distribuição das espécies de Cr(VI) usando as mesmas constantes de equilíbrio sugeridas por Tandon et al. [43] e utilizando a equação de segundo grau dada em função da espécie HCrO_4^- (Eq. 2.49) que, segundo eles, proporciona resultados de maior precisão. Usando as mesmas constantes de equilíbrio sugeridas por Tandon et al. [43] para as Eqs. 2.23, 2.25 e 2.30 e a Eq. 2.49 calculou-se a distribuição das espécies de Cr(VI) para uma concentração total, C_T , igual a 0,0075 M, na faixa de pH 0 a 14. A Figura 2.5 mostra os resultados destes cálculos dentro da faixa de pH 0 a 10.

Uma comparação, não muito detalhada, entre as Figuras 2.4 e 2.5 mostra diferenças perceptíveis resultantes apenas da utilização de dois grupos de constantes de equilíbrio diferentes. Esta situação foi também notada em uma nota dos editores anexada ao trabalho de Tong e Li [46], onde é indicado o efeito na distribuição das diferentes espécies de Cr(VI) como consequência da seleção das constantes de equilíbrio usadas nos cálculos, recomendando precaução no uso destes dados. Contudo, são encontrados exemplos na literatura onde um conjunto de constantes de

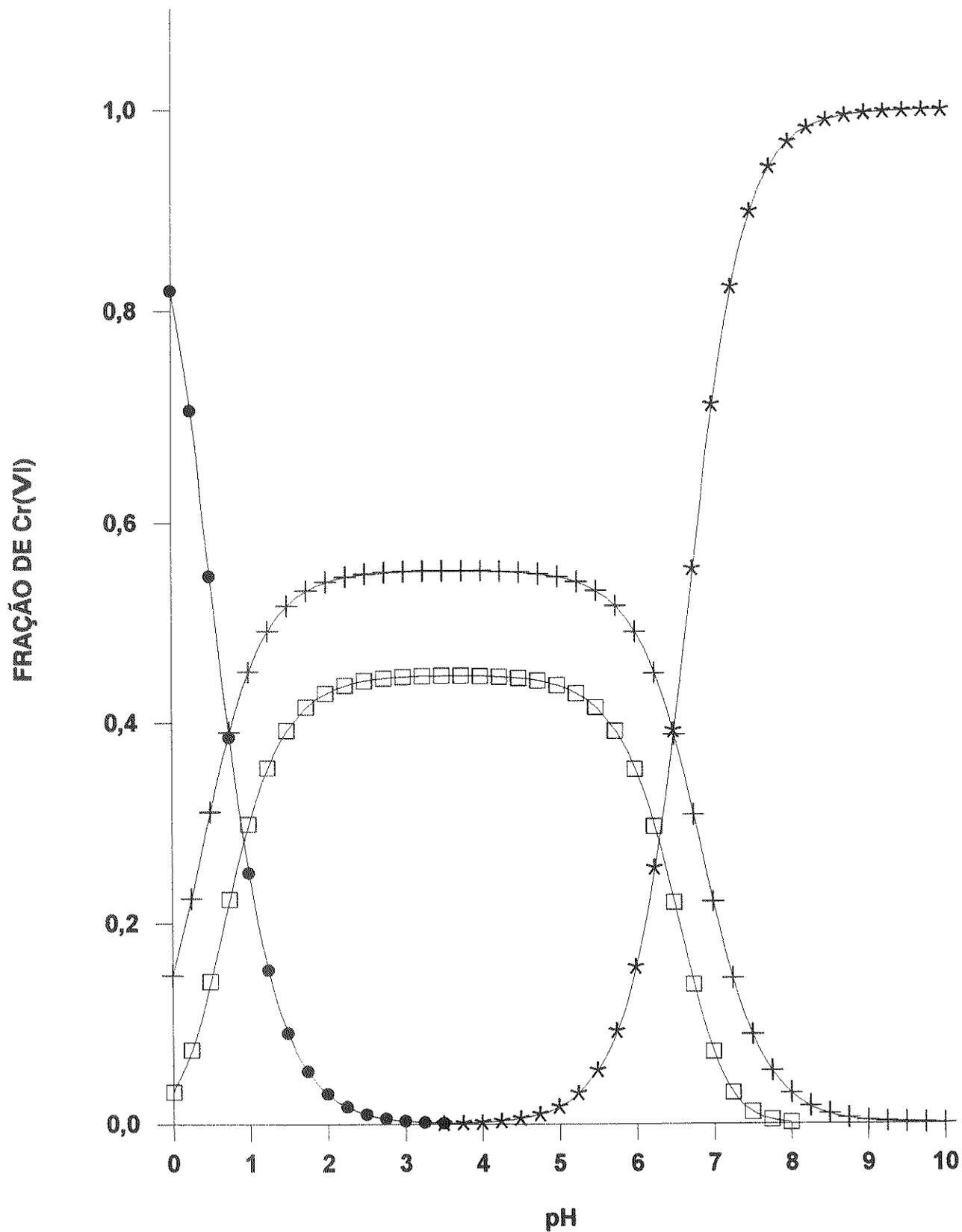


Fig. 2.5 Distribuição das espécies de Cr(VI) sob a base dos equilíbrios 2.23, 2.25 e 2.30 para $C_T = 0,0075 \text{ M}$. ● $\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{HCrO}_4^-$; * CrO_4^{2-} e □ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Constantes de equilíbrio tomadas da Ref. [43].

equilíbrio são apontadas como aquelas que definem o comportamento termodinâmico das soluções aquosas de Cr(VI). A Tabela 2.5 mostra alguns destes conjuntos de valores recomendados, incluindo aqueles usados na construção da Figura 2.5 [43,46].

Tabela 2.5 Constantes de equilíbrio usadas na descrição do comportamento das soluções aquosas de Cr(VI).

| REAÇÃO | REFERÊNCIA | | |
|---|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| | 4 | 45,47 | 43,46 |
| $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- + \text{H}^+$ | 1,82 M | 6,31 M | 0,18 M |
| $\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+$ | $1,26 \times 10^{-6}$ M | $3,16 \times 10^{-7}$ M | $3,2 \times 10^{-7}$ M |
| $2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | 158 M^{-1} | $33,1 \text{ M}^{-1}$ | 98 M^{-1} |

2.3.4.3 MODELO BASEADO NAS ESPÉCIES CrO_4^{2-} E $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Outra situação, relativamente recente, tem sido apresentada por Michel e Marchiroux^[40], e Michel e Cahay^[41]. Segundo o equilíbrio expressado pela Eq. 2.23 se espera que a concentração de HCrO_4^- , em relação à concentração de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, se incremente na medida que a solução seja diluída. Assim, com a diluição de uma solução 1 M em Cr(VI) até 10^{-4} M, 97,0% do cromo deveria se encontrar na forma de HCrO_4^- . A análise por espectroscopia Raman^[40] de soluções diluídas de Cr(VI) a pH=5 não mostrou qualquer evidência da presença da espécie HCrO_4^- na faixa de comprimento de onda estudado. Os autores concluíram que a espécie mencionada não está presente nas soluções aquosas ligeiramente ácidas de Cr(VI), sendo CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ as únicas espécies de Cr(VI) presentes na faixa de pH 5 a 11.

Na base destas observações Michel e Marchiroux^[40] propoem que a distribuição das espécies de Cr(VI) é descrita apenas pela Eq. 2.20. Esta mesma situação foi considerada por Hückel^[48] que também questiona a formação do íon bicromato (HCrO_4^-), argumentando que a reação sendo observada não é a protonação do íon cromato e sim a formação do íon dicromato pela Eq. 2.20.

Com base da Eq. 2.20, a constante de equilíbrio é dada por:

$$K_{20} = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2} \quad (2.56)$$

A concentração total de cromo, C_T , é expressada na forma:

$$C_T = [\text{CrO}_4^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \quad (2.57)$$

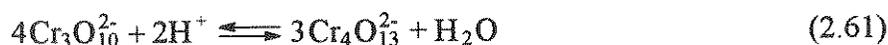
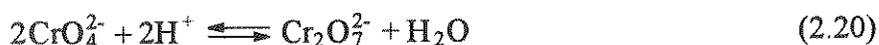
Substituindo na Eq. 2.57 a expressão para a concentração de dicromato, obtida a partir da Eq. 2.56, obtém-se a seguinte equação de segundo grau:

$$2K_{20}[\text{H}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]^2 + [\text{CrO}_4^{2-}] - C_T = 0 \quad (2.58)$$

A solução para a Eq. 2.58 será:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 8K_{20}[\text{H}]^2 C_T}}{4K_{20}[\text{H}^+]^2} \quad (2.59)$$

Michel e Marchiroux ^[40] determinaram a constante de equilíbrio para a Eq. 2.20 medindo a intensidade das linhas Raman designadas aos íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e CrO_4^{2-} . O valor do logaritmo por eles determinado a 20 °C, com uma força iônica 0,8 M (KNO_3), é de 13,77. Com estes dados, a distribuição das espécies de Cr(VI) calculada através da Eq. 2.59 na faixa de pH 1 a 14 para uma concentração total de Cr(VI), C_T , igual a 0,0075M, é mostrada na Figura 2.6 (pH 1-9). Na mesma figura, é mostrada a distribuição do íon cromato para concentrações totais de Cr(VI) iguais a 0,1 e a 10^{-5} M, na faixa de pH 1 a 9. Visto que a reação de formação de HCrO_4^- é totalmente descartada por Michel e Marchiroux ^[40], a existência de outras espécies protonadas tais, como H_2CrO_4 , HCr_2O_7^- , e $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, são igualmente descartadas e segundo eles, não existentes sob nenhuma condição nas soluções aquosas de Cr(VI). Num segundo trabalho, Michel e Cahay ^[41], além de ampliar a faixa de pH de não existência do íon bicromato desde 1 até 11, sugerem que uma série de equilíbrios sucessivos descrevem o comportamento das soluções aquosas de Cr(VI) desde a região alcalina até a região de altas concentrações de ácido (12 M), segundo os seguintes equilíbrios:



2.3.5 ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE A COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE Cr(VI).

As conclusões obtidas por Michel e Marchiroux ^[40] e Michel e Cahay ^[41] de que a espécie HCrO_4^- não existe foram deduzidas a partir da comparação dos espectros Raman de espécies químicas estruturalmente semelhantes, por exemplo CrO_4^{2-} e CrO_3Cl . Contudo, alguns autores ^[49,50] acreditam que o equilíbrio mostrado pela Eq. 2.23 é o responsável por alguns comportamentos anormais do Cr(VI).



Cresser e Hargitt ^[49] observaram que a absorvância das soluções aquosas de Cr(VI) muda significativamente na faixa de pH 5 a 8 na determinação de Cr(VI) por espectrometria de chama. As mudanças observadas são atribuídas ao deslocamento do equilíbrio da Eq. 2.23.

Similarmente, Sengupta ^[50] acredita que o comportamento anômalo do íon cromato, mostrado por isotermas desfavoráveis na sua seletividade frente a resinas de troca aniônica, se deve em parte a uma dimerização parcial da espécie HCrO_4^- a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dentro da resina, embora o íon dicromato praticamente não exista na fase aquosa.

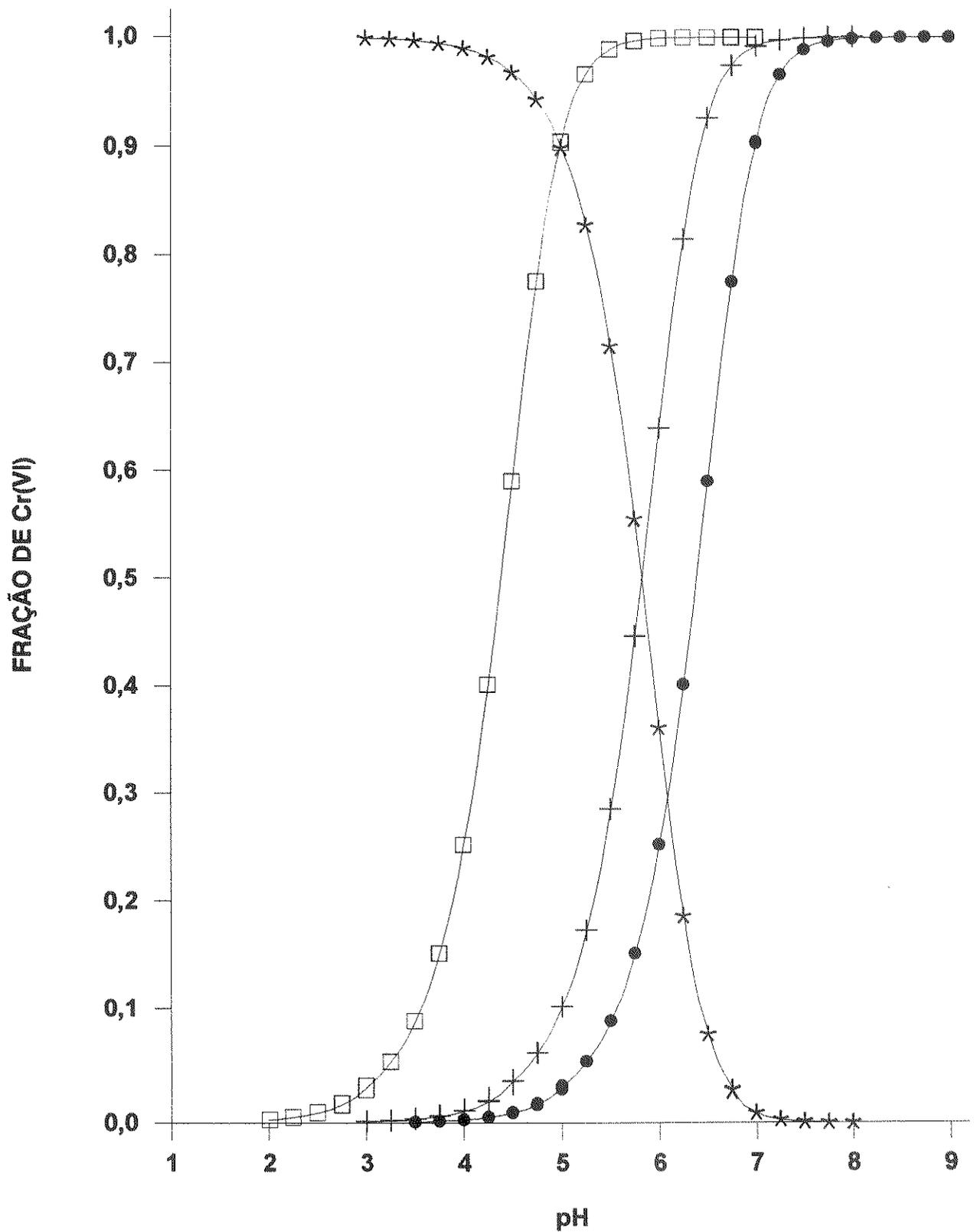


Fig. 2.6 Distribuição das espécies de Cr(VI) sob a base do equilíbrio 2.20. • CrO_4^{2-} , $C_T = 0,1 \text{ M}$; + CrO_4^{2-} , $C_T = 7,5 \times 10^{-3} \text{ M}$; □ CrO_4^{2-} , $C_T = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$; * $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $C_T = 7,5 \times 10^{-3} \text{ M}$. Constante de equilíbrio tomada da Ref. [40].

Também, se sabe que o íon CrO_4^{2-} é relativamente inerte à troca isotópica de oxigênio com a água, enquanto que o íon HCrO_4^- troca rapidamente [42]. A formação de ésteres de cromato com outras espécies contendo grupos $-\text{OH}$, por exemplo HSO_4^- , H_2PO_4^- , álcoois ($\text{R}-\text{OH}$), ácidos carboxílicos ($\text{R}-\text{COOH}$), etc. a partir do íon HCrO_4^- , comparada com o fato de que esta esterificação é de pouca importância no pH fisiológico [11], explicado pela baixa concentração da forma protonada do íon cromato nesse pH, mostra que a espécie HCrO_4^- mantém um papel importante na química do Cr(VI) em solução aquosa.

Um aspecto importante a ser salientado é que os equilíbrios de protonação envolvendo as espécies de Cr(VI) dependem da natureza do ácido envolvido. Isto é válido somente para os ácidos nítrico e perclórico, cujos ânions são considerados não complexantes [5,20,51,52] em solução aquosa. Apesar do caráter não complexante dos ânions NO_3^- e ClO_4^- , os compostos nitrato de cromil, $\text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2$, e perclorato de cromil, $\text{CrO}_2(\text{ClO}_4)_2$, análogos com o bem conhecido cloreto de cromil, atualmente são descritos [53,54]. Contudo, nenhuma evidência é conhecida no que diz respeito à participação destes íons nas soluções aquosas de Cr(VI) .

Quando se usa ácido clorídrico há conversão, essencialmente quantitativa, ao íon clorocromato e com o ácido sulfúrico resulta um complexo de sulfato, segundo as reações [5]:



Como pode se perceber, embora a quantidade de estudos sobre o comportamento do Cr(VI) em solução aquosa seja ampla, existem ainda algumas questões que não podem ser consideradas totalmente resolvidas, principalmente no que diz respeito às espécies presentes sob diferentes condições nas suas soluções aquosas.

2.4 A QUÍMICA DO CROMO(III) EM SOLUÇÃO AQUOSA.

2.4.1 ALGUNS COMPOSTOS DE Cr(III) .

Termodinamicamente, o estado de oxidação III é o mais estável do cromo e forma, à diferença do Cr(VI) , um grande número de compostos de tipo binário. Dentre estes, chama a atenção os haletos, que são todos conhecidos, e o óxido de cromo(III), Cr_2O_3 .

Dos haletos, o tricloreto de cromo(III) anidro, CrCl_3 , é particularmente interessante. Fisicamente, se apresenta na forma de flocos ou folhado de cor violeta, o que é uma consequência da sua estrutura cristalina, que é de um tipo incomum [5], não dissolve a uma velocidade significativa em água pura, mas se dissolve facilmente na presença do íon Cr(II) ou agentes redutores como o SnCl_2 , que podem gerar Cr(II) a partir do CrCl_3 . Assim, o processo de dissolução pode acontecer por um mecanismo de transferência de elétrons e não pelo de troca de ligantes [5,10]. Este efeito dos agentes redutores pode ser análogo ao mecanismo pelo qual os íons de cromo(II) provocam a decomposição dos complexos inertes de cromo(III) em solução [5,10].

O óxido crômico, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, de cor verde, é formado por combustão vigorosa do metal em oxigênio. Mais comumente, é obtido por decomposição térmica do dicromato de amônio ou por calcinação do óxido hidratado, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Este último, usualmente obtido pela adição de hidróxido ao Cr(III) aquoso a temperatura ambiente, tem um conteúdo de água variável e é

frequentemente chamado de hidróxido crômico [5]. Se inflamado em condições vigorosas, o Cr_2O_3 chega a ser inerte aos ácidos e bases, mas na sua forma hidratada é anfótero, dissolvendo-se facilmente em ácido para dar o íon hexaaquo, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, e em álcali concentrado formando "cromitos". Esta propriedade é decorrente da natureza da ligação crômio-oxigênio [5].

2.4.2 A HIDRÓLISE DOS CÁTIONS; CARACTERÍSTICAS GERAIS.

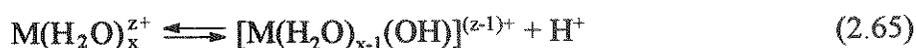
O estudo quantitativo da hidrólise dos cátions em solução teve um auspicioso começo (a princípios do século) com o trabalho de tese de N. Bjerrum (1908), o qual foi um estudo da hidrólise do $\text{Cr}(\text{III})$ [10].

Em solução aquosa os íons metálicos encontram-se rodeados por moléculas de água; em alguns casos, tais como nos metais alcalinos, as ligações são fracas, enquanto que em outros, as moléculas de água encontram-se fortemente ligadas [5].

Muitos íons de metais cujas soluções são ácidas podem ser considerados como oxo ácidos. Assim, a equação de hidrólise dos íons metálicos é escrita na seguinte forma:



Entretanto, é mais válido termodinamicamente e muito mais perto da realidade física reconhecer que o íon M está coordenado por moléculas de água e escrevê-la como [5]:



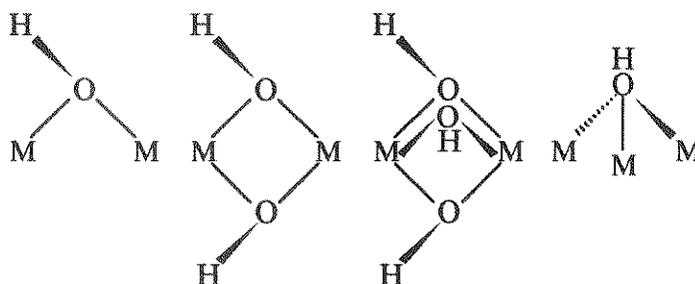
O conceito de "aquoacidez", o qual pode ser visto como a remoção passo a passo de prótons das moléculas de água de hidratação, foi proposto aproximadamente na mesma época [10] dos estudos de N. Bjerrum. Esta descrição simples é, sem dúvida, uma boa representação do processo através do qual a maioria dos produtos de hidrólise são rápida e reversivelmente formados [10]. Muitas vezes é considerado como o único processo envolvido na hidrólise dos cátions [10].

Os espectros de absorção têm mostrado que os íons di- e tripositivos da primeira série de transição são todos coordenados octaedricamente [5,10]: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. A maioria destes são ácidos e se dissociam segundo a Eq. 2.65, cuja constante de dissociação é dada pela equação:

$$K_{65} = \frac{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}(\text{OH})]^{(z-1)+} [\text{H}^+]}{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{z+}} \quad (2.66)$$

A alta tendência dos íons aquosos para liberar prótons está vinculada com a densidade de carga em volta do átomo central, assim como a natureza das ligações M-O. Pode-se pensar que quanto maior a carga do cátion central e mais covalente a ligação M-O, mais ácidas são as moléculas de água na esfera interna de coordenação [5,10].

Uma característica das espécies hidroxó é a formação de pontes dos tipos abaixo mostradas, sendo as pontes duplas as mais comuns [10]:



2.4.3 O ÍON HEXAAQUO DE Cr(III), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

2.4.3.1 A HIDRÓLISE DE $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

A química, em solução aquosa, do cromo(III) é descrita em termos das propriedades do mais importante de seus íons ^[5,10,52], o íon hexaaquo de Cr(III), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, o qual possui uma geometria octaédrica regular (Figura 2.7). A cor violeta das suas soluções aquosas apresentam o fenômeno do dicroísmo, exibindo uma cor azul violeta à reflexão da luz e violeta avermelhada à transmissão ^[2].

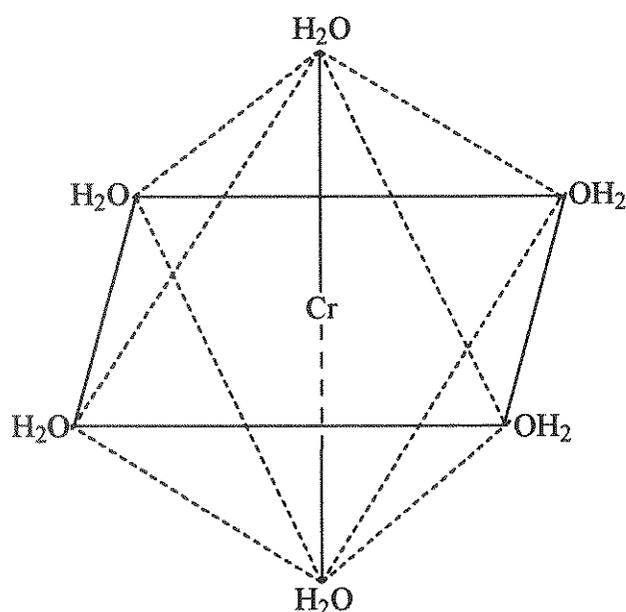
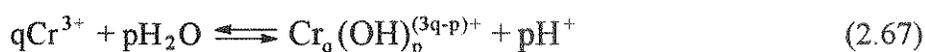


Fig. 2.7 Estrutura octaédrica regular do íon hexaaquo de Cr(III), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

As reações de hidrólise mononucleares ocorrem rapidamente, sendo que a cinética da primeira etapa de hidrólise do $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ foi estudada pela técnica de relaxação por Rich et al.^[55]. A constante de velocidade específica para a perda de um próton por $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ é $1,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Por outro lado, o tempo que uma molécula de água se encontra unida na esfera de coordenação é tão longo que misturando uma solução de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ com água marcada com ^{18}O precisa de muitas horas para atingir o equilíbrio completo ^[5]. O íon hexaaquo tem uma constante de velocidade ^[4,55] para a reação de troca de água de $2,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Assim, a espécie hexaaquo de Cr(III) é praticamente inerte à troca de água. Foi através desta técnica que se determinou que o número de coordenação do Cr(III) é seis ^[5,10]. O caso do Cr(III) é excepcional, sendo que a maioria dos aquoíons de outros metais são mais lábeis.

Em geral, a hidrólise do íon hexaaquo de Cr(III) está representada pela equação:



A constante de equilíbrio³ é dada pela equação:

$$K_{67}^{qp} = \frac{[\text{Cr}_q(\text{OH})_p^{(3q-p)+}][\text{H}^+]^p}{[\text{Cr}^{3+}]^q} \quad (2.68)$$

Embora a maneira mais correta de se apresentar as reações de hidrólise seja, como já mencionado, de acordo com a Eq. 2.65, por simplicidade nas Eqs. 2.67 e 2.68 (e outras onde seja necessário) tanto as moléculas de água de coordenação quanto os colchetes que separam a esfera de coordenação interna da carga do íon complexo estão omitidos. Na primeira omissão existe também o problema da ausência de um padrão geral que conjugue corretamente o número de moléculas de água de coordenação, nuclearidade e número de ligantes. Portanto o número de moléculas de água requeridas num dado produto de hidrólise serão as necessárias para completar a estrutura octaédrica (ver Fig. 2.7) para cada átomo de cromo envolvido no produto. A segunda omissão é feita para evitar a confusão, decorrente na escrita das equações, que envolvem o uso da concentração de um determinado produto de hidrólise.

Como citado por Emerson e Graven^[56], N. Bjerrum observou que a adição de pequenas quantidades de NaOH às soluções de cloreto ou nitrato de Cr(III) provocam uma mudança na cor de azul para verde, atribuindo a cor azul à espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e a cor verde a $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$. Lamb e Fonda^[57] reportam observações similares nos seus estudos das soluções aquosas de cloreto de Cr(III). As mudanças na cor das soluções aquosas de cromo(III) nos primeiros estágios da hidrólise são atribuídas à reação:



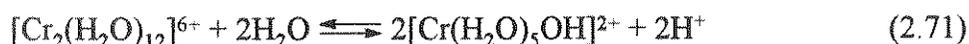
A Eq. 2.69, e outras envolvendo o comportamento hidrolítico do Cr(III), estão expressas segundo o esquema geral da Eq. 2.67. A constante de equilíbrio para a Eq. 2.69 será dada pela expressão:

$$K_{69}^{11} = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Cr}^{3+}]} \quad (2.70)$$

Como citado por Lamb e Fonda^[57], a Eq. 2.69 tem sido motivo de algumas discussões, e em certos casos associa-se uma etapa intermediária que produz a espécie

³ Em vista da necessidade que se tem no decorrer do presente trabalho de se fazer o uso de constantes de equilíbrio para a descrição de outros parâmetros que as envolvam, tem-se adotado o critério de identificação em função da seqüência numérica na qual aparece ao longo do texto (ver nota de rodapé 2). Entretanto, a natureza complexa da hidrólise do íon hexaaquo de Cr(III) requer da especificação da nuclearidade (coeficiente q) e do número de grupos hidroxila (coeficiente p) para se descrever um dado produto de hidrólise. Além do critério de identificação já mencionado, quando necessário as constantes de equilíbrio referentes à química em solução aquosa do Cr(III) incluirão os coeficientes de nuclearidade e número de ligantes, nessa ordem, como supra-índices. Além disso e devido apenas a esta situação especial, a simbologia para uma dada constante de dissociação ácida será denotada na forma pK^{aq} .

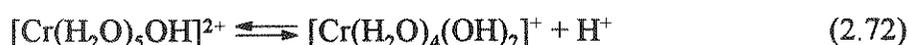
$[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$, a qual hidrolisa segundo a reação:



Eles fazem a observação de que o equilíbrio de desprotonação do íon hexaaquo é marcadamente dependente do tempo e da adição da base.

Pode-se observar que não existe diferença entre a primeira constante de hidrólise, K_{69}^{11} , e a primeira constante de dissociação ácida.

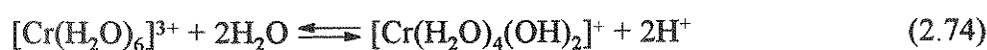
Emerson e Graven [56] mediram a absorvância das soluções aquosas de perclorato de cromo(III) na faixa de pH 2 a 5 e observaram evidências de uma segunda dissociação ácida no limite superior do pH. A reação da segunda dissociação ácida é:



A sua constante de equilíbrio é dada pela expressão:

$$K_{72} = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})_2^+][\text{H}^+]}{[\text{Cr}(\text{OH})^{2+}]} \quad (2.73)$$

Já a segunda reação de hidrólise implica na reação do íon hexaaquo com duas moléculas de água segundo a equação:



A segunda constante de hidrólise é dada pela expressão:

$$K_{74}^{12} = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}^{3+}]} \quad (2.75)$$

Como pode ser observado, existe uma diferença entre os valores das constantes para a segunda reação de hidrólise e a segunda dissociação ácida. Esta última pode se obter a partir da relação entre a primeira e a segunda reações de hidrólise, segundo a equação:

$$K_{72} = K_{74}^{12} / K_{69}^{11} \quad (2.76)$$

Em geral, a constante de dissociação ácida de qualquer produto de hidrólise de nuclearidade q e número de grupos hidroxila p pode se obter a partir da relação: $K^{apq} = K^{qp} / K^{q,p-1}$, onde K^{apq} significa a constante de dissociação ácida do produto de nuclearidade q para a perda de p prótons.

A primeira constante de hidrólise para Cr(III) tem sido determinada por um grande número de pesquisadores, enquanto que a segunda constante de hidrólise tem sido estudada em um grau muito menor. A Tabela 2.6 mostra alguns dos valores de K^{11} e K^{12} , dados em termos de $\log K^{qp}$, também os de pK^{a11} e de pK^{a12} , que podem ser encontrados ou deduzidos a partir de outros parâmetros reportados na literatura. Cabe mencionar que algumas vezes a reação da segunda dissociação ácida (Eq. 2.72) confunde-se [8,67] com a segunda reação de hidrólise (Eq. 2.74).

Tabela 2.6 Primeira e segunda constantes de hidrólise e valores de pK^{a11} e pK^{a12} para o íon hexaaquo de Cr(III).

| Meio | I^a | °C | $\log K^{11b}$ | $\log K^{12}$ | pK^{a11} | pK^{a12} | REF. |
|---------------------------|--------|-----------------|----------------|---------------|------------|------------|-----------------|
| | 0 | 25 | -4,05 | -9,47 | 4,05 | 5,40 | 57 ^c |
| | | 25 | -3,80 | | 3,80 | | 57 |
| | | 15 | -4,12 | | 4,12 | | 58 ^d |
| | | 25 | -3,66 | | 3,66 | | 12 |
| LiClO ₄ | 0,068 | 15 | -4,1 | | 4,1 | | 59 ^e |
| | | 25 | -3,8 | | 3,8 | | |
| NaNO ₃ 0,5 M | | 20 | -4,26 | | 4,26 | | 60 |
| | 0 | 25 | -4,1 | -9,65 | 4,1 | 5,6 | 56 |
| | 0 | 25 | -3,95 | | 3,95 | | 61 |
| | 0,002 | | -4,28 | | 4,28 | | |
| | 0,004 | | -4,40 | | 4,40 | | |
| | 0,0065 | | -4,43 | | 4,43 | | |
| | 0,0103 | | -4,46 | | 4,46 | | |
| | 0,018 | | -4,43 | | 4,43 | | |
| | 0,031 | | -4,57 | | 4,57 | | |
| | | 25 | -3,7 | | 3,7 | | 55 |
| NaClO ₄ 0,5 M | | 25 | -4,1 | | 4,1 | | 62 ^f |
| | | 20 | -4,15 | -10,65 | 4,15 | 6,5 | 63 |
| NaClO ₄ 1 M | | 25 | -4,1 | -10,4 | 4,1 | 6,1 | 64 |
| NaNO ₃ 0,2 M | | 40 ^g | -4,15 | -8,40 | 4,15 | 4,25 | 65 |
| NaClO ₄ 0,01 M | | 25 | -3,80 | -10,20 | 3,80 | 6,40 | 66 ^h |
| NaClO ₄ 1 M | | 23 | -4,26 | -10,18 | 4,26 | 5,92 | 67 ⁱ |

^a Força Iônica (M). ^b Outros valores para $\log K^{11}$ a várias temperaturas na Ref. 10. ^c Valores calculados segundo os dados citados por Lamb e Fonda [57] para o trabalho de N. Bjerrum, *Z. physik. Chem.*, **59** (1907) 336. ^d Como citados por Postmus e King [59]. ^e Obtidos por extrapolação pelos próprios autores usando os valores de ΔH e ΔS por eles determinados. ^f Outros valores para pressões diferentes de 1 atm na referência. ^g Soluções aquosas de Cr(III) mantidas a 40 °C com o pH medido a 30 °C. ^h Calculados a partir dos dados citados pelos autores para as diferentes espécies de Cr(III) em equilíbrio com Cr(OH)₃ (s). ⁱ A referência cita também o valor de $\log K^{11} = -4,21$ para medidas feitas por espectrofotometria.

Os valores de $\log K^{11}$ e $\log K^{12}$, listados na Tabela 2.6, mostram um certo grau de divergência, tendo faixas de -3,7 a -4,57 e de -8,40 a -10,65 respectivamente, o que, segundo Baes e Mesmer [10], é consequência do fato que os diferentes pesquisadores não usaram as melhores técnicas. Por outro lado, Wrona [67] ressalta que a diferença observada para a primeira constante de hidrólise ($\log K^{11} = -4,25$) determinada a partir de medições espectrofotométricas e a respectiva constante ($\log K^{11} = -3,96$), determinada por Emerson e Graven [56] se deve ao intervalo de tempo decorrido entre a preparação da solução e as leituras de absorvância, 5 minutos e 1 hora respectivamente.

Hartford [12] observou que a medida que a concentração de Cr(III), como Cr(ClO₄)₃,

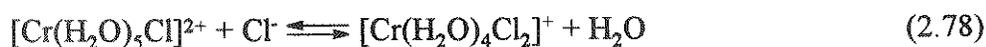
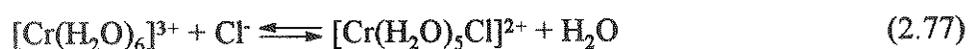
aumenta, e conseqüentemente, a força iônica, a constante de equilíbrio para a primeira dissociação também aumenta e a solução apresenta um pH mais ácido. Assim um decréscimo na concentração de Cr(III) de 0,00714 mol/kg a 0,000286 mol/kg produz um aumento no pH de 2,95 a 3,80, respectivamente.

Medidas potenciométricas feitas por Wrona [67] em soluções de concentração de Cr(III) $5,5 \times 10^{-3}$ M em NaClO₄ 1,0 M, mantidas a temperatura ambiente por 2,5 anos, mostraram que o valor do pH destas soluções deslocou-se para valores mais baixos durante os primeiros nove meses (4,06-2,96), enquanto que soluções nas mesmas condições de pH, mas recentemente preparadas, mostraram um comportamento muito diferente.

Embora o comportamento hidrolítico das soluções aquosas de Cr(III) seja complicado devido a fatores tais como concentração, pH e tempo, é claro que a espécie hexaaquo, [Cr(H₂O)₆]³⁺ exibe um caráter ácido, sendo tão ácido quanto o ácido fórmico e dez vezes mais ácida que o ácido acético [2].

2.4.3.2 COMPLEXOS DE Cr(III).

Além da concentração de Cr(III) e pH, as soluções aquosas de Cr(III) são influenciadas por outros fatores, podendo formar espécies catiônicas e aniônicas complexas, cujo tipo e concentração dependerão do ânion envolvido. Assim, as moléculas de água em [Cr(H₂O)₆]³⁺ podem ser substituídas por muitos ânions, formando íons complexos que, por sua vez, mantém a geometria octaédrica regular do íon hexaaquo. Por exemplo, em soluções de cloreto^[8,68], o íon hexaaquo de Cr(III) forma complexos de cloreto segundo as reações:



Especificamente, o íon cloreto forma três isômeros hidratados. Além do hidrato de cor violeta, [Cr(H₂O)₆]Cl₃·3H₂O forma também o de cor verde escuro, *trans*-[Cr(H₂O)₄Cl₂]Cl·2H₂O, que é o sal comercialmente disponível, e o verde claro [Cr(H₂O)₅Cl]Cl₂·H₂O [2,5,52].

Na realidade existem literalmente milhares de complexos de Cr(III) que, com poucas exceções, são todos hexacoordenados. A característica principal destes complexos em solução aquosa é a sua relativa inatividade cinética, reagindo lentamente à substituição de ligantes com meias-vidas da ordem de horas a dias [5,10]. A resistência para a mudança na coordenação é um reflexo da estabilização geral do campo ligante deste íon, d³, afetando as velocidades de todas suas reações de deslocamento de ligantes, a qual é originada a partir da estabilidade da coordenação octaédrica [10]. É devido a esta baixa reatividade cinética que o Cr(III) é um sistema idealmente apropriado para estudos cinéticos e mecanísticos, e torna possível que muitas espécies complexas possam ser isoladas na forma sólida e persistam em solução por períodos de tempo relativamente longos, ainda sob condições de marcada instabilidade termodinâmica [5,10].

Os complexos de amônio e de amins são os derivados de cromo mais numerosos e mais amplamente estudados e apresentam exemplos de quase todos os tipos de isomerismo possíveis nos complexos octaédricos. Estes incluem os complexos amino puros [CrAm₆]³⁺, os complexos mistos amino-aquo, [CrAm_{6-n}(H₂O)_n]³⁺ (n=0-4;6), os complexos mistos amino-ácido, [CrAm_{6-n}Ac_n]^{(3-m)+} (n=1-4;6), e os complexos mistos amino-ácido-aquo, [CrAm_{6-n-m}(H₂O)_nAc_m]^{(3-m)+},

onde **Am** representa o ligante NH_3 , um ligante tipo amina ou a metade de uma amina polidentada tal como etilenodiamina e **Ac** representa um ligante ácido tal como os íons haleto, nitro ou sulfato [5].

À semelhança do Cr(VI) , os diferentes equilíbrios envolvendo diversas espécies hidrolíticas de Cr(III) , por exemplo, **Eqs. 2.69 e 2.72**, são estritamente válidos para meios químicos cujos ânions não sejam fortes complexantes, o que está restringido aos íons nitrato e principalmente os perclorato [5,20,51,52].

O íon perclorato, o qual é quase universalmente usado como eletrólito suporte, deve ser importante somente quando os complexos de esfera externa são estudados, ainda para os cátions mais lábeis [69]. Assim, segundo Rich et al. [55], na ausência de evidências para a formação de espécies de cromo(III) complexadas pelo perclorato, se espera que os principais equilíbrios nas soluções aquosas de perclorato de cromo(III) em meio ácido sejam os dados pelas **Eqs. 2.69 e 2.72**, conjuntamente com a possível reação de dimerização a partir da espécie mono desprotonada. Embora seja esta uma situação amplamente aceita, na literatura se reportam alguns trabalhos que fornecem evidências da existência de complexos de Cr(III) com perclorato [54,69-71] e nitrato [72,73].

Jones e Bjerrum [70] observaram que o espectro ultravioleta do íon hexaaquo de Cr(III) em soluções de ácido perclórico concentrado muda lentamente, devido à formação de um complexo de perclorato cuja formação é consequência de uma reação entre o íon hexaaquo de Cr(III) e o íon perclorato em duas etapas, de acordo com:



A 20 °C determinaram uma meia-vida de formação de 1,2 h e uma constante de equilíbrio, derivada cineticamente, de $3,3 \times 10^{-2}$ em ácido perclórico 10,3 M. Segundo Jones e Bjerrum [70], estes dados estão em acordo com os resultados de Plane e Taube [74] que encontraram um acréscimo de três vezes na velocidade de aquação do íon hexaaquo de Cr(III) para as soluções de seus sais mais concentradas.

Aggett e Udy [71] estudaram a extração líquido-líquido do Cr(III) com tributilfosfato (TBP) a partir das soluções aquosas de ácido perclórico em condições onde nem a hidrólise ou formação de outras espécies (poliméricas) têm um papel fundamental, e concluíram que a espécie extraída em TBP é uma espécie diferente ao íon hexaaquo ou qualquer outra espécie hidrolisada. Apesar de não se ter evidência conclusiva a partir dos dados espectrais, o comportamento na extração mostrou ser mais similar à de um íon dipositivo que à de um íon tripositivo de raio iônico semelhante, sugerindo uma espécie parecida com $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{ClO}_4]^{2+}$, previamente apontada por Jones e Bjerrum [70].

Na **Tabela 2.7** são listados alguns parâmetros espectrais para algumas espécies hidrolíticas de Cr(III) , incluindo os possíveis complexos de perclorato e nitrato.

Ardon e Sutin [72] reportam a preparação do íon nitratopentaaquo de Cr(III) por ebulição de uma solução saturada de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ acidificada com ácido nítrico concentrado. O comportamento de eluição da solução resultante frente à cromatografia de troca catiônica, usando a resina Dowex 50W-X8, forma H^+ , mostrou a separação de uma fração eluída com HClO_4 1 M, que antecede à separação do íon hexaaquo de Cr(III) , o qual foi eluído com HClO_4 4 M.

Segundo Swaddle [73], a mesma espécie, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}_3]^{2+}$, foi preparada a partir da reação de nitratopentamino de cobalto(III) com Cr(II) . Não obstante, ligeiras diferenças foram

observadas para os parâmetros espectrofotométricos (ver Tabela 2.7).

Tabela 2.7 Comprimento de onda máximo (nm) e absortividade molar de algumas espécies de Cr(III).

| Espécie | λ_{\max} | ϵ_{\max} | λ_{\max} | ϵ_{\max} | Ref. |
|--|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------|
| [Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ | 408 | 15,6 | 574 | 13,4 | 75 |
| | 407 | 15 | 574 | 13,5 | 70 |
| | 408 | 17,2 | 572 | 13,7 | 71 |
| | 408 | 15,6 | 574 | 13,7 | 64 |
| [Cr(H ₂ O) ₅ OH] ²⁺ | 430 | 27 | 590 | 16 | 56 |
| [Cr ₂ (H ₂ O) ₈ (OH) ₂] ⁴⁺ | 417 | 20,4 | 582 | 17,4 | 64 |
| [Cr(H ₂ O) ₅ ClO ₄] ²⁺ | 412 | 16 | 580 | 13,5 | 70 |
| Extrato em TBP | 412 | 14,8 | 570 | 14,2 | 71 |
| [Cr(H ₂ O) ₅ NO ₃] ²⁺ | 412 | 18,9 | 581 | 16,1 | 72 |
| | 409 | 18,6 | 577 | 15,8 | 73 |

Ardon e Sutin [72] determinaram uma constante de equilíbrio para a formação da espécie [Cr(H₂O)₅NO₃]²⁺ a 25,1 °C de 0,79x10⁻² M⁻¹, a uma concentração inicial de íon nitrato de 0,70 M, e observaram uma variação similar, embora inversa, à observada por Jones e Bjerrum [71] para o correspondente complexo com perclorato. Os cálculos termodinâmicos de Ardon e Sutin [72] mostraram que, em comum com outros complexos bem conhecidos de Cr(III), por exemplo, [Cr(H₂O)₅Br]²⁺, somente uma molécula de água é perdida no percurso da formação do complexo de nitrato, indicando que o íon nitrato é monodentado.

Os complexos aniônicos de Cr(III) são também comuns [5] e são do tipo [CrX₆]³⁻, onde X pode ser F⁻, Cl⁻, NCS⁻ ou CN⁻. Espécies hidrolíticas desta natureza não são conhecidas [10], sendo a espécie [Cr(H₂O)₂(OH)₄]⁻ a única de importância.

2.4.4 AS ESPÉCIES POLIMÉRICAS DE Cr(III).

Diferente do Cr(VI), o comportamento de hidrólise do Cr(III) é caracterizado pela cinética excessivamente lenta de suas reações de polimerização, mesmo para a formação de polímeros pequenos [10,62,65,76]. Este processo tem sido explicado em termos do incremento na energia para se ir da configuração octaédrica de [Cr(H₂O)₆]³⁺ à intermediária piramidal quadrática ou pentagonal-bipiramidal, sendo esta energia muito grande [5] para os íons de metais de transição do tipo d³.

As primeiras evidências de polimerização, como citado por Thompson e Connick [76] e Qinhuai et al. [65], apareceram por volta de 1908 como resultado dos trabalhos de N. Bjerrum, que estabeleceu a fórmula Cr₂(OH)₂⁴⁺ para o polímero mais simples e postulou a existência de Cr₆(OH)₁₂⁶⁺ e Cr₁₂(OH)₃₀⁶⁺.

Até aproximadamente 1950, a formação de produtos de hidrólise polinucleares foi ignorada. Os métodos para sua identificação não tinham sido desenvolvidos. Uma prática freqüente foi medir a acidez de uma série de diluições de uma solução do sal de um metal e então calcular a constante de formação das espécies MOH^{(z-1)+}, com a consideração de ser os únicos produtos formados [10]. Foi reconhecido que as medições deveriam incluir a concentração do metal

como uma outra variável e foi proposto um mecanismo geral de hidrólise segundo a reação:



Esta hipótese de polimerização contínua permitiu um tratamento relativamente simples dos dados. Infelizmente, foi mostrado [77] que este processo de polimerização, etapa a etapa, ocorre raramente. Na atualidade um modelo geral de comportamento tem sido sugerido, mostrando que a maioria dos cátions parecem se hidrolisar, dando espécies mononucleares, a concentrações *baixas* e produzir um número pequeno, usualmente um a três, de espécies poliméricas que predominam em concentrações *ordinárias*. Algumas destas espécies são encontradas dentre os seguintes dímeros, trímeros, e tetrâmeros [10]: $M_2(OH)^{(z-1)^+}$; $M_2(OH)_2^{(2z-2)^+}$; $M_3(OH)_3^{(3z-3)^+}$; $M_3(OH)_4^{(3z-4)^+}$; $M_3(OH)_5^{(3z-5)^+}$ e $M_4(OH)_4^{(4z-4)^+}$. No caso do Cr(III), mais recentemente Spiccia et al. [78] relataram que a análise cromatográfica, imediatamente após a acidificação das soluções de cromito, mostrou a presença de pelo menos dez oligômeros diferente e só uma quantidade pequena de $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Além disso, a análise dos dados de Qinhui et al. [65], a partir das medições de pH de soluções aquosas de Cr(III) na faixa de concentrações de 0,0002 a 0,32 M, mostrou mais de dez espécies na série monômero a pentâmero, o que mostra a complexidade do sistema de hidrólise do Cr(III).

Ainda com um número relativamente pequeno de espécies, o problema da sua identificação continua sendo uma tarefa difícil e frequentemente existem discrepâncias acerca de tais produtos de hidrólise [66,79].

Os complexos poliméricos são frequentemente formados em soluções básicas ou neutras. A grande maioria contém as ligações mostradas na **Figura 2.8**. Um grande número do tipo (b) são conhecidos, especialmente com $X=Y=OH$ [5].

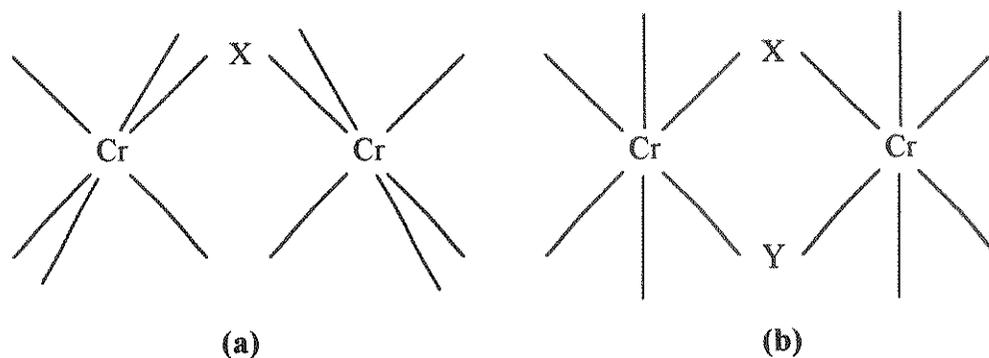
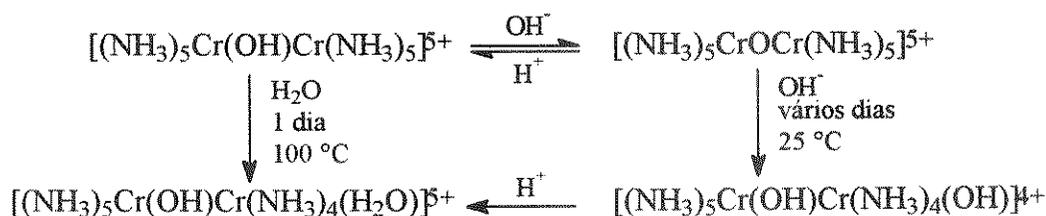


Fig. 2.8 Estruturas octaédricas dos complexos poliméricos de Cr(III).

Algumas reações representativas envolvendo estes compostos são mostradas a seguir [5]:



2.4.4.1 O DÍMERO.

Numerosos investigadores têm mostrado que o cromo(III) forma polímeros, sendo o mais simples o dímero. Hall e Eyring ^[80] explicam que o incremento observado na acidez das soluções aquosas de Cr(III) é resultado da formação de pontes hidroxila entre átomos de cromo e que acontece no percurso de envelhecimento dos íons $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ dando espécies do tipo mostrado na **Figura 2.9**. Observaram também que o grau de polimerização se manteve constante após 60 h.

Ardon e Stein ^[81] observaram que a reação das soluções de perclorato de cromo(II), $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2$, com oxigênio molecular produz uma solução de cor verde semelhante à obtida pelo aquecimento a 50 °C, durante 160 h na presença de NaOH 1 M, das soluções de nitrato de cromo (III) e cujo espectro se aproxima ao do íon hexaaquo de Cr(III). A solução de cor verde não foi reconvertida ainda na presença de ácido 1M. O mesmo tipo de solução não foi obtida quando as soluções de Cr(II) foram oxidadas com H_2O_2 ou CrO_4^{2-} . Eles propõem ^[81] uma estrutura dimérica, com uma ponte de oxigênio simples (ver **Fig. 2.8 (a)** $\text{X}=\text{O}$) que, por sua vez, explica o aumento na condutividade das soluções de cor verde em relação às de cor azul.

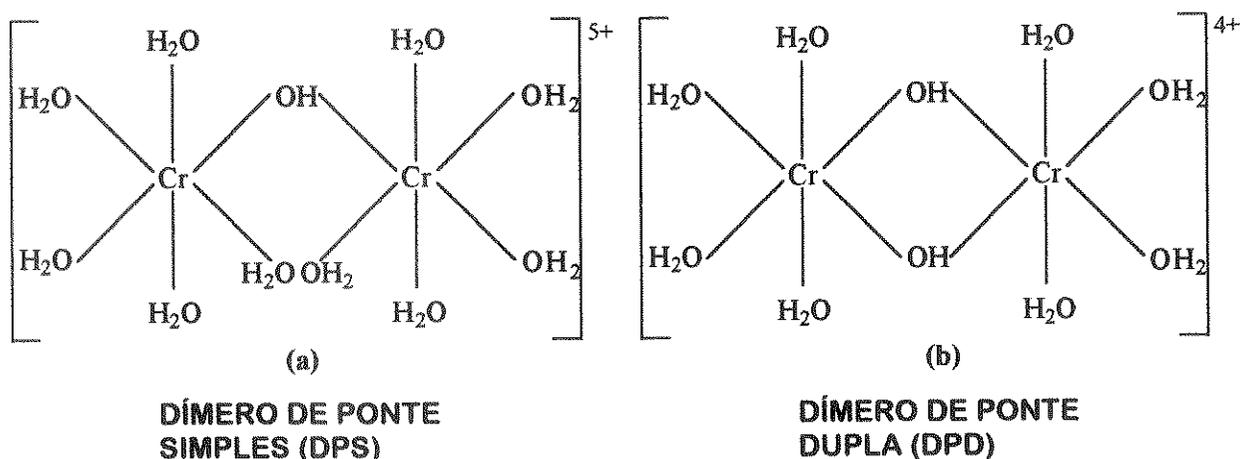


Fig. 2.9 Estruturas octaédricas do dímero de ponte simples (DPS) (a) e do dímero de ponte dupla (DPD) (b).

Ardon e Plane ^[82] encontraram que o produto formado pela oxidação de $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2$ em solução aquosa por O_2 é similar ao obtido por refluxo das soluções crômicas, tanto no seu espectro visível quanto no comportamento frente a resina de troca iônica (Dowex 50, 140-200 mesh, forma H^+). Por outro lado, verificaram que diversos produtos foram formados quando se usou outros agentes oxidantes. Um resumo destes resultado encontra-se na **Tabela 2.8**.

Foi determinada ^[82] uma carga de $+1,97 \pm 0,04$ por átomo de cromo para a espécie dinuclear. Não obstante, os resultados não foram suficientemente claros para diferenciar entre as estruturas de ponte simples com oxigênio (ver **Fig. 2.8 (a)** $\text{X}=\text{O}$) ou de ponte dupla com hidroxila (ver **Fig. 2.9 (b)**).

Tabela 2.8 Oxidação de Cr(II) com diversos agentes oxidantes, segundo Ardon e Plane [82].

| Agente oxidante | Produto |
|---|--|
| Br ₂ | [Cr(H ₂ O) ₅ Br] ²⁺ |
| Cl ₂ | [Cr(H ₂ O) ₅ Cl] ²⁺ |
| Cu ²⁺ , Fe ³⁺ | [Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ |
| Tl ³⁺ | [Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ (traços) + DÍMERO |
| H ₂ O ₂ | [Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ + DÍMERO |
| Cr ₂ O ₇ ²⁻ | [Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ (50%) ^a + DÍMERO (50%) |
| HClO | [Cr(H ₂ O) ₅ Cl] ²⁺ (40%) + [Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ (29%) + DÍMERO (31%) |
| HClO ₃ | [Cr(H ₂ O) ₅ Cl] ²⁺ (17%) + [Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ (17%) + DÍMERO (66%) |
| [Co(NH ₃) ₅ X] ²⁺ | [Cr(H ₂ O) ₅ X] ²⁺ (X=Cl, Br e I) |

^a Porcentagem de cromo presente na forma da espécie listada.

Laswick e Plane [75] fizeram uso da falta de reatividade dos polímeros hidrolisados de Cr(III) para isolar, com o uso de separações por troca iônica, além do [Cr(H₂O)₆]³⁺, duas novas espécies a partir de soluções de Cr(III) que haviam sido refluxadas e esfriadas.

A separação (resina Dowex 50-X12, 140-200 mesh, forma H⁺) mostrou as seguintes características:

1. Uma primeira espécie eluída com HClO₄ 1M e espectro UV-Visível idêntico ao íon crômico hexaaquo, [Cr(H₂O)₆]³⁺.
2. Uma segunda fração de cor azul-verde, eluída com La(ClO₄)₃ 0,02 M a pH 2, que mostrou um espectro UV-Visível idêntico com o da espécie dimérica formada quando o íon Cr(II) é oxidado por O₂, como descrito por Ardon e Stein [81] e Ardon e Plane [82]. Especificamente, esta segunda espécie foi diferente do íon crômico hexaaquo ou qualquer de seus produtos de substituição mononucleares, visto que reagiu muito lentamente com ácido e persistiu por períodos prolongados em soluções altamente ácidas.
3. Uma terceira fração, de cor verde, eluída com La(ClO₄)₃ 0,2 M a pH 2, que mostrou um grau de polimerização ainda maior.

O rendimento das espécies poliméricas encontradas mostrou forte dependência do tempo de ebulição e da adição de NaOH antes do refluxo. Embora a maioria das espécies foram separadas, Laswick e Plane [75] observaram que uma banda de cor verde permaneceu na coluna, sendo removida apenas por H₂SO₄ concentrado.

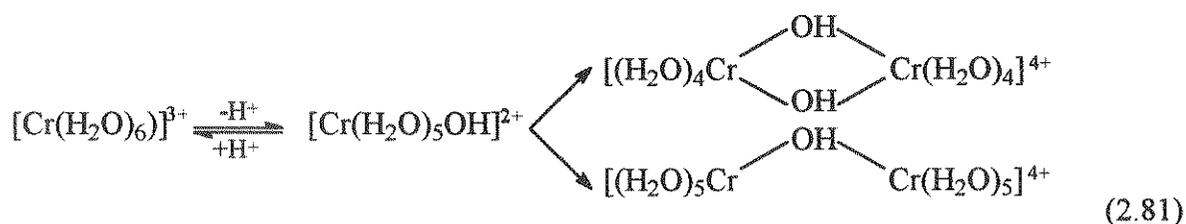
Usando HClO₄ 5,27 M como solvente das espécies polinucleares, Ardon e Linenberg [83], consideraram que o efeito sobre o abaixamento no ponto de congelamento do solvente deve-se exclusivamente à presença de outras espécies diferentes de ClO₄⁻ e H⁺ e provaram que a espécie observada por Ardon e Stein [81] é dinuclear.

Posteriormente, Kolaczowski e Plane [84] demonstraram, medindo a velocidade de troca de oxigênio entre uma solução contendo espécies dinucleares misturada com H₂¹⁸O, que cada átomo de cromo mantém 5 átomos de oxigênio durante a troca isotópica, e deduziram que a estrutura com duas pontes hidroxô, [(H₂O)₄Cr(OH)₂Cr(H₂O)₄]²⁺ (ver Figura 2.9 (b)), é mais favorável que a estrutura de ponte oxo. A formação de uma espécie dinuclear de ponte hidroxô

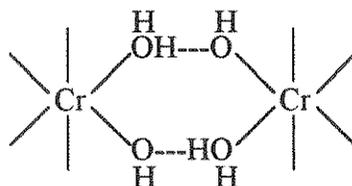
interpretou-se como resultante da formação de uma espécie intermediária peroxo, CrOOCr, que posteriormente sofre protonação dando Cr₂(OH)₂⁴⁺.

As discrepâncias no que diz respeito à existência de espécies polinucleares de Cr(III) [66] frequentemente citam os dados de Postmus e King [59], visto que estes pesquisadores não encontraram evidências de espécies poliméricas em soluções ácidas de perclorato de Cr(III), 10⁻³ a 5x10⁻² M, em HClO₄ 0,0132 M, aquecidas durante 50 horas a 70 °C, como também em soluções 5x10⁻² M em perclorato de cromo e 1,0 M em ácido perclórico, aquecidas nas mesmas condições. Entretanto, Postmus e King [59] observaram que tais soluções não obedeceram a lei de Beer na faixa de comprimento de onda 400-600 nm, sendo que o desvio, 4-12% de incremento na absorvância, embora não seja uma evidência da presença de espécies poliméricas, sugerem que uma fração mensurável da absorvância pode ser devido a tais espécies.

O tipo de espécies hidrolíticas presentes nas soluções aquosas de Cr(III) depende do pH e da concentração total de Cr(III) na solução. Para centros metálicos cineticamente inertes, as reações de protonação/desprotonação são rápidas, enquanto que as reações de substituição, envolvendo a formação de oligômeros, são lentas. Assim, a alcalinização das soluções aquosas de Cr(III) desprotona o íon hexaaquo e promove a polimerização através das bases conjugadas, que são muito mais reativas no processo de substituição que o íon hexaaquo e os oligômeros totalmente protonados. A reacidificação protona os oligômeros, impedindo polimerização adicional [55,62,85]. O equilíbrio verdadeiro somente pode ser atingido por envelhecimento por períodos de tempo muito prolongados ou por aquecimento das soluções aquosas de cromo(III) bem acima da temperatura ambiente [55,85]. Em geral, com o aquecimento, com o tempo ou pelo aumento do pH, as espécies hidrolíticas de Cr(III) hidrolizam para formar polímeros contendo pontes OH, por exemplo, da seguinte forma [4]:

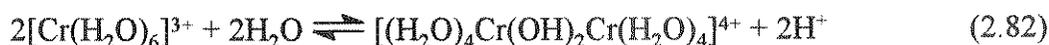


A formação do dímero de ponte dupla (DPD) provavelmente é precedido pela agregação de pares de espécies monoméricas reativas através de pontes de hidrogênio [77]:



Na química do íon hexaaquo de Cr(III), a agregação através de pontes de hidrogênio tem precedente na estrutura do hidróxido de cromo(III) "ativo", Cr(OH)₃·3H₂O, onde todas as ligações cromo-água e ligantes hidroxila estão envolvidos na formação de pontes de hidrogênio [65,77,86]. A velocidade de formação do dímero hidrolítico (envolvendo a substituição em Cr(III)) é bastante rápida sob as condições nas quais a concentração do dímero desprotonado é alta [77].

A formação do DPD a partir da hidrólise do íon hexaaquo, segundo a reação:



e cuja constante de equilíbrio é dada pela expressão:

$$K_{82}^{22} = \frac{[\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}][\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad (2.83)$$

tem sido estudada por vários pesquisadores. A Tabela 2.9 lista alguns valores de K_{82}^{22} , dados em termos de log K, encontrados na literatura.

Tabela 2.9 Constante de hidrólise do DPD formado a partir de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

| Meio | °C | log K ²² | Ref. |
|---------------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| NaClO ₄ 1,00 M | 67,5 | - 3,71 | 86 ^a |
| | 50,0 | - 4,24 | |
| | 37,5 | - 4,54 | |
| NaClO ₄ 2,00 M | 67,5 | - 3,79 | 77 ^b |
| | 50,0 | - 4,24 | |
| | 37,5 | - 4,88 | |
| NaClO ₄ 1 M | 25 ^c | - 5,34 | 55 ^d |
| NaNO ₃ 0,5 M | 40 ^c | - 4,19 | 66 |
| NaClO ₄ 1 M | 25 | - 5,25 | 85 ^e |

^a Outros valores na referência para outras forças iônicas. ^b A referência dá uma tabela de constantes para várias forças iônicas e concentrações totais iniciais de Cr(III). ^c Soluções aquosas de Cr(III) mantidas a 40 °C; o pH foi medido a 30 °C. ^d Segundo os autores, determinações feitas para soluções parcialmente equilibradas durante 1 ano. ^e Determinações feitas para soluções equilibradas durante 4 anos.

Os valores de pK^a do DPD têm sido pouco estudados. Meyenburg et al.^[63] relataram um valor de 3,5 para a primeira dissociação, enquanto que Stünzi e Marty^[64] relataram os valores de 3,68 e 6,04 para pK^{a21} e pK^{a22}, respectivamente determinados a 25 °C nas condições de força iônica I=1 M, ajustada com perclorato de sódio. Estes mesmos valores foram reportados por Rotzinger et al.^[77]. Na opinião de Stünzi e Marty^[64], possíveis discrepâncias entre os valores de pK^a para o DPD podem ser devidas à purificação deficiente das amostras de dímero totalmente protonado. O primeiro pK^a do dímero é menor que o correspondente do monômero, resultante do aumento da carga, mas também, segundo Stünzi e Marty^[64], no dímero existem dois tipos de moléculas de água de coordenação: a) trans a uma ponte hidroxó e b) trans a uma outra molécula de água, o que implica que as duas tenham um grau de acidez diferente.

O DPD sofre decomposição em meio ácido. Finholt^[86] observou mudanças espectrais, seguidas por mudanças mais lentas, em HClO₄ 6 M, obtendo-se como produto o íon hexaaquo de

Cr(III). A clivagem ácida do DPD ocorre em duas etapas; a) uma reação rápida com $t_{1/2} = 23$ min em HClO_4 1 M a 25 °C que produz o DPS e b) outra reação que é a clivagem mais lenta do DPS, que decompõe no monômero, com $t_{1/2} = 6$ dias em 2-6 M HClO_4 a 25 °C. Entretanto, Stünzi e Marty ^[64] detectaram um período de sete dias para a segunda reação ocorrer. Visto que a primeira etapa é mais rápida que a segunda, estabeleceu-se um equilíbrio entre o DPD e o DPS (dependente da acidez), antes que o DPS se transforme em $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Isto é observado por uma mudança na coloração da solução de azul (DPD) para o verde (DPS). O equilíbrio entre DPD e DPS também tem sido estudado por Thompson e Connik ^[76] e Merakis e Spiccia ^[87].

Rotzinger et al. ^[77] relataram um valor de 1,6 para o pK^{a21} do DPS. A combinação do valor de K^{22} com o valor de pK^{a11} do monômero dá a constante de estabilidade para a polimerização individual. Stünzi e Marty ^[64] encontraram um valor de $\log \text{K}^{22} \approx 3,3$ para a formação do dímero a partir do monômero desprotonado. Para a formação do dímero, um totalmente protonado e outro parcialmente desprotonado, a partir da reação do monômero di-desprotonado com o íon hexaaquo de Cr(III) e monômero desprotonado, Stünzi et al. ^[85] relataram valores de $\log \text{K}^{22} = 5,1$ e $\log \text{K}^{23} = 5,8$, respectivamente, para soluções de Cr(III) equilibradas durante 4 anos. Rotzinger et al. ^[77] estudaram a cinética de dimerização do monômero de Cr(III) na faixa de pH de 3,5-5,0. Sob estas condições somente Cr^{3+} , CrOH^{2+} e $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ são significativas e podem ser espécies reativas na formação do dímero. Acima de $\text{pH} \approx 5,0$ observaram a precipitação imediata do hidróxido de cromo "ativo" de cor verde pálido, igual ao de Spiccia et al. ^[78]. Spiccia e Marty ^[88] observaram que o precipitado se dissolve em ácido, regenerando quantitativamente o monômero. Um minuto após a sua precipitação na faixa de pH de 8,5-9,7, a acidificação produz $\geq 99,4\%$ de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $\leq 0,6\%$ de oligômeros hidrolíticos (dímero, trímero e tetrâmero), o que leva a pensar que a polimerização hidrolítica não está envolvida na formação do hidróxido de cromo "ativo".

Medindo o consumo de base em função do tempo e através de separações cromatográficas, Rotzinger et al. ^[77] mostraram que oligômeros maiores são as espécies predominantes ao final das reações, o que indica que, assim que o dímero é produzido, outras polimerizações acontecem. A Tabela 2.10 reproduz os valores das constantes de velocidade para a formação do dímero determinadas por Rotzinger et al. ^[77].

Tabela 2.10 Constantes de velocidade ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a formação do dímero ($25,0 \pm 0,1$ °C; $I = 1,0$ M (NaClO_4)) ^[77]

| reação | constante de velocidade |
|--|--------------------------------|
| $\text{CrOH}^{2+} + \text{Cr}^{3+} \rightarrow$ dímero | $\cong 6 \times 10^{-6}$ |
| $\text{CrOH}^{2+} + \text{CrOH}^{2+} \rightarrow$ dímero | $(2,0 \pm 0,4) \times 10^{-4}$ |
| $\text{CrOH}^{2+} + \text{Cr}(\text{OH})_2^+ \rightarrow$ dímero | $(3,8 \pm 1,0) \times 10^{-2}$ |
| $\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{Cr}(\text{OH})_2^+ \rightarrow$ dímero | $1,8 \pm 0,2$ |

Assim, de acordo com os valores listados na Tabela 2.10, a espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ é a menos reativa na dimerização. O acréscimo na velocidade, 50-200 vezes para cada desprotonação, é concordante com a reação de troca de água para as espécies monoméricas, e que é 75 vezes mais rápida com CrOH^{2+} do que com $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. A desprotonação pode facilmente transformar

um centro metálico cineticamente inerte, como o Cr(III), em um relativamente lábil [78].

2.4.4.2 OS OLIGÔMEROS.

Laswick e Plane [75] observaram na separação por troca catiônica, além do dímero, fração de cor azul-verde eluída com $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 0,02 M a pH 2, outra fração de cor verde, eluída com $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 0,2 M a pH 2 e que se mostrou com um grau de polimerização maior, sugerindo tratar-se do trímero.

Finholt et al. [89] produziram misturas oligoméricas pelo aquecimento com refluxo de soluções de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ e pela dissolução de cromo metálico em ácido perclórico e posterior oxidação do íon cromoso por borbulhamento de oxigênio através da solução. O isolamento das espécies polinucleares, feito por troca catiônica (Dowex 50W-X2 ou X4, 200-400 mesh, forma H^+), usando perclorato de tório(IV) como agente de deslocamento, mostrou, entre outras, uma fração de cor verde de características espectrais semelhantes as observadas por Laswick e Plane [75]. Através do procedimento de abaixamento do ponto de congelamento de Ardon e Linenberg [83], Finholt et al. [89] encontraram um valor médio de 1,35 para o número de íons hidroxila por átomo de cromo, o que é cerca de 4/3, resultado consistente com uma espécie trimérica de fórmula condensada correspondendo a $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$.

Stünzi e Marty [64] produziram uma série de polímeros hidrolíticos pela adição de até 1 equivalente de íons hidroxila às soluções do íon hexaaquo de cromo(III). A solução, de cor verde, não apresentou turbidez ou precipitado após 1 ano a 25 °C. As diferentes espécies poliméricas formadas foram separadas por cromatografia de troca iônica (gel de Sephadex SP C-25), usando NaClO_4 de concentração crescente (0,5-4 M) e LiClO_4 4 M, todas em meio ácido, para garantir as espécies poliméricas nas suas formas protonadas. Em concordância com Laswick e Plane [75] e Finholt et al. [89], isolaram uma fração de cor verde e confirmaram a composição de $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ para a mesma. Reportam [64] a separação de mais três frações, uma correspondente à composição $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$, previamente sugerida por Finholt et al. [89], e mais duas, possivelmente o pentâmero e hexâmero.

Rotzinger et al. [77] observaram que a acidificação das soluções aquosas de cromito produziu principalmente a espécie $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$, após algum tempo de reação. Num estudo mais detalhado, Spiccia et al. [78] prepararam as soluções de cromito pela adição de OH^- a Cr^{3+} (pH>13). A acidificação destas provocou a clivagem dos oligômeros maiores, que se decomuseram rapidamente ao trímero. Após de 27 h de clivagem ácida, o trímero hidrolítico (65% do cromo total) predominou sobre o monômero (15%), dímero (16%) e polímeros maiores (4%), o que representou um bom rendimento para a síntese do trímero puro.

Várias estruturas consistentes com a estequiometria $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ têm sido propostas, como mostra a **Figura 2.10**. A estrutura linear do tipo (a) na **Fig. 2.10** foi originalmente proposta por Finholt [86] e também por Quinhui et al. [65] e Mønsted et al. [90]. Estes últimos indicaram também a estrutura do tipo (b). Outras estruturas, todas lineares, têm sido propostas por Quinhui et al. [65] para espécies triméricas de composição $\text{Cr}_3(\text{OH})_2^{7+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_3^{6+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_5^{4+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_6^{3+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_7^{2+}$.

Finholt et al. [89] revisaram os dados de Finholt [86] e descobriram que um erro nos cálculos não permitiu definir que a estrutura do tipo (a) seja a correta e sugeriram a possibilidade

de que a estrutura da espécie trimérica fosse a do tipo (c) mostrado na Fig. 2.10. Entretanto, o ajuste dos dados experimentais obtidos das medidas de suscetibilidade magnética e de ressonância paramagnética do elétron, sob os modelos teóricos, não permitem distinguir entre as estruturas (a) e (c), apenas indicam que os átomos de cromo estão unidos por pontes hidroxila e não por pontes de oxigênio.

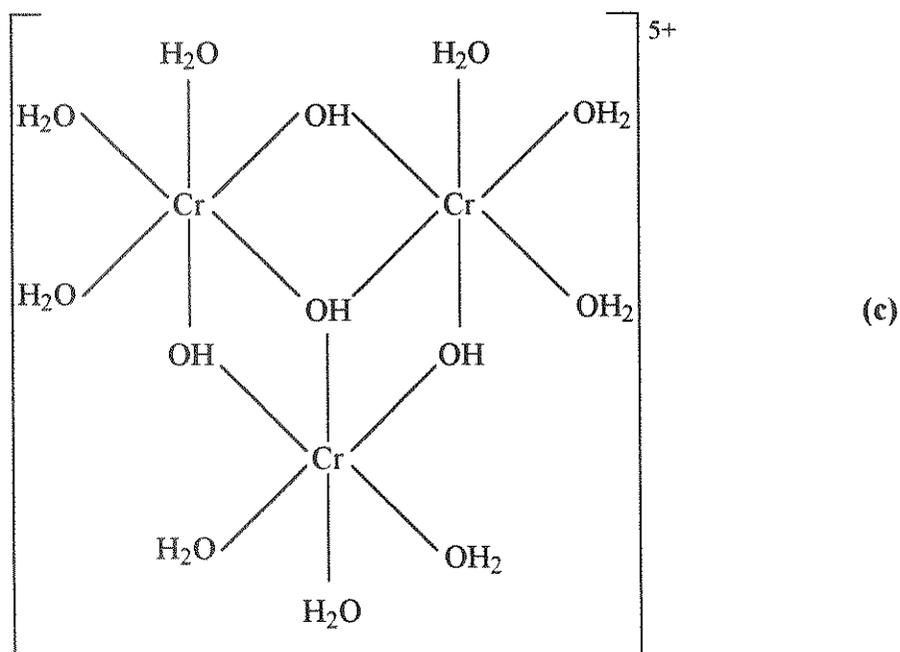
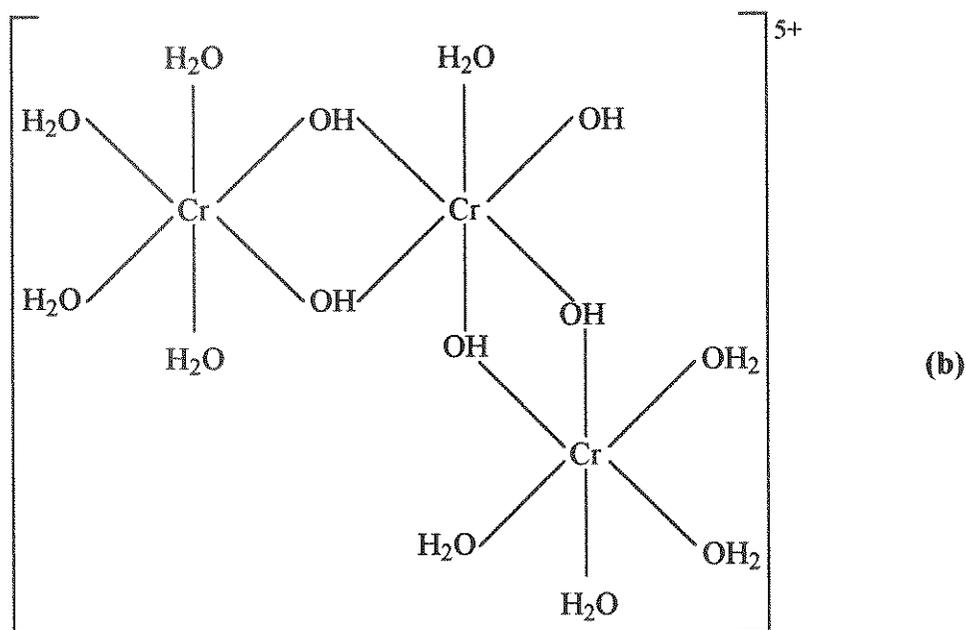
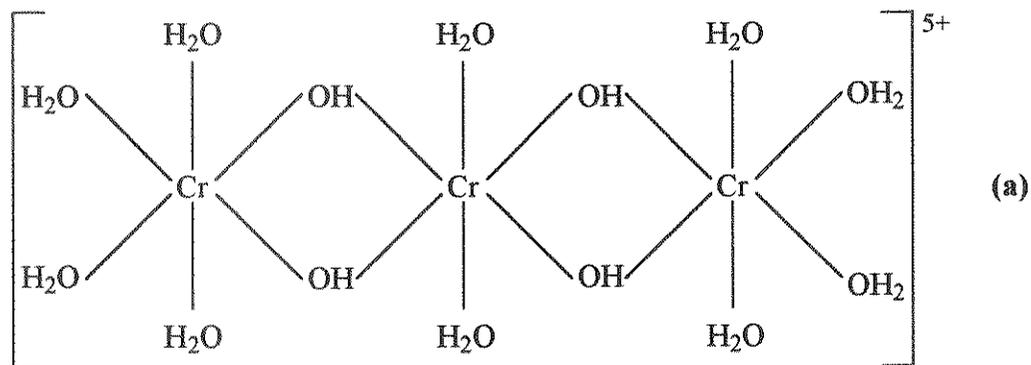


Fig. 2.10 Estruturas octaédricas lineares [(a) e (b)] e triangular (c) para o trímero totalmente protonado.

Stünzi e Marty [64] observaram que o melhor método para a síntese do tetrâmero é pela adição de NaOH às soluções do dímero puro (< de 7% do trîmero foi encontrado), mas o grau de estabilidade (em solução ácida) segue a seqüência dímero<trîmero>>tetrâmero. A clivagem ácida do tetrâmero, marcado com ^{51}Cr , mostrou uma distribuição da radioatividade igual para o monômero e trîmero. Na opinião deles, as observações anteriores ajustam-se com uma estrutura para o trîmero consistente a um arranjo trigonal de três átomos de cromo compartilhando uma ponte hidroxô comum, segundo a estrutura do tipo (c) na Fig. 2.10.

A Figura 2.11 mostra a estrutura do tetrâmero, segundo Stünzi e Marty [64], que melhor concorda com as observações mencionadas. Contudo, eles mostraram sete diferentes estruturas que podem ser representadas por $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$.

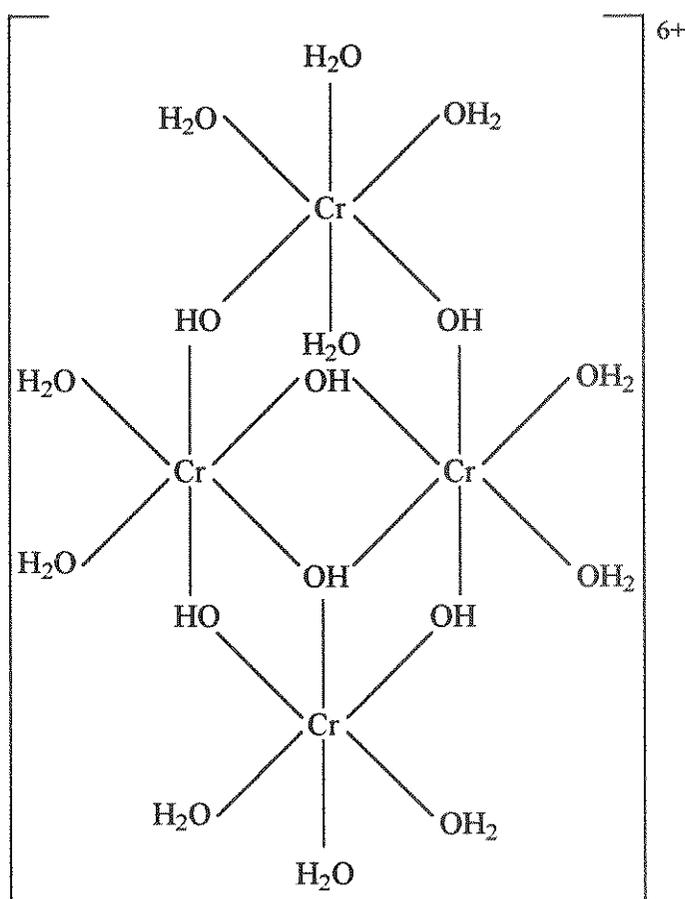


Fig 2.11 Estrutura octaédrica para o tetrâmero totalmente protonado.

Stünzi, Rotzinger e Marty [91] estabeleceram que a composição $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$ (chamada tetrâmero aberto) é a espécie tetramérica que prevalece em $\text{pH} < 1$. Com a desprotonação, é formado o complexo $\text{Cr}_4(\text{OH})_7^{5+}$, o qual isomeriza lentamente a $\text{Cr}_4\text{O}(\text{OH})_5^{5+}$ (chamado tetrâmero fechado), que é a espécie tetramérica principal a $\text{pH} \approx 3,8$.

O equilíbrio para a formação do trîmero a partir do monômero hexaaquo de Cr(III) é estabelecido da seguinte forma:



A constante de equilíbrio para a reação está dada pela expressão:

$$K_{84}^{34} = \frac{[\text{Cr}_3(\text{OH})_4][\text{H}^+]^4}{[\text{Cr}^{3+}]^3} \quad (2.85)$$

A Tabela 2.11 lista alguns dos valores de K_{84}^{34} , dados em termos de $\log K$, encontrados na literatura⁴. Stünzi e Marty [64] determinaram os valores de pK^a para o trímero nas condições de força iônica $I=1$ M (NaClO_4) a 25 °C sendo: 4,35; 5,63 e 6,0 para pK^{a31} , pK^{a32} e pK^{a33} , respectivamente. Os mesmos valores para pK^{a31} e pK^{a32} foram reportados por Rotzinger et al. [77] e Stünzi et al. [85].

Tabela 2.11 Constante de hidrólise do trímero formado a partir de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

| Meio | °C | $\log K^{34}$ | Ref. |
|--------------------------|-------------|---------------|-------------|
| NaClO_4 1,00 M | 67,5 | - 5,95 | 86 <i>a</i> |
| | 50,0 | - 6,75 | |
| | 37,5 | - 7,54 | |
| NaClO_4 2,00 M | 67,5 | - 6,08 | 89 <i>b</i> |
| NaClO_4 1,00 M | 50,0 | - 7,04 | |
| NaClO_4 0,185 M | 37,5 | - 8,00 | |
| NaClO_4 1 M | 25 <i>c</i> | $\geq - 8,9$ | 55 <i>d</i> |
| NaNO_3 0,5 M | 40 <i>c</i> | - 8,23 | 66 |
| NaClO_4 1 M | 25 | - 8,72 | 85 <i>e</i> |

a Outros valores na referência para outras forças iônicas. *b* A referência dá uma tabela de constantes para várias forças iônicas e concentrações totais iniciais de Cr(III). *c* Soluções aquosas de Cr(III) mantidas a 40 °C; o pH foi medido a 30 °C. *d* Segundo os autores, determinações feitas para soluções parcialmente equilibradas durante 1 ano. *e* Determinações feitas para soluções equilibradas durante 4 anos.

Stünzi et al. [85] relataram um valor de $\log K^{35} = -13,07$ para a formação do trímero desprotonado a partir da hidrólise do íon hexaaquo de Cr(III). Stünzi e Marty [64] relataram um valor de $\log K^{34} \cong 4,5$ para a constante de formação do trímero a partir do monômero e dímero desprotonados em soluções parcialmente equilibradas durante 1 ano, valor obtido através da combinação dos valores de pK^{a11} do monômero e pK^{a21} do dímero, com as constantes de formação, por hidrólise do Cr^{3+} , do dímero e trímero. Já Stünzi et al. [85] relataram um valor de $\log K^{34} = 6,9$ para soluções equilibradas durante 4 anos, dando o valor de $\log K^{35} = 6,3$ para a

⁴ A constante dada pela Eq. 2.84 é expressa segundo o critério dado na Eq. 2.67, isto é, representa a formação do trímero totalmente protonado a partir da hidrólise do íon hexaaquo. Entretanto, na literatura ela é encontrada com diferentes nomes e nomenclatura. Assim, Stünzi e Marty [64] a chamam de constante de estabilidade acumulativa e a denotam como β_{34} . Quinhui et al. [63] a chamam de constante de hidrólise e a denotam pelo símbolo β_{34} e Finholt et al. [89] a chamam de quociente de equilíbrio e a denotam como Q_{34} . No trabalho de Stünzi e Marty [64] a nomenclatura K_{qp} é usada para denotar as chamadas constantes de estabilidade por etapas.

formação do trímero a partir do monômero di-desprotonado e dímero desprotonado.

Como já indicado (Sec. 2.4.4.1), no centro metálico octaédrico de Cr(III) as moléculas de água têm graus de acidez diferentes. Stünzi e Marty [64] e Stünzi, Rotzinger e Marty [91] relataram a seguinte seqüência de valores de pK^{aq1} na série monômero ($q=1$) a tetrâmero ($q=4$): $pK^{a11} = 4,29 > pK^{a21} = 3,68 < pK^{a31} = 4,35 > pK^{a41} = 2,55$. Acredita-se [64,78] que uma molécula de água na posição trans, com relação a outra molécula de água, é a classe de água de coordenação do tipo "ácido". Este tipo de fragmento estrutural não se encontra presente no trímero. Assim, o trímero é menos ácido que o dímero, o que está de acordo com a estrutura do tipo (c) mostrado na Fig. 2.10, proposta por Finholt et al. [89] e Stünzi e Marty [64], e não com as estruturas alternativas do tipo (a) e (b) da Fig. 2.10. Por outro lado, o tetrâmero é consideravelmente mais ácido que o trímero, o que indica que pelo menos um dos centros de cromo em $Cr_4(OH)_6^{6+}$ possui moléculas de água de coordenação do tipo "ácido". A estrutura na Fig. 2.11 pode suportar estas considerações.

Stünzi e Marty [64] estudaram a clivagem ácida do trímero nas mesmas condições usadas por Finholt et al. [89] e relataram um valor de $t_{1/2} = 21$ dias, notadamente maior que o encontrado para a segunda etapa de clivagem do dímero tipo DPS (7 dias). Por outro lado, o tetrâmero, sob as mesmas condições, foi consideravelmente mais lábil. Em 16 horas, somente 6% permaneceram como tetrâmero, enquanto que o resto foi distribuído em quantidades iguais entre trímero e monômero. Estes fatos sugerem novamente que a estrutura do tipo triangular propostas para o trímero e tetrâmero é mais estável e mais provável que a do tipo linear. Também, Stünzi e Marty [64] observaram que a adição de hidróxido de sódio às soluções aquosas do trímero puro não produz o tetrâmero, mas polímeros ainda maiores, que por clivagem ácida, regeneram quase exclusivamente o trímero. Eles sugerem [64] que o produto formado pela alcalinização do trímero seja o hexâmero.

Spiccia et al. [78] estudaram a clivagem ácida das soluções aquosas de cromito e observaram que o produto principal desta reação é o trímero, que provavelmente constitui-se numa unidade estrutural na propagação da polimerização hidrolítica do Cr(III). Entretanto, se o trímero e o tetrâmero forem considerados polímeros lineares, isto não pode explicar o comportamento observado na estabilidade e velocidades de clivagem exibidas por estes oligômeros [64,78,85]: (i) a diferença nas velocidades de clivagem, i.e., é muito mais rápida a clivagem ácida do tetrâmero, pentâmero e hexâmero ($t_{1/2} = 30-300$ minutos em $HClO_4$ 1 M [78,85]) comparada com a do trímero; (ii) a clivagem dos oligômeros maiores produz quase exclusivamente o trímero e (iii) a clivagem seletiva do tetrâmero em trímero e monômero e a clivagem do hexâmero em só o trímero. Supondo que as estruturas sejam lineares, deve-se esperar um incremento na velocidade de clivagem e diminuição na estabilidade devido ao incremento na nuclearidade e na carga. Visto que provavelmente a clivagem ocorra através do rompimento de duas pontes $\mu-OH$, podendo ser em qualquer uma das posições ao longo da cadeia do oligômero linear, uma variedade de produtos deveria ser obtida, em vez de produtos mais ou menos seletivos. Alternativamente, a estrutura compacta do trímero deve ser mais estável que a estrutura linear, visto que neste caso a clivagem do trímero requer o rompimento de três pontes $\mu-OH$.

Os estudos de Rotzinger et al. [77] e Stünzi et al. [85], seguindo a evolução das espécies hidrolíticas de Cr(III) em função do tempo através de medidas de pH, separações cromatográficas, padrões de clivagem ácida de polímeros e determinação de cromo nas frações separadas, mostram

que a etapa inicial da polimerização hidrolítica do Cr(III) é a dimerização do monômero, sendo que no momento em que o dímero é formado, reage com o monômero para formar o trímero, ou com outro dímero para formar o tetrâmero. A **Figura 2.12** [77] reproduz este esquema de polimerização hidrolítica de Cr(III).

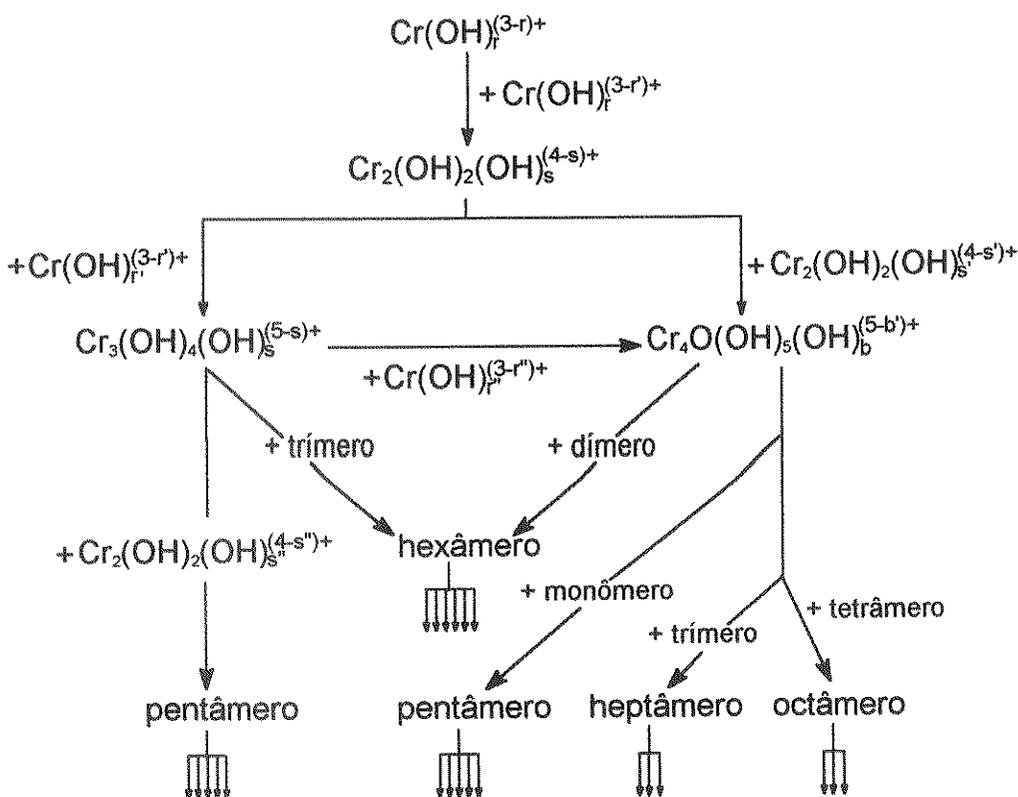


Fig. 2.12 Esquema de polimerização hidrolítica de Cr(III) [77].

Stünzi et al. [85] estudaram a evolução das espécies hidrolíticas de Cr(III) formadas pela adição de até 0,8 equivalentes de NaOH a Cr³⁺ (0,01-0,1 M), I=1,0 M (NaClO₄), mantidas a 25 °C durante um período de 4 anos. A **Tabela 2.12** mostra um resumo das características principais observadas nestas soluções em função do tempo. Eles também observaram [85] que as soluções de Cr(III) aquecidas por uma hora a 90 °C e deixadas equilibrar a 25 °C por um período de 4 anos mostraram uma composição semelhante àquelas obtidas pela adição de base.

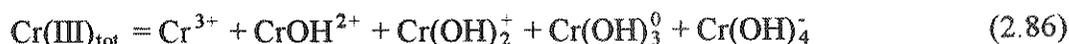
2.4.5 A COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE Cr(III).

A composição das soluções aquosas de Cr(III) representa uma situação extremamente complicada. Diferente das soluções aquosas de Cr(VI) onde os equilíbrios, dependentes da concentração de Cr(VI) e do pH da solução, são atingidos em tempos extremamente curtos, o comportamento das soluções de Cr(III) depende do tempo de estocagem das soluções. Por outro lado, tal descrição dependeria, em princípio, da fonte que gera a solução homogênea de Cr(III), quer pela dissolução de um sal de Cr(III) quer pela dissolução de um precipitado de Cr(III), tanto em meio ácido quanto em meio alcalino. A clivagem ácida de soluções de Cr(III) altamente alcalinas e o aquecimento de soluções aquosas de Cr(III) são também variáveis que influenciam no comportamento das soluções de Cr(III). Entretanto, após um tempo suficientemente longo (mais de um ano, na opinião de Stünzi e Marty [64]) todas as espécies de Cr(III) presentes em solução homogênea, independentemente da origem, encontram-se em equilíbrio e, sendo assim, o tempo não é mais uma variável representativa.

Tabela 2.12 Algumas características observadas sobre a polimerização hidrolítica de Cr(III) [85].

| Tempo | Monômero | Dímero | Trímero | Tetrâmero | Polímeros maiores | Outras |
|-----------------------|------------------------------|--|---|--|---|---|
| Após a adição de NaOH | Queda rápida na concentração | | | | | Decréscimo no pH |
| horas | | | | | Notado acréscimo na concentração | |
| 1 dia | | | | | | Queda do pH em uma unidade. Diminuição da velocidade de reação |
| dias | Queda na concentração | Atinge concentração máxima. Somente um isômero foi observado | Crescimento constante. Somente um isômero foi observado. Evolução lenta comparada ao dímero | Evolução mais lenta que o dímero | Formação de pentâmero, hexâmero, etc. Crescimento mais rápido que polímeros menores | |
| semanas | | | | | Decaimento, contribuição à estabilização do pH | pH constante. Não implica equilíbrio, reações em competição geram efeitos opostos |
| meses | | | | Atinge concentração máxima e permanece constante. São observados dois isômeros | | |
| 1 ano | | Concentração constante | Continua crescendo | Concentração constante | Queda na concentração | pH constante |
| 1-4 anos | | | Produto importante com máxima estabilidade. Inerte na série de polímeros hidrolíticos | | | Mudanças menores no pH. Sugere que o equilíbrio é atingido entre 1 e 4 anos |

A literatura mostra que existem pelo menos duas posições diferentes que descrevem a composição das soluções aquosas de Cr(III). Rai et al. [66] assumiram como pouco provável a existência de espécies poliméricas de Cr(III) e, portanto, somente espécies monoméricas foram contempladas. Considerando que estas estão em equilíbrio com $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$, a concentração total de Cr(III), $\text{Cr}(\text{III})_{\text{tot}}$, é dada pela equação:



Conhecendo as constantes para os equilíbrios entre as espécies na Eq. 2.86 e $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$, pode-se obter um sistema de equações simultâneas que são resolvidas através de um procedimento semelhante ao usado para Cr(VI), indicando a distribuição das diferentes espécies hidrolíticas de Cr(III) como uma função do pH. No estudo sobre a solubilidade do hidróxido de Cr(III) em soluções de perclorato de cromo 0,01 M na faixa de pH 3,8-14, Rai et al. [66] concluíram que somente as espécies CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ e $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ são dominantes e, portanto, são as únicas que deveriam ser incluídas na Eq. 2.86.

Conhecendo as constantes para os equilíbrios entre as espécies na Eq. 2.86 e $\text{Cr(OH)}_3(s)$, pode-se obter um sistema de equações simultâneas que são resolvidas através de um procedimento semelhante ao usado para Cr(VI), indicando a distribuição das diferentes espécies hidrolíticas de Cr(III) como uma função do pH. No estudo sobre a solubilidade do hidróxido de Cr(III) em soluções de perclorato de cromo 0,01 M na faixa de pH 3,8-14, Rai et al. [66] concluíram que somente as espécies CrOH^{2+} , Cr(OH)_3^0 e Cr(OH)_4^- são dominantes e, portanto, são as únicas que deveriam ser incluídas na Eq. 2.86.

Sperling et al. [47] usaram o modelo da Eq. 2.86 para descrever a composição do Cr(III) na determinação de Cr(VI) e Cr(III) em água pelo método de análise por injeção em fluxo. Embora reconhecendo a possível existência de outras espécies, tais como $\text{Cr}_2(\text{OH})_4^{2+}$ e $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$, estas foram consideradas desprezíveis.

Stünzi et al. [85], em completa discordância com Rai et al. [66], consideraram que as soluções aquosas homogêneas de Cr(III) de $\text{pH} < 5$ contém um grande número de espécies hidrolíticas de Cr(III), tanto monoméricas quanto poliméricas. Assumindo que o equilíbrio foi atingido, a concentração total de Cr(III) é dada pela equação:

$$\text{Cr(III)}_{\text{tot}} = \sum [\text{Cr}_q]_{\text{TOTAL}} \quad (2.87)$$

onde $[\text{Cr}_q]_{\text{TOTAL}}$ denota a concentração de todas as espécies hidrolíticas de nuclearidade q , segundo a equação:

$$[\text{Cr}_q]_{\text{TOTAL}} = \text{Cr}_q(\text{OH})_p + \text{Cr}_q(\text{OH})_{p+1} + \text{Cr}_q(\text{OH})_{p+2} + \dots \quad (2.88)$$

onde: $p = 2(q-1)$

Como pode ser notado, a Eq. 2.86 representa apenas o primeiro termo da somatória na Eq. 2.87. Esta última equação precisa do conhecimento das constantes de formação dos produtos de hidrólise de acordo com a Eq. 2.68, que, por sua vez, implica no conhecimento da concentração das espécies totalmente protonadas. Stünzi et al. [85] avaliaram as concentrações dos produtos $[\text{Cr}_q(\text{OH})_p]$ (com $p=2(q-1)$ e $q=1$ a 4) a partir das concentrações totais determinadas experimentalmente, os pH das soluções equilibradas e os valores de pK^a do íon hexaaquo de Cr(III) e dos polímeros desprotonados através da expressão:

$$[\text{Cr}_q(\text{OH})_p^{(3q-p)+}] = \frac{[\text{Cr}_q]_{\text{TOTAL}}}{\left(1 + \frac{K^{\text{aq1}}}{[\text{H}^+]} + \frac{K^{\text{aq1}}K^{\text{aq2}}}{[\text{H}^+]^2} \right)} \quad (2.89)$$

onde K^{aq1} e K^{aq2} são a primeira e segunda constantes de dissociação das espécies de nuclearidade q totalmente protonadas, as quais são dadas pelas equações:

$$K^{\text{aq1}} = \frac{[\text{Cr}_q(\text{OH})_{p+1}^{(3q-p-1)+}][\text{H}^+]}{[\text{Cr}_q(\text{OH})_p^{(3q-p)+}]} \quad , p = 2(q-1) \quad (2.90)$$

$$K^{aq2} = \frac{[Cr_q(OH)_{p+2}^{(3q-p-2)+}][H^+]}{[Cr_q(OH)_{p+1}^{(3q-p-1)+}]}, p = 2(q-1) \quad (2.91)$$

Qualquer outra constante de formação para outros polímeros desprotonados obtidos a partir da hidrólise do íon hexaaquo de Cr(III) pode ser obtida a partir da expressão:

$$\log K^{qp+1} = \log K^{qp} - \log K^{a1} \quad (2.92)$$

As constantes de equilíbrio para a formação dos produtos de hidrólise do tipo $[Cr_q(OH)_p^{(3q-p)+}]$, a partir do íon hexaaquo de Cr(III) podem ser usadas na Eq. 2.87, obtendo-se assim um sistema de equações simultâneas cujo número e solução depende do número de espécies a serem consideradas. Mas, é fácil notar o grau de complexidade que isto implica. A situação fica ainda mais complexa quando são considerados os efeitos cinéticos, toda vez que a formação de um determinado produto de hidrólise for proveniente de vários caminhos. Stünzi et al. [85] relataram algumas constantes (chamadas de constantes por etapas) para a formação de produtos de hidrólise a partir das reações de monômero, dímero e trímero totalmente protonados com $Cr(OH)_2^+$, assim como para as reações de monômero, dímero e trímero desprotonados com $Cr(OH)_2^+$. Nestes casos, as duas séries de constantes K^{22} , K^{34} e K^{46} , e K^{23} , K^{35} e K^{47} devem ter valores semelhantes, particularmente na primeira série, se a reação de polimerização corresponde a etapas estruturais similares. Entretanto, os valores calculados para $\log K^{22}$ (5,14) e $\log K^{46}$ (5,24) (comparáveis) são menores que $\log K^{34}$ (6,92). Segundo Stünzi e Marty [64] e Stünzi et al. [85], isto constitui uma prova adicional que a estrutura trimérica triangular (ver Fig 2.10 c), proposta por Finholt et al. [89] e Stünzi e Marty [64], é mais correta que as estruturas de tipo linear (ver Fig 2.10 a e b) propostas nos trabalhos de Qinhui et al. [65] e Mønsted et al. [90].

Devido as diferenças entre os modelos de Rai et al. [66] e Stünzi et al. [85], é relativamente simples deduzir que os dois modelos darão resultados notadamente diferentes. Embora a proposta de Stünzi et al. [85] é mais complexa, também é certo que é muito mais completa que a de Rai et al. [66]. As condições para as quais os dois modelos podem ser aplicados são também diferentes. Enquanto que Rai et al. [66] partem da suposição que as espécies monoméricas se encontram em equilíbrio com $Cr(OH)_3(s)$ na faixa de pH ~ 4 a 14, a proposta de Stünzi et al. [85] estabelece que em pH < 5 o Cr(III) encontra-se em solução homogênea. Qualquer diminuição no pH no modelo de Rai et al. [66] implica em apenas o deslocamento do equilíbrio das espécies monoméricas na direção de espécies com um grau maior de protonação, até que o $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ seja a espécie dominante, mas não implica na formação de qualquer produto de hidrólise polinuclear.

Outras informações indicam que o modelo de Rai et al. [66] pode não ser completamente válido. Spiccia [79] duplicou o trabalho de Rai et al. [66] em condições experimentais idênticas e encontrou evidências da presença de espécies poliméricas em equilíbrio com $Cr(OH)_3(s)$. Já o trabalho de Spiccia e Marty [88] sobre o "envelhecimento" do hidróxido de Cr(III) "ativo", preparado pela mistura rápida de soluções ácidas ($HClO_4$ 0,073 M) de $[Cr(H_2O)_6](ClO_4)_3$ (0,0414 M) com tampões apropriados na faixa de pH 5,06-10,63, mantido a 25 °C, por períodos de tempo

compreendidos entre 0,16 e 72 horas, mostrou que a quantidade de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ recuperado após a dissolução em meio ácido diminui com o tempo e polímeros solúveis menores ($q=2-4$) e maiores ($q>4$) completam o balanço de matéria. Em consequência da pouca reatividade das espécies polinucleares de Cr(III), o que permite a sua separação e identificação, tem sido possível a preparação de novos compostos químicos. Assim, Spiccia et al. [92] relataram a preparação do hidróxido de dímero "ativo", $\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que foi usado na preparação do composto $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4][(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_3]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Já Spiccia e Marty [78] relataram a preparação do hidróxido de trímero "ativo", consistente com a composição $[\text{Cr}_3(\mu\text{-OH})_4(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Na opinião de Stünzi et al. [85], a ausência de informações sobre a presença real das muitas espécies de Cr(III), que podem ser obtidas por métodos apropriados de separação, tais como cromatografia de troca iônica, induz a conclusões erradas sobre a descrição quantitativa e o comportamento das soluções aquosas de Cr(III), uma vez que modelos de comportamento que não incluem outras espécies além das monoméricas são amplamente questionáveis. Também, os métodos tradicionais de medidas de pH (por exemplo, Qinhui et al. [65]), onde as medidas do pH e da quantidade de base adicionada são as variáveis, mesmo assumindo a existência de espécies polinucleares, não são os mais apropriados e, portanto, os modelos baseados na hipótese de polimerização constante do tipo "core plus link" não reproduzem adequadamente a situação verdadeira sobre a hidrólise do Cr(III).

2.5 COMPORTAMENTO REDOX DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE Cr(VI).

2.5.1 ASPECTOS GERAIS.

O cromo existe em numerosos estados de oxidação que possuem estabilidades diferentes. Diversos compostos de Cr(VI) têm sido amplamente usados como agentes oxidantes em inúmeras reações químicas. O dicromato de potássio é um agente oxidante comum em análise química e o óxido de Cr(VI) é um reagente muito usado na oxidação de compostos, quer inorgânicos quer orgânicos [5,11,42,93,94]. Embora o Cr(VI) seja relativamente estável, seu potencial de redução alto denota que ele é um oxidante forte e se reduz em meio ácido, na presença de doadores de elétrons tais como Fe^{2+} , H_3AsO_3 , HSO_3^- e moléculas orgânicas com grupos oxidáveis (alcanos, alquenos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, etc.), como exemplificado na reação [2,5,7,8,11,42]:



Em meio básico o poder oxidante é reduzido [5]:



A variedade de espécies de Cr(VI) em solução ácida, as espécies instáveis de Cr(V) e Cr(IV) e a formação de uma grande variedade de complexos de Cr(III) se combinam para dar um sistema de considerável complexidade. A Figura 2.13 mostra o diagrama de potencial de redução para o cromo [8].

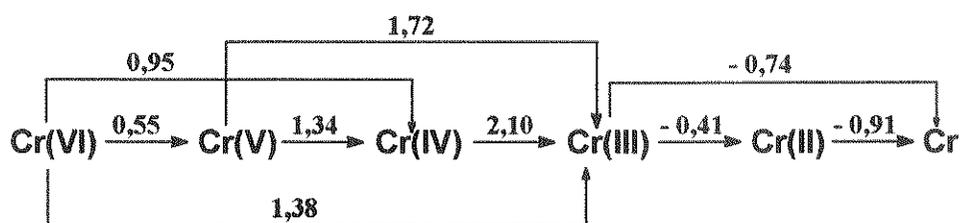


Fig. 2.13 Diagrama de potencial de redução para o cromo. Os potenciais indicados, expressos em volts, são os potenciais de eletrodo padrão (E°), segundo dados de Ref. [8].

Valores diferentes daqueles mostrados na Fig. 2.13 podem ser encontrados na literatura [7,11,95,96], refletindo critérios específicos envolvendo as espécies nos dois estados de oxidação. Por exemplo, Bratsch [7] apresentou valores para o par redox envolvendo as espécies HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ de Cr(VI) com as espécies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, CrOH^{2+} e $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ de Cr(III) e considerou que os estados de oxidação intermediários de Cr(V) e Cr(IV) são respectivamente H_3CrO_4 e $\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}$. Nieboer e Jusys [11] apresentaram valores para o par redox Cr(VI)/Cr(III) envolvendo as espécies CrO_4^{2-} e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ para Cr(VI) e Cr(III) respectivamente, enquanto que o Cr(V) foi apresentado como ânion tetraédrico CrO_4^{3-} . Os diferentes valores reportados na literatura estão em concordância; em casos específicos encontram-se distribuídos em uma faixa estreita de valores. Bratsch [7] atribuiu valores na faixa de 1,28 a 1,37 volts para as diferentes espécies de Cr(VI) e Cr(III) envolvidas, e Palmer e Wittbrodt [95] apresentam valores de 1,27; 1,31 e 1,33 volts para os pares específicos $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{HCrO}_4^-/\text{CrOH}^{2+}$ e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, respectivamente.

Como indicado na Fig. 2.13, considerações termodinâmicas mostram que os valores positivos dos potenciais de eletrodo padrão, E° , indicam que a forma reduzida é favorecida, enquanto que os valores negativos de E° denotam que a espécie oxidada é relativamente mais estável. Conseqüentemente, a partir deste diagrama, o Cr(III) é a forma mais estável do cromo em solução, visto que considerável energia seria requerida para transformá-lo em estados de oxidação mais baixos ou mais altos. O valor de E° negativo para o par Cr(III)/Cr(II) significa que Cr(II) é um agente redutor poderoso (facilmente doa elétrons e é oxidado a Cr(III)).

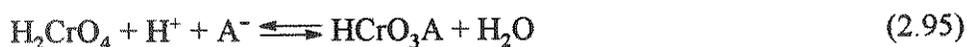
A Eq. 2.93 representa o princípio básico de algumas aplicações de caráter comercial. Quando o agente oxidante é etanol, através do aparelho denominado Barfômetro, amostras do hálito podem ser analisadas para a determinação do teor de álcool no corpo [97]. Uma amostra suspeita de conter etanol é borbulhada através de uma ampola de vidro contendo dicromato de potássio acidificado. Qualquer quantidade de etanol presente será quantitativamente oxidado a ácido acético com a correspondente diminuição na concentração do dicromato, reduzido a Cr(III) no percurso da reação. A mudança na cor da solução de dicromato é diretamente proporcional ao teor de álcool no hálito.

Em solução ácida, a redução de Cr(VI) é acompanhada pelo consumo de íons H^+ e, portanto, o acréscimo na acidez desloca a reação 2.93 da esquerda para direita (como denotado pelos valores de E° , Fig. 2.13) e, conseqüentemente, não é surpreendente que muitas das velocidades das reações incrementem-se com o acréscimo da concentração de íons hidrogênio.

Na redução de Cr(VI) a Cr(III) a mudança no estado de oxidação em três unidades ($\text{Cr(VI)} + 3e^- \rightarrow \text{Cr(III)}$) contrasta com a mudança de um único elétron para muitos outros

elementos químicos, especificamente na maioria dos complexos dos metais de transição ($M^{n+} + 1e^- \rightarrow M^{(n-1)+}$). Conseqüentemente, a reação global envolve geralmente uma seqüência de etapas onde as velocidades de reação freqüentemente seguem uma expressão cinética complicada.

A oxidação de compostos inorgânicos e orgânicos por Cr(VI) em meio aquoso ácido tem sido objeto de inúmeros estudos cinéticos e mecanísticos. Tradicionalmente, os compostos de Cr(VI) têm sido visualizados como aceitadores de hidrogênio, atacando o substrato como um eletrófilo. A fonte da oxidação dos substratos usualmente tem-se considerado ser a protonação dos compostos de Cr(VI), que acrescentam a atividade oxidativa do metal, e a formação do complexo resultante entre a espécie de Cr(VI) e o substrato como, por exemplo, na seguinte reação [5,42,94,98,99]:



Especificamente, não é a intenção deste trabalho uma discussão profunda sobre as características cinéticas e mecanísticas das oxidações por Cr(VI), até porque a quantidade de literatura publicada é imensa em virtude da vastidão de reações específicas que têm sido estudadas. Mas, é necessário mencionar que importantes revisões têm sido publicadas, especificamente, os excelentes trabalhos de Westheimer [94] sobre a oxidação de álcoois, de Espenson [93] sobre a oxidação de complexos de metais de transição e de Beattie e Haight [42] referente à oxidação dos substratos inorgânicos. Destas importantes publicações, principalmente, apresentam-se alguns conceitos e considerações gerais sobre as oxidações por Cr(VI) que serão expostos a seguir.

Como já mencionado, a redução de Cr(VI) a Cr(III) implica em uma mudança no estado de oxidação em três unidades. Porém, o Cr(VI) não é, salvo algumas exceções, convertido diretamente a Cr(III), mas é inicialmente reduzido a Cr(V) ou a Cr(IV) [5,42,93-95]. Estes importantes estados intermediários influenciam a velocidade de redução da forma hexavalente e, sua existência e participação em uma ou mais reações intermediárias podem inferir-se a partir das cinéticas ou pela reação com um substrato adicionado, o qual é inerte em relação aos reagentes e produtos, no período de tempo sob consideração [42,93].

O estudo das oxidações de muitos dos compostos orgânicos e inorgânicos, com propósitos cinéticos e mecanísticos, tem sido possível somente a partir do desenvolvimento de técnicas rápidas de reação [93], visto que este tipo de reação acontece em períodos de tempo extremamente curtos. Estas são classificadas [42,93,94], mecanisticamente, em função da mudança no estado de oxidação, tendo-se portanto etapas chamadas de um e dois equivalentes e outras mistas de um e dois equivalentes; estas últimas algumas vezes chamadas de três equivalentes. Como pode ser visualizado, esta classificação corresponde diretamente com mudanças de um, dois e três elétrons no estado de oxidação. Infelizmente, a maioria destes estudos cinéticos e mecanísticos têm sido realizados para concentrações muito altas e condições extremas de pH e sua aplicabilidade em condições diferentes ainda não tem sido explorada [95].

Existem vários reagentes que parecem efetuar reduções sucessivas de um equivalente, desde o Cr(VI) ao Cr(III), e pelo menos um oxidante que, aparentemente, oxida o Cr(III) a Cr(VI) na mesma forma [42]. Muitos estudos têm sido dedicados as oxidações dos íons complexos hidratados dos metais de transição, que se acredita, procedam na maioria dos casos através desta seqüência de três etapas [42,93]. Para estes redutores tem sido proposto um esquema [42,93]

envolvendo uma seqüência de três etapas, de acordo com as reações:



onde k_{96} e k_{-96} são as constantes de velocidade para as reações direta e inversa, respectivamente, da Eq. 2.96 e k_{97} é a constante de velocidade na Eq. 2.97. "Red" e "Ox" representam, respectivamente, as formas reduzida e oxidada do agente redutor relacionadas por transformações de um único elétron: $\text{Ox} + e^- = \text{Red}$ [93].

A lei geral de velocidade para este tipo de mecanismo é complicada, mas muitos experimentos de redução podem ser descritos em termos de uma lei de velocidade simplificada, obtida a partir das considerações que assumem que a concentração de Cr(V) tem um valor de estado estacionário e que a velocidade de oxidação de Cr(IV) a Cr(V) é desprezível, devido a um k_{97} pequeno ou uma concentração de Cr(IV) muito baixa e, portanto, considera-se que somente as duas primeiras etapas são importantes, sendo a redução de Cr(V) a Cr(IV) a etapa determinante de velocidade [42,93,95]. Nestas condições a lei de velocidade no estado de equilíbrio é dada pela expressão [42,93]:

$$-\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = \frac{k_{96}k_{97}[\text{Cr(VI)}][\text{Red}]^2}{k_{97}[\text{Red}] + k_{-96}[\text{Ox}]} \quad (2.99)$$

A Eq. 2.99 não mostra uma dependência com a concentração de íons hidrogênio já que esta é específica do agente redutor. Tabelas completas de dados, incluindo constantes de velocidade, dependência com $[\text{H}^+]$ e condições experimentais, podem ser encontradas nos trabalhos de Espenson [93] e de Beattie e Haight [42]. A forma completa desta lei de velocidade tem sido observada nos casos $(\text{NpO}_2^+)/(\text{NpO}_2^{2+})$ e $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Neste último, a Eq. 2.99 toma a forma [42,93,100]:

$$-\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = \frac{k_{96}k_{97}[\text{HCrO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^2[\text{H}^+]^3}{k_{97}[\text{Fe}^{2+}][\text{H}^+] + k_{-96}[\text{Fe}^{3+}]} \quad (2.100)$$

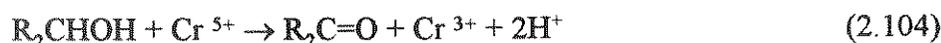
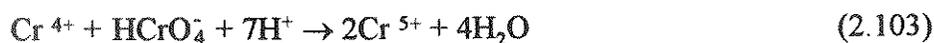
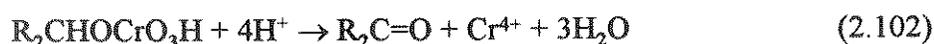
Evidências cinéticas para as reduções de um equivalente indicam que H_3CrO_4 é a espécie de Cr(V) formada em solução ácida e evidências indiretas sugerem que é tetraédrica [42]. A fórmula é, naturalmente, arbitrária em relação ao número de moléculas de solvente e não tem qualquer implicação específica com a coordenação oxo, hidroxido ou aquo no Cr(V) [93].

Algumas propriedades do Cr(IV) em solução têm sido inferidas a partir de estudos mecanísticos, considerando-se coordenação octaédrica com os ligantes. A mudança de coordenação tetraédrica a octaédrica nesta etapa resulta na consideração que a reação de redução de Cr(V) a Cr(IV) parece ser a etapa mais lenta na redução do Cr(VI) a Cr(III), formando complexos de coordenação a velocidades que competem com sua redução a Cr(III), visto que complexos inertes de Cr(III) com ligantes não redutores e reagentes não oxidados são observados

nos produtos de reação [9,42].

O mecanismo de Westheimer [94] para a oxidação de álcoois tem sido o ponto alto das discussões e pesquisas para agentes redutores de dois equivalentes. Este procede via formação de esteres do ácido crômico, sendo a redução de Cr(VI) a Cr(IV) a etapa inicial e o limite da velocidade [5,42,94,95,101]. Como já mencionado, a formação de esteres do ácido crômico é bem conhecida [42,94,99], mudanças nos espectros de absorção do HCrO_4^- na presença de oxiácidos, tais como HSO_4^- , H_2PO_4^- , H_2PO_3^- e HS_2O_3^- , são interpretadas como indicadoras da formação dos esteres 1:1 de CrSO_4^{2-} , HCrPO_4^{2-} , HCrPO_3^{2-} e $\text{CrS}_2\text{O}_6^{2-}$. Além destas, têm-se numerosas evidências [42,94] da formação de complexos similares com CH_3COOH e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ em ácido acético glacial e HClO_4 . As cinéticas de oxidação dos oxiácidos oxidáveis indicam que a formação dos esteres precedem o processo redox [5,42,93].

O mecanismo tem sido amplamente estudado e acredita-se que o ester de Cr(VI), um intermediário na reação, sofre reações de oxidação e redução internas, resultando na clivagem da ligação carbono-hidrogênio como a etapa determinante da velocidade, sendo o Cr(IV) o produto da primeira etapa da reação [5,42,94,101]. Outros experimentos de redução induzida têm mostrado evidências da formação e intermediação de Cr(V) como um oxidante ativo na oxidação de álcoois e carboxilatos pelo H_2CrO_4 , onde o sinal de ressonância paramagnética do elétron (EPR) das espécies tetragonalmente distorcidas de d^1 podem ser atribuídas ao Cr(V) [9,42]. As reações a seguir representam a seqüência mais amplamente difundida deste mecanismo [5,42,94,101]:



Muitas outras opções envolvendo vários tipos de reações e espécies transientes, tais como uma segunda etapa de dois elétrons, a formação de radicais livres orgânicos, radicais hidroxila e reações de desproporcionamento do Cr(V) e Cr(IV) têm sido propostas [42,94,101], mas, em princípio, o esquema básico das Eqs. 2.101 a 2.104 continua sendo mantido. Uma segunda etapa, envolvendo uma redução de dois elétrons, não tem sido amplamente favorecida visto que o Cr(II) é um agente redutor muito forte e sua existência como possível produto de redução considerou-se pouco provável [42,94]. Entretanto, recentemente Scott et al. [9] asseguraram que para reações com substratos orgânicos, uma segunda etapa com dois elétrons não somente foi possível como foi também inequivocamente observada. Por outro lado, do ponto de vista meramente cinético, Lee e Stewart [99] encontraram que a velocidade de oxidação do isopropanol pelo Cr(VI) depende da acidez do meio e da natureza do ácido mineral fornecedor dos prótons e sugeriram que a velocidade de oxidação incrementa-se, segundo o ácido mineral, na ordem: ácido fosfórico < ácido clorídrico < ácido sulfúrico < ácido perclórico < ácido nítrico.

Na oxidação de complexos metálicos, a analogia com o mecanismo dos esteres deve passar rigorosamente pela complexação na esfera interna do íon cromato, seguida pela redução do Cr(VI) coordenado. Embora sejam conhecidos [93,100] alguns complexos com íons metálicos, não

se tem nenhuma evidência direta de que uma etapa como esta ocorra prévia à oxidação [93].

O Cr(VI) pode também ser reduzido por compostos de enxôfre, tais como sulfeto e sulfito. Na presença de um grande excesso de sulfito, a redução do Cr(VI) segue a reação [42,93,95]:



Acredita-se [93] que a Eq. 2.105 ocorra em uma etapa com uma redução de três equivalentes. Propostas similares têm sido sugeridas no mecanismo de oxidação do fosfito e hipofosfito.

Como pode-se constatar, a redução de Cr(VI) a Cr(III) pode acontecer através de mecanismos múltiplos, que dependem basicamente da natureza do agente redutor e das condições da reação, os quais podem ser resumidos da seguinte maneira [42]:

1. - Três etapas de um equivalente com a conversão de Cr(VI) a Cr(V) ou de Cr(V) a Cr(IV) como etapa determinante da velocidade.
2. - Uma etapa determinante de dois equivalentes na redução de Cr(VI) a Cr(IV), seguida pela conversão de Cr(IV) a Cr(V) e uma redução de dois equivalentes de Cr(V) a Cr(III).
3. - Uma etapa determinante de dois equivalentes na redução de Cr(VI) a Cr(IV), seguida por uma redução de um equivalente de Cr(IV) a Cr(III).
4. - Uma etapa de redução de um equivalente de Cr(VI) a Cr(V), seguida por uma de redução de dois equivalentes de Cr(V) a Cr(III).
5. - Uma etapa de cooxidação de três equivalentes de duas moléculas de agente redutor, uma de dois equivalentes seguida por uma de um equivalente.

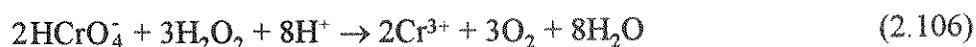
Os resultados da maioria dos estudos são compatíveis com a seguintes hipótese com respeito aos estados de oxidação do cromo em soluções aquosas ácidas.

1. - As espécies do Cr(VI) são derivadas do íon tetraédrico CrO_4^{2-} , cuja forma ácida forma facilmente esteres em solução ácida.
2. - As espécies do Cr(V) são derivadas do íon tetraédrico CrO_4^{3-} , que pode ser observado diretamente através de seus espectros UV-Visível e EPR.
3. - As espécies de Cr(IV) são octaédricas e lábeis à substituição.
4. - As espécies de Cr(III) são octaédricas e inertes à substituição.

A Figura 2.14 [42] mostra um esquema de redução do Cr(VI) com os substratos que se acredita efetuam as interconversões entre os estados de oxidação.

2.5.2 REDUÇÃO DE Cr(VI) COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.

Quando o peróxido de hidrogênio é adicionado a uma solução de cromato de potássio nenhuma mudança visível acontece, mas oxigênio é lentamente liberado até finalmente o peróxido ser completamente decomposto, deixando o cromato sem mudança aparente [102]. Por outro lado, se a solução de cromato é ácida, há a formação rápida do ácido peroxicrômico azul, que decompõe rapidamente com a liberação de oxigênio, deixando o cromo completamente reduzido a Cr(III) [102,103]. Baxendale [102] deduziu a composição $\text{H}_2\text{Cr}(\text{O})_2(\text{O}_2)_2$ para o ácido peroxicrômico. Embora é conhecido que esta estrutura é correta, é melhor representá-la como $\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [103]. A decomposição do H_2O_2 pelas diferentes espécies de Cr(VI) ocorre em uma faixa ampla de pH e a reação em solução ácida tem um mecanismo não bem compreendido e muito complexo [5,102,103]. Medidas do oxigênio gasoso desprendido confirmam a seguinte estequiometria [5,104,105].



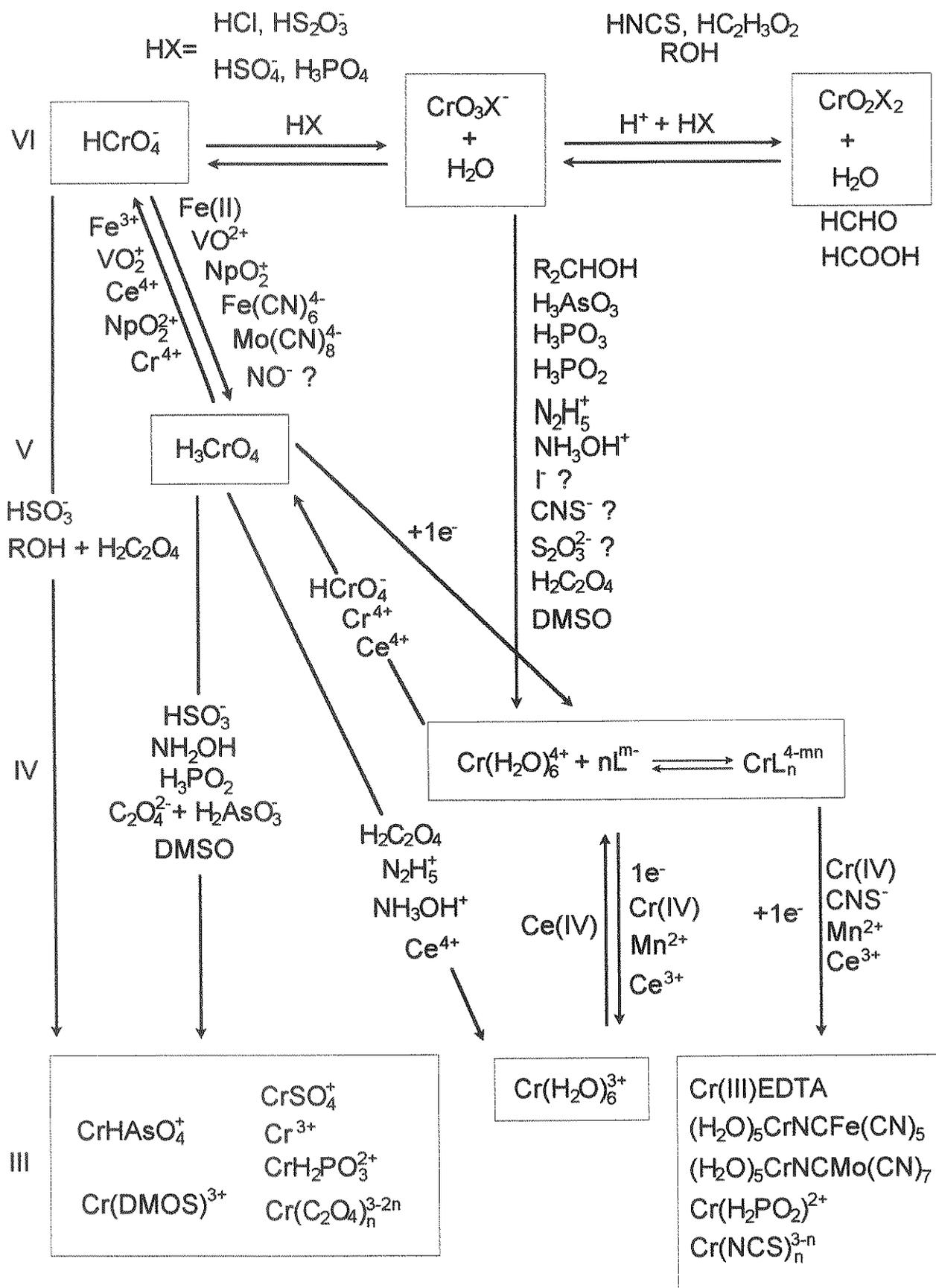
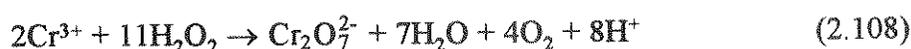


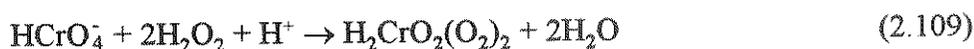
Fig. 2.14 Redução de Cr(VI) a Cr(III). Interconversão entre os estados de oxidação e substratos que as provocam [42]. DMSO = dimetilsulfóxido, EDTA = etilenodiaminotetraacético.

A dependência da reação da Eq. 2.106 com a natureza do ácido mineral usado não tem sido estudada. Entretanto, evidências indicam que o tipo de produtos de Cr(III) obtidos dependem do tipo de ácido. Ardon e Bleicher [106] mencionam que durante a redução do ácido crômico com peróxido de hidrogênio em ácido perclórico, os produtos finais desta reação são o oxigênio e o íon hexaaquo de Cr(III). Knox [107], em um teste demonstrativo sobre o caráter inerte à substituição de ligantes do íon hexaaquo de Cr(III), indicou que o íon hexaaquo de Cr(III) é o único produto de Cr(III) obtido quando se usa ácido sulfúrico, enquanto que uma mistura de hexaaquo de Cr(III), monocloropentaaquo e diclorotetraaquo de Cr(III) são os produtos da redução usando o ácido clorídrico. Orhanovic e Wilkins [108] indicaram também que o produto imediato da decomposição do CrO₅ muda lentamente até o produto final [Cr(H₂O)₆]³⁺. Por outro lado, Moore et al. [109] mencionaram que o ácido peroxicrômico decompõe facilmente e de uma maneira complexa em várias espécies de Cr(III), mas a natureza destas espécies não foi identificada.

Tem sido sugerido que, no percurso da redução, o Cr(III) (o produto da redução) está em equilíbrio dinâmico com Cr(VI) e que a reação é o resultado das seguintes reações em competição [102]:



Independentemente do possível mecanismo envolvido, sabe-se que, a partir da aparência das soluções, a reação procede através de intermediários. Assim, é sabido que, às concentrações relativamente altas de ácido, o intermediário imediato apresenta cor azul, enquanto que em concentrações relativamente baixas de ácido, a cor violeta é observada [5,102,103,107]. A espécie azul, o já mencionado ácido peroxicrômico (também conhecido como peroxicromo(VI) [104], ácido percrômico ou oxidiperoxocromo(VI) [105]), é uma das espécies produzidas a temperatura ambiente e forma-se segundo a reação [5,104,105]:



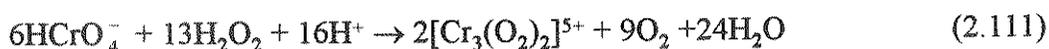
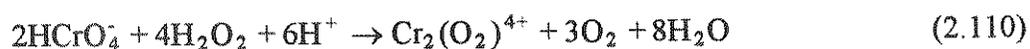
A estequiometria, a cinética de formação e de dissociação do CrO₅·H₂O e a decomposição do mesmo para produzir Cr(III) tem sido estudada através das mais variadas técnicas e condições [104,105,108,109] e embora que decompõe rapidamente e facilmente, especialmente em soluções com concentrações altas de ácido, pode ser estabilizado em uma grande variedade de solventes orgânicos tais como éter ou acetato de etila [5,109]. Cabe mencionar que o trabalho de Funahashi et al. [105] sobre a decomposição do CrO₅·H₂O em condições de força iônica 3,0 M (H⁺, NaClO₄) na faixa de concentração de íon hidrogênio 0,01-3,0 M a temperaturas entre 15 e 35 °C reporta que os espectros de ressonância paramagnética do elétron não mostram evidências da presença de Cr(V) nas soluções. Entretanto, o nível de concentração de Cr(VI) por eles usado (8x10⁻⁵ M) é baixo para se obter evidências desta natureza. Por outro lado, Aiyar et al. [110], em condições diferentes das de Funahashi et al. [105] (uma concentração de Cr(VI) de 1,8x10⁻³ M, com 1,8x10⁻² M H₂O₂ em 25x10⁻³ M Tris-HCl a 24 °C), relataram um sinal fraco de EPR de Cr(V), o que se incrementa a medida que a concentração de Cr(VI) aumenta. Eles sugeriram que o complexo

de tetraperoxocromo(V), $\text{Cr}^{\text{V}}(\text{O}_2)_4^{3-}$ pudesse estar envolvido na produção de radicais hidroxila.

A formação de peroxocompostos por parte do cromo nos estados de oxidação mais altos não é exclusiva deste elemento, ele compartilha esta propriedade com outros metais de transição, especialmente Ti, V, Nb, Ta, Mo e W [5]. Também, a formação de peroxocompostos de cromo no estado de oxidação mais alto não é uma particularidade deste estado, tem-se observado este tipo de composto para outros estados de oxidação. Ardon e Bleicher [106] observaram que o ácido percrômico azul, formado após a mistura dos reagentes, não é o único intermediário formado na reação. Após seu desaparecimento, a solução torna-se verde, cor que pode persistir por horas (a temperatura ambiente) para, finalmente, mudar à cor azul cinzenta do íon hexaaquo de Cr(III). O rendimento da espécie verde, que se sugere ser a espécie polinuclear $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{O}-\text{O}-\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$, visto a sua alta afinidade pela resina de troca catiônica; é maior quando a reação é feita em meio fortemente ácido (HClO_4 2 a 4 M) e a uma temperatura baixa (4 °C). Nestas condições, a velocidade de decomposição do complexo mostrou um tempo de meia-vida de 136 horas, ligeiramente dependente da acidez do meio, sendo que o íon hexaaquo de Cr(III) é o produtos final da decomposição.

Entretanto, Orhanovic e Wilkins [108] relataram não ter conseguido evidências físicas ou espectrais da formação da espécie citada por Ardon e Bleicher [106] após a formação e desaparecimento do $\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e antes do produto final, o íon hexaaquo de Cr(III). Embora aparentemente trivial, o estudo de Orhanovic e Wilkins [108] foi feito em ácido nítrico, enquanto que o de Ardon e Bleicher [106] foi realizado em ácido perclórico. Adams et al. [104] citam que a falta de evidências no estudo de Orhanovic e Wilkins [108] deve-se às baixas concentrações de cromo ($<10^{-4}$ M $\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) usadas.

O trabalho de Adams et al. [104] é, sem dúvida, o mais completo em termos da caracterização dos produtos de decomposição do ácido percrômico. Eles relataram o isolamento de duas espécies de peroxicromo de cor verde, obtidas de misturas de reação Cr(VI)- H_2O_2 em HClO_4 2-6 M e as identificaram como $\text{CrO}_2\text{Cr}^{4+}$ e $\text{CrO}_2\text{CrO}_2\text{Cr}^{5+}$. Acredita-se que a formação destas ocorra segundo as reações [5,104]:



É importante ressaltar que, tanto no trabalho de Ardon e Bleicher [106] como no de Adams et al. [104], temperaturas baixas foram usadas na preparação dos peroxicompostos de Cr(III), 4 °C no primeiro caso e entre -9 °C e -4 °C no segundo, enquanto que a separação dos diferentes produtos feita por Adams et al. [104] foi a 0 °C. Como observado por Ardon e Bleicher [106], Adams et al. [104] encontraram como produtos de decomposição as espécie dimérica e trimérica citadas acima, oxigênio, Cr(VI) e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Embora não tivessem sido observadas evidências da formação de espécies hidrolíticas poliméricas de Cr(III) nos experimentos preparativos, estas foram detectadas na análise de algumas soluções envelhecidas em que $\text{CrO}_2\text{CrO}_2\text{Cr}^{5+}$ tinha se decomposto. Os rendimentos de formação das espécies peroxo mostraram dependências, na temperatura, na concentração dos reagentes: Cr(VI), peróxido de hidrogênio e

ácido perclórico, e da ordem e velocidade de mistura dos mesmos. Por exemplo, 28 a 53% do cromo reduzido apresentou-se na forma das espécies verdes; o restante foi o íon hexaaquo de Cr(III), obtido em vários experimentos onde H₂O₂ 10 M foi adicionado lentamente a soluções de Cr(VI) 1,0 M e HClO₄ 3-6 M, sendo que o rendimento não mostrou dependência da fonte de Cr(VI) usada. Em outros casos, peróxido de hidrogênio em HClO₄ 2 M foi adicionado rapidamente; para uma concentração 0,0101 M de Cr(VI) e 0,0181 M de H₂O₂, 93,1% do cromo reduzido encontrava-se como Cr³⁺, 3,8% como CrO₂Cr⁴⁺ e 2,3% como CrO₂CrO₂Cr⁵⁺.

2.5.3 COMPORTAMENTO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS ÁCIDAS DE Cr(VI).

Os compostos de Cr(VI) são amplamente usados em inúmeras reações químicas. Na química analítica, especificamente, o dicromato de potássio apresenta uma série de vantagens sobre outros agentes oxidantes. A facilidade com que pode ser obtido em forma pura e seca e a sua estabilidade até seu ponto de fusão o caracterizam como um excelente padrão primário. Assim, solução padrão de concentrações exatamente conhecidas podem ser preparadas a partir de uma quantidade conhecida do sal puro e sua dissolução em volume adequado de água [111-113]. Além disso, as suas soluções aquosas são consideradas indefinidamente estáveis se forem protegidas contra a evaporação [111,112]. Estas propriedades têm motivado e difundido o uso de soluções de dicromato de potássio de concentração em Cr(VI) da ordem de 10⁻⁴ M, preparadas, por exemplo, a partir do material padrão primário SRM 136c em ácido perclórico a pH 3 [39], ou do reagente Merck Darmstadt em ácido sulfúrico 0,005 M [114] como padrões espectrofotométricos de absorvância.

Entretanto, algumas observações e sugestões encontradas na literatura chamam a atenção em relação à estabilidade das soluções aquosas de Cr(VI). Carey [115] repadronizou, 23 anos após a sua preparação, uma solução de dicromato de potássio estocada num frasco de vidro com capacidade de 8 L (2/3 ocupados pela solução), fechado com rolha de cortiça comum e encontrou um fator de 1.001 M contra os 1,004 M apresentados pela solução na época da preparação.

Os trabalhos de Burykina e Falicheva [116,117], sobre a correlação entre parâmetros electroquímicos e espectrofotométricos das soluções aquosas de Cr(VI), sugerem que algumas das características do espectro de absorção do íon cromato podem estar associadas com a transferência de elétrons-π do oxigênio para orbitais *d* do Cr(VI), que leva a pensar em uma redução parcial mínima, e possivelmente não detectável, destes íons.

A instabilidade pode acontecer também como resultado das reações de fotoredução na presença de materiais semicondutores. Estudos de fotoredução de Cr(VI) em ZnO em soluções neutras e alcalinas [118] têm mostrado que uma grande porcentagem (30 a 70%) de Cr(VI) pode ser reduzido. A reação acontece provavelmente segundo:



onde *sc* denota o semicondutor e *h*_{sc}⁺ denota um "buraco" no semicondutor para onde os elétrons têm sido deslocados. A porcentagem de Cr(VI) que é fotoreduzido não é influenciada por SO₄²⁻,

NO_3^- , Cl^- e outros ânions, mas sofre a influência dos cátions na solução.

Em solução ácida a instabilidade das soluções aquosas de Cr(VI) é mais evidente. Tem-se conhecimento deste fato há muito tempo. Como citado por Lukkari [119], em 1852 e 1878 tinham-se evidências de que o ácido clorídrico concentrado reduz as espécies de Cr(VI) a íons de Cr(III). Mas, ainda hoje, a literatura de química analítica [111] indica que o dicromato de potássio não é reduzido, a temperaturas comuns, pelo ácido clorídrico, desde que a concentração do ácido não exceda 1 ou 2 M.

Smith [120] estabeleceu que a oxidação de Cr(III) a Cr(VI) pelo ácido perclórico concentrado quente (reação amplamente utilizada na determinação de cromo) não é quantitativa, tendo um rendimento máximo de 99,5%, e sugeriu que o ácido perclórico concentrado a quente possui propriedades oxidantes e redutoras simultâneas, sendo que os produtos de decomposição do ácido em ebulição, presumivelmente H_2O_2 e/ou O_3 , são os responsáveis pela redução do Cr(VI) e tomam conta do 0,5% restante. Suas evidências indicaram que o aquecimento, a 168 °C, de óxido crômico em ácido perclórico concentrado (84,79%) resultou (no aquecimento) na formação de cristais vermelhos de CrO_3 , mas, após um período de repouso de 12 horas à temperatura ambiente o sobrenadante mostrou a cor verde, que indica a presença do perclorato crômico. Recentemente, Pezzin [121] estudou o sistema $\text{CrO}_3/\text{HClO}_4$ concentrado (70%) e verificou, através de medidas de solubilidade do CrO_3 em HClO_4 concentrado entre 50 e 194 °C, que o processo de solubilização está intimamente relacionado com a redução do Cr(VI) em meio ácido, sugerindo que estes processos ocorrem simultaneamente e são dependentes da temperatura e da quantidade de Cr(VI) no sistema e que o processo de redução atinge sua importância máxima durante o resfriamento. Utilizando o método de precipitação de Cr(VI) como PbCrO_4 , verificou que a 197 °C, 97% do cromo total na solução está na forma de Cr(VI); a 86 °C, após 30 minutos em banho termostatizado, só 5% do cromo permanece como Cr(VI) e a 50 °C apenas 2,5% do cromo permanece ainda na forma de Cr(VI). As evidências espectrofotométricas levantadas por ele mostraram que a redução continua ainda após a retirada e diluição de alíquotas do sistema mantidas à temperatura ambiente.

Altman [122] e Altman e King [123], estudando reações de troca isotópica no sistema Cr(III)/Cr(VI), observaram que, a 95 °C, o Cr(VI) reage para produzir Cr(III). Esta redução é de 20 a 50% quando se aquecem por 16 dias soluções aproximadamente 10^{-4} M em Cr(VI) em presença de HClO_4 0,11 M e $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ 0,045 M. Quando a concentração de Cr(VI) é aumentada para valores acima de 10^{-3} M, as outras condições sendo mantidas constantes, a redução cai para valores da ordem de 1 a 3%, após 16 dias de aquecimento, a 95 °C. Para soluções 0,04619 M em Cr(VI), na presença de Cr(III) 0,00446 M e concentrações de HClO_4 variando de 0,0492 M a 0,9125 M, em 16 dias de aquecimento, a 95 °C, não foi observada a redução. A redução também não foi observada para soluções 0,04619 M em Cr(VI) em presença de HClO_4 0,18 M e concentrações de $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ variando de 0,001784 M a 0,1338 M, após 16 dias de aquecimento, a 95 °C. Estes resultados indicam que a instabilidade das soluções aquosas de Cr(VI) é de importância em condições de concentrações de Cr(VI) baixas (provavelmente $\leq 10^{-4}$ M). Num estudo similar, mais recentemente, Mascioli [124] encontrou que, após 420 minutos de aquecimento a 95 °C, uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M de Cr(VI) em HClO_4 $1,0 \times 10^{-3}$ M apresentou um grau de redução da ordem de 18,6%. Nas mesmas condições, a 80 °C, a redução é da ordem de 4,5%. No intervalo de tempo entre 0 e 150 minutos de aquecimento, as duas soluções, a 80 e 95 °C,

apresentaram uma velocidade de redução muito semelhante, tendo, nos dois casos, um grau de redução de aproximadamente 2,4%.

Bailey et al. [23], no percurso da determinação da primeira constante de dissociação do ácido crômico (H_2CrO_4), observaram que o espectro de absorção do Cr(VI) em ácido perclórico concentrado (72%) e em ácido sulfúrico 100% foi bastante diferente ao esperado para a espécie H_2CrO_4 . Por analogia com o comportamento de outros oxianions em meios fortemente ácidos, tentativamente sugeriram que as mudanças espectrais observadas foram devidas à formação do íon CrO_2^{2+} . Entretanto, observaram mudanças constantes no espectro de uma solução aquosa de HCrO_4^- pelo acréscimo na concentração de ácido perclórico, obtendo-se um espectro limite que não mudou sensivelmente com a adição de mais ácido até atingir uma concentração de aproximadamente 8 M. O espectro limite foi atribuído à espécie H_2CrO_4 em virtude da sua semelhança com o da espécie CrO_2Cl_2 . Não obstante, os autores advertem que os valores da absorvidade molar do ácido crômico podem ser incertos e, portanto, o valor da constante de dissociação não é muito exata.

Vários estudos feitos por Mishra e Symons [125-127] sobre a interação de Cr(VI) (cromatos e dicromatos) em ácido sulfúrico 100% e diversos óleums, principalmente 65%, mostram que o Cr(VI) é instável nestas condições formando complexos que decompõem dando estados de oxidação inferiores do cromo.

As soluções dos cromatos em ácido sulfúrico 100% e em óleums diluídos (<20% SO_3) decompõem lentamente, à temperatura ambiente, com liberação de oxigênio e formação de cromo trivalente. Entretanto, em óleoum 65%, a decomposição é comparativamente mais rápida, produzindo uma solução de cor verde relativamente estável. As primeiras evidências [125], resultantes de estudos espectrofotométricos, condutométricos e magnéticos mostraram que a solução verde contém cromo no estado pentavalente, possivelmente [127] na forma do composto $\text{OCr}(\text{HS}_2\text{O}_7)_3$. Evidências espectrais similares foram obtidas das experiências de solubilização de Cr(VI) em alcali concentrado donde o íon cromato reage com o alcali fundido, dando oxigênio e o denominado íon hipocromato, CrO_4^{3-} [128,129]. Mishra e Symons [126] acreditam que o Cr(VI) presente nas soluções de ácido sulfúrico 100% encontra-se na forma dos compostos $\text{O}_2\text{Cr}(\text{OH})(\text{OSO}_3\text{H})$ e $\text{O}_2\text{Cr}(\text{OSO}_3\text{H})_2$, além do ácido crômico, H_2CrO_4 . Este último seria a única espécie de Cr(VI) que pode ter uma relação comum com as espécies de Cr(VI) em ácido perclórico 72%. Por outro lado, a presença de Cr(V) nas soluções de Cr(VI) em ácido sulfúrico 100% levaram-os a considerar que o cátion CrO_2^{2+} , proposto por Bailey et al. [23], na realidade não existe nas soluções aquosas fortemente ácidas de Cr(VI).

Lukkari [35,119,130] observou que os espectros de absorção do Cr(VI) ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), em soluções fortemente ácidas de igual concentração em ácido e cromo, são marcadamente diferentes dependendo do ácido usado, clorídrico ou perclórico, mas os espectros do Cr(VI) em HCl e HClO_4 diluídos são praticamente iguais, em concordância com Lee e Stewart [99], que notaram também que em baixa acidez o espectro do Cr(VI) é independente do doador de prótons.

Lukkari [27,119] observou que, quando a concentração de ácido perclórico aumenta o espectro de absorção muda qualitativamente nos seus pontos máximos e mínimos. Quantitativamente, na determinação do valor da primeira constante de dissociação do ácido crômico, as absorvidades molares aparentes das formas monoméricas decrescem regularmente

com o aumento da concentração de íons hidrogênio, fato este atribuído ao aumento na concentração de ácido crômico não dissociado. Contudo, concorda com Haight et al. [24] que a avaliação da absorvância molar do H_2CrO_4 não é uma tarefa simples visto que medidas espectrais exatas são extremamente difíceis em virtude da mudança gradual com o tempo do espectro do Cr(VI) nas soluções de ácido perclórico.

Em soluções de ácido clorídrico, 1-6 M, Lukkari [119,130] observou que um espectro limite foi obtido, praticamente independente da concentração de Cr(VI) e de ácido, na faixa de comprimento de onda de 300-500 nm. Mas as mesmas soluções apresentaram mudanças em comprimentos de onda menores; a absorvância variou continuamente com a concentração de íons hidrogênio. Este mesmo efeito foi observado quando a concentração de íon cloreto aumentou em soluções diluídas de HCl e para soluções de ácido perclórico concentrado contendo íon cloreto. Portanto, as mudanças foram interpretadas em termos da formação do íon clorocromato. Entretanto, nas soluções mais concentradas, 6,0 M HCl, as mudanças foram tão rápidas que medidas exatas não puderam ser feitas.

Lukkari [35,119] seguiu as mudanças no espectro do Cr(VI) para tempos mais longos. Foram observadas soluções de Cr(VI) na faixa de concentração 4×10^{-4} a 4×10^{-3} M em HCl 1-6 M e HClO_4 1-7 M. O máximo na região de 245-248 nm, observado no início (10 minutos após a adição do Cr(VI), como $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) para produzir uma solução $1,2 \times 10^{-3}$ M em HCl 3,0 M, desapareceu num tempo máximo de 15 dias. Já uma solução de Cr(VI) 4×10^{-4} M em ácido clorídrico 6,0 M mudou mais significativamente em apenas dois dias que uma solução de concentração igual em Cr(VI) e ácido 3,0 M. Os dois máximos, na região de 245-248 nm e em 282 nm, desapareceram, indicando que, quanto maior a concentração de ácido e menor a concentração de Cr(VI), efeitos de extrema rapidez são observados nas soluções aquosas ácidas de Cr(VI). Em HClO_4 a redução do Cr(VI) também foi observada. A velocidade da mudança incrementou-se com a concentração de ácido. Em contraste com o ácido clorídrico, as mudanças foram menos rápidas para uma concentração igual de ácido e as absorvâncias molares decresceram constantemente na faixa completa de comprimento de onda (200-500 nm). A adição de NaCl ao HClO_4 conduz a mudanças similares às observadas nas soluções de ácido clorídrico e a velocidade da mudança chega a ser mais rápida. Segundo Lukkari [35,119], estes resultados indicaram que tanto o hidrogênio quanto o cloreto aceleram a redução do Cr(VI). O estudo de soluções de concentrações iguais em cromo e ácido, quer clorídrico quer perclórico, na presença da luz ambiente mostrou que nos dois casos a luz cataliza a redução do Cr(VI).

Milyaeva et al. [131] observaram, polarimetricamente, o comportamento de soluções aquosas de Cr(VI) em HCl, 6 M e mais concentrado, e verificaram a redução do Cr(VI), sendo que a luz acelera a redução com a conseqüente produção de cloro. Eles confirmaram seus resultados espectrofotometricamente e potenciométricamente.

Haight et al. [24] observaram que, apesar de todos os cuidados tomados, as soluções de Cr(VI) com um teor maior que 1,0 M em íon hidrogênio mudaram lentamente a Cr(III). Assim, todos os estudos feitos em soluções 3,0 M em íon hidrogênio foram realizadas com soluções novas e descartadas assim que a presença do Cr(III) foi detectada. Por outro lado, todas as soluções em HCl entre 9,0 e 12,0 M mostraram mudanças complicadas, dependentes do tempo, na região ultravioleta do espectro. Eles relataram que, em ácido perclórico concentrado, não foi possível obter soluções onde a conversão de HCrO_4^- em H_2CrO_4 fosse completa, visto que a

redução do Cr(VI) foi tão rápida que não permitiu que as observações sobre o Cr(VI) pudessem ser feitas.

Em soluções preparadas antes das medidas espectrofotométricas, com cuidado para evitar o contato prolongado entre o Cr(VI) e os íons cloreto e hidrogênio a concentrações maiores de 1 M, Tong e Johnson [26] mantiveram uma solução de Cr(VI) $5,41 \times 10^{-5}$ M em HCl 1 M, a 45 °C, e não observaram nenhuma mudança na absorvância após 1 dia, enquanto que observaram apenas uma diminuição da ordem de 0,5% após 2 dias nessa temperatura. Eles concluíram que, embora a redução do Cr(VI) seja possível, ela é tão baixa que literalmente não provoca erros consideráveis nas medições.

Orhanovic e Wilkins [108], atentos às observações de Haight et al. [24], relataram ter usado soluções de Cr(VI), da ordem de 10^{-4} M, em concentrações elevadas de ácido nítrico imediatamente após a sua preparação, em virtude da decomposição do Cr(VI) a Cr(III). Embora não tenham reportado mudanças quantitativas, sinalaram que a decomposição do Cr(VI), em concentrações equivalentes as do ácido perclórico, parece ser consideravelmente mais lenta.

Burke e Mavrodineanu [132] observaram uma estabilidade mínima de 2 meses para soluções aproximadamente $6,8 \times 10^{-7}$ M em $K_2Cr_2O_7$ em meio $HClO_4$ 10^{-3} M, preparadas com água destilada e armazenadas adequadamente, à temperatura ambiente, contra perdas de evaporação e exposição à luz.

Ribeiro [133] estudou o comportamento do $^{51}Cr(VI)$ frente a diferentes solventes, água desionizada, NaOH 4 M e HNO_3 5 M, e observou que o $^{51}Cr(VI)$ permanece estável, quer em água, quer em NaOH 4 M. Entretanto, em ácido nítrico 5 M verificou que o $^{51}Cr(VI)$ foi reduzido a Cr(III) em uma proporção que depende do tempo de contato entre o Cr(VI) e o ácido nítrico. Por exemplo, 77,6% do cromo permanece como Cr(VI) após 1,42 minutos de contato, enquanto que 41,4% do cromo foi reduzido a Cr(III) após 2,95 minutos. O aumento na concentração de Cr(VI) diminuiu o nível de redução do Cr(VI), para tempos de contato semelhantes àqueles indicados, mas não evitou a redução.

Como pode ser observado, a partir das informações apresentadas nesta seção, existem evidências na literatura sobre a instabilidade das soluções aquosas ácidas do Cr(VI), porém há também outras que, em certo sentido, podem ser interpretadas contrárias às observações citadas. Neuss e Rieman [22], cujo estudo envolveu a determinação da constante de dissociação da espécie H_2CrO_4 , não relataram nenhuma anormalidade que pudesse ter acontecido no percurso do seu trabalho. No mesmo sentido, Tong e King [19] não sinalaram nenhuma observação que pudesse estar relacionada com a instabilidade das soluções aquosas ácidas de Cr(VI). Posteriormente, Tong e Johnson [26], embora admitiram a possibilidade da redução do Cr(VI) nas soluções de concentrações iguais ou maiores a 1,0 M em HCl, discordaram das observações apresentadas por Haight et al. [24]. Por outro lado, Lee e Stewart [99], embora citando o trabalho de Haight et al. [24], não fizeram nenhuma observação que diz respeito à estabilidade do Cr(VI) nas soluções fortemente ácidas de vários ácidos minerais. Eckert et al. [134] relataram ter recuperado todo o cromo no estado de oxidação (VI), de uma solução 10^{-8} M contendo uma pequena quantidade de $^{51}Cr(VI)$ em pH 4, a 25 °C, no percurso da separação do Cr(VI) pelo método de coprecipitação com tetrametilditiocarbamato de cobalto. Entretanto, a ausência de dados referentes as características do traçador não permitem tirar conclusões mais definitivas. Já Funahashi et al. [105] não concordaram com as observações de Haight et al. [24] e relataram que suas soluções aquosas

de concentração 8×10^{-5} M em Cr(VI), usadas na maioria de seus experimentos, em HClO_4 na faixa de concentração de 0,01-3,0 M, não mostraram nenhuma mudança na absorvância durante um período de observação de 24 horas.

O estudo específico sobre a estabilidade das soluções aquosas de Cr(VI) em meio ácido tem recebido pouca atenção. Collins et al. [135] detectaram, em poucos minutos à temperatura ambiente, redução total de $^{51}\text{Cr(VI)}$ quando microgramas de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ foram dissolvidos em ácido perclórico concentrado (70-72%). Em HClO_4 1 M a reação mostrou ser mais lenta, 28% do $^{51}\text{Cr(VI)}$ foi reduzido após 1 hora e 80% após 5 dias. Em soluções ácidas ainda mais diluídas, 10^{-2} M e 10^{-4} M em HClO_4 , 20% do $^{51}\text{Cr(VI)}$ foi reduzido em 1 dia e 3 semanas, respectivamente. Em todos os casos, a análise por cromatografia de troca catiônica mostrou várias espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ como produtos da redução.

Stollenwerk e Grove [136] analisaram, aproximadamente 1 ano após uma primeira análise, amostras de águas naturais acidificadas segundo procedimentos de preservação recomendados e encontraram que o cromo, inicialmente presente como Cr(VI), foi totalmente reduzido. Outras soluções de Cr(VI), preparadas a partir de água desionizada e K_2CrO_4 e estocadas em recipientes de polietileno, a 25 °C, com uma concentração inicial em Cr(VI) igual a $1,9 \times 10^{-6}$ M, foram estudadas [136] em função do tempo e da concentração e do tipo de ácido. Seus resultados mostraram que 5% do Cr(VI) foi reduzido após 43 dias de estocagem em HNO_3 0,031 M, percebendo-se a perda após 19 dias. O aumento na concentração de ácido incrementou sensivelmente a velocidade de redução. Após 43 dias em HNO_3 0,31 M somente 70% do Cr(VI) permaneceu na solução, encontrando-se uma perda quase imediata. Pequenas diferenças na velocidade de redução foram observadas, dependendo do tipo de ácido utilizado. Das figuras apresentadas pelos autores, pode-se deduzir que para uma concentração 0,12 M em ácido, 77%; 83% e 92% do Cr(VI) permaneceu em solução após 29 dias de estocagem nos ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico, respectivamente. No mesmo tempo (29 dias), 69%; 78% e 86% do Cr(VI) permaneceu em solução para uma concentração de 0,24 M de Cr(VI) nos mesmos ácidos.

Pavel et al. [137] estudaram a estabilidade das soluções aquosas de Cr(VI) em função do pH, concentração de Cr(VI), recipiente de estocagem e temperatura. Soluções de concentração igual a 0,002, 0,100 e 1,000 mg Cr(VI)/L ($3,85 \times 10^{-8}$ M, $1,92 \times 10^{-6}$ M e $1,92 \times 10^{-5}$ M, respectivamente) a pH 2,1; 4,7; 7,0; 9,2; 10 e 12, preparadas a partir de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ e estocadas em recipientes de vidro e polietileno, às temperaturas de 5 e 23 °C, foram analisadas. Os autores relataram dados para os 4 primeiros valores de pH mencionados, sendo que para os pH 10 e 12 o comportamento foi similar ao de pH 9, e chamaram a atenção para possíveis reações de oxidação do Cr(III) (se presente) nestes valores de pH. A partir das figuras apresentadas pelos autores, pode-se observar que a velocidade de redução independe do recipiente de estocagem a pH 2,1 mas, tanto para pH 4,7 quanto para pH 7,0, a redução é maior se a solução for estocada em recipientes de polietileno. Os dados em função da concentração inicial de Cr(VI) e pH da solução indicam que, em concordância com as conclusões de Stollenwerk e Grove [136], a velocidade de redução aumenta a medida que a concentração de Cr(VI) e o pH diminuem. Os estudos em função da temperatura mostraram que a velocidade de redução independe da temperatura de estocagem, pelo menos nas duas temperaturas estudadas, 5 e 23 °C. Em todos os casos analisados, observa-se que a recuperação do Cr(VI) (12 minutos após o cromato ter sido adicionado) mostrou valores menores de 100%.

Archundia et al.^[138] estudaram o comportamento químico do Cr(VI) em concentrações baixas em soluções aquosas de ácido fórmico e encontraram que a velocidade de redução do Cr(VI), adicionado na forma de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$, depende da concentração do ácido, da presença ou ausência de NaCl (2×10^{-3} M) e da exposição à luz ambiente. Soluções salinas de $^{51}\text{Cr(VI)}$, 9×10^{-7} M, mostraram ser estáveis, independentemente da exposição à luz, embora uma queda de aproximadamente 1% foi observada após 42 dias de contato. As mesmas soluções, em ácido fórmico 1×10^{-3} M, mostraram uma velocidade de redução dependente da exposição à luz. Após 50 dias de contato, 37,2 e 17,0% do Cr(VI) foi reduzido na presença e ausência de luz, respectivamente. Foi verificado que a presença de NaCl modificou o comportamento químico do Cr(VI) no ácido fórmico quando a solução foi exposta à luz. Em apenas 20 dias, 63,4% do Cr(VI) foi reduzido em uma solução não salina de Cr(VI) 3×10^{-7} M em ácido fórmico 1×10^{-3} M. Um aumento na concentração de ácido aumentou também a velocidade de redução. Praticamente a totalidade do Cr(VI) 9×10^{-7} M foi reduzido em 42 dias numa solução de ácido fórmico 1 M. A análise dos produtos de redução mostrou que a distribuição de produtos monoméricos de Cr(III), nos casos onde a redução foi observada, incluiu aqueles com cargas 0, +1, +2 e +3, cujo rendimento incrementa-se de maneira uniforme com o tempo de contato, e sugeriu que o Cr(III) pudesse ter dois, um e zero ligantes formiato como resultado da redução do Cr(VI).

Um estudo ^[139] mais sistemático sobre o comportamento do Cr(VI) em baixas concentrações, 10^{-6} M, na forma de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ produzido a partir da oxidação alcalina de $^{51}\text{CrCl}_3$ e posteriormente dissolvido em ácido nítrico na faixa de concentrações de 2 a 10^{-5} M, mostrou que a velocidade de redução tem uma forte dependência da concentração do ácido. Observações feitas durante períodos curtos, 0-24 horas, mostraram que a velocidade inicial de redução (10 minutos após a preparação das soluções) é um processo extremamente rápido e aparentemente independente da concentração de ácido na faixa estudada. Observações durante períodos de tempo prolongados mostraram que a totalidade do $^{51}\text{Cr(VI)}$ foi reduzido em aproximadamente 5, 20 e 75 dias nas soluções de concentrações 2, 1 e 0,1 M em ácido, respectivamente, enquanto que as soluções 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} M em ácido nítrico continuaram se reduzindo ainda após 90 dias de observação. Em concordância com Collins et al. ^[135] e Archundia et al. ^[138], a análise dos produtos da reação mostrou que várias espécies de Cr(III) são formadas durante o processo, sendo que a distribuição de produtos depende ligeiramente da concentração de ácido.

Archundia et al. ^[140] recentemente estudaram o efeito dos ácidos nítrico, clorídrico e perclórico, sobre a velocidade de redução do Cr(VI) em concentrações baixas (10^{-6} M). Em ácido nítrico 4 M, por exemplo, 69%, 45%, 28% e 2% da radioatividade eluem de uma coluna de troca catiônica (atividade combinada devida às espécies aniônicas e neutras) após de 6, 120, 240 e 4020 minutos de contato, respectivamente. A **Figura 2.15** mostra o comportamento do $^{51}\text{Cr(VI)}$ em vários tipos de soluções.

Além do tipo e da concentração de ácido, Archundia et al. ^[140] constataram que, quando a concentração total de Cr(VI) nas soluções varia, a velocidade de redução depende também deste fator. A concentrações de 10^{-4} M, somente 1% do Cr(VI) encontra-se reduzido em 24 horas a pH 3 e <2% a pH 2. A concentrações ainda maiores, não foi observada a redução, mesmo após vários dias de estocagem.

O comportamento das soluções aquosas ácidas de Cr(VI) em função da temperatura ainda não foi estudado com cuidado. Como já mencionado, Pavel et al. ^[137] concluíram que a

redução na temperatura de 23 °C para 5 °C não modificou a velocidade de redução das soluções ácidas de Cr(VI) estocadas em recipientes de vidro. Não obstante, estudos muito recentes [141] indicaram que acima da temperatura ambiente, 30 °C a 80 °C, a velocidade de redução em soluções de ácido perclórico mostraram uma forte dependência desta variável.

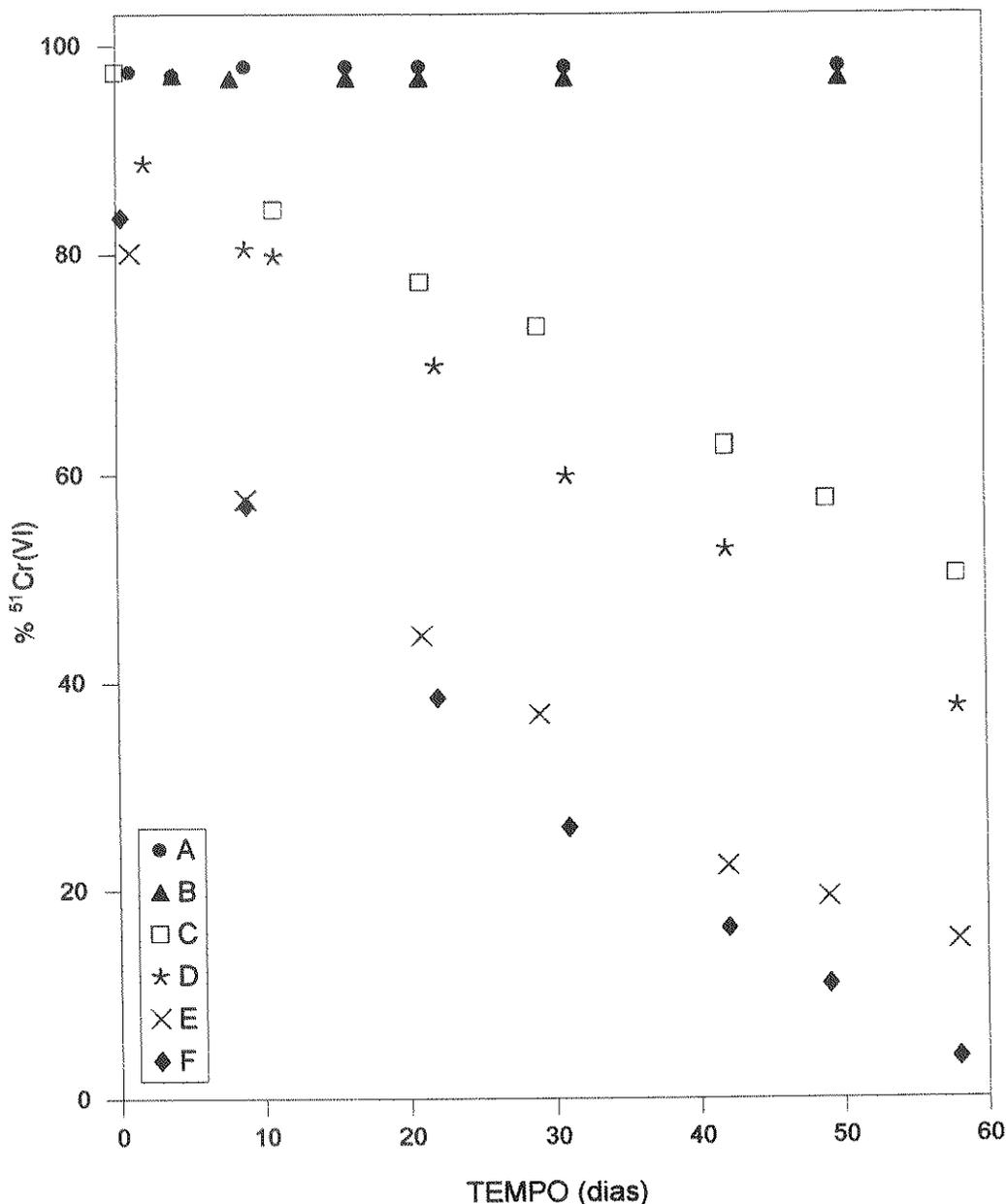


Fig. 2.15 Comportamento de $^{51}\text{Cr(VI)}$ a nível de traço na presença de diferentes soluções. A, NaCl 0,01 M; B, NaCl 0,02 M; C, HClO_4 10^{-4} M; D, HCl 10^{-4} M; E, HClO_4 10^{-2} M; F, HCl 10^{-2} M [140].

A influência de vários possíveis agentes redutores do Cr(VI) também foi revisada nos anos recentes. Por exemplo, Stollenwerk e Grove [136] e Eckert et al. [134] estudaram a influência do ácido fúlvico na redução do Cr(VI). Harzdorf [142] estudou o efeito do ácido ascórbico na redução do Cr(VI) presente em amostras de soro humano. Eary e Rai [143,144] publicaram trabalhos muito completos sobre a influência do Fe(II) presente em diversos minérios na redução de Cr(VI), Leshchinskaya e Linnik [145] estudaram o efeito de vários grupos de substâncias orgânicas, tais como proteínas (albumina e lisozima), aminoácidos (lisina, leucina, ácido aspártico e valina), glicose, uréia, fenóis, ácido acético, ácidos orgânicos não voláteis (ácido oxálico, láctico e

succínico), humato de sódio e ácido fúlvico, e inorgânicas, tais como sulfeto de hidrogênio, sulfito de sódio e Fe(II), na redução do Cr(VI) em sistemas aquosos.

Muitas vezes, o uso inadvertido de ácido ou a presença de possíveis agentes redutores motivam desequilíbrios na determinação conjunta do Cr(VI) e Cr(III). Smith ^[146] recomendou que as amostras para análise, quer sólidas quer líquidas, e soluções padrão sejam acidificadas a pH 1,5 ou menor a fim de garantir a presença dos analitos na solução, porém evitando-se assim as perdas por adsorção. De Jong e Brinkman ^[147] encontraram ausência total de Cr(VI) em amostras de água de mar acidificadas a pH 2, com o propósito de preservação, analisadas 24 ou mais horas após a amostragem, sugerindo assim a redução do Cr(VI) a Cr(III). Harzdorf ^[142] atribui a maioria dos erros na determinação de Cr(VI)/Cr(III) como produto da inadequada utilização de métodos de separação e quantificação que motivaram a redução do Cr(VI), associados com a ignorância dos fenômenos redox, que alteram as características das amostras e soluções padrão. Greenberg e Zeisler ^[148], na determinação de cromo em matrizes biológicas, encontraram que a extração de Cr(VI) em soluções de tribenzilamina-clorofórmio é bastante dependente das condições de acidez empregadas e do tempo requerido para a extração. Uma fração importante do Cr(VI) é reduzida a Cr(III). Neste caso são requeridas condições fortes de oxidação, controle de temperatura e habilidade manual para se manter o cromo no estado de oxidação (VI). Green ^[149], num estudo sobre o efeito do estado de oxidação na determinação de cromo por espectrofotometria de absorção atômica, concluiu que a determinação mais favorável para o cromo é na forma de Cr(III) e na presença de cloreto de amônio em chama de óxido nitroso-acetileno. Entretanto, toda vez que soluções de cromo contendo os dois estados de oxidação foram analisadas, o índice de efetividade do método mudou de 61,5 ou 69,0 (unidades arbitrárias) quando as soluções foram acidificadas com 0,4 e 20,4 mL de ácido perclórico concentrado por mL de solução.

O conjunto de informações aqui colocadas que diz respeito à estabilidade do Cr(VI) em meio ácido permitem predizer que, sob determinadas condições, sérias conseqüências sobre um dado sistema analítico podem resultar da falta de atenção sobre o comportamento redox das soluções aquosas de Cr(VI), principalmente se o problema analítico estiver relacionado com a caracterização do cromo nos seus estados de oxidação mais estáveis, Cr(VI) e Cr(III).

2.6 REFERÊNCIAS.

- [1] J.O. Nriagu, **Historical Perspectives**. Em: Chromium in the Natural and Human Environments (J.O. Nriagu, E. Nieboer, Eds.), John Wiley and Sons, New York, (1988) 1-19.
- [2] J.J. Lingane, **Analytical Chemistry of Selected Metallic Elements**, Reinhold, New York, (1966) 39-45.
- [3] J.O. Nriagu, **Production and Uses of Chromium**, Em: Chromium in the Natural and Human Environments (J.O. Nriagu, E. Nieboer, Eds.), John Wiley and Sons, New York, (1988) 81-103.
- [4] S.I. Shupack, **The Chemistry of Chromium and Some Resulting Analytical Problems**, *Environ. Health Perspec.*, **92** (1991) 7-11.
- [5] F. A. Cotton, G. Wilkinson, **Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text**, 5th Edition, John Wiley and Sons, New York, (1988) Capítulos 12, 14, 18 e 29.
- [6] A. F. Clifford, **Inorganic Chemistry of Quantitative Analysis**, 4th printing, Prentice Hall, Englewood Cliff., N.J., (1964) Capítulo 7.
- [7] S.G. Bratsch, **Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K**, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18** (1989) 1-21.
- [8] K. Niki, **Chromium, Molybdenum, and Tungsten**. Em: Standard Potentials in Aqueous Solution, (A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, Eds.), Marcel Dekker, New York, (1985) 453-461.
- [9] S.L. Scott, A. Bakac, J.H. Espenson, **Oxidation of Alcohols, Aldehydes, and Carboxylates by the Aquochromium(IV) Ion**, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 4205-4213.
- [10] C. F. Baes, R.E. Mesmer, **The Hydrolysis of Cations**, John Wiley and Sons, New York, (1976) Capítulos 1 e 10.
- [11] E. Nieboer, A.A. Jusys, **Biological Chemistry of Chromium**, Em: Chromium in the Natural and Human Environments (J.O. Nriagu, E. Nieboer, Eds.), John Wiley and Sons, New York, (1988) 21-79.
- [12] W. H. Hartford, **Chromic Acid Anodic Baths. Interpretation of Glass Electrode Measurements**, *Ind. Eng. Chem.*, **34** (1942) 920-924.
- [13] J.P. Hoare, **On the Mechanism of Chromium Electrodeposition**, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 190-191.
- [14] J.P. Hoare, M.A. LaBorda, A.H. Holden, **Current Efficiency and Conductivity Studies of High-Rate Deposition of Chromium**, *Plating Surf. Finish.*, **69** (1982) 101-106.
- [15] J.P. Hoare, A.H. Holden, M.A. LaBorda, **On the Kinetics of High-Speed Plating of Chromium**, *Plating Surf. Finish.*, **67** (1980) 42-45.
- [16] T. Radnai, C. Dorgai, **An X-Ray Diffraction Study of the Structure of Di- and Trichromate Ions in Solutions Used for Electrochemical Chromium Deposition**, *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 1239-1245.
- [17] R. Caminiti, F. Cilloco, R. Felici, **X-Ray and Neutron Diffraction Studies of the Hydration of SeO_4^{2-} and CrO_4^{2-} Anions by Isomorphic Substitution**, *Mol. Phys.*, **76** (1992) 681-691.
- [18] D.A. Palmer, D. Wesolowski, R.E. Mesmer, **A Potentiometric Investigation of the Hydrolysis of Chromate(VI) Ion in NaCl Media to 175 °C**, *J. Solution Chem.*, **16** (1987) 443-463.
- [19] J.Y. Tong, E.L. King, **A Spectrophotometric Investigation of the Equilibria Existing in Acid Solutions of Chromium(VI)**, *J. Am. Chem. Soc.*, **75** (1953) 6180-6188.

- [20] N.A. Kondratenko, V.P. Sherstyuk, **Spectroscopic Characteristics of Cr(VI) Oxyanions in Water Solutions**, *Theor. Exp. Chem.*, **22** (1986) 656-662.
- [21] J.K. Hovey, L.G. Hepler, **Apparent and Partial Molar Heat Capacities and Volumes of CrO_4^{2-} (aq), HCrO_4^- (aq), and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (aq) at 25 °C: Chemical Relaxation and Calculation of Equilibrium Constants for High Temperatures**, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 7821-7830.
- [22] J.D. Neuss, W. Rieman, **The Application of the Glass Electrode to a Study of Chromic Acid**, *J. Am. Chem. Soc.*, **56** (1934) 2238-2243.
- [23] N. Bailey, A. Carrington, K.A.K. Lott, M.C.R. Symons, **Structure and Reactivity of the Oxyanions of Transition Metals. Part VIII. Acidities and Spectra of Protonated Oxyanions**, *J. Chem. Soc.*, (1960) 290-297.
- [24] G. P. Haight, D. C. Richardson, N. H. Coburn, **A Spectrophotometric Study of Equilibria Involving Mononuclear Chromium(VI) Species in Solutions of Various Acids**, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 1777-1780.
- [25] J. Y. Tong, **Chromium(VI) Species and Spectra in Acid Solutions**, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 1804-1805.
- [26] J.Y. Tong, R.L. Johnson, **The Dissociation Equilibria of Trioxochlorochromate(VI) and Chromic Acid**, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 1902-1906.
- [27] O. Lukkari, **The Dissociation of Chromic Acid in Perchloric Acid Solutions**, *Suomen Kem.*, **43B** (1970) 347-351.
- [28] J.R. Howard, V.S.K. Nair, G.H. Nancollas, **Potentiometric and Spectrophotometric Studies of the Equilibrium $\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$** , *Trans. Faraday Soc.*, **54** (1958) 1034-1037.
- [29] G. Schwarzenbach, J. Meier, **Formation and Investigation of Unstable Protonation and Deprotonation Products of Complexes in Aqueous Solution**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8** (1958) 302-312.
- [30] Y. Sasaki, **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** (1962) 719-734.
- [31] J.G. Mason, A.D. Kowalak, **The Kinetics of the Chromium(VI)-Arsenic(III) Reaction in Acetic Acid-Acetate Buffer Solutions**, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 1248-1251.
- [32] H.G. Linge, A.L. Jones, **The Acidity Constant of the Hydrogen Chromate Ion in the Range 5-60 °C in Water**, *Aust. J. Chem.*, **21** (1968) 2189-2198.
- [33] G. Opitz, S. Taut, C. Krüger, S. Fischer, **Charakterisierung des Chromat/Dichromat-Gleichgewichts Mittels Horizontaler Zonenelektromigration, eine Modellstudie zur Bildung von Di- und Polynuklearen Hydrolyseprodukten**, *Zfi-Mitt.*, **165** (1991) 50-51.
- [34] W.G. Davies, J.E. Prue, **A Spectrophotometric Study of the Equilibrium $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^-$** , *Trans. Faraday Soc.*, **51** (1955) 1045-1051.
- [35] O. Lukkari, **The Spectrum of Chromium(VI) in Hydrochloric Acid and Perchloric Acid Solutions**, *Suomen Kem.*, **38B** (1963) 121-122.
- [36] J. Lagrange, J. Byé, **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.*, (1967) 1440-1445.
- [37] H.G. Linge, A.L. Jones, **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 °C to 45 °C**, *Aust. J. Chem.*, **21** (1968) 1445-1449.

- [38] K.E. Howlett, S. Sarsfield, **Kinetics and Mechanisms of Redox Reactions in Aqueous Solutions. Part II. The Reaction between Chromium(VI) and Iodide**, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 683-686.
- [39] R. W. Burke, E.R. Deardorff, O. Menis, **Liquid Absorbance Standards**, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A-Phys. Chem.*, **76A** (1972) 469-482.
- [40] G. Michel, R. Marchiroux, **Raman Spectroscopic Investigations of the $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Equilibrium in Aqueous Solution**, *J. Raman Spectrosc.*, **14** (1983) 22-27.
- [41] G. Michel, R. Cahay, **Raman Spectroscopic Investigations on the Chromium (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** (1986) 79-82.
- [42] J.K. Beattie, G.P. Haight, Jr., **Chromium(VI) Oxidations of Inorganic Substrates**. Em: *Inorganic Reaction Mechanisms, Part II* (J.O. Edwards, Ed.), John Wiley and Sons, New York, (1972) 93-145.
- [43] R. K. Tandon, P.T. Crisp, J. Ellis, R.S. Baker, **Effect of pH on Chromium (VI) Species in Solution**, *Talanta*, **31** (1984) 227-228.
- [44] C.R. Lan, C.L. Tseng, M.H. Yang, Z. B. Alfassi, **Two-step Coprecipitation Method for Differentiating Chromium Species in Water Followed by Determination of Chromium by Neutron Activation Analysis**, *Analyst*, **116** (1991) 35-38.
- [45] **Activated Carbon Process for Treatment of Wastewaters Containing Hexavalent Chromium**, U.S. Department of Commerce, National Technical Information Service, PB-300 765, (1979) 67-70.
- [46] S.Y. Tong, K.A. Li, **The Distribution of Chromium(VI) Species in Solution as a Function of pH and Concentration**, *Talanta*, **33** (1986) 775-777.
- [47] M. Sperling, S. Xu, B. Wetz, **Determination of Chromium(III) and Chromium (VI) in Water Using Flow Injection On-Line Preconcentration with Selective Adsorption on Activated Alumina and Flame Atomic Absorption Spectrometric Detection**, *Anal. Chem.*, **64** (1992) 3101-3108.
- [48] W. Hückel, **Structural Chemistry of Inorganic Compounds**, Elsevier, New York, (1950) 921. (como citado por [23]).
- [49] M.S. Cresser, R. Hargitt, **The Significance of the $\text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^-$ Equilibrium in the Determination of Chromium(VI) by Flame Spectrometry**, *Talanta*, **23** (1976) 153-154.
- [50] A.K. Sengupta, **Anomalous Ion-Exchange Characteristics of Some Polynuclear Metal Ions**, *J. Chromatogr.*, **368** (1986) 319-328.
- [51] M.R. Rosenthal, **The Myth of the Non-Coordinating Anion**, *J. Chem. Educ.*, **50** (1973) 331-335.
- [52] S.F.A. Kettle, **Studies in Modern Chemistry. Coordination Compounds**, Thomas Nelson and Sons, London, (1975) Capítulos 1 e 9.
- [53] C.J. Marsden, K. Hedberg, M.M. Ludwig, G.L. Gard, **Molecular Structure of $\text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2$ in the Gas Phase: A Novel Form of Coordination for Chromium ?**, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 4761-4766.
- [54] M. Chaabouni, T. Chausse, J.L. Pascal, J. Potier, **Synthesis and Study of Two Perchlorates of Chromium(III)**, *J. Chem. Res. (S)*, (1980) 72-73.
- [55] L.D. Rich, D.L. Cole, E.M. Eyring, **Hydrolysis Kinetics of Dilute Aqueous**

- Chromium(III) Perchlorate**, *J. Phys. Chem.*, **75** (1969) 713-716.
- [56] K. Emerson, W.M. Graven, **Equilibria in Acidic Solutions of Chromium(III) Perchlorate**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11** (1959) 309-313.
- [57] A.B. Lamb, G.R. Fonda, **The Hydrolysis of Dichloro and Hexaquo Chromic Chlorides**, *J. Am. Chem. Soc.*, **43** (1921) 1155-1178.
- [58] J. N. Brönsted, C. V. King, **Über die Säuredissoziation von Aquoionen, I**, *Z. physik.Chem.*, **130** (1927) 699-708.
- [59] C. Postmus, E.L. King, **The Equilibria in Acid Solutions of Chromium(III) Ion and Thiocyanate Ion**, *J. Phys. Chem.*, **59** (1955) 1208-1216.
- [60] J. Bjerrum, E. Jørgensen, **Kinetic Studies of the Aquation of Chromium (III)**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8** (1958) 313-319.
- [61] R. Tsuchiya, A. Umayahara, **Formation of Ion-pair $\text{Cr}^{3+} \text{-SO}_4^{2-}$ in Aqueous Solution**, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **36** (1963) 554-559.
- [62] T. W. Swaddle, P. C. Kong, **The Effect of Pressure on the Hydrolysis Equilibria of Aqueous Metal Ions**, *Can. J. Chem.*, **48** (1970) 3223-3228.
- [63] U. von Meyenburg, O. Siroky, G. Schwarzenbach, **Die Deprotonierung von Metallaquoionen II: Aquochrom(III)-ion Zur Struktur aktiver Chromhydroxide**, *Helv. Chim. Acta*, **56** (1973) 1099-1144.
- [64] H. Stünzi, W. Marty, **Early Stages of the Hydrolysis of Chromium(III) in Aqueous Solution. 1. Characterization of a Tetrameric Species**, *Inorg. Chem.*, **22** (1983) 2145-2150.
- [65] L. Qinhui, S. Mengchang, D. Yi, R. Jianguo, D. Anbag, **The State of Chromium (III) Ion in Aqueous Solution**, *Scientia Sinica (B)*, **XXIX** (1986) 785-794.
- [66] D. Rai, B. M. Sass, D. A. Moore, **Chromium(III) Hydrolysis Constants and Solubility of Chromium(III) Hydroxide**, *Inorg. Chem.*, **26** (1987) 345-349.
- [67] P.K. Wrona, **Electrochemical Behavior of Cr(II) and Cr(III) Ions in Weakly Acidic Solutions**, *J. Electroanal. Chem.*, **332** (1992) 119-132.
- [68] H.S. Gates, E.L. King, **A Study of the Equilibria in Acidic Chromium(III) Chloride Solutions**, *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (1958) 5011-5015.
- [69] L. Johansson, **The Role of the Perchlorate Ion as Ligand in Solution**, *Coord. Chem. Rev.*, **12** (1974) 241-261.
- [70] K.M. Jones, J. Bjerrum, **The Formation of a Perchloratochromium(III) Complex in Strong Perchloric Acid Solutions**, *Acta Chem. Scand.*, **19** (1965) 974-982.
- [71] J. Aggett, D.J. Udy, **Solvent Extraction of Chromium(III) from Aqueous Perchloric Acid Solutions by Tributylphosphate**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32** (1970) 2802-2805.
- [72] M. Ardon, N. Sutin, **The Formation Constant and Aquation Rate of the Nitratopentaaquochromium(III) Ion**, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 2268-2269.
- [73] T.W. Swaddle, **Activation Parameters for the Aquation of Acidopentaaquochromium(III) Complexes. The Nitratopentaaquochromium(III) Ion**, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 4338-4344.
- [74] R.A. Plane, H. Taube, **Observation of the Kinetics of the Exchange of Water between $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+++}$ and Solvent**, *J. Phys. Chem.*, **56** (1952) 33-38.
- [75] J.A. Laswick, R.A. Plane, **Hydrolytic Polymerization in Boiled Chromic Solutions**, *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1959) 3564-3567.

- [76] M. Thompson, R.E. Connick, **Hydrolytic Polymerization of Chromium(III). 1. Two Dimeric Species**, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 2279-2285.
- [77] F.P. Rotzinger, H. Stünzi, W. Marty, **Early Stages of the Hydrolysis of Chromium(III) in Aqueous Solution. 3. Kinetics of Dimerization of the Deprotonated Aqua Ion**, *Inorg. Chem.*, **25** (1986) 489-495.
- [78] L. Spiccia, W. Marty, R. Giovanoli, **Hydrolytic Trimer of Chromium(III). Synthesis through Chromite Cleavage and Use in the Preparation of the "Active" Trimer Hydroxide**, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 2660-2666.
- [79] L. Spiccia, **Solubility of Chromium(III) Hydroxides**, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 432-434.
- [80] H.T. Hall, H.J. Eyring, **The Constitution of Chromic Salts in Aqueous Solution**, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950) 782-790.
- [81] M. Ardon, G. Stein, **The Oxidation of Chromous Perchlorate Solutions by Molecular Oxygen**, *J. Chem. Soc.*, (1956) 2095-2097.
- [82] M. Ardon, R. A. Plane, **The Formation of a Dinuclear Cr(III) Species by Oxidation of Chromous Solutions**, *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1959) 3197-3200.
- [83] M. Ardon, A. Linenberg, **Cryoscopic Determination of Molecular Weights in Aqueous Perchloric Acid**, *J. Phys. Chem.*, **65** (1961) 1443-1444.
- [84] R.W. Kolaczowski, R.A. Plane, **The Characterization of $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]_2^{4+}$ and its Formation by Oxygen Oxidation of Chromous Solutions**, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 322-324.
- [85] H. Stünzi, L. Spiccia, F.P. Rotzinger, W. Marty, **Early Stages of the Hydrolysis of Chromium(III) in Aqueous Solution. 4. Stability Constants of the Hydrolytic Dimer, Trimer, and Tetramer at 25 °C and I=1.0 M**, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 66-71.
- [86] J.E. Finholt, Ph.D. Thesis, Lawrence Radiation Laboratory Report UCRL-8879, University of California, Berkeley, April 16, 1960.
- [87] T. Merakis, L. Spiccia, **Early Stages of the Hydrolysis of Chromium(III) in Aqueous Solution. V Measurement of the Equilibrium Between Singly and Doubly Bridged Dimer**, *Aust. J. Chem.*, **42** (1989) 1579-1589.
- [88] L. Spiccia, W. Marty, **The Fate of "Active" Chromium Hydroxide, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, in Aqueous Suspension. Study of the Chemical Changes Involved in Its Aging**, *Inorg. Chem.*, **25** (1986) 266-271.
- [89] J.E. Finholt, M.E. Thompson, R.E. Connick, **Hydrolytic Polymerization of Chromium(III). 2. A Trimeric Species**, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 4151-4155.
- [90] L. Mønsted, O. Mønsted, J. Springburg, **Evidence for "Classical" Hydroxo-Bridged Polymers in Hydrolysed Hexaaquochromium(III) Solutions**, *Inorg. Chem.*, **24** (1985) 3496-3498.
- [91] H. Stünzi, F.P. Rotzinger, W. Marty, **Early Stages of the Hydrolysis of Chromium(III) in Aqueous Solution. 2. Kinetics and Mechanism of the Interconversion between Two Tetrameric Species**, *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 2160-2164.
- [92] L. Spiccia, H. Stoeckli-Evans, W. Marty, R. Giovanoli, **A New "Active" Chromium(III) Hydroxide: $\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_4(\text{OH}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Characterization and Use in the Preparation of salts of the $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4^{4+}$ Ion. Crystal Structure of $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4][(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$** , *Inorg. Chem.*, **26** (1987) 474-482.
- [93] J.H. Espenson, **Oxidation of Transition Metal Complexes by Chromium (VI)**, *Acc.*

- Chem. Res.*, **3** (1970) 347-353.
- [94] F.H. Westheimer, **The Mechanisms of Chromic Acid Oxidations**, *Chem. Rev.*, **45** (1949) 419-451.
- [95] C. D. Palmer, P. R. Wittbrodt, **Processes Affecting the Remediation of Chromium Contamination Sites**, *Environ. Health Perspect.*, **92** (1991) 25-40.
- [96] I. Dellen, F.M. Hall, L.H. Hepler, **Chromium, Molybdenum, and Tungsten: Thermodynamic Properties, Chemical Equilibria, and Standard Potentials**, *Chem. Rev.*, **76** (1976) 283-310.
- [97] W.C. Timmer, **An Experiment in Forensic Chemistry. The Breathalyzer**, *J. Chem. Educ.*, **63** (1986) 897-898.
- [98] A.I. Lutsyk, E.S. Rudakov, M.M. Kushnir, **Kinetics of Oxidation of Nitric Oxide by Chromium Trioxide in Aqueous Solutions of Acids and Salts**, *Kinet. Catal.*, **31** (1990) 1145-1149.
- [99] D.G. Lee, R. Stewart, **The Nature of Chromium(VI) in Acid Solution and Its Relation to Alcohol Oxidation**, *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 3051-3056.
- [100] J.H. Espenson, **Rate Studies on the Primary Step of the Reduction of Chromium (VI) by Iron (II)**, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 1880-1883.
- [101] K.B. Wiberg, H. Schäfer, **Chromic Acid Oxidation of Isopropyl Alcohol. Preoxidation Equilibria**, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 927-932.
- [102] J.H. Baxendale, **Decomposition of Hydrogen Peroxide by Catalyst**, *Advan. Catalysis*, **4** (1952) 75-86.
- [103] S.B. Brown, P. Jones, A. Suggett, **Developments in Redox Chemistry of Peroxides**, *Prog. Inorg. Chem.*, **13** (1970) 193-201.
- [104] A.C. Adams, J. R. Crook, F. Bockhoff, E. L. King, **The Preparation and Properties of Peroxychromium(III) Species**, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 5761-5768.
- [105] S. Funahashi, F. Uchida, M. Tanaka, **Reactions of Hydrogen Peroxide with Metal Complexes. 3. Thermodynamic and Kinetic Studies on the Formation, Dissociation, and Decomposition of Peroxychromium(VI) Complexes in Acid Media**, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 2784-2789.
- [106] M. Ardon, B. Bleicher, **A New Intermediate in the Reduction of Chromic Acid by Hydrogen Peroxide**, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 858.
- [107] K. Knox, **Fast and Slow Reactions of Chromium Compounds**, *J. Chem. Educ.*, **67** (1990) 700.
- [108] M. Orhanovic, R.G. Wilkins, **Kinetic Studies of the Reactions of Peroxy Compounds of Chromium(VI), Vanadium(V), and Titanium(IV) in Acid Media**, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 278-282.
- [109] P. Moore, S.F.A. Kettle, R.G. Wilkins, **The Kinetics of Formation of Blue Peroxychromic Acid in Aqueous Solution**, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 466-468.
- [110] J. Aiyar, H. J. Berkovits, R. A. Floyd, K. E. Wetterhahn, **Reaction of Chromium(VI) with Glutathione or with Hydrogen Peroxide: Identification of Reactive Intermediates and Their Role in Chromium(VI)-Induced DNA Damage**, *Environ. Health Perspect.*, **92** (1991) 53-62.
- [111] J. Bassett, R. C. Denney, G. H. Jeffery, J. Mendham, **Vogel's Análise Inorgânica Quantitativa**, Quarta Edição, Guanabara, Rio de Janeiro, (1981) Capítulo X.
- [112] I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, E.J. Meehan, S. Bruckenstein, **Análisis Químico Cuantitativo**, Nigar S.R.L., Buenos Aires, (1969) Capítulos 33, 42 e 43.
- [113] T. Morita, R.M.V. Assumpção, **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes;**

- Padronização, Preparação, Purificação**, Segunda Edição, Edgard Blücher, São Paulo, (1983) Capítulo II.
- [114] M. Gil, D. Escobar, N. Iza, J.L. Montero, **Accuracy and Linearity in UV Spectrophotometry with a Liquid Absorbance Standard**, *Appl. Spectrosc.*, **40** (1986) 1156-1161.
- [115] M.W. Carey, **Stability of Tenth Normal Potassium Dichromate Volumetric Solutions**, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **16** (1927) 115.
- [116] R.I. Burykina, A.I. Falicheva, **Mechanism of Chromate Electroreduction**, *Sov. Electrochem.*, **23** (1987) 1021-1027.
- [117] R.I. Burykina, A.I. Falicheva, **Correlation Between the Electrochemical Parameters and the Spectrophotometric Characteristics of the Solutions**, *Sov. Electrochem.*, **24** (1988) 1555-1558.
- [118] X. Domenech, J. Munoz, **Photochemical Elimination of Cr(VI) from Neutral-Alkaline Solutions**, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **47** (1990) 101-107.
- [119] O. Lukkari, Ph.D. Thesis, **A Spectrophotometric Study of the Equilibria of Cr(VI) Species in Acid Solutions of Varying Chloride Ion Content**, *Ann. Univ. Turku, [Ser. A]I*, (1967).
- [120] G.F. Smith, **Mixed Perchloric and Sulfuric Acids I. Simultaneous Oxidizing and Reducing Properties of Hot Concentrated Perchloric Acid**, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6** (1934) 229-230.
- [121] S.H. Pezzin, **Estudo do Comportamento de CrO₃ em HClO₄ Concentrado**, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (1993).
- [122] C. Altman, Ph.D. Thesis, **Studies of the Exchange Reaction between Chromium(III) and Chromium(VI)**, University of Wisconsin, Madison, (1957).
- [123] C. Altman, E.L. King, **The Mechanism of the Exchange of Chromium(III) and Chromium(VI) in Acid Solutions**, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961) 2825-2830.
- [124] L.C. Mascioli, **Estudo do Processo de Troca de ⁵¹Cr entre as Formas Cr(III) e Cr(VI) em Meio Aquoso**, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (1990).
- [125] H.C. Mishra, M.C.R. Symons, **Unusual Valency States of Chromium and Manganese in Oleum**, *Proc. Chem. Soc.*, (1962) 23-24.
- [126] H.C. Mishra, M.C.R. Symons, **Structure and Reactivity of the Oxyanions of Transition Metals. Part XIV. Closed-shell Ions in Sulphuric Acid and Oleum**, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4411-4417.
- [127] H.C. Mishra, M.C.R. Symons, **Structure and Reactivity of the Oxyanions of Transition Metals. Part XVI. Paramagnetic Ions of Vanadium, Chromium, and Manganese in Sulphuric Acid and Oleum**, *J. Chem. Soc.*, (1963) 4490-4497.
- [128] A. Carrington, D.J.E. Ingram, D. Schonland, M.C.R. Symons, **Structure and Reactivity of the Oxyanions of Transition Metals. Part II. Investigation by Electron-spin Resonance**, *J. Chem. Soc.*, (1956) 4710-4715.
- [129] N. Bailey, M.C.R. Symons, **Structure and Reactivity of the Oxyanions of Transition Metals. Part III. The Hypochromate Ion**, *J. Chem. Soc.*, (1957) 203-207.
- [130] O. Lukkari, **The Equilibrium Between Chlorochromate and Hydrogen Chromate Ions**, *Suomen. Kem.*, **35B** (1962) 91.

- [131] N.M. Milyaeva, S.T. Orlovskii, O.A. Sorgina, **The Polarographic Reduction of Dichromate Ions on a Rotating Platinum Electrode in a Hydrochloric Acid Supporting Electrolyte**, *J. Anal. Chem. USSR*, **21** (1966) 135-140.
- [132] R.W. Burke, R. Mavrodineanu, **Standard Reference Materials: Certification and Use of Acidic Potassium Dichromate Solutions as an Ultraviolet Absorbance Standard-SRM 935**, *Natl. Bur. Stand., Special Publication 260*, (1977).
- [133] M.E.L. Ribeiro, **Estudo do Comportamento de Compostos de Cr(III) Dopados com Cr(VI)**, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo (1987).
- [134] J. M. Eckert, J. J. Stewart, T. D. Waite, R. Szymczak, K. L. Williams, **Reduction of Chromium(VI) at Sub- $\mu\text{g l}^{-1}$ Levels by Fulvic Acid**, *Anal. Chim. Acta*, **236** (1990) 357-362.
- [135] K.E. Collins, C. Archundia, C.H. Collins, **Perchloric Acid as a Reducing Agent: Reaction with Cr(VI)**, *Quim. Nova*, **6** (1983) 164.
- [136] K.G. Stollenwerk, D.B. Grove, **Reduction of Hexavalent Chromium in Water Samples Acidified for Preservation**, *J. Environ. Qual.*, **14** (1985) 396-399.
- [137] J. Pavel, J. Kliment, S. Stoerk, O. Suter, **Presevation of Traces of Chromium(VI) in Water and Waste Water Samples**, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **321** (1985) 587-591.
- [138] C. Archundia, C. H. Collins, K. E. Collins, **Speciation of the Reaction Products of Cr(VI) with Formic Acid**, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, **146** (1990) 49-56.
- [139] J.F. Lugo Rivera, C.H. Collins, K.E. Collins, C. Archundia, **Um Estudo da Redução de Cr(VI) a Cr(III) em Meio Ácido**, *ANAIS IV Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro*, **2** (1992) 871-873.
- [140] C. Archundia, P.S. Bonato, J.F. Lugo Rivera, L.C. Mascioli, K.E. Collins, C.H. Collins, **Reduction of Low Concentration Cr(VI) in Acid Solutions**, *Sci. Total Environ.*, **130/131** (1993) 231-236.
- [141] E.L. Pires, **Estudo do Comportamento Cinético do Sistema Oxi-Redutor Cr(VI)/HClO₄ por Espectrofotometria de Absorção Visível**, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo (1995).
- [142] A.C. Harzdorf, **Analytical Chemistry of Chromium Species in the Environment, and Interpretation of Results**, *Intern. J. Anal. Chem.*, **29** (1987) 249-261.
- [143] L.E. Eary, D. Rai, **Kinetics of Chromate Reduction by Ferrous Ions Derived from Hematite and Biotite at 25 °C**, *Am. J. Sci.*, **289** (1989) 180-213.
- [144] L.E. Eary, D. Rai, **Chromate Reduction by Subsurface Soils under Acidic Conditions**, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55** (1991) 676-683.
- [145] A.A. Leshchinskaya, P.N. Linnik, **Stability of Hexavalent Chromium in Inland Surface Waters**, *Hydrobiol.*, **26** (1990) 111-117.
- [146] A. E. Smith, **A Study of the Variation with pH of the Solubility and Stability of Some Metal Ions at Low Concentrations in Aqueous Solution. Part I**, *Analyst*, **98** (1973) 65-68.
- [147] G.J. de Jong, U.A.Th. Brinkman, **Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) in Sea Water by Atomic Absorption Spectrometry**, *Anal. Chim. Acta*, **98** (1978) 243-250.
- [148] R.R. Greenberg, R. Zeisler, **A Radiochemical Procedure for Ultratrace Determination of Chromium in Biological Material**, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, **124** (1988) 5-20.
- [149] H.C. Green, **The Effect of Valency State on the Determination of Chromium in Perchloric Acid Media by Atomic-absorption Spectrophotometry**, *Analyst*, **100** (1975) 640-642.

CAPÍTULO 3

REVISÃO DA LITERATURA:

A ESPECIAÇÃO DE Cr(VI) E Cr(III)

3.1 A ESPECIAÇÃO ENTRE Cr(VI) E Cr(III).

A química analítica do cromo constitui uma das áreas onde o conhecimento a respeito do estudo do comportamento químico do cromo tem-se enriquecido notavelmente. No entanto, é necessário lembrar que existem duas escolas perfeitamente definidas em torno do assunto específico da química analítica. Alguns opinam que a determinação de cromo na escala de traços (independente da técnica que seja utilizada) é complicada demais para que a especificação sobre as espécies de cromo presentes seja importante. Por outro lado, a escola contrária opina que não pode se estabelecer a natureza essencial ou toxicológica do cromo visto que esta depende do estado de oxidação.

Sem entrar no mérito desta discussão, para o interesse deste trabalho precisa-se de um procedimento confiável que proporcione informações acerca da natureza das espécies presentes numa dada solução ácida de Cr(VI). Quando está questionando-se a estabilidade das soluções ácidas de Cr(VI) é necessário conhecer que fração do Cr(VI) foi transformada.

Esta seção contém uma revisão sobre diferentes métodos aplicados à separação entre Cr(VI) e Cr(III), conhecida de modo geral como a especificação de cromo.

A discussão sobre a aplicação de uma técnica específica para a especificação de cromo tem a ver com o problema analítico do qual se trata. Em geral, a química analítica do cromo assume quase como uma definição que o cromo apresenta-se principalmente nos dois estados de oxidação mais estáveis, o Cr(VI) e o Cr(III), sendo que a natureza do primeiro é aniônica, enquanto que a do segundo é catiônica. Esta consideração é criticada por Harzdorf ^[1] que estabelece-se que esta premissa não é preenchida para os complexos de Cr(III), que podem estar presentes na forma aniônica e, portanto ser refletidos no valor obtido para o Cr(VI), além de considerar que o cromo pertence a uma categoria de elementos problemáticos na química analítica, que comporta-se como um verdadeiro camaleão de valência.

Na opinião de Harzdorf ^[1] a análise do Cr(VI) pode ser feita através de uma das duas metodologias seguintes:

1) Aplicando um método de medição direta específico de valência, para o qual, somente os métodos espectrofotométricos e eletroquímicos são apropriados;

2) Aplicando um método de separação específico de valência, em cuja aplicação estão incluídas as seguintes etapas: (A) Remoção seletiva de alguma das espécies do cromo, (B) Determinação não específica através de um método direto, tais como a absorção atômica ou a espectrometria de emissão e (C) Separação por etapas envolvendo, principalmente, os métodos de precipitação, de extração líquido-líquido e cromatográficos.

Do ponto de vista da análise de traços por métodos espectrofotométricos, Onishi [2] opina que o cromo é um dos elementos mais satisfatórios. Pode ser determinado com muita alta sensibilidade também como seletivamente. Do ponto de vista da especificidade considera [2] que a reação Cr(VI)-difenilcarbazida é a base do melhor dos métodos para a determinação de pequenas quantidades de cromo, sendo que o método é quase específico para este elemento no sentido que o único elemento que dá uma cor violeta similar é o molibdênio(VI).

Esta opinião não é compartilhada por Harzdorf [1], que considera que a redução do Cr(VI) pela matéria orgânica deve ser considerada como a interferência principal, e cita, por exemplo, que o método da determinação de Cr(VI) usando a difenilcarbazida em solução fortemente ácida introduz o risco da redução do Cr(VI).

Tanto Harzdorf [1] como Onishi [2] compartilham a ideia de que a determinação seletiva do Cr(III) é ainda mais difícil do que a determinação do Cr(VI), visto que há muito poucas reações específicas com Cr(III) apropriadas para medidas analíticas, sendo preferível uma determinação indireta. Conseqüentemente, o Cr(III) obtém-se normalmente como a diferença após determinação do cromo total e do Cr(VI).

Embora o trabalho de Harzdorf [1] seja muito crítico sobre os métodos analíticos para a determinação de cromo, na tentativa de estabelecer um método único para a determinação de Cr(VI), ele conclui [1] que quase todos os métodos (segundo as suas metodologias) são satisfatórios em modelos de teste mas que falham para a grande maioria das amostras do mundo real.

O grande problema da química analítica do cromo, em relação à especiação, é que não existe um método para a determinação simultânea e seletiva de Cr(VI) e Cr(III). Sendo assim, os métodos analíticos deveriam ser adequadamente adaptados a fim de se fazer uma determinação confiável, adaptação no uso de um ou mais métodos de separação, a fim de conseguir a especiação. Nas seguintes subseções serão considerados alguns destes.

3.1.1 A ESPECIAÇÃO ENTRE Cr(VI) E Cr(III) POR PRECIPITAÇÃO.

Ter uma amostra na forma sólida [3] apresenta algumas vantagens para as técnicas não específicas para a determinação de cromo como, por exemplo, a análise por ativação com nêutrons e a espectrometria por fluorescência de raios-X, mas não é esta a razão principal para se aplicar os métodos de especiação do cromo por precipitação. Diferentes procedimentos empregados na separação por precipitação são encontrados na literatura.

Chuecas e Riley [4] estudaram a coprecipitação de Cr em água usando ^{51}Cr como radiotraçador. Encontraram que os hidróxidos de alumínio e Fe(III) (óxidos aquosos) coprecipitaram o Cr(III) eficientemente. A faixa de pH para a coprecipitação de 99% é consideravelmente maior para o hidróxido de Fe(III) (pH 7,0-9,0) do que para o hidróxido de alumínio (pH 7,5-8,0). Adicionado uma alíquota pequena de $^{51}\text{Cr(VI)}$, aproximadamente 1,2% do

Cr(VI) foi precipitado, fato que foi explicado como devido a uma coprecipitação parcial provocada pela presença de pequenas quantidades de $^{51}\text{Cr(III)}$ no radiotraçador.

Cranston e Murray ^[5] desenvolveram um método para determinar cromo total, Cr(III) e cromo na forma de partículas em amostras de águas naturais. O Cr(III) foi separado do Cr(VI) pela adição de 1 mL de hidróxido de Fe(III) 0,01 M em pH 8 às amostras de 140 mL de águas naturais. Em outra etapa, hidróxido de Fe(II) é adicionado à amostra 10 minutos após sua preparação. O hidróxido de Fe(II) é oxidado e o Cr(VI) reduzido a Cr(III). O hidróxido de Fe(III) formado captura o Cr(III), resultante na remoção quantitativa de todo o cromo dissolvido. Para determinar o teor de Cr(VI) a amostra capturada no hidróxido de Fe(II) é corrigida pelo Cr(III) e cromo na forma de partícula, coprecipitado na primeira etapa. Após a dissolução dos precipitados, a determinação de cromo foi feita por absorção atômica. Pela adição de padrões de Cr(III) e Cr(VI) às amostras, determinaram que $93\pm 8\%$ e $91\pm 8\%$ de Cr(III) e Cr(VI), respectivamente, são recuperados quando usado o Fe(OH)_2 , já quando o Fe(OH)_3 é usado $83\pm 7\%$ e $1\pm 2\%$ são os valores reportados. Os autores ^[5] consideram que as eficiências menores que 100% resultam provavelmente da adsorção nas paredes do recipiente da reação e do equipamento de filtração.

Ackerhalt et al. ^[6] investigaram o método de precipitação de PbCrO_4 para a separação de Cr(III) e Cr(VI) com o objetivo de minimizar os problemas de reprodutibilidade causados pelas variações de pH. No tratamento de amostras de K_2CrO_4 irradiadas com nêutrons encontraram que o controle do pH deve ser feito pela preparação cuidadosa dos reagentes de estoque (de dissolução: solução 0,01 M em $\text{Cr}_n(\text{III})$ a pH $0,5\pm 0,1$; de precipitação: solução saturada de $\text{Pb(NO}_3)_2$ e solução de lavagem: $\sim 0,06$ M $\text{Pb(NO}_3)_2$ a pH 0,5). Encontraram ^[6] que, quando usado 100% de $^{51}\text{Cr(III)}$ ou 100% de $^{51}\text{Cr(VI)}$, menos de 0,17% da atividade de $[\text{}^{51}\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ encontra-se com o precipitado de PbCrO_4 e menos de 0,15% da atividade de $^{51}\text{Cr(VI)}$ encontra-se no sobrenadante e solução de lavagem. O PbCrO_4 precipitado é dissolvido pela reação com uma solução de peróxido de hidrogênio acidificada e a fração de Cr(VI) determinada a partir da contagem da radioatividade no ^{51}Cr .

Além do trabalho de Ackerhalt et al. ^[6], uma descrição detalhada deste procedimento pode ser encontrada nos trabalhos de Mascioli ^[7] e Pezzin ^[8].

Yamazaki ^[9] reportou um procedimento para a preconcentração de Cr(VI), no qual o íon cromato é seletiva e quantitativamente separado do Cr(III) pela coprecipitação com sulfato de bário, antes da determinação espectrofotométrica pelo método da difenilcarbazida. A coprecipitação do Cr(VI) com o sulfato de bário foi fortemente dependente do pH, da relação molar $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$, da quantidade de sulfato de bário precipitado e da ação dos agentes mascarantes usados para atenuar os efeitos das interferências provocadas pela presença de Fe(III), Al(III) e Cr(III).

O Cr(VI) foi quantitativamente coprecipitado com o sulfato de bário acima de pH 3, mas a coprecipitação do Cr(III) começou a pH 5 propriamente devida à hidrólise ^[9]. Para a separação de Cr(VI) de Cr(III) a faixa ótima de pH foi 3-5. O Cr(VI) foi quantitativamente coprecipitado com o sulfato de bário de soluções que continham um excesso de íon bário (II) sobre o íon sulfato. Recuperações quantitativas de Cr(VI) puderam ser atingidas pela precipitação de 0,2 g de sulfato de bário por litro de amostra, providenciando uma relação molar de $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ de pelo menos 10. A presença de Fe(III) ou Al(III) induz a coprecipitação do

Cr(III) com o sulfato de bário em valores de $\text{pH} < 5$, que não é significativa até uma concentração de 0,02 ppm de Fe(III). Vários agentes mascarantes para Fe(III), Al(III) e Cr(III) foram avaliados. Dentre estes, o autor ^[9] recomenda o ácido salicílico. Pela adição de $0,7 \times 10^{-3}$ M ou mais de ácido salicílico, na presença de 0,2-2,5 ppm de Fe(III), mais de 99% de Cr(VI), e menos de 0,5% de Cr(III), foram coprecipitados.

Do nosso ponto de vista, uma observação importante feita pelo autor ^[9] é o fato que a presença de ácido cítrico, 4-(2-piridilazo)-resorsinol (PAR) e a 1,10-fenantrolina provoca a redução do Cr(VI) durante o envelhecimento do precipitado, de maneira que a recuperação não é quantitativa.

Fujiwara et al. ^[10] consideram que os métodos de especiação por precipitação têm vantagens sobre os métodos de extração líquido-líquido visto que nestes últimos existe sempre a possibilidade que o uso de quantidades grandes de solventes orgânicos provoquem a redução do Cr(VI), além de consumirem muito tempo quando muitas amostras devem ser analisadas. Pesquisaram a coprecipitação específica de Cr(VI) com o complexo Co(II)-APDC (1-pirrolidina ditiocarbamato de amônio). O cromo foi determinado por absorção atômica com forno de grafite. Encontraram que a coprecipitação máxima do Cr(VI) ocorre na faixa de pH 1-3, sendo que a pH 2 a recuperação foi $60,6 \pm 4,54\%$; valor praticamente constante na faixa de 0,2-10 ppb Cr(VI) e independente do período de repouso do precipitado. Por outro lado, o Cr(III) coprecipitado com o Co-APDC e desprezível a $\text{pH} < 5$, mesmo que o excesso de Cr(III) seja até 100 vezes a quantidade de Cr(VI). Entretanto, parte de Cr(III) (considerado como contaminação) pode ser adsorvido no processo de centrifugação. Embora a recuperação para Cr(VI) em coprecipitação com Co-APDC seja baixa, Fujiwara et al. ^[10] consideram que o valor é reprodutível.

Pik et al. ^[11], descreveram um método para determinação de cromo encontrado na forma de partículas bem como o Cr(III) e o (VI) dissolvidos. Acreditam que sua metodologia apresenta vantagens sobre outros métodos publicados visto que evita a inexatidão inerente da necessidade de reações de oxidação ou redução nas amostras. O Cr(III) e Cr(VI) são coprecipitados, separadamente e nessa ordem, com hidróxido de Fe(III) (a pH 8,5) e um complexo carregador de pirrolidina ditiocarbamato de cobalto (a pH 4,0). A coprecipitação de Cr(III) com hidróxido de Fe(III) foi quantitativa na faixa de concentrações de 0-100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Segundo Pik et al. ^[11], a seletividade da coprecipitação do Cr(III) (soluções de 0,0; 1,0; 10,0 e 100,0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) na presença de diferentes quantidades de Cr(VI) foi tanto que a presença de 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr(VI) acresce o valor de Cr(III) por um máximo de 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Resultados parecidos foram encontrados para a coprecipitação de Cr(VI) na presença de Cr(III). Esta fonte de interferência foi eliminada no método proposto pela remoção quantitativa do Cr(III) na primeira coprecipitação, considerando somente as perdas possíveis de Cr(VI) na primeira coprecipitação.

Lan et al. ^[3] desenvolveram um método para a determinação de Cr(VI) e Cr(III) em águas naturais baseado na coprecipitação com o complexo pirrolidina ditiocarbamato de chumbo em função do pH . Usando dois valores de pH as duas espécies podem ser determinadas. O Cr(VI) foi coprecipitado a pH 4,0 e o Cr(III) a pH 9. O cromo total foi determinado pela redução do Cr(VI) seguida pela coprecipitação a pH 9,0. Na opinião dos autores, e a semelhança de Pik et al. ^[11], este método tem vantagens sobre a maioria dos outros métodos visto que não requer reações de oxidação ou redução. Entretanto, os autores ^[3] recomendaram que se o interesse é apenas no Cr(III), a coprecipitação com o hidróxido de Fe(III) poderia ser uma melhor opção.

Lan et al.^[3] usaram dois métodos independentes para determinar os rendimentos de coprecipitação; pela contagem da radioatividade [com um detector de NaI(Tl)] do radiotraçador ⁵¹Cr e pela adição de soluções padrão de Cr(III) e Cr(VI) e posterior análise do precipitado por análise por ativação com nêutrons. Os resultados destes autores para a recuperação de Cr(III) e Cr(VI) por coprecipitação em função do pH mostram que é possível precipitar Cr(VI) quase exclusivamente na faixa de pH de 2,5-4,5. O Cr(III) não pode ser coprecipitado seletivamente. Até aproximadamente pH 9, 16% a 44% do Cr(VI) também é coprecipitado. Entretanto, uma coprecipitação em duas etapas sobre a mesma amostra pode dar informação sobre a concentração tanto do Cr(VI) quanto do Cr(III).

Os resultados de Lan et al.^[3] para a recuperação do Cr(III) e Cr(VI) em amostras de água do mar e água da torneira com Cr(III) ou Cr(VI) adicionadas até uma concentração total de 20 ng/mL mostram que, nestas concentrações baixas, há quase 100% de recuperação. Segundo os autores ^[3], é mais fácil reduzir o Cr(VI) que oxidar o Cr(III), sendo que o Cr total pode ser determinado pela redução de Cr(VI) a Cr(III). 70 mg de NaHSO₃ são suficientes para a redução e a recuperação completa do Cr(III) coprecipitado a pH 9,0.

Sarwar et al ^[12] estudaram a adsorção de Cr(VI) e Cr(III) sobre os sulfetos de chumbo, zinco e cobre em função do pH, com o intuito de estabelecer um procedimento para a determinação de Cr(III) na presença de Cr(VI). Encontraram que 100% do Cr(VI) foi adsorvido a pH 4,0; pH 4,5 e 5,0 respectivamente nos sulfetos de chumbo, zinco e cobre. Também, 100% da adsorção de Cr(III) ocorreu a pH 7,0; 6,5 e 7,0, respectivamente, nos mesmos sulfetos. Outros fatores, tais como tempo de agitação, temperatura e a presença de manganês, alumínio, Sn(IV), sulfato e fosfato afetam a porcentagem de adsorção.

3.1.2 A ESPECIAÇÃO ENTRE Cr(VI) E Cr(III) POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO.

É provável que a extração líquido-líquido seja a técnica mais amplamente difundida para especiação entre Cr(VI) e Cr(III). Em geral, consiste na extração específica de valência num meio ácido, com substâncias orgânicas. Devido a isto, a extração líquido-líquido e a cromatografia por troca iônica, na opinião de Harzdorf ^[1], sejam os procedimentos sujeitos aos erros mais consideráveis, não só pelo fato do risco na redução do Cr(VI), mas também pelo risco de co-extração dos complexos de Cr(III), inicialmente presentes na amostra. Existe uma grande variedade de compostos orgânicos que, usados no método de extração, efetuam uma boa separação entre o Cr(VI) e o Cr(III). Onishi ^[2] apresenta uma longa lista de exemplos de solventes orgânicos usados na extração seletiva quer do Cr(VI) quer do Cr(III). A seguir citaremos alguns trabalhos sobre esta técnica.

De Jong e Brinkman ^[13] determinaram seletivamente Cr(VI) e Cr(III) em água do mar usando extração líquido-líquido. Encontraram que > 99% do Cr(VI) foi extraído de várias soluções ácidas com aminas terciárias. Estes pesquisadores usaram Aliquant 336 (uma mistura de cloretos de metila de trialquilamônio que são principalmente cadeias C₈-C₁₀) em pH 2 (0,01 M HCl) como o agente de extração. O solvente orgânico de extração foi o tolueno. O Cr(III) não foi extraído em todos estes meios. Entretanto, usando o mesmo agente de extração a pH 6-8 e na presença de pelo menos 1 M de tiocianeto (em CCl₄ em lugar do tolueno, para dissolver o KSCN), o Cr(III) foi extraído, enquanto o Cr(VI) não é extraído nesta faixa de pH.

Alternativamente o Cr(III) foi extraído, junto como o Cr(VI), após a oxidação com persulfato de amônio. Alguns problemas relativos à redução do Cr(VI) em amostras acidificadas em pH 2 foram observadas por De Jong e Brinkman ^[13].

Wai et al.^[14] diferenciaram entre Cr(III) e Cr(VI) pela extração do complexo formado pelo Cr(VI) em águas naturais com dietila ditiocarbamato (DDTC) em clorofórmio, seguida pela re-extração em solução aquosa de Hg(II) e determinação por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. A espécie trivalente, Cr(III), foi oxidado a Cr(VI) com KMnO₄ e então extraído pelo procedimento DDTC-Hg(II). Os autores determinaram que a melhor condição para a separação é em pH 4 a 5, selecionando a faixa de 4,0 - 4,5 onde o Cr(VI) é quantitativamente extraído e o Cr(III) não, após de 5 min de agitação vigorosa. Visto que somente Cr(VI) é extraído sob estas condições específicas, a efetividade de três agentes oxidantes, o permanganato de potássio, o nitrato cérico de amônio e o peróxido de hidrogênio, foi pesquisada. Wai et al.^[14] encontraram que o primeiro foi o mais efetivo na faixa de pH de 6 a 7, num tempo menor a 7 minutos. A diferença na concentração de cromo entre duas alíquotas de uma amostra, com e sem oxidação, tomou-se como o teor de Cr(III) no sistema. A recuperação global por este processo em duas etapas foi avaliado por Wai et al.^[14] usando amostras sintéticas e água natural com Cr(III) adicionado. Encontrou-se uma recuperação média de 95±5% no primeiro caso e de 93±4% no segundo.

Wai et al.^[14] consideram que os inconvenientes de se usar a metil isobutil cetona como solvente (como no método recomendado pela US Environmental Protection Agency (EPA), citado por Lan et al.^[3]) são sua solubilidade relativamente alta em água, separação lenta das fases, capacidade de extração de sódio e a instabilidade dos complexos metálicos no solvente. Embora os autores ^[14] tenham acidificado e estocado suas amostras em garrafas de polietileno em pH 2 não relataram os problemas relativos à redução do Cr(VI) observados por De Jong e Brinkman ^[13]. Entretanto, apontaram ^[14] que embora o Hg(II) não provocasse nenhuma interferência significativa no método de absorção atômica, a variação na concentração de ácido afetou o sinal de absorbância do cromo. Também destacaram ^[14] que a re-extração do complexo CrDDTC do clorofórmio com ácido nítrico 2 M além de ser um processo lento (30 minutos de agitação), dá extrações menores que 50% de Cr(VI).

Subramanian ^[15] estudou em detalhe os parâmetros que afetam o sistema de extração pirrolidina carboditioato de amônio - metil isobutil cetona (APDC-MIBK) para a determinação de Cr(III) e Cr(VI) por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. Sob a base deste estudo, desenvolveu um procedimento para a determinação seletiva de Cr(VI) e a determinação simultânea de [Cr(III) + Cr(VI)] sem a necessidade de converter o Cr(III) a Cr(VI). O valor do Cr(III) foi obtido por diferença. Ele usou um tampão de ftalato e encontrou que, com aproximadamente 0,02-0,1% de ftalato, as duas espécies foram extraídas eficientemente, enquanto que, acima de 0,8% de ftalato, somente o Cr(VI) foi quantitativamente extraído (tudo na faixa de pH de 2,5-4,0). A respeito dos inconvenientes da metil isobutil cetona citados por Wai et al.^[14] o autor recomenda o uso da MIBK pre-equilibrada com água ou com o tampão de ftalato na concentração apropriada. Por outro lado, reportou que os quelatos foram estáveis pelo menos durante 30 dias na fase orgânica. Entretanto, recomendou fazer as análises imediatamente após a adição dos reagente para minimizar a redução de Cr(VI) a Cr(III).

Greenberg e Zeisler ^[16] identificaram e eliminaram alguns problemas na extração

líquido-líquido de Cr(VI) com tribenzil amina (TBA) em clorofórmio. O procedimento inclui um processo de dissolução em duas etapas; a adição de KMnO_4 para oxidar e manter o estado de oxidação VI num ambiente redutivo; duas extrações com 5% TBA em clorofórmio e re-extração em solução aquosa de NaOH para providenciar um meio estável para o Cr(VI). No procedimento de dissolução da amostra, os autores acreditam que a adição de uma quantidade suficiente de ácido perclórico e o aquecimento a altas temperaturas até que a cor da amostra seja laranja é necessário. A adição de 10 mg de KMnO_4 e aquecimento a aproximadamente 150 °C por 10 minutos ajuda a oxidar qualquer vestígio de Cr(III) não oxidado na etapa de dissolução.

Greenberg e Zeisler ^[16] reconheceram várias etapas críticas no processo e recomendaram, por exemplo, verificar a oxidação completa a Cr(VI) durante a dissolução da amostra; após a dissolução, a amostra deve estar à temperatura ambiente antes da adição do HCl para evitar que o Cr(VI) possa ser reduzido; uso de suficiente TBA para a extração completa (uma extração com 1% TBA em clorofórmio extrai só 60% do Cr(VI) presente na fração aquosa); completar o procedimento de separação para cada amostra para minimizar a redução do Cr(VI); evitar a contagem na fase TBA/clorofórmio, visto que o Cr(III) não é solúvel em clorofórmio apresentando problemas na geometria da contagem. Segundo Greenberg e Zeisler ^[16] o procedimento de separação tem grandes vantagens para a determinação de cromo por análise por ativação com nêutrons. É quase quantitativo, as recuperações observadas foram de $98,5 \pm 0,3\%$ que consegue-se praticamente na primeira extração, sendo que, na segunda extração (onde é recuperado 0,1% do Cr(VI)) pode ser substituída com uma lavagem com clorofórmio.

Shofstahl et al. ^[17] desenvolveram um método de extração líquido-líquido baseado na especificidade que o ácido dibenzilditiocarbâmico (DBDC) tem para formar um complexo com Cr(VI). O complexo Cr(VI)-DBDC, extraído num solvente orgânico, absorve a 280 e 498,8 nm; no primeiro pico qualquer excesso de reagente atua como uma interferência. O segundo máximo de absorção tem a desvantagem da sensibilidade limitada, mas a seleção cuidadosa do solvente de extração supera este problema. As eficiências de extração para Cr(III) e Cr(VI) com clorofórmio, tetracloreto de carbono e tolueno foram determinadas por espectrometria de absorção atômica na faixa de pH 1 - 8. Os autores relataram eficiências maiores a 99% para clorofórmio (pH<3) e tetracloreto de carbono (pH<2) e 90% para tolueno (pH<3). A eficiência foi zero para Cr(III), mostrando-se a especificidade do DBDC na especiação.

A oxidação do Cr(III) a Cr(VI) permite a determinação do cromo total e subsequentemente o Cr(III). Segundo Shofstahl et al. ^[17], o problema com o método de oxidação com o KMnO_4 é a oxidação incompleta. O uso de Ce(IV) em solução ácida não tem este problema, a conversão a Cr(VI) é completa em 4 min e a 498,8 nm o cério não dá interferência. O Cr(VI) é então complexado na forma normal.

Usando a absorbância máxima a 498,8 nm, Shofstahl et al. ^[17] relataram ter atingido um limite de detecção <1 ng/mL e faixa linear até 500 µg/mL. Este limite (abaixo do da EPA de 50 ng/mL) foi obtido sob condições especiais de extração. Os autores modificaram variáveis tais como os volumes das fases e o solvente de extração. No método, a única interferência é o cobre (440 nm) que, segundo Shofstahl et al. ^[17], é retirada com 100% de eficiência extraíndo o complexo Cu-DBDC em MIBK.

3.1.3 A ESPECIAÇÃO ENTRE Cr(VI) E Cr(III) POR CROMATOGRAFIA.

Vários métodos cromatográficos podem ser utilizados na separação das espécies de cromo. A pesquisa bibliográfica não pretende ser uma revisão completa do assunto e será abordada segundo a metodologia, a saber: cromatografia planar (em papel e em camada delgada) e cromatografia em coluna (clássica e de alta eficiência).

3.1.3.1 ESPECIAÇÃO ENTRE Cr(VI) E Cr(III) POR CROMATOGRAFIA PLANAR.

Destacam-se vários métodos cromatográficos planares que empregam diferentes tipos de fases estacionárias, tais como papel de filtro, papel de fibra de vidro, papéis impregnados com diferentes substâncias, camada delgada com fases (estacionárias) de sílica ou alumina, etc. A maioria dos trabalhos sobre a separação de espécies de cromo por cromatografia planar é dedicado à determinação da pureza radioquímica do $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$.

Galanteanu ^[18] investigou um fator importante na cromatografia em papel de misturas de Cr(III) e Cr(VI), a redução do Cr(VI) pela ação redutora do papel cromatográfico e/ou dos solventes. Em todos os casos quando foi usado o papel Whatman No. 1 impregnado com $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ e solução saturada de Na_2SO_4 como eluente observou-se a redução do Cr(VI), particularmente o Cr(VI) sem carregador, sendo isto uma fonte de erro nas determinações da pureza radioquímica. Neste sistema em particular, o nível de radioatividade no ponto de partida foi até 25% enquanto que o restante distribuiu-se ao longo de 20 cm sobre o papel. Para evitar a redução, Galanteanu ^[18] trabalhou com cromatografia em camada delgada utilizando sílica gel, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ e Al_2O_3 com soluções de Na_2SO_4 e/ou de Na_2CO_3 como eluentes. A sílica gel e o $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ não foram satisfatórios. Os melhores resultados foram obtidos com Al_2O_3 . Amostras de soluções de $^{51}\text{CrCl}_3$ e $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ (com e sem carregador) foram desenvolvidas por 24 h. Separações completas foram conseguidas pelo autor ^[18] para diferentes misturas de Cr(III) e Cr(VI). O R_F do Cr(III) foi zero independentemente do meio de desenvolvimento, enquanto o do Cr(VI) ficou na faixa de 0,50 a 0,62 em função do eluente. A análise quantitativa foi feita pela contagem de raios γ com um tubo Geiger-Muller. A fração de radioatividade que fica no ponto de partida foi atribuída ao Cr(III) na solução original.

Com o intuito de encontrar as condições ótimas para a separação de Cr(III) e Cr(VI) nas preparações de ^{51}Cr de alta atividade específica, Gopal ^[19] fez um estudo comparativo entre vários métodos de especificação, sendo de interesse neste item, a eletroforese e a cromatografia. Nas duas metodologias, o autor usou papéis de celulose e de fibra de vidro, quer impregnados quer não impregnados.

Na eletroforese, papel Whatman No. 540 e de fibra de vidro Schleicher & Schüll No. 6 foram umedecidos com o eletrólito tampão Na_2HPO_4 0,05 M, pH 9,5 (ajustado com NaOH). O autor reportou separações eficientes de $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$ de traços de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ e vice-versa. O Cr(III) fica no ponto de partida enquanto que a distância de migração para o $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$ depende levemente da quantidade de carregador.

Para a cromatografia em papel Whatman No. 1 (não impregnado) o desenvolvimento foi com etanol (95%), NH_4OH (0,925) e água (2:1:5); 0,2 M TOPO (óxido de trioctilfosfina) em ciclohexano equilibrado com HCl 4 M e Na_2HPO_4 0,1 M em pH 9,5-10,0. Embora $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ e

$^{51}\text{CrO}_4^{2-}$ teoricamente deveriam ser separados, valores altos de $^{51}\text{Cr(III)}$ foram observados, indicando que o íon cromato de alta atividade específica é sensivelmente reduzido no papel. A cromatografia no papel impregnado com Al_2O_3 , desenvolvida com Na_2HPO_4 0,1 M (pH 9,5 a 10) deu melhores resultados. A separação é quase completa quando é adicionado carregador de cromato, diminuindo-se a cauda e o grau de redução. Os resultados da cromatografia em papel de fibra de vidro não foram melhores. Também foi observada a redução de Cr(VI), principalmente, no papel impregnado com TOPO desenvolvido com HCl 2, 4 e 6 M, equilibrado com TOPO 0,2 M em ciclohexano, onde, na ausência de carregador, o íon cromato sofre uma redução considerável na medida que a concentração de HCl no solvente é aumentada.

Oniciu ^[20] confirmou a redução de Cr(VI) em papel Whatman No. 1 e concorda com Galanteanu ^[18] e Gopal ^[19] sobre os problemas de redução quando o desenvolvimento é efetuado com solventes ácidos. Para minimizar os erros inerentes na determinação da pureza radioquímica do $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$, devidos à ação redutora do papel e à adsorção do $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$ sobre o Cr(OH)_3 precipitado no ponto de partida, (o que explica os valores inesperadamente altos na determinação de Cr(III)) o autor ^[20] sugeriu adotar algumas medidas preventivas. Antes do desenvolvimento, a proporção de Cr(VI) reduzido é progressivamente maior quanto maior o tempo de contato entre o papel e a solução de radiocromato. Segundo o autor ^[20], para tempos de contato ≤ 5 min a redução é virtualmente desprezível. A impregnação prévia do ponto de partida com um agente alcalinizante; por exemplo, uma solução de Na_2CO_3 10%, diminuiu o teor de Cr(III) no próprio ponto de 11,3% para 4% num tempo de contato de 30 min. O autor ^[20] observou o mesmo efeito na cromatografia em camada delgada com sílica gel (sem Na_2CO_3).

Oniciu ^[20] encontrou que o papel Whatman No. 1, oxidado por 1 h com HNO_3 fumegante (adicionado na proporção 1:1 à água na qual o papel é úmidecido), não exerce efeito redutor sobre o cromato. Também sugeriu a restrição dos volumes de análise a uns poucos μL , desta forma o Cr(OH)_3 precipitado no ponto de partida é menor, não adsorvendo os íons $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$, cuja presença falseia as determinações de Cr(III).

As desvantagens do papel a base de celulose podem ser evitadas usando papel de fibra de vidro. Com o desenvolvimento imediatamente após pipetar a solução de análise com a mistura ternária de água-isopropanol-amônia (4:1:1) foi possível separar o Cr(III) do Cr(VI) em somente 8 min ^[20]. Nenhuma reação química com o cromato foi observada. Uma lavagem (*in situ*) quantitativa do Cr(OH)_3 precipitado no ponto de partida é obtido, de maneira que nenhum efeito de interferência é notado devido à adsorção dos íons CrO_4^{2-} . As manchas de cromato ($R_f \approx 1$) são concentradas e definidamente nítidas e a cauda é desprezível (radioatividade $< 1\%$). A distribuição da radioatividade sobre todo o cromatograma foi medida com um contador G-M e conferidas cortando o cromatograma e medindo a radioatividade acumulada com um contador de cintilação de NaI(Tl) .

Ravindhranath e Janardhan ^[21] fizeram um estudo para conseguir uma separação quantitativa de Cr(III) e Cr(VI) por cromatografia circular em papel e em camada delgada (alumina G). A eluição sobre papel foi feita usando solventes puros, básicos, misturas de água e solventes orgânicos e misturas de água, ácido acético ou fórmico (85%) e um solvente orgânico. Os melhores resultados para a separação nos solventes puros e básicos foram obtidos com NH_4OH 25% (m/v), NaOH (pH 11) e metilamina 40% (m/v), em todos os casos o valor do R_f

para Cr(III) foi zero enquanto que o do Cr(VI) foi 1,00. Com os eluentes aquosos básicos, o Cr(III) não migra devido a sua precipitação como hidróxido mas o Cr(VI) migra como CrO_4^{2-} sob a influência da água no eluente. O Cr(III) foi detectado pela sua cor amarela ao reagir com uma solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5%. O Cr(VI) foi identificado pela cor azul produzida pela reação de benzidina 1% em ácido acético a 50%.

Em relação à cromatografia em camada delgada, Ravindhranath e Janardhan ^[21], fizeram vários testes envolvendo NH_4OH 25% m/v, soluções aquosas de ânions simples (KCl , KClO_4 e KNO_3 de várias concentrações) e ânions complexantes ou polivalentes (NaF , K_2SO_4 , K_3PO_4 e Na_2CO_3). Os autores ^[21] verificaram que o Cr(VI) migra mais rapidamente com eluentes contendo fluoreto, sulfato, fosfato, carbonato e amônia do que com eluentes contendo cloreto, nitrato e perclorato. No caso do NH_4OH 25%, o R_F de Cr(VI) é 0,69. As soluções de fosfato e carbonato com concentrações de 0,10; 0,50; 1,00 M e saturadas dão separações completas entre as duas espécies de cromo com valores de R_F nas faixas de 0,57 a 0,73 para o fosfato e de 0,49 a 0,74 para o carbonato. Devido à hidrólise do Cr(III) ($\text{pH}>3$) e à afinidade da alumina pelos cátions, uma migração difusa ou não migração do Cr(III) é observada. A estimativa da quantidade de Cr(III) na placa foi feita fotometricamente por complexação com EDTA e a de Cr(VI) por complexação com difenilcarbazida.

3.1.3.2 ESPECIAÇÃO ENTRE Cr(VI) E Cr(III) POR CROMATOLOGRAFIA EM COLUNA.

Nesta seção destacam-se vários métodos cromatográficos que empregam diferentes fases estacionárias, principalmente na modalidade em coluna, quer a maneira clássica quer a maneira de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A intenção aqui é mencionar aqueles procedimentos cromatográficos cujo intuito seja apenas a especificação entre Cr(VI) e Cr(III). Os métodos cromatográficos cujo interesse principal é a separação das espécies hidrolíticas de Cr(III) serão revisados numa seção posterior. Novamente, o assunto em questão é muito vasto e somente uma revisão representativa será apresentada. A apresentação se fará por partes, a saber: cromatografia em coluna clássica e CLAE.

Como já destacado na Sec. 3.1.2, na opinião de Harzdorf ^[1] alguns dos métodos cromatográficos, especificamente o de troca iônica, estão sujeitos a alguns erros devido ao risco na redução do Cr(VI).

3.1.3.2.1 CROMATOLOGRAFIA EM COLUNA CLÁSSICA.

Do ponto de vista da cromatografia clássica, a maioria dos métodos são baseados no mecanismo de troca iônica e, sem exceção, sob a consideração de que o Cr(III) encontra-se na forma catiônica de maneira que os ânions coletados de uma coluna catiônica são considerados por definição como Cr(VI). Poucos métodos não aplicam este princípio, e serão considerados primeiramente.

Osaki et al. ^[22] e Kura et al. ^[23] empregaram o gel de Sephadex G para o estudo do comportamento cromatográfico em gel de quantidades traço do íon cromo e das espécies hidrolíticas de Cr(III), no primeiro caso, e a separação de Cr(III) e Cr(VI) no segundo.

Osaki et al. ^[22] estudaram soluções de Cr(VI) e Cr(III) 2×10^{-8} M na presença de NaCl. As amostras (10 mL) foram passadas através de colunas de vidro 45x1,9 cm enchidas com

Sephadex G-50 (50-150 μm) e equilibrado com 1 L de NaCl 0,1 M. Usaram ^{51}Cr como traçador com a radioatividade contada num detetor de cintilação de tipo poço em frações de 5 mL. O uso de soluções 0,01 ou 0,05 M de cloreto de sódio em pH 7 como eluentes deu resultados bons na eluição de Cr(VI). Soluções de Cr(III) em NaCl 0,10 M na faixa de pH 12,67-1,42 eluidos com NaCl 0,09 M do mesmo pH, foram estudadas. Os autores [22] classificaram o Cr(III) segundo o seu comportamento de eluição como: fração eluída de massa molecular baixa, fração eluída de massa molecular alta, fração adsorvida no gel e fração adsorvida na garrafa de estocagem.

Os dados de Osaki et al. [22] mostram que, nas soluções de Cr(III) sem tempo de estocagem, a fração eluída de massa molecular baixa diminuiu de 100% em pH 1,42 para 6,9% em pH 10,00 e a fração adsorvida no gel foi de 0 a 88,0% nos mesmos valores de pH. Já a fração adsorvida na garrafa tem um acréscimo que depende tanto do tempo de estocagem como do pH. Osaki et al. [22] não testaram a separação de misturas de Cr(VI) e Cr(III), além do que as frações nas quais o Cr(VI) é eluído são as mesmas nas quais é eluída a chamada fração de massa molecular baixa.

Kura et al. [23], separaram Cr(III) e Cr(VI) em uma coluna de vidro de 10x1 cm recheada com o gel Sephadex G-15, por eluição em etapas onde o Cr(III) foi eluído com 11 mL de NaCl 0,1 M em pH 2 (HCl) e o Cr(VI) com NaCl 0,1 M em pH 12 (NaOH). Não foi observado nem redução nem oxidação durante o desenvolvimento. Os efluentes da coluna foram analisados por espectrometria de absorção atômica.

A alumina ativada [24,25] na forma ácida tem sido usada também para a especificação de Cr(VI) e Cr(III). O método é baseado no fato de que a forma ácida da alumina tem afinidade maior pelos ânions que pelos cátions ou espécies neutras. Portanto, o Cr(VI) será primeiramente adsorvido em comparação com o Cr(III).

Ahmad et al. [24], desenvolveram um método simples usando uma coluna pequena de alumina ativada (10,0x4,0 mm) acoplada diretamente a um espectrômetro de emissão atômica de plasma induzido (ICP-AES). As duas espécies de cromo (ou suas misturas, alíquotas de 0,5 mL) foram retidas na coluna no pH das soluções de trabalho e então eluídas com (2x1 mL) de HNO_3 0,02 M e NH_4OH 1,0 M para Cr(III) e Cr(VI), respectivamente. Recuperações da ordem de 98% para Cr(III) e Cr(VI) foram atingidas na determinação das duas espécies separadamente. Segundo Ahmad et al. [24], a vantagem deste método é que a determinação de Cr(III) e Cr(VI) pode ser feita na mesma coluna. Além disto, podem ser detectadas concentrações baixas de cromo após a sua separação pela passagem de grandes volumes de amostra através da coluna. Entretanto, Ahmad et al. [24] observaram uma série de situações inexplicáveis quando as condições de eluição foram diferentes de pH 3,0 e 5,5, visto que as áreas dos picos tiveram mudanças significativas.

Uma das desvantagens sérias na especificação de Cr(VI) e Cr(III), segundo Sperling et al. [25], é a interconversão entre as duas formas químicas, o que introduz erros devido à conversão incompleta, contaminação e interferência além das especificações serem complexas e demoradas, o que afeta notadamente a distribuição das espécies. Os autores [25] pesquisaram um método para a determinação seletiva de Cr(III) e Cr(VI) em amostras de água por espectrometria de absorção atômica em chama usando pre-concentração em linha numa microcoluna de forma cônica (50 μL) recheada com alumina ativada (Al_2O_3 90, 56-170 μm). O Cr(III) e o Cr(VI) foram adsorvidos de soluções tampão de pH 7 e pH 2, respectivamente, e então eluídos com 1,0 M de HNO_3 (Cr(III)) e 0,5 M de NH_4OH (Cr(VI)). Relataram [25] eficiências de retenção melhores que 80% para Cr(III)

e que 90% para Cr(VI) para as espécies individuais. Dos resultados do estudo da dependência da retenção de Cr(III) e Cr(VI) com o pH na faixa de 1-9, Sperling et al.^[25] acreditam que Cr(OH)₃, sem carga elétrica, é a espécie adsorvida de Cr(III) enquanto que HCrO₄⁻ é a do Cr(VI). Uma observação interessante de Sperling et al.^[25] foi que a eficiência de retenção do Cr(VI) foi 10% menor em condições não tamponadas no mesmo pH, indicando que a solução tampão controla a afinidade da alumina para estas espécies. Por outro lado, recomendaram, para evitar perdas de Cr(III) por adsorção nas paredes dos recipientes e também como para evitar a redução do Cr(VI) sob condições ácidas, que as amostras devem ser mantidas em pH 4. O estudo de misturas sintéticas mostrou que outros cátions não interferem na adsorção de Cr(III), mas a presença de ânions tais como Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, HPO₄²⁻, e MnO₄²⁻ são uma interferência séria na adsorção do Cr(VI).

A resina do tipo quelante Chelex 100 tem sido usada ^[26-28] para os propósitos de preconcentração e especiação de Cr(III) e Cr(VI).

Riley e Taylor ^[26] pesquisaram a eficiência com que vários elementos no nível de traços podem ser concentrados da água do mar para a subsequente determinação por espectrofotometria de absorção atômica. Usaram a resina Chelex 100 (Bio-Rad, 50-100 mesh) em colunas de 1,2x6 cm. Os dados dos autores ^[26] mostraram para o caso do cromo que o pH ótimo de adsorção para o Cr(III) foi 5,0 tendo-se uma eficiência de retenção de 25% e um máximo de recuperação total de 10%, eluindo com 20 mL HNO₃ 2 M. A resina Permutite S1005, 10-20 mesh, foi também usada, dando-se resultados similares. As desvantagens citadas por Riley e Taylor ^[26] diz respeito à mudança brusca no tamanho da partícula da Chelex 100 quando seu contraíon é trocado e, quando a vazão é maior de 5 mL/min, supera-se a velocidade de troca. Por outro lado, a resina Permutite S1005 não tem os problemas de tamanho mas sua estabilidade química é muito limitada. Os baixos rendimentos de adsorção e recuperação são atribuídos por Riley e Taylor ^[26] ao complexo mecanismo de hidrólise do Cr(III). O trabalho não faz referência nenhuma sobre Cr(VI).

Leyden et al.^[27] determinaram Cr(III), Cr(VI) e cromo total por fluorescência de raios-X adsorvendo o Cr(III) de uma solução tampão de trietanolamina 0,2 M, ajustando o pH a 6,4-6,6 com H₂SO₄, sobre a resina Chelex 100 (Bio-Rad, 100-200 mesh, forma disódica) na modalidade de "batch". Os autores relataram que a temperatura e o tempo de agitação (>30 min e <1 h) favorecem a retenção do Cr(III), acima de 1 h o Cr(VI) também é incorporado na resina. Leyden et al.^[27] não usaram procedimentos de eluição. Após a retenção do Cr(III), a resina foi filtrada, lavada e secada e pastilhada a 7000 lb/in² e as pastilhas analisadas diretamente por fluorescência de raios-X. O cromo total é determinado a partir de uma segunda alíquota após a redução do Cr(VI) com bisulfito de sódio 0,1 M, obtendo-se o teor de Cr(VI) por diferença. Entretanto, a performance da resina Chelex 100 diminui abaixo de pH 4,0 e acima de pH 8,0 o que, segundo Leyden et al.^[27], é atribuído à protonação dos grupos funcionais na resina e à hidrólise do Cr(III), respectivamente. Os autores ^[27] relataram uma relação linear entre a contagem dos raios-X de fluorescência do cromo e a quantidade de cromo na faixa de 0,01 a 1,00 μmol.

Isozaki et al.^[28] estudaram as diferentes espécies iônicas de Cr em água natural usando uma coluna quelante de Chelex 100 (<400 mesh) para a adsorção quantitativa de Cr(III) de

amostras de 250 mL (pH 4,0). O cromo foi determinado por espectrometria de absorção atômica electrotermica. Visto que o Cr(VI) não fica retido na resina, o Cr(VI) no eluato é reduzido com HCl e H₂O₂ e coletado numa outra porção de resina. Os autores relataram que a adsorção do Cr(III) na resina Chelex-100 depende da quantidade de resina, do tempo de reação e do pH, tendo-se 100% de retenção do Cr(III), determinado a partir de soluções padrão de concentração 1 µg/L. À semelhança de Leyden et al.^[27], Isozaki et al.^[28] não usaram procedimentos de eluição, após a retenção do Cr(III), a suspensão da resina é injetada diretamente no tubo de carbono do atomizador no espectrômetro de absorção atômica, que é considerado a vantagem principal do método, visto que não implica na recuperação do cromo.

Pankow e Janauer^[29] compararam a performance das resinas de troca iônica XN 1002 (20-40 mesh), IRA 900 (20-40 mesh) e Bio-Rad AG1-X4 (100-200 mesh, forma Cl⁻), usando as técnicas de adsorção em fluxo descendente ou ascendente e eluição descendente com NaCl 1 M ou redução *in situ* com sulfato de amônio e ferro(II) 0,5 M em HCl 1,0 M para a concentração de CrO₄²⁻ das suas soluções aquosas, determinando o cromo por absorção atômica. Dentre as diferentes modalidades testadas pelos autores^[29], recomendaram o uso da resina Bio-Rad AG1-X8, ajustando previamente o pH na amostra a 5,0 com HNO₃, sendo a adsorção em fluxo ascendente e a eluição na forma de Cr(III) pelo método de redução *in situ*. Sob estas condições, Pankow e Janauer^[29] relataram fatores de concentração entre 100 e 90% e acreditam que as perdas de aproximadamente 10% sejam devidas à readsorção de Cr(III) após a redução na coluna de troca iônica na forma de cloro-complexos aniônicos. Por outro lado os resultados não foram melhorados pelo uso das resinas macroporosas XN 1002 e IRA 900.

O trabalho de Gopal^[19] sobre as preparações de ⁵¹Cr de alta atividade específica envolveu também a separação de Cr(VI) de Cr(III) pela técnica de troca iônica em coluna (10x1 cm). As resinas Amberlite IRA-400 (Cl⁻) e Dowex 1-X8 (Cl⁻) foram usadas. Aliquotas de 1 mL de mistura de K₂CrO₄ e CrCl₃·6H₂O (marcadas com 5-10 µCi de ⁵¹Cr na forma de Na₂⁵¹CrO₄) foram passadas pela coluna e então eluídas com HNO₃ 0,02 M. Três frações de 25, 10 e 10 mL. O autor^[19] reportou que praticamente toda a atividade eluída foi encontrada nos primeiros 25 mL, que é uma consequência da redução do Cr(VI) devido as condições ácidas prevalecentes na coluna.

Miyazaki e Barnes^[30] exploraram o uso da resina quelante poli(ditiocarbamato), devido a sua habilidade para complexar Cr(VI) e não Cr(III). Colunas recheadas com 70 ou 100 mg da resina (65-80 mesh) foram usadas para a adsorção do Cr(VI) em pH 2,5-3,5. À semelhança de Leyden et al.^[27] e Isozaki et al.^[28], Miyazaki e Barnes^[30] não usaram procedimentos de eluição. Após a retenção do Cr(VI), a resina foi digerida com HNO₃ concentrado e o cromo determinado por espectrometria de absorção atômica. O cromo total foi obtido após de oxidar o Cr(III) a Cr(VI) com KMnO₄ em meio ácido e o Cr(III) determinado pela diferença. Os autores^[30] encontraram que a recuperação depende do tipo de recipiente que contém a amostra quando esta passando-se através da coluna de resina. Assim, 80-83% foi recuperado de recipientes de vidro. 100 µg de Cr(VI) contidos em um recipiente de polietileno deram recuperações de 89-92% enquanto que com 40 µg diminuiu para 74-84%. Nos recipientes de vidro silanizados (metilclorosilano), 80-81% foi recuperado em pH 2,5 e 91-92% em pH 3,5. Os autores^[30] não observaram nenhuma interferência do Cr(III) no processo de adsorção de Cr(VI) com até 50 vezes de excesso de Cr(III). Até 16 mg/L de Cr(III) não foram adsorvidos pela resina.

Isshiki et al.^[31] relataram ter aplicado com êxito um método para a determinação

seletiva de quantidades traço de Cr(III) e Cr(VI) nas águas oceânicas, com determinação do cromo por absorção atômica com forno de grafite. Baseados no fato que o reagente de complexação 8-quinolinol (concentração mínima 1×10^{-4} M em metanol) reage com o Cr(III) e não com o Cr(VI), o primeiro foi seletivamente coletado usando uma coluna de Teflon (8 mm de diâmetro), recheada com 500 mg de uma resina macroporosa CHP2OP (37-75 μ m). A formação do complexo com o Cr(III) foi feita pelo aquecimento (85° C e 10 min de esfriamento) da amostra na presença do complexante num forno de microondas. O Cr(VI) foi coletado na mesma forma após a sua redução a Cr(III) com hidroxilamina (2×10^{-3} M) em ácido 0,02 M. Após a adsorção o complexo de Cr(III) foi eluído com 10 mL de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{HCl}$ (100:1).

Embora Isshiki et al. [31] relatem ter tido sucesso com o método, observaram-se alguns problemas de reprodutibilidade. Experiências repetidas em pH 8 mostraram que a recuperação de Cr(III) variou entre 70 e 100%. Por outro lado, sob condições nas quais o Cr(III) foi completamente recuperado, confirmou-se que 2×10^{-6} M Cr(VI) não foi quantitativamente recuperado na faixa de pH 4,0-9,5.

Fajgelj e Kosta [32] usaram cromatografia de troca iônica seqüencial (primeiro catiônica e depois aniônica) como método de separação e preconcentração para a determinação de Cr(III), Cr(VI) e formas não iônicas em água, seguida por análise por ativação com nêutrons. As resinas Dowex 50W-X8, 50-100 mesh, forma H^+ , e Dowex 1-X8, 100-200 mesh, forma Cl^- , foram usadas para as separações. À semelhança de outros autores [27,28], não usaram nenhum procedimento de eluição. As resinas foram irradiadas com nêutrons num reator nuclear e a radioatividade do ^{51}Cr foi medida por espectrometria- γ com um detetor de Ge, após 14 dias de repouso.

Fajgelj e Kosta [32] avaliaram a eficiência das resinas com amostras de água da torneira contendo Cr(III) e Cr(VI) na faixa de 0,005 a 40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ em pH 7 usando ^{51}Cr de alta atividade específica, seus resultados mostraram que o Cr(VI) ligado na resina aniônica fica na faixa de 80 a 90%, à exceção da concentração 0,005 $\mu\text{g}/\text{mL}$ onde é aproximadamente 70%. Aproximadamente 90% do Cr(III) fica ligado na resina catiônica na faixa de concentração de 0,05 a 1,0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ mas diminui a concentrações mais baixas. O Cr(III) ligado à resina aniônica e o Cr(VI) na catiônica não excede 5%.

3.1.3.2.2 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA.

Nesta parte destacam-se alguns trabalhos que empregam diferentes fases estacionárias na modalidade de CLAE com o intuito de separar Cr(VI) de Cr(III). A especiação em CLAE tem sido feita através de diferentes mecanismos, tais como fase reversa, formação de pares de íons e de troca iônica.

Tande et al. [33] examinaram a possibilidade de usar o dietilditiocarbamato de sódio (NaDDTC) na determinação simultânea de Cr(VI) e Cr(III) em água por CLAE em fase reversa com detecção por UV a 254 nm. Os produtos de reação entre o NaDDTC e Cr(III), Cr(VI) e suas misturas foram analisados numa coluna (250x4,6 mm) recheada com Lichrosorb RP-8 (10 μ m), empregando uma mistura de metanol-água como fase móvel a uma vazão de 3 mL/min. Em valores de pH de 4,0 e 5,8, a reação do Cr(VI) com o NaDDTC independe do pH. Separando os produtos da reação, Tande et al. [33] observaram três picos associados com as espécies disulfeto, $\text{Cr}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2(\text{OS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ e $\text{Cr}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$. A presença do Cr(III) em pH 4 não modifica o teor dos produtos da reação entre o Cr(VI) e o NaDDTC. Entretanto, a presença do

Cr(III) modifica o teor da espécie $\text{Cr}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ quando a reação é feita em pH 5,8. A relação das alturas dos picos das espécies $\text{Cr}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2(\text{OS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ e $\text{Cr}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ neste pH independe da concentração de Cr(VI) na ausência do Cr(III), sendo que qualquer desvio deste valor constante indica a presença do Cr(III).

Rüter et al.^[34] descreveram um sistema especial de CLAE por pares de íons em fase reversa usando uma coluna (250x4,6 mm) Bichoff Hyperchrome, recheada com Spherisorb ODS II (5 μm), para a separação de Cr(III) e Cr(VI), seguida de uma reação química num reator de fase sólida de PbO_2 onde as espécies de cromo são oxidadas a CrO_4^{2-} que, numa segunda reação, é complexado com difenilcarbazida para sua detecção fotométrica a 540 nm. Visto que o octadecil sulfato de sódio comporta-se como um trocador de cátions, o Cr(III) é retido na coluna enquanto que o Cr(VI) não. A separação é atingida pela passagem de uma solução de acetato $2,5 \times 10^{-4}$ M em acetonitrila-água (25:75), que é compatível com as condições de reação no reator de fase sólida.

Geddes e Tarter^[35] desenvolveram um método para a determinação de Cr(III) e Cr(VI) na mesma solução. O método envolve a separação das espécies como ânions ($\text{Cr}(\text{III})\text{-EDTA}^-$ e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) usando duas colunas de troca iônica a base de sílica (Vydac 3021C4.6) em série (fornecem uma separação melhor) seguida pela detecção usando um detector UV de comprimento de onda variável. Soluções de Cr(III) e Cr(VI) e suas misturas foram diluídas em EDTA 0,01 M em pH 4,0 e então injetadas no sistema CLAE. As espécies aniônicas de cromo foram eluídas com EDTA 0,000375 M em pH 4,6; outros valores de pH não deram resultados bons. O primeiro pico ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) foi detectado a 350 nm e o segundo pico ($\text{Cr}(\text{III})\text{-EDTA}^-$) a 220 nm. A detecção é baseada na mudança do máximo de absorção na medida que o EDTA muda da forma não complexada à forma complexada. Embora Geddes e Tarter^[35] reconheceram que os limites de detecção (2×10^{-6} g/mL) não são tão baixos quanto os de outras técnicas, acreditam que seu método tem as vantagens na facilidade de operação e custo mais baixo do sistema, sendo que não é demorado e elimina a necessidade de equipamento adicional tais como reatores pós-coluna. Por outro lado, relataram que o método não é tão sensível para o Cr(III) quanto para o Cr(VI), mas consideram que o Cr(VI) quase sempre é a espécie de importância principal.

Syty et al.^[36] separaram Cr(III) e Cr(VI) por CLAE em fase reversa por pares de íons numa coluna de 4 cm de comprimento recheada com partículas de sílica de 5 μm ligada a um material polimérico C_{18} , com detecção direta por espectrometria de absorção atômica em chama. As amostras e padrões foram injetadas em pH 3,1-3,2 (ácido acético) e então eluídas com uma mistura de fosfato de tetrabutílica amônio 1×10^{-4} M, acetato de amônio 1×10^{-4} M com ácido acético para abaixar o pH a 3,1-3,2. Os autores^[36] observaram que, quando o Cr(III) é injetado como cloreto ou perclorato e eluído com fosfato de tetrabutílica amônio em pH 7,3, não produz nenhum sinal e verificaram que foi devido à precipitação quando entra em contato com o eluente. Assim o método requer a acidificação prévia das amostras e/ou padrões, do eluente ou das duas soluções. Entre as duas espécies de cromo, apenas o Cr(VI) forma o par de íons sendo a espécie retida na coluna. Foram reportados alguns inconvenientes na determinação do teor de Cr(VI), devido a problemas de reprodutibilidade nos padrões e amostras.

Saleh et al.^[37] pesquisaram o desenvolvimento e avaliação de um procedimento para a separação de Cr(III) e Cr(VI) através de CLAE por troca iônica e medição direta com um

detector de condutividade. O uso deste tipo de detector envolveu, por sua vez, a pesquisa sobre vários sistemas de eluição, visto que a fase móvel deve ser o solvente mais apropriado para a amostra. Especificamente, o comportamento do Cr(VI) foi avaliado por Saleh et al.^[37] usando uma coluna (50x4,6 mm) IC-PAK, recheada com um trocador de ânions de capacidade baixa sobre uma base polimérica e relataram que o eluente mais apropriado foi uma solução de gluconato de sódio $2,2 \times 10^{-3}$ M, ácido bórico $8,73 \times 10^{-3}$ M, tartarato de sódio $1,98 \times 10^{-3}$ M, glicerina $34,2 \times 10^{-3}$ M e acetonitrila 2,3 M em pH 9,23. Usando a mesma coluna, os autores conseguiram separar o Cr(III) na forma do ânion Cr(III)-EDTA⁻, eluindo-o com uma solução EDTA 10^{-3} M de pH 5,0.

Uma coluna (50x4,6 mm) IC-PAK, recheada com um trocador de cátions de capacidade baixa sobre uma base polimérica, foi usada por Saleh et al.^[37] para a separação de cátions sendo que os melhores resultados foram atingidos com um eluente de ácido tartárico 10^{-3} M, EDA $3,5 \times 10^{-3}$ M e acetonitrila 5% em pH 2,9.

Williams et al.^[38] desenvolveram um sistema por CLAE para a separação e determinação simultânea de Cr(III) e Cr(VI). O sistema de separação envolveu duas colunas de troca iônica, conetadas em paralelo, Dionex HPLC CG2 (50x4,6 mm) e Dionex HPLC AG4A (50x4,6 mm), catiônica e aniônica, respectivamente; junto a um injetor com duas alças de amostra da mesma solução, sem a necessidade de pre-tratamento. O Cr(III) e o Cr(VI) foram eluídos das respectivas colunas com sulfato de potássio em pH 3,0 em concentrações 0,085 M e 0,003 M, respectivamente. Da amostra injetada na coluna catiônica, o Cr(VI) passa através da coluna e elui no volume da fase móvel e, similarmente, o Cr(III) injetado na coluna aniônica eluirá no volume da fase móvel. A detecção do Cr(III) foi feita através de uma reação póscoluna com luminol (5-amino-2,3-dihidroftalazina-1,4-dione) enquanto que o Cr(VI) foi detectado na mesma maneira após sua redução com sulfito de potássio 0,015 M ajustado em pH 3,0 com HNO₃. Sob estas condições Williams et al.^[38], relataram limites de detecção para Cr(III) e Cr(VI) de 0,1 e 0,3 µg/L, respectivamente.

3.2 SEPARAÇÃO DE ESPÉCIES HIDROLÍTICAS DE Cr(III) POR CROMATOLOGRAFIA DE TROCA IÔNICA EM COLUNA.

À diferença dos métodos de especiação entre Cr(VI) e Cr(III) que se caracterizam pela sua extraordinária riqueza tanto nas técnicas quanto nas suas modalidades, a separação de espécies hidrolíticas de Cr(III) é, até onde é sabido, um assunto restrito à cromatografia, devido principalmente ao número de espécies envolvidas, notadamente maior que no caso da especiação entre Cr(VI) e Cr(III). Na Sec. 2.4 (e suas subseções) deu-se uma ampla revisão sobre a química do Cr(III) em solução aquosa e sabe-se que o número e concentração das espécies hidrolíticas de Cr(III), quer monoméricas (formas desprotonadas ou substituídas) quer poliméricas, depende de muitos fatores, entre outros, a concentração de Cr(III), o pH da solução aquosa, a temperatura, o tempo de estocagem da solução, etc.

Collins et al.^[39] ressaltaram a importância do ponto de vista analítico da descrição analítica das soluções aquosas de Cr(III), visto que soluções aquosas de Cr(III) contendo possíveis agentes complexantes, tais como Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, SCN⁻, etc., podem ter distribuições de espécies complexas, tais como CrCl²⁺, CrCl₂⁺, CrSO₄⁺, Cr(SO₄)₂⁻ e Cr(SCN)_n³⁻ⁿ. Estes complexos

constituem, em muitos casos, espécies cineticamente estáveis que têm uma significancia potencial na descrição analítica da composição de uma solução aquosa.

Dentre os diferentes procedimentos de especiação das espécies de cromo que têm sido desenvolvidos, os métodos de cromatografia por troca iônica têm sido muito utilizados, visto que permitem a separação não somente do Cr(VI) e Cr(III), como os demais métodos, mas também das várias espécies hidrolíticas de Cr(III), espécies monoméricas (nas suas formas desprotonadas e espécies substituídas), dímero, trímero, etc. Dentre estes, os que usam algum tipo de resina catiônica são os mais numerosos [39-50], seguidos da cromatografia em gel [22,51] e da cromatografia de alta eficiência [52,53].

Estes métodos utilizam colunas recheadas com algum trocador de íons como fase estacionária. Para separar as espécies, vários procedimentos de eluição podem ser empregados, o mais comum envolve o uso de sais ou ácidos com concentração que variam do menos para o mais concentrado, obtendo-se, respectivamente, as espécies mais simples (monoméricas e diméricas) até as mais complexas (trímero, tetrâmero), etc., ficando os polímeros ainda maiores retidos na resina (veja, por exemplo [39,40,53]). Entretanto o método por deslocamento tem sido também utilizado por Thompson e Connick [49] e Finholt et al. [50].

A Tabela 3.1 lista vários trabalhos que têm sido feitos com o intuito da separação das espécies hidrolíticas de Cr(III) (monoméricas e poliméricas), também como a sua utilização para a separação de espécies monoméricas substituídas. Nos trabalhos citados na Tabela 3.1 não existe desacordo em relação à utilização preferencial de um dado tipo de resina catiônica, seja no seu tipo (Dowex ou Bio-Rad), no seu tamanho (desde 100 até 400 mesh) ou no seu grau de polimerização (desde X4 até X12). Entretanto, Stünzi e Marty [51] acreditam que a separação por troca iônica usando o gel de Sephadex SP C-25 apresenta as vantagens de ser muito mais rápida (a separação das três primeiras espécies, monômero, dímero e trímero é igual que no caso das resinas Dowex) e de fornecer as espécies oligoméricas nas suas formas protonadas usando eluentes em meio ácido (0,01-0,04 M HClO₄), além de considerar que, sob estas condições, nem a clivagem ácida nem a polimerização foram observadas no percurso da separação.

Do ponto de vista da eluição, Finholt et al. [50] acreditam que a eluição por deslocamento com o uso de uma solução só (perclorato de Th(IV) 0,3 M) tem a vantagem de permitir separar e coletar as espécies individuais de Cr(III) como uma amostra pura sem a presença de outros cátions a não ser pelas pequenas quantidades de íon hidrogênio.

Mais recentemente Windmüller [53] fez um estudo com o intuito de acrescentar a sensibilidade na detecção de espécies hidrolíticas de Cr(III), usando cromatografia de troca iônica de alta eficiência e empregando Partisil SCX (10 µm) e Nucleosil 5SA (5 µm) como fases estacionárias. Um sistema de eluentes a base de HClO₄ 0,01 M e Ca(ClO₄)₂ de concentração crescente (0,10; 0,25; 0,50 e 1,00 M) em pH 2 (HClO₄) foi utilizado. Em condições favoráveis conseguiu detectar 6 diferentes espécies hidrolíticas de Cr(III) (incluindo o monômero) além de uma fração que fica na fase estacionária (quantificação radiométrica de ⁵¹Cr). Entretanto, a ausência de padrões de comparação não permitiu uma identificação categórica sobre a natureza das espécies separadas. Por outro lado, Spiccia et al. [54] reportaram ter separado 10 diferentes espécies poliméricas de Cr(III) a partir de soluções de cromito analisadas imediatamente após da sua acidificação com HClO₄. Infelizmente, e em contraste com Windmüller [53] não apresentaram alguma evidência que mostre tal separação.

Tabela 3.1 Métodos de cromatografia em coluna para a separação de espécies hidrolíticas de Cr(III).

| FASE ESTACIONÁRIA | ESPECIE ELUIDA | ELUENTE | MÉTODO DE DETEÇÃO | MÉTODO DE PRODUÇÃO | REF. |
|--|--|---|-------------------------------|---|------|
| Resina de troca iônica Dowex 50-W | $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NCS})_2]^{1+}$ | HClO_4 0,15 M | Espectrofotometria de UV-VIS. | Reação química entre os íons $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e NCS^- em meio ácido (HClO_4) | 43 |
| | $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}$ | HClO_4 1,0 M | | | |
| Resina de troca iônica | $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{1+}$ | HClO_4 0,1 M | Espectrofotometria de UV-VIS. | Envelhecimento por 1 dia de uma solução aquosa de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em HClO_4 0,1 M | 44 |
| | $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ | HClO_4 1,0 M | | | |
| | $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | Não eluida | | | |
| Resina de troca iônica Dowex 50, 140-200 mesh | $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | HClO_4 1,0 M | Espectrofotometria de UV-VIS. | Oxidação de $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2$ com O_2 em ácido perclórico. | 45 |
| | Espécie polinuclear de cor azul-verde | $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 0,02 M pH 2 | | | |
| | Espécie polinuclear de cor verde | $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 0,2 M pH 2 | | | |
| Resina de troca iônica Dowex 50-X12, 140-200 mesh forma H^+ . 12x40 mm de camada de resina. | Fração 1 | HClO_4 0,7 a 1,5 M | Espectrofotometria de UV-VIS. | Refluxo prolongado de uma solução aquosa de $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ | 46 |
| | Fração 2 | $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 0,01 a 0,03 M | | | |
| | Fração 3 | $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 0,02 M pH 2 | | | |
| | Retida no topo da resina | H_2SO_4 concentrado | | | |
| Resina de troca iônica Dowex 50W-X8 100-200 mesh, forma H^+ . Coluna de 10x40 mm | $[\text{Cr}(\text{Ox})_3]^{3-}$ | HClO_4 0,1 ou 0,2 M | Radiometria | Irradiação de compostos de Cr(VI) com nêutrons e dissolução com $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2$ em oxalato e/ou bromo líquido | 41 |
| | Complexo dimérico aniônico de oxalato | | | | |
| | Cátions de baixa carga | | | | |
| | $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Br}]^{2+}$ | HClO_4 1,0 M | | | |
| | $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | HClO_4 4 M | | | |
| | $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ <i>a</i> | HCl 5 M | | | |
| Polímeros maiores | Não eluida | | | | |
| Resina de troca iônica Dowex 50W-X8 forma H^+ . | $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}_3]^{2+}$ | HClO_4 1 M | Espectrofotometria de UV-VIS. | Ebulição de uma solução aquosa saturada de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ acidificada com HNO_3 con. | 47 |
| | $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | HClO_4 4 M | | | |

Tabela 3.1 Continuação

| FASE ESTACIONÁRIA | ESPÉCIE ELUIDA | ELUENTE | MÉTODO DE DETECÇÃO | MÉTODO DE PRODUÇÃO | REF. |
|---|---|--|-------------------------------|--|------|
| Resina de troca iônica Bio-Rad AG50W-X8 ou Dowex 50W-X8, 100-200 mesh. Camada de resina 2-4 cm em coluna de 0,4- 0,6 mm de diâmetro int. | Cr(VI) | HClO ₄ 0,050 M | Radiometria | Irradiação de compostos de Cr(VI) com nêutrons e dissolução numa solução de Cr(III) 0,005 M em HClO ₄ 0,050 M prepa- rada a partir de uma solução de Cr(ClO ₄) ₃ 0,1 M de pH 5-6 ebulida por 30 min. | 40 |
| | [Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ | HClO ₄ 4 M | | | |
| | Dímero | HCl 5 M | | | |
| | Polímeros maiores | Oxidação com H ₂ O ₂ básico | | | |
| Resina de troca iônica Dowex 50W-X8 | Cr(VI) | Água | Espectrofotometria de UV-VIS. | Redução de Cr(VI) com tiocianeto em meio ácido | 48 |
| | [Cr(H ₂ O) ₄ (NCS) ₂] ¹⁺ | HClO ₄ 0,15 M | | | |
| | [Cr(H ₂ O) ₅ NCS] ²⁺ | HClO ₄ 1,0 M | | | |
| Resina de troca iônica Dowex 50W-X4, 200-400 mesh forma H ⁺ . | [Cr(H ₂ O) ₅ Cl] ²⁺ | Deslocamento com Th(ClO ₄) ₄ 1,2 N | Espectrofotometria de UV-VIS. | Método de Ardon e Plane ^[45] | 49 |
| | [Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ | | | | |
| | [Cr ₂ (OH) ₂] ⁴⁺ | | | | |
| | [Cr ₂ OH] ⁵⁺ ^b | | | | |
| Resina de troca iônica Do wex 50W-X12, 4 e 2, 200 -400 mesh, forma H ⁺ . | Além das da ref. [49] | Deslocamento com Th(ClO ₄) ₄ 1,2 N | Espectrofotometria de UV-VIS. | Oxidação de Cr metálico com HClO ₄ a Cr(II) e reoxidação a Cr(III) com O ₂ em ácido. | 50 |
| | [Cr ₃ (OH) ₄] ⁵⁺ | | | | |
| | Não eluída ^c | | | | |
| Gel de Sephadex SP C-25 Camada do gel 8x1 cm. | [Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ | NaClO ₄ 0,5 M pH 2 | Espectrofotometria de UV-VIS. | Alcalinização de uma solução aquosa de Cr(III) ([OH ⁻] < 1 M) | 51 |
| | [Cr ₂ (OH) ₂] ⁴⁺ | NaClO ₄ 1,0 M pH 2 | | | |
| | [Cr ₃ (OH) ₄] ⁵⁺ | NaClO ₄ 2,0 M pH 1,7 | | | |
| | [Cr ₄ (OH) ₆] ⁶⁺ | NaClO ₄ 4,0 M pH 1,2 | | | |
| | Não eluída ^d | LiClO ₄ 4,0 M ^f | | | |
| | Não eluída ^e | | | | |

Tabela 3.1 Continuação

| FASE ESTACIONÁRIA | ESPÉCIE ELUIDA | ELUENTE | MÉTODO DE DETECÇÃO | MÉTODO DE PRODUÇÃO | REF. |
|--|---|--|--|--|------|
| Resina de troca iônica Bio-Rad AG50W-X4, 200-400 mesh, forma Na ⁺ . 1 mL de resina em colunas de 30-80x4-6 mm | [Cr(H ₂ O) ₃ Cl ₃] ⁰ e/ou Cr(VI) | HClO ₄ 0,5 M | Espectrofotometria de UV-VIS. e Radiometria | ⁵¹ CrCl _n ⁽³⁻ⁿ⁾⁺ por redução de ⁵¹ Cr(VI) com HCl concentrado. As espécies poliméricas por reação de ⁵¹ Cr(III) com base a pH 10 segun do procedimento de Stunzi e Marty ^[51] | 39 |
| | [Cr(H ₂ O) ₄ Cl ₂] ¹⁺ | HClO ₄ 0,1 M | | | |
| | [Cr(H ₂ O) ₅ Cl] ²⁺ | HClO ₄ 1 M | | | |
| | [Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ | Ca(ClO ₄) ₂ 0,25 M pH 2 | | | |
| | [Cr ₂ (OH) ₂] ⁴⁺ | Ca(ClO ₄) ₂ 0,50 M pH 2 | | | |
| | [Cr ₃ (OH) ₄] ⁵⁺ | Ca(ClO ₄) ₂ 1,0 M pH 2 | | | |
| | [Cr ₄ (OH) ₆] ⁶⁺ | La(ClO ₄) ₃ 0,5 M pH 2 | | | |
| Resina de troca iônica Bio-Rad AG50W-X8, 100-200 mesh, forma H ⁺ . 1 mL de resina em colunas de 30x6 mm | [Cr(H ₂ O) ₃ L ₃] ⁰ e/ou Cr(VI) | Água tridestilada HClO ₄ 0,001 M HClO ₄ 0,01 M | Radiometria | [Cr(H ₂ O) _{6-n} L _n] ⁽³⁻ⁿ⁾⁺ por redução de ⁵¹ Cr(VI) com ácido fórmico. ^g | 42 |
| | [Cr(H ₂ O) ₄ L ₂] ¹⁺ | HClO ₄ 0,1 M | | | |
| | [Cr(H ₂ O) ₅ L] ²⁺ | HClO ₄ 1 M | | | |
| | [Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ | HClO ₄ 4 M | | | |
| | [Cr ₂ (OH) ₂] ⁴⁺ | Ca(NO ₃) ₂ 0,5 M pH 2 | | | |
| | Polímeros maiores | Não eluida | | | |

^a Nesta Tabela, nas espécies com mais de um átomo de cromo não são mostradas as moléculas de água de coordenação. ^b Trata-se do dímero de ponte simples. ^c Finholt et al.^[50] acreditam que seja o tetrâmero. ^d Stunzi e Marty ^[51] acreditam que seja o pentâmero. ^e Stunzi e Marty ^[51] acreditam que seja o hexâmero. ^f Stunzi e Marty ^[51] não fornecem algum detalhe acerca do comportamento de eluição com este eluente. ^g Archundia et al.^[42] acreditam que o ligando L é o ânion formato.

3.3 REFERÊNCIAS.

- [1] A. C. Harzdorf, **Analytical Chemistry of Chromium Species in the Environment, and Interpretation of Results**, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **29** (1987) 249-261.
- [2] H. Onishi, **Photometric Determination of Trace of Metals Part IIA: Individual Metals, Aluminium to Lithium**. Em: *Chemical Analysis. A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications*, (P.J. Elving, J.D. Winefordner Eds.), Volume 3, Part IIA, Fourth Edition, John Wiley & Sons, 1986.
- [3] C.R. Lan, C.L. Tseng, M.H. Yang, Z. B. Alfassi, **Two-step Coprecipitation Method for Differentiating Chromium Species in Water Followed by Determination of Chromium by Neutron Activation Analysis**, *Analyst*, **116** (1991) 35-38.
- [4] L. Chuecas, J.P. Riley, **The Spectrophotometric Determination of Chromium in Sea Water**, *Anal. Chim. Acta*, **35** (1966) 240-246.
- [5] R.E. Cranston, J.W. Murray, **The Determination of Chromium Species in Natural Waters**, *Anal. Chim. Acta*, **99** (1978) 275-282.
- [6] R.E. Ackerhalt, C.H. Collins, K.E. Collins, **Measurement of Chromate Retention by Lead Chromate Precipitation**, *Radiochim. Acta*, **14** (1970) 49-52.
- [7] L.C. Mascioli, **Estudo do Processo de Troca de ^{51}Cr entre as Formas Cr(III) e Cr(VI) em Meio Aquoso**, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (1990).
- [8] S.H. Pezzin, **Estudo do Comportamento de CrO_3 em HClO_4 Concentrado**, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (1993).
- [9] H. Yamazaki, **Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Chromium(VI) in Natural Waters by Coprecipitation with Barium Sulfate**, *Anal. Chim. Acta*, **113** (1980) 131-137.
- [10] K. Fujiwara, S. Toda, K. Fuwa, **Selective Separation of Cr(VI) from Cr(III) in Seawater by Cobalt-1-pyrrolidinedithiocarbamate Coprecipitation Method**, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54** (1981) 3209-3210.
- [11] A.J. Pik, J.M. Eckert, K.L. Williams, **The Determination of Dissolved Chromium(III) and Chromium(VI) and Particulated Chromium in Waters at $\mu\text{g l}^{-1}$ Levels by Thin-Film X-Ray Fluorescence Spectrometry**, *Anal. Chim. Acta*, **124** (1981) 351-356.
- [12] M. Sarwar, M.K. Masood, S. Farooq, **Adsorption Studies of Cr(III) & Cr(VI) on Lead Sulphide, Copper Sulphide & Zinc Sulphide-Determination Cr(III) in the Presence of Cr(VI)**, *Anal. Lett.*, **22** (1989) 2887-2885.
- [13] G.J. de Jong, U.A. Th. Brinkman, **Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) in Sea Water by Atomic Absorption Spectrometry**, *Anal. Chim. Acta*, **98** (1978) 243-250.
- [14] C.M. Wai, L.M. Tsay, J.C. Yu, **A Two-Step Extraction Method for Differentiating Chromium Species in Water**, *Mikrochim. Acta [Wien]*, **11** (1987) 73-78.
- [15] K.S. Subramanian, **Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) by Ammonium Pyrrolidinedithiolate - Methyl Isobutyl Ketone Furnace Atomic Absorption Spectrometry**, *Anal. Chem.*, **60** (1988) 11-15.
- [16] R.R. Greenberg, R. Zeisler, **A Radiochemical Procedure for Ultratrace Determination of Chromium in Biological Material**, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Art.*, **124** (1988) 5-20.
- [17] J.H. Shofstahl, L. Keck, J.K. Hardy, **Method for the Determination of Chromium(VI) as Chromium(VI)-Dibenzylthiocarbamate**, *Mikrochim. Acta [Wien]*, **11** (1987) 67-76.

- [18] I. Galanteanu, Paper and Thin-Layer Chromatography Applied to the Separation of Chromium(III) from Chromium(VI), *J. Chromatogr.*, **19** (1965) 208-213.
- [19] N.G.S. Gopal, Radiochromium (^{51}Cr) as Tracer in the Separation of Chromium in Its Two Oxidation States, *Indian J. Chem.*, **7** (1969) 618-622.
- [20] L. Oniciu, Improvement in the Radiochemical Purity Determination of Sodium Radiochromate ^{51}Cr by Paper Chromatography, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **3** (1970) 103-112.
- [21] K. Ravindhranath, P.B. Janardhan, Separation of Chromium(III) & Chromium(VI) from Their Binary Mixtures by Paper & Thin Layer Chromatographic Techniques, *Indian J. Chem.*, **20A** (1981) 282-285.
- [22] S. Osaki, T. Osaki, M. Setoyama, Y. Takashima, Gel Chromatographic Behaviour of Trace Amounts of Chromium(VI) and Hydrolysed Chromium(III) in Aqueous Solution, *J. Chromatogr.*, **257** (1983) 180-184.
- [23] G. Kura, T. Hashiguchi, T. Tarutani, Gel-Chromatographic Separation of Chromium(III) and Chromate, *Frezenius Z. Anal. Chem.*, **316** (1983) 716.
- [24] S. Ahmad, R.C. Marthy, S.V. Chandra, Chromium Speciation by Column Chromatography Using a Direct Current Plasma Atomic Emission Spectrometer, *Analyst*, **115** (1990) 287-289.
- [25] M. Sperling, S. Xu, B. Welz, Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) in Water Using Flow Injection On-Line Preconcentration with Selective Adsorption on Activated Alumina and Flame Atomic Absorption Spectrometric Detection, *Anal. Chem.*, **64** (1992) 3101-3108.
- [26] J.P. Riley, D. Taylor, Chelating Resins for the Concentration of Trace Elements from Sea Water and Their Analytical Use in Conjunction with Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chem.*, **40** (1968) 479-485.
- [27] D.E. Leyden, R.E. Channell, C.W. Blount, Determination of Microgram Quantities of Chromium(VI) and/or Chromium(III) by X-Ray Fluorescence. Application of a Chelating Ion-Exchange Resin as Sample Matrix, *Anal. Chem.*, **44** (1972) 607-610.
- [28] A. Isozaki, K. Kumagai, S. Utsumi, An Atomic Absorption Spectrometric Method for the Individual Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) by Atomization of Chromium from a Chelating Resin in a Graphite Tube *Anal. Chim. Acta*, **153** (1983) 15-22.
- [29] J.F. Pankow, J.E. Janauer, Analysis for Chromium Traces in Natural Waters. Part I. Preconcentration of Chromate from P.P.B. Levels in Aqueous Solution by Ion Exchange, *Anal. Chim. Acta*, **69** (1974) 97-104.
- [30] A. Miyazaki, R.M. Barnes, Differential Determination of Chromium(VI)-Chromium(III) with Poly(dithiocarbamate) Chelating Resin and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, *Anal. Chem.*, **53** (1981) 364-366.
- [31] K. Isshiki, Y. Sohrin, H. Karatani, E. Nakayama, Preconcentration of Chromium(III) and Chromium(VI) in Sea Water by Complexation with Quinolin-8-ol and Adsorption on Macroporous Resin, *Anal. Chim. Acta*, **224** (1989) 55-56.
- [32] A. Fajgelj, L. Kosta, Speciation of Chromium in Surface and Effluent Waters, *Vest. Slov. Kem. Drus.*, **34** (1987) 175-183.
- [33] T. Tande, J. E. Pettersen, T. Torgrimsen, Simultaneous Determination of Cr(III) and Cr(VI) in Water by Reverse Phase HPLC, after Chelating with Sodium Diethyldithiocarbamate, *Chromatographia*, **13** (1980) 607-610.

- [34] J. Rüter, U.P. Fislange, B. Neidhart, **Post Column Derivatization with a Lead Dioxide Solid Phase Reactor as Part of a Continuous Chromatographic Detection System: Speciation Measurements of Chromium**, *Chromatographia*, **19** (1984) 62-66.
- [35] A.F. Geddes, J.G. Tarter, **The Ion Chromatographic Determination of Cr(III)-Cr(VI) Using an EDTA Eluant**, *Anal. Lett.*, **21** (1988) 857-867.
- [36] A. Syty, R.G. Christensen, T.C. Rains, **Determination of Added Chromium(III) and Chromium(VI) in Natural Waters by Ion-pairing High-performance Liquid Chromatography With Detection by Atomic Absorption Spectrometry**, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **3** (1988) 193-197.
- [37] F.Y. Saleh, J.H. Huang, R.V. Lewis, **Ion Chromatography of Soluble Cr(III) and Cr(VI)**, *J. Chromatogr. Sci.*, **27** (1989) 480-484.
- [38] T. Williams, P. Jones, E. Ebdon, **Simultaneous Determination of Cr(III) and Cr(VI) at Ultratrace Levels Using Ion Chromatography with Chemiluminescence Detection**, *J. Chromatogr.*, **482** (1989) 361-366.
- [39] K.E. Collins, P.S. Bonato, C. Archundia, M.E.L.R. de Queiroz, C.H. Collins, **Column Chromatographic Speciation of Chromium for Cr(VI) and Several Species of Cr(III)**, *Chromatographia*, **26** (1988) 160-162.
- [40] C.H. Collins, K.E. Collins, R.E. Ackerhalt, **Cation Exchange Separation of ⁵¹Cr-Labelled Species in Aqueous Cr(VI)-Cr(III) Solution**, *J. Radioanal. Chem.*, **8** (1971) 263-267.
- [41] P. Gütlich, G. Harbottle, **Hot-atom Reaction Products in Crystals of Hexa- and Trivalent Chromium Compounds [1]**, *Radiochim. Acta*, **5** (1966) 70-79.
- [42] C. Archundia, C. H. Collins, K. E. Collins, **Speciation of the Reaction Products of Cr(VI) with Formic Acid**, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.*, **146** (1990) 49-56.
- [43] C. Postmus, E.L. King, **The Equilibria in Acid Solutions of Chromium(III) Ion and Thiocyanate Ion**, *J. Phys. Chem.*, **59** (1955) 1208-1216.
- [44] H.S. Gates, E.L. King, **A Study of the Equilibria in Acidic Chromium(III) Chloride Solutions**, *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (1958) 5011-5015.
- [45] M. Ardon, R. A. Plane, **The Formation of a Dinuclear Cr(III) Species by Oxidation of Chromous Solutions**, *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1959) 3197-3200.
- [46] J.A. Laswick, R.A. Plane, **Hydrolytic Polymerization in Boiled Chromic Solutions**, *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1959) 3564-3567.
- [47] M. Ardon, N. Sutin, **The Formation Constant and Aquation Rate of the Nitratopentaaquochromium(III) Ion**, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 2268-2269.
- [48] K.A. Muirhead, G.P. Haight, Jr., **Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Thiocyanate Ion by Chromium (VI)**, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 1116-1120.
- [49] M. Thompson, R.E. Connick, **Hydrolytic Polymerization of Chromium(III). 1. Two Dimeric Species**, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 2279- 2285.
- [50] J.E. Finholt, M.E. Thompson, R.E. Connick, **Hydrolytic Polymerization of Chromium(III). 2. A Trimeric Species**, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 4151-4155.
- [51] H. Stünzi, W. Marty, **Early Stages of the Hydrolysis of Chromium(III) in Aqueous Solutions. 1. Characterization of a Tetrameric Species**, *Inorg. Chem.*, **22** (1983) 2145-2150.

- [52] P.S. Bonato, **Desenvolvimento de Métodos Cromatográficos para a Separação de Espécies Hidrolíticas de Cr(III)**, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (1986).
- [53] C.C. Windmöller, **Aumento de Sensibilidade de Detecção de Espécies Hidrolíticas de Cr(III, por Derivatização Pós-Coluna, Separadas Cromatograficamente**, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (1992).
- [54] L. Spiccia, W. Marty, R. Giovanoli, **Hydrolytic Trimer of Chromium (III). Synthesis through Chromite Cleavage and Use in the Preparation of the "Active" Trimer Hydroxide**, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 2660-2666.

CAPÍTULO 4

OBJETIVOS

Considerando as muitas dúvidas levantadas nos capítulos anteriores sobre o comportamento do Cr(VI) em soluções ácidas, tanto na presença quanto na ausência de agentes redutores conhecidos, bem como as poucas informações sobre os produtos que resultam quando o Cr(VI) desaparece destas soluções, o objetivo principal deste trabalho é fazer um estudo sistemático sobre a estabilidade do Cr(VI) em soluções ácidas bem como sobre os produtos que resultam quando o Cr(VI) desaparece. O estudo da estabilidade do Cr(VI) em meio ácido deverá envolver faixas largas das duas principais variáveis: a concentração de Cr(VI) e a concentração do ácido. Estabeleceu-se, então, as seguintes considerações:

1. O uso do ^{51}Cr como traçador do comportamento do Cr(VI), na faixa de concentração de 10^{-7} a 10^{-3} M.
2. O uso de ácido nítrico para o meio ácido, na faixa de concentração de 10^{-5} a 2 M.
3. A utilização de cromatografia por troca iônica para efetuar a especiação de Cr(VI) e Cr(III) e para separar as diferentes possíveis espécies de Cr(III).

Paralelamente, também foram realizados estudos sobre a redução induzida de Cr(VI) e a estabilidade dos produtos desta redução.

CAPÍTULO 5

PARTE EXPERIMENTAL

5.1 INTRODUÇÃO.

O estudo da estabilidade do Cr(VI) em meio ácido leva implícito o fato de se ter procedimentos de detecção e quantificação que permitam a avaliação em função do tempo de uma dada solução ácida de Cr(VI) sob condições experimentais específicas. Assim, antes do começo do desenvolvimento experimental deste projeto, duas decisões foram adotadas; em primeiro lugar, decidiu-se por um estudo envolvendo procedimentos radioquímicos e, em segundo, foi estabelecida a adoção do método de especificação por troca iônica para a quantificação do cromo, em função do tempo, nos estados de oxidação VI e III. A primeira destas foi tomada apenas em função da facilidade na disposição de equipamento específico já existente no laboratório onde foi desenvolvido. A segunda levou em conta as seguintes considerações: a) estudos prévios [1,2] referentes à influência das resinas de troca iônica no sistema Cr(VI) em meio ácido, b) estudos já realizados [3] ou em andamento [4] na época em que este trabalho começou a ser desenvolvido e c) a eventual influência de solventes orgânicos na estabilidade do Cr(VI) em meio ácido cuja contribuição seria difícil de avaliar.

O presente capítulo descreve os procedimentos e métodos experimentais que foram implementados e usados ao longo do tempo no qual o trabalho de laboratório foi executado. A ordem em que os diferentes itens estão apresentados obedece somente a critérios de apresentação adotados pelo autor e, portanto, não são uma descrição cronológica dos mesmos. Por outro lado, equipamentos específicos, além de aqueles normalmente encontrados no laboratório, tais como balança analítica, placa de aquecimento com agitação magnética, estufa para secagem, bomba de vácuo, forno elétrico, etc. serão oportunamente mencionados ao longo do texto. Também, o uso de reagentes, e soluções preparadas a partir destes, não implicou em algum cuidado ou síntese especial, com a exceção da preparação do $^{51}\text{Cr(VI)}$ e, como no caso do equipamento, sua menção será feita da mesma maneira.

O ponto central deste projeto diz respeito à avaliação da estabilidade das soluções aquosas ácidas de Cr(VI), por sua vez constituídas a partir de $^{51}\text{Cr(VI)}$ ou de uma solução estoque de Cr(VI) estável marcada com $^{51}\text{Cr(VI)}$, diluídas em ácido nítrico de várias concentrações. Mas, como em muitas situações, não foi isento de contratempos. Estes, na tentativa de serem resolvidos, motivaram estudos colaterais que produziram seus próprios resultados, alguns dos quais serão mencionados no presente capítulo em virtude de que não interferem ou modificam o

assunto de interesse principal.

5.2 ACONDICIONAMENTO DE MATERIAIS.

Várias causas são apontadas como responsáveis pela redução do Cr(VI) em meio ácido. Em vista disto, alguns procedimentos básicos, de uso rotineiro no laboratório onde este trabalho foi desenvolvido, foram usados na limpeza e acondicionamento de diversos materiais usados no decorrer do mesmo.

5.2.1 MATERIAIS DE VIDRO DE USO COMUM.

A vidraria de laboratório de uso rotineiro, especificamente aquela usada para medições volumétricas, tais como balões volumétricos, pipetas, buretas e provetas, que por algum motivo foi usada, foi submetida a procedimentos de limpeza recomendados na literatura [5]. Os diferentes materiais foram enchedos com uma solução de etanolato de sódio ou potássio 2 M, preparada a partir de álcool etílico comercial e hidróxido de sódio ou potássio (Carlo Erba), e deixados em contato por um período curto de tempo, aproximadamente 1 a 2 minutos. Após isto, foram exaustivamente enxaguados com água corrente da torneira, lavados com detergente e novamente enxaguados até não mais se observar a presença de espuma, após do que foram novamente enxaguados com numerosas porções, primeiro, de água destilada e, depois, água desionizada (proveniente de um sistema Nanopure da Barnsted). Após a lavagem, os balões volumétricos e provetas foram deixados secar em condições ambiente, enquanto que as pipetas e buretas foram secadas através de vácuo. O mesmo procedimento foi usado para a limpeza de colunas de vidro e tubos de ensaio, usados nos diversos procedimentos de separações cromatográficas por troca iônica e coleção de frações ou estoque de algumas amostras, assim como para garrafas, quer de vidro, quer de polietileno, usadas para o armazenamento de soluções estoque requeridas em diferentes momentos no decorrer deste trabalho.

5.2.2 MATERIAIS DE PTFE E POLIETILENO.

Um pequeno béquer de PTFE, manufaturado na oficina mecânica do Instituto de Química da Unicamp, de capacidade 5 mL e fundo cônico, foi usado em várias ocasiões para a preparação de $^{51}\text{Cr(VI)}$ a partir de $^{51}\text{Cr(III)}$. Por outro lado, pequenos recipientes de polietileno (Wheaton) de capacidade 5 mL foram usados para o estoque das soluções de $^{51}\text{Cr(VI)}$ produzidas. Além destes materiais, agitadores magnéticos recobertos com PTFE foram submetidos ao mesmo procedimento de limpeza. Estudos feitos por Jardim et al. [6] indicaram que a limpeza de materias desta natureza estão sujeitos a fenômenos de adsorção de ácido, o qual é lixiviado posteriormente por contato com outras soluções. Devido a isto, os materiais de PTFE e polietileno foram acondicionados segundo o seguinte procedimento. Os materiais foram primeiramente lavados com detergente e enxaguados com água corrente da torneira até não mais se observar a presença de espuma. A seguir, foram enxaguados repetidas vezes com água destilada e com água desionizada. Após isto, foram colocados dentro de um béquer de vidro de dimensões apropriadas, foi adicionada uma solução de NaOH 0,1 M (Merck p.a.) em quantidade suficiente até cobrir completamente os respectivos materiais, e o béquer de vidro foi tampado com um vidro de relógio. Nessas condições o béquer foi colocado numa placa de aquecimento (Corning modelo PC-351 com agitação magnética) e a solução aquecida até atingir ebulição, condição que foi

mantida por aproximadamente 5 minutos. O aquecimento foi interrompido e deixou-se esfriar a solução a condições ambiente. Antes de esfriar completamente, a solução alcalina foi retirada e substituída por solução nova, repetindo-se o procedimento completo por mais duas vezes. Após a retirada da última porção de solução alcalina a mesma foi substituída por água desionizada, repetindo-se o procedimento completo de aquecimento até ebulição, esfriamento e substituição da água por água nova. Estas lavagens com água desionizada foram repetidas pelo menos seis vezes.

Os materiais de PTFE foram secados em estufa elétrica, permanecendo sempre no béquer no qual foram feitas as lavagens, após o que foram armazenados, até seu uso, em local protegido de poeira. Os recipientes de polietileno e tampas dos mesmos foram deixados secar em condições ambiente, colocados em posição invertida e cobertos sempre por folha de alumínio ou um béquer de dimensões apropriadas. Após de limpos e secos, a parte roscada dos mesmos foi coberta com fita de PTFE, tampados e armazenados, até seu uso, em local protegido de poeira.

5.2.3. MATERIAIS DE VIDRO PARA O ESTOQUE DE $^{51}\text{CrCl}_3$ E SOLUÇÕES ÁCIDAS DE $^{51}\text{Cr(VI)}$.

Pequenos frascos de vidro comum de borossilicato (sem marca específica), com capacidades de 5, 10 e 20 mL, foram usados para o estoque de soluções radioativas de ^{51}Cr , quer para o estoque de soluções diluídas de $^{51}\text{CrCl}_3$ em meio ácido (HCl), quer para o estoque das soluções de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em meio ácido (HNO_3), motivo do presente trabalho. Independente do uso, todos os frascos foram sujeitos ao seguinte procedimento de limpeza e acondicionamento. Primeiramente, os frascos foram lavados com detergente e enxaguados profusamente com água corrente da torneira. A seguir, enxaguados novamente com água destilada e água desionizada. Após isto, os frascos de vidro foram enchidos completamente, mas sem atingir o topo do frasco, com uma solução 1:1 de ácido nítrico (Quimis p.a.) e tampados. Nessas condições foram deixados pelo menos durante 24 horas, depois do que foram exaustivamente enxaguados com água destilada e água desionizada. O procedimento de acondicionamento com ácido não seguiu nenhuma indicação especial, apenas considerou-se prudente não usar o procedimento com etanolato de sódio ou potássio em virtude das possíveis reações que este poderia ter com as paredes do frasco de vidro e que eventualmente tivesse uma influência que dificilmente poderia ser avaliada. Por outro lado, é do conhecimento comum que a maioria dos vidros são inertes aos ácidos, com a exceção do ácido fluorídrico. A lavagem das tampas dos frascos foi simplesmente através de detergente. Após isto, foram munidas com um pequeno disco de PTFE a fim de garantir vedação e, eventualmente evitar o contato direto das soluções ácidas de ^{51}Cr com o material plástico da tampa. Após limpos e secos, os frascos, tampados, foram armazenados, até seu uso, em local protegido de poeira.

5.3 PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS.

Como já mencionado no começo deste capítulo (Sec. 5.1) a grande maioria dos reagentes usados no decorrer deste projeto não foram submetidos a tratamentos especiais sendo quase todos eles da classe para análise, p.a. (ou AG, analytical grade) e usados sem alguma purificação adicional. Mas, visto que impurezas nos reagentes são apontadas como a causa da redução do Cr(VI) em meio ácido, considerou-se prudente que aqueles envolvidos em algum procedimento analítico específico ou requeridos para a preparação de alguma solução especial, especificamente, cloreto de sódio e alguns compostos de Cr(VI), deveriam ser purificados.

5.3.1 PURIFICAÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO.

Do ponto de vista analítico, o uso de um produto de qualidade para análise (p.a.) é satisfatório para a maioria dos propósitos [7] sendo apenas necessária a sua secagem na estufa a 110-120 °C [8]. Entretanto, para se usar como padrão analítico recomendam-se [7,8] procedimentos adicionais de purificação a partir de um produto de qualidade para análise. Especificamente, foi utilizado o procedimento de troca de solvente [7-9] e, para isto, uma solução aquosa saturada de NaCl foi preparada a partir de 20,00 gramas de NaCl (Mallinckrodt p.a.) e 50 mL de água desionizada às condições ambiente. Após agitação a solução foi filtrada através de um funil de vidro de fundo poroso, de porosidade fina. Em seguida, sob agitação constante, adicionaram-se, gota a gota, 50 mL de etanol (Merck p.a.). Do começo da adição do etanol, a cristalização do NaCl na forma de cristais muito finos é imediata. A solução alcoólica foi filtrada e o produto sólido colhido num cadinho de filtração de vidro do tipo Gooch. O NaCl recristalizado foi transferido para um vidro de relógio grande, cuidadosamente espalhado, coberto com folha de alumínio e secado em estufa a 100-110 °C, por aproximadamente duas horas. Após a secagem, o sal recristalizado foi finamente pulverizado num almofariz de vidro, transferido para um cadinho metálico, limpo e seco, submetido a uma secagem adicional a 550 °C em forno elétrico (Marshall-Varian, modelo 901-2075 com controle de temperatura Eurotherm-Varian, modelo 1023) por espaço de duas horas, e depois foi transferido para um pesafiltro e colocado num dessecador até seu uso.

5.3.2 PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS DE Cr(VI).

A cristalização, a partir das suas soluções aquosas, por diminuição na solubilidade por efeito de temperatura ou por troca de solvente, são os métodos recomendados para a purificação de alguns compostos solúveis de Cr(VI) [7-11]. A solubilidade dos dicromatos e cromatos têm uma dependência marcada com o cátion ligado a estes dois ânions. Em geral, os compostos dicromato e cromato de sódio têm uma solubilidade maior, às condições ambiente, que os respectivos compostos de potássio [9,12]. A Figura 5.1 (modificada da referência 12) ilustra claramente o comportamento da solubilidade, em função da temperatura, dos dicromatos e cromatos de sódio e potássio.

Em princípio, considerou-se conveniente que as soluções aquosas de Cr(VI) que fossem preparadas no percurso deste projeto tivessem uma relação mínima de identidade química com a do traçador radioativo de ⁵¹Cr. Neste sentido, o dicromato e o cromato de sódio foram inicialmente considerados. Entretanto, nenhuma tentativa foi feita para purificar o cromato de sódio, devido às dificuldades extremas que são encontradas para sua recristalização, como relatado por Richards e Kelley [13].

5.3.2.1 PURIFICAÇÃO DE DICROMATO DE SÓDIO.

A Fig. 5.1 mostra claramente que, dos quatro compostos mostrados, o dicromato de sódio tem a situação mais favorável em termos da mudança da sua solubilidade em função da temperatura. Esta vantagem é muito relativa, visto que o composto é altamente solúvel, ainda a temperaturas muito baixas, tornando-se numa desvantagem aparente em termos da sua purificação por recristalização a partir das suas soluções aquosas. Por outro lado, os dados sobre a solubilidade do composto em água encontrados em várias referências bibliográficas variam de uma

para outra. Assim, como indica a Fig. 5.1 aproximadamente 160 e 390 gramas ^[12] do dicromato de sódio são dissolvidos em 100 mL de água a 0 e 80 °C, respectivamente, enquanto outra referência ^[9] indica que nessas mesmas condições são dissolvidos 238 e 508 gramas do sal, respectivamente. Independentemente disto, Richards e Kelley ^[13], ressaltam que a recristalização do dicromato de sódio a partir de suas soluções aquosas é um método muito eficiente e conveniente e que o rendimento, visto o alto ponto de ebulição de uma solução saturada (139 °C), é acima do esperado.

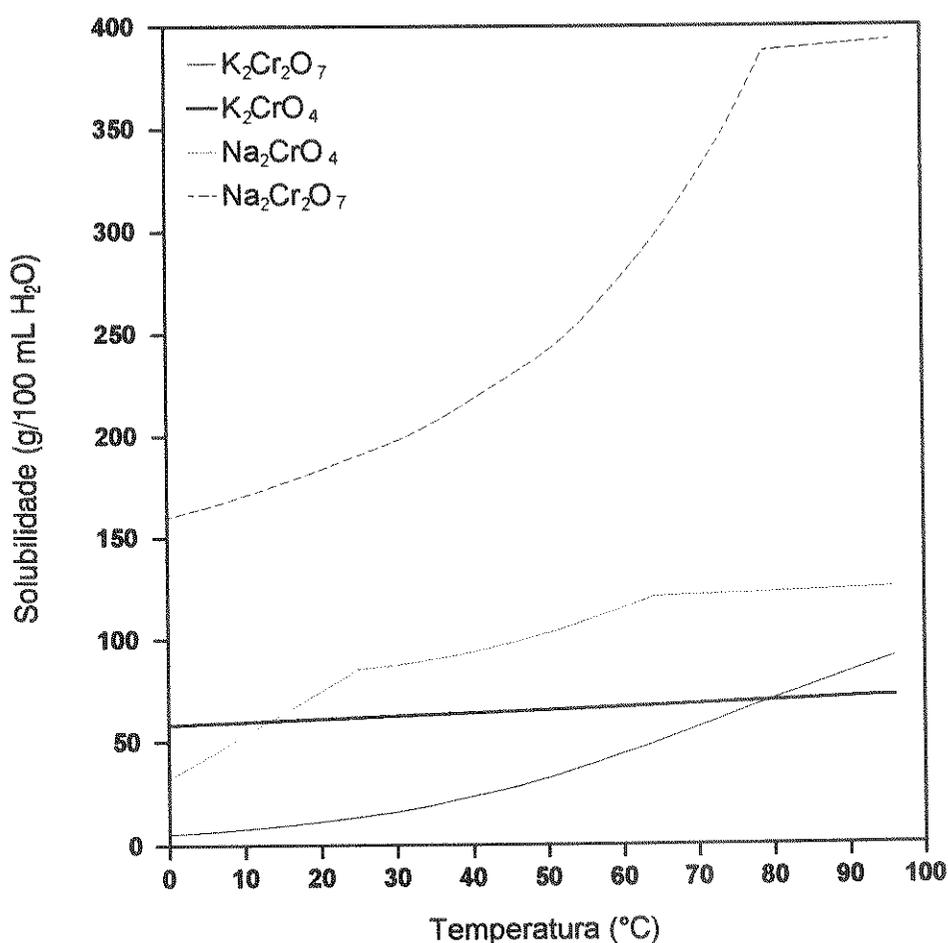


Fig. 5.1 Solubilidade (g/100 mL H_2O) de cromatos e dicromatos de sódio e potássio em função da temperatura (0-100 °C)^[12].

Sob a base dos dados encontrados na literatura específica em química analítica ^[10], a 20,00 gramas de dicromato de sódio dihidratado, $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ (Carlo Erba p.a.) adicionaram-se 5 mL de água desionizada. Em seguida, sob agitação constante, a solução foi aquecida lentamente até se observar a dissolução completa do dicromato (~ 80 °C). A solução quente foi rapidamente filtrada, a vácuo (Primar, modelo 141 tipo 2VC), num funil de vidro com fundo poroso de porosidade fina. Após isto, a solução filtrada foi colocada rapidamente num banho de gelo. Neste ponto, observa-se a formação de cristais grandes. O dicromato de sódio assim recristalizado foi separado do líquido por filtração a vácuo através de um funil de Hartley, munido, entre suas duas partes com um papel de filtro de fibra de vidro (Whatman WFG) levemente úmido. Os cristais separados foram transferidos para um béquer de vidro de dimensões apropriadas. O rendimento obtido no procedimento de recristalização é muito baixo, comparativamente, sendo que muito menos da metade do produto inicialmente dissolvido foi recuperado.

O béquer contendo o produto recristalizado, coberto com um vidro de relógio, foi aquecido lentamente, numa placa de aquecimento, para eliminar o excesso de água. Infelizmente, constatou-se que, após algum tempo sob aquecimento a menos de 90 °C, isto não produziu a eliminação de água mas muito pelo contrário, provocou-se a dissolução dos cristais de dicromato de sódio produzindo-se uma solução de altíssima densidade (xaroposa). Este mesmo produto foi submetido a um aquecimento maior, porém, na medida que a temperatura foi aumentada, a solução densa começou a ferver e, após um certo tempo de aquecimento, observou-se a formação de duas fases, uma sólida na parte superior e uma "líquida" na parte inferior. Com certa dificuldade, parte deste material foi transferido para um pequeno béquer de 2 mL e submetido a um aquecimento ainda maior no forno elétrico. A 200 °C pode se obter o dicromato de sódio na sua forma anidra [14.15]. No forno, pré-aquecido a 40 °C, o produto foi aquecido lentamente, em etapas de 5 °C, até se atingir 200 °C, onde ficou por uma hora. Depois, o produto foi retirado e deixou-se esfriar num dessecador às condições ambiente. Observou-se que, embora o produto apresente uma aparência seca, sua consistência física resultou em um sólido muito difícil de se manusear, ficando fortemente aderido nas paredes do béquer de vidro e apresentando uma dureza extrema, sendo muito difícil sua trituração. Em condições ambientes, gradativamente absorve água.

Em outras tentativas, o produto recristalizado, após a filtração, foi colocado dentro de um dessecador, a vácuo, munido de uma camada de Silica Gel recentemente ativada. Períodos prolongados de estocagem não melhoram, pelo menos aparentemente, a qualidade do produto.

Outras tentativas paralelas, no sentido de melhorar o rendimento de recristalização, foram feitas se aproveitando a propriedade de insolubilidade do dicromato de sódio em outros solventes, especificamente etanol. De maneira similar à preparação da solução saturada antes descrita, a uma dada quantidade de dicromato de sódio dihidratado adicionou-se lentamente água desionizada, às condições ambientes, até se constatar a sua dissolução completa. Em seguida, e sob agitação constante, adicionou-se gota a gota etanol (Merck p.a.). Neste ponto, e de certa forma muito semelhante com as observações descritas para o cloreto de sódio (Sec. 5.3.1), observa-se a formação de cristais pequenos. Entretanto, observaram-se outras mudanças nas características da solução. Observou-se que, na medida que o etanol vai sendo adicionado à solução aquosa de dicromato de sódio, a cor da solução muda também gradativamente, tornando-se uma solução mais escura, comparativamente com a cor vermelha apresentada pela solução aquosa original. Este fato torna difícil de se perceber visualmente o grau de cristalização e, nesse sentido, a quantidade de etanol adicionada foi equivalente à quantidade de água usada na dissolução. Por outro lado, e também na medida que o etanol foi adicionado, observou-se a acumulação de um produto, na forma de partículas muito finas, na superfície da solução. O movimento do líquido, provocado pela agitação magnética, dirige o produto na direção das paredes do béquer de vidro que contém a solução, sendo que estes pequenos cristais ficam fortemente aderidos. Observações similares foram constatadas quando o etanol foi adicionado a uma solução a quente de dicromato de sódio, sendo que a quantidade formada do produto foi maior. Após a adição do etanol, a agitação foi suspensa e por alguns minutos a solução ficou em repouso se deixando sedimentar. Antes de filtrar a solução, a maior parte do produto aderido à parede do béquer foi coletado e estocado. Após a filtração da solução, por meio de um funil de Hartley, observou-se que o filtrado apresentou dois tipos claramente diferentes de produtos, um

na forma de cristais comparativamente maiores, possivelmente o dicromato de sódio hidratado, e um outro, semelhante àquele colhido da superfície da solução antes da filtração. Devido a isto, considerou-se conveniente tentar uma nova recristalização a partir do produto obtido, redissolvendo com água desionizada. Surpreendentemente, a passagem da água através do produto, ainda no funil, dissolveu rapidamente os cristais de tamanho maior, enquanto que o produto mais fino ficou retido no filtro. Na seguinte seção descrevem-se alguns testes feitos sobre este último produto.

É claro que as experiências de recristalização do dicromato de sódio não foram bem sucedidas, devido em parte ao inadequado uso de procedimentos de secagem onde o efeito do aquecimento por si só não garante que um dado produto seja obtido em condições de se manusear livremente. Também, o uso de um agente dessecante de baixa capacidade, como a Silica Gel, foi inadequado neste caso específico do dicromato de sódio altamente higroscópico. Assim, outros procedimentos, tais como secagem a alto vácuo ou o uso de dessecantes de capacidade maior ou uma combinação destes com temperatura poderiam ter proporcionado resultados melhores. Por outro lado, o método de troca de solvente, recomendado em casos específicos onde a solubilidade de um dado composto por si mesma ou em função da temperatura é desfavorável [8], como neste caso, nem sempre produz os resultados desejados.

5.3.2.1.1. CARACTERÍSTICAS DO PRODUTO OBTIDO NA PURIFICAÇÃO DE DICROMATO DE SÓDIO.

Em princípio considerou-se que o produto formado quando o etanol foi adicionado à solução aquosa de dicromato de sódio fosse o dicromato. Por outro lado, surgiu também a possibilidade dele ser uma forma polimerizada do cromato, já que, Richards e Kelley [13] sugerem que a mudança na cor (escurecimento, cor de tinta marrom) observada nas soluções aquosas saturadas de dicromato de sódio devem-se à formação do tricromato. Entretanto, a insolubilidade observada para o produto sugere, em princípio, que tal possibilidade é remota.

Separado da solução aquosa de dicromato de sódio, o produto desconhecido apresentou uma cor marrom escura, com uma consistência pastosa que, em nada lembra os compostos de Cr(VI) sabidamente insolúveis, por exemplo, o cromato de prata de cor vermelho brilhante ou o cromato de chumbo de cor amarela intensa. Cabe notar, novamente, que o produto foi obtido sempre que o etanol foi adicionado à solução aquosa saturada de dicromato de sódio, portanto, sendo uma maneira simples de se preparar. Com o intuito de se indagar um pouco mais a respeito do produto desconhecido, foram feitas algumas análises semiquantitativas e qualitativas através de algumas técnicas analíticas disponíveis no Instituto de Química da Unicamp.

Foi testada a solubilidade do composto em água, ácido perclórico 0,1 M e hidróxido de sódio 0,1 M. A uma pequena porção do produto, sem nenhum tratamento prévio, adicionou-se água desionizada. Após vários dias em contato, o produto permaneceu praticamente insolúvel, no entanto, observou-se que a fase líquida tornou-se levemente laranja com o decorrer do tempo. A uma outra porção do composto (aproximadamente 100 mg), previamente secada a 100-110 °C, juntou-se 10 mL de água desionizada. Estas condições foram mantidas, sob agitação constante, durante 3 dias, após do que filtrou-se a parte insolúvel, a qual após seca (100-110 °C), foi pesada. Neste caso, verificou-se que apenas 18,7% do produto foi dissolvido, sendo que a parte líquida mostrou as mesmas características que no caso sem agitação.

Em outro tipo de testes, três porções do produto foram submetidas a um tratamento térmico a 200, 400 e 600 °C por 30 minutos. A solubilidade das mesmas foi avaliada na maneira anteriormente descrita. Verificou-se que a solubilidade do produto seco a 200 °C e a 400 °C não foi significativamente diferente daquela mostrada pelo produto secado a 100-110 °C, enquanto que o produto aquecido a 600 °C por trinta minutos mostrou uma solubilidade maior, 33,9% foi dissolvido na água.

As solubilidades em ácido perclórico e hidróxido de sódio foram tomadas apenas qualitativamente. Verificou-se também que a grande parte do produto não se dissolve nem em ácido perclórico nem em hidróxido de sódio diluídos.

A parte solúvel do composto foi caracterizada pela espectroscopia UV/VIS (espectrofotômetro HP 8452A (diode array)) na faixa de 190 a 800 nm. O procedimento foi utilizado tanto com a solução do composto desconhecido sem tratamento térmico como as dos compostos aquecidos a 200, 400 e 600 °C. Foram observadas diferenças apenas decorrentes da concentração envolvida na determinação (a que não foi avaliada) e, em todos os casos observou-se um espectro que caracterizou a parte solúvel do produto desconhecido como sendo Cr(VI) em virtude da forte absorção apresentada na faixa de 350 a 400 nm. A Figura 5.2 mostra um espectro típico destas determinações.

Técnicas envolvendo as mudanças nas propriedades físicas e/ou químicas do composto também foram utilizadas. Dois testes foram realizados, a análises termogravimétrica (TGA) feita num aparelho DuPont, modelo 951, na faixa de 20 a 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 25 °C por minuto, e a calorimetria diferencial de varredura (DSC) que foi feita num aparelho DuPont, modelo 910, na faixa de 20 a 600 °C com taxa de aquecimento de 20 °C por minuto. Nos dois casos as amostras estavam sob fluxo constante de nitrogênio. O termograma na Figura 5.3 mostra o resultado obtido da análise termogravimétrica (TGA).

Comparando com outros resultados reportados na literatura [14-16] através da mesma técnica, o termograma da Fig. 5.3 é notadamente diferente de aqueles reportados para os dicromatos de sódio, potássio e rubídio [14-16] e para tricromato e tetracromato de potássio [16]. Entretanto, a mudança rápida na perda de massa observada por volta de 420 °C é em certo sentido similar, pelo menos na faixa de temperatura, às observadas para os policromatos [16].

O resultado encontrado através da calorimetria diferencial de varredura concorda com o da análise termogravimétrica e mostra que por volta de 410 °C é observada uma mudança endotérmica decorrente possivelmente de uma mudança na composição química do produto, que possa ter alguma relação com o aumento na solubilidade do produto observada quando este foi aquecido acima de 400 °C.

O estudo cristalográfico por difração de raios-X, utilizando o método de pó, feito num difratômetro marca Shimadzu, modelo XD3A, com fonte de radiação $K\alpha$ Cu e na faixa de ângulo de 3 a 90° não mostrou evidências da existência de uma estrutura cristalina, indicando portanto que o composto em questão é possivelmente amorfo. Por outro lado, determinações de carbono e hidrogênio realizadas em um aparelho de análise elementar CHN, marca Perkin Elmer, modelo 2400, mostraram que no composto não há a ocorrência de carbono e hidrogênio.

5.3.2.2 PURIFICAÇÃO DE CROMATO DE POTÁSSIO.

Os cromato e dicromato de potássio apresentam alguma vantagem sobre os sais respectivos de sódio em termos da sua purificação por recristalização. Como pode ser observado da Fig. 5.1, tanto o cromato como o dicromato de potássio apresentam somente uma fase de cristalização e, normalmente cristalizam sem moléculas de água de hidratação, o que facilita a sua

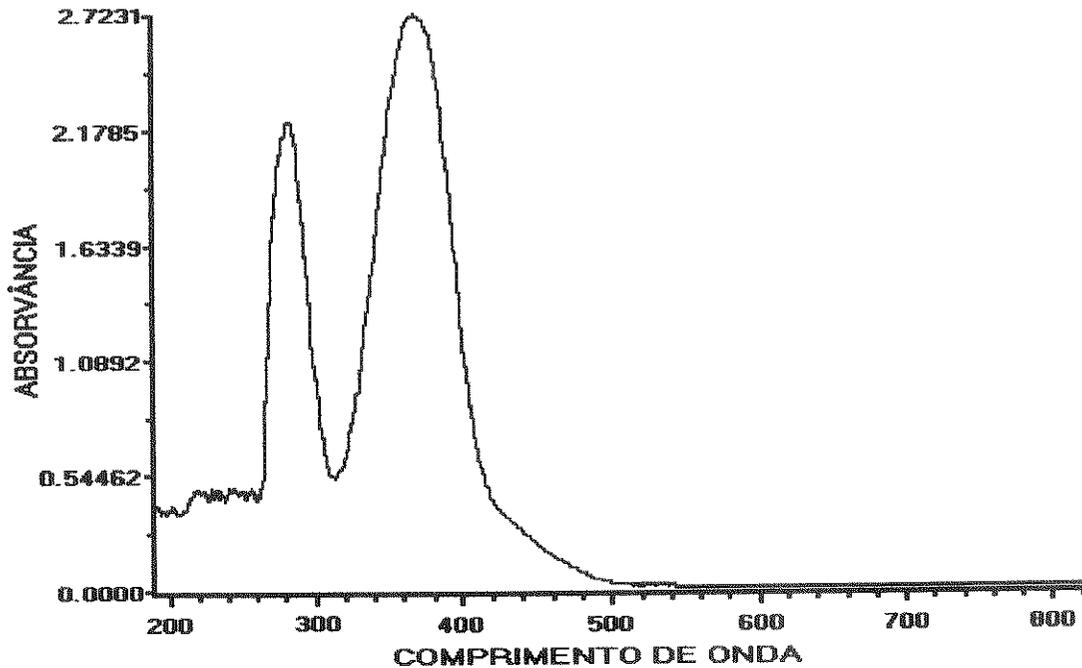


Fig. 5.2 Espectro UV/VIS típico para a parte solúvel do produto obtido na tentativa de purificação de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

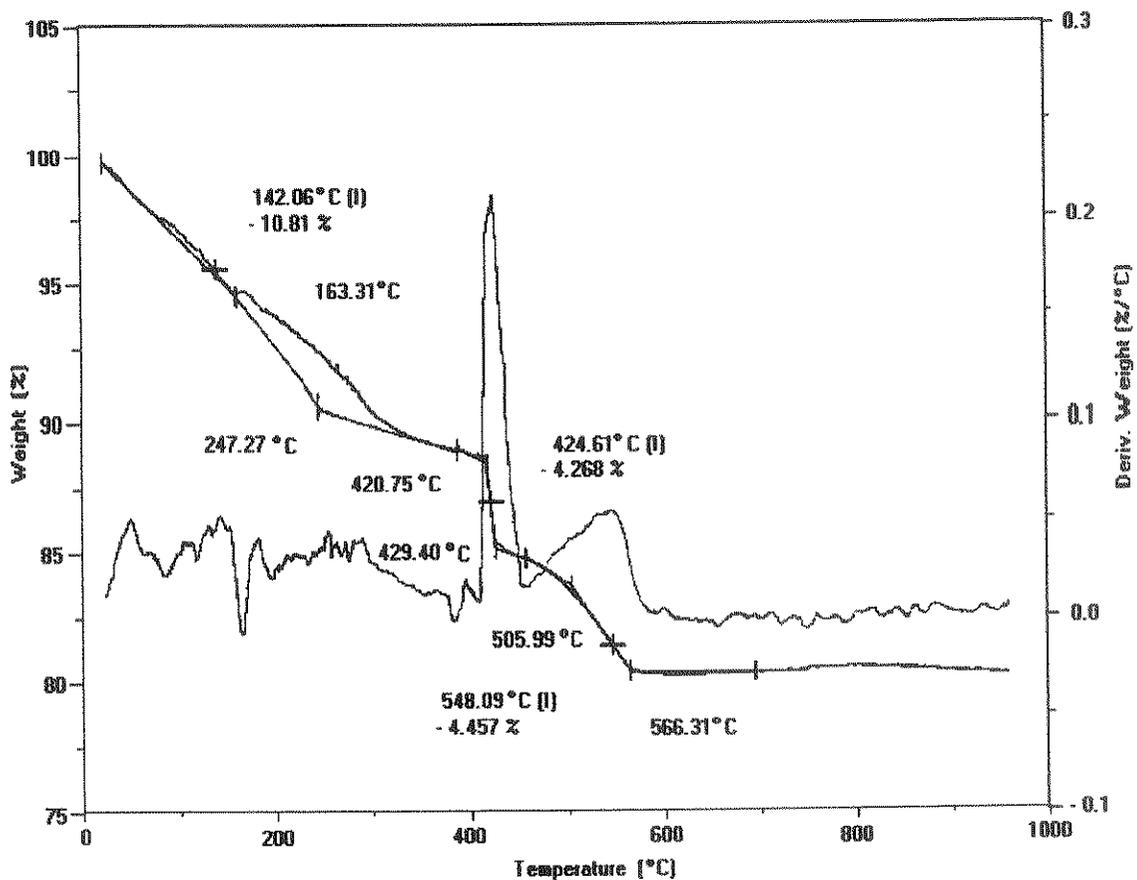


Fig. 5.3 Análise termogravimétrica (TGA) do produto obtido na tentativa de purificação de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. A linha forte é o TGA e a linha fraca a primeira derivada.

obtenção na forma do sal puro e seco. Apesar desta vantagem, o cromato de potássio, dentre os quatro sais considerados na Fig. 5.1, é o composto que apresenta as mudanças mais baixas na sua solubilidade em função da temperatura. Assim, esta desvantagem tem seu efeito no baixo rendimento do método de recristalização a partir de suas soluções aquosas. Por outro lado, os dados de solubilidade encontrados na literatura [7,9,12] apresentam algumas discrepâncias, podendo se obter rendimentos calculados de aproximadamente 20% [7,9] ou 34% [12]. Mas, independentemente disto, o cromato de potássio é insolúvel em outros solventes, como por exemplo o etanol [7,9].

Apenas levando em conta o fator rendimento, decidiu-se purificar o cromato de potássio por recristalização através do método de troca de solvente. Foram pesados 50,00 gramas de cromato de potássio (Ecibra p.a.) que foram dissolvidos lentamente, às condições ambientes, e sob agitação constante, em suficiente água desionizada até se observar a dissolução completa do sal. A solução assim formada foi filtrada através de um funil de vidro com placa porosa de porosidade fina. À solução filtrada, mantida sob agitação constante, adicionou-se etanol (Merck p.a.) gota a gota. Observou-se a formação quase imediata de cristais muito finos. O etanol continuou a ser adicionado até não se perceber cristalização adicional.

O sólido foi separado por filtração a vácuo e colhido num funil de Hartley de fundo poroso e então transferido para um béquer para sua secagem (100-110 °C) em estufa elétrica durante duas horas. Após o resfriamento num dessecador à temperatura ambiente, o cromato de sódio foi triturado num almofariz de vidro e, a seguir, submetido a uma secagem adicional a 170 °C por mais duas horas no forno elétrico. Um rendimento da ordem de 85% foi observado. O material assim purificado foi armazenado, até seu uso, num dessecador.

5.3.2.3 PURIFICAÇÃO DE DICROMATO DE POTÁSSIO.

Algumas recomendações na literatura [10] especializada em química analítica sugerem que o dicromato de potássio de qualidade *para análise* (p.a.) tem uma pureza superior a 99,9% e sob estas condições é satisfatório para a maioria das finalidades, mas se existir alguma dúvida quanto a pureza do sal este deve ser purificado.

O dicromato de potássio apresenta algumas vantagens em termos da sua purificação por recristalização a partir de suas soluções aquosas (Fig. 3.2). Os dados de solubilidade encontrados na literatura [7,9,10,12] são razoavelmente consistentes, sendo que a 0 °C a solubilidade é de 0,05 g/mL enquanto que a 100 °C é de 1 g/mL. Esta mudança da solubilidade em função da temperatura permite a obtenção de rendimentos bons na recristalização a partir de suas soluções aquosas. Para isto, aproximadamente 90 mL de água desionizada, sob agitação constante, foram aquecidos lentamente até se atingir ebulição. Após um pequeno período de tempo nessas condições, adicionaram-se lentamente 80,00 gramas de dicromato de potássio (Riedel & Haën AG). A solução a quente foi rapidamente filtrada a vácuo num funil de placa porosa de porosidade fina. Tanto o funil quanto o recipiente onde a solução filtrada foi coletada foram submetidos a um pré-aquecimento na tentativa de evitar a cristalização do dicromato de potássio. No entanto, sob esta condição, não é possível evitar que parte do material seja cristalizado nas paredes dos materiais de vidro que estão sendo usados devido à diferença de temperaturas entre as paredes e a da solução sendo filtrada. O material cristalizado no funil e no béquer da solução original não foram readicionados à solução filtrada.

A solução filtrada foi reaquecida a fim de solubilizar o dicromato de potássio e, rapidamente colocada num banho de gelo. O sólido, na forma de cristais grandes, foi separado, ainda frio, por filtração a vácuo e colhido num funil de Hartley com fundo poroso. Os cristais assim purificados foram transferidos para um béquer de vidro e secados por duas horas a 100 -110 °C em estufa elétrica. Sob a base do material recuperado, após o resfriamento, uma nova solução saturada foi preparada e o dicromato de potássio recristalizado novamente. A partir do reagente original, três recristalizações foram feitas e, no processo todo, um pouco mais de três quartos do material original foi recuperado. Após a terceira secagem, o dicromato de potássio foi finamente moído num almofariz de vidro e armazenado, até seu uso, num dessecador. Quando este material foi requisitado, quantidades apropriadas foram submetidas a uma nova secagem a 180 -200 °C durante duas horas no forno elétrico, como recomendado na literatura [10,11].

5.4 PURIFICAÇÃO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA.

Alguns tipos de resinas de troca iônica, tanto aniônica como catiônica, foram usados no presente trabalho, todas elas da marca Bio-Rad ® (marca registrada de Bio-Rad Laboratories) e de qualidade para análise (*analytical grade* AG). Estas resinas são fornecidas para a maioria dos propósitos das aplicações analíticas com um alto grau de pureza, visto que são submetidas a procedimentos de purificação do ponto de vista químico e físico. Quimicamente, são purificadas através de uma série de eluições com solventes orgânicos, agentes complexantes, ácidos e bases quimicamente puros, e água para a remoção tanto das impurezas orgânicas como inorgânicas. Fisicamente, as resinas são peneiradas para ter diâmetros de partículas dentro de uma faixa de malha para produzir resoluções cromatográficas reproduzíveis. Quimicamente, as resinas da marca Bio-Rad são as resinas da marca Dowex ® (marca registrada da Dow Chemical Co.) que têm sido submetidas aos procedimentos de purificação antes mencionados [17].

Entretanto, a maioria das resinas de troca iônica, incluindo as denominadas para análise, embora purificadas, podem conter impurezas inorgânicas indesejáveis e algumas vezes traços de intermediários solúveis na água ou material incompletamente polimerizado, e estes devem ser removidos através de lavagens a fim de purificar e condicionar as resinas antes do seu uso [10].

5.4.1 PURIFICAÇÃO DE RESINA DE TROCA ANIÔNICA.

No presente trabalho foi usada a resina de troca aniônica Bio-Rad AG1-X8, 200-400 mesh (106-45 µm), na forma cloreto. Esta resina é fortemente básica com 8% (-X8) de entrecruzamento no co-polímero de estireno-divinilbenzeno e possui grupos funcionais de amônio quaternários ligados na malha do copolímero ($\phi\text{-CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$, onde ϕ representa a matriz do copolímero). A resina AG1-X8 é usada para sorção, troca e separação de ânions inorgânicos e orgânicos de baixa massa molecular (<1000) [17]. Na forma cloreto possui uma boa estabilidade térmica até 150 °C. Em geral, as resinas AG1 apresentam, do ponto de vista químico, boa estabilidade a solventes orgânicos, tais como álcoois, hidrocarbonetos, etc., mas, se oxidam lentamente em solução de HNO₃ 15% a quente ou em peróxido de hidrogênio concentrado e, quando usadas na presença de agentes redutores contendo enxôfre, sofrem quebra da matriz do co-polímero. No tamanho de 200-400 mesh e forma Cl⁻, sua capacidade mínima úmida é de 1,2 meq/mL sendo que, quando apropriadamente colocada em uma coluna deve apresentar uma vazão

de 1,02 mililitros por minuto por centímetro quadrado [17].

Vários procedimentos para a purificação de resinas de troca aniônica são encontrados na literatura [10,11,18]. Em geral, estes implicam a lavagem da resina com soluções ácidas e básicas. Para alguns [11], as resinas de troca aniônica podem ser purificadas por tratamento com ácido clorídrico 1 M, água, hidróxido de sódio 0,5 M e água, repetindo-se o ciclo. Fajgelj e Kosta [18], lavaram 20 mL da resina de troca aniônica Dowex 1-X8, 100-200 mesh, forma Cl⁻; com 100 mL de H₂O, 100 mL de NaOH 2 M, 100 mL de H₂O, 100 mL de NaOH 1 M, 100 mL de H₂O, 100 mL de HCl 1M e 100 mL de H₂O, sendo que, o próprio tratamento diminui a quantidade de cromo na resina de 2,29 µg/g para 0,93 µg/g. Outros autores [10] fazem diferença no tratamento da resina dependendo da sua qualidade. Assim, para as resinas de troca aniônica de "grau padrão" (um tipo de resina de qualidade inferior à resina de grau analítico) o tratamento implica na passagem alternada de ácido clorídrico 2 M e hidróxido de sódio 2 M, intercalando com a passagem de água destilada. Para as resinas de troca aniônica de qualidade superior, se indica [10] um tratamento com ácido clorídrico 1 M e álcali 1 M, sendo que o hidróxido de sódio é recomendado para as resinas fortemente básicas e o de amônio para as fracamente básicas.

Quando há suspeita de que matéria orgânica possa estar presente, alguns autores [11] recomendam que as resinas de troca aniônica sejam lavadas com álcool ou acetona seguida por água morna (a 60 °C para resinas na forma Cl⁻).

No presente trabalho, dois lotes de aproximadamente 40 gramas cada, de resina Bio-Rad, AG1-X8, 200-400 mesh, forma Cl⁻ foram preparados de acordo com o seguinte procedimento.

À resina, num béquer de vidro de dimensões apropriadas, adicionaram-se 150 mL de água desionizada. Submeteu-se a agitação, por meio de um agitador magnético, durante aproximadamente 10 minutos. A seguir, deixou-se sedimentar, após o que, o líquido foi decantado, eliminando-se também as partículas finas de resina que flutuam. Observou-se que o líquido apresentou uma cor ligeiramente amarelada. A resina continuou sendo lavada com várias porções sucessivas de 150 mL de água desionizada até o ponto em que a água de lavagem decantada não apresentou mais evidências da presença da cor.

Após a última lavagem da resina, adicionou-se mais água desionizada, apenas o suficiente para formar uma suspensão densa que foi transferida para uma coluna de vidro cheia com água desionizada. A coluna, de aproximadamente 50 cm de comprimento e 4 cm de diâmetro interno, foi acondicionada na saída com um disco de polietileno poroso (1,7 cm de diâmetro) que serve como suporte para a resina. Uma tampa de rosca acoplada a uma válvula de PTFE foi usada para controlar a vazão. As dimensões da coluna não têm alguma relação especial com a quantidade de resina sendo tratada, usou-se apenas em função da disponibilidade. Ao se transferir a suspensão da resina do béquer, com o auxílio de um bastão de vidro, para a coluna, deixa-se a água na coluna fluir livremente para então se adicionar a resina. Esta operação simples ajuda muito bem à sedimentação da resina formando-se um leito homogêneo. Já na coluna, a totalidade de resina ocupou menos de uma quarta parte do volume disponível na coluna.

Acima da coluna, e ligado através de um tubo de PTFE, instalou-se um funil de separação com torneira como reservatório, onde foram colocadas as soluções ácida e básica, assim como a água desionizada, usadas na purificação da resina. Deixou-se vazar livremente a água que ficou na coluna, após a transferência da resina. Quando o menisco da água atingiu

aproximadamente um centímetro em relação ao topo do leito de resina, abriu-se a torneira no reservatório deixando fluir uma solução de NaOH 1 M (Merck p.a.). Manualmente, ajustou-se a vazão no reservatório com a vazão da coluna, tendo, portanto, sempre uma camada de líquido acima do leito de resina. Um total de 260 mL da solução alcalina foram passados através da resina. Com o contato da solução alcalina com a resina, observou-se uma mudança na cor, tornando-se nitidamente de cor marrom-escura que persiste durante a passagem da solução básica.

Logo depois, a resina foi lavada com várias porções de 100 mL de água desionizada. Quando o pH da solução sendo eluída atingiu um valor entre 8 e 9, monitorado com papel indicador de pH (Merck, pH 0-14) diretamente na saída da coluna, mais 50 mL de água desionizada foram adicionados.

Após a lavagem com a água desionizada, a resina foi tratada com 260 mL de uma solução de HCl 1 M (Merck p.a.). Neste ponto, observou-se que a cor da resina muda novamente, passando da cor marrom-escura adquirida pela passagem da solução alcalina para uma cor amarela, a qual persiste no percurso do contato com a solução de ácido clorídrico. Também, parece ocorrer uma diminuição no volume do leito de resina. A seguir, lavou-se a resina com várias porções de 100 mL de água desionizada e, quando o pH da solução que está sendo eluída atinge um valor entre 3 e 4, monitorado como já descrito, mais 50 mL de água desionizada foram adicionados. Durante a lavagem da resina com a água desionizada, observou-se novamente uma mudança na cor, tornando-se de uma cor marrom-clara. Por outro lado, o volume do leito de resina voltou para aquele observado originalmente. As quantidades indicadas das soluções básica e ácida passadas através da resina foram calculadas de maneira que as quantidades de OH^- e H^+ fossem o dobro, sob a base úmida, da capacidade de troca da resina sendo tratada.

O ciclo que envolve o passo das soluções alcalina e ácida com a intercalação da lavagem com água desionizada foi repetido mais uma vez, sendo que, durante a última lavagem com água, esta foi continuada até se atingir um valor de pH similar ao da água desionizada utilizada. A resina foi removida da coluna e estocada num recipiente de vidro, previamente limpo segundo descrito na Sec. 5.2.1, com o dobro de seu volume de água desionizada. Nessas condições foi armazenada, até seu uso, em geladeira.

5.4.2 PURIFICAÇÃO DE RESINA DE TROCA CATIÔNICA.

5.4.2.1 PURIFICAÇÃO DE RESINA DE TROCA CATIÔNICA NA FORMA H^+ .

No presente trabalho foram usadas as resinas de troca catiônica BioRad AG50W-X8, 100-200 mesh (250-106 μm) e AG50W-X8, 200-400 mesh (150-63 μm), na forma hidrogênio. Esta resina é fortemente ácida com 8% (-X8) de entrecruzamento no copolímero de estireno-divinilbenzeno e possui grupos funcionais sulfônicos ácidos ligados na malha do copolímero ($\phi\text{-SO}_3\text{H}^+$, onde ϕ representa a matriz do copolímero). Particularmente, a resina AG50W-X8 é usada para a separação de aminoácidos e peptídeos pequenos, remoção de cátions e separação de metais [17]. Em geral, possuem uma boa estabilidade térmica até 150 °C e, do ponto de vista químico, apresentam uma boa estabilidade a solventes orgânicos, tais como álcoois, hidrocarbonetos, etc., mas, se oxidam lentamente na presença de HNO_3 15% a quente. Sua capacidade mínima úmida é de 1,7 meq/mL sendo que, quando apropriadamente colocada em uma coluna deve apresentar uma vazão de 1,4 e 0,56 mililitros por minuto por centímetro quadrado para os tamanhos 100-200 e 200-400 mesh, respectivamente [17].

À semelhança das resinas de troca aniônica, vários procedimentos para a purificação de resinas de troca catiônica são encontrados na literatura [10,11,18,19]. Para alguns [11], as resinas de troca catiônica podem ser purificadas colocando-as em contato com ácido clorídrico 4 M após do que devem ser lavadas com água pura duas ou mais vezes.

O mesmo tratamento já mencionado na seção anterior para as resinas de troca aniônica de "grau padrão" é sugerido para as resinas de troca catiônica da mesma qualidade analítica [10]. Já para as resinas de troca catiônica de qualidade superior, sugere-se [10] que estas podem ser tratadas embebendo-as num béquer com mais ou menos o dobro do seu volume de ácido clorídrico 2 M, durante 30-60 minutos, agitando-se ocasionalmente, após, deverão ser lavadas com água destilada ou desionizada até o líquido sobrenadante ficar limpo.

Fajgelj e Kosta [18] indicam um tratamento exclusivamente a base de ácido para as resinas de troca catiônica. Assim, 20 mL de resina Dowex 50W-X8, 50-100 mesh, forma H⁺ foram tratados com 100 mL de H₂O, 100 mL de HCl 2 M, 100 mL de HCl 4 M, 100 mL de H₂O, 100 mL de HCl 2 M e 100 mL de H₂O. Neste caso, a quantidade residual o fundo de cromo na resina caiu de 10,01 µg/g para 0,75 µg/g.

A matéria orgânica que eventualmente possa estar presente nas resinas de troca catiônica pode ser eliminada pela lavagem da resina com álcool ou acetona seguida de água quente [11].

Collins et al. [19] recomendam que as resinas de troca catiônica Bio-Rad AG50W-X8 ou Dowex 50W-X8 (100-200 mesh) sejam tratadas por aquecimento e sob agitação constante em uma solução básica de peróxido de hidrogênio por 30 minutos. Assim, tipicamente, 200 gramas de resina em 300 mL de KOH 2 M, à qual 5 mL de H₂O₂ 30% foram adicionados, foram aquecidas a aproximadamente 70 °C. O H₂O₂ em excesso foi destruído por lavagens com KOH 2 M a quente. Após isto a resina foi lavada primeiro com água e em seguida com HClO₄ 0,1 M. Finalmente, um tratamento com HClO₄ 3 M converte a resina quantitativamente à forma ácida (H⁺).

Andrade [20] modificou o procedimento de Collins et al. [19] para o tratamento de resinas catiônicas, alterando as concentrações de base e ácido e temperatura de aquecimento usadas no tratamento. Por outro lado, introduziu o teste de peróxido de hidrogênio (I⁻ em meio sulfúrico) para verificar a destruição dos resíduos de H₂O₂ e estabeleceu critérios de pH para a finalização das etapas de lavagem com água destilada.

Especificamente, para este projeto, foi seguido rigorosamente o procedimento de Andrade [20], guardando-se as proporções entre a quantidade de resina sendo tratada e as quantidades de substâncias usadas no tratamento, independentemente do tamanho de partícula de resina (100-200 ou 200-400 mesh) a ser purificada. Leves modificações foram observadas decorrentes apenas da quantidade de resina tratada, por exemplo, no número de lavagens com alguma substância específica. Tipicamente, lotes de 50 gramas de resina (uma vez no caso da resina de 100-200 mesh e, duas vezes no de 200-400 mesh) foram purificados.

A resina, num béquer de dimensões apropriadas, foi lavada, sob agitação constante por períodos de 15 minutos, com várias porções de 100 mL de água desionizada. Após cada período de agitação, o agitador foi desligado deixando a resina sedimentar-se completamente e decantando o líquido sobrenadante. Nas primeiras lavagens, observou-se que o líquido sobrenadante torna-se de uma cor levemente laranja. Cinco porções de 100 mL foram necessárias até se obter um líquido sobrenadante sem cor. Com a exceção do tratamento com a solução básica de peróxido de

hidrogênio, todos os períodos de agitação foram de 15 minutos, independentemente da substância adicionada.

Em seguida, adicionaram-se 50 mL de NaOH 1 M (Merck p.a.) e 0,17 mL de H₂O₂ 30% (peridrol Merck p.a.). A mistura foi lentamente aquecida sob agitação constante até se atingir a temperatura de 50 °C e, neste estágio, permaneceu por aproximadamente 1 hora. O aquecimento foi suspenso, mantendo-se a agitação, deixando-se esfriar livremente às condições ambientes. Este tratamento em meio de peróxido alcalino descolora parcialmente a resina, o que é claramente visível tanto pela cor da resina (amarela claro) quanto pela cor do líquido sobrenadante, o qual apresenta uma cor forte laranja-avermelhada. O líquido sobrenadante apresentou um pH 3 (monitorado com papel indicador de pH 0-14 Merck).

Etapas sucessivas de lavagem com porções de 17 mL cada de NaOH 1 M ajudam na remoção do peróxido de hidrogênio residual. A lavagem da resina nestas condições foi feita até se atingir o pH da solução alcalina usada. A cada porção de NaOH 1 M adicionada a cor do líquido sobrenadante vai se evanescendo, enquanto que o pH vai aumentando, de pH 5-6 na primeira lavagem até pH 14 na lavagem número cinco. Neste ponto, a resina muda notavelmente a sua cor, indo desde uma cor amarelada até uma cor nitidamente escura (marrom).

A seguir, a resina foi lavada com várias porções de 50 mL de água desionizada a fim de garantir a remoção completa do peróxido de hidrogênio residual. Na medida que as lavagens com água desionizada foram feitas o pH do líquido sobrenadante diminuiu. A partir da lavagem número quatro, uma alíquota do líquido sobrenadante foi testada contra a presença de peróxido de hidrogênio, com iodeto segundo o procedimento descrito na Sec. 5.5.3. Um total de seis lavagens com água desionizada foram necessárias para se ter uma prova negativa da presença do H₂O₂, enquanto que um total de oito lavagens com água foram realizadas. O líquido sobrenadante, na última lavagem, apresentou um valor de pH 7. Em seguida, a resina foi submetida a uma lavagem em meio ácido com 17 ml de uma solução de HClO₄ 0,1 M (F. Maia p.a.).

A resina foi reconvertida à sua forma original (ácida, forma H⁺) pela adição de 17 mL de uma solução de HClO₄ 4 M (F. Maia p.a.). Em seguida, porções de 50 mL de água desionizada foram adicionadas para efeito de lavagem. Seis lavagens foram necessárias para se atingir o pH 6, correspondente com o da água desionizada. Nestas condições a resina de troca catiônica pode ser estocada por períodos de tempo prolongados, em geladeira, armazenando-se com o dobro de seu volume de água desionizada. Também, pode ser trocada para uma outra forma química. É importante destacar que no procedimento para a purificação de resinas catiônicas recomenda-se que seja feito de maneira contínua. Mas, se por algum motivo tivesse que ser interrompido, isto poderia ser feito após se ter o teste negativo de peróxido de hidrogênio, tendo-se o devido cuidado de deixar a resina embebida em água desionizada e no pH da mesma [21].

5.4.2.2 CONVERSÃO DA FORMA H⁺ PARA A FORMA Na⁺.

O tratamento final para todas as resinas deve ser com uma solução que conduza à resina à forma iônica desejada. Um excesso de uma solução do sal adequado provocará a quase imediata conversão se o íon a ser introduzido na resina tiver uma afinidade mais elevada ou apenas um pouco mais baixa do que a do íon que estiver realmente na resina.

Melo [1] e Collins et al. [2] consideraram a possibilidade de que a especiação de cromo usando resinas de troca catiônica fortemente ácidas provocaria a redução de Cr(VI) a Cr(III) no

percurso da operação mencionada. Melo [1] e Collins et al. [2] encontraram que o Cr(VI) reage lentamente com a resina na forma ácida (H^+). Sendo assim, 2% e 5,5% de Cr(VI), aproximadamente, são reduzidos quando a vazão é de 0,1 e 0,05 mL/min respectivamente. A redução do Cr(VI) a Cr(III) foi também observada [1,2] quando o Cr(VI) foi deixado em contato com a resina por períodos de tempo pré-estabelecidos (1-80 minutos) na presença de $HClO_4$ 0,01 M. Por outro lado, ressaltam [1,2] que uma vazão igual ou maior a 0,2 mL/min ou o uso de resinas catiônicas numa outra forma química (por exemplo Na^+) reduzem sensivelmente os problemas da redução no percurso da especificação de Cr(VI)/Cr(III).

Tais estudos sugeriram a não utilização das resinas catiônicas na forma ácida em nosso trabalho. Após a purificação da resina, descrita na secção precedente (Sec. 5.4.2.1), e na medida em que foi requerido, vários lotes de resina catiônica na forma H^+ , quer AG50W-X8, 100-200 mesh, quer AG50W-X8 200-400 mesh, foram transformadas à forma Na^+ . Para tal efeito, seguiu-se as recomendações indicadas pelo fabricante [17]. Tipicamente, quantidades pré-estabelecidas de resina foram colocadas num béquer e adicionou-se uma solução 1 M de NaOH (Merck p.a.). Diferentemente do procedimento recomendado [17] (em coluna) a resina foi submetida a agitação constante por períodos de 15 minutos. As frações da solução alcalina adicionadas foram as suficientes até completar o equivalente de duas vezes o volume de solução alcalina por cada volume de resina. Após cada período de agitação, deixou-se a resina sedimentar e a solução alcalina foi retirada. A quantidade de solução básica adicionada pode ser estimada a partir do monitoramento do pH do sobrenadante. Ao se atingir um $pH \geq 9$ (monitorado com papel indicador de pH, Merck), indica a conversão total [17] da resina na forma Na^+ e pode-se suspender a adição da solução básica. Seguidamente, a resina foi lavada repetidas vezes com várias porções de água desionizada a fim de se retirar o excesso de base. As lavagens foram interrompidas quando se atingiu o valor do pH da água sendo usada nas lavagens. Nestas condições a resina foi estocada, até seu uso e com o dobro de seu volume de água desionizada, na geladeira.

A performance de uma dada resina de troca iônica, quer aniônica, quer catiônica, depende de vários fatores, entre outros, da qualidade analítica da resina, do grau de entrecruzamento no copolímero, do tamanho da partícula e das condições cromatográficas específicas sob as quais seja usada; sendo que em algumas ocasiões chega se a ter variações de um lote para outro. No caso específico deste projeto esta não foi a exceção, dois lotes da resinas de troca catiônica AG50W-X8, 100-200 mesh e AG50W-X8, 200-400 mesh, respectivamente, foram testados a fim de se avaliar o seu desempenho frente à separação de espécies hidrolíticas de Cr(III). Duas amostras provenientes de uma mesma solução ácida de Cr(VI) foram analisadas por cromatografia de troca catiônica segundo o procedimento que será descrito em secções subseqüentes. O resultado destas análises são mostrados na Figura 5.4 (não são mostradas as condições específicas de eluição), onde observou-se uma diferença significativa no comportamento das resinas em questão, frente ao método de separação específico. Estes resultados induziram a escolha da resina de troca catiônica AG50W-X8, 200-400 mesh, que foi quase que exclusivamente usada ao longo deste projeto.

5.5 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.

Motivados por diferentes circunstâncias (por exemplo, purificação de soluções salinas de Cr(VI), possível presença de H_2O_2 no tratamento de resinas, presença de matéria orgânica na água) vários testes qualitativos e quantitativos foram usados, visando colocar em evidência a

identificação ou presença de um dado íon de interesse.

5.5.1 TESTE DO ÍON CLORETO.

Usando a bem conhecida reação dos íons cloreto com os íons prata para a formação do produto insolúvel AgCl ($K_{ps} = 1,56 \times 10^{-10}$) [5] a presença de cloreto foi evidenciada sob a base desta reação, seguindo procedimentos descritos na literatura [22].

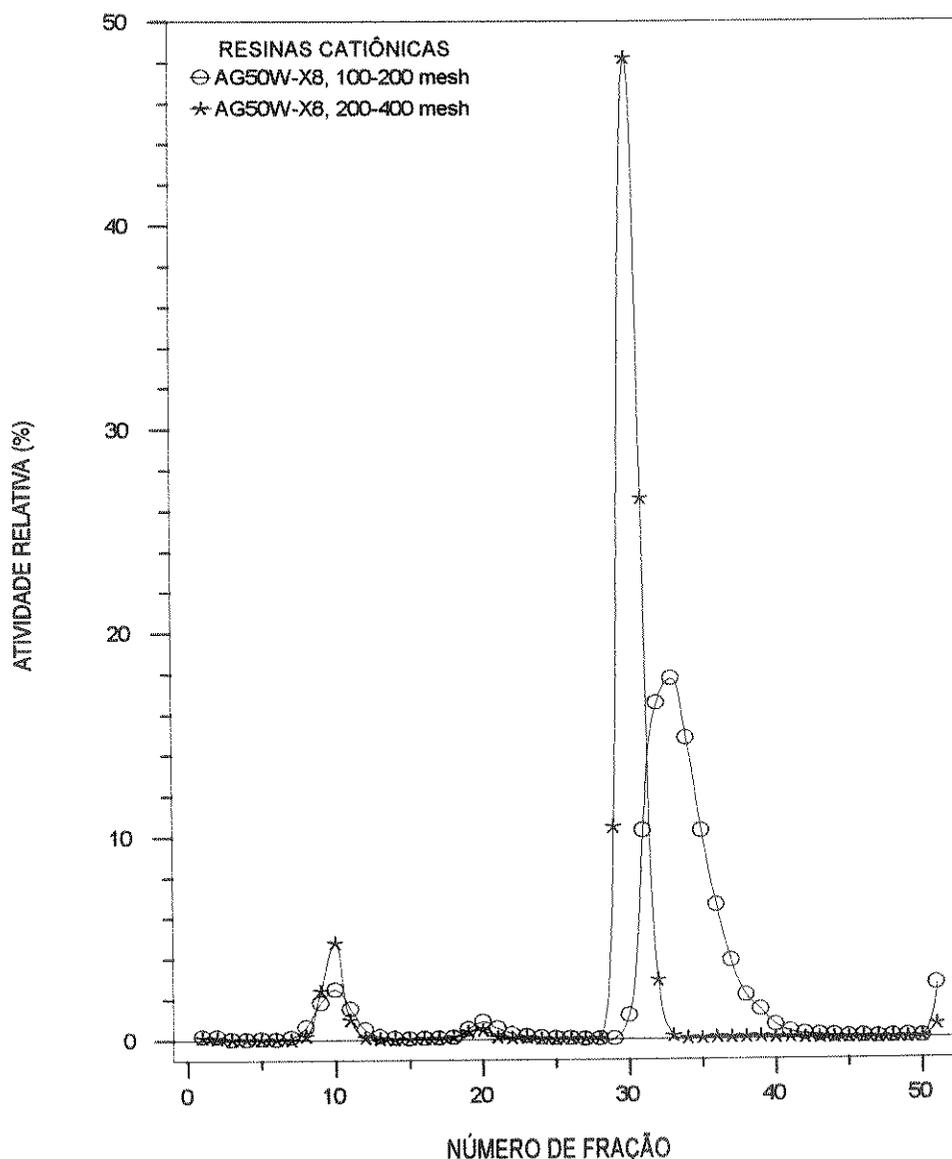


Fig. 5.4 Avaliação das resinas de troca catiônica AG50W-X8, 100-200 mesh e AG50W-X8, 200-400 mesh frente à separação por cromatografia de troca catiônica de espécies hidrolíticas de Cr(III).

A amostra a ser analisada, ou uma alíquota da mesma, foi acidificada com 1 a 3 gotas de ácido nítrico concentrado (Quimis p.a.). Adicionou-se, em seguida, algumas gotas da solução de AgNO_3 5% (Fisher AG). A formação de um precipitado de cor branco evidencia a presença do íon cloreto na solução testada.

5.5.2 TESTE DO ÍON SULFATO.

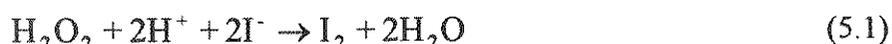
A reação entre os íons sulfato e bário (II) produz o composto insolúvel BaSO_4 ($K_{ps} = 1,0 \times 10^{-10}$) [5]. Sob a base desta reação, foi preparada uma solução de BaCl_2 3%, pesando o sal

dihidratado, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt p.a.) e dissolvendo em água desionizada. A solução a ser analisada foi acidificada com algumas gotas de ácido nítrico concentrado (Quimis p.a.), verificando-se que a solução fosse ácida usando papel indicador de pH 0-14 (Merck). A seguir, algumas gotas da solução de BaCl_2 3% foram adicionadas. A formação de um precipitado de cor branca coloca em evidência a presença do íon sulfato.

5.5.3 TESTE DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.

5.5.3.1 TESTE COM IODETO.

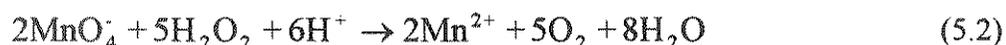
O peróxido de hidrogênio reage com os íons iodeto em solução ácida segundo a reação:



A velocidade da reação é relativamente lenta, mas a adição de um catalisador, tal como o molibdato de amônio, a torna quase instantânea. Uma solução de iodo em iodeto aquoso transmite uma cor de amarela intensa a castanha às suas soluções, sendo que muitas vezes o iodo serve como seu próprio indicador. Entretanto, o teste torna-se muito mais sensível com o uso de uma solução de amido como indicador. A reação do amido com o iodo na presença do iodeto forma um complexo de cor azul intenso o qual é visível ainda quando a concentração de iodo é da ordem de 10^{-5} M e a concentração de iodeto maior que 10^{-4} M [10]. No caso específico, a uma alíquota de 5 mL da amostra a ser analisada adicionaram-se 2 mL de uma solução de H_2SO_4 2 M (Merck p.a.). Com agitação constante, uma quantidade, entre 0,2 e 0,4 gramas, de iodeto de potássio (Merck p.a.) foi adicionada. Em seguida, 1 gota de molibdato de amônio 3%, preparada a partir do sal tetra hidratado (Vetec p.a.), foi adicionadas. Por último, 3 gotas de uma solução de amido solúvel 1% (May & Baker) foram adicionada. O aparecimento da cor azul intensa, característica do complexo amido-iodo, caracteriza a presença do peróxido de hidrogênio de acordo com a Eq. 5.1.

5.5.3.2 TESTE COM PERMANGANATO.

Outro método para se determinar peróxido de hidrogênio é a titulação em meio ácido das suas soluções aquosas com uma solução de permanganato. A seguinte reação ocorre quando a solução de permanganato é adicionada à solução de peróxido de hidrogênio, acidificada com ácido sulfúrico diluído [10]:



No ponto final, as soluções aquosas ácidas de peróxido de hidrogênio, incolores, tornam-se cor-de-rosa, a qual deverá ser permanente, indicando que todo o peróxido foi consumido. Não obstante, a aplicação específica deste método na determinação de peróxido de hidrogênio sofre desvantagem da interferência provocada pela presença de outros agentes redutores que competem com o peróxido e que, também, reduzem o MnO_4^- violeta a Mn^{2+} incolor, como, por exemplo, nos casos seguintes [10]:





A presença de matéria orgânica também pode interferir e provoca um ponto final evanescente na titulação [10].

No caso específico, uma alíquota de 5 mL da amostra a ser analisada foi acidificada com 2 mL de uma solução de H_2SO_4 2 M (Merck p.a.). A amostra acidificada foi submetida a agitação para sua homogenização e, então, com o líquido em repouso, adicionou-se uma gota de uma solução de KMnO_4 0,01 M (Ecibra p.a.). Neste ponto, a solução torna-se levemente cor-de-rosa. A seguir, a solução foi agitada novamente e, após, observada por algumas horas a fim de se constatar a perda, ou não, da cor da mesma. A permanência da cor é interpretada como a ausência de agentes redutores.

5.5.4 DETERMINAÇÃO DE CLORETO.

Numa determinada parte deste trabalho colocou-se a hipótese de uma possível interferência dos íons cloreto no comportamento de soluções ácidas de Cr(VI) preparadas a partir de soluções salinas de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$. Esta, e outros fatos que posteriormente serão analisados, motivaram a necessidade de se ter um método analítico para a determinação quantitativa de íons cloreto.

Sem dúvida, para a determinação do íon Cl^- , os métodos argentométricos são os mais populares [10,11]. Mas outros métodos, tais como os mercurimétricos, podem, também, ser aplicados com esta finalidade [10,23]. A adição de uma solução de nitrato de mercúrio(II) a uma solução de íons cloreto provoca a formação de vários complexos, tais como, HgCl_4^{2-} , HgCl_3^- , HgCl_2 e HgCl^+ , dos quais HgCl_2 é o mais estável. Depois que o cloreto na solução problema é convertido no cloreto de mercúrio(II), os íons Hg^{2+} livres podem ser detectados através de um indicador apropriado [23]. O uso da difenilcarbazida, difenilcarbazona ou indicadores mistos destas com outros indicadores são os mais recomendados [10,23]. A difenilcarbazona comporta-se como um ácido fraco, o que implica que a acidez é um fator importante [23] e, especificamente, reage com os íons Hg^{2+} , formando compostos que têm uma cor violeta característica.

No caso particular deste trabalho foi preparada uma solução de nitrato de mercúrio(II) de concentração aproximada 0,01 M, pesando o sal monohidratado $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (QM p.a.) que foi dissolvido lentamente com várias porções de uma solução aquosa diluída de ácido nítrico (Quimis p.a.) (500 mL de água desionizada acidificada com 20 mL de uma solução de HNO_3 2 M). Após a transferência completa da solução aquosa diluída de ácido nítrico, o volume foi completado até 1 L com água desionizada. A solução aquosa ácida de nitrato de mercúrio(II) foi padronizada usando uma solução aquosa padrão de cloreto de sódio [8] (Mallinckrodt p.a.) com uma solução 1% de difenilcarbazona (Fluka AG) em etanol (Merck p.a.) como indicador. A média das três determinações deu uma solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ $9,88 \times 10^{-3}$ M.

A partir da solução de cloreto de sódio, na qual a concentração de íons cloreto é conhecida, foram feitas várias diluições. As soluções preparadas foram tituladas com a solução aquosa ácida de nitrato de mercúrio(II). A **Figura 5.5** mostra os resultados destas determinações em termos da concentração de íons cloreto, expressa em g/mL, contra o volume gasto, em mL, da solução ácida de nitrato de mercúrio(II). A linha sólida na **Fig. 5.5** foi traçada a partir dos

resultados da regressão linear (coeficiente de regressão 0,9999) de acordo com a seguinte equação:

$$[\text{Cl}^-] = 0,28033 \times 10^{-4} V + 2,84 \times 10^{-8} \quad (\text{g/mL}) \quad (3.5)$$

onde V representa o volume (mL) de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ gastos numa titulação.

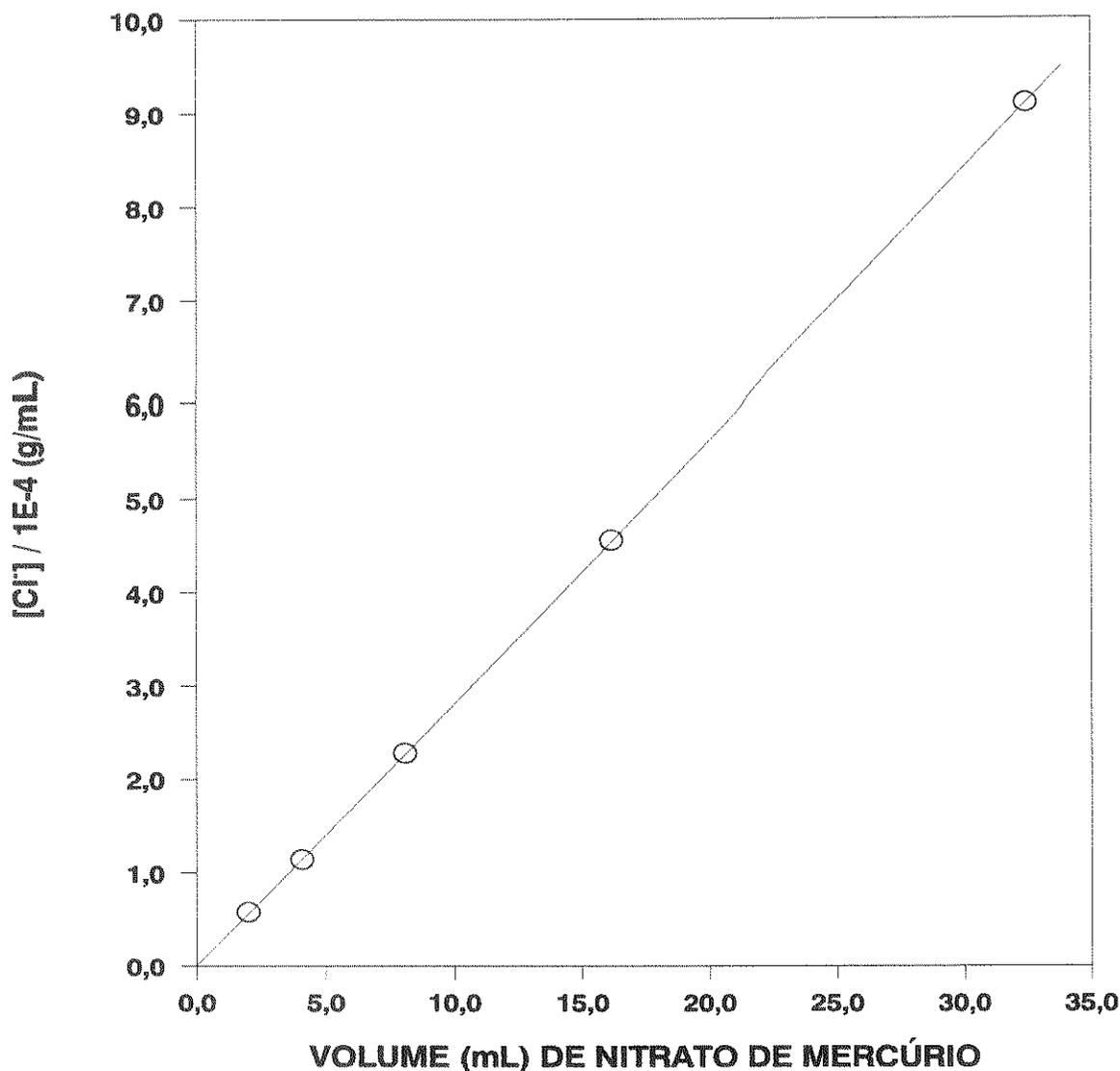


Fig. 5.5. Linha de calibração para a determinação quantitativa de íons cloreto (g/mL) como uma função do volume gasto (mL) de uma solução aquosa de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Em comum com outros métodos, o procedimento mercurimétrico para a determinação de cloreto sofre interferência de outros íons. Especificamente, o cromato reage com a difenilcarbazona, formando compostos coloridos. Assim, a possível presença de cromato foi avaliada qualitativamente. Uma solução de K_2CrO_4 1 M (Ecibra p.a.) foi usada para preparar, por sucessivas diluições, nove soluções de 0,2 M a 1×10^{-7} M em Cr(VI). Um tubo contendo 5 mL de água desionizada foi usado como branco. A seguir, 1 mL da solução alcoólica 1% de difenilcarbazona foi adicionado a cada tubo. A reação do cromato com a difenilcarbazona torna a solução de uma cor vermelha-marrom, a qual foi percebida até uma concentração da ordem de 10^{-5} M em Cr(VI). Já para as últimas diluições não foi possível distinguir diferença alguma entre estas e o branco de água desionizada. O complexo formado entre o cromato e a difenilcarbazona,

embora instável, torna-se visível por um tempo suficiente como para se perceber a sua formação. Na realidade, este teste não foi muito útil na faixa de concentrações acima de 10^{-4} M, visto que tais soluções são, por si mesmas, coloridas o suficiente como para se perceber a presença do cromato a simples vista, sendo a sua faixa de utilidade restringida para as concentrações de 6×10^{-5} M e 1×10^{-5} M em Cr(VI).

5.6 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

3.5.2 COLUNAS PARA PURIFICAÇÃO, ESPECIAÇÃO E SEPARAÇÃO DE Cr(VI) E Cr (III).

Algumas variantes da cromatografia por troca iônica foram usadas na maior parte da execução deste projeto. Em ocasiões, resinas de troca iônica foram usadas simplesmente como filtros iônicos (com a finalidade de retenção de um ou mais íons), enquanto que, em outras, com a finalidade da separação de várias espécies iônicas.

Em qualquer um dos casos, foram usadas colunas de vidro (construídas no Instituto de Química da UNICAMP), acondicionadas com elementos apropriados para o suporte da resina (disco de polietileno poroso) e control da vazão (válvula de PTFE). Todas as colunas utilizadas, independentemente da finalidade destinada, apresentam o mesmo formato de manufatura, mostrado na **Figura 5.6**. A **Tabela 5.1** mostra o tipo, dimensões e finalidade das diferentes colunas utilizadas, onde as dimensões correspondem diretamente com as definidas no rodapé da **Fig. 5.6**. Para as colunas do tipo I, a válvula utilizada foi diferente à mostrada na **Fig. 5.6**, sendo neste caso feita de polietileno e acoplada pela parte externa do tubo de enchimento.

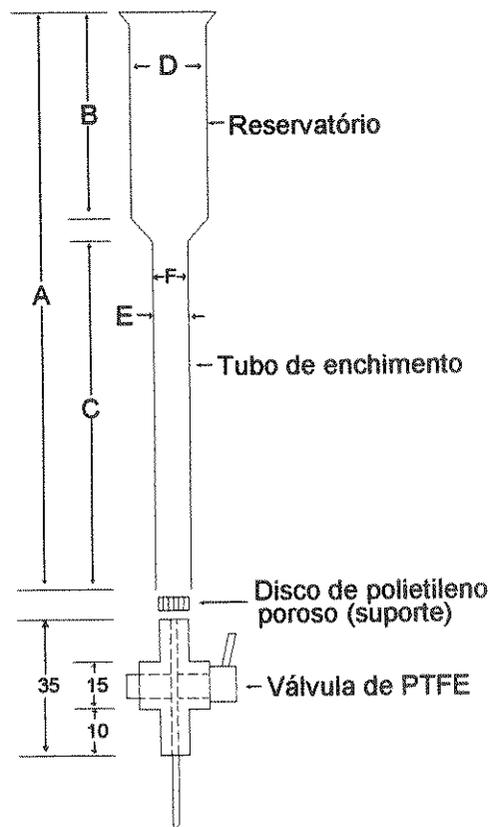


Fig. 5.6 Desenho típico de uma coluna de vidro usada para a purificação, especificação e separação de Cr(VI) e Cr(III). A: Comprimento da coluna, B: Comprimento do reservatório, C: Comprimento do tubo de enchimento, D: Diâmetro interno do reservatório, E: Diâmetro externo do tubo de enchimento e F: Diâmetro interno do tubo de enchimento. As dimensões da válvula de PTFE são em mm.

As colunas sempre foram usadas nas condições ambiente de temperatura e pressão do laboratório. Estes tipos de coluna, já foram reiteradamente utilizadas no nosso laboratório, por exemplo [20,24,25], recomendadas por outros autores [18,19,26] ou até adquiridas diretamente dos fornecedores especializados [17].

Tabela 5.1 Tipo, dimensão e finalidade das diferentes colunas de vidro utilizadas segundo o esquema da Fig. 5.6.

| TIPO | DIMENSÕES (mm) | | | | | | FINALIDADE |
|------|----------------|-----|-----|----|-----|---|--|
| | A | B | C | D | E | F | |
| I | 50 | 20 | 25 | 10 | 4 | 2 | PURIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES ISOTÔNICAS DE Na ₂ ⁵¹ CrO ₄ |
| II | 100 | 40 | 40 | 25 | 6,5 | 4 | PURIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES ISOTÔNICAS DE Na ₂ ⁵¹ CrO ₄ |
| III | 150 | 50 | 90 | 15 | 10 | 5 | ESPECIAÇÃO DE Cr(VI)/Cr(III) |
| IV | 215 | 100 | 100 | 15 | 10 | 5 | SEPARAÇÃO DE ESPÉCIES DE Cr(III) |

5.6.2 MEDIDAS DE RADIOATIVIDADE.

A maioria dos núclídeos conhecidos até hoje são radioativos. Atingem a sua estabilidade pelo decaimento radioativo, fenômeno onde um núcleo transforma-se em outro em função do tempo. Cada radionuclídeo tem a sua probabilidade de decaimento característica, que é determinada pelas propriedades do núcleo atômico e independe do seu estado físico ou químico.

Quando um núcleo decai, passando para um estado mais estável, pode fazê-lo de duas formas: (1) o nuclídeo pai passa diretamente ao estado fundamental do nuclídeo filho, por emissão de partículas alfa (α), ou beta (néutron, β^- , ou pósitron, β^+) ou através do processo de captura de elétrons (ϵ ou CE), não havendo emissão de energia na forma de fótons gama e (2) o nuclídeo pai decai para um nível de energia superior ao nível fundamental do nuclídeo filho como consequência de algum dos processos em (1) para, em seguida, atingir o estado fundamental do nuclídeo filho pela emissão de fótons gama que podem ser apropriadamente medidos.

No nosso caso, praticamente a totalidade deste projeto foi feito sob fundamentos radioquímicos, usando-se o princípio da marcação radioativa e aceitando que o comportamento químico da marca radioativa é idêntica da sua contraparte estável. Para tal efeito usaram-se as propriedades radioativas do isótopo com massa 51 do cromo, ⁵¹Cr. Entretanto, outros isótopos são conhecidos e a Tabela 5.2 mostra uma listagem dos isótopos deste elemento [27].

O caso do ⁵¹Cr é um exemplo do tipo de decaimento indireto segundo a maneira (2), acima mencionada. O ⁵¹Cr resultante da reação nuclear ⁵⁰Cr(n, γ)⁵¹Cr, que é uma das principais fontes de produção, embora existam outras [28], decai para o ⁵¹V. O decaimento se processa via dois caminhos (ver Figura 5.7), sendo que por um deles aproximadamente 90% dos decaimentos vão diretamente ao estado fundamental do ⁵¹V através do processo de captura de elétrons, envolvendo 752 keV de energia. Pelo outro, da ordem de 10% dos decaimentos acontecem para o estado excitado do ⁵¹V, que, ao decair para seu estado fundamental, emite raios γ com energia de 320 keV, sendo esta a radiação mais conveniente para medir a radioatividade do ⁵¹Cr.

Outros dados referentes à meia vida do ⁵¹Cr, diferentes daquele citado na Tabela 5.2, podem ser encontrados na literatura e tabelas de dados nucleares [9,29-33], todos dentro de uma

faixa relativamente estreita de valores, 27,3 a 27,9 dias. Para efeito do cálculo envolvendo o decaimento radioativo do ^{51}Cr , neste trabalho adotou-se o valor de 27,8 dias para a meia vida, escolha feita apenas em função deste ser um dos valores mais citado.

Tabela 5.2 Isótopos do cromo [27].

| Isótopo | Abundância | Meia vida ^a | Decaimento | Energia (keV) |
|------------------|------------|------------------------|---------------------|--------------------------------|
| ^{43}Cr | artificial | 21 ms | β^+ | |
| ^{44}Cr | artificial | 53 ms | β^+ | |
| ^{45}Cr | artificial | 50 ms | β^+ | |
| ^{46}Cr | artificial | 260 ms | β^+ | |
| ^{47}Cr | artificial | 462 ms | β^+ | γ : 87 |
| ^{48}Cr | artificial | 21,93 h | ϵ | γ : 308; 112 |
| ^{49}Cr | artificial | 42,2 m | β^+, ϵ | γ : 91; 153; 62 |
| ^{50}Cr | 4,345 % | | | |
| ^{51}Cr | artificial | 27,702 d | ϵ | γ : 320 |
| ^{52}Cr | 83,789 % | | | |
| ^{53}Cr | 9,501 % | | | |
| ^{54}Cr | 2,365 % | | | |
| ^{55}Cr | artificial | 3,497 m | β^- | γ : 1528; 2253 |
| ^{56}Cr | artificial | 5,94 m | β^- | γ : 84; 27 |
| ^{57}Cr | artificial | 21,1 s | β^- | γ : 83; 850; 1752; 1535 |
| ^{58}Cr | artificial | 7,0 s | β^- | γ : 683; 126; 290; 520 |
| ^{59}Cr | artificial | 740 ms | β^- | γ : 1239; 112 |
| ^{57}Cr | artificial | 0,57 s | | |

^a ms, milisegundos; s, segundos; m minutos; h, horas e d, dias.

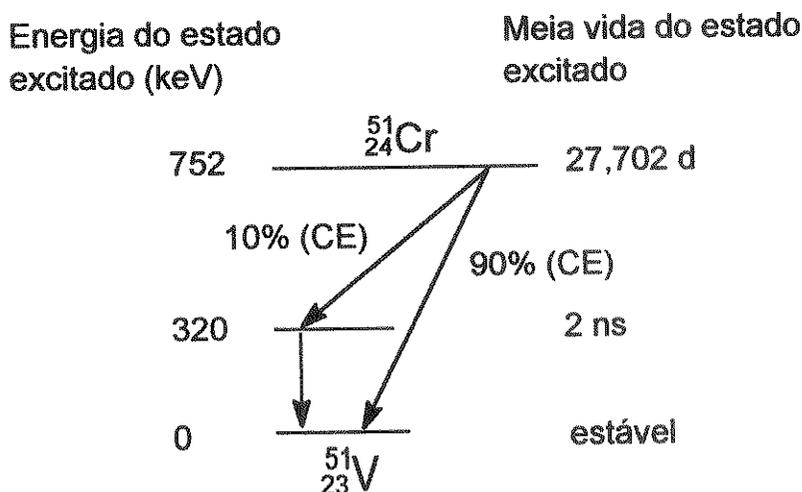


Fig. 5.7 Esquema de decaimento do radionuclídeo ^{51}Cr para ^{51}V por captura de elétrons.

A energia do raio gama é característica do radioisótopo que a emite e um excelente instrumento para se contar as radiações gama é o espectrômetro de cintilação sólido, ilustrado pelo diagrama de blocos da Figura 5.8.

Os cintiladores são próprios para a detecção da radiação gama, apresentando alta eficiência. O cristal de cintilação (no nosso caso, de tipo poço, que aceita os tubos de ensaio contendo as soluções a serem medidos), é um monocristal de NaI dopado com Tl, revestido com um cilindro metálico (aço inoxidável, alumínio ou berílio), que transforma a energia da radiação

gama em fótons de luz visível. O número destes fótons produzidos é diretamente proporcional à energia da radiação gama absorvida pelo cristal. Os fótons, por sua vez, são transformados numa corrente de elétrons que são acelerados e multiplicados através do tubo fotomultiplicador.

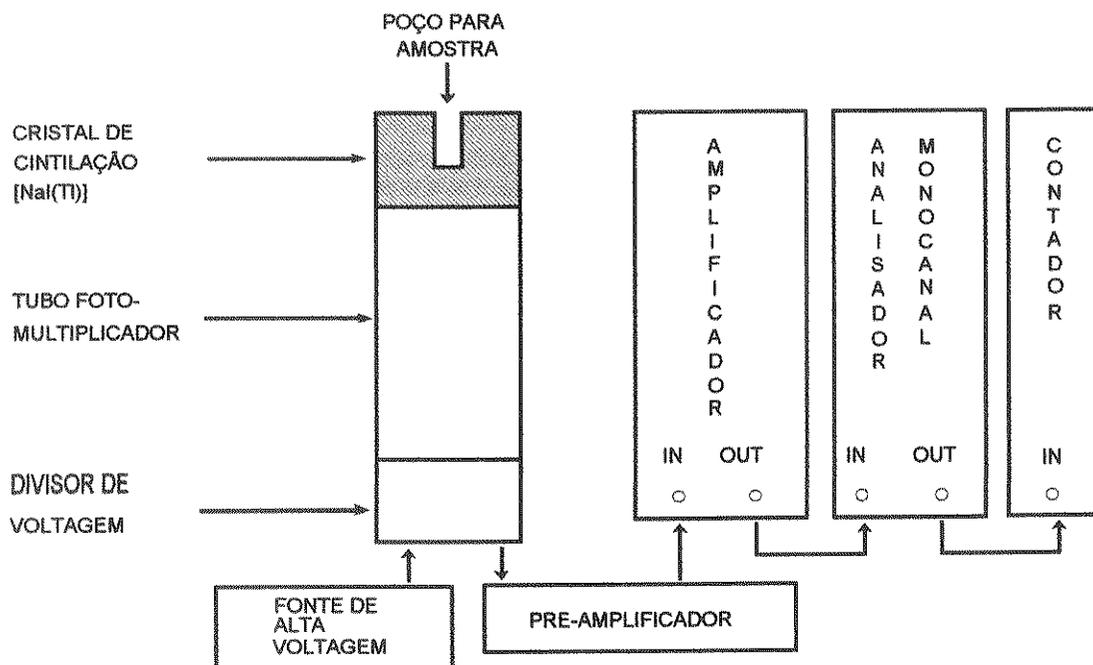


Fig. 5.8 Diagrama de blocos de um sistema de contagem de raios γ (espectrômetro de cintilação sólido).

A corrente de elétrons, transformada num pulso elétrico que é diretamente proporcional à energia do raio γ original, entra no pré-amplificador, passando posteriormente para o amplificador, que atua no sinal do pré-amplificador, mudando a forma e o tamanho do pulso.

Contando os pulsos que chegam desde o amplificador até o analisador monocanal, e que passam através de uma "fenda de energia" previamente selecionada, obtém-se o espectro de altura de pulsos para um dado radioisótopo. Este espectro proporciona a informação através da qual acertam-se as condições do sistema monocanal para a contagem de um radioisótopo de interesse. A região particular selecionada no analisador monocanal registra os pulsos em um contador e é daqui que se obtém os resultados das medidas de radioatividade presentes nos tubos colocados no poço do cristal de cintilação.

Foram revisadas e avaliadas as condições de operação de dois sistemas de detecção (denominados arbitrariamente como SISTEMA 1 e SISTEMA 2) com características semelhantes em relação à eletrônica associada mas com dois detectores diferentes. O seguinte grupo de módulos, os quais constituem o esquema mostrado na Fig. 5.8 foram usados: 1) Detector de cintilação sólido de NaI(Tl), 2"x2", tipo poço da Bicon Corporation, Modelo MW2/2; 2) Fonte de alta voltagem, EG&G ORTEC, Modelo 456; 3) Pré-amplificador, EG&G ORTEC, Modelo 113; 4) Amplificador, EG&G ORTEC, Modelo 570; 5) Analisador monocanal, Hewlett Packard, Modelo 5583A; 6) Relógio e Contador, EG&G ORTEC, Modelo 871 e 7) Bin com fonte de poder, Brasele Eletrônica S.A., Modelo SE13-12.

Em termos operativos, a diferença entre os sistemas de detecção foi somente na voltagem de operação dos detectores usados; enquanto que o detector usado no SISTEMA 1 foi

operado a 950 volts, o SISTEMA 2 foi a 720 volts. Este último foi determinado previamente usando os procedimentos recomendados na literatura específica sobre a instrumentação nuclear [34,35]. Os resultados desta avaliação são mostrados na **Figura 5.9**.

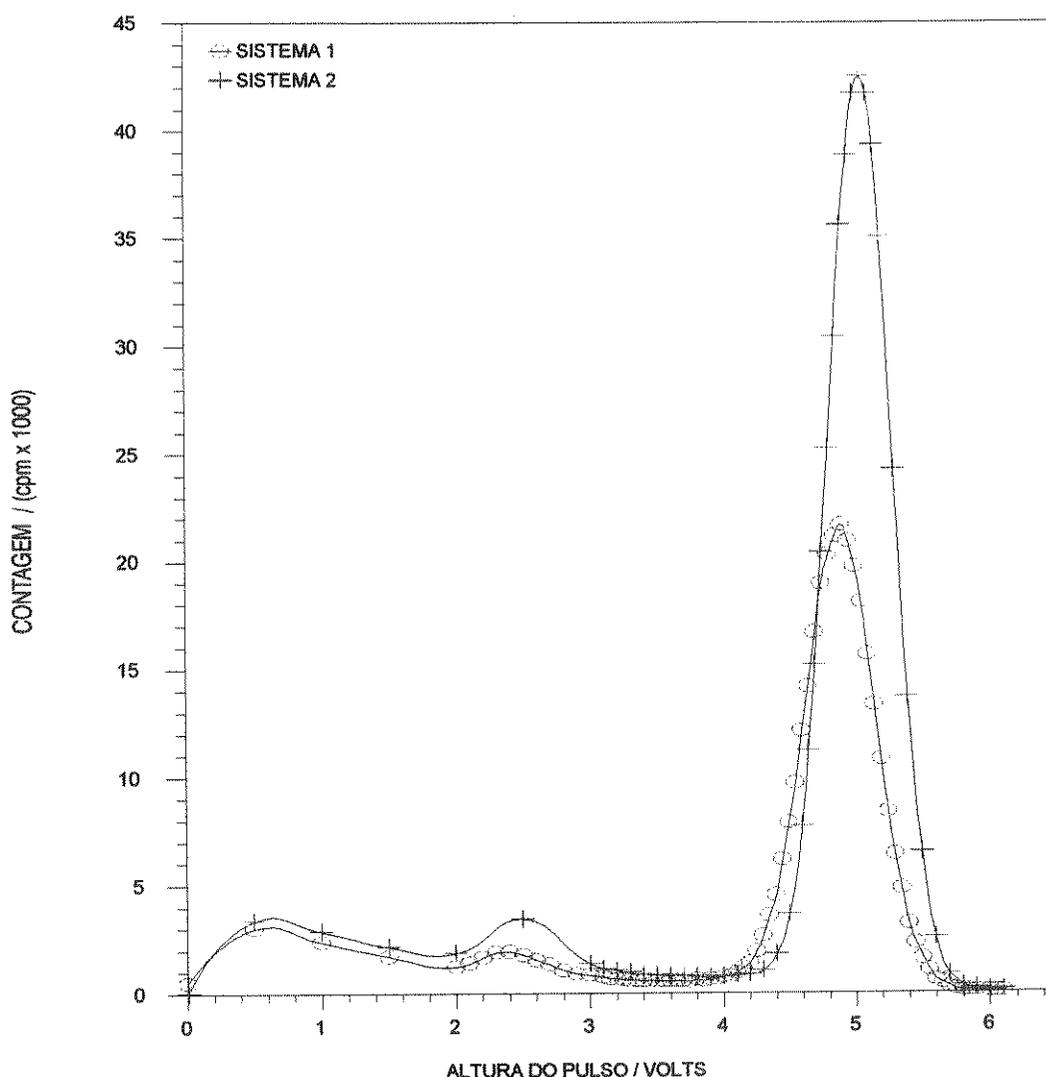


Fig. 5.9 Espectro de altura de pulsos do ^{51}Cr que mostra a avaliação de dois sistemas para a contagem dos raios γ de 320 keV.

A razão pela qual foi necessário verificar as características intrínsecas de mais de um detector tem a ver com a natureza de nossos experimentos (tempos de observação prolongados), visto que uma falha eventual, não corrigível, colocaria em risco as observações futuras de uma dada série de experimentos. A **Fig. 5.9** mostra claramente uma diferença significativa entre os dois sistemas considerados. Mas, por outro lado, de tempo em tempo, testes estatísticos recomendados [34-37] foram realizados nos dois sistemas, mostrando sempre uma boa concordância segundo o critério do χ^2 .

5.6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS LOTES RADIOATIVOS DE ^{51}Cr .

No percurso do desenvolvimento do presente projeto foram usados vários lotes do material radioativo usado como marcador (^{51}Cr), todos, fornecidos pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) através do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) de São Paulo. Um total de dez lotes foram utilizados, quatro deles (os primeiros) na forma de

cromato de sódio marcado com ^{51}Cr em solução salina (solução isotônica de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$) enquanto que os restantes foram recebidos na forma de cloreto de cromo marcado com ^{51}Cr ($^{51}\text{CrCl}_3$). Os seus destinos foram diversificados, dependendo da aplicação específica no momento da aquisição do lote e de outras atividades paralelas (não relacionadas com este trabalho) desenvolvidas no laboratório onde este projeto foi realizado.

As características gerais dos diferentes lotes foram muito aleatórias, à exceção das formas químicas e da atividade total solicitada (na maioria dos casos 370 MBq). Outras características físicas, tais como a atividade específica (MBq/mg Cr) e, portanto, o volume (mL) no qual a atividade total se encontra contida, também como a sua concentração (MBq/mL), foram muito variadas. Um resumo destas características está dado na **Tabela 5.3**, onde todas as quantidades mostradas foram tomadas das certidões de aquisição fornecidas pelo IPEN.

Tabela 5.3 Características físicas e químicas dos lotes de ^{51}Cr fornecidos pela CNEN/IPEN-SP.

| Lote | Material | Concentração (MBq/mL) | Volume (mL) | Calibração (MBq) | Atividade específica (MBq/mg Cr) | Forma química | Atividade (MBq) |
|-------------|--|--------------------------|----------------|---------------------|--|--------------------------------|--------------------|
| 1 | CROMATO DE SÓDIO- ^{51}Cr ESTÉRIL | 37 | 7,0 | 259 | 15720 | $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ | 259 |
| 2 | CROMATO DE SÓDIO- ^{51}Cr ESTÉRIL | 38,85 | 10,0 | 388 | 28251,93 | $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ | 370 |
| 3 | CROMATO DE SÓDIO- ^{51}Cr ESTÉRIL | 38,8 | 5,0 | 194,0 | 28997,79 | $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ | 185 |
| 4 | CROMATO DE SÓDIO- ^{51}Cr ESTÉRIL | 39,8 | 10,0 | 398,0 | 23991,38 | $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ | 370 |
| 5 <i>a</i> | CLORETO DE CROMO- ^{51}Cr NÃO ESTÉRIL | 1628 | 0,25 | 407 | 17151,9 | $^{51}\text{CrCl}_3$ | 370 |
| 6 <i>a</i> | CLORETO DE CROMO- ^{51}Cr NÃO ESTÉRIL | 1233,33 | 0,3 | 370 | 14576 | $^{51}\text{CrCl}_3$ | 370 |
| 7 <i>b</i> | CLORETO DE CROMO- ^{51}Cr NÃO ESTÉRIL | 409,59 | 1,0 | 409,59 | 5968,47 | $^{51}\text{CrCl}_3$ | 370 |
| 8 <i>b</i> | CLORETO DE CROMO- ^{51}Cr NÃO ESTÉRIL | 2488,6 | 0,15 | 373,3 | 14266,2 | $^{51}\text{CrCl}_3$ | 370 |
| 9 | CLORETO DE CROMO- ^{51}Cr NÃO ESTÉRIL | 370,0 | 1,00 | 370,0 | 10965,0 | $^{51}\text{CrCl}_3$ | 370 |
| 10 <i>c</i> | CLORETO DE CROMO- ^{51}Cr NÃO ESTÉRIL | 1282,70 | 0,3 | 384,80 | 31160 | $^{51}\text{CrCl}_3$ | 370 |

a A solução original de $^{51}\text{CrCl}_3$ foi diluída com água desionizada a um volume final de 5,00 mL. *b* A solução original de $^{51}\text{CrCl}_3$ foi totalmente oxidada para $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$. *c* Uso restrito a padrões de decaimento radioativo de ^{51}Cr .

Para se avaliar as características físicas e químicas dos diferentes lotes adquiridos, em termos da natureza do radioisótopo marcador (^{51}Cr), testes para a determinação das purezas radionuclídea e radioquímica foram realizados.

5.6.3.1 ANÁLISE RADIONUCLÍDICA.

Do ponto de vista nuclear, vários parâmetros caracterizam a identidade de um radionuclídeo, entre outros, a energia das radiações por ele emitidas e a constante de seu decaimento. No primeiro, a identificação das suas emissões depende do tipo destas, mas no caso concreto do ^{51}Cr , este pode ser identificado através da análise espectral dos raios γ de 320 keV emitidos no decaimento do estado excitado do nuclídeo ^{51}V , o que pode ser feito através da montagem do equipamento esquematizado na Fig. 5.8 e de acordo com o esquema de decaimento mostrado na Fig. 5.7. O objetivo específico do teste é o de se verificar que a radioatividade medida numa amostra determinada proveniente de qualquer uma etapa envolvida no decorrer dos experimentos deste projeto seja de natureza exclusiva do radioisótopo ^{51}Cr e não de algum outro radionuclídeo ou de uma possível mistura de radionuclídeos.

Neste caso específico as análises espectrais de raios γ foram feitas no analisador de altura de pulsos monocanal utilizando amostras radioativas preparadas especificamente para serem usadas como padrões de decaimento radioativo. Em todos os casos que uma análise desta natureza foi feita, e para todos os lotes de ^{51}Cr adquiridos, encontraram-se espectros de raios γ em concordância com o esquema de decaimento do ^{51}Cr , tais como os mostrados na Fig. 5.9. Ocasionalmente esta análise foi verificada num analisador de altura de pulsos multicanal mas não foram encontradas diferenças espectrais com as obtidas com o analisador monocanal.

Como um exemplo adicional, a Figura 5.10 mostra o espectro de raios γ para o lote 7 tomado em duas condições de operação diferentes. Este exemplo é ilustrativo do teste de pureza radionuclídica, visto que, do ponto de vista químico, o lote em questão mostrou algumas anomalias. Entretanto a Fig. 5.10 mostra com clareza que a radioatividade na amostra deve-se sem dúvida alguma às emissões de 320 keV do ^{51}V visto que a varredura espectral motivada pela alteração do ganho no amplificador (de 200 para 100) não mostrou a presença de outras emissões além do fotopico característico (em $\sim 5,3$ volts a 200 e $\sim 2,5$ volts a 100) e o fotopico de retroespalhamento (em $\sim 2,5$ volts a 200 e $\sim 1,2$ volts a 100).

Outra alternativa para se identificar um radionuclídeo é através da determinação da sua constante de decaimento a partir da qual sua meia vida pode ser facilmente estimada. A identificação é possível visto que a constante do decaimento (ou a meia vida) é uma propriedade característica de cada radionuclídeo.

À exceção do lote 3 (Tabela 5.3), uma fonte de radioatividade foi preparada, usualmente tomando uma alíquota pequena do lote na sua forma química original e colocando-a, à maneira de uma fonte pontual, no fundo de um tubo dos usados para as contagens (Tabela 5.4). Estas fontes foram utilizadas como padrões de decaimento. Para se determinar a constante de decaimento nos padrões radioativos preparados, foram feitas contagens sucessivas a intervalos de tempo arbitrários durante períodos de tempo prolongados (na maioria dos casos) e praticamente até a virtual desaparecimento da radioatividade no padrão sendo utilizado. A Tabela 5.5 mostra os resultados da meia vida estimada para quatorze diferentes padrões preparados a partir de nove dos dez lotes recebidos.

A Figura 5.11 mostra, à maneira de exemplo, o comportamento de decaimento dos padrões 10, 13 e 14 durante o tempo total em que foram observados.

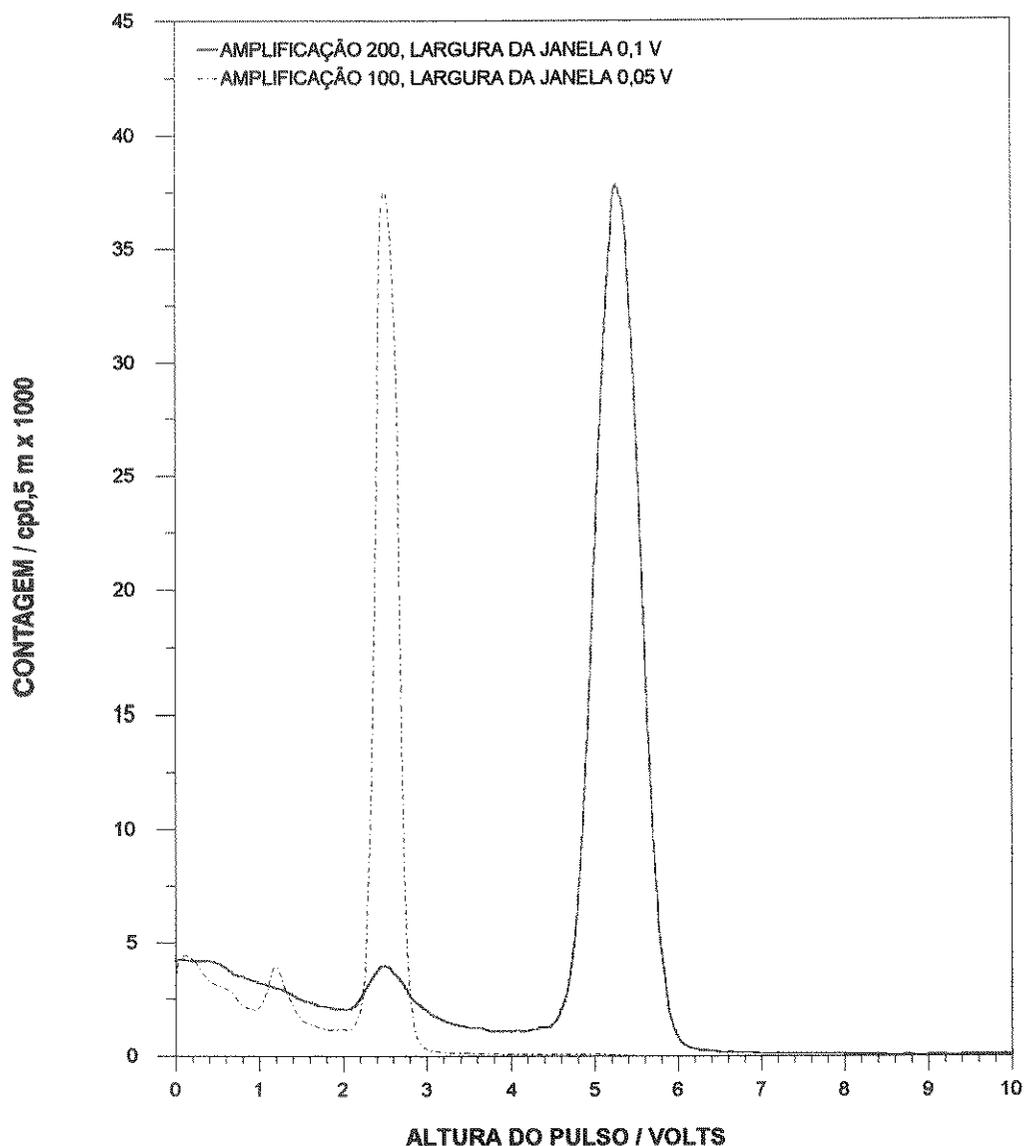


Fig. 5.10 Análise espectral dos raios γ obtido do lote 7.

Tabela 5.4 Quantidades e detalhes de preparação dos padrões de decaimento radioativo.

| PADRÃO | PREPARAÇÃO |
|--------|--|
| 1 | 30 μL da solução salina de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ colocados no fundo de um tubo de contagem (Lote 1). |
| 2 | 5 μL da solução salina de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ colocados no fundo de um tubo de contagem (Lote 2). |
| 3 | 50 μL da solução salina de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ colocados no fundo de um tubo de contagem (Lote 4). |
| 4 | 5 μL da solução ácida de $^{51}\text{CrCl}_3$ colocados no fundo de um tubo de contagem. O padrão foi preparado após a diluição do lote de origem (Lote 5). |
| 5 | Referência experimental para tempo zero de uma solução ácida de Cr(VI) (Lote 5). |
| 6 | Referência experimental para tempo de estocagem 12 horas de uma solução ácida de Cr(VI) (Lote 5). |
| 7 | Referência experimental para tempo de estocagem 24 horas de uma solução ácida de Cr(VI) (Lote 5). |
| 8 | Referência experimental para tempo de estocagem 11 dias de uma solução ácida de Cr(VI) (Lote 5). |
| 9 | 5 μL da solução ácida de $^{51}\text{CrCl}_3$ colocados no fundo de um tubo de contagem. O padrão foi preparado após a diluição do lote de origem (Lote 6). |
| 10 | 1 μL da solução alcalina de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ preparada pela oxidação do lote de origem, colocados no fundo de um tubo de contagem (Lote 7). |
| 11 | 2 μL da solução alcalina de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ preparada pela oxidação do lote de origem, colocados no fundo de um tubo de contagem (Lote 8). |
| 12 | 2 μL da solução alcalina de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ preparada pela oxidação do lote de origem colocados no fundo de um tubo de contagem (Lote 9). |
| 13 | 2 μL da solução ácida de $^{51}\text{CrCl}_3$, após da diluição do lote de origem, foram diluídos em 5 mL de água desionizada colocada previamente num tubo de contagem (Lote 10). |
| 14 | 2 μL da solução alcalina de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$, preparada pela oxidação do lote de origem, foram diluídos em 5 mL de água desionizada colocada previamente num tubo de contagem (Lote 10). |

Tabela 5.5 Meia vida estimada (dias) para o ^{51}Cr presente nos diferentes lotes recebidos.

| PADRÃO | LOTE DE ORIGEM | NÚMERO DE OBSERVAÇÕES | PERÍODO DE OBSERVAÇÃO (dias) | COEFICIENTE DE REGRESSÃO | MEIA VIDA ESTIMADA (dias) |
|--------|----------------|-----------------------|------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1 | 1 | 4 | 23 | 0,9655 | 29,3 |
| 2 | 2 | 16 | 112 | 0,9996 | 27,5 |
| 3 | 4 | 7 | 11 | 0,9953 | 29,8 |
| 4 | 5 | 75 | 356 | 0,9999 | 27,8 |
| 5 | 5 | 45 | 251 | 0,9999 | 27,8 |
| 6 | 5 | 43 | 251 | 0,9996 | 27,7 |
| 7 | 5 | 42 | 250 | 0,9995 | 27,9 |
| 8 | 5 | 37 | 240 | 0,9995 | 27,8 |
| 9 | 6 | 101 | 276 | 0,9999 | 27,7 |
| 10 | 7 | 85 | 332 | 0,9999 | 27,8 |
| 11 | 8 | 70 | 296 | 0,9999 | 27,8 |
| 12 | 9 | 32 | 154 | 0,9998 | 27,7 |
| 13 | 10 | 21 | 77 | 0,9999 | 27,7 |
| 14 | 10 | 21 | 77 | 0,9999 | 27,8 |

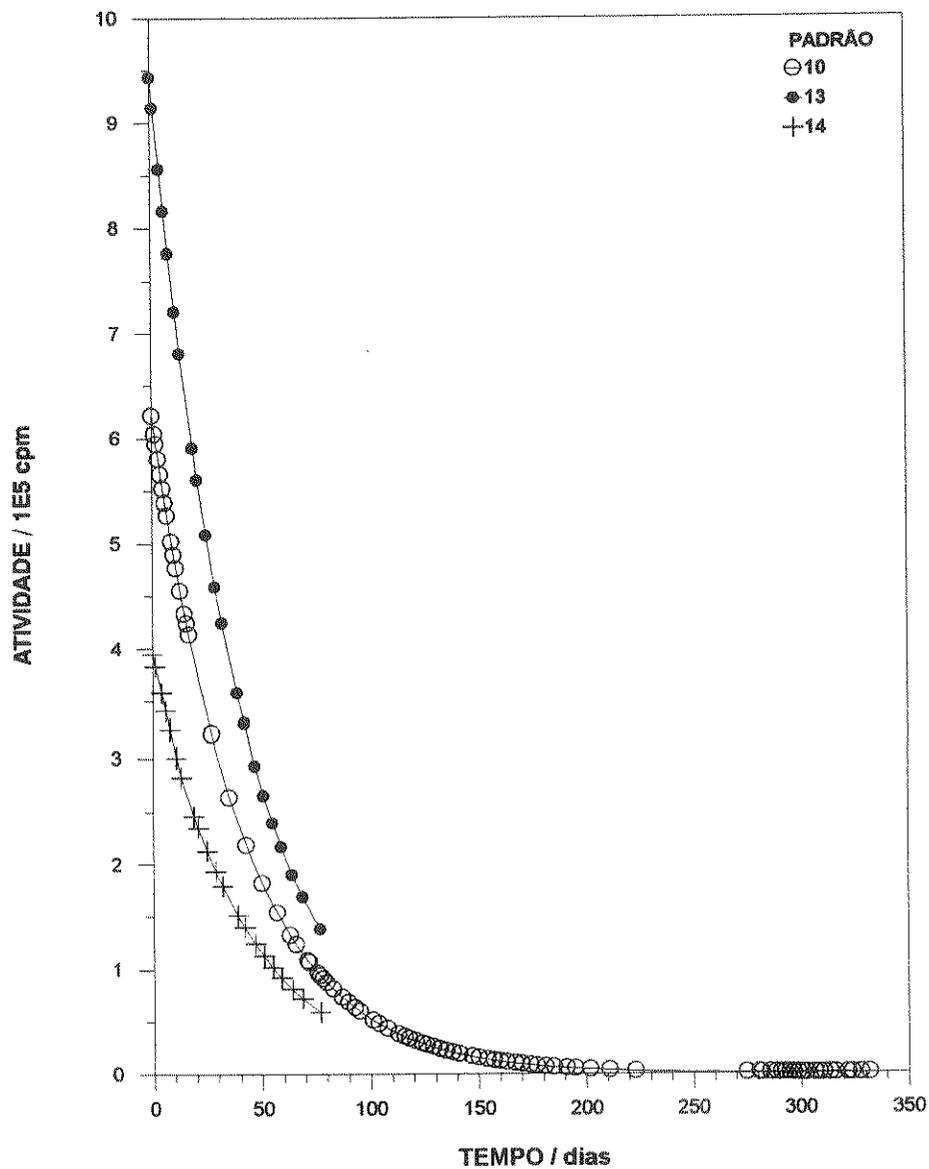


Fig. 5.11 Decaimento radioativo para o ^{51}Cr observado a partir das contagens sucessivas dos padrões 10, 13 e 14.

A maioria dos resultados mostrados na **Tabela 5.5** indicam uma boa concordância entre eles e também com outros valores reportados para a meia vida do ^{51}Cr (ver **Sec. 5.6.3.1**), mas os valores determinados para os padrões 1 e 3 são questionáveis, uma consequência de um número pequeno de observações. Contudo, nos diferentes padrões que foram preparados e analisados nas etapas fundamentais ou críticas do presente projeto (lotes 5 a 9), observa-se uma excelente concordância entre os valores encontrados para a meia vida do ^{51}Cr (nos lotes respectivos), que mostra que pelo menos as medições de radioatividade feitas nas épocas da sua utilização refletem de maneira conveniente o (s) fenômeno(s) sendo estudado(s).

5.6.3.2 ANÁLISE RADIOQUÍMICA DO $^{51}\text{Cr(III)}$.

Este teste tem por objetivo verificar a presença de outras espécies químicas diferentes do $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, já que em muitas aplicações o ^{51}Cr é usado como é recebido pelos fornecedores, porém supondo que somente as espécies desejadas de ^{51}Cr encontram-se presentes. No entanto, outras espécies marcadas com ^{51}Cr podem, ocasionalmente, encontrar-se nas preparações comerciais, podendo então afetar os resultados de algumas das aplicações.

Collins e Archundia ^[38] mencionam que o $^{51}\text{Cr(III)}$ em HCl 0,1 ou 0,5 M contém $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ como espécie principal, quantidades menores de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{1+}$ e em certas ocasiões quantidades pequenas de Cr(VI) e outras espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$, presumivelmente formas poliméricas. Estas espécies diferentes do $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ estão presentes em pequenas quantidades (2-3%), mas eventualmente podem encontrar-se em quantidades de até 20% ou maiores, dependendo do procedimento de preparação e estocagem do $^{51}\text{Cr(III)}$.

Collins e Archundia ^[38] recomendam a análise cromatográfica por troca iônica e não o uso das cromatografias em papel ou de camada delgada para a especiação de $^{51}\text{Cr(III)}$ e $^{51}\text{Cr(VI)}$ visto que estes últimos métodos não distinguem outras formas de Cr(III) que possam estar presentes. No nosso caso, foram feitas análises da pureza radioquímica dos lotes de $^{51}\text{Cr(III)}$, à exceção do lote 10. Especificamente, uma pequena alíquota foi colocada num tubo de ensaio contendo 2 mL de HClO_4 0,01 M. Após a contagem, o volume foi transferido para uma coluna de vidro (tipo IV **Tabela 5.1**) contendo 1 mL de resina de troca catiônica AG50W-X8, 200-400 mesh, forma Na^+ . Maiores detalhes sobre o procedimento cromatográfico serão dados numa secção posterior mas no geral, através do uso de uma série de soluções (ácidas e de sais) podem ser separadas espécies aniônicas e/ou neutras, espécies de cargas 1+, 2+, 3+ e espécies maiores.

A **Tabela 5.6** mostra as quantidades relativas (expressas em %) estimadas para as diferentes espécies encontradas nos lotes 5 a 9. Na **Tabela 5.6**, os dados na coluna designada como RESINA representam as estimativas relativas obtidas a partir da contagem da resina, após ter sido retirada da coluna e o volume no tubo de contagem compensado a 2 mL.

Na **Figura 5.12** são mostrados os cromatogramas para os casos que poderiam ser considerados como os mais favorável (lote 5) e desfavorável (lote 7), avaliados em função da contribuição da espécie hexaaquo de Cr(III) (eluído com HClO_4 4 M no lote 5 e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 M pH 2 no lote 7) ao total de espécies observadas nas análise cromatográficas.

Tanto na **Tabela 5.6** como na **Fig. 5.12** pode ser notado que o lote 7 apresentou um afastamento notório do resto dos lotes listados. A contribuição de outras espécies diferentes do íon hexaaquo é notadamente maior que a do próprio hexaaquo, além disso é interessante notar a existência da espécie dimérica e especialmente a radioatividade retida na resina, o que implica a

presença da espécie trimérica e possivelmente tetramérica. Também, não foi esta a única anormalidade notada no lote 7. Foi observado que no percurso do processo de oxidação a $^{51}\text{Cr(VI)}$, na medida do avanço da reação, foi depositando-se um precipitado de cor marrom avermelhado no fundo do pequeno béquer de PTFE usado como recipiente de reação, que ficou fortemente aderido.

Tabela 5.6 Resultados das análise de pureza radioquímica nos lotes de $^{51}\text{Cr(III)}$.

| LOTE | ESPÉCIES | | | | | |
|----------------|------------------------------|-----|------|------|-----------|--------|
| | ANIÔNICAS E/OU NEUTRAS | 1+ | 2+ | 3+ | DIMÉRICAS | RESINA |
| 5 | 0,1 | 0,2 | 3,3 | 96,1 | <0,1 | 0,3 |
| 6 | <0,1 | 0,1 | 15,0 | 84,6 | <0,1 | 0,2 |
| 7 | 1,1 | 4,2 | 6,2 | 44,1 | 10,1 | 34,3 |
| 7 ^a | 1,4 | 2,7 | 1,3 | 93,0 | 0,5 | 1,1 |
| 8 | 0,1 | 0,2 | 22,1 | 77,0 | 0,1 | 0,6 |
| 9 | 0,1 | 1,9 | 3,6 | 93,7 | 0,1 | 0,7 |

a. Lote 7 após um ciclo de óxido-redução.

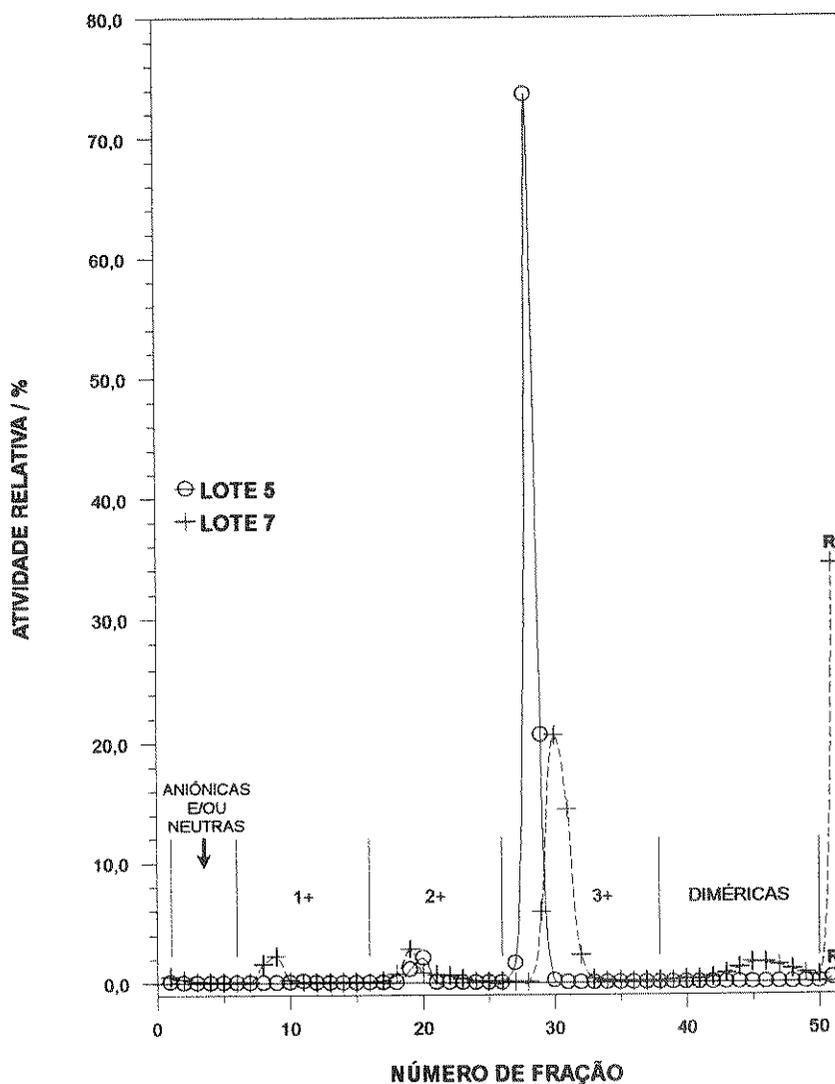


Fig. 5.12 Análise da pureza radioquímica dos lotes 5 (caso favorável) e 7 (caso desfavorável) relativos à presença da espécie $[\text{}^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. R representa a contagem observada na resina.

Entretanto, aparentemente o $^{51}\text{Cr(VI)}$ produzido não apresentou características anormais manifestas e quando uma fração deste foi submetido a um novo processo de redução, a produção de $^{51}\text{Cr(III)}$ na forma de hexaaquo foi significativamente melhor e comparável, em princípio, com a de outros lotes estudados, como pode ser notado nos valores mostrados na Tabela 5.6 que correspondem ao lote 7^a.

5.7 PURIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES SALINAS DE $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$.

No início do presente projeto foram feitas algumas tentativas para reproduzir algumas das experiências de Collins et al.^[39] usando-se o material radioativo do lote 1 (ver Tabela 5.3), diluindo-o em HNO_3 1 M para dar soluções de concentrações estimadas na ordem de 10^{-8} M em Cr(VI). Infelizmente, os resultados obtidos mostraram um comportamento bem diferente daqueles observados por Collins et al.^[39]. Sendo que a diferença entre as experiências constituiu-se no tipo das soluções radioativas de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ utilizadas nos dois casos, levantou-se a hipótese de que a presença do íon cloreto na solução radioativa fornecida pela CNEN/IPEN-SP deveria ter uma influência acentuada no comportamento do $^{51}\text{Cr(VI)}$ nas soluções ácidas sob estudo. As soluções fornecidas pela CNEN/IPEN-SP são para uso médico, i.e., soluções isotônicas (NaCl 0,99%), apresentando teores elevados de NaCl. Sob a base dos dados indicados nas certidões de aquisição, nos casos dos lotes 1 a 4, a relação de concentrações dos íons Cl^- para CrO_4^{2-} é da ordem de 3×10^3 a 6×10^3 . Assim, considerou-se a necessidade da purificação da solução radioativa a fim de retirar a maior quantidade possível de íon cloreto, diminuindo com isto a relação de Cl^- para CrO_4^{2-} .

Precisa-se esclarecer que o estudo motivo desta secção não forma parte fundamental do nosso objetivo principal, o estudo da estabilidade do Cr(VI) em meio ácido, afrontou-se como um problema a ser resolvido no decorrer do projeto sob a hipótese levantada a respeito das soluções radioativas sendo fornecidas. Por outro lado, a maioria dos lotes na forma de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ (ver Tabela 5.3) foram usados para este estudo paralelo, o $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ necessário para o estudo principal foi produzido a partir dos lotes de $^{51}\text{CrCl}_3$ em meio ácido. No entanto, alguns dos resultados obtidos durante a purificação das soluções isotônicas foram interessantes, visto que, em princípio, foi possível estabelecer parâmetros de comparação entre estes e aqueles obtidos através do estudo da estabilidade das soluções ácidas de Cr(VI).

Na literatura encontram-se reportados uma grande variedade de procedimentos de separação que são aplicados, principalmente, como etapas prévias de pré-concentração na determinação do teor de cromo em diferentes tipos de amostras ^[18,26,40-45]. Na maioria destes, a quantificação do cromo é feita sob base da seletividade para qualquer um dos estados de oxidação, Cr(VI) ou Cr(III). Assim, o uso de uma, ou mais, etapas de separação conjuntamente com procesos de oxido-redução fazem possível a quantificação seletiva de Cr(VI) e Cr(III). Por outro lado, a influência que o íon cloreto pode ter sobre a determinação é virtualmente ignorada, visto que, na maioria dos casos, a presença do cloreto não constitui uma interferência séria na determinação.

No caso específico da purificação das soluções salinas de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ é importante não somente lograr uma separação eficiente entre os íons cloreto e cromato mas, além disso, recuperar o Cr(VI) com rendimentos elevados e dispor dele num meio de estabilização adequado que

permita seu uso posterior em experimentos a nível de traços e em ausência de outros íons que poderiam ter alguma influência no seu comportamento químico.

Para a solução do problema, buscaram-se procedimentos de separação que não apresentassem dificuldades na sua implementação. Por exemplo, Haddad [46] fez uma excelente revisão sobre procedimentos que podem ser usados para a limpeza de amostras. No entanto, daqueles que poderiam ser utilizados, alguns requerem equipamentos muito específicos e outros não apresentam informações suficientemente detalhadas para sua implementação. Outros foram descartados em virtude da premissa que o método a ser considerado apresenta o uso de reagentes orgânicos ou contendo o íon sulfato, visto que, estes reagem com o Cr(VI), ou reduzindo-o [46,47] e ou produzindo produtos de Cr(III) com uma tendência elevada à formação de misturas de espécies complexas [25].

Vários procedimentos foram testados, empregando-se soluções de diferentes concentrações em Cr(VI), quer na forma estável quer na radioativa. Em todos, daqueles feitos através do uso direto da solução radioativa, a concentração de íon cloreto foi ajustada para se ter uma concentração próxima à apresentada nos lotes das soluções isotônicas. Os procedimentos testados serão discutidos a seguir.

5.7.1 SEPARAÇÃO DE Cl^- DE CrO_4^{2-} POR PRECIPITAÇÃO.

Esta separação de Cl^- de CrO_4^{2-} é baseada no fato de que a adição de íon prata à solução radioativa de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ contendo Cl^- , precipitará primeiro o íon cloreto, sendo que o íon cromato permanecerá na solução e, portanto, separado do cloreto. A diferença entre as constantes do produto de solubilidade [5] do cloreto de prata ($K_{ps} = 1,56 \times 10^{-10}$) e do cromato de prata ($K_{ps} = 2 \times 10^{-12}$) é suficiente para soluções aquosas dos cromatos serem utilizadas como indicadores de adsorção no método de Mohr na determinação quantitativa do íon cloreto [10,11], usando soluções de nitrato de prata como titulante. As cores dos dois precipitados são claramente distinguíveis, sendo branca para o cloreto e vermelha para o cromato.

Duas etapas foram consideradas nesta metodologia. Primeiramente, a adição de uma quantidade calculada de uma solução de nitrato de prata, e em seguida, decantar a solução do precipitado de AgCl , obtendo-se uma solução salina de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ enriquecida em CrO_4^{2-} . Para se avaliar a possibilidade de uma eventual co-precipitação do íon CrO_4^{2-} , se fez este seguimento da reação utilizando o sistema de contagem de raios γ (Fig. 5.8). Esta avaliação é feita sob o princípio de que a eficiência do detector do tipo poço é uma função da geometria da contagem. Portanto, qualquer alteração neste parâmetro seria facilmente detectável através do próprio sistema monocanal. Neste caso específico, a geometria é alterada por dois caminhos, no primeiro, ao crescer-se o volume se faz que, durante o processo de homogeneização, os átomos radioativos distribuam-se num volume maior, ocasionando com isto uma perda na velocidade das contagens visto que um número maior de fótons podem escapar ao volume sensível do detector. No segundo caso, a formação de um sólido, que será depositado no fundo, também modifica a geometria, se os átomos radioativos são levados ao fundo no percurso da reação de precipitação observa-se um efeito contrário ao mencionado anteriormente, quer dizer, um acréscimo na velocidade das contagens visto que um número maior de fótons interagem com o volume sensível do detector.

Sob estes princípios, 1,00 mL da solução isotônica radioativa de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ tomado do lote 1 foi transferido para um tubo de contagem perfeitamente limpo e seco. O tubo foi tampado e colocado no detector de poço. Uma série de contagens sucessivas foram feitas com o propósito de estimar uma contagem média, sendo esta de $753766,4 \pm 185,1$ cpm (contagens por minuto). A seguir, o tubo foi retirado do detector e foram-lhe adicionados 0,25 mL de uma solução de AgNO_3 5%. Os cálculos feitos a partir das concentrações de íon cloreto na solução isotônica de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ do lote 1 e da concentração de íons prata na solução de AgNO_3 mostraram que, pela adição de 0,54 mL desta conseguiria-se precipitar quantitativamente o íon cloreto. Portanto, pela adição de 0,25 mL da solução de nitrato de prata seria possível, em princípio, ter-se um fator de separação de aproximadamente 50%. Outras etapas sucessivas poderiam produzir uma solução de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ com um teor baixo em cloreto.

Imediatamente após a adição da solução de AgNO_3 5%, observou-se a formação do precipitado de cor branca característico do AgCl . Nessas condições o tubo foi tampado e novamente levado ao detector de poço. Foram registradas contagens sucessivas até não mais perceber-se uma variação significativa na velocidade das contagens. A Figura 5.13 mostra com clareza que a geometria da contagem foi modificada. Pela adição dos 0,25 mL de AgNO_3 5% teve-se uma diminuição significativa no nível de radioatividade observada. O comportamento mostrado pela Fig. 5.13 indica que a geometria da contagem foi modificada pela re-distribuição num volume maior dos átomos radioativos de ^{51}Cr na solução, sendo implícito que o fenômeno de co-precipitação não aconteceu. A Fig. 5.13 mostra, também, que logo após da contagem de 39 minutos não foi observada alguma variação significativa.

Quando o tubo foi retirado do detector de poço, observou-se que a solução apresentou um certo grau de turbidez, mas não foi observada nenhuma outra cor no precipitado de AgCl . O tubo foi transferido para uma centrífuga (Tomy Seiko, Modelo IC.15SN) e durante 5 minutos centrifugado a ~ 3000 rpm. Após disto, o líquido sobrenadante foi transferido com ajuda de uma pipeta Pasteur para um segundo tubo de contagem. Os dois tubos foram novamente contados. Infelizmente, os resultados foram totalmente contrários ao esperado. A contagem do precipitado deu um valor médio de $747684,6 \pm 273,5$ cpm enquanto que a solução sobrenadante apresentou somente $1076,8 \pm 10,7$ cpm. Relativamente à quantidade originalmente registrada ($753766,4 \pm 185,1$ cpm) pode-se dizer que praticamente a totalidade do ^{51}Cr , na forma de CrO_4^{2-} , ficou retido no precipitado de AgCl . Uma observação mais cuidadosa do precipitado mostrou que a superfície do mesmo encontrava-se levemente amarelada, indicando que provavelmente, durante o processo de centrifugação o ^{51}Cr foi adsorvido na superfície de diminutas partículas de AgCl e que, através do próprio movimento mecânico, foram posteriormente na superfície global do precipitado de AgCl . Foi realizada uma nova tentativa em condições semelhantes mas os resultados obtidos foram praticamente idênticos. O procedimento de separação de íons Cl^- de CrO_4^{2-} pela técnica de precipitação foi descartado.

5.7.2 SEPARAÇÃO DE Cl^- DE CrO_4^{2-} POR REDUÇÃO DO Cr(VI) COM BOROHIDRETO DE SÓDIO.

Khain e Martynova [48] mostraram que, num meio fracamente alcalino, os íons CrO_4^{2-} são facilmente reduzidos pelos íons borohidreto (BH_4^-) a hidróxido de Cr(III) a uma velocidade

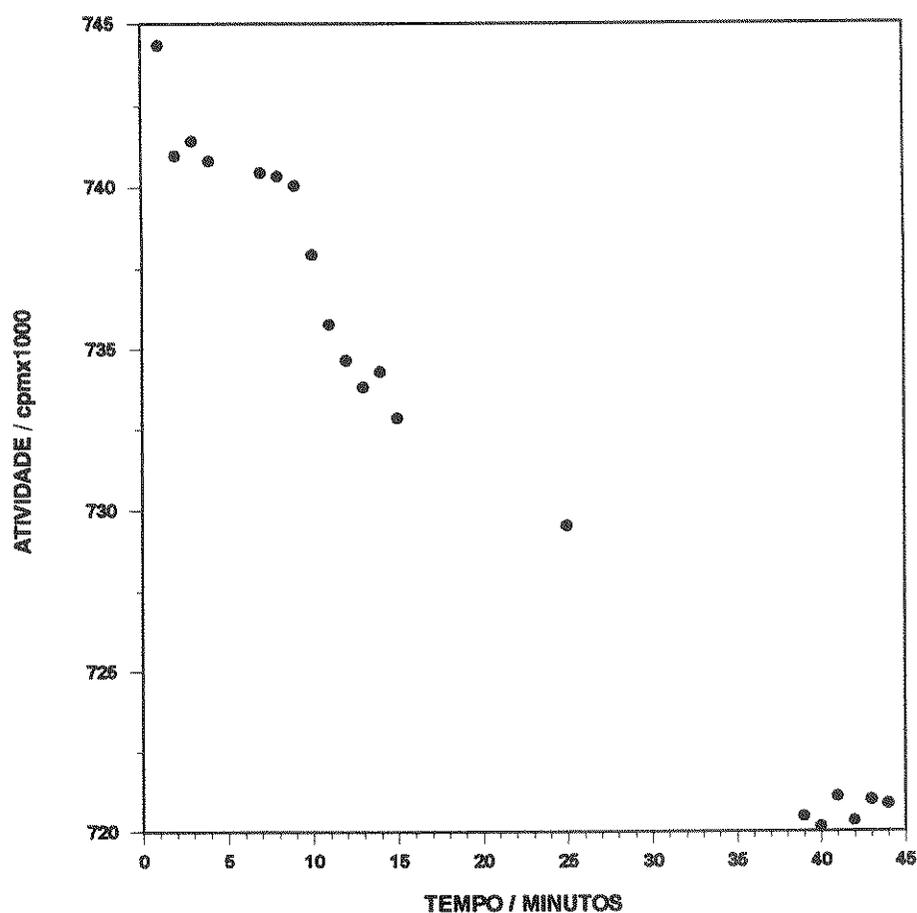
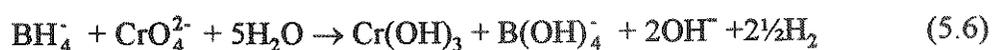


Fig. 5.13 Variação da atividade em função do tempo para uma amostra de uma solução isotônica de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ após adição de uma solução de AgNO_3 5%.

que em princípio depende do grau de hidrólise dos íons BH_4^- . A reação é catalogada como um processo complexo que procede através da formação em etapas de produtos intermediários ativos e descrita pela seguinte equação geral:



Posteriormente, Khain et al.^[49] exploraram a possibilidade de seu uso para a extração de cromo das soluções de descarte industrial. Para tal caso, a influência de diversos fatores na velocidade de redução do cromo(VI) foi estudada: a temperatura, o pH do meio, a força iônica da solução e a presença de outros íons estranhos. Chamou a nossa atenção o fato de que Khain et al.^[49] relataram que a velocidade inicial de redução do Cr(VI) permanece inalterada ainda na presença de um excesso de até 3000 vezes em brometo ou cloreto, e de até 100 vezes de HCO_3^- , CO_3^{2-} , ou AlO_2^- . Além disso, suas pesquisas ^[49] mostraram também que, quando a solução de cromato é adicionada a uma solução aquosa contendo NaBH_4 , a redução é completa em 15-20 minutos, o mesmo não acontece quando se faz o procedimento inverso. Isto pode ser atribuído ao fato de que em água pura o íon BH_4^- é hidrolizado rapidamente com a conseqüente formação de hidroxiborohidretos, $\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ (onde $n = 1-3$); os quais reagem com o CrO_4^{2-} ; o acréscimo no pH da solução entre 9-10 favorece a precipitação do cromo(III) na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$; o aquecimento da solução das substâncias reagentes a 60-70 °C acelera o processo e melhora a

coagulação do hidróxido de cromo precipitado. A separação de cromo(III) da solução pela redução do cromo(VI) com o borohidreto de sódio tem rendimentos de 99,8-100% [49].

Sob a base dos fatos acima citados, pensou-se, então, na possibilidade de adaptação do procedimento proposto por Khain et al. [49] para a solução do nosso problema de purificação das soluções isotônicas. Embora as condições dos estudos feitos por Khain e Martynova [48] e Khain et al. [49] sejam diferente daquelas existentes no nosso problema, principalmente no que diz respeito à concentração de Cr(VI), acreditou-se que a implementação poderia ser feita usando-se uma solução carregadora de Cr(VI) a fim de se atingir as condições mínimas para a precipitação do Cr(OH)₃ e que a desvantagem na perda de atividade específica, consequência do uso do carregador, poderia ser compensada, em certa medida, pela obtenção de uma solução livre de íons cloreto.

O desconhecimento sobre as particularidades do procedimento de redução do Cr(VI) com borohidreto de sódio levou-nos a testá-lo com o intuito de observar as características do mesmo. Escolheram-se condições de concentração em Cr(VI) similares com algumas das experimentadas por Khain et al. [49] e concentração de cloreto similar à de nosso problema. Foi preparada uma solução NaBH₄ 0,01 M (Vetec-Química fina, para síntese) dissolvendo-se 0,37837 gramas do sal em água desionizada, transferindo a solução para um balão volumétrico e o volume foi completado até 1000 mL com água desionizada. A concentração desta solução garante um excesso de 10 vezes a estequiométrica requerida para a reação de redução do Cr(VI).

Os estudos de Khain e Martynova [48] e Khain et al. [49] indicam que a redução do Cr(VI) com o borohidreto de sódio é feita num meio tamponado. Seguindo as indicações da literatura em química analítica [11] prepararam-se soluções tampão alcalinas na faixa de pH entre 8,00 e 9,00. 4,76893 gramas de borato de sódio decahidratado, Na₂B₄O₇·10H₂O (Vetec p.a.) foram dissolvidas com água desionizada e a solução transferida para um balão volumétrico. O volume foi ajustado até a marca de 500 mL. Esta solução tem uma concentração de aproximadamente 0,025 M e mostrou um pH de 9,15 (pHmetro analógico Metrohm Herisau, modelo E512). Pela diluição da quantidade apropriada de uma solução de HCl 1M (Merck p.a.) prepararam-se 500 mL de uma solução de HCl 0,1 M, com um pH de 1,10. Segundo a literatura especializada [11], pela mistura das quantidades apropriadas das soluções 0,025 M de borax e 0,1 M de HCl e a sua posterior diluição a 100 mL com água desionizada podem-se atingir soluções tampão alcalinas na faixa de pH de 8,00 a 9,00. No nosso caso, optou-se por uma solução de pH 8,60 (coincidente com alguma das usadas por Khain e Martynova [48] e Khain et al. [49]), obtida a partir da mistura de 50 mL de Na₂B₄O₇ 0,025 M e 13,5 mL de HCl 0,1 M.

A solução de reação de Cr(VI) foi preparada da seguinte maneira: 100 µL (Drummond Microdispenser, modelo 275 (100 µL)) de uma solução de K₂CrO₄ 1 M (preparada segundo descrito na Sec. 5.5.4) foram transferidos para um balão volumétrico de 100 mL. 0,91458 gramas de NaCl puro e seco (segundo procedimento descrito na Sec. 5.3.1) foram dissolvidos num pouco de água desionizada e adicionados a seguir no balão volumétrico contendo o cromato de potássio. A quantidade de cloreto de sódio adicionada foi calculada de maneira que, em conjunto com a quantidade de íons cloreto que posteriormente seriam adicionados com a solução de HCl 0,1 M, deram uma concentração de íons cloreto próxima da concentração calculada para as soluções isotônicas. Em seguida, adicionaram-se 50,00 mL da solução 0,025 M Na₂B₄O₇ e depois 13,50 mL de HCl 0,1 M. O volume no balão foi completado até a marca.

A redução do Cr(VI) com NaBH₄ foi tentada utilizando o seguinte procedimento, baseado no de Khain et al.^[49]. 125 mL da solução de NaBH₄ 0,01 M foram colocados num béquer de 250 mL. A solução foi aquecida lentamente e sob agitação constante até atingir-se a temperatura de 60 °C. Paralelamente, a solução salina de reação de Cr(VI) no meio tamponado foi igualmente aquecida até atingir-se a mesma temperatura. As duas soluções foram mantidas nessa temperatura por um período curto de tempo. A seguir, à solução salina de Cr(VI) quente adicionou-se lentamente à solução do borohidreto de sódio, como descrito por Khain et al.^[49]. A solução do borohidreto, incolor, adquiriu uma cor amarela, característica das soluções dos cromatos. Embora a reação de redução não seja imediata, visto que depende do grau de hidrólise do borohidreto de sódio, após de 1 hora de aquecimento da mistura de reação, não foi observada nenhuma evidência da reação de redução, o pH desta solução, monitorado com papel indicador foi de 8-9. Segundo os dados reportados por Khain et al.^[49], para condições semelhantes e no tempo no qual a mistura foi observada, pelo menos 60% do Cr(VI) deveria ter sido reduzido. Antes desta situação, o aquecimento e a agitação foram desligados, e a solução deixada em repouso durante a noite. No dia seguinte, a solução voltou a ser novamente aquecida até se atingir 60 °C. Após um período de aquecimento prolongado (> 2 horas) não foi observada nenhuma mudança na solução. Mais pela curiosidade que por qualquer outra coisa, uma quantidade pequena do sal de borohidreto foi tomada diretamente do frasco do reagente e adicionada à solução quente de reação. Quase imediatamente observou-se uma efervescência notável na mistura de reação, indicando uma reação vigorosa, produto do desprendimento do H₂ em acordo com a Eq. 5.6, como observado por Khain e Martynova^[48]. Ao mesmo tempo, a solução mudou para uma cor azul-esverdeada, tornando-se simultaneamente numa solução turva. Após a reação ser aparentemente completada (a adição de mais um pouco do sal de borohidreto não modificou as observações já mencionadas), a agitação e o aquecimento foram desligados, deixando-se em repouso por um período de tempo prolongado, o pH da solução sobrenadante, monitorado com papel indicador foi de 9-10.

Como pode inferir-se das observações anteriores e apesar dos contratemplos encontrados, pode-se considerar que o procedimento de redução de Cr(VI) foi satisfatório em parte. Entretanto, é claro que outros testes deveriam ter sido feitos a fim de se otimizar as condições da reação de redução. Por outro lado, de acordo com o procedimento descrito na Sec. 5.5.1, alíquotas da solução sobrenadante deram positivo no teste do íon cloreto, mas o teste da difenilcarbazona (Sec. 5.5.4) para Cr(VI) foi confuso e impreciso. Nenhuma outra tentativa para determinação quantitativa, quer do cloreto quer do Cr(VI), foi feita.

Como já dito, embora o procedimento mostrasse suas vantagens do ponto da vista químico (com a ressalva de uma melhor compreensão da reação de redução), estas, do nosso ponto de vista, são superadas pela desvantagem do ponto da vista da segurança radiológica; visto que o procedimento teve que ser feito com o material radioativo, a falta de controle sobre a reação de redução, dada a vigorosidade com que acontece, poderia ocasionar problemas de contaminação radioativa. Considerando isto, o procedimento de separação de íons Cl⁻ de CrO₄²⁻ pela redução do Cr(VI) com o borohidreto de sódio foi descartado e nenhuma tentativa a mais foi feita.

5.7.3 SEPARAÇÃO DE Cl^- DE CrO_4^{2-} POR TROCA IÔNICA EM UM TROCADOR DE ÍONS INORGÂNICO.

Um dos trabalhos encontrados para a solução do problema da purificação das soluções salinas foi o estudo feito por Singh e Tandon [50] sobre o comportamento de troca iônica do óxido de zircônio aquoso (HZO, de Hydrus Zirconium Oxide) preparado por eles mesmos. O trabalho de Singh e Tandon [50] ressalta-se os seguintes fatos: explora-se o uso do HZO para a separação específica de misturas de ânions; um dos pares de ânions estudados foi o par $\text{Cl}^-:\text{CrO}_4^{2-}$; determinaram coeficientes de distribuição de 278 e >10.000 (meq por g de trocador / meq por mL de solução) e relataram que as curvas de eluição, do mencionado par, não são largas, tendo-se recuperações acima de 90% para Cl^- e CrO_4^{2-} . Como pode ser deduzido, o procedimento de Singh e Tandon [50] apresentou as características apropriadas para a solução do nosso problema.

As características das separações feitas por Singh e Tandon [50] indicam o uso de colunas de vidro de $5 \times 0,58$ cm, recheadas com HZO, 100-200 mesh, forma NO_3^- , carregadas com quantidades menores a 20% da saturação da coluna provenientes de soluções aquosas de Cl^- e CrO_4^{2-} 2×10^{-3} M. Para a eluição do cloreto usaram 8 mL de NaNO_3 1 M, enquanto que o CrO_4^{2-} foi eluído com 8 mL de NH_4OH 3 M. Uma etapa de lavagem com 2 mL de água foi intercalada entre os dois eluentes.

No nosso caso foi usado o material comercial HZO-1 (Bio-Rad), 100-200 mesh. Informações na literatura [51,52] mostram que as formas aniônicas mais comuns nas quais os trocadores inorgânicos são preparados são Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} . Destes, aparentemente a forma SO_4^{2-} é a menos comum, visto que é o ânion com o grau de seletividade mais baixo na sequência determinada por Amphlett et al. [51] (Cl^- , $\text{NO}_3^- > \text{Br}^-$, I^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \gg \text{SO}_4^{2-}$). Para determinar a forma química do HZO-1 (Bio-Rad), ele foi testado da seguinte maneira.

Três porções pequenas do material, (I) 0,29312 g; (II) 0,28499 g e (III) 0,28350 g, foram equilibradas, sob agitação constante durante 0,5 hora, com 12 mL de uma solução de NaNO_3 0,1 M pH 2 (HNO_3) (M&B p.a. e Quimis p.a., respectivamente), nos casos I e II, enquanto que para o caso III usaram-se 5 mL de uma solução de NaCl 0,1 M pH 2 (HCl) (Mallinckrodt p.a. e Merck p.a., respectivamente). As concentrações dos sais e ácidos mencionadas são recomendadas na literatura [50-53] para se fazer as mudanças do íon trocador nos materiais trocadores de ânions inorgânicos. Já as quantidades foram calculadas sob a base da capacidade do trocador em base seca (3,6 meq/g) visando uma troca completa nas provas I e II, e a troca incompleta na prova III. Após o período de agitação, deixaram-se em repouso. O líquido sobrenadante foi decantado, transferido a tubos de ensaio, e centrifugados por 10 minutos a ~ 2.500 rpm. Novamente o sobrenadante foi retirado e dividido em duas porções aproximadamente iguais. O sobrenadante resultante da prova I foi submetido ao teste do íon SO_4^{2-} seguindo o procedimento descrito na Sec. 5.5.2. Os sobrenadantes resultantes das provas II e III foram submetidos ao teste do íon Cl^- , seguindo o procedimento descrito na Sec. 5.5.1. A observação da formação de um precipitado interpretou-se como positivo ao íon específico sendo testado, enquanto que no caso contrário denotou-se como negativo. A Tabela 5.7 mostra os resultados qualitativos destes testes.

Tabela 5.7 Identificação da forma química do HZO-1 da Bio-Rad.

| PROVA | SOLUÇÃO PARA O TESTE | RESULTADO |
|-------|----------------------|-----------|
| I | Cloreto de bário 3% | NEGATIVO |
| II | Nitrato de prata 5% | NEGATIVO |
| III | Nitrato de prata 5% | NEGATIVO |

Como pode ser deduzido da Tabela 5.7, e da hipótese que o ânion no trocador HZO-1 poderia ser Cl^- , NO_3^- ou SO_4^{2-} , as possibilidades são reduzidas somente ao íon NO_3^- . Adotou-se esta como a forma química na que o HZO-1 (Bio-Rad) encontra-se.

A separação dos íon Cl^- de CrO_4^{2-} foi feita seguindo, no possível, a técnica descrita por Singh e Tandon [50]. Aproximadamente 5 gramas de HZO-1 foram previamente equilibradas, sob agitação constante por um período de 1 hora, com uma solução de NaNO_3 0,2 M, segundo recomendado na literatura [50-53]. A solução de NaNO_3 0,2 M foi preparada pela diluição da quantidade apropriada tomada de uma solução de NaNO_3 1M (M&B p.a.) que, por sua vez, foi feita dissolvendo 8,45722 gramas do sal em água desionizada e transferida para um balão volumétrico de 100 mL. Esta solução foi usada como eluente para o íon Cl^- nos testes de separação.

Para a eluição do íon CrO_4^{2-} preparou-se [7] uma solução de NH_4OH 3 M tomando 20,00 mL do reagente concentrado (Merck p.a.), transferido para um balão volumétrico de 100 mL e o volume foi completado com água desionizada.

Três colunas de vidro do tipo II, especificadas na Tabela 5.1, foram recheadas, até um comprimento de aproximadamente 3 cm, com o HZO-1 equilibrado no NaNO_3 0,2 M. As colunas foram lavadas com várias porções de água desionizada, deixando um excesso de água acima do topo da camada de HZO-1 para evitar a sua secagem.

A solução utilizada como amostra foi preparada a partir da solução estoque de K_2CrO_4 (Sec. 5.5.4), 100 μL (Drummond Microdispenser, modelo 275 (100 μL)) desta solução foram transferidos para um balão volumétrico de 100 mL. A seguir, 0,89785 gramas de NaCl puro e seco (segundo procedimento descrito na Sec. 5.3.1), previamente dissolvidos em água desionizada, foram adicionados ao cromato de potássio no balão volumétrico, completando o volume com água desionizada. Esta solução apresenta características semelhantes às usadas por Singh e Tandon [50] com respeito à ordem de magnitude na concentração do íon CrO_4^{2-} (10^{-3} M) e concentração de íon Cl^- (0,15 M), perto da concentração calculada para as soluções salinas de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$. Alíquotas de 2,00 mL foram tomadas desta solução para serem usadas como amostras.

Um primeiro teste foi feito com uma das três colunas de HZO-1 já preparadas. Com ajuda de um coletor de frações (ISCO modelo 328), coletaram-se frações de 2 mL. Em geral o procedimento foi como se descreve a seguir.

O excesso de água contido na coluna foi retirado, deixando o menisco quase no topo da camada de HZO-1. Uma alíquota da solução de K_2CrO_4 e NaCl se fez passar através da coluna, coletando-se o eluído num tubo de ensaio. Neste estágio, observou-se no topo da camada de HZO-1 uma banda uniforme de cor amarela intensa a qual contrasta muito bem com a cor branca do HZO-1. Logo depois, porções de 2,00 mL cada (4 em total) da solução de NaNO_3 1 M foram

passadas através da coluna para eluir o Cl^- retido no HZO-1. Cada uma das porções foi coletada em tubos de ensaio. Como indicado por Singh e Tandon [50], uma porção de 2,00 mL de água desionizada foi passada pela coluna à maneira de lavagem para retirar-se o excesso de NaNO_3 . Neste ponto, observou-se que quase no final da coleta dos 2 mL, o eluído da coluna apareceu turvo, dando à fração sendo coletada uma aparência leitosa. Mais 2,00 mL de água desionizada foram passados pela coluna. No entanto, a aparência no eluído foi a mesma. A seguir, porções de 2,00 mL cada (4 em total) da solução de NH_4OH 3 M foram passadas através da coluna para eluir o CrO_4^{2-} . Observou-se aqui que, na medida que a solução do eluente percorre a coluna, a banda no topo da camada desloca-se ao longo da camada de HZO-1 numa forma não uniforme. Após a passagem dos 8 mL de NH_4OH 3 M ainda foi possível observar uma tonalidade fraca de cor amarela no topo da coluna de HZO-1. Isto está, em concordância com as observações de Singh e Tandon [50], que reportam que as recuperações dos íons não são o 100%. Infelizmente, a primeira das frações coletadas com a solução alcalina mostrou também a aparência leitosa das frações de lavagem com a água desionizada, tendo-se alguma contaminação no CrO_4^{2-} separado.

Por outro lado, praticou-se o teste do íon cloreto na fração coletada na passagem da amostra e nas quatro frações obtidas pela passagem do eluente NaNO_3 1 M. No primeiro caso, o teste resultou negativo, indicando que a totalidade do íon Cl^- ficou retido no HZO-1. O teste feito no segundo caso resultou positivo nas três primeiras frações, sendo que, a intensidade do mesmo decai na ordem na qual as frações foram coletadas.

Leves modificações foram feitas no procedimento de separação com o intuito de evitar a contaminação do CrO_4^{2-} sendo separado. A quantidade de água desionizada utilizada na etapa de lavagem foi de 8 mL. Para a segunda e terceira colunas de HZO-1 preparadas, a concentração da solução alcalina de NH_4OH foi diminuída a 2,5 M e 2,0 M respectivamente, mas os resultados obtidos foram tão similares (nos dois casos) quanto aquele obtido na primeira coluna, quer dizer, a primeira fração contendo o CrO_4^{2-} continuou aparecendo turva.

Entretanto, foi possível verificar os resultados de Singh e Tandon [50] no que diz respeito à recuperação do íon Cl^- . Quer na segunda coluna quer na terceira, o procedimento para a quantificação de Cl^- foi o mesmo. As quatro frações coletadas com o eluente para o íon Cl^- (NaNO_3 1 M) foram transferidas para um balão volumétrico de 50 mL. Os tubos de ensaio foram enxaguados com água desionizada e o líquido transferido ao balão, o volume foi completado com água desionizada. Alíquotas de 15,00 mL foram tomadas (a determinação foi feita em triplicata) e tituladas com a solução padrão de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (procedimento descrito na Sec. 5.5.4). Os volumes gastos em cada titulação para o teste de separação feito com a segunda coluna foram de 6,90; 6,88 e 6,90 mL de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Com o uso da Eq. 5.5 calcula-se que a concentração de Cl^- resultante da separação é em média de $1,9327 \times 10^{-4}$ g Cl^-/mL . Assumindo que o Cl^- na amostra (2 mL da solução de K_2CrO_4 e NaCl) foi quantitativamente retido no HZO-1, visto que o teste de cloreto foi negativo na fração coletada na passagem da amostra, a quantidade de Cl^- separado representa 88,7% da concentração da solução usada como amostra. A determinação na terceira coluna de HZO-1 utilizada não foi diferente, 88,5% recuperado. Estes resultados mostram concordância com os obtidos por Singh e Tandon [50] que reportam recuperações não menores a 90%. Como pode ser notado, embora a separação de cloreto pudesse ser considerada satisfatória, visto que se retirar 88% do cloreto garante uma solução rica em CrO_4^{2-} , ou pelo menos muito melhor que a

solução salina original, a impossibilidade de se ter uma solução límpida de CrO_4^{2-} (não contaminada) foi mais que suficiente para descartar este método de purificação.

As causas desta contaminação não foram mais pesquisadas. Singh e Tandon [50] não fazem observação alguma neste sentido e o fabricante estabelece que o HZO-1 é estável na faixa de pH 1 até uma concentração de 5 N em base.

5.7.4 SEPARAÇÃO DE Cl^- DE CrO_4^{2-} POR TROCA IÔNICA USANDO RESINAS ANIÔNICAS.

Visto que os métodos apresentados nas Seções 5.7.1 a 5.7.3 mostraram as desvantagens já mencionadas, decidiu-se testar a metodologia de troca iônica como uma alternativa a mais a fim de se resolver o problema da purificação das soluções salinas de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$. Vários autores [26,54,55] têm mostrado que diversos tipos de resinas de troca aniônica apresentam uma seletividade notadamente maior para os íons CrO_4^{2-} sobre os íons Cl^- . Em princípio, tal afinidade da resina pelo Cr(VI) sugere a possibilidade do uso de pequenas quantidades do trocador aniônico, procurando ter apenas o suficiente para reter o Cr(VI) e deixar passar através da camada de resina a maior quantidade possível de Cl^- . Desta forma, os sítios de troca na resina seriam ocupados preferencialmente pelo CrO_4^{2-} , não dando lugar a Cl^- . Antes da utilização de qualquer material radioativo foram feitos vários testes, utilizando as colunas do tipo I especificadas na Tabela 5.1, a fim de estabelecer um comprimento de camada ótimo. As colunas mencionadas foram enchidas com quantidades muito pequenas de resina de troca aniônica AG1-X8, 200-400 mesh, forma Cl^- , sendo que, através delas se fez passar solução salina de K_2CrO_4 10^{-3} M e NaCl 0,15 M (preparada como já descrito na Sec. 5.4.1). Entretanto, não foi possível estabelecer uma relação clara entre o comprimento da camada de resina e a eliminação do cloreto visto que o manuseio de tão pequenas quantidades de resina apresentou algumas dificuldades. No entanto, foi possível constatar, através dos testes qualitativos para cromato (Sec. 5.5.4) e cloreto (Sec. 5.5.1) que, efetivamente, a seletividade da resina pelo cromato em relação ao cloreto é notadamente maior. O procedimento de separação de Cl^- do CrO_4^{2-} foi feito em duas etapas, que serão descritas a seguir.

5.7.4.1 RETENÇÃO DO Cr(VI).

Para a retenção do Cr(VI) foi usada resina de troca aniônica Bio-Rad, AG1-X8, 200-400 mesh, na forma de Cl^- quando usada na forma de partículas e na forma de CO_3^{2-} quando imersa numa matriz de PTFE de 0,4 mm de espessura (90% resina e 10% PTFE). O procedimento de retenção foi realizado principalmente em coluna e eventualmente foram feitas algumas experiências na modalidade de "batch". Com a resina na forma de partículas usaram-se pequenas colunas de vidro de 2 mm de diâmetro interno (colunas do tipo I especificadas na Tabela 5.1). Nestas, depositou-se uma pequena camada de resina com um comprimento não maior que 2 mm, suportada acima de um pequeno disco de polietileno poroso. Na experiência de retenção em "batch" uma gota de resina foi depositada num pequeno béquer de fundo cônico de 5 mL de capacidade munido com um pequeno agitador coberto com PTFE.

Quando a resina foi usada na forma de membrana, pequenos círculos (1 ou 2) de 2 e 3,8 mm de diâmetro, ficando sempre entre dois pequenos discos de polietileno poroso do mesmo

diâmetro, foram introduzidos em colunas de vidro do mesmo diâmetro interno (colunas do tipo I e II especificadas na Tabela 5.1). Na experiência de retenção em "batch" dois pequenos círculos de 2 mm de diâmetro foram depositados num pequeno béquer de fundo cônico de 5 mL de capacidade munido com um pequeno agitador coberto com PTFE.

Quando a resina foi usada na forma de partículas, diversas amostras marcadas com ^{51}Cr , proveniente de alguma das soluções isotônicas de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$, foram colocadas em contato com a resina, quer deixando-as fluir livremente, quer sob agitação constante. Por outro lado, quando a resina foi usada na forma de membrana as diversas amostras foram diretamente constituídas pelas soluções isotônicas de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ sendo purificadas. Após do contato, usou-se uma quantidade de água desionizada para lavagem, até obter-se a prova negativa do íon cloreto (Sec. 5.5.1). As diferentes porções de água desionizada utilizadas nesta etapa de lavagem foram previamente usadas para se fazer lavagens no tubo de ensaio que originalmente continha a amostra, este procedimento (monitorando a radioatividade residual no tubo de ensaio) reduz as perdas devidas ao líquido originalmente não transferido, tendo-se somente perdas pequenas no dispositivo de transferência (pipeta de polietileno). A quantidade relativa (%) de retenção atingida foi determinada pela contagem da radioatividade presente nas várias frações coletadas (1 ou 2 mL, dependendo do volume de amostra usado) e com relação à radioatividade presente originalmente na amostra.

5.7.4.2 ELUIÇÃO-REDUÇÃO.

Visto que a simples eluição por deslocamento do Cr(VI) retido na resina de troca aniônica, quer nas partículas quer na membrana, com um outro ânion diferente do Cl^- constitui-se apenas numa substituição de íons contaminantes e não numa recuperação do Cr(VI) livre destes optou-se pelo uso do procedimento de eluição-redução (redução *in situ*) como método de recuperação do cromo retido na resina [25,26]. Após desta etapa, o processo inverso de oxidação poderia nos proporcionar o Cr(VI) num meio adequado para os nossos propósitos. No nosso caso, o procedimento foi experimentado tanto na modalidade em coluna como em "batch". À exceção de uma das experiências quando a resina foi usada na forma de partículas, o procedimento de eluição-redução foi feito diretamente na coluna. No caso do uso da resina na forma de membranas a maior parte das experiências de eluição-redução foram feitas em "batch", sendo que as membranas foram tiradas das colunas e colocadas em contato com o eluente-redutor num pequeno béquer de vidro de 5 mL de capacidade com o fundo cônico munido com um pequeno agitador coberto de PTFE.

Como eluente-redutor usaram-se misturas de H_2O_2 3% (Peridrol, Merck p.a.) em HClO_4 0,01 M ou 0,1M (Mallinckrodt p.a.) e HNO_3 0,1 M (Quimis p.a.) em proporções na faixa de 1,5 a 10 μL de peróxido de hidrogênio por mililitro de ácido. Outros eluentes-redutores têm sido sugeridos por Pankow e Janauer [26], no entanto, a nossa eleição foi feita sob a base da produção do íon hexaaquo de Cr(III), sendo que neste caso, recomenda-se o uso do peróxido de hidrogênio e particularmente o ácido perclórico [38,56]. O tempo de reação entre o CrO_4^{2-} ligado na resina e o eluente-redutor foi variado, alterando o tempo de contato, ou pela vazão do efluente nas colunas ou pelo tempo de agitação na modalidade de "batch".

É preciso esclarecer que todas as condições experimentais da retenção e redução *in situ* do CrO_4^{2-} foram estabelecidas de uma maneira aleatória, procurando sempre atingir os níveis

mais altos possíveis nas duas etapas consideradas. A Figura 5.14 mostra um diagrama esquemático do processo de separação de CrO_4^{2-} de Cl^- pelo método de troca iônica utilizando as membranas na modalidade de retenção e eluição-redução em coluna. Por outro lado, as Tabelas 5.8 e 5.9 mostram em resumo as condições, modalidades e resultados na retenção e redução do CrO_4^{2-} através do uso da resina de troca nas formas de partícula e membrana respectivamente.

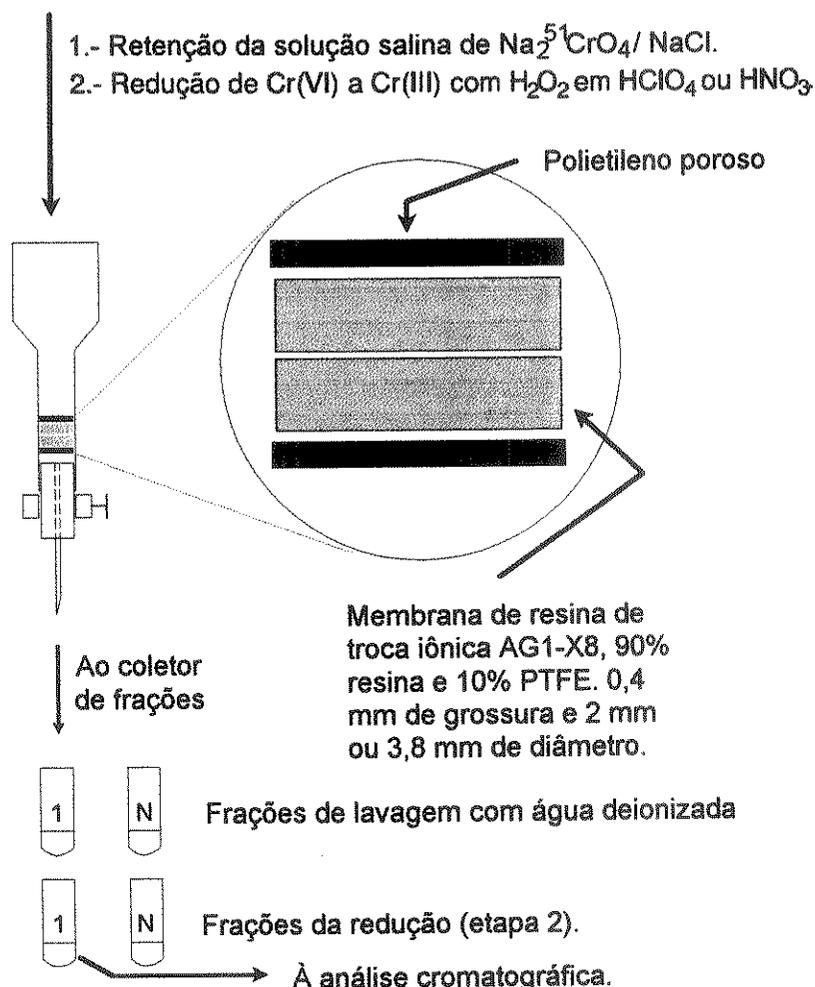


Fig. 5.14 Separação de CrO_4^{2-} e Cl^- pelo método de troca iônica em resinas utilizando membranas.

As quantidades relativas na retenção (%) foram determinadas pela contagem da radioatividade encontrada nas frações coletadas e sob a base da radioatividade originalmente presente na amostra considerada. Já na etapa de eluição-redução os resultados, com exceção do EXP. 7 na Tabel 5.8, são dados em relação à radioatividade presente na resina após a etapa de retenção.

Como pode ser observado da Tabela 5.8 a retenção apresenta, em geral, valores muito satisfatórios, mas não pode se dizer o mesmo da etapa de eluição-redução. Frequentemente, com a passagem do peróxido em meio ácido altera-se a camada de resina, tendo-se problemas de formação de bolhas, o que pode significar num impedimento para um contato mais eficaz entre o CrO_4^{2-} ligado na resina e o eluente-redutor. Por outro lado, o volume de eluato obtido da eluição-redução expresso na Tabela 5.8 normalmente foi muito grande. Na modalidade de "batch" os resultados não foram melhores, quando a resina é colocada em contato com o eluente-redutor, com a ação da agitação, as partículas têm a tendência de se dispersar na superfície do líquido e

espalhar-se sobre as paredes do pequeno béquer, tendo-se, como no caso em coluna, uma deficiente interação entre as partículas de resina e o eluente-redutor.

A situação encontrada quando a resina de troca aniônica foi usada na forma de membrana (Tabela 5.9) não foi muito diferente da obtida com a resina na forma de partículas. Os rendimentos mais baixos de retenção, EXP. 1 e 7, podem ser explicados como devidos a uma quantidade insuficiente de resina (somente um círculo de 2 mm de diâmetro no EXP. 1) ou por uma colocação imperfeita da membrana dentro do tubo de enchimento na coluna (EXP. 7). Por outro lado, o EXP. 8 mostra um resultado importante, obtido possivelmente pelo fato que o eluente-redutor foi adicionado à temperatura de 45 °C. A Figura 5.15 mostra a situação observada nesta experiência.

À semelhança do procedimento de separação descrito na Sec. 5.7.3, foi possível verificar o rendimento na separação do íon Cl^- , sendo isto feito para os EXP. 5 e 6, e seguindo exatamente a mesma metodologia, levando apenas em consideração que todas as frações que foram coletadas durante a etapa de lavagem foram transferidas para o balão volumétrico de 50 mL. O resultado obtido através da Eq. 5.5 e sua relação com a quantidade de amostra de solução isotônica de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ (1 mL nos dois casos) indicou que 97,7% e 97,9% respectivamente, de Cl^- foram eluídos (não retidos) durante a etapa de lavagem. Estes resultados mostram, sem dúvida, que a maior parte do cloreto presente originalmente na solução isotônica foi eliminado. Por outro lado, o volume (por exemplo no EXP. 8) no qual obtém-se a quantidade maior de radioatividade é relativamente pequeno (2 mL), o que constitui-se numa vantagem adicional.

Tabela 5.8 Retenção e redução de Cr(VI) usando resina de troca aniônica Bio-Rad AG1-X8, 200-400 mesh, forma Cl^- .

| RETENÇÃO | | | | ELUIÇÃO-REDUÇÃO | | | |
|----------|---|---------|------|-----------------|--|---------------------------|------|
| EXP | AMOSTRA | MÉTODO | % | MÉTODO | ELUENTE-REDUTOR | TEMPO DE REAÇÃO | % |
| 1 | 10^{-4} M CrO_4^{2-} , 0,15 M NaCl marcada com ^{51}Cr | COLUNA | 96,5 | COLUNA | H_2O_2 3%- HClO_4 0,01 M | 10 m | 87,1 |
| 2 | 10^{-4} M CrO_4^{2-} , 0,15 M NaCl marcada com ^{51}Cr | COLUNA | 99,7 | COLUNA | H_2O_2 3%- HClO_4 0,01 M | 25 m | 86,5 |
| 3 | 0,15 M NaCl marcada com ^{51}Cr | COLUNA | 99,6 | COLUNA | H_2O_2 3%- HClO_4 0,01 M | 35 m | 71,7 |
| 4 | 0,15 M NaCl marcada com ^{51}Cr | COLUNA | 99,6 | COLUNA | H_2O_2 3%- HClO_4 0,01 M | 35 m | 39,3 |
| 5 | Solução isotô- nica | "BATCH" | 75,8 | "BATCH" | H_2O_2 3%- HClO_4 0,01 M | 1 h | 53,0 |
| 6 | Solução isotô- nica | COLUNA | 99,7 | COLUNA | H_2O_2 3%- HClO_4 0,1 M | 25 m entre cada fração | 45,5 |
| 7 | 0,15 M NaCl marcada com ^{51}Cr | COLUNA | - | COLUNA | H_2O_2 3%- HNO_3 0,1 M | 1 h | 89,6 |

Tabela 5.9 Retenção e redução de Cr(VI) usando membranas de troca aniônica Bio-Rad AG1-X8, forma CO_3^{2-} .

| RETENÇÃO | | | | ELUIÇÃO-REDUÇÃO | | | |
|----------|-------------------|---------|------|-----------------|---|-----------------|------|
| EXP | AMOSTRA | MÉTODO | % | MÉTODO | ELUENTE-REDUTOR | TEMPO DE REAÇÃO | % |
| 1 | Solução isotônica | COLUNA | 48,2 | "BATCH" | H_2O_2 3%- HClO_4 0,1 M | 90 h | 80,7 |
| 2 | Solução isotônica | "BATCH" | 88,2 | "BATCH" | H_2O_2 3%- HClO_4 0,1 M | 17 h | 74,0 |
| 3 | Solução isotônica | COLUNA | 99,7 | "BATCH" | H_2O_2 3%- HClO_4 0,1 M | 16 h | 76,4 |
| 4 | Solução isotônica | COLUNA | 88,2 | COLUNA | H_2O_2 3%- HClO_4 0,1 M | 1 mL/m | 60,9 |
| 5 | Solução isotônica | COLUNA | 99,4 | COLUNA | H_2O_2 3%- HClO_4 0,1 M | 0,15 mL/m | 61,6 |
| 6 | Solução isotônica | COLUNA | 99,2 | COLUNA | H_2O_2 3%- HClO_4 0,1 M | 0,05 mL/m | 56,3 |
| 7 | Solução isotônica | COLUNA | 54,3 | "BATCH" | H_2O_2 3%- HNO_3 0,1 M | 30 m | 52,6 |
| 8 | Solução isotônica | COLUNA | 99,7 | "BATCH" | H_2O_2 3%- HNO_3 0,1 M | 1 h | 90,8 |

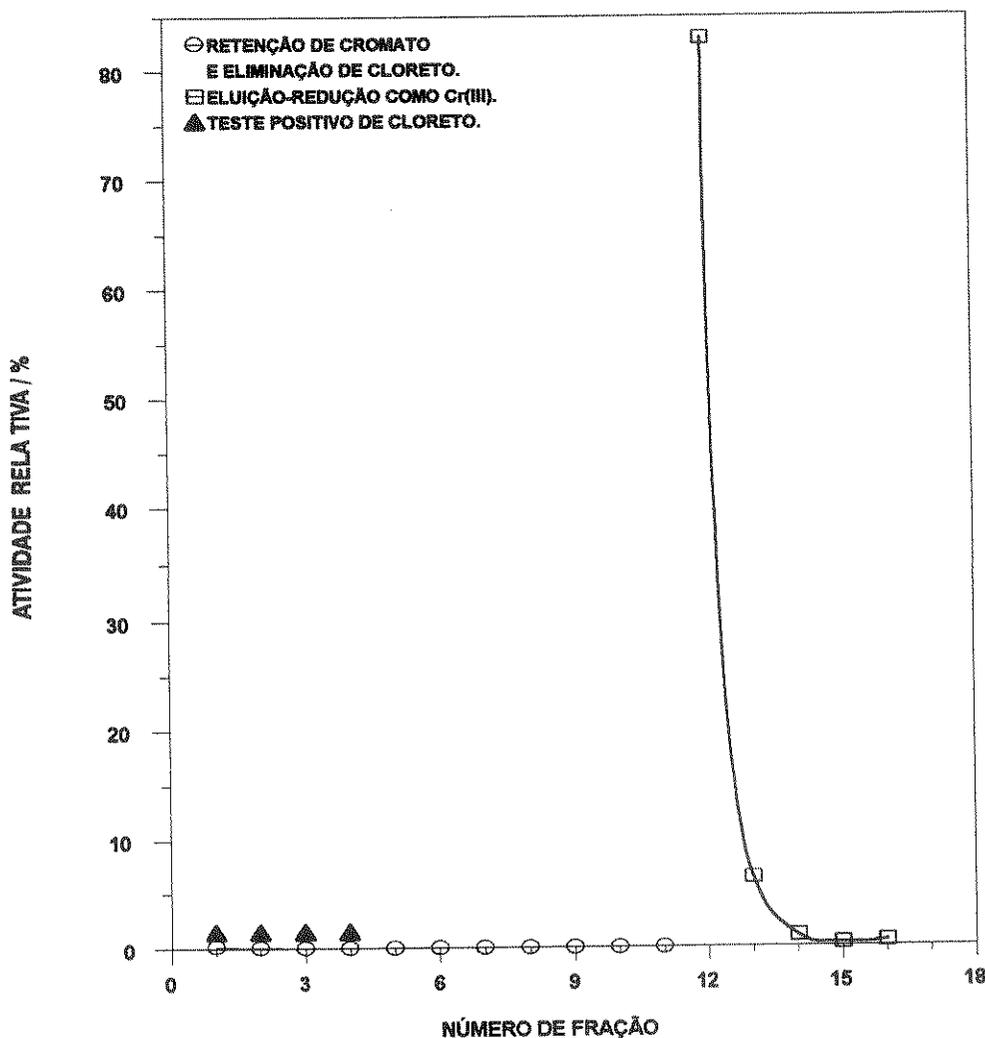


Fig. 5.15 Rendimentos de retenção e eluição-redução observados no EXP. 8 da Tabela 5.9

Embora os resultados tenham sido alentadores, não é possível se fazer uma generalização sobre o método, até porque fica sujeito à habilidade para colocar adequadamente as membranas dentro da coluna e, por outro lado, o tratamento de maiores quantidade de amostra possivelmente precisa de maiores quantidades de membrana, o que não foi pesquisado. No entanto, se adequadamente monitorado, sua utilização apresenta as maiores vantagens encontradas dentre os diferentes procedimentos que foram pesquisados.

Na etapa de eluição-redução (Fig. 5.14) especifica-se que a primeira fração foi submetida à análise cromatográfica. Este procedimento de análise será descrito numa secção posterior, enquanto que os resultados que foram obtidos destas análises cromatográficas serão discutidos no Capítulo 6, em termos dos resultados da redução induzida.

5.8 PREPARAÇÃO DAS ESPÉCIES DE ^{51}Cr .

A produção de $^{51}\text{Cr(VI)}$ a partir de $^{51}\text{Cr(III)}$ ou a produção de $^{51}\text{Cr(III)}$ a partir de $^{51}\text{Cr(VI)}$ foi feita seguindo o procedimento recomendado por Collins e Archundia [38], também observando as recomendações de Jardim et al.[6]. Os procedimentos são apresentados, respectivamente, nos itens a seguir.

5.8.1 PREPARAÇÃO DE $^{51}\text{Cr(VI)}$ A PARTIR DE $^{51}\text{Cr(III)}$.

Este procedimento foi utilizado para converter os lotes de ^{51}Cr , ou alguma porção destes, recebidos na forma de soluções aquosas ácidas de $^{51}\text{CrCl}_3$ (HCl 0,1 M ou 0,5 M), o qual normalmente chega sem aditivos estranhos, a soluções básicas de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$. O $^{51}\text{Cr(VI)}$ puro de atividade específica elevada é preparado baseados no fato de que o $^{51}\text{Cr(III)}$ comercial pode ser convertido quantitativamente a $^{51}\text{Cr(VI)}$ pela oxidação básica com peróxido de hidrogênio.

Por outro lado, aparentemente todas as possíveis espécies de Cr(III) contidas na solução comercial de $^{51}\text{Cr(III)}$ são transformadas a $^{51}\text{Cr(VI)}$ pela oxidação com o peróxido [38]. O $^{51}\text{Cr(VI)}$ resultante pode assim ser armazenado indefinidamente num frasco de polietileno ou PTFE. Um procedimento satisfatório é o seguinte:

1.- A solução de $^{51}\text{Cr(III)}$ em HCl foi colocada num béquer de PTFE com volume de 5 mL e interior em forma cônica, o qual foi previamente tratado segundo o procedimento descrito na Sec. 5.2.2. O béquer de PTFE foi protegido contra a poeira cobrindo-o com um béquer de vidro colocado em posição invertida. Evaporou-se então o solvente lentamente (por aproximadamente 2 horas), sem fervura, até a secura, numa chapa de aquecimento. Após o líquido ser evaporado, observou-se no fundo do béquer de PTFE resíduos sólidos de cor verde-escura.

2.- Após o resfriamento, 1 mL (Pipetador Eppendorf Conforpette, Modelo 47000 (1000 μL)) de NaOH 0,01 M (Merck p.a.) e 1 mL (Pipetador Eppendorf Conforpette, Modelo 47000 (1000 μL)) de H_2O_2 1% (Peridrol, Merck p.a.) foram adicionados ao béquer. Para a completa homogeneização da solução e garantir que todo o ^{51}Cr entra-se em contato com os reagentes, a solução foi misturada completamente pipetando e expelindo-a cuidadosamente diversas vezes com a ajuda de uma pipeta Pasteur.

3.- Esta solução foi lentamente evaporada sobre a chapa de aquecimento (por aproximadamente 2,5 horas). Neste estágio, observou-se na solução em aquecimento a formação de bolhas, enquanto que, e na medida do avanço da reação, a solução vai se tornando de uma cor amarelada. Depois, o conteúdo do béquer foi aquecido por mais uma hora a 100-120 °C para

decompor o peróxido de hidrogênio residual. O depósito resultante, $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ em NaOH, de cor amarelo-pálido, pode ser armazenado indefinidamente preferivelmente num dessecador^[38].

4.- O depósito de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ em NaOH, assim obtido, foi dissolvido com água desionizada previamente fervida (volume variável, dependendo da necessidade) para dar uma solução básica na qual o $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$ é também indefinidamente estável.

5.- O $^{51}\text{Cr(VI)}$ assim produzido foi armazenado num pequeno recipiente de polietileno previamente tratado segundo o procedimento descrito na Sec. 5.2.2.

5.8.1.1 DETERMINAÇÃO DA PUREZA DO $^{51}\text{Cr(VI)}$.

Para verificar a porcentagem de $^{51}\text{Cr(VI)}$ presente nas soluções preparadas a partir dos lotes do $^{51}\text{Cr(III)}$, alíquotas dos diferentes "batchs" produzidos foram analisadas por cromatografia de troca aniônica, seguindo em princípio, uma metodologia semelhante à utilizada no procedimento de retenção de CrO_4^{2-} descrito na Sec. 5.7.4.1.

Para realizar estas análises foram utilizadas colunas de vidro (do tipo III especificadas na Tabela 5.1) recheadas com 0,5 mL de resina de troca aniônica, Bio-Rad AG1-X8, 100-200 mesh, forma Cl^- , purificada previamente como descrito na Sec. 5.4.1. Prévio à análise, a resina aniônica foi lavada na coluna com quatro porções de 5 mL cada de água desionizada.

Num volume de 2 mL (Pipetador Eppendorf Conforpette, Modelo 47000 (1000 μL)) de água desionizada contida num tubo de contagem, adicionou-se uma pequena alíquota (usualmente 1-3 μL) das soluções de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em meio alcalino produzidas a partir do $^{51}\text{Cr(III)}$. O tubo de contagem foi homogeneizado e levado ao sistema de contagem de raios gama, para determinação da sua atividade. Após isto, o $^{51}\text{Cr(VI)}$ foi transferido para a coluna de troca aniônica e eluído com 18 mL de água desionizada, recolhendo-se (com a ajuda de um coletor de frações) frações de 2 mL em tubos de contagem. Um total de 10 frações foram coletadas. Estabelece-se pois que a fração da radioatividade que passa através da resina de troca aniônica sem ser retida, recolhida nos 10 tubos de contagem mencionados, corresponde ao $^{51}\text{Cr(III)}$, não oxidado durante a preparação das soluções.

Para se estimar a atividade transferida, no tubo de contagem que originalmente contenha a amostra a ser analisada, colocaram-se mais 2 mL de água desionizada. Após o tubo ser homogeneizado, levou-se ao contador de raios gama e determinou-se sua atividade. Esta atividade residual foi descontada da atividade originalmente medida, sendo que a diferença representa a atividade transferida e portanto a base do cálculo para se estimar as frações de Cr(III) e Cr(VI) após os processos de oxidação. A fração de Cr(III) foi estimada a partir da relação de atividades entre a soma da radioatividade eluída nas 10 frações coletadas e a radioatividade transferida, já a de Cr(VI) é a diferença entre o 100% e a fração respectiva de Cr(III). Logicamente, todas as medições de radioatividade foram corrigidas descontando-se as medições do fundo (background) respectivas.

A Tabela 5.10 apresenta em resumo alguns detalhes das diferentes soluções alcalinas de $^{51}\text{Cr(VI)}$ preparadas, a partir dos diferentes lotes de origem de $^{51}\text{Cr(III)}$, também como a porcentagem de $^{51}\text{Cr(VI)}$ estimada segundo a determinação por troca iônica.

Tabela 5.10 "Batches" de $^{51}\text{Cr(VI)}$ na forma de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ produzidos a partir do $^{51}\text{CrCl}_3$ fornecido pelo IPEN-CNEN/SP.

| "BATCH" | LOTE DE ORIGEM ^a | PREPARAÇÃO | % Cr(VI) |
|---------|-----------------------------|---|----------|
| 1 | 5 | Após a diluição do Lote, 1 mL da solução foi oxidado para $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$. O produto foi diluído com 1 mL de água desionizada e estocado. | 99,7 |
| 2 | 5 | 2 mL da solução de $^{51}\text{CrCl}_3$ foram oxidados para $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$. O produto foi diluído com 0,5 mL de água desionizada. | 99,1 |
| 3 | 6 | Após a diluição do Lote, 2 mL da solução foram oxidados para $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$. O produto foi diluído com 2 mL de água desionizada e estocado. | 99,3 |
| 4 | 6 | 2 mL da solução de $^{51}\text{CrCl}_3$ foram oxidados para $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$. O produto foi diluído com 1 mL de água desionizada. | 99,1 |
| 5 | 7 | A solução de $^{51}\text{CrCl}_3$ foi oxidada para $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$. O produto foi diluído com 1 mL de água desionizada e estocado. ^b | 99,0 |
| 6 | 8 | A solução de $^{51}\text{CrCl}_3$ foi oxidada para $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$. O produto foi diluído com 1 mL de água desionizada e estocado. | 99,7 |
| 7 | 9 | 0,5 mL do $^{51}\text{CrCl}_3$ foram oxidados para $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$. O produto foi diluído com 1 mL de água desionizada. | 99,6 |
| 8 | 9 | 0,5 mL do $^{51}\text{CrCl}_3$ foram oxidados para $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$. O produto foi diluído com 100 μL de água desionizada. | 99,9 |

^a Ver Tabela 5.3. ^b O lote de origem em questão apresentou alguns problemas de pureza.

A porcentagem de $^{51}\text{Cr(VI)}$ estimada e reportada na Tabela 5.10 mostra que, de modo geral, o procedimento de preparação de $^{51}\text{Cr(VI)}$ tem bons rendimentos. Para muitas aplicações esta solução é uma excelente forma de estocagem para $^{51}\text{Cr(VI)}$ visto que somente pequenas porções são normalmente usadas nos experimentos típicos a nível de traços.

5.8.2 PREPARAÇÃO DE $^{51}\text{Cr(III)}$ A PARTIR DE $^{51}\text{Cr(VI)}$.

Este procedimento foi utilizado para converter uma pequena porção do lote 7 que foi originalmente oxidado (veja Tabela 5.3) para $^{51}\text{Cr(VI)}$. O intuito desta experiência foi o de observar o comportamento deste lote em particular, visto que apresentou algumas anormalidades do ponto de vista químico.

Para a preparação e armazenamento de $^{51}\text{Cr(III)}$ de atividade específica elevada que pode ser usado em aplicações críticas como traçadores quando a especiação das impurezas não é desejada, recomenda-se [38] produzir o $[\text{}^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ radioquimicamente puro a partir do facilmente armazenado, $^{51}\text{Cr(VI)}$ puro, preparado como foi descrito na seção anterior.

O $[\text{}^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ pode ser quantitativamente produzido por uma redução ácida de $^{51}\text{Cr(VI)}$ puro com peróxido de hidrogênio seguida pela decomposição do excesso de peróxido com negro de platina. Uma preparação satisfatória baseada no procedimento recomendado por Gütlich e Harbottle [56] é:

1.- 100 μL (Drummond Microdispenser, modelo 275 (100 μL)) da solução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em NaOH, correspondente ao "batch" No. 5 (veja Tabela 5.10) foram colocados num

béquer de PTFE com volume de 5 mL e interior em forma cônica, previamente tratado segundo o procedimento descrito na Sec. 5.2.2. O béquer de PTFE foi protegido contra a poeira, e o solvente evaporado lentamente, sem fervura, até a secura numa chapa de aquecimento.

2.- Após o resfriamento, 1 mL (Pipetador Eppendorf Conforpette, Modelo 47000 (1000 μ L)) de HClO_4 0,1 M (Mallincrodt p.a.) e 1 mL (Pipetador Eppendorf Conforpette, Modelo 47000 (1000 μ L)) de H_2O_2 1% (Peridrol, Merck p.a.) foram adicionados ao resíduo sólido no béquer. Para garantir a completa homogeneização, a solução foi misturada pipetando-a e expelindo-a cuidadosamente com a ajuda de uma pipeta Pasteur.

3.- Deixou-se a mistura reagir por 10 minutos. Sob essas condições o $^{51}\text{Cr(VI)}$ foi rápida e quantitativamente reduzido a $^{51}\text{Cr(III)}$. Após isto, introduziu-se um agitador magnético coberto com PTFE no béquer e adicionou-se aproximadamente 1 mg de negro de platina, para decompor qualquer H_2O_2 residual, deixando-se por duas horas sob agitação constante.

4.- A agitação foi interrompida, deixando-se o excesso de negro de platina, o qual não adsorve $^{51}\text{Cr(III)}$ da solução ácida, sedimentar no fundo do béquer. A solução de $^{51}\text{Cr(III)}$, livre de negro de platina, pode ser obtida pela pipetagem cuidadosa, embora seja recomendável o uso de uma etapa de filtração. Pipetou-se cuidadosamente a solução de $^{51}\text{Cr(III)}$ sobrenadante, transferindo-a para uma seringa descartável (volume de 5,0 mL) conectada a um filtro Millex da Millipore (membrana de PTFE, diâmetro dos poros de 0,5 μm), previamente tratada, para sua limpeza, segundo o procedimento descrito por Mascioli [3]. Conectou-se o êmbolo da seringa que foi pressionado, transferindo a solução para um pequeno frasco de vidro que foi previamente tratado segundo o procedimento descrito na Sec. 5.2.3.

Cabe salientar que a solução de $^{51}\text{Cr(III)}$ foi armazenada em pH 1,0. Deverá tomar-se cuidado nas diluições de atividades específicas elevadas de $^{51}\text{Cr(III)}$ já que num pH acima de 2 as reações de formação de complexos e também a adsorção nas paredes podem ser problemas sérios na ausência de um carregador de Cr(III) .

Como já mencionado no começo desta seção, nosso interesse nesta experiência foi de observar o comportamento do lote 7 visto às anomalias observadas no lote em questão. Foi feita apenas uma nova corrida cromatográfica por troca iônica (procedimento que será descrito numa seção posterior) tomando uma alíquota pequena do $^{51}\text{Cr(III)}$ produzido. Os resultados desta análise podem ser observados na Tabela 3.6 onde é possível deduzir uma notável melhora entre o $^{51}\text{Cr(III)}$ do lote original (lote 7) e o correspondente após um ciclo de óxido-redução, identificado na Tabela 3.6 como lote 7a. Embora o nosso rendimento correspondente à espécie $[\text{}^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ não tenha sido tão alto quanto sugerido pela literatura [56] (> 99%), um rendimento de 93,03% para a mencionada espécie foi atingido em comparação com o 44,09% na solução original de $^{51}\text{CrCl}_3$.

5.9 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES ÁCIDAS DE Cr(VI) .

Toda solução aquosa de Cr(VI) em meio ácido constitui-se sob a base das equações químicas que governam o comportamento termodinâmico das suas soluções (ver Sec. 2.3). Entretanto, quando a estabilidade de tais soluções está sendo questionada, as reações químicas que eventualmente possam acontecer invalida o critério de equilíbrio, sendo que o sistema transforma-se num sistema dinâmico cujas componentes estão sendo continuamente modificadas. No nosso caso, toda solução de Cr(VI) de uma concentração desejada foi preparada a partir da

quantidade de Cr(VI) requerida e diluída no volume de ácido nítrico de concentração pré-fixada necessário para se atingir a concentração de Cr(VI) desejada. A Tabela 5.11 mostra os conjuntos de soluções que foram estudadas enquanto a Tabela 5.12 indica os detalhes da preparação.

Na Tabela 5.11 a coluna SÉRIE constituem grupos de experiências feitas para soluções em cuja constituição envolveu-se um "batch" específico de $^{51}\text{Cr(VI)}$, preparado segundo o procedimento descrito na Sec. 5.8.1 e especificados na Tabela 5.10. Na segunda coluna especifica-se a ordem de magnitude da concentração de Cr(VI) envolvida na solução. O conjunto de números no cruzamento de uma dada ordem de magnitude de concentração de Cr(VI) com a respectiva concentração de ácido indicam as características gerais das soluções aqui reportadas (32 em total). Entretanto, a seqüência destes números, por sua vez, indica a ordem na qual os experimentos foram realizados. Assim, por exemplo, a última das nossas soluções estudadas (32) foi feita na SÉRIE 7 de experimentos para uma concentração de Cr(VI) da ordem de 10^{-4} M usando-se HNO_3 2 M na diluição do Cr(VI).

Tabela 5.11 Características gerais das soluções ácidas de Cr(VI) preparadas e estudadas neste trabalho.

| SÉRIE | [Cr(VI)] (M) | CONCENTRAÇÃO DE HNO_3 (M) | | | | | | |
|-------|-----------------|------------------------------------|----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | 2 | 1 | 10^{-1} | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-4} | 10^{-5} |
| 1 | 10^{-7} | 1 | 2 | 3 | | | | |
| | 10^{-6} | 4 | 5 | | | | | |
| 2 | 10^{-6} | | | 6 | 7 | 8 | | |
| 3 | 10^{-6} | | | | 9 | 10 | 11 | 12 |
| | 10^{-5} | 18 | 17 | 16 | 15 | 14 | 13 | |
| 4 | 10^{-6} | | 19 | | | | | |
| | 10^{-5} | | 20 | | | | | |
| 5 | 10^{-6} | 21 | | | | | | |
| 6 | 10^{-6} | | | 22 | | | | |
| | 10^{-5} | | | 23 | | | | |
| | 10^{-4} | | | 24 | 26 | 28 | | |
| | 10^{-3} | | | 25 | 27 | | | |
| 7 | 10^{-3} | 30 | 29 | | | | | |
| | 10^{-4} | 32 | 31 | | | | | |

As soluções ácidas de Cr(VI) com as quais este trabalho foi desenvolvido, foram preparadas considerando alguns critérios gerais.

A concentração de Cr(VI), devido à natureza da técnica (radioquímica) em uso, deu-se a partir de um volume calculado para o "batch" de $^{51}\text{Cr(VI)}$ utilizado, principalmente, para soluções onde a concentração foi baixa. Quando a concentração foi maior, se deu pela contribuição de uma solução não radioativa de Cr(VI), juntando-se à do "batch" de $^{51}\text{Cr(VI)}$ utilizado.

Alguns outros fatores também tiveram que ser considerados, entre outros, a quantidade de radioatividade envolvida, o número de alíquotas prováveis a serem utilizadas no estudo completo de uma determinada solução ácida, a concentração de Cr(VI) na solução não radioativa, etc.

Tabela 5.12 Características gerais relativas à preparação individual das soluções.

| SOLUÇÃO | "BATCH" DE ORIGEM | [H ⁺] (M) | [Cr(VI)] (M) | ⁵¹ Cr(VI) (μL) | HNO ₃ (ml) | Cr(VI) (μL) |
|---------|-------------------|-----------------------|--------------------|---------------------------|-----------------------|-------------|
| 1 | 1 | 2 | 2x10 ⁻⁷ | 40 | 20,00 | - |
| 2 | 1 | 1 | 5x10 ⁻⁷ | 100 | 20,00 | - |
| 3 | 1 | 10 ⁻¹ | 5x10 ⁻⁷ | 100 | 20,00 | - |
| 4 | 1 | 2 | 2x10 ⁻⁶ | 20 | 1,00 | - |
| 5 | 1 | 1 | 2x10 ⁻⁶ | 100 | 4,00 | - |
| 6 | 2 | 10 ⁻¹ | 2x10 ⁻⁶ | 40 | 10,00 | - |
| 7 | 2 | 10 ⁻² | 2x10 ⁻⁶ | 100 | 20,00 | - |
| 8 | 2 | 10 ⁻³ | 3x10 ⁻⁶ | 150 | 20,00 | - |
| 9 | 3 | 10 ⁻² | 1x10 ⁻⁶ | 200 | 19,80 | - |
| 10 | 3 | 10 ⁻³ | 1x10 ⁻⁶ | 200 | 19,32 | - |
| 11 | 3 | 10 ⁻⁴ | 1x10 ⁻⁶ | 200 | 19,32 | - |
| 12 | 3 | 10 ⁻⁵ | 1x10 ⁻⁶ | 200 | 19,32 | - |
| 13 | 3 | 10 ⁻⁴ | 1x10 ⁻⁵ | 150 | 9,85 | 85 |
| 14 | 3 | 10 ⁻³ | 1x10 ⁻⁵ | 150 | 9,85 | 85 |
| 15 | 3 | 10 ⁻² | 1x10 ⁻⁵ | 150 | 9,85 | 85 |
| 16 | 3 | 10 ⁻¹ | 1x10 ⁻⁵ | 150 | 9,85 | 85 |
| 17 | 3 | 1 | 1x10 ⁻⁵ | 100 | 1,90 | 10 |
| 18 | 3 | 2 | 1x10 ⁻⁵ | 100 | 1,90 | 10 |
| 19 | 4 | 1 | 2x10 ⁻⁶ | 10 | 1,00 | - |
| 20 | 4 | 1 | 2x10 ⁻⁵ | 200 | 1,75 | - |
| 21 | 5 | 2 | 4x10 ⁻⁶ | 2 | 1,00 | 1 |
| 22 | 6 | 10 ⁻¹ | 1x10 ⁻⁶ | 5 | 10,00 | 8 |
| 23 | 6 | 10 ⁻¹ | 1x10 ⁻⁵ | 20 | 10,00 | 10 |
| 24 | 6 | 10 ⁻¹ | 1x10 ⁻⁴ | 20 | 10,00 | 10 |
| 25 | 6 | 10 ⁻¹ | 1x10 ⁻³ | 25 | 10,00 | 100 |
| 26 | 6 | 10 ⁻² | 1x10 ⁻⁴ | 35 | 10,00 | 10 |
| 27 | 6 | 10 ⁻² | 1x10 ⁻³ | 35 | 10,00 | 100 |
| 28 | 6 | 10 ⁻³ | 1x10 ⁻⁴ | 35 | 10,00 | 10 |
| 29 | 7 | 1 | 1x10 ⁻³ | 15 | 2,00 | 20 |
| 30 | 7 | 2 | 1x10 ⁻³ | 15 | 2,00 | 20 |
| 31 | 7 | 1 | 1x10 ⁻⁴ | 15 | 2,00 | 20 |
| 32 | 7 | 2 | 1x10 ⁻⁴ | 20 | 2,00 | 20 |

A quantidade de radioatividade, junto com o provável número de alíquotas tem a ver com outros fatores que não dependem das condições experimentais pré-fixadas, visto que ficam dependendo absolutamente das condições sob as quais é fornecido o ⁵¹Cr, principalmente da concentração radioativa (MBq/mL) e da atividade específica (MBq/mg Cr) do radiotraçador (veja **Tabela 5.3**). Nos nossos cálculos assumiu-se uma eficiência de detecção para o detector de NaI(Tl) tipo poço de 10%. Isto, junto ao fato de que somente o 10% dos decaimentos do ⁵¹Cr (veja **Fig. 5.6**) são pela via da emissão de um raio-γ de 320 keV, tem a implicação, sob esta hipótese, que, de 100 desintegrações no ⁵¹Cr, apenas 1 desintegração seria detectada. Também, contemplou-se o fato da diminuição no nível de radioatividade devida ao decaimento próprio do ⁵¹Cr que deve ser levado em conta, sobretudo, naquelas soluções onde o tempo de observação foi longo (até 90 dias), visto que nestes casos transcorreram pelo menos três meias vidas de ⁵¹Cr.

Em relação à **Tabela 5.12** também precisa-se esclarecer alguns pontos.

Sem exceção, todas as soluções com concentração em Cr(VI) na ordem de magnitude

de 10^{-7} M foram preparadas diretamente a partir do radiotraçador de $^{51}\text{Cr(VI)}$.

Com exceção das soluções 21 e 22, todas as soluções ácidas com a concentração de Cr(VI) na ordem de magnitude de 10^{-6} M foram preparadas diretamente a partir do radiotraçador de $^{51}\text{Cr(VI)}$ pertencente a um "batch" específico.

As soluções de ácido nítrico na terceira coluna da Tabela 5.12, usadas na diluição de uma dada quantidade de Cr(VI), foram preparadas pela diluição das quantidades apropriadas de duas soluções estoque de ácido nítrico padronizadas com uma solução padrão de NaOH. Uma solução de ácido nítrico de 2,2396 M foi usada para preparar as soluções de número 1 até 16. Por sua vez, esta solução foi preparada usando-se uma garrafa nova do reagente (CAAL p.a.). Para as soluções ácidas de Cr(VI) de número 17 até 32 usou-se uma nova solução estoque de ácido nítrico de 2,2126 M preparada, como no caso anterior, usando uma garrafa nova do reagente (Nuclear p.a.).

Esclarecimento aparte merecem as soluções de número 17, 18 e 20. Nestes casos especiais, devido principalmente à diminuição no nível de radioatividade por efeito do decaimento próprio do radiotraçador de $^{51}\text{Cr(VI)}$, uma quantidade relativamente grande (em relação ao volume total da solução sob estudo) foi requerida a fim de se compensar o decaimento. Assim, a solução de ácido nítrico preparada para a diluição foi ligeiramente acima da especificada na Tabela 5.12 (calculando-se 1,06; 2,10 e 1,10 M, respectivamente) com o intuito de corrigir o efeito da diluição da solução de ácido nítrico devido ao uso de um volume relativamente alto do radiotraçador de $^{51}\text{Cr(VI)}$.

Todas as soluções de ácido nítrico listadas na Tabela 5.12 foram feitas momentos antes de se preparar a solução ácida de Cr(VI) específica.

Para se obter a quantidade de Cr(VI) proveniente da solução não radioativa prepararam-se três soluções estoque de Cr(VI). 100 mL de uma solução 0,1000 M em Cr(VI) foram preparados pela dissolução de 1,4712 gramas (Balança analítica Fisher Scientific, modelo A250, sensibilidade 0,0001 g) do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Riedel & Haën AG) purificado segundo o procedimento dado na Sec. 5.3.2.3. Pela diluição sucessiva das quantidades apropriadas, mais duas soluções com concentrações 0,0100 M e 0,0010 M em Cr(VI), respectivamente, foram preparadas. O volume de solução não radioativa requerido para se atingir uma dada concentração de Cr(VI) foi tomado das seguintes soluções: (A) para as soluções de número 24 até 30, usaram-se os volumes especificados na Tabela 5.12 (última coluna) a partir da solução 0,1000 M em Cr(VI); (B) as soluções de número 23, 31 e 32 foram preparadas com a solução 0,0100 M em Cr(VI) e (C) as soluções de número 13 até 18, 21 e 23 foram preparadas com a solução 0,0010 M em Cr(VI). Para se tomar volumes menores a 25 μL usou-se uma micro-pipeta Drumond Microdispenser, modelo 225 (capacidade 25 μL). Para os outros volumes, usou-se a micro-pipeta Drumond Microdispenser, modelo 275 (capacidade 100 μL). Sem exceção, o solvente na solução não radioativa foi evaporado sob condições de aquecimento leve ($\sim 35^\circ\text{C}$) sendo que o tempo requerido para isto foi muito aleatório, desde aproximadamente 1 dia para o volume menor até vários dias para os volumes de 100 μL . A evaporação do solvente foi feita para não ter contribuição deste volume nos cálculos da concentração final de Cr(VI) numa solução ácida específica.

Todas as soluções de ácido nítrico, soluções não radioativas de Cr(VI) e as utilizadas na preparação dos diferentes "batches" de $^{51}\text{Cr(VI)}$, foram preparadas utilizando água desionizada

(proveniente de um sistema Nanopure da Barnsted) que foi previamente testada para a presença de agentes redutores através do procedimento que foi descrito na Sec. 5.3.3.2.

Por último, para a quarta coluna da Tabela 5.12, a concentração final de Cr(VI) em uma solução ácida específica foi calculada sob a base dos dados (veja Tabela 5.3) nas certidões de aquisição fornecidos pela CNEN-IPEN e levando em conta todos os procedimentos físicos e químicos praticados sobre os diferentes lotes de $^{51}\text{CrCl}_3$ e "batchs" de $^{51}\text{Cr(VI)}$ produzidos. A coluna mencionada mostra as aproximações ao inteiro mais próximo resultantes destes cálculos.

Como pode-se perceber, as soluções ácidas de Cr(VI) estudadas neste trabalho foram preparadas tentando conciliar, na medida do possível, toda uma série de fatores implicados a fim de se ter um êxito relativo no estudo de uma dada solução.

Todas as soluções ácidas de Cr(VI), listadas na Tabela 5.12, foram estocadas em pequenos frascos de vidro previamente preparados segundo o procedimento que foi descrito na Sec. 5.2.3 e protegidas da luz ambiente (armazenadas num armário) a fim de minimizar a evaporação, de onde somente foram tiradas na ocasião de alguma corrida experimental. Depois que os reagentes entraram em contato, a solução ácida foi homogeneizada com movimentos manuais leves. O início dos estudos, para cada solução de concentração de cromo e de ácido envolvida, assim como para propósitos dos cálculos, foi feito após 10 minutos. Este tempo, é suficiente para garantir a homogeneização, além do que, não introduz um erro significativo por efeito do decaimento do ^{51}Cr visto que é muito pequeno comparado com a meia vida deste isótopo radioativo do cromo.

5.10 A ESPECIAÇÃO DE Cr(VI) E Cr(III) NAS SOLUÇÕES ÁCIDAS DE Cr(VI).

A Sec. 3.1 mostra, sem dúvida, a riqueza dos métodos para a separação das diferentes espécies químicas do cromo (Cr(VI) e Cr(III)). Por outro lado, mostra, também, que o problema da especiação não tem sido totalmente resolvido. Em maior o menor grau, as diferentes técnicas analíticas (precipitação, extração líquido-líquido e cromatografia) apresentam, como é de se esperar, vantagens e desvantagens.

Algumas técnicas e/ou suas modalidades apresentam várias desvantagens do ponto de vista dos objetivos deste projeto. A cromatografia em papel e em camada delgada apresentam os maiores inconvenientes devido à redução do Cr(VI) e à forte adsorção do Cr(III) no suporte. Muito pouco tem sido feito para melhorar as técnicas e na atualidade praticamente não são mais utilizadas.

A técnica de extração líquido-líquido é muito favorecida e é de fato a técnica analítica que muitas agências e laboratórios nacionais de vários países (veja, por exemplo, [57]) recomendam para a especiação de Cr(VI) e Cr(III). Entretanto, apresenta algumas desvantagens do nosso ponto de vista. Neste método ignora-se a possibilidade da mudança na natureza iônica das espécies devida à participação dos reagentes orgânicos (solventes e/ou agentes de complexação) e/ou soluções tampão no decorrer da extração. Poucas vezes reconhecido, o problema da redução do Cr(VI) contribui como uma desvantagem para os propósitos deste trabalho. Além disso, normalmente assume-se que a distribuição entre as fases aquosa e orgânica das espécies individualmente estudadas é o mesmo que numa mistura. Por outro lado, as eficiências muito baixas de extração de Cr(VI) a pH baixo são assumidas normalmente como não extrações,

ignorando que a não extratabilidade seja possivelmente uma mudança no estado de oxidação.

As cromatografias em coluna, clássica ou CLAE, têm também as suas desvantagens. Algumas fases estacionárias têm sido muito pouco estudadas. A CLAE tem mostrado resultados muito bons, mas muitos dos trabalhos encontram-se em pleno desenvolvimento ou estão dirigidos à pesquisa de procedimentos pré- e post-coluna com fins de detecção, assumindo que a especiação ocorreu sem problema nenhum. A disponibilidade de equipamento pode considerar-se uma desvantagem menor. Outro assunto refere-se à diversidade das fases estacionárias empregadas, que provoca o problema de não se ter corroboração experimental.

Como já foi apontado, algumas decisões foram adotadas antes do desenvolvimento do trabalho. O uso de $^{51}\text{Cr(VI)}$ como traçador isotópico confere um caráter radioquímico a este trabalho. A utilização da radioatividade, num sentido geral, facilitou o trabalho em termos da medição das quantidades relativas de Cr(VI) e Cr(III) presentes nas soluções ácidas de Cr(VI). O fato de se ter um sistema de detecção como o descrito na Sec. 5.6.2 influiu nesta decisão. Por outro lado, sendo que os métodos de extração líquido-líquido apresentam o problema da redução do Cr(VI), logicamente, isto implicaria a introdução de fatores para avaliar a redução do Cr(VI) devida à própria técnica analítica, que deveria ser previamente determinada. Esta avaliação poderia ser até complicada de determinar.

A especiação de Cr(VI) e Cr(III) por precipitação tem mostrado resultados bons e, de fato, tem sido aplicada com êxito por muitos anos no laboratório onde este trabalho foi desenvolvido (veja, por exemplo, [3,4,20,42]) e neste sentido duplicar o esforço foi considerado como outro fator na decisão. Ao contrário dos métodos de extração líquido-líquido, alguns trabalhos [1,2,19] na cromatografia de troca iônica têm sido desenvolvidos para avaliar a contribuição das resinas de troca iônica à redução do Cr(VI), porém contando-se com experiência no manuseio e utilização desta técnica (veja, por exemplo [19,20,24,25]). Assim, estes fatores foram considerados a fim de se tomar uma decisão ao respeito da técnica de especiação a ser utilizada, sendo que a cromatografia de troca iônica foi eleita como a técnica de especiação, junto ao método radiométrico para a detecção e quantificação.

Previamente, Collins et al. [25] e Archundia et al. [38] demonstraram a versatilidade da especiação de diferentes espécies iônicas do cromo utilizando a cromatografia de troca iônica em pares. De certa forma a metodologia é similar à empregada por Fajgelj e Kosta [18] e Williams et al. [59], esta última por CLAE, e consiste basicamente na utilização de um par de colunas com propriedades iônicas contrárias; uma coluna catiônica é usada para a retenção das espécies catiônicas deixando passar as aniônicas. Similarmente, uma coluna aniônica é usada para a retenção das espécies aniônicas deixando passar as catiônicas.

No nosso caso, colunas do tipo III (veja Tabela 5.1) foram usadas para a especiação. 1 mL de resina Bio-Rad AG50W-X8, 200-400 mesh, forma Na^+ foi colocado na chamada coluna catiônica e 1 mL de resina Bio-Rad AG1-X8, 200-400 mesh, forma Cl^- na chamada coluna aniônica. É importante salientar que estas resinas foram previamente purificadas segundo descrito na Sec. 5.4. Por outro lado, um pré-tratamento adicional foi dado à coluna catiônica sempre que fosse ser usada pela primeira vez, também antes de qualquer análise de especiação. Este pré-tratamento foi feito segundo descrito por de Andrade [20], embora outros pré-tratamentos também têm sido recomendados [19,25,60]. Antes de cada análise, a coluna catiônica foi lavada com 6 ml de água desionizada e pré-tratada, na sequência, com 0,5 mL de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,2 M, 5-6 mL de HClO_4

0,01 M e 10-12 mL de água desionizada. A coluna aniônica foi lavada com um volume equivalente de água desionizada. Um par de colunas (na medida do possível) foi usado para a análise de especiação de cada uma das soluções ácidas estudadas, listadas na Tabela 5.12. Uma observação importante foi o fato que o uso de resinas aniônicas por períodos de tempo prolongados afeta a camada de resina na coluna. Especificamente, um anel vai se formando no topo da camada até chegar ao ponto em que sofre um estrangulamento, deixando uma pequena porção de resina suspensa no líquido. Isto motivou a necessidade de trocar as colunas para as soluções ácidas de Cr(VI) observadas por períodos longos. Assim, toda vez que uma solução aquosa ácida foi preparada (como descrito na Sec. 5.9) o esquema mostado na Figura 5.16 foi utilizado para sua análise de especiação.

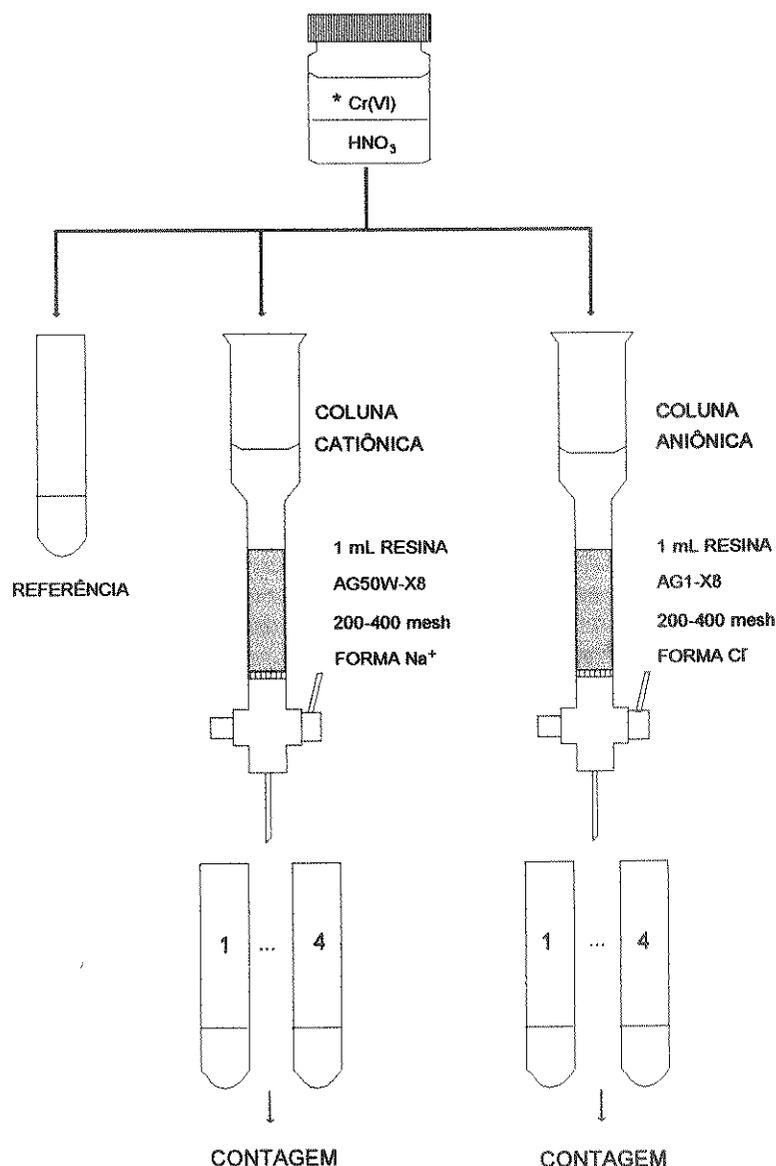


Fig. 5.16 Especiação de Cr(VI) e Cr(III) pelo método de troca iônica.

Uma variante do esquema da Fig 5.16 foi testada no estudo da solução 4 (Tabela 5.12), que consistiu na especiação sequencial. À diferença do esquema da Fig 5.16, onde quatro frações de 2 mL cada foram coletadas em cada uma das colunas, na variante, a primeira fração eluída da coluna catiônica (logo após de ter sido registrado o valor de sua atividade) foi transferida para a coluna aniônica e as frações coletadas. Na ocasião do estudo da solução ácida

mencionada o esquema da Fig 5.16 e sua variante foram feitas em paralelo, com o intuito de comparar os resultados. Visto que os resultados não foram significativamente diferentes, em todas as outras soluções a análise de especiação foi feita seguindo o esquema da Fig 5.16, já que acreditou-se que aporta uma quantidade de informação maior ao estudo do problema da instabilidade do Cr(VI) em meio ácido.

Para cada uma das soluções ácidas de Cr(VI) que foi preparada, as análises de especiação foram feitas segundo um planejamento de dois períodos de observação, a saber, um curto e um longo (os dois não são independentes). Inicialmente (o período curto), a solução ácida sob estudo foi seguida por um período de observação de 24 horas, distribuídas nos intervalos de 0, 1, 3, 6, 12 e 24 horas. No seguinte período (o longo), e dependendo da velocidade de redução observada no período curto, as análises de especiação foram feitas com uma frequência irregular, até um tempo máximo de observação de 90 dias para aquelas soluções ácidas onde o Cr(VI) não foi completamente reduzido.

De acordo com o esquema da Fig 5.16 três alíquotas iguais da solução ácida sob estudo foram tomadas (20 μL para as soluções com a concentração de ácido 2 e 1 M; e 100 μL para concentração de ácido $\leq 0,1$ M). A primeira (referência) foi colocada num tubo de contagem contendo 2 mL de HClO_4 0,01 M. Algumas experiências mostraram que condições diferentes às condições ácidas favorecem a adsorção de ^{51}Cr nas paredes do vidro dos tubos de contagem (devido provavelmente à hidrólise do Cr(III)) e visto que estes tubos foram reiteradamente usados, a presença de ^{51}Cr adsorvido nas suas paredes poderia causar contribuições adicionais de radioatividade e, por consequência, induzir erros na estimativa de Cr(VI) e/ou Cr(III). Quando a alíquota foi depositada sobre o HClO_4 , a solução foi homogeneizada admitindo e expelindo líquido com a própria micro-pipeta (Drumond Microdispenser, modelos 225 (25 μL) e 275 (100 μL)), após isto o tubo foi agitado manualmente com movimentos leves.

A segunda alíquota foi colocada sobre a coluna catiônica em um pouco menos de 2 mL de água desionizada, para as soluções ácidas 2 e 1 M em HNO_3 , e 1 mL de água desionizada para as soluções ácidas em HNO_3 0,1 M, tendo-se sempre a precaução de colocá-la lentamente muito perto da superfície da água. Após isto, umas poucas gotas mais de água desionizada foram usadas para a lavagem das paredes de vidro da coluna até se atingir uma marca (feita previamente com tinta indelével para vidro) de 2 mL. A terceira alíquota foi colocada na coluna aniônica seguindo o mesmo procedimento do que com a coluna catiônica.

O procedimento foi usado para as soluções de concentração ácida $\geq 0,1$ M. Para as soluções ácidas com concentrações em HNO_3 $\leq 0,01$ M as alíquotas nas colunas catiônicas e aniônicas foram colocadas nas colunas substituindo a água desionizada pelo HClO_4 0,01 M.

Após a colocação das alíquotas, deixou-se passar livremente a solução resultante através das colunas até que o menisco do líquido chegou perto ($\sim 1-2$ mm) do topo da camada da resina. Logo a seguir, uma quantidade suficiente de HClO_4 0,01 M em porções de 2 mL, foi usada para eluir as espécies não retidas nas colunas até completar-se as quatro frações coletadas, segundo o esquema da Fig 5.16. A coleção de frações foi feita manualmente em tubos de ensaio para contagem de dimensões apropriadas no detector de NaI(Tl) tipo poço que foram previamente marcados (com tinta indelével para vidro) até um volume de 2 mL. A respeito da coleção das frações, observou-se que a radioatividade eluída das colunas concentra-se principalmente na primeira fração coletada, que contém a alíquota da solução ácida de Cr(VI) sendo estudada em pH

2 ou próximo deste valor. Por outro lado, a experiência indicou que a coleção de uma quinta fração não foi necessária, visto que nessa fração não é possível distinguir o nível de radioatividade encontrado do nível de radioatividade do fundo (background) ambiental. Assim que as quatro frações foram coletadas, a radioatividade foi determinada usando o sistema descrito na Sec. 5.6.2.

Após o término da coleção de frações, as duas colunas foram lavadas com várias porções de água desionizada (até 12 mL), a fim de tirar o excesso de HClO_4 0,01 M usado na eluição. Suficiente água desionizada foi colocada (2-3 mL) nas colunas, onde ficaram em repouso sob condições ambiente no laboratório até a próxima corrida experimental da solução ácida de Cr(VI) para a qual estavam sendo usadas.

5.11 SEPARAÇÃO DAS ESPÉCIES DE Cr(III) DAS SOLUÇÕES ÁCIDAS DE Cr(VI).

Foram dados alguns exemplos da capacidade de separação das espécies hidrolíticas de Cr(III) pelo método de cromatografia de troca catiônica usado neste trabalho na Sec. 3.2. Basicamente, usou-se o mesmo procedimento empregado por Collins et al.^[25] e Archundia et al.^[58]. O método é apropriado para a especiação completa de cromo visto que as espécies aniônicas, por exemplo, Cr(VI), não são retidas pela resina catiônica. Para a separação das espécies de Cr(III) produzidas, quer nos processos de redução de Cr(VI) com H_2O_2 quer no estudo das soluções ácidas de Cr(VI), 1 mL de resina de troca catiônica Bio-Rad AG50W-X8, 200-400 mesh, forma Na^+ , foi colocada numa coluna de vidro do tipo IV (veja Tabela 5.1). Em todas as análises feitas usou-se resina nova, à exceção de algumas experiências de redução com H_2O_2 onde uma mesma coluna foi usada (após a sua regeneração com NaOH 1 M (Merck p.a.)) para várias separações cromatográficas. Após o enchimento das colunas, a resina foi lavada profusamente com água desionizada e a seguir foi pré-tratada com $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,2 M segundo o procedimento descrito na Sec. 5.10.

As amostras para estas análises foram constituídas pela primeira fração obtida (veja Fig. 5.14) da redução induzida com H_2O_2 ou, na maioria dos casos, pela primeira fração obtida da análise de especiação de Cr(VI) e Cr(III) (Fig. 5.16), eluída da coluna aniônica (após ter sido registrado o valor de sua contagem). Este tipo de amostra deve, em princípio, conter espécies neutras e, segundo esperado, o Cr(III) produzido pela redução do Cr(VI) no meio ácido. As amostras foram colocada diretamente acima do topo da camada de resina. Em alguns outros casos, usou-se como amostra uma alíquota da solução ácida de Cr(VI) específica sob estudo, que foi colocada seguindo o procedimento que já foi descrito na Sec. 5.10 para as soluções ácidas de Cr(VI).

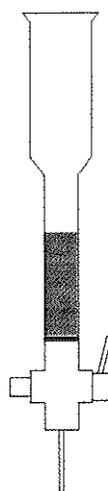
A frequência com a qual foram feitas as separações cromatográficas no caso da redução induzida com H_2O_2 é apresentada na seguinte seção. Na medida do possível, as soluções ácidas de Cr(VI), foram analisadas após 1, 5, 30, 60 e 90 dias.

Para a eluição dos produtos das reduções, induzida com H_2O_2 ou espontânea, nas soluções ácidas de Cr(VI), usou-se um conjunto de soluções a base de ácido HClO_4 (F. Maia p.a. ou Mallinckrodt p.a.) de concentração crescente (0,01; 0,1; 1; e 4 M) e de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Cinética Química Ltda. p.a.) (0,25 e 0,5 M) em pH 2 (HNO_3) (Quimis p.a., CAAL p.a. ou Nuclear p.a.) coletando, em todos os casos, frações de 2 mL cada com a ajuda de um coletor de frações (ISCO, modelo 328, no modo de número de gotas). A Tabela 5.13 lista as principais características destas

eluições enquanto que a **Figura 5.17** mostra esquematicamente a seqüência das frações coletadas com cada uma das soluções eluentes utilizadas.

Tabela 5.13 Soluções eluentes e as correspondentes espécies eluídas na separação de espécies hidrolíticas de Cr(III).

| ELUENTE | VOLUME (mL) | SOLUÇÃO | ESPÉCIE ELUÍDA |
|---------|-------------|---|---|
| 1 | 10 | HClO ₄ 0,01 M | Aniônicas e/ou Neutras |
| 2 | 20 | HClO ₄ 0,1 M | [Cr(H ₂ O) ₄ X ₂] ¹⁺ |
| 3 | 20 | HClO ₄ 1 M | [Cr(H ₂ O) ₅ X] ²⁺ |
| 4 | 24 | Ca(NO ₃) ₂ 0,25 M pH 2 | [Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ |
| 5 | 24 | Ca(NO ₃) ₂ 0,5 M pH 2 | Dímero |
| 6 | | Resina | Polímeros |



1 mL RESINA
Bio-Rad AG50W-X8
200-400 mesh
forma Na⁺

| ELUENTE | FRAÇÃO | ESPÉCIE ELUIDA |
|---|---------|---|
| HClO ₄ 0,01 M | 1 - 6 | ANIÔNICAS E/OU NEUTRAS |
| HClO ₄ 0,1 M | 7 - 16 | [Cr(H ₂ O) ₄ X ₂] ¹⁺ |
| HClO ₄ 1 M | 17 - 26 | [Cr(H ₂ O) ₅ X] ²⁺ |
| Ca(NO ₃) ₂ 0,25 M pH 2 | 27 - 36 | [Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ |
| Ca(NO ₃) ₂ 0,5 M pH 2 | 37 - 50 | ESPÉCIES DIMÉRICAS |
| RESINA | 51 | POLÍMEROS MAIORES |

Fig. 5.17 Separação de espécies hidrolíticas de Cr(III) pelo método de cromatografia de troca iônica em coluna.

Das várias experiências realizadas para a separação das espécies hidrolíticas de Cr(III) e em concordância com Collins et al.^[25] observou-se que o uso de HClO₄ 4 M, Ca(NO₃)₂ 0,25 M pH 2 ou Ca(ClO₄)₂ 0,25 M pH 2 não modificou o comportamento de eluição da espécie [Cr(H₂O)₆]³⁺. Também foi observado que a eluição do dímero tem o mesmo comportamento

quando eluído com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 M pH 2 ou $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 0,5 M pH 2. As soluções de $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, quando usadas, foram preparadas segundo o procedimento descrito por Windmüller [61]. Por último, a contagem da radioatividade que ficou retida na resina foi feita na resina mesma, após tira-la da coluna, compensando o volume no tubo de contagem a 2 mL com água desionizada.

5.12 ESTABILIDADE DAS ESPÉCIES HIDROLÍTICAS DE Cr(III) OBTIDAS NA REDUÇÃO INDUZIDA COM H_2O_2 .

Com o intuito de estudar a distribuição de espécies de Cr(III), os produtos da redução induzida com H_2O_2 em diversas amostras de soluções isotônicas de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ foram analisadas pela técnica de cromatografia de troca iônica.

À exceção da última etapa (contagem da resina), segundo descrito Fig. 5.17, usou-se exatamente o mesmo procedimento. Todas as análises cromatográficas foram feitas sobre amostras obtidas a partir da redução induzida no $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ retido na resina de troca aniônica Bio-Rad AG1-X8, forma CO_3^{2-} , contida na matriz de PTFE (veja Tabela 5.9), usando-se as frações com maior radiatividade ou alíquotas das mesmas. A Tabela 5.14 mostra as experiências que foram feitas com estas amostras.

A respeito das experiências feitas com a amostra proveniente do EXP. 8 da Tabela 5.9, obteve-se suficiente radioatividade do experimento de retenção-redução para ser usada em várias experiências. Por outro lado, para os tempos de 2 e 4 dias deste caso específico, observou-se que aproximadamente 4% (nos dois casos) da radioatividade originalmente presente na amostra ficou absorvida no tubo no qual se fez a secagem e dissolução.

Como resultado das análises dos produtos da redução obtiveram-se frações com um nível de radioatividade relativamente alto e representativas das espécies de carga 1+, 2+ e 3+. Com o intuito de verificar as mudanças ocorridas nas respectivas espécies, estas foram estocadas nos próprios meios de eluição durante vários dias e reanalisadas posteriormente. Desta maneira pretendeu-se ter um critério sobre a estabilidade das espécies mencionadas. A Tabela 3.15 lista as experiências de separação cromatográfica que foram feitas nas espécies de carga +1, +2 e +3 após um certo tempo de estocagem.

5.13 CÁLCULO DA DISTRIBUIÇÃO DA RADIOATIVIDADE ENTRE $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ E AS ESPÉCIES DE $^{51}\text{Cr}(\text{III})$.

5.13.1 INTRODUÇÃO.

Considerando que as soluções aquosas ácidas de Cr(VI) são instáveis, isto é, serão reduzidas a Cr(III) ainda na ausência de um agente redutor, em qualquer tempo, t , diferente de $t = 0$, a "nova" solução aquosa estará constituída por uma mistura de diferentes componentes. Em princípio, tais componentes poderiam ser classificados em função da natureza da sua carga elétrica. Assim, um componente seria as espécies carregadas positivamente, constituindo a fração de Cr(III), produto da redução do Cr(VI). Um segundo componente seria as espécies carregadas negativamente, constituindo a fração de Cr(VI) que fica ainda sem ser reduzido e, possivelmente, complexos aniônicos de Cr(III). Por último, um terceiro componente seria as espécies que não têm carga elétrica, constituindo a fração de espécies neutras envolvendo tanto Cr(VI) quanto Cr(III).

Assumindo que uma coluna recheada com resina de troca iônica tem um efeito de retenção naquelas espécies de carga similar à do contraion, Na^+ , para a resina de troca catiônica e

Tabela 5.14 Análise e estocagem dos produtos da redução induzida de $^{51}\text{Cr(VI)}$ com H_2O_2 em HClO_4 ou HNO_3 .

| ORIGEM ^a | TEMPO ^b | ESTUDO |
|---------------------|--------------------|---|
| 1 | 1 | Análise dos produtos da redução. Estocagem das espécies com carga +1, +2 e +3. |
| 2 | 0 | Análise dos produtos da redução. Estocagem das espécies com carga +1 e +3. |
| 3 | 1 | Análise dos produtos da redução após a amostra ter sido submetida a agitação por 12 horas em contato com negro de platina com o intuito de decompor o excesso de H_2O_2 . |
| 7 | 0 | Análise dos produtos da redução. Estocagem das espécies com carga +1, +2 e +3. |
| 8 | 1 | Análise dos produtos da redução. |
| | 2 | Análise dos produtos da redução. A amostra foi levada à secura e retomada em água desionizada. |
| | 4 | Análise dos produtos da redução. A amostra foi levada à secura e retomada em água desionizada. Verificar o EXP. 6. ^a |
| | 27 | Análise dos produtos da redução. Estocagem das espécies com carga +1 e +3. |

^a Denota a origem da amostra no experimento de retenção-redução da Tabela 5.9.

^b Tempo transcorrido em dias desde a redução até a análise cromatográfica..

Tabela 5.15 Análise cromatográfica das espécies de Cr(III) com carga +1, +2 e +3 estocadas nos seus próprios meios de eluição.

| ESPÉCIE | MEIO ÁCIDO DE REDUÇÃO | MEIO DE ESTOCAGEM | TEMPO DE ESTOCAGEM (d) |
|--|-----------------------|---|------------------------|
| $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ | HClO_4 | HClO_4 0,1 M | 11 |
| | HClO_4 | HClO_4 0,1 M | 14 |
| | HNO_3 | HClO_4 0,1 M | 17 |
| | HNO_3 | HClO_4 1,1 M | 20 |
| $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ | HClO_4 | HClO_4 1 M | 12 |
| | HNO_3 | HClO_4 1 M | 18 |
| $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | HClO_4 | $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 0,25 M pH 2 | 13 |
| | HClO_4 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 M pH 2 | 13 |
| | HNO_3 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 M pH 2 | 19 |
| | HNO_3 | HClO_4 4 M | 22 |

Cl^- para a de troca aniônica, uma alíquota de uma solução ácida de Cr(VI) sob estudo, avaliada no tempo t , mostraria um comportamento semelhante ao seguinte:

- 1) A passagem desta alíquota através de uma coluna recheada com resina de troca catiônica teria seu efeito de retenção apenas naquela fração de espécies carregadas positivamente, deixando passar livremente às espécies carregadas negativamente e não carregadas.
- 2) A passagem da alíquota através de uma coluna recheada com resina de troca aniônica teria seu efeito de retenção apenas em aquela fração de espécies carregadas negativamente, deixando passar livremente às espécies carregadas positivamente e não carregadas.
- 3) As espécies sem carga elétrica não são retidas em qualquer uma das colunas.

Sendo assim a atividade total eluída quando comparada com a atividade de uma referência, denotada por A_{REF} , deverá seguir a desigualdade:

$$\sum_1^4 (A_i)_{\text{COL. CAT.}} + \sum_1^4 (A_i)_{\text{COL. AN.}} \geq A_{\text{REF.}} \quad (5.7)$$

onde, $(A_i)_{\text{COL. CAT.}}$ e $(A_i)_{\text{COL. AN.}}$ são as atividades (contagens por minuto) na fração i -ésima eluída das colunas catiônica e aniônica, respectivamente.

A desigualdade em 5.7 fica mais clara se considera-se que $[\text{A}^-]$, $[\text{C}^+]$ e $[\text{N}]$ são as concentrações numa dada solução ácida de Cr(VI) das espécies aniônicas, catiônicas e neutras, respectivamente.

$$\sum_1^4 (A_i)_{\text{COL. CAT.}} = [\text{A}^-] + [\text{N}] \quad (5.8)$$

$$\sum_1^4 (A_i)_{\text{COL. AN.}} = [\text{C}^+] + [\text{N}] \quad (5.9)$$

$$A_{\text{REF.}} = [\text{A}^-] + [\text{C}^+] + [\text{N}] \quad (5.10)$$

Substituindo 5.8, 5.9 e 5.10 em 5.7 se tem

$$[\text{A}^-] + [\text{N}] + [\text{C}^+] + [\text{N}] \geq [\text{A}^-] + [\text{C}^+] + [\text{N}] \quad (5.11)$$

ou

$$\sum_1^4 (A_i)_{\text{COL. CAT.}} + \sum_1^4 (A_i)_{\text{COL. AN.}} - A_{\text{REF.}} = [\text{N}] \quad (5.12)$$

Assim, o excesso de radioatividade na atividade total eluída das colunas catiônica e aniônica representa o teor das espécies neutras na solução ácida de Cr(VI). A desigualdade 5.7 permite, de uma maneira simples e direta, estimar a contribuição das espécies neutras para uma dada solução ácida e mostrar a sua participação em função da concentração de cromo e de ácido envolvidas. Pode-se observar que, se as espécies neutras não existem, isto é, $[N] = 0$, a atividade total eluída das colunas catiônica e aniônica deveria ser igual à atividade da referência, A_{REF} .

5.13.2 O COMPORTAMENTO DA RADIOATIVIDADE DO ^{51}Cr NAS SOLUÇÕES ÁCIDAS DE Cr(VI).

O ^{51}Cr é o radioisótopo do cromo que apresenta as melhores vantagens, do ponto de vista da sua meia vida, para os estudos radioquímicos envolvendo quer Cr(VI) quer Cr(III) (Sec. 5.6.2). Quando uma solução aquosa ácida é constituída a partir somente de $^{51}\text{Cr(VI)}$ ou de Cr(VI) marcado com $^{51}\text{Cr(VI)}$, a partir de esse momento ($t = 0$), a radioatividade na solução desaparece a uma velocidade dada pela equação geral do decaimento radioativo

$$A(t) = A_0 \exp(-\lambda_{\text{Cr-51}} t) \quad (5.13)$$

onde: $A(t)$ é a atividade (cpm) no tempo t ;

A_0 é a atividade no tempo $t = 0$;

$\lambda_{\text{Cr-51}}$ é a constante de decaimento do ^{51}Cr .

Nosso estudo envolve medições de radioatividade sobre alíquotas de uma solução que contém ^{51}Cr tomadas como referência ou passadas através de colunas de troca iônica, observadas por períodos de tempo prolongados (90 dias). A Figura 5.18 mostra o comportamento da radioatividade do ^{51}Cr na solução 9 (Tabela 5.12), correspondente a uma concentração de Cr(VI) de 1×10^{-6} M e HNO_3 0,01 M.

Sobre a Fig. 5.18 é de interesse notar que a atividade total eluída da coluna catiônica decresce continuamente de uma maneira regular devido por uma parte ao próprio decaimento radioativo do ^{51}Cr na forma química de Cr(VI) e pela outra devido à redução do Cr(VI) a Cr(III), enquanto a atividade total eluída da coluna aniônica tem um acréscimo rápido, visto que acumula-se o produto da redução do Cr(VI), atingindo uma faixa onde praticamente fica constante para logo decrescer lentamente, o que indica que a velocidade do decaimento radioativo do ^{51}Cr é maior que a velocidade na redução do Cr(VI).

A representação gráfica da atividade da referência teórica (Fig. 5.18) foi calculada assumindo que a atividade da referência experimental para $t = 0$ é uma medida do valor verdadeiro da radioatividade do ^{51}Cr na solução. Visto que a constante do decaimento do ^{51}Cr , $\lambda_{\text{Cr-51}}$, é conhecida, e tomando $A_0 = A_{REF}$, a $t = 0$, calculou-se o valor de $A(t)$ para os tempos t nos quais foram feitos os experimentos de especiação com a Eq. 5.16. Assim, $A(t)$ é uma estimativa da atividade da referência experimental, A_{REF} , esperada no tempo t . Como pode-se observar na Fig. 5.18, A_{REF} tem, na maioria dos casos, valores muito próximos da atividade teórica, o que indica que a radioatividade na solução segue um padrão de comportamento previsto pela Eq. 5.16 e, portanto, seu valor medido pode ser usado nas Eqs. 5.13 a 5.15.

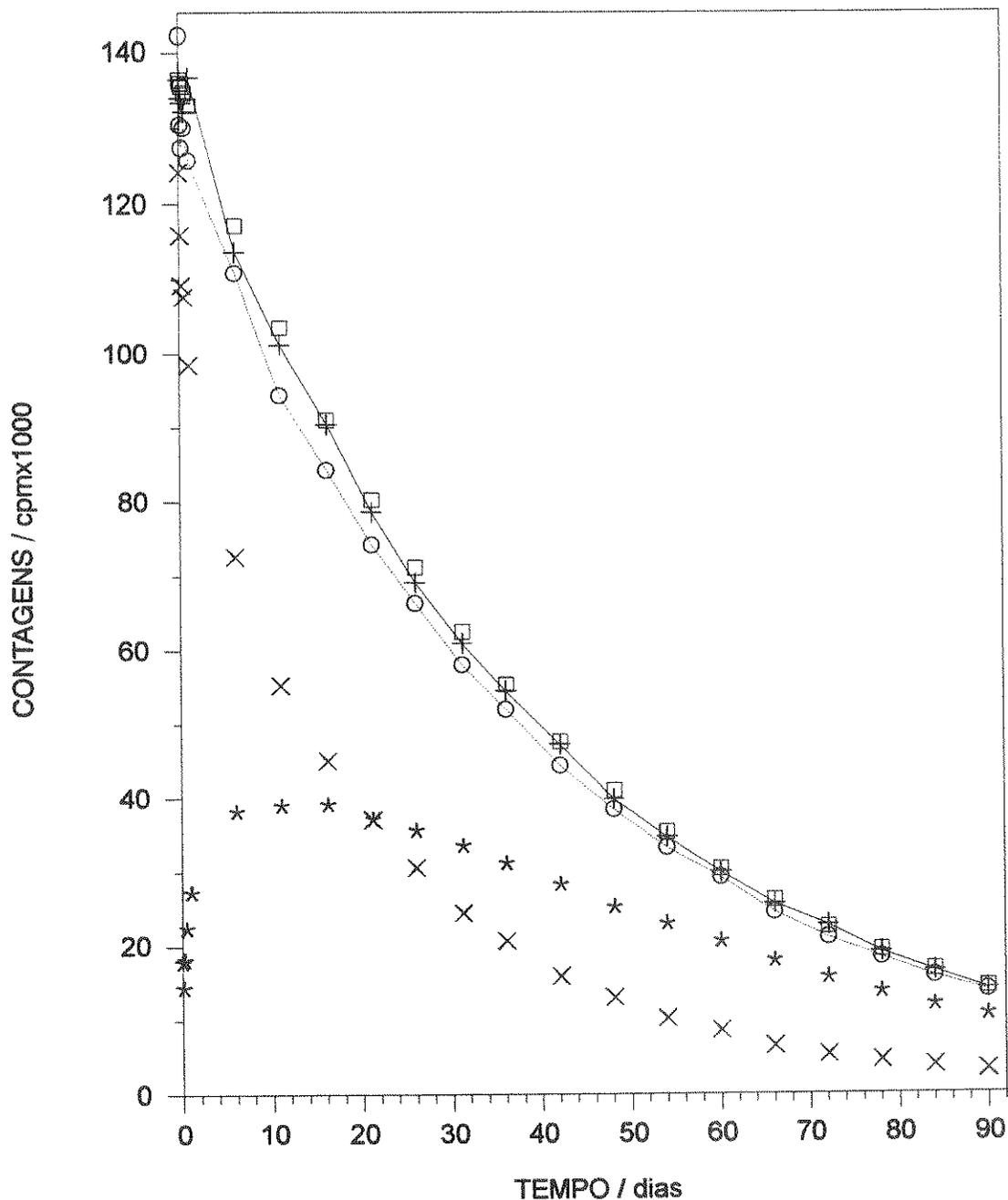


Fig. 5.18 Comportamento do ^{51}Cr numa solução ácida de Cr(VI) .
Atividade: * Total eluído da coluna aniônica; x Total eluído da
coluna catiônica; o Total eluído; + Referência experimental e □
Referência teórica.

Entretanto, o fato mais importante de se notar na Fig. 5.18 é relativo à comparação entre a atividade da referência experimental, A_{REF} , e a atividade total eluída das colunas catiônica e aniônica. Esta atividade total foi menor que a atividade encontrada na referência experimental.

Fazendo um experimento de especiação completo [Cr(VI) e/ou neutros mais todas as espécies hidrolíticas de Cr(III)] por cromatografia de troca catiônica, segundo o procedimento descrito na Sec. 5.11 alíquotas das soluções ácidas sob estudo foram analisadas. Desta forma, espera-se que uma especiação completa possa refletir melhor o comportamento do cromo na solução ácida de Cr(VI) .

Entretanto, embora a especiação tenha sido satisfatória, observou-se que, a discrepância com a atividade da referência experimental continuou se apresentando, neste caso,

entre a atividade total encontrada no experimento de especificação completo e a da referência experimental. A Tabela 5.16 mostra estes resultados para quatro soluções.

Tabela 5.16 Comparação da atividade da referência experimental com a atividade total encontrada num experimento de especificação completo.

| [Cr(VI)] (M) | [H ⁺] (M) | A _{REF.} | $\sum_1^{51} (A_i)_{COL. SEP.}$ |
|------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------------|
| 10 ⁻⁴ | 2 | 144480,0 cpm | 139030,2 cpm |
| 10 ⁻⁴ | 1 | 114648,9 cpm | 107458,3 cpm |
| 10 ⁻³ | 2 | 112377,0 cpm | 107675,4 cpm |
| 10 ⁻³ | 1 | 134708,1 cpm | 130884,2 cpm |

Como pode ser observado da Tabela 5.16, esta discrepância não pode ser explicada considerando que parte da radioatividade foi retida, visto que, num experimento de especificação completo, pela cromatografia de troca catiônica, toda a radioatividade é contabilizada, o que deveria dar valores muito próximos entre estes dois valores de radioatividade. Este tipo de resultado poderia ser explicado considerando que o problema da discrepância entre a atividade da referência experimental e a atividade total eluída das colunas de especificação tem sua origem na avaliação da radioatividade da referência, A_{REF.}.

Em outros experimentos de especificação das soluções ácidas de Cr(VI) tomou-se a precaução de fazer contagens das referências experimentais a diferentes intervalos de tempo com o intuito de observar mudanças no nível de radioatividade. A contagem da referência se fez imediatamente após ela ter sido homogeneizada. Collins et al.^[19] relataram ter observado mudanças nas contagens repetidas de ⁵¹Cr em soluções de Cr(VI) estocadas por períodos de tempo prolongados (dias) e sugeriram que a contagem deve ser feita ou prontamente ou que o Cr(VI) deve ser convertido em Cr(III) pelo tratamento direto da fração coletada com ácido concentrado e Na₂SO₃, prévio à contagem. A Figura 5.19 mostra os resultados das contagens repetidas no intervalo de tempo de 24 horas para as referências experimentais tomadas da solução aquosa ácida de Cr(VI) de concentração 10⁻⁴ M em Cr(VI) e 1 M em ácido nítrico (solução 31 Tabela 5.12) para os tempos de observação de 0, 3 e 6 horas.

Na Fig. 5.19 o comportamento das referências mencionadas é comparado com o comportamento teórico descrito pela Eq. 5.16. Em todos os casos das referências experimentais, a primeira contagem foi normalizada ao 100%. Sem dúvida, é claro que o comportamento da referência experimental não é o esperado, a radioatividade dentro do líquido no qual está contida tem mudanças muito significativas nas primeiras 12 horas. A Fig. 5.19 mostra somente três referências experimentais, mas, toda vez que se fez esta observação nas soluções aquosas ácidas da Tabela 5.16, constatou-se o mesmo comportamento. Entretanto, se a referência é observada por um período de tempo prolongado (dias) comporta-se como previsto pela Eq. 5.16, à exceção das primeiras 12 a 24 horas.

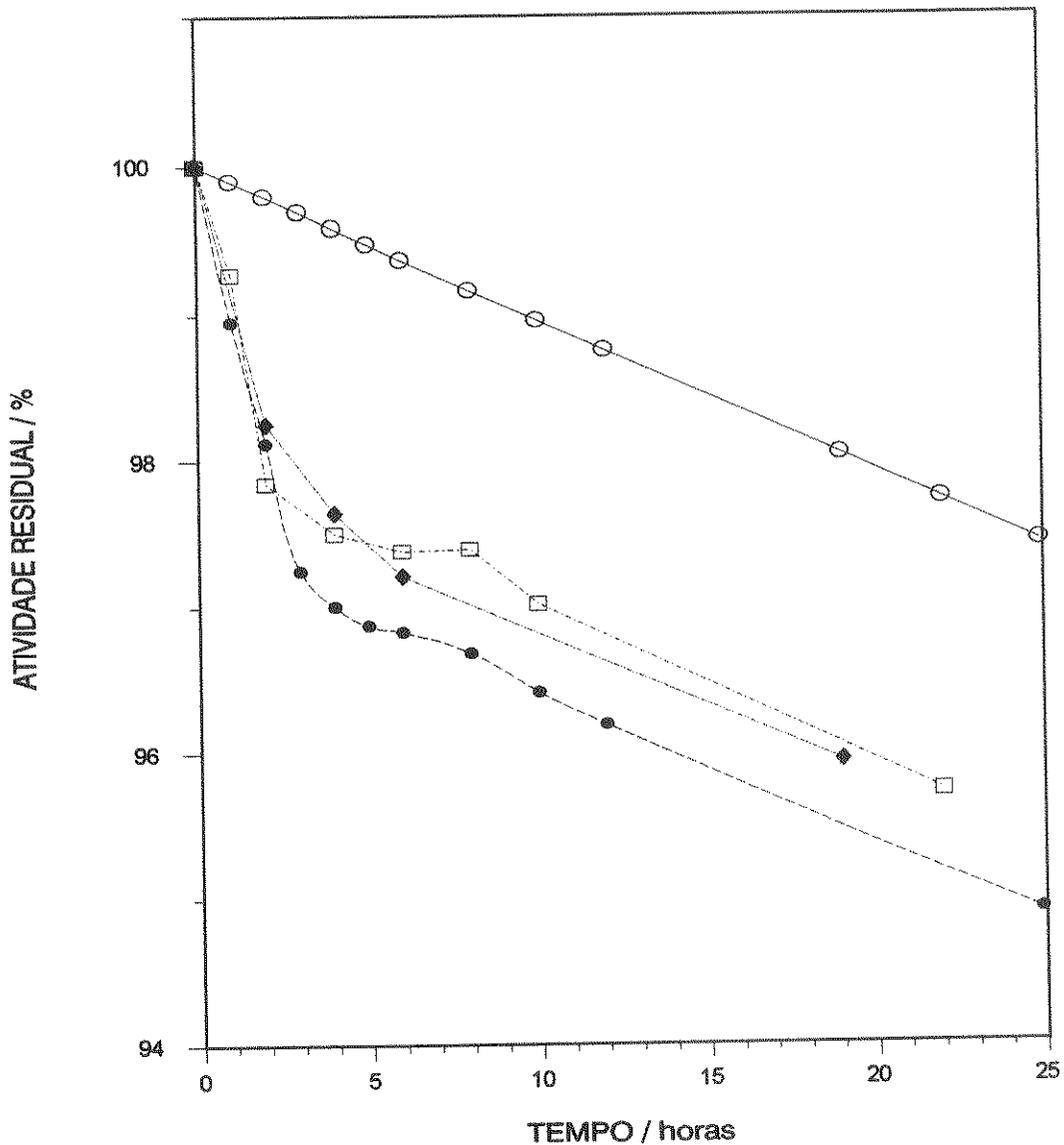


Fig. 5.19 Comportamento em função do tempo da radioatividade de três referências experimentais na solução 31 da Tabela 3.12. ○ Comportamento teórico; ● $A_{REF.} (t=0)$; □ $A_{REF.} (t=3)$; ◆ $A_{REF.} (t=6)$.

Em contraste com as observações de Collins et al.^[19] as mudanças observadas não foram na escala de dias; no nosso caso as mudanças são explicáveis não pelo fato de se ter Cr(VI) na solução e sim pelo fato de que o processo de homogeneização utilizado não produz inicialmente uma solução homogênea da referência, mas com o tempo (~ 24 horas) atinge a homogeneidade. É provável que isto seja causado pela diferença nas concentrações do ácido na solução de Cr(VI) sob estudo e do HClO₄ 0,01 M contido no tubo de contagem no qual vai ser colocada a alíquota de referência.

É muito importante observar da Fig. 5.19 que o valor que foi medido na referência experimental não é a melhor estimativa de $A_{REF.}$. Um valor corrigido pode ser obtido passando uma tangente à curva para cada uma das referências na Fig. 5.19 e desta forma obter uma melhor estimativa para $A_{REF.}$. Por exemplo, no caso de $A_{REF.} (t=0)$ na Fig. 5.19 obteria-se um valor próximo de 97,4%, isto quer dizer que o valor de $A_{REF.} (t=0)$ deve ser aproximadamente 2,6% menor que o valor inicialmente registrado. Observa-se que, se o valor da radioatividade da

referência experimental é corrigido, a discrepância entre a atividade total eluída das colunas de especiação e a atividade da referência diminui, dando lugar à possível verificação da Eq. 5.7.

Infelizmente, como pode ser observado da Fig. 5.19, cada referência experimental tem seu próprio fator de correção, como foi constatado ao longo de todas as referências experimentais que foram contadas repetidamente nas soluções aquosas ácidas de Cr(VI) mencionadas na Tabela 5.15. O anterior implica que não é possível obter um fator de correção geral que possa ser aplicado a todas as referências experimentais que foram tomadas no decorrer deste projeto.

Embora seja possível, ao menos tentativamente, explicar a discrepância discutida, infelizmente, não pode-se aplicar a Eq. 5.12 para se ter uma avaliação sobre a contribuição das espécies neutras na composição das soluções aquosas ácidas de Cr(VI). Pela mesma razão, a apresentação dos nossos resultados será dada em termos da consideração de que a atividade total eluída da coluna catiônica de especiação representa a estimativa do teor de Cr(VI) que ainda fica sem reduzir na solução ácida de Cr(VI) e que a atividade total eluída da coluna aniônica de especiação representa a estimativa do teor de Cr(III) produto da redução do Cr(VI), na mesma solução ácida. Assim, as contribuições relativas das espécies de Cr(VI) e Cr(III) numa solução ácida de Cr(VI) em qualquer tempo t podem ser calculadas com as equações:

$$\%Cr(VI) = \frac{\sum_1^4 (A_i)_{COL. CAT.}}{\sum_1^4 (A_i)_{COL. CAT.} + \sum_1^4 (A_i)_{COL. AN.}} \times 100 \quad (5.14)$$

$$\%Cr(III) = \frac{\sum_1^4 (A_i)_{COL. ANIO.}}{\sum_1^4 (A_i)_{COL. CAT.} + \sum_1^4 (A_i)_{COL. AN.}} \times 100 \quad (5.15)$$

Por outro lado, a distribuição entre as espécies hidrolíticas de Cr(III) é calculada de acordo com a equação:

$$\%Cr(III) = \frac{\sum_{i=m}^{i=n} (A_i)_{COL. SEP.}}{\sum_1^{51} (A_i)_{COL. SEP.}} \times 100 \quad (5.16)$$

onde o intervalo $m \leq i \leq n$ no numerador da Eq. 5.16 representa o número de frações coletadas com um dado eluente de acordo com a Tabela 5.13 e Fig. 5.17. Assim, $7 \leq i \leq 16$ são as frações 7 até 16 coletadas com o eluente HClO₄ 0,1 M requeridas para eluir a espécie $[Cr(H_2O)_4X_2]^{1+}$, segundo o esquema da Fig. 5.17.

5.14 REFERÊNCIAS.

- [1] G.S. Melo, **Mecanização de Cromatografia de Troca Iônica e sua Aplicação a um Estudo de Estabilidade de Cr(VI)**, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (1985).
- [2] C.H. Collins, G.S. Melo, M.A. Basso, C. Archundia, K.E. Collins, **Reduction of Cr(VI) on Cation Exchange Resins**, *Sci. Total Environ.*, **70** (1988) 205-214.
- [3] L.C. Mascioli, **Estudo do Processo de Troca de ^{51}Cr entre as Formas Cr(III) e Cr(VI) em Meio Aquoso**, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (1990).
- [4] S.H. Pezzin, **Estudo do Comportamento de CrO_3 em HClO_4 Concentrado**, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (1993).
- [5] N.Baccan, J.C. de Andrade, O.E.S. Godinho, J.S. Barone, **Química Analítica Quantitativa Elementar**, Edgard Blücher, São Paulo, (1979) Capítulo VII e Apêndice XI.
- [6] I.C.S.F. Jardim, M. Sartoratto, P.R. Saliba, C. Archundia, K.E. Collins, **Preparation of Pure $^{51}\text{Cr(VI)}$ and $^{51}\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$: Problems with Acid Contaminated PTFE Beakers**, *Appl. Radiat. Isot.*, **40** (1989) 643.
- [7] T. Morita, R.M.V. Assumpção, **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes; Padronização, Preparação, Purificação**, Segunda Edição, Edgard Blücher, São Paulo, (1983) Capítulo I.
- [8] D.D. Perrin, W.L.F. Almarego, **Purification of Laboratory Chemicals**, 3rd Edition, Pergamon Press, Oxford, (1988) Capítulo 4.
- [9] R.C. Weast ed., **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 65th Edition, CRC Press, Inc., Boca Raton (1984-1985).
- [10] J. Bassett, R. C. Denney, G. H. Jeffery, J. Mendham, **Vogel's Análise Inorgânica Quantitativa**, Quarta Edição, Guanabara, Rio de Janeiro, (1981) Capítulo X e Apêndice VII.
- [11] I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, E.J. Meehan, S. Bruckenstein, **Análisis Químico Cuantitativo**, Tradução da Quarta Edição Ingêsa, Nigar, Buenos Aires, (1969) Capítulos 13, 35, 42 e Apêndice.
- [12] B. Nekrasov, **Química General**, Editorial Paz, Moscú, Capítulo VIII.
- [13] T.W. Richards, G.L. Kelley, **The Transition Temperatures of Sodium Chromate as Convenient Fixed Points in Thermometry**, *J. Am. Chem. Soc.*, **33** (1911) 847-863.
- [14] E. Illner, **Die Thermische Entwässerung von Natriumdichromat-2-Wasser**, *Z. Chem.*, **44** (1968) 347-348.
- [15] Y.I. Vesnin, L.A. Khripin, **Polymorphic Transformations of Alkali Metal Dichromates**, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **11** (1966) 1188-1191.
- [16] V.I. Spitsyn, N.S. Afonskii, V.I. Tsirel'nikov, **Thermal Decomposition of Potassium Isopolychromates**, *Rus. J. Inorg. Chem.*, **5** (1960) 729-731.
- [17] Bio-Rad Laboratories, **Ion Exchange Resins**. Em: Catálogo M 1987. Bio-Rad Laboratories, (1987) 10-19.
- [18] A. Fajgelj, L. Kosta, **Speciation of Chromium in Surface and Effluent Waters**, *Vest. Slov. Kem. Drus.*, **34** (1987) 175-183.
- [19] C.H. Collins, K.E. Collins, R.E. Ackerhalt, **Cation Exchange Separation of ^{51}Cr -Labelled Species in Aqueous Cr(VI)-Cr(III) Solution**, *J. Radioanal. Chem.*, **8** (1971) 263-267.

- [20] J.C. de Andrade, **Efeitos Térmicos e Radiolíticos de K_2CrO_4 Dopados com ^{51}Cr** , Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (1980).
- [21] C. Archundia, Comunicação Pessoal.
- [22] N. Baccan, L.M. Aleixo, E. Stein, O.E.S. Godinho, **Introdução à Semimicroanálise Qualitativa**, 3ª Edição, UNICAMP, Campinas, SP, (1990) Capítulo IX.
- [23] R.J. Magee, **Titrations with Non-Chelating Ligands (Mercurimetry and Cyanimetry)**. Em: Indicators (Edmund Bishop, Editor), Pergamon Press, Oxford (1972). Capítulo 5.
- [24] M.E.L. Ribeiro, **Estudo do Comportamento de Compostos de Cr(III) Dopados com Cr(VI)**, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (1987).
- [25] K.E. Collins, P.S. Bonato, C. Archundia, M.E.L.R. de Queiroz, C.H. Collins, **Column Chromatographic Speciation of Chromium for Cr(VI) and Several Species of Cr(III)**, *Chromatographia*, 26 (1988) 160-162.
- [26] J.F. Pankow, J.E. Janauer, **Analysis for Chromium Traces in Natural Waters. Part I. Preconcentration of Chromate from P.P.B. Levels in Aqueous Solution by Ion Exchange**, *Anal. Chim. Acta*, 69 (1974) 97-104.
- [27] M.S. Antony, **Chart of the Nuclides-Strasbourg**, Printed by: Jean-Claude Padrines, AGECOM, Sélestat, France (1992).
- [28] M.A.V. Bastos, J.L.Q. de Brito, U.M. Vinagre, A.G. da Silva, **A Production Method for Cr-51 at IEN's Cyclotron**, *Radiochim. Acta*, 50 (1990) 189-191.
- [29] A. Anderson, N.A. Bonner, **The Exchange Reaction between Chromous and Chromic Ions in Perchloric Acid Solutions**, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3826-3830.
- [30] F.W. Walker, J.R. Parrington, F. Feiner, **Nuclides and Isotopes, Chart of the Nuclides**, 14th Edition, General Electric Co., San Jose (1989).
- [31] W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel, H. Klewe-Nebenius, **Karlsruhe Nuclidkarte**, 5 Auflage, Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH (1981).
- [32] **Chart of the Nuclides**, 11th Edition, Knolls Atomic Power Laboratory (1972).
- [33] C.M. Lederer, J.M. Hollander, I. Perlman, **Table of Isotopes**, 6th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York (1967).
- [34] **ORTEC Application Note, AN34 Experiments in Nuclear Science**, Second Edition, Published by ORTEC, Oak Ridge (1976). Capítulos 2 e 3.
- [35] G.D. Chase, J.L. Rabinowitz, **Principles of Radioisotope Methodology**, Third Edition, Burgess Publishing Co., Minneapolis (1967). Capítulos 4 e 9.
- [36] R.D. Evans, **The Atomic Nucleus**, McGraw-Hill Book Co. New York (1955) Capítulo 27.
- [37] G.F. Knoll, **Radiation Detection and Measurement**, John Wiley & Sons, New York (1979) Capítulo 4.
- [38] K.E. Collins, C. Archundia, **Preparation and Storage of High Specific Activity $^{51}Cr(VI)$ and $^{51}Cr(H_2O)_6^{3+}$ for Critical Trace Application**, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 35 (1984) 910-911.
- [39] K.E. Collins, C. Archundia, C.H. Collins, **Perchloric Acid as a Reducing Agent: Reaction with Cr(VI)**, *Quim. Nova*, 6 (1983) 164.

- [40] A.J. Pik, J.M. Eckert, K.L. Williams, **The Determination of Dissolved Chromium(III) and Chromium(VI) and Particulated Chromium in Waters at $\mu\text{g l}^{-1}$ Levels by Thin-Film X-Ray Fluorescence Spectrometry**, *Anal. Chim. Acta*, **124** (1981) 351-356.
- [41] R.E. Cranston, J.W. Murray, **The Determination of Chromium Species in Natural Waters**, *Anal. Chim. Acta*, **99** (1978) 275-282.
- [42] R.E. Ackerhalt, C.H. Collins, K.E. Collins, **Measurement of Chromate Retention by Lead Chromate Precipitation**, *Radiochim. Acta*, **14** (1970) 49-52.
- [43] K. Fujiwara, S. Toda, K. Fuwa, **Selective Separation of Cr(VI) from Cr(III) in Seawater by Cobalt-1-pyrrolidinecarbodithioale Coprecipitation Method**, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54** (1981) 3209-3210.
- [44] G.J. de Jong, U.A. Th. Brinkman, **Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) in Sea Water by Atomic Absorption Spectrometry**, *Anal. Chim. Acta*, **98** (1978) 243-250.
- [45] C.M. Wai, L.M. Tsay, J.C. Yu, **A Two-Step Extraction Method for Differentiating Chromium Species in Water**, *Mikrochim. Acta [Wien]*, **11** (1987) 73-78.
- [46] P.R. Haddad, **Sample Cleanup Methods for Ion Chromatography**, *J. Chromatogr.*, **482** (1989) 267-278.
- [47] R.R. Greenberg, R. Zeisler, **A Radiochemical Procedure for Ultratrace Determination of Chromium in Biological Material**, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Art.*, **124** (1988) 5-20.
- [48] V.S. Khain, V.F. Martynova, **Interaction of Chromate and Dichromate Ions with Sodium Tetrahydroborate in Aqueous Medium**, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, **24** (1979) 25-26.
- [49] V.S. Khain, V.F. Martynova, A.A. Volkov, **Reduction of Chromium(VI) to Chromium(III) with Sodium Borohydride in a Alkaline Medium**, *Tradução de: Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **24** (1988) 462-465.
- [50] N.J. Singh, S.N. Tandon, **Hydrous Zirconium Oxide as an Anion-Exchanger**, *Talanta* **24** (1977) 459-461.
- [51] C.B. Amphlett, L.A. McDonald, M.J. Redman, **Synthetic Inorganic Ion-Exchange Materials-II. Hydrous Zirconium Oxide and other Oxides**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **6** (1958) 220.
- [52] A.L.J. Ruvarac, M.I. Trtanj, **Thermodynamics of Anion Exchange on Hydrous Zirconia-I $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ Ion Exchange Process**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34** (1972) 3893-3893.
- [53] G.H. Nancollas, D.S. Reid, **Calorimetric Studies of Ion Exchanger on Hydrous Zirconia**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31** (1969) 213-213.
- [54] A.K. Sengupta, **Anomalous Ion-Exchange Characteristics of Some Polynuclear Metal Ions**, *J. Chromatogr.*, **368** (1986) 319-328.
- [55] G. Saha, G.S. Shattacharyya, M. Kurmaih, **Selective Ion Exchange Removal of Chromate from Phosphate, Sulphate, Chloride and Chromate Bearing Effluents**, *J. Indian Chem. Soc.*, **LX** (1983) 76-78.
- [56] P. Gütlich, G. Harbottle, **Hot-atom Reaction Products in Crystals of Hexa- and Trivalent Chromium Compounds [1]**, *Radiochim. Acta*, **5** (1966) 70-79.
- [57] J. Pavel, J. Kliment, S. Stoerk, O. Suter, **Presevation of Traces of Chromium(VI) in Water and Waste Water Samples**, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **321** (1985) 587-591.

CAPÍTULO 6

ANÁLISE DOS RESULTADOS

6.1 INTRODUÇÃO.

A apresentação dos resultados obtidos no decorrer deste projeto, relativos à instabilidade das soluções aquosas ácidas de Cr(VI) e dos produtos destas reações, obedecem os seguintes critérios. Na primeira parte, os resultados sobre a instabilidade das soluções aquosas ácidas de Cr(VI) serão apresentados, atendendo principalmente o critério das concentrações de Cr(VI) e de ácido nítrico, considerando uma ordem crescente na concentração de Cr(VI) e uma ordem decrescente na concentração de ácido para uma mesma concentração de Cr(VI). Isto é, serão primeiramente apresentados os resultados na concentração mais baixa de Cr(VI) utilizada (10^{-7} M) até a mais alta (10^{-3} M). Com o intuito de um melhor esclarecimento e desde que o tempo de observação para muitas das soluções ácidas de Cr(VI) estudadas foi de aproximadamente 90 dias, e, nesta escala de tempo, o que aconteceu numa solução ácida nas primeiras 24 horas de observação não fica suficientemente claro, os resultados obtidos neste primeiro período de observação serão apresentados em separado. Além disso, no Apêndice B, apresentam-se os resultados das medições da radioatividade de todos os experimentos de especiação de Cr(VI) e Cr(III) para todas as soluções listadas na Tabela 5.12.

Numa segunda parte desta apresentação, serão mostrados os resultados obtidos das separações por cromatografia de troca iônica dos produtos da redução ácida de Cr(VI), também de acordo com as concentrações de Cr(VI) e ácido nítrico.

Na próxima seção, serão apresentados os resultados sobre os produtos da redução de Cr(VI) com peróxido de hidrogênio em meio ácido (HClO_4 e HNO_3), e, por último, os resultados dos estudos sobre a estabilidade de algumas das espécies de Cr(III) estocadas nos seus próprios meios de eluição por períodos de tempo prolongados, tentando estabelecer, na medida do possível, um nível de comparação com as espécies observadas na redução de Cr(VI) no meio ácido na ausência de agente redutor.

6.2 COMPORTAMENTO DO Cr(VI) EM HNO_3 , EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO.

6.2.1 $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-7}$ M, EM HNO_3 , 2, 1 E 0,1 M.

Um grupo de três soluções com concentrações em Cr(VI) de 2×10^{-7} M, 5×10^{-7} M e 5×10^{-7} M, (soluções 1, 2 e 3 da Tabela 5.12) foram estudadas utilizando ácido nítrico 2, 1 e 0,1

M, respectivamente. A Tabela 6.1 mostra os resultados referentes às frações relativas de Cr(VI) e Cr(III) que foram determinados nas soluções ácidas mencionadas no período curto de observação compreendido entre 0 e 24 horas. Os tempos apresentados na Tabela 6.1 são os inteiros mais próximos aos tempos reais nos quais os experimentos de especiação foram feitos; os tempos reais dos experimentos de especiação são mostrados no Apêndice B nas tabelas correspondentes, lembrar também que o tempo $t = 0$ representa, na realidade, um tempo de 10 minutos após a preparação da solução ácida de Cr(VI). A Figura 6.1, por sua vez, mostra o comportamento do Cr(VI) para o período de observação mais longo. Para facilitar a visualização, a Fig. 6.1 não inclui os resultados para o período curto, à exceção dos resultados para $t = 0$.

Tabela 6.1 Porcentagens de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e $^{51}\text{Cr(III)}$ nas soluções ácidas de $^{51}\text{Cr(VI)}$ 10^{-7} M em HNO_3 , 2, 1 e 0,1 M para o período curto de observação.

| TEMPO (horas) | Concentração de ácido nítrico | | | | | |
|------------------|-------------------------------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
| | 2 M | | 1 M | | 0,1 M | |
| | % Cr(VI) | % Cr(III) | % Cr(VI) | % Cr(III) | % Cr(VI) | % Cr(III) |
| 0 | 26,1 | 73,9 | 26,5 | 73,5 | 85,1 | 14,9 |
| 1 | 28,1 | 71,9 | 4,2 | 95,8 | 89,3 | 10,7 |
| 3 | 54,1 | 46,0 | 51,0 | 49,0 | 90,1 | 9,9 |
| 6 | 2,4 | 97,6 | 31,7 | 68,3 | 73,5 | 26,5 |
| 12 | 2,7 | 97,3 | 42,1 | 57,9 | 83,6 | 16,4 |
| 24 | 3,2 | 96,8 | 39,3 | 60,7 | 82,1 | 17,9 |

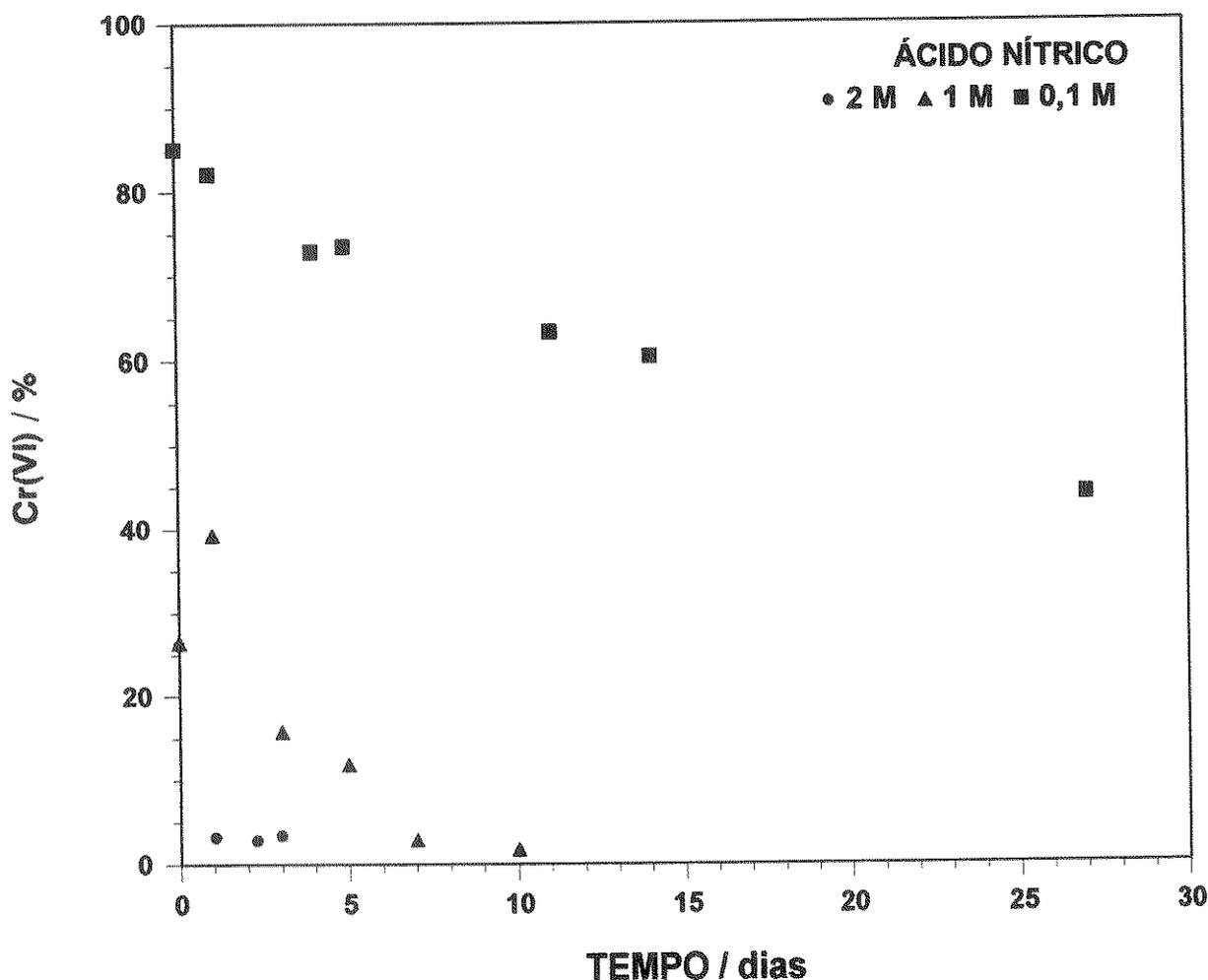


Fig. 6.1 Comportamento do $^{51}\text{Cr(VI)}$ 10^{-7} M em HNO_3 , ● 2 M, ▲ 1 M; ■ 0,1 M.

A impressão inicial é que as soluções ácidas de Cr(VI) foram efetivamente instáveis, sendo reduzidas a Cr(III) num período de tempo muito curto, da ordem de 1 e 7 dias para as concentrações 2 e 1 M em HNO₃, respectivamente. Isto foi plenamente demonstrado pelas análises dos produtos de reação através da cromatografia de troca catiônica, resultados que serão apresentados em outra seção deste capítulo.

Embora a Fig. 6.1 mostre um certo comportamento regular em relação a quantidade de Cr(VI) que ainda fica na solução ácida sem ser reduzido, os dados da Tabela 6.1 mostram um comportamento irregular que não necessariamente refletem o que está acontecendo nas soluções ácidas. Por exemplo, observa-se um acréscimo aparente muito significativo nas quantidades de Cr(VI) no tempo de observação de $t = 3$ horas, as quais são maiores que as determinadas para os tempos de 0 e 1 horas, nas soluções de concentração de ácido nítrico 2 M e 1 M. Este comportamento pode ser atribuído ao procedimento utilizado para a colocação das alíquotas das soluções ácidas nas colunas de especiação. Nestes três casos, as alíquotas foram colocadas acima de um pouco de água desionizada ($< 0,5$ mL) tendo-se portanto uma solução relativamente ácida passando através das colunas e que é coletada na primeira fração. Principalmente na coluna catiônica, isto pode provocar que parte do Cr(III) (produto da redução), que devia ser retido na resina passe livremente através da coluna. Também, pode ter acontecido que parte do Cr(III) retido passa a ser eluído, o que possivelmente explica os acréscimos na determinação do Cr(VI).

Entretanto, pode-se perceber que, na medida que a concentração de ácido é menor, aparentemente o comportamento é melhor descrito. Isto de certa forma concorda com as observações de Collins et al.^[1] onde soluções contendo várias espécies de Cr(III) [e Cr(VI)] mantidas num pH de 1,8 à temperatura ambiente, podem ser analisadas por um período de tempo de pelo menos três dias sem mudanças detectáveis nas quantidades de Cr(III).

Os resultados encontrados para as soluções ácidas de $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-7}$ M nas três concentrações de ácido utilizadas mostraram a necessidade de mudança do procedimento de colocação das alíquotas das soluções ácidas a serem estudadas. Assim, para os experimentos posteriores seguiu-se o procedimento descrito na Sec. 5.10.

6.2.2 $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-6}$ M, EM HNO₃ 2 A 10^{-5} M.

Um grupo relativamente grande de soluções ácidas de Cr(VI) com concentração de Cr(VI) da ordem de 10^{-6} M em ácido nítrico na faixa de concentração de 2 a 10^{-5} M foram estudadas. Estas compreendem as soluções 4 até 12 além das soluções 19, 21 e 22 da Tabela 5.12. Na Figura 6.2 são mostrados os resultados obtidos para sete soluções (4, 5, 22, 9, 10, 11 e 12) das doze estudadas na concentração de Cr(VI) da ordem de 10^{-6} M, uma para cada uma das sete concentrações de ácido nítrico. A Fig 6.2 (a) corresponde ao período curto de observação, enquanto que a Fig. 6.2 (b) mostra os resultados do comportamento do Cr(VI) nos meios ácidos para o período de observação longo.

Como pode ser observado da Fig. 6.2 (a) o comportamento do Cr(VI) no meio ácido não é muito bem definido para o período curto de observação. Com a exceção da solução de Cr(VI) em ácido nítrico 2 M, onde mais do 70% do Cr(VI) foi reduzido em 24 horas, as soluções restantes parecem se agrupar em dois grupos. Num primeiro grupo, a redução do Cr(VI) para as soluções de ácido nítrico 1, 0,1 e 0,01 M praticamente apresentam a mesma velocidade. Num segundo grupo estão as soluções de ácido nítrico 10^{-3} a 10^{-5} M que, também, apresentam quase a

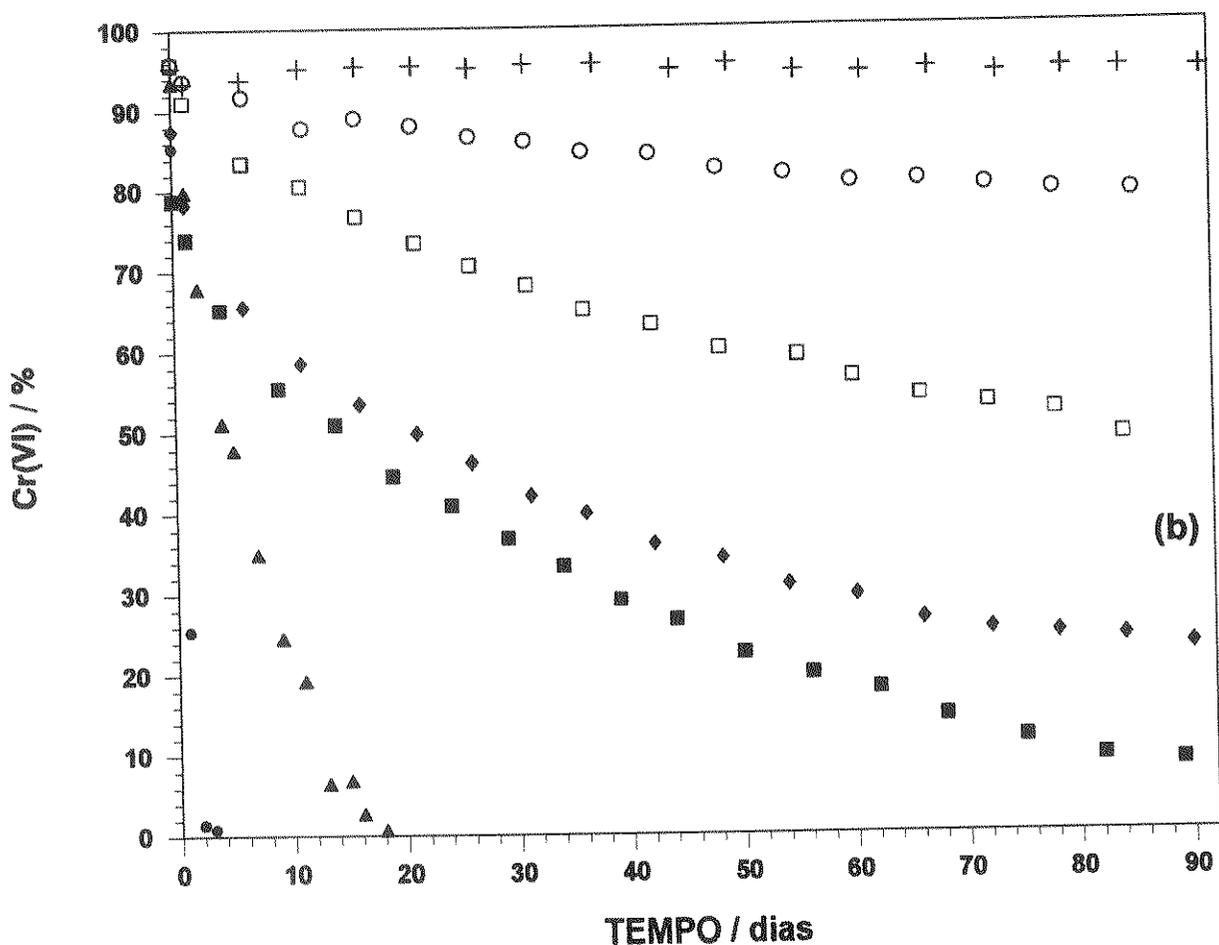
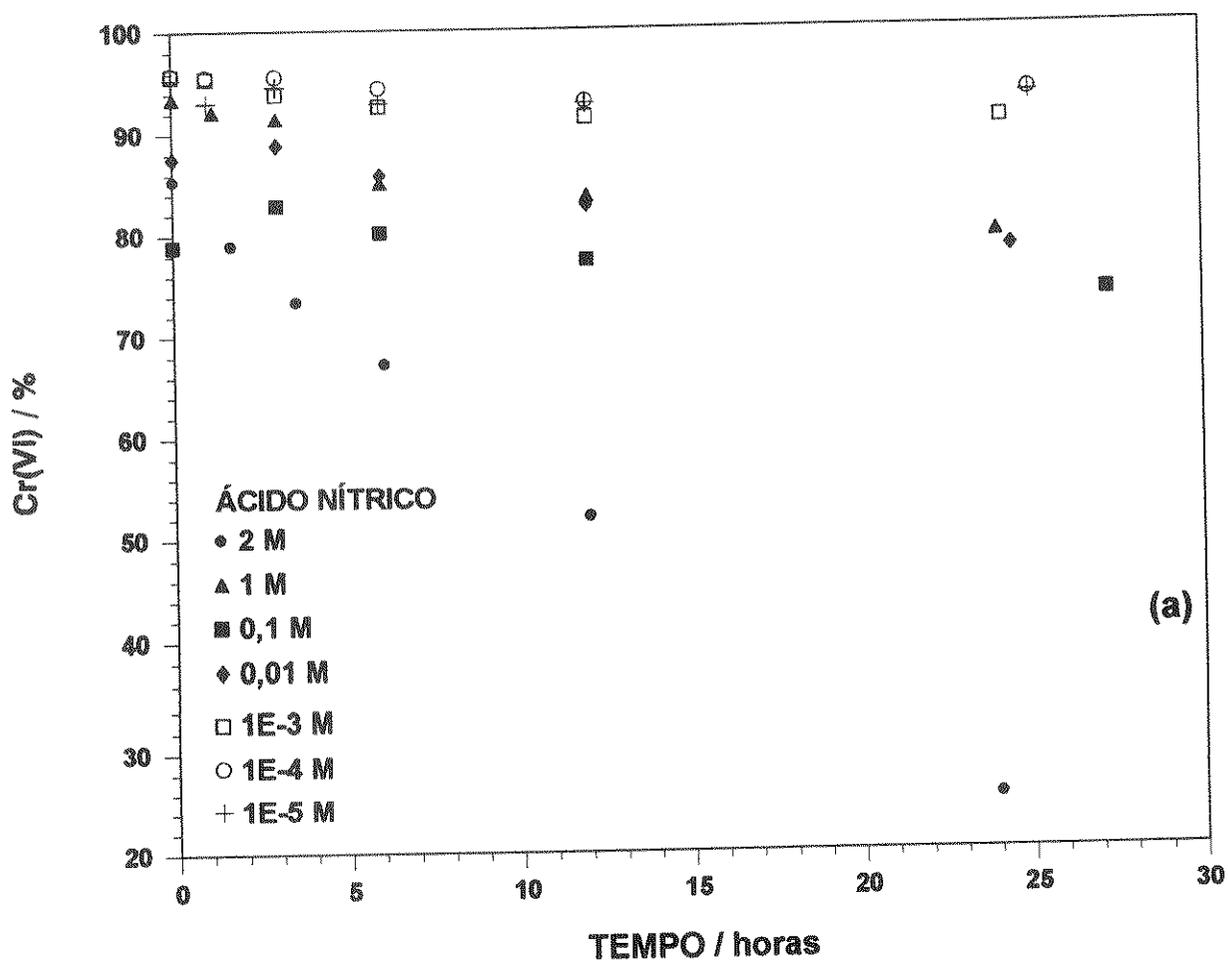


Fig 6.2 Comportamento do $^{51}\text{Cr(VI)}$ 10^{-6} M em HNO_3 2 a 10^{-5} M. (a) período de observação curto e (b) período longo de observação. HNO_3 : ● 2 M; ▲ 1 M; ■ 0,1 M; ◆ 0,01 M; □ 10^{-3} M; ○ 10^{-4} M; + 10^{-5} M.

mesma velocidade de redução. Entretanto, o período longo de observação (Fig. 6.2 (b)) mostra mais claramente que existe uma diferença marcante na velocidade da redução do Cr(VI) em função da concentração do ácido nítrico, sendo a velocidade de redução maior quanto maior a concentração do ácido nítrico.

Por outro lado, aparentemente a reação de redução do Cr(VI) não ocorre quando a concentração de ácido nítrico é baixa. Na solução ácida de Cr(VI) com concentração de 10^{-5} M em ácido nítrico (solução 12) além da pequena fração de Cr(VI) ($\sim 5\%$) que é reduzida no tempo $t = 0$, não é possível observar mudanças mais significativas no período de tempo em que esta solução foi estudada. Entretanto, pode-se interpretar também que o tempo de observação (92 dias) não foi o suficiente para observar uma redução maior.

A Figura 6.3 mostra, como exemplo, o crescimento do Cr(III) nas mesmas soluções ácidas que na Fig. 6.2. Outras figuras representativas de Cr(III) não serão mostradas visto que considera-se que resultaria um tanto repetitivo, segundo o que foi discutido na Sec. 5.13.

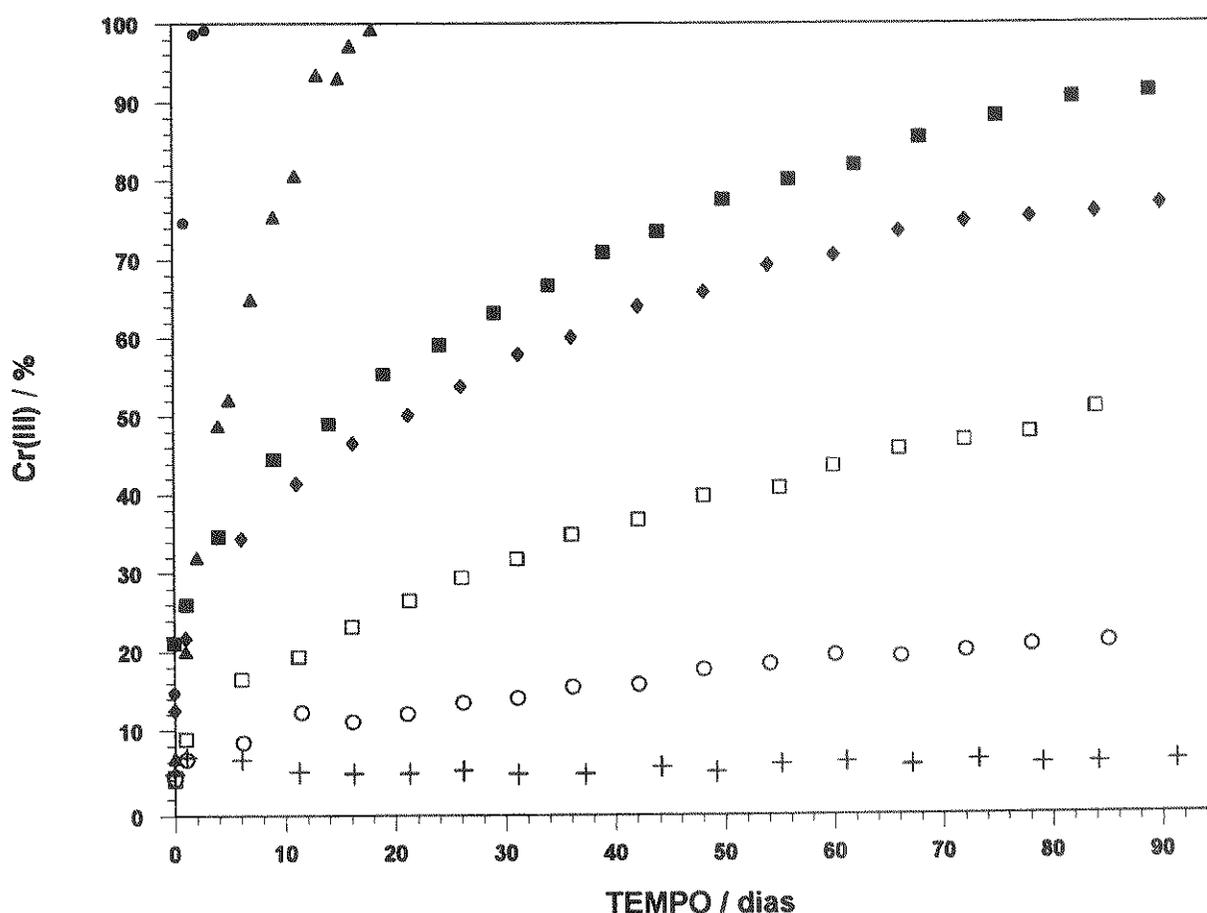


Fig 6.3 Crescimento do $^{51}\text{Cr(III)}$ nas soluções ácidas de $^{51}\text{Cr(VI)}$ 10^{-6} M para o período longo de observação em HNO_3 , 2 a 10^{-5} M. HNO_3 : ● 2 M; ▲ 1 M; ■ 0,1 M; ◆ 0,01 M; □ 10^{-3} M; ○ 10^{-4} M; + 10^{-5} M.

Nesta parte do estudo foram envolvidas muitas variáveis que provocaram um grande grau de aleatoriedade. Assim, foram utilizados praticamente todos os "batches" de $^{51}\text{Cr(VI)}$ produzidos a partir do $^{51}\text{Cr(III)}$, envolvendo a maioria dos lotes de $^{51}\text{Cr(III)}$ adquiridos do IPEN-CNEN/SP. Por outro lado, as soluções de ácido nítrico da concentração requerida para o estudo das soluções 4 até 12 (Tabela 5.12) foram preparadas usando uma solução padronizada de ácido nítrico 2,240 M, preparada usando-se o reagente CAAL p.a., enquanto que as soluções de ácido

nítrico usadas para preparar as soluções ácidas de Cr(VI) de número 19, 21 e 22 (Tabela 5.12) foram preparadas a partir de uma solução estoque de ácido nítrico 2,213 M, preparada usando o reagente Nuclear p.a..

Excetuando as soluções 11 e 12 (Tabela 5.12), correspondentes às concentrações de ácido nítrico de 10^{-4} e 10^{-5} M, respectivamente, as experiências realizadas foram feitas em duplicata. Para o caso das soluções de concentração de ácido nítrico 10^{-1} , 10^{-2} e 10^{-3} M (soluções 6, 7 e 8 Tabela 5.12) as experiências foram repetidas porque o "batch" número 2 de $^{51}\text{Cr(VI)}$, preparado a partir do lote 5 de $^{51}\text{Cr(III)}$, apresentou um nível de radioatividade muito baixo como consequência do decaimento radioativo do ^{51}Cr antes o seu uso. A utilização de diferentes "batchs" de $^{51}\text{Cr(VI)}$ refletiu-se nos resultados obtidos para as soluções ácidas de Cr(VI) 10^{-6} M. Embora as doze soluções estudadas mostrassem um comportamento similar, isto é, uma diminuição no teor de Cr(VI) com o tempo, observaram-se, entretanto, algumas diferenças na velocidade de redução do Cr(VI) em algumas das experiências que foram repetidas.

As soluções em ácido nítrico 2 M (soluções 4 e 21 Tabela 5.12) mostraram uma velocidade de redução do Cr(VI) muito semelhante, desaparecendo o Cr(VI) praticamente no mesmo tempo, aproximadamente 3 dias. Os experimentos cromatográficos sobre os produtos confirmaram a redução do Cr(VI) para Cr(III).

As soluções com ácido nítrico 1 M (soluções 5 e 19 Tabela 5.12), diferentemente das soluções no ácido nítrico 2 M, mostraram velocidades de redução diferentes, sendo que a solução 5 apresentou uma velocidade de redução menor que no caso da solução 19. No primeiro caso, o Cr(VI) foi completamente reduzido a Cr(III) em aproximadamente 18 dias, enquanto que no caso da solução 19 a redução do Cr(VI) levou aproximadamente 6 dias. A diferença na velocidade de redução foi observada já no período curto de observação (24 horas), onde aproximadamente 20% e 41% do Cr(VI) foi reduzido nas soluções 5 e 19, respectivamente. A diferença observada na velocidade de redução pode ser atribuída tanto ao "batch" de $^{51}\text{Cr(VI)}$ utilizado e, por consequência ao lote de $^{51}\text{Cr(III)}$, ["batch" 1 (lote 5) na solução 5 e "batch" 4 (lote 6) na solução 19] quanto à solução estoque de ácido nítrico utilizada para preparar a solução de concentração 1M, visto que foram preparadas a partir de dois frascos diferentes do reagente.

As soluções de Cr(VI) em ácido nítrico 0,1 M (soluções 6 e 22 Tabela 5.12) mostraram um comportamento um tanto singular. No período de observação curto (24 horas) percebe-se que existe uma diferença na velocidade de redução das duas soluções, aproximadamente 15% do Cr(VI) foi reduzido na solução 6, enquanto que 26% foi reduzido na solução 22. Entretanto, a diferença na velocidade da redução não é mantida ao longo do período completo de observação (63 e 89 dias para as soluções 6 e 22, respectivamente) sendo que nos primeiros 20 dias a velocidade de redução na solução 22 é ligeiramente maior que a respectiva na solução 6. Para o período de tempo entre aproximadamente 24 e 31 dias as duas soluções apresentam aproximadamente a mesma velocidade na redução. Depois, a velocidade se inverte, sendo maior para a solução 6 que para a solução 22. No período completo de observação da solução 6 o Cr(VI) foi praticamente completamente reduzido. Já na solução 22, aproximadamente o 9% do Cr(VI) ainda permanece na solução ácida após quase 90 dias de observação. À semelhança das soluções ácidas de Cr(VI) em ácido nítrico 1 M, o estudo das soluções 6 e 22 envolveu o uso de dois "batchs" diferentes de $^{51}\text{Cr(VI)}$ preparados a partir de diferentes lotes de

$^{51}\text{Cr(III)}$ e também o uso de soluções estoque de ácido nítrico preparadas a partir de reagentes diferentes.

Neste grupo de soluções ácidas de Cr(VI) 10^{-6} M, as diferenças maiores em termos da velocidade de redução do Cr(VI) foram observadas para as soluções de ácido nítrico 10^{-2} e 10^{-3} M. Na concentração de 10^{-2} M em ácido foi observado o comportamento do Cr(VI) nas soluções 7 e 9 da Tabela 5.12 por um período de tempo de 85 e 90 dias, respectivamente. Neste caso, a diferença na velocidade de redução foi observada a partir do experimento de especiação de $t = 6$ horas onde a diferença começa a se incrementar, mantendo-se até o final do período completo de observação, sendo que a velocidade da redução sempre foi maior para a solução 9 que para a solução 7. No período completo de observação das duas soluções consideradas, aproximadamente 59% do Cr(VI) ainda permanece na solução ácida 7 (85 dias) enquanto que somente 23% do Cr(VI) ficou na solução 9 após os 90 dias de observação. Experimentalmente, a diferença entre as duas soluções é no "batch" de $^{51}\text{Cr(VI)}$ que foi utilizado para sua preparação sendo que a solução estoque de ácido nítrico foi a mesma para as duas soluções.

O caso das soluções ácidas de Cr(VI) na concentração de ácido nítrico 10^{-3} M (soluções 8 e 10 Tabela 5.12) é similar ao das soluções ácidas na concentração de ácido nítrico de 10^{-2} M. A diferença na velocidade de redução do Cr(VI) é percebida já no período curto de observação sendo maior para a solução 10 que para a solução 8, diferença que é mantida ao longo do período completo de observação das duas soluções. Estas duas soluções foram observadas por períodos de tempo de 83 dias (solução 8) e 90 dias (solução 10). Para o mesmo tempo de observação, por exemplo, 83 dias, 73% do Cr(VI) permanece ainda na solução 8 enquanto que aproximadamente 51% do Cr(VI) não foi reduzido na solução 10. Como no caso das soluções de concentração em ácido nítrico 10^{-2} M, a diferença entre as duas soluções foi o "batch" de $^{51}\text{Cr(VI)}$ usado na sua preparação enquanto que a mesma solução estoque de ácido nítrico foi usada na preparação das soluções.

Considerando o exposto, os comportamentos diferentes das soluções ácidas de Cr(VI) com concentrações de ácido nítrico 10^{-1} , 10^{-2} e 10^{-3} M podem ser atribuídos aos "batches" de $^{51}\text{Cr(VI)}$ que foram utilizados nas preparações. Possivelmente, as soluções preparadas a partir do "batch" 2 de $^{51}\text{Cr(VI)}$, proveniente do lote 5 de $^{51}\text{Cr(III)}$, isto é, soluções 6, 7 e 8, tinham concentrações de Cr(VI) acima da calculada, resultante da falta de controle no fornecimento do radiotraçador de $^{51}\text{Cr(III)}$.

Contudo, quando as soluções de Cr(VI) nas concentrações de ácido nítrico 10^{-1} , 10^{-2} e 10^{-3} M, preparadas a partir do "batch" número 2 de $^{51}\text{Cr(VI)}$, são avaliadas entre elas, mostraram um comportamento consistente, isto é, o teor de Cr(VI) diminui com o tempo a uma velocidade que depende da concentração de ácido nítrico envolvida. Assim, por exemplo, 33%, 78% e 87% de Cr(VI) , respectivamente, ainda permanecem nas soluções ácidas após 32 dias de observação nas soluções mencionadas.

6.2.3 $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-5}$ M, EM HNO_3 2 A 10^{-4} M.

Um grupo comparativamente menor que no caso anterior foi estudado para a concentração de Cr(VI) da ordem de 10^{-5} M em ácido nítrico na faixa de concentração de 2 a 10^{-4} M. As soluções envolvidas nesta parte do projeto abrangem as soluções 13 até 18 além das soluções 20 e 23 da Tabela 5.12. Em contraste com as soluções ácidas na concentração de Cr(VI)

10^{-6} M, o estudo na concentração de Cr(VI) 10^{-5} M não envolveu o uso de um número grande dos "batches" de $^{51}\text{Cr(VI)}$ produzidos a partir do $^{51}\text{Cr(III)}$ fornecido pelo IPEN-CNEN/SP.

A Figura 6.4 mostra os resultados obtidos para seis soluções (18, 20, 16, 15, 14 e 13) das oito estudadas, tanto para o período curto de observação (Fig 6.4(a)) quanto para o longo (Fig 6.4(b)), abrangendo a faixa completa de soluções ácidas na concentração de Cr(VI) da ordem de 10^{-5} M. Em contraste com as observações feitas para as soluções ácidas de Cr(VI) 10^{-6} M onde, para o período curto, é difícil estabelecer uma diferença nítida nas velocidades de redução, as soluções ácidas de Cr(VI) 10^{-5} M mostram que a velocidade de redução depende efetivamente da concentração de ácido.

No período curto de observação a solução de Cr(VI) com ácido nítrico 0,1 M (solução 16) apresentou uma velocidade de redução ligeiramente menor que a solução com concentração de ácido nítrico 0,01 M (solução 15). Isto pode ser notado também na Fig. 6.4 (b) onde até aproximadamente 3 dias a velocidade de redução da solução 0,01 M em ácido é maior que a respectiva da solução 0,1 M. Depois este tempo, inverte-se o comportamento.

À semelhança com a solução ácida de Cr(VI) 10^{-6} M em ácido nítrico 10^{-5} M, a solução 10^{-4} M em ácido, para a concentração em Cr(VI) 10^{-5} M, não apresentou alguma variação significativa. Entretanto, como já mencionado, pode ser que o tempo de observação não tinha sido suficientemente longo a fim de se observar uma mudança mais significativa.

Por outro lado, pode-se notar da Fig. 6.4 (b) que as concentrações menores de ácido nítrico apresentam para tempos longos um afastamento com relação as soluções de maior concentração em ácido nítrico (2 e 1 M), o que não tinha sido notado no caso das soluções ácidas de Cr(VI) 10^{-6} M.

As soluções 13 até 18 foram preparadas se utilizando o "batch" número 3 de $^{51}\text{Cr(VI)}$ produzido a partir do lote 6 de $^{51}\text{Cr(III)}$. As soluções de ácido nítrico da concentração requerida para o estudo das soluções 13 até 16 (Tabela 5.12) foram preparadas usando a solução de ácido nítrico 2,240 M preparada com o reagente CAAL p.a., e as soluções de ácido nítrico usadas para preparar as soluções ácidas de Cr(VI) de números 17, 18, 20 e 23 (Tabela 5.12) foram preparadas a partir da solução estoque de ácido nítrico 2,213 M, preparada com o reagente Nuclear p.a.. No geral, as oito soluções estudadas mostraram um comportamento consistente. As soluções com ácido nítrico 1 M (soluções 17 e 20 Tabela 5.12) mostraram as diferenças mais significativas em relação à velocidade de redução do Cr(VI) a partir do experimento de $t = 6$ horas. Antes deste tempo de observação, as duas soluções apresentaram praticamente a mesma velocidade na redução, sendo que nos dois casos aproximadamente 21% do Cr(VI) foi reduzido. A partir de $t = 6$ horas a diferença na velocidade de redução é mantida até o Cr(VI) ser completamente reduzido. No período completo de observação, o Cr(VI) foi reduzido em aproximadamente 3 e 12 dias nas soluções 17 e 20, respectivamente.

As soluções de ácido nítrico 0,1 M (soluções 16 e 23 Tabela 5.12) mostraram também velocidades de redução diferentes. A diferença nas velocidades de redução não foi tão diferente quanto a observada com as soluções de concentração em Cr(VI) 10^{-6} M. Até aproximadamente 30 dias, as duas soluções praticamente apresentaram a mesma velocidade de redução. Entre 30 e 91 dias, a diferença nas velocidades vai se incrementando, tendo-se que, no período completo de observação, 48,1% e 58,8% de Cr(VI) ainda permanecem nas soluções ácidas 16 e 23, respectivamente. Experimentalmente, estas duas soluções são diferentes tanto no

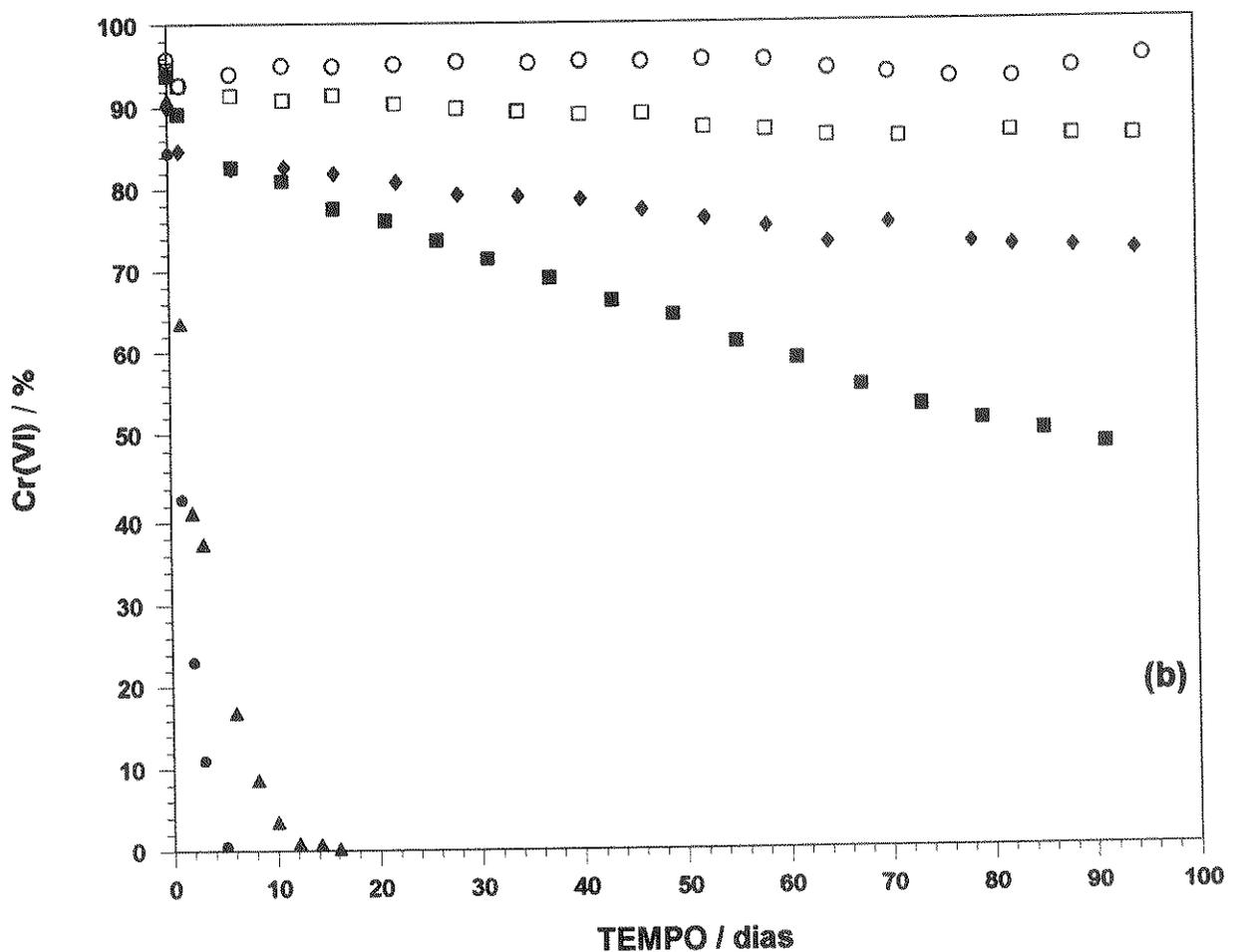
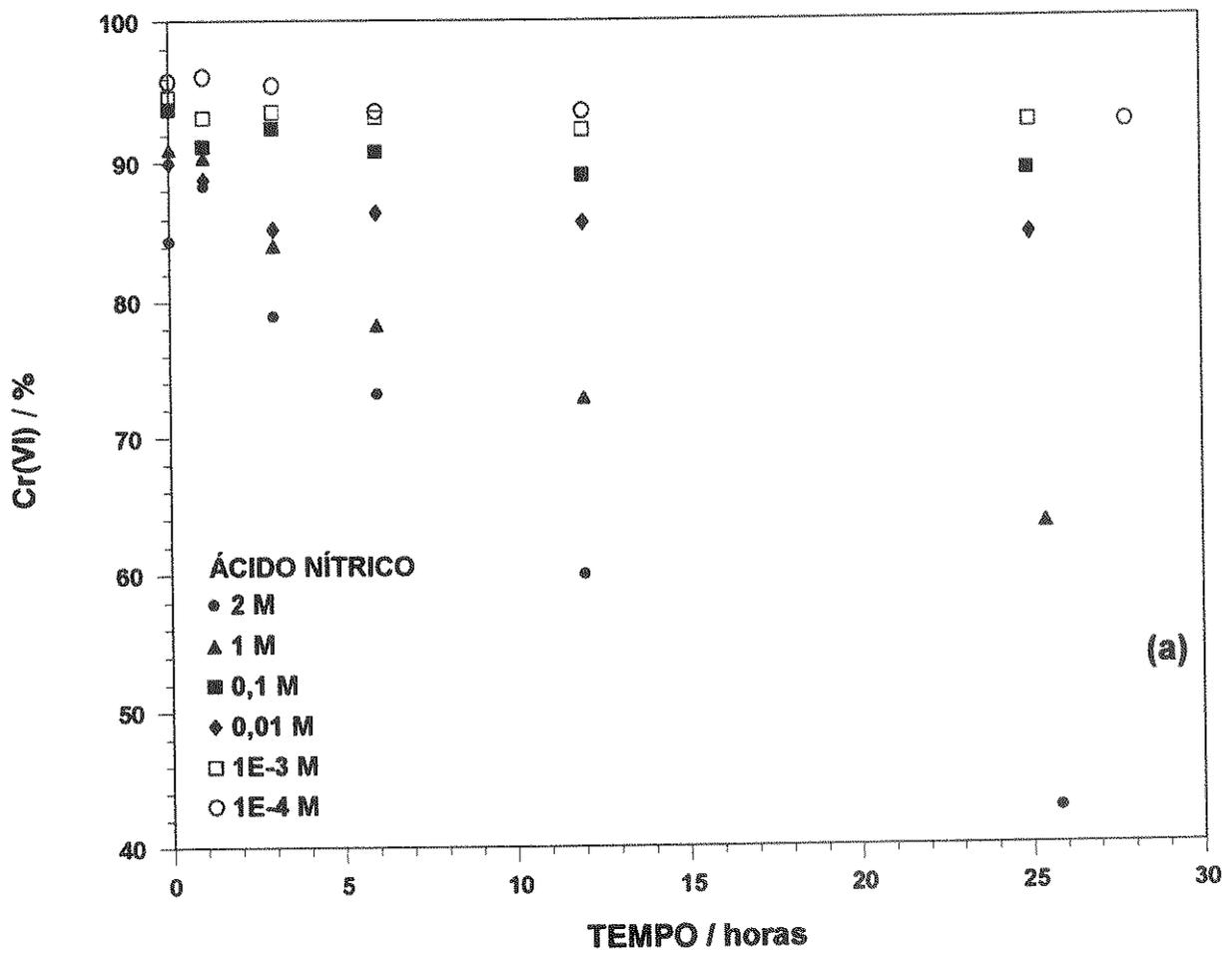


Fig 6.4 Comportamento do $^{51}\text{Cr(VI)}$ 10^{-5} M em HNO_3 2 a 10^{-4} M. (a) período de observação curto e (b) período longo de observação. HNO_3 : ● 2 M; ▲ 1 M; ■ 0,1 M; ◆ 0,01 M; □ 10^{-3} M; ○ 10^{-4} M.

"batch" de $^{51}\text{Cr(VI)}$ usado na sua preparação quanto no reagente de ácido nítrico usado para a preparação das soluções estoque de ácido.

6.2.4 $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-4} \text{ M}$, EM HNO_3 2 A 10^{-3} M .

O grupo de soluções ácidas de Cr(VI) com concentração de Cr(VI) da ordem de 10^{-4} M foi constituído apenas pela quantidade mínima de soluções necessárias para se fazer o estudo. Assim, foram avaliadas cinco soluções ácidas (soluções 24, 26, 28, 31, e 32 da Tabela 5.12) na faixa de concentração de ácido nítrico entre 2 e 10^{-3} M . Na sua preparação foram envolvidos os "batchs" de $^{51}\text{Cr(VI)}$ de números 6 (soluções 24, 26, 28 da Tabela 5.12) e 7 (soluções 31 e 32 da Tabela 5.12), preparados a partir dos lotes 8 e 9 de $^{51}\text{Cr(III)}$ fornecido pelo IPEN-CNEN/SP. Todas as soluções de ácido nítrico da concentração requerida foram preparadas a partir do uso da solução estoque de ácido nítrico 2,213 M, preparada com o reagente Nuclear p.a.. Outra característica destas soluções ácidas é que em todas elas envolveu-se além do $^{51}\text{Cr(VI)}$ o uso de soluções estáveis (não radioativas) de Cr(VI) tendo-se, com isto, uma influência menor do $^{51}\text{Cr(VI)}$ para a concentração sob consideração.

Já no período curto de observação (24 horas) é notado que a velocidade de redução é diferente dependendo da concentração de ácido nítrico envolvida. No tempo $t = 0$ aproximadamente 18% do Cr(VI) foi reduzido na solução de Cr(VI) com ácido nítrico 2 M, enquanto que as soluções restantes apresentaram reduções que agrupam-se numa faixa estreita de valores, entre 7 e 4%. Na Figura 6.5 são mostrados os resultados obtidos para o período curto e longo de observação para as cinco soluções estudadas de $\text{Cr(VI)} 10^{-4} \text{ M}$.

Em geral, o comportamento do Cr(VI) na cinco soluções foi consistente. Entretanto, este grupo de soluções apresenta particularidades que lembram tanto as soluções ácidas de $\text{Cr(VI)} 10^{-6} \text{ M}$ quanto as soluções de concentração 10^{-5} M . Pode-se observar que, no período curto de observação (Fig. 6.5 (a)), nota-se uma diferença significativa na velocidade de redução da solução de Cr(VI) em ácido nítrico 2 M (solução 32) com respeito as soluções ácidas restantes, as que parecem se agrupar num conjunto só, porém é possível distinguir, que uma certa quantidade de Cr(VI) foi reduzida até aproximadamente 25 horas de observação já notado no caso das soluções ácidas de Cr(VI) com concentrações menores. Na Fig 6.5 (b) nota-se que, de modo similar às soluções ácidas de $\text{Cr(VI)} 10^{-5} \text{ M}$, as soluções ácidas com as concentrações maiores em ácido, 2 e 1 M, ficam um tanto afastadas das soluções com as concentrações menores em ácido nítrico. Por outro lado, pode-se observar que as soluções de Cr(VI) com concentrações de ácido nítrico mais baixas, 0,01 e 0,001 M não apresentam mudanças, em termos da redução do Cr(VI) , além daquelas apresentadas no decorrer do período de observação curto. A diferença na quantidade de Cr(VI) presente nestas duas soluções é aparentemente mantida, ficando por volta de aproximadamente 2-3% durante o período completo de observação (91 dias).

6.2.5 $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-3} \text{ M}$, EM HNO_3 2 A 0,01 M.

O estudo com concentração de Cr(VI) na ordem de 10^{-3} M foi constituído apenas pela quantidade requerida de soluções necessárias. Foram avaliadas quatro soluções ácidas (soluções 25, 27, 29 e 30 da Tabela 5.12) nas concentrações de ácido nítrico de 2, 1, 0,1 e 0,01 M. Na sua preparação foram envolvidos os "batchs" de $^{51}\text{Cr(VI)}$ de números 6 (soluções 25 e 27 da Tabela 5.12) e 7 (soluções 29 e 30 da Tabela 5.12), preparados a partir dos lotes 8 e 9 de $^{51}\text{Cr(III)}$

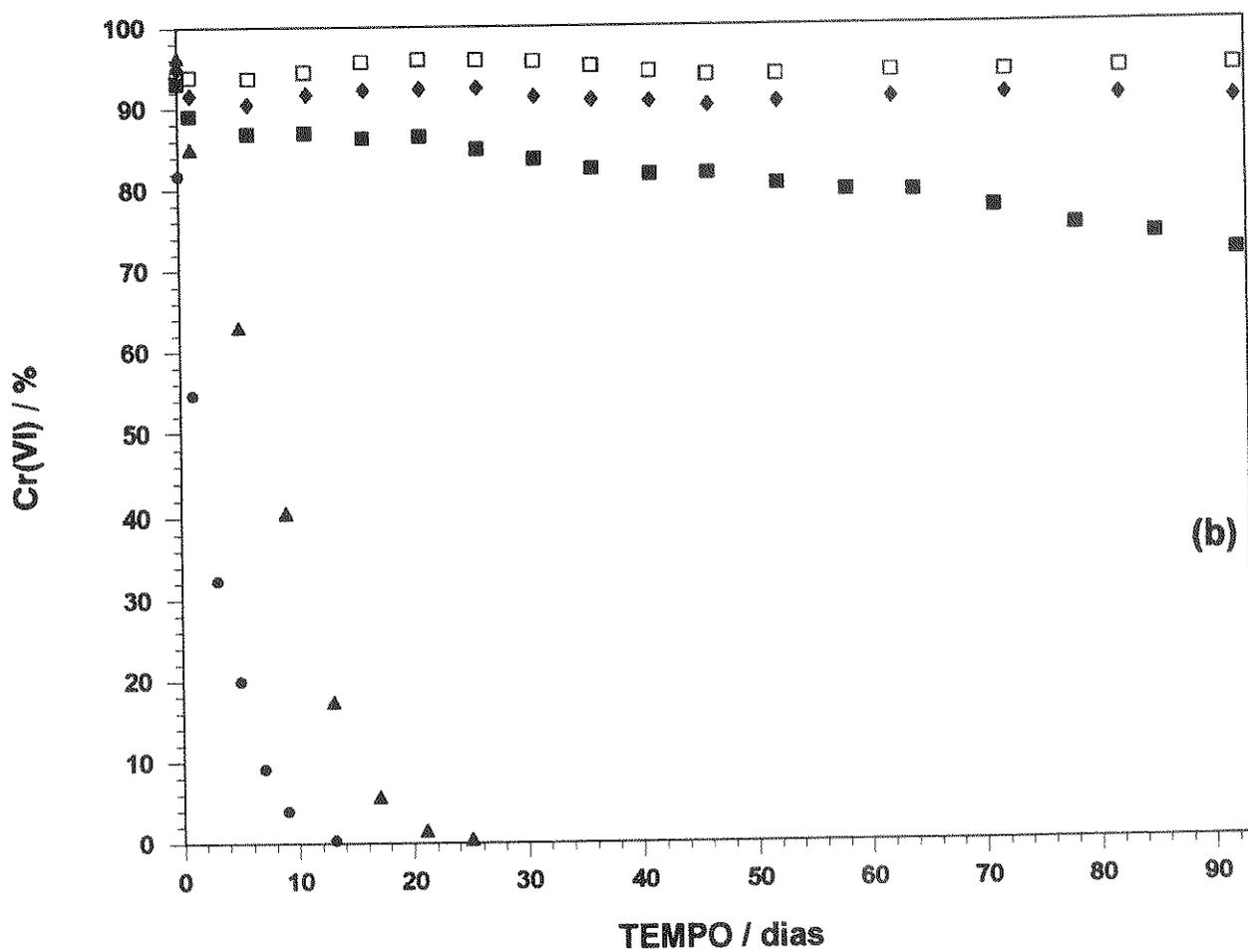
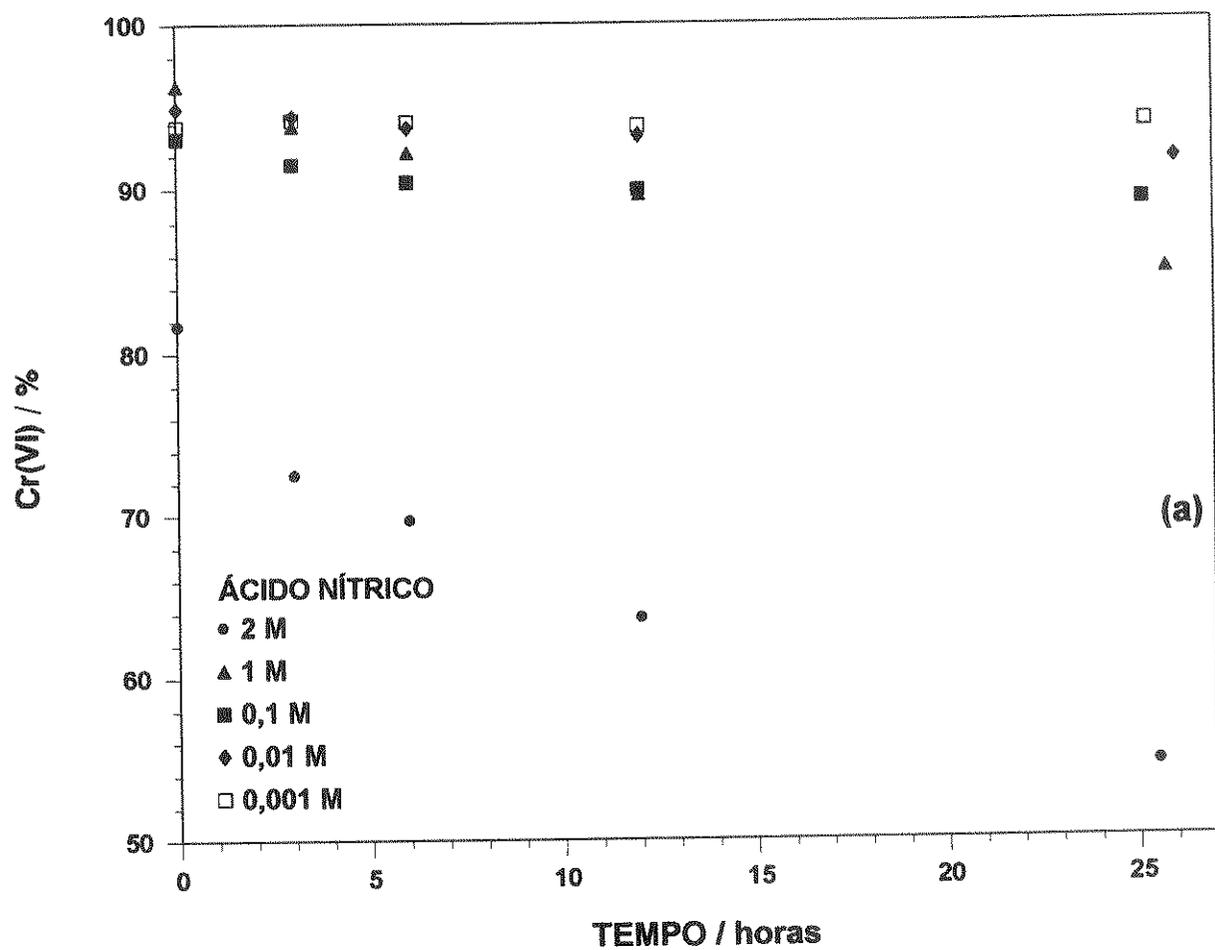


Fig 6.5 Comportamento do ⁵¹Cr(VI) 10⁻⁴ M em HNO₃ 2 a 10⁻³ M. (a) período de observação curto e (b) período longo de observação. HNO₃: ● 2 M; ▲ 1 M; ■ 0,1 M; ◆ 0,01 M; □ 10⁻³ M.

fornecido pelo IPEN-CNEN/SP. As soluções de ácido nítrico da concentração desejada prepararam-se com a solução estoque de ácido nítrico 2,213 M do reagente Nuclear p.a.. Também foi usado Cr(VI) não radioativo para atingir a concentração de Cr(VI) desejada.

Embora as características experimentais das soluções ácidas na concentração de Cr(VI) da ordem de 10^{-3} M sejam compartilhadas com as das soluções de concentração da ordem de 10^{-4} M, seu comportamento foi um tanto diferente. Os resultados para as soluções 25, 27, 29 e 30 são mostrados na Figura 6.6 para os períodos de observação curto e longo.

Como pode ser observado da Fig. 6.6 (a), existe uma diferença de comportamento em termos da velocidade de redução entre as soluções de concentrações em ácido nítrico maiores (2 e 1 M), sendo que a velocidade de redução foi maior na solução de ácido nítrico 1 M (solução 29) do que na solução de ácido nítrico 2 M (solução 30). Esta diferença não é mantida no decorrer completo do estudo. Após 26 dias a velocidade da redução em ácido nítrico 2 M é maior do que em ácido nítrico 1 M. Estas duas soluções foram as únicas, nas concentrações de ácido nítrico 2 e 1 M, onde o Cr(VI) não foi completamente reduzido no decorrer completo da observação (91 dias). Entretanto, após um tempo suficientemente longo foi possível constatar que as soluções sofreram mesmo a redução quase completa, visto que não foi possível perceber alguma cor característica (amarelada) das soluções de Cr(VI), não foi possível comprovar isto com o uso do $^{51}\text{Cr(VI)}$ devido ao tempo de decaimento envolvido.

As soluções com as concentrações menores em ácido nítrico, soluções 25 e 27, 0,1 e 0,01 M, respectivamente, em contraparte, mostraram um comportamento relativo à redução do Cr(VI) mais de acordo com o esperado. Como no caso das soluções mais diluídas em ácido nítrico com o Cr(VI) 10^{-4} M, observa-se um decréscimo no teor de Cr(VI) nos primeiros dias do estudo destas soluções. Após 6 dias, aproximadamente 10% do Cr(VI) foi reduzido na solução de concentração em ácido nítrico 0,1 M, enquanto que 8% do Cr(VI) foi reduzido na solução 0,01 M em ácido nítrico. Logo depois deste tempo, tanto a solução 25 (0,1 M em ácido nítrico) quanto a solução 27 (0,01 M em ácido nítrico) não apresentaram variação significativa no teor de Cr(VI), indicando que as soluções ácidas de Cr(VI) são estáveis ou, como já mencionado, o período de tempo de observação não foi o suficiente para se observar uma redução maior.

6.3 COMPORTAMENTO DO Cr(VI) EM HNO_3 , EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Cr(VI).

A comparação da redução do Cr(VI) em diversas soluções ácidas para as concentrações fixas de ácido nítrico 2, 1, 0,1 e 0,01 M são mostradas nas Figuras 6.7 a 6.10 para as concentrações de Cr(VI) na faixa de 10^{-6} M a 10^{-3} M. A faixa total de concentração de 2 a 10^{-5} M em ácido nítrico não foi utilizada para o estudo de todas as soluções ácidas de Cr(VI) na faixa de concentração de 10^{-7} a 10^{-3} M. A razão disto foi que, no decorrer do estudo da concentração de Cr(VI) de 10^{-6} M (a primeira série de experiências que foi completada), observou-se (Fig. 6.2 (b)) que, para a concentração de ácido nítrico 10^{-5} M a solução ácida de Cr(VI) praticamente não apresentou um decréscimo significativo no teor de Cr(VI) (além da redução observada inicialmente). Assim se supõe que, quando a concentração de Cr(VI) é acrescida de 10^{-6} M para 10^{-5} M o limite inferior na concentração de ácido poderia ser acrescido na mesma ordem de grandeza de 10^{-5} M para 10^{-4} M. Este mesmo critério foi adotado para as soluções ácidas de

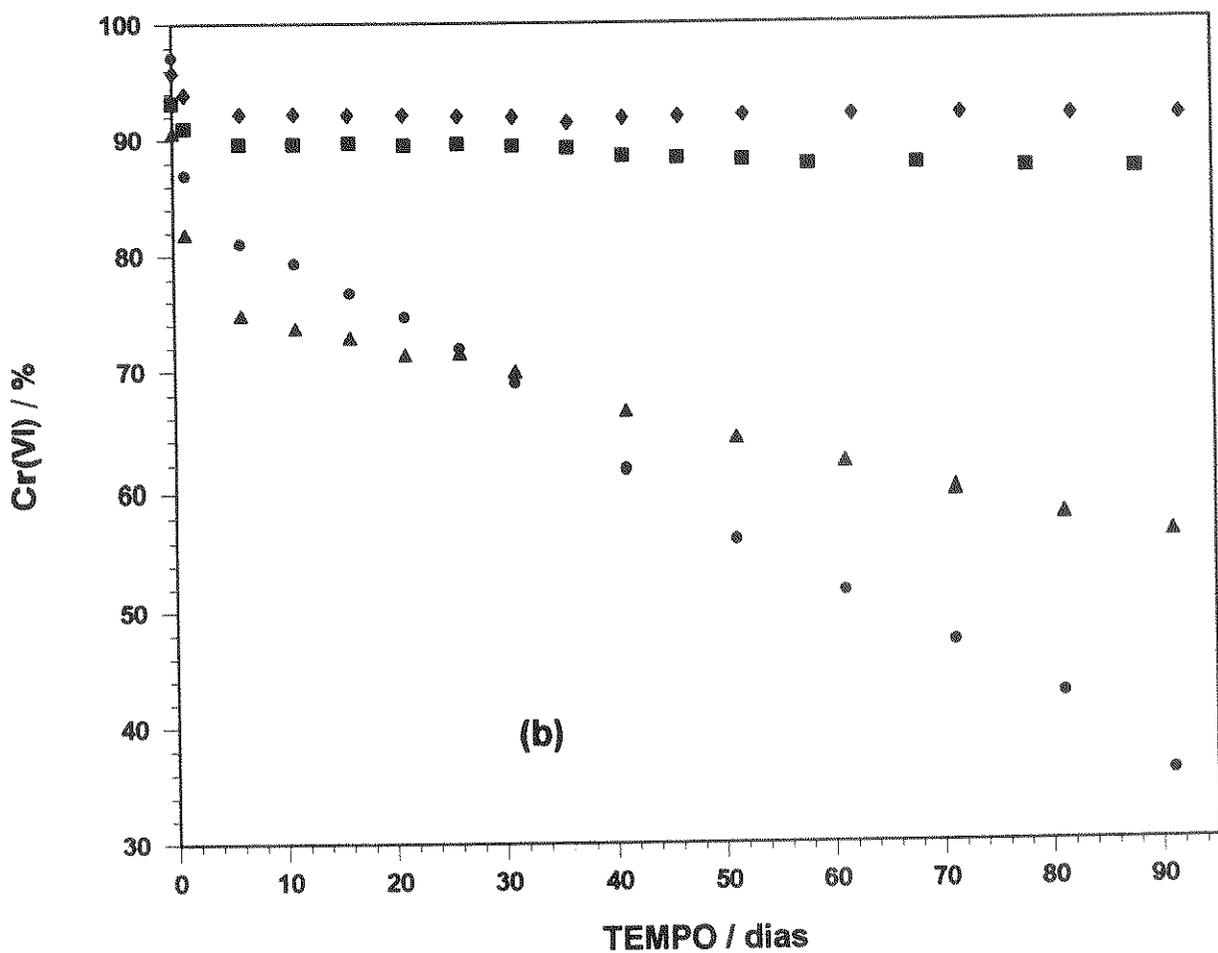
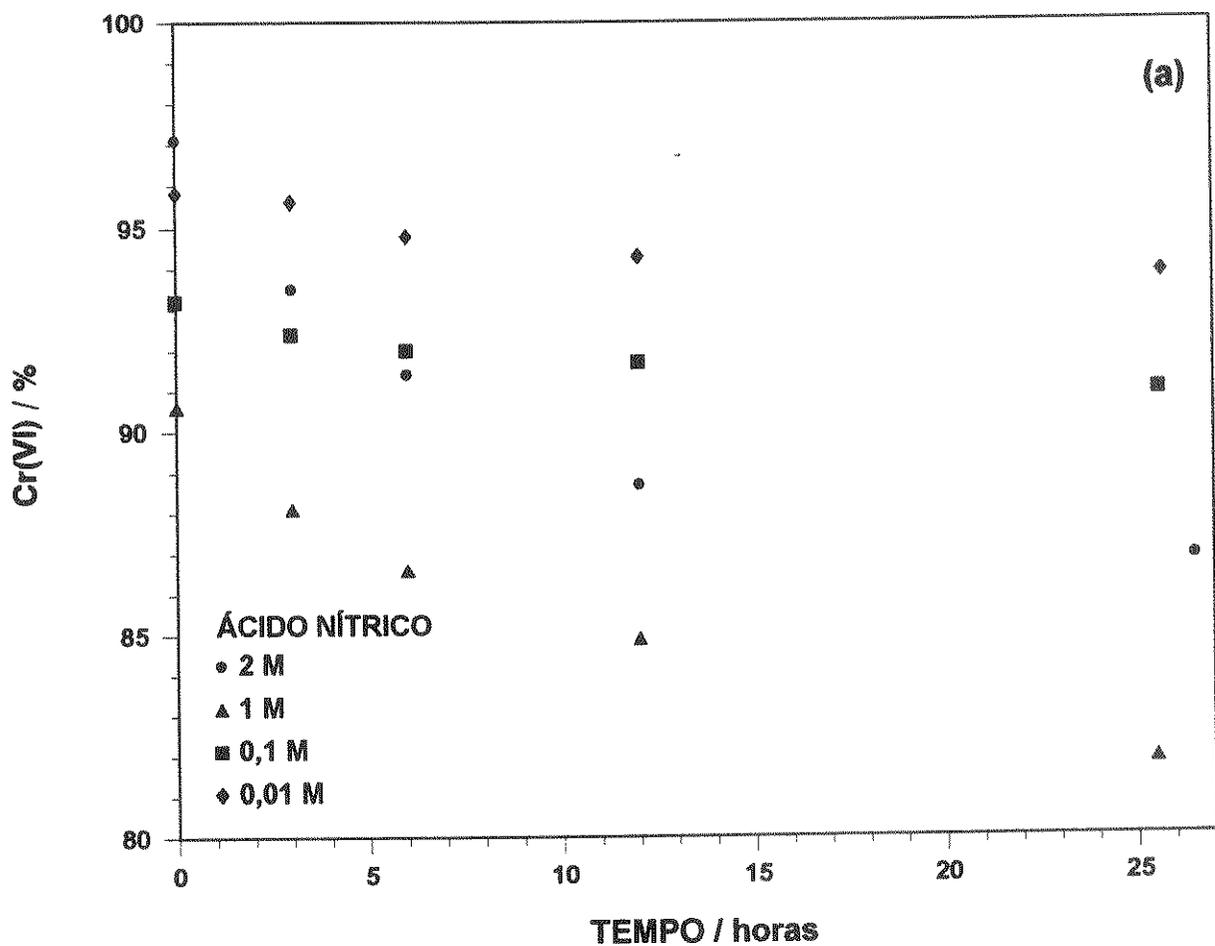


Fig 6.6 Comportamento do $^{51}\text{Cr(VI)} 10^{-3} \text{ M}$ em HNO_3 2 a 0,01 M. (a) período de observação curto e (b) período longo de observação. HNO_3 : ● 2 M; ▲ 1 M; ■ 0,1 M; ◆ 0,01 M.

Cr(VI) com concentrações de 10^{-4} M e 10^{-3} M. Os resultados confirmaram esta suposição, como já notado na Sec. 6.2.

É evidente, a partir da análise das Figs. 6.7 e 6.8 que a velocidade de redução do Cr(VI) no ácido nítrico 2 M e 1 M tem um comportamento bem diferenciado que depende fortemente da concentração de Cr(VI), desta forma, mudanças na concentração de Cr(VI) em ordens de grandeza na faixa de 10^{-6} M a 10^{-4} M não têm uma mudança especialmente significativa quanto na mudança na concentração de Cr(VI) de 10^{-4} M para 10^{-3} M. Naturalmente, quando a concentração de ácido nítrico é diminuída de 2 M para 1 M se tem também uma mudança na velocidade de redução do Cr(VI) na faixa completa da concentração de Cr(VI) que foi estudada (10^{-6} M a 10^{-3} M) como visto na Sec. 6.2. Entretanto, a variação na velocidade de redução do Cr(VI) não é extrema, como pode ser observado nas Figs. 6.7 e 6.8 para as concentrações de Cr(VI) de 10^{-6} , 10^{-5} e 10^{-4} M, visto que a concentração de ácido nítrico diminui apenas na metade. Em ambas mantém-se também a variação extrema quando a concentração de Cr(VI) é acrescida de 10^{-4} M para 10^{-3} M.

O comportamento do Cr(VI) para concentrações de ácido nítrico 0,1 M e 0,01 M para a faixa de concentração de Cr(VI) de 10^{-6} M até 10^{-3} M, mostrado nas Figs. 6.9 e 6.10, respectivamente é notadamente diferente de aquele mostrado nas Figs. 6.7 e 6.8. A Fig. 6.9 envolve o estudo que foi feito sobre as soluções 22 até 25 da Tabela 5.12. É importante salientar que o grau de aleatoriedade resultante do uso de diferentes "batchs" de $^{51}\text{Cr(VI)}$ produzido a partir de diferentes lotes de $^{51}\text{Cr(III)}$, além do uso de dois diferentes reagentes de ácido nítrico, é, neste caso, diminuído. Todas as soluções envolvidas nesta série de experiências foram preparadas com o "batch" número 6 produzido a partir do lote 8 de $^{51}\text{Cr(III)}$ fornecido pelo IPEN-CNEN/SP, além do que, por uma parte, o lote de $^{51}\text{Cr(III)}$ em questão foi completamente oxidado (Tabela 5.10) para $^{51}\text{Cr(VI)}$, e por outra, somente o reagente de ácido nítrico Nuclear p.a. foi usado na preparação da solução de ácido nítrico. Esta situação diminui notavelmente a quantidade de etapas físicas e/ou químicas envolvidas no tratamento do $^{51}\text{Cr(III)}$, deixando apenas a incerteza sobre a validade dos dados fornecidos na certidão de aquisição e sobre o manuseio a que é submetido o ^{51}Cr .

Os resultados mostrados na Fig. 6.9 refletem corretamente, na nossa opinião, o que acontece realmente numa solução ácida de Cr(VI), isto é, torna-se claro que o efeito do ácido nítrico (e de outros ácidos) sobre o Cr(VI) provoca um decréscimo no teor de Cr(VI) das suas soluções aquosas e que a diminuição é acompanhada por uma dependência com a concentração de Cr(VI) envolvida.

Na Fig. 6.10 são mostrados os resultados da comparação da velocidade de redução do Cr(VI) para uma concentração fixa de ácido nítrico de 0,01 M. À semelhança da concentração de ácido nítrico 0,1 M, não se faz notar algum comportamento extremo no Cr(VI) das soluções ácidas em concentrações de 10^{-6} M a 10^{-3} M. No entanto, pode-se perceber da Fig. 6.10 que nas condições de concentração de Cr(VI) da ordem de 10^{-4} M e 10^{-3} M, após um período de tempo curto, (aproximadamente 6 dias) as duas soluções ácidas de Cr(VI) atingem um estágio no qual, aparentemente, o Cr(VI) é estável ou, como já se tem mencionado, o período de tempo do estudo não foi suficiente para se observar uma instabilidade mais evidente.

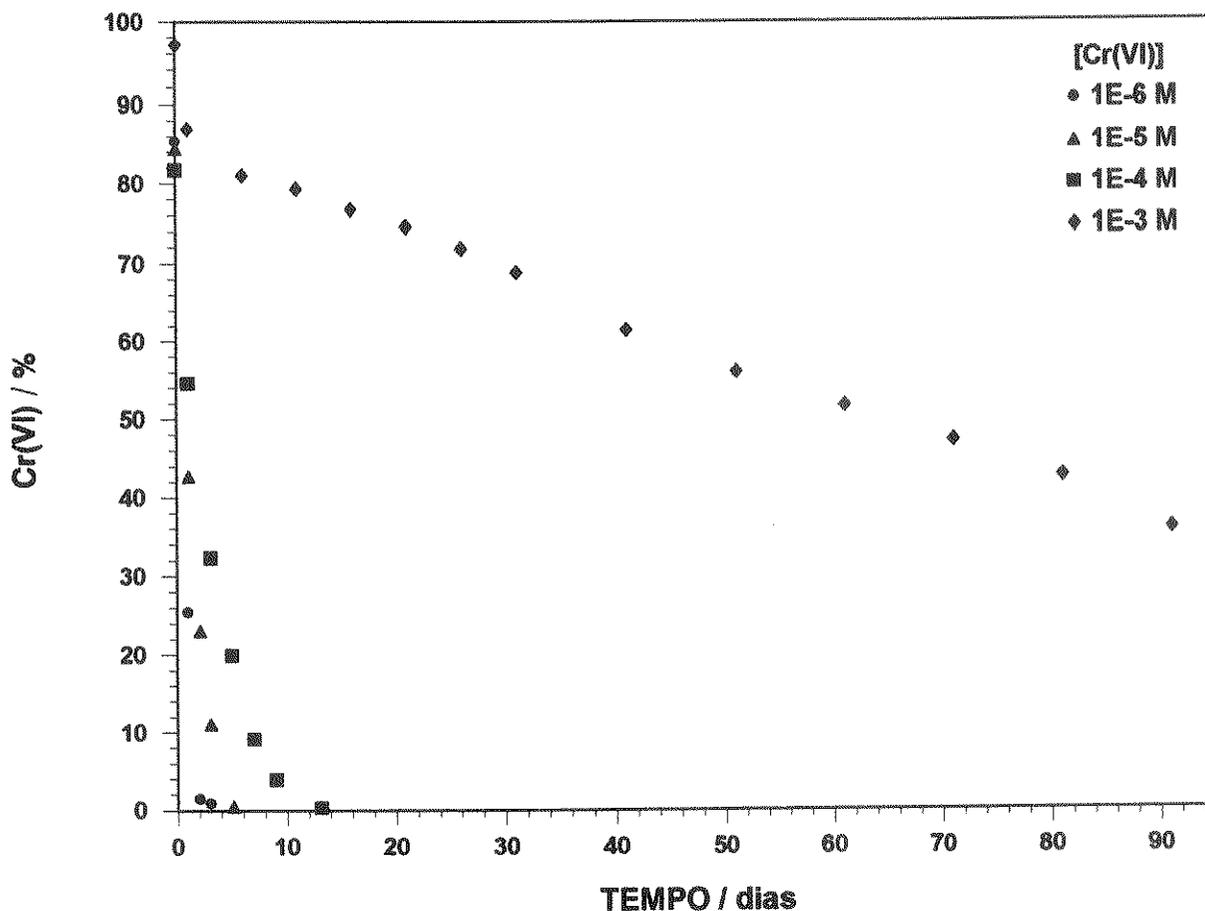


Fig 6.7 Comportamento do $^{51}\text{Cr(VI)}$ em HNO_3 , 2 M no período completo de observação, em função da concentração de Cr(VI). [Cr(VI)]: ● 10^{-6} M; ▲ 10^{-5} M; ■ 10^{-4} M; ◆ 10^{-3} M.

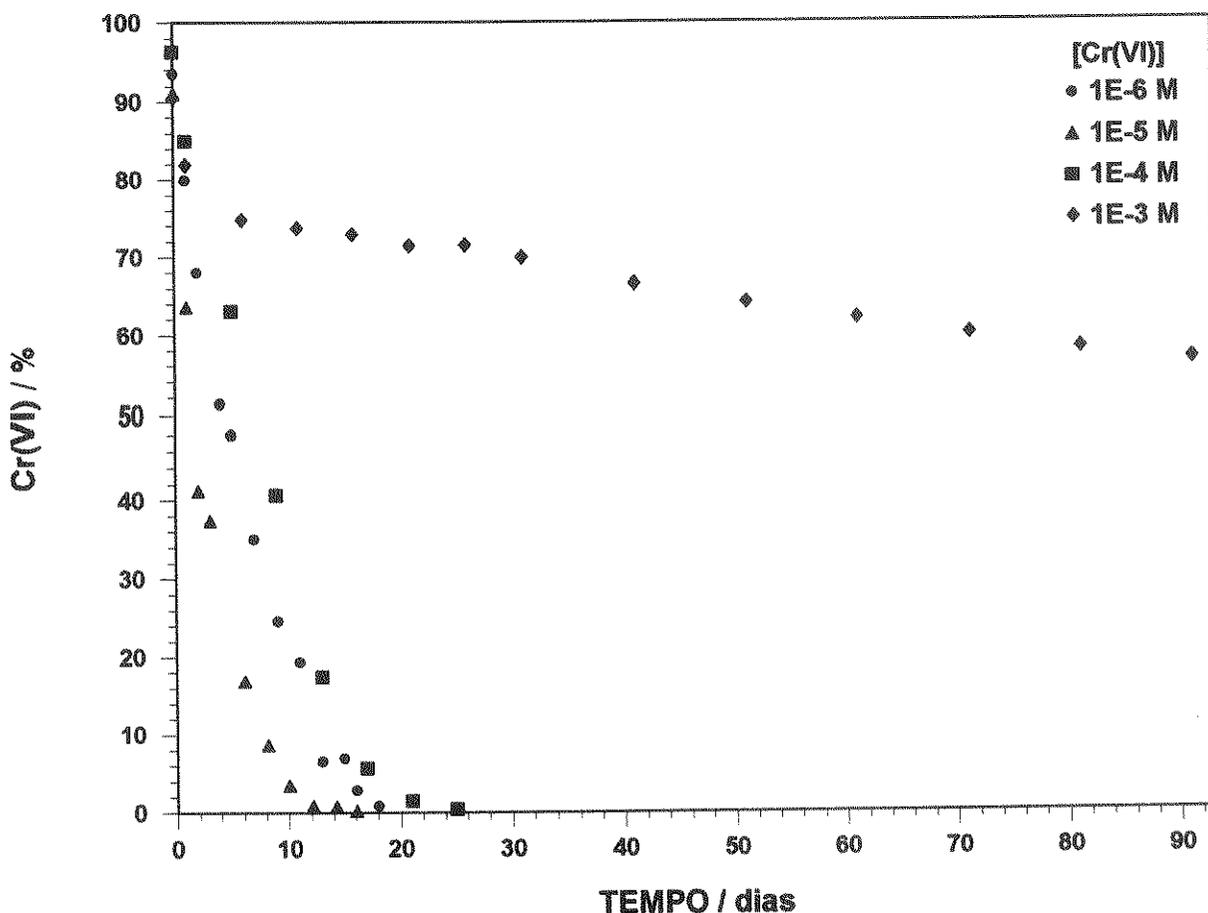


Fig 6.8 Comportamento do $^{51}\text{Cr(VI)}$ em HNO_3 , 1 M no período completo de observação, em função da concentração de Cr(VI). [Cr(VI)]: ● 10^{-6} M; ▲ 10^{-5} M; ■ 10^{-4} M; ◆ 10^{-3} M.

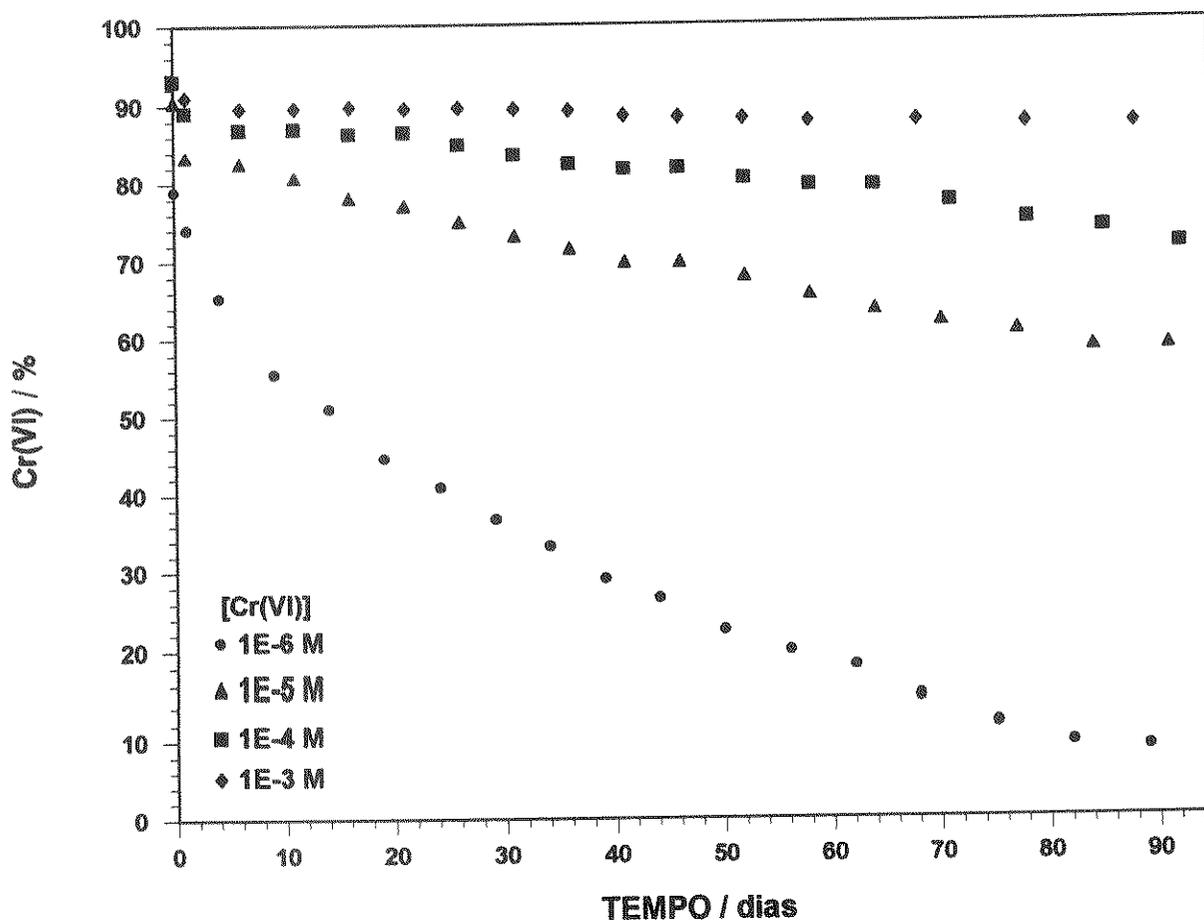


Fig 6.9 Comportamento do ⁵¹Cr(VI) em HNO₃ 0,1 M no período completo de observação, em função da concentração de Cr(VI). [Cr(VI)]: ● 10⁻⁶ M; ▲ 10⁻⁵ M; ■ 10⁻⁴ M; ◆ 10⁻³ M.

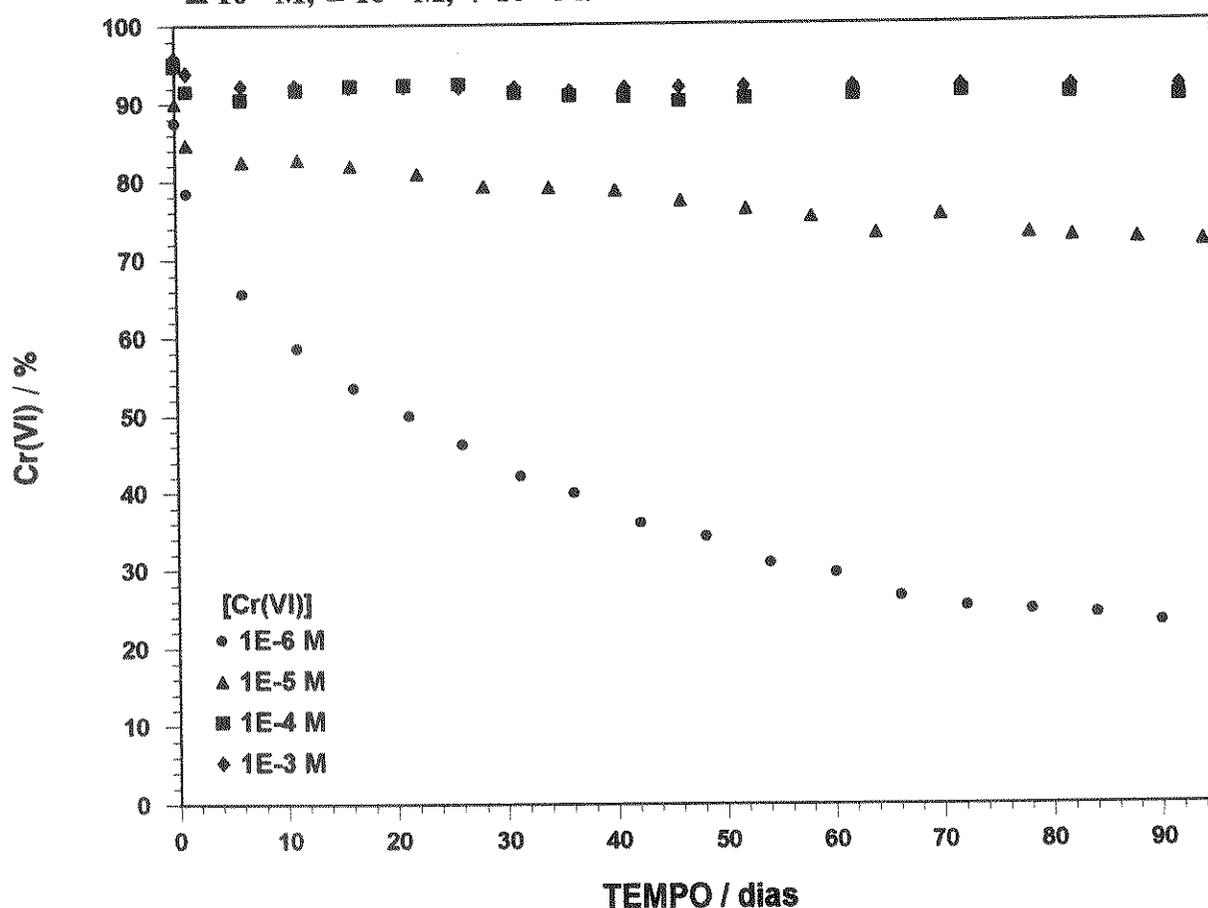


Fig 6.10 Comportamento do ⁵¹Cr(VI) em HNO₃ 0,01 M no período completo de observação em função da concentração de Cr(VI). [Cr(VI)]: ● 10⁻⁶ M; ▲ 10⁻⁵ M; ■ 10⁻⁴ M; ◆ 10⁻³ M.

6.4 ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA DE TROCA CATIONICA DOS PRODUTOS DA REDUÇÃO DO Cr(VI).

6.4.1 SOLUÇÕES ÁCIDAS DE [Cr(VI)] ~ 10⁻⁷ M, EM HNO₃ 2, 1 E 0,1 M.

Como mencionado no Capítulo 5 Sec. 5.11 as análises dos produtos da redução do Cr(VI) nas diferentes soluções ácidas de Cr(VI) foram feitos pelo método de cromatografia de troca catiônica usando-se o procedimento empregado por Collins et al.^[2] e Archundia et al.^[3]. Tem sido suficientemente provado por vários anos no laboratório onde este projeto foi desenvolvido que o método da cromatografia por troca iônica é apropriado, além de ter uma aplicabilidade muito ampla, para a especificação completa de cromo visto que as espécies aniônicas, por exemplo, Cr(VI), não são retidas pela resina catiônica. Para a separação das espécies de Cr(III) produzidas no estudo das soluções ácidas de Cr(VI) usou-se sempre resina nova, que foi tratada previamente de acordo com o descrito na Sec. 5.10. As amostras para estas análises foram constituídas pela primeira fração obtida da análise de especificação de Cr(VI) e Cr(III) (Fig. 5.16), eluída da coluna aniônica. As amostras, em princípio, devem conter as espécies neutras e as com carga elétrica positiva produzidas pela redução do Cr(VI) no meio ácido.

A Tabela 6.2 mostra os resultados que foram obtidos, em termos das contribuições totais das diferentes espécies encontradas, nas análises cromatográficas para as soluções ácidas de Cr(VI) na concentração de 10⁻⁷ M em ácido nítrico 2, 1 e 0,1 M. Como já tinha sido mencionado na Sec. 6.2.1 embora o comportamento do Cr(VI) na concentração de 10⁻⁷ M tenha sido um tanto irregular, as análises cromatográficas indicam, como pode ser observado na Tabela 6.2 a comprovação que na concentração mencionada o Cr(VI) é instável com respeito à redução a Cr(III), em qualquer uma das concentrações de ácido nítrico que foram pesquisadas.

Por outro lado, a seqüência de cromatogramas da Figura 6.11 mostra a distribuição completa dos diferentes produtos da redução do Cr(VI) obtidas em todas as soluções estudadas após 5 dias de iniciada a reação de redução.

Tabela 6.2 Produtos da redução nas soluções ácidas de [Cr(VI)] ~ 10⁻⁷ M em HNO₃ 2 M, 1 M e 0,1 M.

| SOL. ^a | HNO ₃ | TEMPO ^b | ESPÉCIES (%) | | | | | DÍMERO | RESINA |
|-------------------|------------------|--------------------|--------------|------|-----|------|-----|--------|--------|
| | | | NEUTRAS | 1+ | 2+ | 3+ | | | |
| 1 | 2 M | 1 | 0,4 | 7,5 | 2,8 | 83,3 | 3,4 | 2,7 | |
| | | 5 | 0,3 | 8,6 | 1,3 | 88,7 | 0,4 | 0,7 | |
| | | 23 | 0,3 | 3,1 | 1,0 | 94,5 | 0,5 | 0,5 | |
| 2 | 1 M | 1 | 1,0 | 6,4 | 5,4 | 86,1 | 0,3 | 0,9 | |
| | | 5 | 1,7 | 7,4 | 2,8 | 87,5 | 0,1 | 0,5 | |
| | | 33 | 1,7 | 6,6 | 1,0 | 90,1 | 0,3 | 0,4 | |
| 3 | 0,1 M | 1 | 1,8 | 11,9 | 4,4 | 78,0 | 1,6 | 2,3 | |
| | | 5 | 3,6 | 11,5 | 4,4 | 78,6 | 0,6 | 1,3 | |
| | | 14 | 1,8 | 7,7 | 2,3 | 86,4 | 0,8 | 1,1 | |

^a Especifica a solução sendo analisada de acordo com a Tabela 5.12. ^b Tempo expresso em dias.

A respeito da Tabela 6.2, precisa-se esclarecer o seguinte ponto. Pode-se observar que na concentração de ácido nítrico 2 M no tempo $t = 1$ dia a contribuição da espécie dimérica é relativamente alta em relação com os outros tempos de observação, o que poderia sugerir uma rápida transformação em alguma outra espécie. Entretanto, a experiência em questão foi a

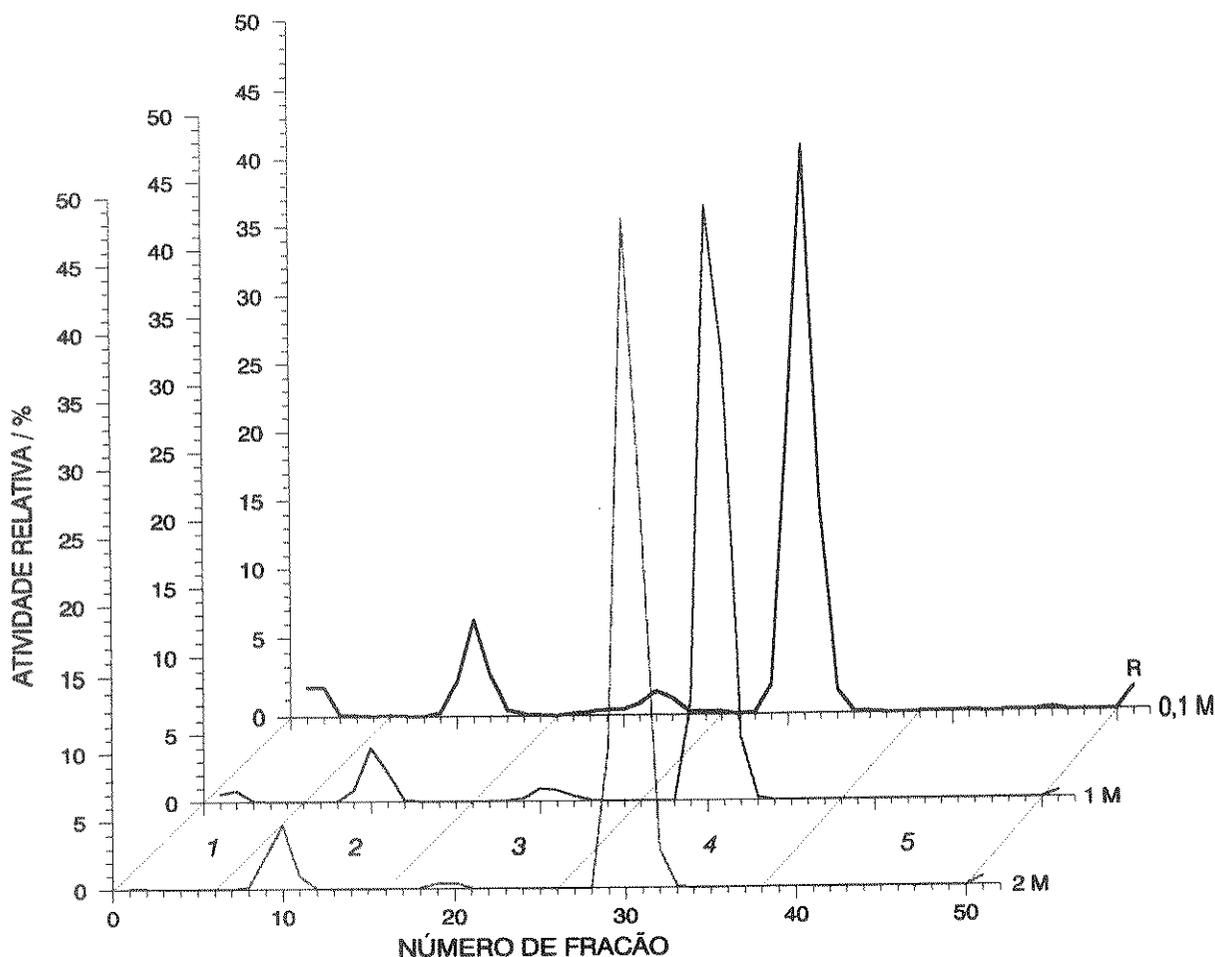


Fig. 6.11 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ após 5 dias de reação para $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-7} \text{ M}$ em HNO_3 2, 1 e 0,1 M.

primeira a ser feita na análise de produtos da redução nas soluções ácidas de Cr(VI) estudadas neste trabalho. Na ocasião usou-se a resina do tipo Bio-Rad AG50W-X8, forma Na^+ , 100-200 mesh. O cromatograma desta experiência corresponde com o que foi mostrado na Fig. 5.4 para este tipo de resina e, como já foi mostrado, o comportamento de eluição da espécie com carga 3+ apresentou uma cauda que implica que, no momento da troca de eluente de número 4 para o eluente 5 (veja Tabela 5.13), a espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ainda não tinha terminado de sair da coluna, continuando a ser eluída com o eluente número 5, sendo classificada como a espécie dimérica. Visto que o cálculo da contribuição relativa de cada uma das espécies eluídas leva em conta o número fixo de frações que são coletadas com um eluente específico de alguma das espécies de Cr(III) consideradas, segundo o esquema apresentado na Sec. 5.11 (veja Tabela 5.13 e Fig. 5.17) de acordo com a Eq. 5.16, encontramos que a estimativa da espécie hexaaquo de Cr(III) está sendo subestimada, devendo ter portanto um valor ligeiramente acima do reportado na Tabela 6.2. Por outro lado, a estimativa da espécie dimérica está sendo sobreestimada, devendo ser menor que o valor reportado na Tabela 6.2.

Na Tabela 6.2 as colunas que especificam as espécies com cargas 1+, 2+ e 3+ correspondem com as espécies di-substituída, mono-substituída e hexaaquo de Cr(III), respectivamente, a saber, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, segundo descrito na Sec. 5.11 (veja Tabela 5.13 e Fig. 5.17). A designação das diferentes espécies não poliméricas de Cr(III) apenas pela sua carga elétrica será usada neste Capítulo, tendo o significado que foi acima estabelecido.

Na Fig. 6.11 um grupo de seis linhas pontilhadas aparecem separando as 5 diferentes regiões de eluição de um número igual de espécies. As linhas têm sido posicionadas (à exceção da primeira) na última fração que é coletada com o eluente específico da espécie. O número de frações coletadas nas regiões 1 até 5 (que correspondem com os eluente 1 até 5 da Tabela 5.13) foi especificado segundo o esquema da Fig. 5.17. Assim, por exemplo, a região 2 da Fig 6.11 corresponde à coleta de dez frações se utilizando HClO_4 0,1 M como eluente da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$.

Por outro lado, a última fração (fração 51) sinalizada com a letra R no cromatograma de concentração em ácido nítrico 0,1 M na Fig. 6.11 representa a estimativa relativa da radioatividade do ^{51}Cr que ficou retido na resina. Para efeito de visualização, as marcas de número de fração no eixo respectivo são omitidas nos cromatogramas com concentração em ácido nítrico 1 M e 0,1 M. Quando alguma outra figura semelhante à aqui discutida seja mostrada em seções posteriores deste Capítulo a sua interpretação será normalmente esta, outra, será notada na oportunidade.

No estudo das soluções ácidas na concentração de Cr(VI) 10^{-7} M a totalidade do Cr(VI) foi reduzido em aproximadamente 0,5 e 9 dias nas soluções de ácido nítrico 2 M e 1 M, respectivamente, enquanto que nos 27 dias de observação da solução de ácido nítrico 0,1 M aproximadamente o 40% do Cr(VI) ainda permaneceu na solução. Assim, os dados apresentados na Tabela 6.2 mostram situações temporais diferentes. Entretanto, eles são, na nossa opinião, muito interessantes. Numa primeira inspeção, duas observações podem ser feitas. A primeira, diz respeito à diversidade de espécies que foram encontradas em todas as soluções ácidas pesquisadas nesta concentração de Cr(VI) e em todos os tempos em que foram feitas as avaliações. E a segunda, como consequência da primeira, tem a ver com as mudanças entre as espécies encontradas e que indicam um certo grau de estabilidade cinética.

Os resultados na solução de ácido nítrico 2 M mostram a presença das espécies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ além de frações pequenas de possíveis espécies neutras, dimérica e a fração retida na resina, que em princípio indica a presença de espécies poliméricas superiores à espécie dimérica. Esta solução mostra praticamente só o assunto relacionado com as mudanças das espécies encontradas, visto que, o Cr(VI) foi reduzido num tempo menor a aquele no qual foi feita a primeira análise cromatográfica (24 horas). Aparentemente as espécies neutras, sob as condições experimentais da solução, permanecem quase constantes no período de tempo de 23 dias e, em princípio, não têm a influência do Cr(VI) na solução. A espécie com carga 1+ (di-substituída) é produzida numa quantidade significativa para diminuir lentamente com o tempo, mas ainda é possível distinguir a sua presença após os 23 dias. Já a espécie com carga 2+ (mono-substituída) é produzida num grau menor que a de carga 1+ e mostra um comportamento que aparentemente indica que é mais instável que a espécie de carga 1+. Enquanto que a espécie 1+ fica praticamente no mesmo nível nos primeiros 5 dias, a de carga 2+ tem um decréscimo de aproximadamente 50% no mesmo período de tempo, mas ainda após 23 dias a sua presença foi detectada. O componente principal nesta mistura de espécies é sem dúvida a espécie hexaquo de Cr(III) , além do que ela é acrescida no decorrer do tempo como consequência do decréscimo das outras espécies.

Para as espécies poliméricas e particularmente nesta solução, para o dímero, não é possível fazer uma análise sendo que não se pode estimar qual a sua contribuição inicial visto que

a sua estimativa leva embutida uma porção do íon hexaaquo. Por outro lado, é interessante notar que após a passagem do último eluente utilizado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 M pH 2 para o dímero) ainda fica uma pequena fração de radioatividade na resina, a qual diminui com o tempo e que implicaria na decomposição desta(s) espécie(s) em espécies mais simples.

A situação para as soluções de concentração em ácido nítrico 1 M e 0,1 M não é muito diferente da solução 2 M em termos do número de espécies observadas, mas representam situações temporais diferentes. Na solução de concentração de ácido nítrico 1 M, até 9 dias as diferentes espécies estiveram, possivelmente, sendo formadas e se decompondo ao mesmo tempo; esta situação envolve as análises cromatográficas de 1 e 5 dias. Entretanto, no geral, o comportamento das diferentes espécies é parecido com a solução de ácido nítrico 2 M. A espécie com carga $2+$ diminui com o tempo enquanto que o íon hexaaquo tem um acréscimo. As espécies neutras, de carga $1+$, dímero e a fração não eluída da resina praticamente permanecem constantes no período de tempo em que foram avaliadas.

As três análises cromatográficas feitas na concentração de ácido nítrico 0,1 M foram realizadas ainda com o processo de redução acontecendo na solução ácida de Cr(VI). Até os 14 dias, quando foi feita a última separação cromatográfica, 40% do cromo encontra-se na forma de Cr(III) e, deste, 86% encontra-se na forma do íon hexaaquo de Cr(III) e o resto distribuído entre as outras espécies sendo consideradas. É interessante notar que nas condições experimentais estudadas, aproximadamente a metade dos 14% corresponde à espécie di-substituída, indicando assim uma certa estabilidade cinética maior que a apresentada pela espécie mono-substituída. No geral, com o decorrer do tempo, a contribuição das diferentes espécies vai sendo cada vez menor enquanto que a do íon hexaaquo vai-se acrescentando.

Antes de continuar com as análises de produtos de reação para outras soluções ácidas de Cr(VI) com concentrações maiores a 10^{-7} M julgamos conveniente esclarecer que o intuito nesta parte do presente trabalho foi apenas o de estabelecer com maior veracidade que o eluído da coluna aniônica no esquema de especiação de Cr(VI)/Cr(III) (veja Sec. 5.10, Fig. 5.16) constituía-se efetivamente de Cr(III), verificando assim a instabilidade do Cr(VI) com respeito da redução. Assim, não foi a nossa intenção fazer um estudo cinético-mecanístico sobre a produção e estabilidade das várias espécies de Cr(III). A análise dos resultados aqui apresentados sobre o comportamento temporal das várias espécies de Cr(III) pretende ser apenas a descrição daquilo que foi observado.

6.4.2 SOLUÇÕES ÁCIDAS DE $[\text{Cr}(\text{VI})] \sim 10^{-6}$ M, EM HNO_3 2 A 10^{-5} M.

Na Sec. 6.2.2 mencionou-se que o grupo de soluções ácidas de Cr(VI) na concentração de 10^{-6} M foi o que envolveu o maior número de soluções pesquisadas e, logicamente, envolveu também um grupo abundante de análises cromatográficas das soluções ácidas de Cr(VI). Das doze soluções de Cr(VI) pesquisadas, em sete destas foram feitas separações com a resina de troca catiônica, sendo estas as soluções 4 a 6 (Tabela 5.12) com concentrações em ácido nítrico na faixa de 2 M a 0,1 M e as soluções 9 a 12 (Tabela 5.12) com concentrações de ácido nítrico de 10^{-2} M a 10^{-5} M.

Na Tabela 6.3 apresentam-se os resultados obtidos nas análises cromatográficas para as mencionadas soluções em termos das estimativas globais das diferentes espécies encontradas. Os tempos nos quais as análises foram feitas não seguiram uma frequência pré-estabelecida,

tentou-se apenas ter uma idéia da variação temporal sob a base do comportamento de redução que foi observado para as respectivas soluções ácidas.

Tabela 6.3 Produtos da redução nas soluções ácidas de [Cr(VI)] ~ 10⁻⁶ M em HNO₃ 2 a 10⁻⁵ M.

| SOL. ^a | HNO ₃ | TEMPO ^b | ESPÉCIES (%) | | | | | |
|-------------------|--------------------|--------------------|--------------|------|------|------|--------|--------|
| | | | NEUTRAS | 1+ | 2+ | 3+ | DÍMERO | RESINA |
| 4 | 2 M | 1 | 2,0 | 7,5 | 4,7 | 84,6 | 0,4 | 0,9 |
| | | 6 | 0,8 | 7,1 | 1,2 | 90,4 | 0,1 | 0,4 |
| | | 42 | 0,2 | 1,2 | 0,9 | 96,7 | 0,3 | 0,7 |
| | | 58 | 0,4 | 1,1 | 1,5 | 96,2 | 0,5 | 0,4 |
| 5 | 1 M | 1 | 6,2 | 10,0 | 6,4 | 74,8 | 1,3 | 1,3 |
| | | 5 | 2,5 | 6,0 | 2,0 | 89,0 | 0,1 | 0,5 |
| | | 16 | 0,2 | 5,9 | 0,9 | 92,4 | 0,3 | 0,4 |
| | | 34 | 0,2 | 5,1 | 0,7 | 93,4 | 0,3 | 0,4 |
| | | 63 | 0,6 | 4,2 | 1,0 | 93,3 | 0,6 | 0,5 |
| 6 | 0,1 M | 1 | 5,1 | 7,9 | 6,9 | 69,1 | 6,7 | 4,4 |
| | | 7 | 2,8 | 6,5 | 3,1 | 82,1 | 2,8 | 2,6 |
| | | 27 | 1,6 | 4,7 | 3,1 | 87,8 | 1,5 | 1,2 |
| | | 63 | 4,6 | 4,2 | 3,4 | 85,4 | 1,2 | 1,3 |
| 9 | 10 ⁻² M | 1 | 3,5 | 9,3 | 5,5 | 75,5 | 3,4 | 2,8 |
| | | 26 | 2,0 | 4,9 | 2,6 | 87,7 | 2,2 | 0,7 |
| | | 66 | 1,4 | 4,5 | 2,0 | 88,1 | 2,3 | 1,7 |
| | | 90 | 1,1 | 4,5 | 2,0 | 89,2 | 2,2 | 1,0 |
| 10 | 10 ⁻³ M | 1 | 6,5 | 10,5 | 17,1 | 55,4 | 6,1 | 4,5 |
| | | 60 | 2,8 | 10,4 | 9,3 | 74,1 | 0,9 | 2,5 |
| | | 90 | 2,8 | 10,9 | 7,0 | 75,9 | 1,0 | 2,4 |
| 11 | 10 ⁻⁴ M | 1 | 19,6 | 16,0 | 14,9 | 42,8 | 3,5 | 3,2 |
| 12 | 10 ⁻⁵ M | 1 | 20,3 | 16,3 | 14,6 | 38,2 | 6,1 | 4,6 |

^a Especifica a solução sendo analisada de acordo com a Tabela 5.12. ^b Tempo expresso em dias.

Uma inspeção rápida na Tabela 6.3 mostra uma situação mais complexa que a apresentada na Sec. 6.4.1 para a concentração de Cr(VI) 10⁻⁷ M, entretanto o estudo desta solução foi muito restringido. Todas as soluções da concentração de ácido nítrico listadas na Tabela 6.3 têm características químicas diferentes em função dos tempos diferentes. As soluções de concentração em ácido nítrico 2 M e 1 M foram as únicas onde aconteceu a redução total do Cr(VI) dentro do intervalo de tempo listado na Tabela 6.3, correspondendo a 3 e 18 dias, respectivamente. A solução com a concentração de ácido nítrico 0,1 M atingiu praticamente a redução completa do Cr(VI) (97% reduzido) no tempo em que foi feita a última observação. Já as soluções com concentrações de ácido nítrico 10⁻² M e 10⁻³ M apresentaram um nível de redução de 77% e 51%, respectivamente, no decorrer dos 90 dias de observação. Tanto a solução de concentração de 10⁻⁴ M quanto a de 10⁻⁵ M apresentaram aproximadamente 6% de redução nas primeiras 24 horas de observação, nas únicas análises que foram feitas destas soluções.

Em função do anterior, não é simples estabelecer um nível de comparação entre as diferentes soluções. A solução com a concentração de ácido nítrico 2 M apresentou um comportamento parecido com a solução da mesma concentração de ácido e 10⁻⁷ M em Cr(VI). No

geral, as espécies diferentes da $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ decompõem-se com o tempo, mudando para o próprio hexaaquo, como pode ser notado na Tabela 6.3 para a espécie de carga 3+. À semelhança do que já tinha sido estabelecido na secção anterior, a espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ parece mais instável (transforma-se mais rápido) que a espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$. Entretanto, e visto que o tempo decorrido entre a redução total do Cr(VI) (3 dias) e a última análise cromatográfica (58 dias) é suficientemente longo, após um certo período de tempo atinge-se um nível onde as diferentes espécies não mudam mais.

A seqüência de cromatogramas que é mostrada na Figura 6.12 apresenta a distribuição completa das diferentes espécies resultantes da redução e de suas conversões para o período completo de análise da solução com concentração de ácido nítrico 2 M.

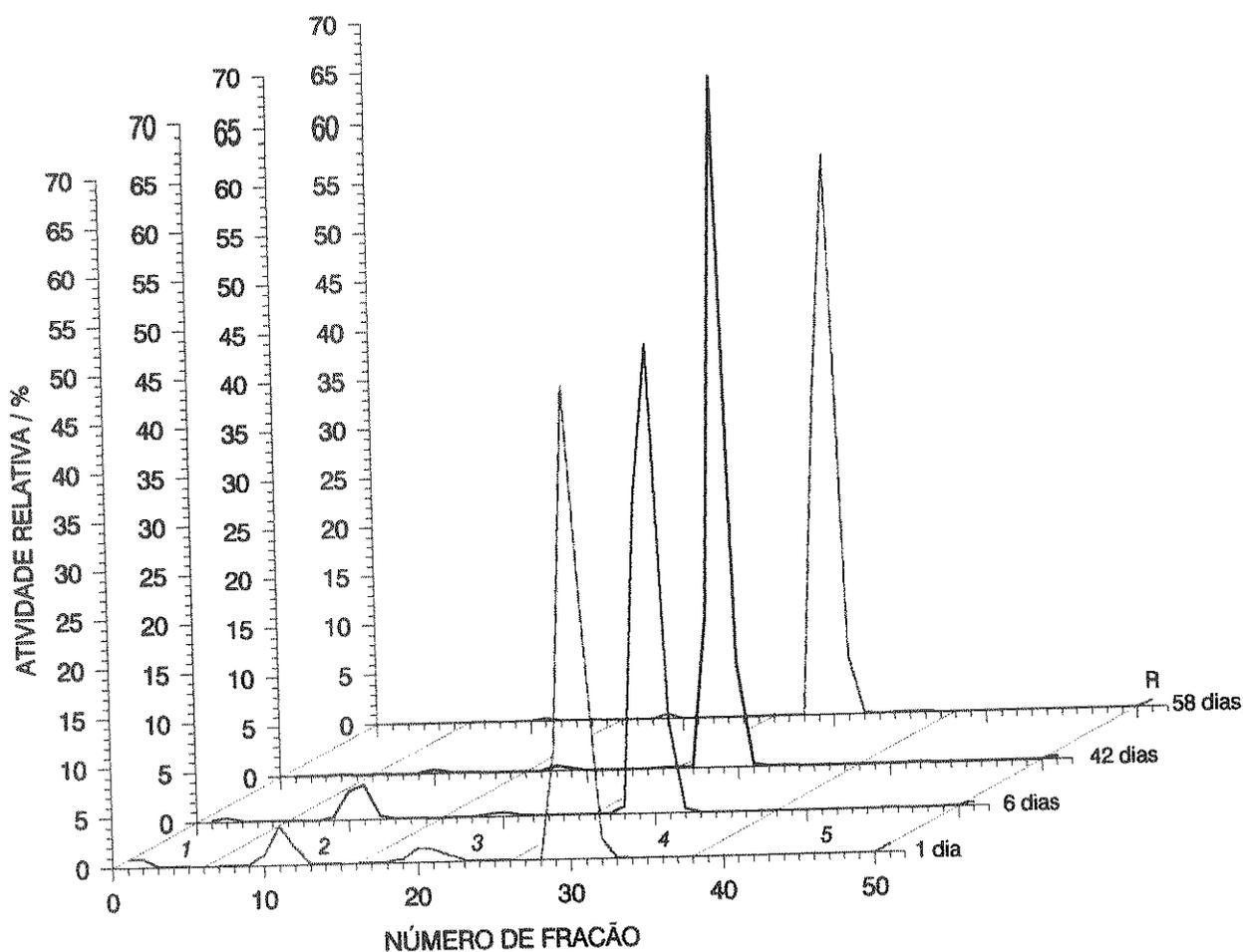


Fig. 6.12 Espécies de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ no período de observação da solução ácida de $[\text{Cr}(\text{VI})] \sim 10^{-6}$ M em HNO_3 2 M.

É interessante notar, novamente, quer a partir dos dados na Tabela 6.3, quer da Fig 6.12, a relativa estabilidade das espécies mono e di-substituídas. Ainda após o tempo prolongado é possível se observar, no cromatograma de $t = 58$ dias, a sua presença na solução.

A solução com concentração em ácido nítrico 1 M apresenta algumas particularidades. A quantidade relativa das diferentes espécies de Cr(III) formadas em $t = 24$ horas é significativa, sendo um tanto similar com a observada para a concentração de Cr(VI) 10^{-7} M, mas na concentração de ácido 0,1 M. Esta abundância de espécies implica numa menor quantidade da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Mas, a tendência é a que tem-se vindo esclarecendo, isto é, as conversões das diferentes espécies convergem no íon hexaaquo de Cr(III). No entanto, é de se observar que,

neste caso particular, no intervalo de tempo $5 < t \leq 34$ dias a espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ aparentemente não sofre nenhuma modificação e constitui $\sim 4\%$ do Cr(III) ainda após os 63 dias. Verifica-se também a decomposição mais rápida da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$. Os polímeros (incluindo a espécie dimérica) representam 2,5% do encontrado como produto da redução no $t = 24$ horas mas rapidamente são transformados em espécies mais simples.

A solução 0,1 M em ácido nítrico contrasta muito bem com as duas soluções anteriormente discutidas (2 M e 1M). A tendência a ter outras espécies além de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ é mantida, mas este não é relacionado a um acréscimo das espécies neutras, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$; de fato a quantidade relativa da espécie di-substituída foi menor que no caso da solução 1 M em ácido nítrico, enquanto que a produção da espécie mono-substituída foi praticamente a mesma. Entretanto, os dados da Tabela 6.3 mostram que o decréscimo na espécie hexaaquo de Cr(III) foi possivelmente a consequência dos acréscimos nas espécies poliméricas, tanto no dímero quanto na fração que é retida na resina de troca catiônica após a passagem do último eluente. Comparadas com as outras soluções até aqui discutidas, o aparecimento de praticamente 11% da radioatividade do $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ nas formas poliméricas é interessante e surpreendente. Com o decorrer do tempo, verifica-se, mais uma vez, que a tendência das diferentes espécies é a sua transformação no íon hexaaquo de Cr(III). Mas também, verifica-se que um certo grau de estabilidade é mais uma vez atingido para um período de tempo entre 30 e 60 dias. Precisa-se lembrar que, diferentemente das soluções mais ácidas (2 M e 1M), a redução do Cr(VI) continuou ocorrendo no decorrer do período completo de estudo desta solução.

Embora os resultados obtidos com a solução 0,1 M em ácido nítrico mostrassem uma variação no comportamento do Cr(III) nas soluções aquosas ácidas que, pelos dados, depende da concentração do ácido, os resultados obtidos para a solução 0,01 M de ácido nítrico, como pode ser observado na Tabela 6.3, não seguem as tendências das soluções já discutidas. Pode-se perceber como há um acréscimo na quantidade relativa da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e um decréscimo, quase na mesma proporção, nas contribuições das espécies poliméricas (dímero e polímeros maiores). Uma explicação que pode ser dada é a relação com o "batch" de $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ que foi utilizado para a preparação desta solução ácida de Cr(VI). Para o estudo da solução 0,1 M em ácido nítrico e 10^{-6} de Cr(VI) (solução 6, Tabela 5.12) foi utilizado o "batch" de número 2 preparado a partir do lote 5 de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$. Já foi discutido na Sec. 6.2.2 que o mencionado "batch" foi preparado a partir de uma fração muito decaída do lote 5 de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$. Assim, pode-se pensar que o "batch" número 2 possuía uma concentração de Cr(VI) acima da calculada na solução 6 (2×10^{-6} M), o que explica as diferenças na velocidade de redução do Cr(VI) para as experiências em duplicata de concentração de ácido nítrico 0,1 M, bem como as quantidades relativamente altas das espécies poliméricas que foram detectadas.

A solução com a concentração de ácido nítrico 0,01 M mostra as tendências, em termos das variações observadas nas espécies de Cr(III) com o tempo, similar às já discutidas.

Por outro lado, a distribuição das espécies de Cr(III) na solução com a concentração de ácido 10^{-3} M da Tabela 6.3 apresenta algumas características a ser notadas tanto no geral quanto na dependência temporal. Nesta solução é importante ressaltar tanto a quantidade quanto a persistência da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ no tempo todo em que a solução ácida foi pesquisada. Já tinha sido discutido o grau de estabilidade que esta espécie tem apresentado. Nas condições químicas particulares em que encontra-se na solução aquosa de 10^{-3} M de ácido nítrico mostra-se

o mais alto grau de estabilidade até agora observado. Isto possivelmente implica num equilíbrio entre a sua formação pela redução e seu desaparecimento.

A quantidade relativa da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ é, sem dúvida, significativamente alta, mas sua transformação concorda com as observações feitas para outras soluções, isto é, mostra aquela instabilidade maior que a da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$.

Também, como no caso da solução 0,1 M de ácido nítrico, frações importantes das espécies poliméricas são detectadas nas primeiras 24 horas da reação de redução do Cr(VI).

O decréscimo significativo na distribuição das espécies de Cr(III) fica por conta do íon hexaaquo de Cr(III), o que constitui no tempo $t = 24$ horas pouco mais da metade com respeito às outras espécies. Isto concorda com a tendência que vinha sendo observada que diz respeito à diminuição da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ na medida que a concentração de ácido vai decrescendo.

As soluções com as concentrações de ácido nítrico 10^{-4} M e 10^{-5} M foram avaliadas somente no tempo $t = 24$ horas e verificaram, na nossa opinião, o que acima foi discutido. Sem dúvida, o decréscimo na concentração do ácido nítrico é favorável à presença de literalmente todas as espécies com exceção do íon hexaaquo de Cr(III) que é menor que a soma das outras espécies nestes dois casos.

As comparações em função do tempo entre as diferentes soluções ácidas pesquisadas na concentração de Cr(VI) 10^{-6} M na faixa de 2 a 10^{-5} M de ácido nítrico, podem não representar quantitativamente o comportamento químico do Cr(III) nessas soluções aquosas. Isto se deve a que a concentração do Cr(III) num dado tempo t é diferente para todas as soluções ácidas, como já foi demonstrado na Sec. 6.2 que a velocidade da redução depende tanto da concentração inicial de Cr(VI) quanto da concentração de ácido nítrico. Assim, por exemplo, enquanto que três dias foram suficientes para reduzir a totalidade do Cr(VI) na solução de 2 M em ácido nítrico, no mesmo tempo, só 6% do Cr(VI) foi reduzido na solução de ácido nítrico 10^{-5} M, tendo-se uma diferença de praticamente uma ordem de grandeza na concentração de Cr(III) nessas soluções e nesse tempo. Entretanto, a comparação temporal destas soluções em termos da distribuição dos produtos da redução do Cr(VI) reflete quantitativamente a influência da velocidade de redução e da própria redução também como a da concentração de ácido nítrico. Com este intuito, a seqüência de cromatogramas da Figura 6.13 mostra as distribuições completas dos produtos da redução do Cr(VI) como uma função da concentração de ácido nítrico avaliada no tempo $t = 24$ horas. Para efeito de visualização, a Fig. 6.13 mostra as distribuições nas concentrações extremas de ácido nítrico, 2 M e 10^{-5} M, e das concentrações intermediárias 0,1 M e 10^{-3} M. Os cromatogramas não mostrados, que correspondem às concentrações 1, 0,01 e 10^{-4} M, seguem a tendência que é mostrada nos quatro cromatogramas da Fig. 6.13. É de interesse notar como os dados globais da Tabela 6.3 ficam expostos em toda sua magnitude na Fig. 6.13. Pode-se apreciar, por exemplo, como na medida que a concentração do ácido nítrico é diminuída a contribuição de todas as espécies nas soluções vai aumentando, e na mesma medida a participação da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ na distribuição global dos produtos da redução vai diminuindo.

6.4.3 SOLUÇÕES ÁCIDAS DE $[\text{Cr}(\text{VI})] \sim 10^{-5}$ M, EM HNO_3 2 A 10^{-3} M.

Do grupo de soluções ácidas de Cr(VI) na concentração de 10^{-5} M cinco destas foram analisadas cromatograficamente, sendo estas as soluções 14 a 18 (Tabela 5.12) com concentra-

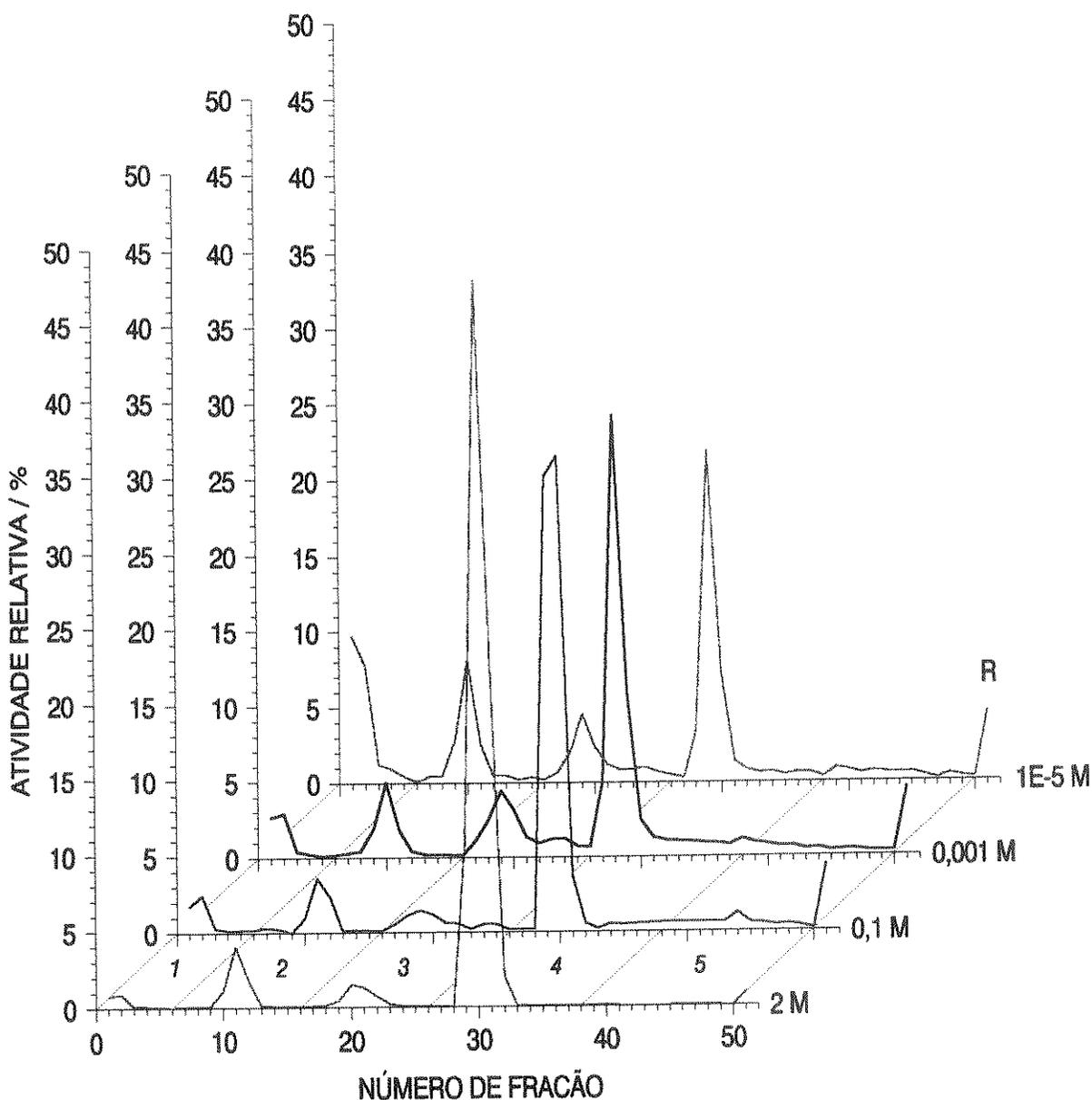


Fig. 6.13 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ no tempo $t = 24$ horas em função da concentração de HNO_3 e $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-6}$ M.

ções em ácido nítrico na faixa de 2 M a 10^{-3} M. Na Tabela 6.4 apresentam-se os resultados das análises cromatográficas em termos das estimativas totais das diferentes espécies encontradas.

As soluções da concentração de ácido nítrico mostradas na Tabela 6.4 apresentam, como nos casos das soluções ácidas de Cr(VI) 10^{-7} M e 10^{-6} M, situações diferentes em função do tempo envolvido na sua pesquisa. A totalidade do Cr(VI) foi reduzido em aproximadamente 5 e 4 dias nas soluções de ácido nítrico 2 M e 1 M, respectivamente. As soluções com as concentrações de ácido nítrico 0,1 M, 10^{-2} M e 10^{-3} M apresentaram níveis de redução do Cr(VI) de 52%, 28% e 14%, respectivamente, no decorrer dos pouco mais de 90 dias de seu estudo. Aproximadamente 7% do Cr(VI) foi reduzido no tempo $t = 24$ horas na solução 10^{-3} M. Na concentração de 10^{-4} M de ácido nítrico (solução 13 da Tabela 5.12) nenhuma análise cromatográfica foi feita.

Os dados da Tabela 6.4 mostram uma grande semelhança entre as soluções de concentração de ácido nítrico 2 M e 1 M, tanto nas espécies de Cr(III) que foram encontradas quanto nas suas proporções. De fato estas duas soluções apresentaram uma velocidade de redução muito parecida.

Tabela 6.4 Produtos da redução nas soluções ácidas de [Cr(VI)] ~ 10⁻⁵ M em HNO₃ 2 a 10⁻³ M.

| SOL. ^a | HNO ₃ | TEMPO ^b | ESPÉCIES (%) | | | | | |
|-------------------|--------------------|--------------------|--------------|-----|------|------|--------|--------|
| | | | NEUTRAS | 1+ | 2+ | 3+ | DIMERO | RESINA |
| 18 | 2 M | 1 | 1,8 | 2,5 | 3,0 | 91,7 | 0,4 | 0,7 |
| | | 21 | 0,1 | 0,3 | 1,2 | 97,8 | 0,2 | 0,4 |
| | | 60 | <0,1 | 0,3 | 1,3 | 97,3 | 0,2 | 0,9 |
| 17 | 1 M | 1 | 1,9 | 2,5 | 5,1 | 89,1 | 0,6 | 0,8 |
| | | 21 | 0,1 | 1,2 | 1,0 | 97,3 | <0,1 | 0,4 |
| | | 64 | 0,1 | 0,7 | 0,3 | 97,5 | 0,3 | 1,1 |
| 16 | 0,1 M | 1 | 7,7 | 7,9 | 11,1 | 61,2 | 6,9 | 5,2 |
| | | 31 | 3,3 | 5,2 | 3,3 | 85,8 | 1,1 | 1,3 |
| | | 61 | 2,9 | 3,8 | 1,9 | 88,6 | 0,8 | 2,0 |
| | | 91 | 1,7 | 3,9 | 1,6 | 90,7 | 0,7 | 1,4 |
| 15 | 10 ⁻² M | 1 | 6,8 | 5,5 | 9,1 | 67,6 | 6,6 | 4,4 |
| | | 52 | 3,4 | 5,1 | 4,4 | 73,0 | 9,4 | 4,7 |
| | | 94 | 3,1 | 5,7 | 2,9 | 76,6 | 7,9 | 3,7 |
| 14 | 10 ⁻³ M | 1 | 16,2 | 9,8 | 15,8 | 44,5 | 7,3 | 6,0 |

^a Especifica a solução sendo analisada de acordo com a Tabela 5.12. ^b Tempo expresso em dias.

Nos dois casos, percebe-se a presença das espécies neutras, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, além das pequenas frações de espécies poliméricas. Os dados das análises cromatográficas da Tabela 6.4 de 21 e 60 dias (64 no caso de 1 M) são representativos das conversões das espécies de Cr(III) encontradas, sendo que o Cr(VI) foi reduzido em aproximadamente 5 dias. Como nos casos das soluções de Cr(VI) 10⁻⁷ M e 10⁻⁶ M, a espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ é o principal componente. Em geral, o comportamento das diferentes espécies é o que já foi colocado nas Sec. 6.4.1 e 6.4.2, as diferentes espécies são convertidas com o tempo ao íon hexaaquo de Cr(III).

A solução em ácido nítrico 0,1 M representa uma situação temporal diferente das soluções de 2M e 1 M em ácido nítrico. À semelhança com as outras concentrações de Cr(VI) já discutidas nas Sec. 6.3.1 e 6.3.2, as análises cromatográficas foram feitas no decorrer do processo de redução do Cr(VI). Nos 91 dias em que foi feita a última cromatografia, 52% do cromo encontrou-se na forma de Cr(III), distribuído segundo os dados apresentados na Tabela 6.4. Um fato interessante de ser notado é as concordâncias com outras soluções de Cr(VI) já discutidas, onde um decréscimo em uma ordem de grandeza na concentração de ácido nítrico modifica de maneira apreciável a distribuição das espécies de Cr(III) em termos da sua contribuição. Esta situação é melhor percebida na Figura 6.14 onde a seqüência de cromatogramas mostra a distribuição completa das diferentes espécies de Cr(III) obtidas como produtos da redução do Cr(VI) para o período de tempo completo em que esta solução foi estudada.

Na solução 0,1 M de ácido nítrico, em contraste com as soluções 2 M e 1 M, percebe-se após as 24 horas menos da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e mais das espécies neutras, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ e poliméricas. Com exceção do íon hexaaquo de Cr(III), o qual vai se acrescentando com o decorrer do tempo, as outras espécies têm a tendência a diminuir, sendo que as espécies neutras, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$, dímero e polímeros maiores (fração na resina) diminuem

regularmente. Entretanto a espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ mostra, novamente, que após um certo tempo atinge um nível praticamente constante na solução.

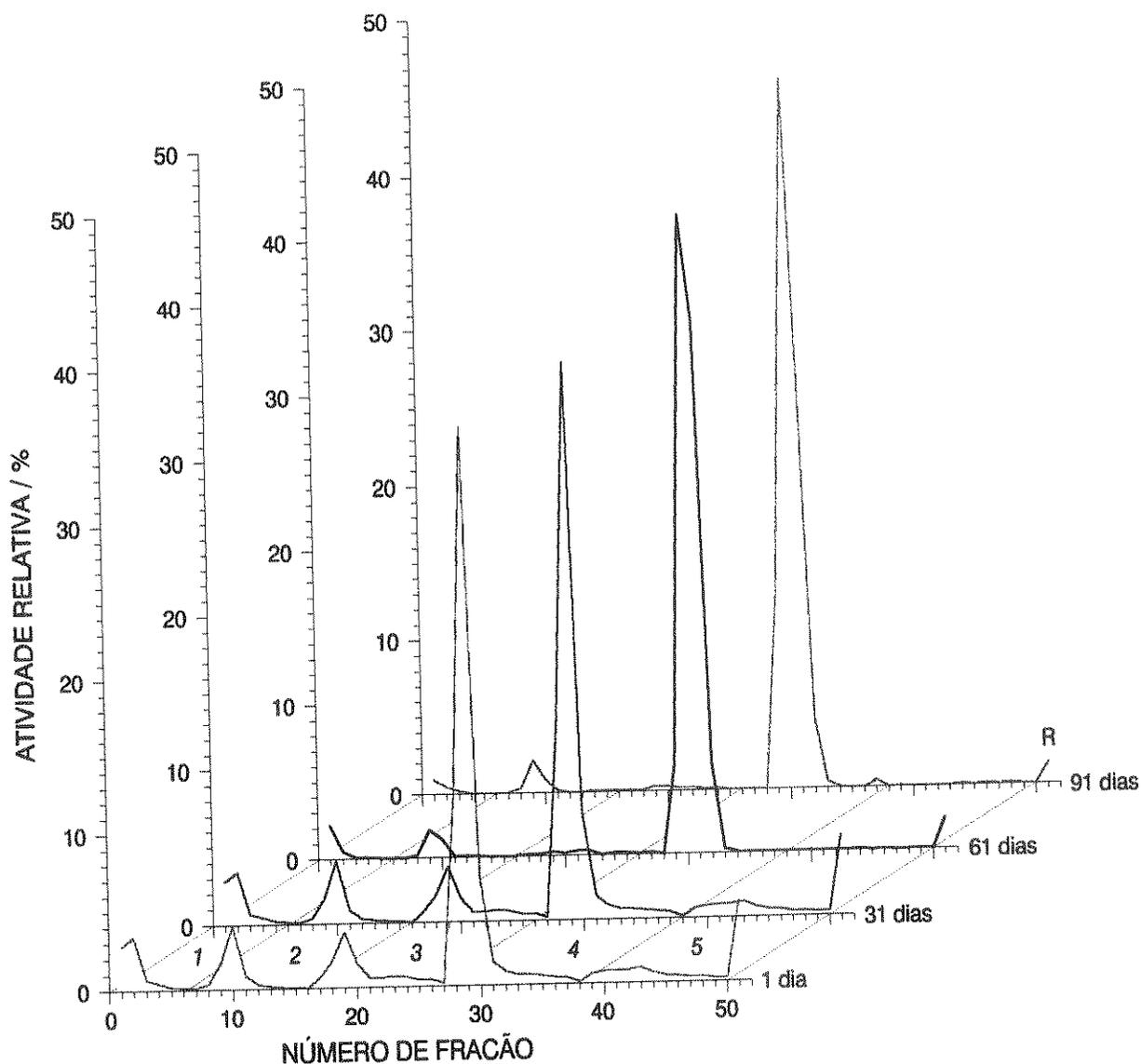


Fig. 6.14 Espécies de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ no período de observação da solução ácida de $[\text{Cr}(\text{VI})] \sim 10^{-5} \text{ M}$ em HNO_3 0,1 M.

Os resultados obtidos para a solução 0,01 M em ácido nítrico mostram que praticamente não há uma diferença significativa com a solução de 0,1 M em ácido nítrico, em termos da formação das diferentes espécies de Cr(III), como pode ser observado na Tabela 6.4. Mas a semelhança é apenas na formação das espécies. A variação temporal da solução 0,01 M mostra uma situação diferente da observada até aqui para a concentração de Cr(VI) 10^{-5} M . De fato, a solução 0,01 M de ácido nítrico lembra algumas das características mostradas pela solução 10^{-3} M de ácido nítrico com a concentração de Cr(VI) 10^{-6} M (Tabela 6.3). Nesta solução sendo discutida ressalta-se a persistência constante da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ no tempo todo em que a solução ácida foi pesquisada. O decréscimo temporal das outras espécies é notadamente maior para a espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ seguida da fração que corresponde à espécie neutra, que acontece no intervalo de tempo entre 1 e 52 dias. Embora o tempo de observação tenha sido longo, tanto para a avaliação de 52 dias quanto para a de 92 dias, as espécies neutras mostraram resultados similares. Uma constância semelhante à apresentada pela espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ pode ser

observada na Tabela 6.4 para o dímero e para os polímeros maiores, embora esta seja menos precisa, apresentando algumas variações leves de uma para outra análise cromatográfica. O acréscimo de aproximadamente 9% no íon hexaaquo de Cr(III) é, portanto, resultado da transformação das espécies neutras e principalmente da espécie di-substituída, que mostra, mais uma vez, que é a espécie que apresenta um grau maior instabilidade.

A solução com a concentração de ácido nítrico 10^{-3} M avaliada no tempo $t = 24$ horas apresenta características que já foram mostradas para as soluções de concentração de ácido nítrico 10^{-4} M e 10^{-5} M na concentração de Cr(VI) 10^{-6} M (Tabela 6.3). Nestes casos, quantidades significativamente altas das espécies diferentes ao íon hexaaquo de Cr(III) são formadas com a conseqüente diminuição no teor da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Como pode ser observado na Tabela 6.4, a espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ contribui apenas com $\sim 45\%$ na composição das diferentes espécies de Cr(III) encontradas. Os resultados obtidos para esta solução em particular mostram uma outra tendência, além das já discutidas nas Sec. 6.4.1 e 6.4.2, que diz respeito à produção de espécies diferentes de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Assim não somente o decréscimo na concentração de ácido nítrico origina quantidades relativamente altas das espécies neutras, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$, dímero e polímeros maiores, mas também o acréscimo na concentração de cromo tem efeitos similares.

As comparações em função do tempo entre as diferentes soluções ácidas pesquisadas na concentração de Cr(VI) 10^{-5} M na faixa de 2 a 10^{-3} M de ácido nítrico é mostrada na seqüência de cromatogramas da Figura 6.15, que apresenta as distribuições completas dos produtos da redução do Cr(VI) como uma função da concentração de ácido nítrico avaliada no tempo $t = 24$ horas. Os cromatogramas da Fig 6.15 são consistentes com os resultados mostrados na Fig. 6.13 para a concentração de Cr(VI) 10^{-6} M e verificam a tendência que diz que a diminuição na concentração de ácido nítrico acompanha a produção crescente das espécies neutras, di-substituída, mono-substituída, dímero e polímeros maiores no decorrer da redução ácida do Cr(VI), com a conseqüente diminuição do íon hexaaquo de Cr(III). Entretanto, poderia-se supor que com um tempo longo, as diferentes espécies poderiam se transformar a $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

6.4.4 SOLUÇÕES ÁCIDAS DE [Cr(VI)] $\sim 10^{-4}$ M, EM HNO_3 , 2 A 10^{-2} M.

Como já foi apontado na Sec. 6.2.4 o grupo de soluções ácidas de Cr(VI) pesquisado para a concentração de 10^{-4} M foi formado somente pelas soluções necessárias a ser avaliadas na faixa de concentração em ácido nítrico 2 M a 10^{-3} M. As soluções 32, 31, 24, e 26 (Tabela 5.12) foram avaliadas cromatograficamente para as concentrações de ácido nítrico 2, 1, 0,1 e 0,01 M, respectivamente. Os resultados que são mostrados na Tabela 6.5 dão as estimativas totais para as diferentes espécies de Cr(III) que foram encontradas.

À semelhança com os casos já discutidos com concentrações iniciais menores em Cr(VI), cada solução das apresentadas na Tabela 6.5, temporalmente, tem níveis de redução diferentes. Tanto para a solução com a concentração de ácido nítrico 2 M quanto para a de 1 M, as análises cromatográficas feitas nos tempos de 20 (29 para 1 M) e 61 (60 para 1 M) dias mostram que todo o Cr(VI) já tinha sido reduzido. A solução de concentração 0,1 M de ácido nítrico apresentou uma variação de aproximadamente 5% em Cr(VI) no intervalo de tempo entre 1 e 31 dias em que foram feitas as análises cromatográficas. O caso da solução de ácido nítrico

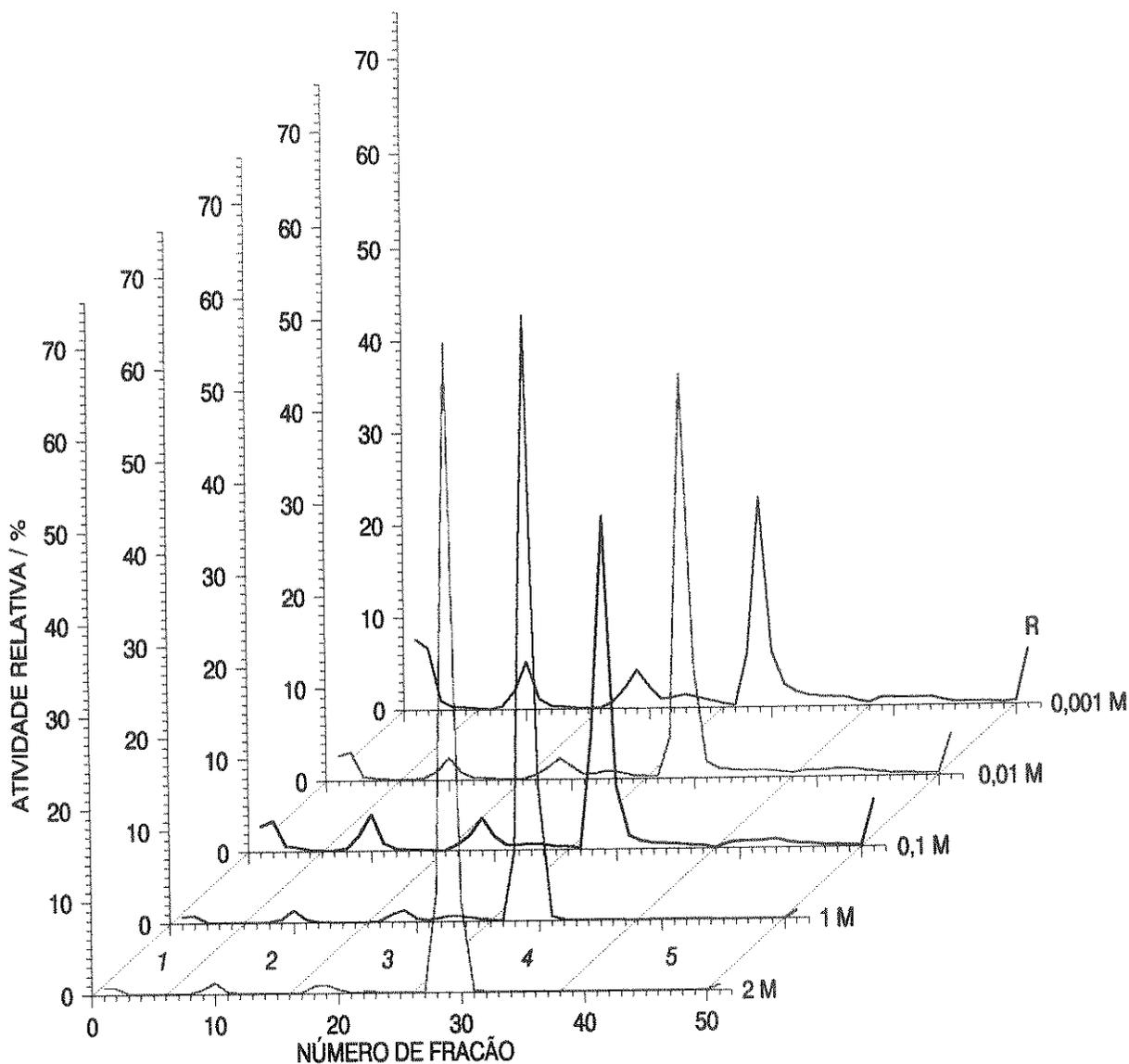


Fig. 6.15 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ no tempo $t = 24$ horas em função da concentração de HNO_3 e $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-5}$ M.

Tabela 6.5 Produtos da redução nas soluções ácidas de $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-4}$ M em HNO_3 2 a 0,01 M.

| SOL. ^a | HNO_3 | TEMPO ^b | ESPÉCIES (%) | | | | | DÍMERO | RESINA |
|-------------------|----------------|--------------------|--------------|------|-----|------|------|--------|--------|
| | | | NEUTRAS | 1+ | 2+ | 3+ | | | |
| 32 | 2 M | 1 | 11,0 | 1,2 | 4,1 | 63,9 | 3,1 | 16,4 | |
| | | 28 | <0,1 | 0,1 | 0,7 | 98,0 | 0,2 | 1,1 | |
| | | 61 | 0,1 | <0,1 | 0,7 | 98,3 | 0,1 | 0,9 | |
| 31 | 1 M | 1 | 28,3 | 2,5 | 2,1 | 57,6 | 1,8 | 7,7 | |
| | | 29 | 0,1 | 0,3 | 0,4 | 98,3 | 0,1 | 0,8 | |
| | | 60 | 0,1 | 0,3 | 0,5 | 98,4 | 0,1 | 0,7 | |
| 24 | 0,1 M | 1 | 5,1 | 2,7 | 6,7 | 48,8 | 15,8 | 21,0 | |
| | | 31 | 4,6 | 1,9 | 2,6 | 70,6 | 5,7 | 14,6 | |
| | | 1 | 27,5 | 1,5 | 3,6 | 23,0 | 11,0 | 33,4 | |
| 26 | 10^{-2} M | 31 | 22,1 | 4,2 | 4,3 | 37,1 | 11,5 | 20,8 | |

^a Especifica a solução sendo analisada de acordo com a Tabela 5.12. ^b Tempo expresso em dias.

0,01 M a porcentagem de Cr(VI) reduzido a $t = 1$ dia ($\sim 8\%$) foi a mesma que a avaliada nos experimentos de especiação de Cr(VI). Sob a base destas informações e num sentido muito geral pode-se considerar que os dados da **Tabela 6.5** são representativos propriamente das transformações das espécies de Cr(III), isto é, situações onde a sua velocidade de desaparecimento fica por cima da respectiva de formação.

Em comparação com as soluções de concentrações menores em Cr(VI) que já foram discutidas (10^{-7} M, 10^{-6} M, e 10^{-5} M), observa-se, a partir dos dados da **Tabela 6.5**, uma mudança inesperada relativa à formação das diferentes espécies de Cr(III). Até aqui vinha-se mostrando uma certa tendência que mostrava que a produção de espécies neutras, bem como as poliméricas, resultava do decréscimo na concentração de ácido nítrico e, como no caso da alteração da concentração de Cr(VI) de 10^{-6} M para 10^{-5} M, do acréscimo na concentração de cromo. Mas, a situação mostrada na **Tabela 6.5** para as soluções de concentração em ácido nítrico 2 M e 1 M é contrária, e de fato, não tinha sido observada para as soluções com as concentrações maiores em ácido nítrico (2 M e 1 M), excetuando a solução de ácido nítrico 1 M e Cr(VI) 10^{-5} M.

Uma das características que ressaltam da **Tabela 6.5**, como foi mencionado acima, é a quantidade razoavelmente alta de espécies neutras que são formadas nas soluções de ácido nítrico de concentrações 2 M e 1 M, e também espécies poliméricas, principalmente de polímeros maiores que o dímero como pode ser observado dos dados da **Tabela 6.5** sobre a quantidade relativa de radioatividade que fica retida na resina após a passagem do último eluente.

Entretanto, visto que em outras concentrações menores de Cr(VI) o passo da concentração de ácido nítrico de 1 M para 0,1 M, foi em certo modo, indicador da presença de uma quantidade maior de espécies neutras, neste caso da concentração de Cr(VI) 10^{-4} M, contrariamente ao esperado, a formação de espécies neutras teve uma queda significativa, voltando a ser evidente a sua formação na troca de concentração de ácido nítrico de 0,1 M para 0,01 M, de acordo com a tendência geral que vinha sendo observada. Ainda sobre as espécies neutras pode-se notar na **Tabela 6.5** que o que está se denotando como estabilidade apresenta também suas particularidades. Nas soluções mais ácidas (2 M e 1 M) mostram a tendência para formar $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ uma vez que o Cr(VI) desaparece, enquanto as soluções 0,1 M e 0,01 M em ácido nítrico, onde há a presença de Cr(VI), sugerem que se tem um equilíbrio entre a formação das espécies pela redução e a suas mudanças uma vez que têm sido formadas. A **Tabela 6.5** mostra também que houve a formação de uma quantidade razoável de espécies poliméricas. Em qualquer uma das quatro soluções analisadas forma-se tanto dímero quanto polímeros maiores, mas é de se notar que a quantidade relativa das espécies poliméricas que ficam retidas na resina é notadamente maior que a do dímero. Entretanto, nas soluções de maior concentração em ácido nítrico (2 M e 1 M) estas espécies são transformadas em espécies mais simples num período de tempo relativamente curto (< 29 dias).

Já as soluções com as concentrações menores em ácido nítrico (0,1 M e 0,01 M) mostram um certo esquema de comportamento que já tinha sido observado no sentido de que tanto a contribuição do dímero quanto a dos polímeros maiores são muito significativas e relativamente estáveis, sendo que frações consideráveis destas espécies foram encontradas nas cromatografias no $t = 31$ dias.

Os níveis de formação das diferentes espécies de Cr(III) também como os assuntos acima discutidos são mostrados na **Figura 6.16** onde a seqüência de cromatogramas mostra as distribuições completas das diferentes espécies de Cr(III) avaliadas no tempo $t = 24$ horas e levando em conta a dependência da concentração do ácido nítrico.

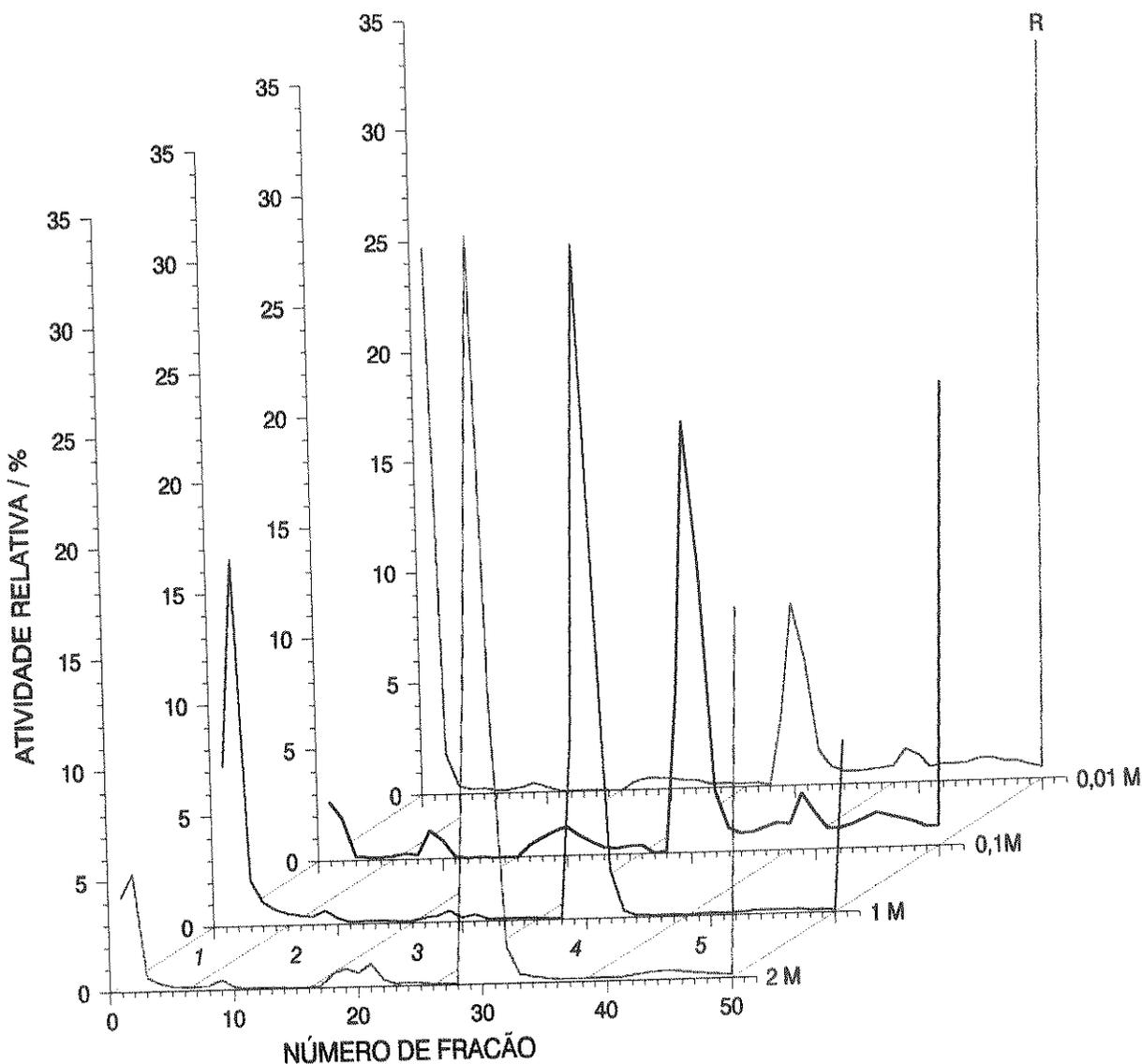


Fig. 6.16 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ no tempo $t = 24$ horas em função da concentração de HNO_3 e $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-4}$ M.

A **Fig. 6.16** mostra como o nível de formação de espécies diferentes das neutras e poliméricas têm uma queda com respeito a outras soluções de concentrações menores em Cr(VI), porém na mesma concentração de ácido nítrico. O fato da espécie $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ diminuir na medida que a concentração de ácido nítrico também diminui segue o mesmo padrão observado para as concentrações menores de Cr(VI). Portanto, a produção significativa das espécies neutras e das poliméricas se dá à custa da baixa formação das espécies $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_4\text{X}_2]^{1+}$ e $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_5\text{X}]^{2+}$ e, possivelmente, do próprio íon hexaaquo de Cr(III). Sob a base dos dados apresentados na **Tabela 6.5**, a espécie $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_5\text{X}]^{2+}$ é em certo sentido favorecida na sua formação comparada à espécie $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_4\text{X}_2]^{1+}$ além de manter uma estabilidade muito semelhante. Para a espécie $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$, claramente pode-se notar que a sua tendência é aquela que já tem sido reiteradas vezes colocada, no sentido que, com o tempo constitui-se como componente principal nas soluções aquosas aqui

analisadas. Mas, neste caso, e pelo menos nas soluções cuja concentração de ácido nítrico é 2 M e 1 M, sua importância na solução com o decorrer do tempo depende da decomposição das espécies neutras, diméricas e poliméricas maiores.

Em geral, a situação referente à distribuição dos produtos da redução do Cr(VI) nas concentrações de ácido nítrico que foram estudadas nesta parte deste trabalho (Cr(VI) 10^{-4} M) não deixam de ser um tanto desconcertantes e intrigantes.

6.4.5 SOLUÇÕES ÁCIDAS DE [Cr(VI)] $\sim 10^{-3}$ M, EM HNO₃ 2 A 10^{-2} M.

Juntamente com as soluções ácidas de Cr(VI) na concentração 10^{-4} M, o conjunto de soluções de concentração em Cr(VI) 10^{-3} M na faixa de concentração de ácido nítrico 2 M a 0,01 M envolveu apenas as quatro soluções requeridas. As soluções 30, 29, 25, e 27 (Tabela 5.12) foram avaliadas cromatograficamente para as concentrações de ácido nítrico 2, 1, 0,1 e 0,01 M, respectivamente. Por outro lado, e como já mencionado na Sec. 6.2.5, todas as soluções deste grupo foram as únicas nas quais após o período de tempo completo (90 dias) de observação parte do Cr(VI) ainda permaneceu na solução ácida específica, sendo que 64, 43, 13 e 8% do Cr(VI) foi reduzido das soluções 30, 29, 25, e 27, respectivamente.

No Capítulo 5, na Sec. 5.13.2 foram discutidos os problemas relacionados com o comportamento da radioatividade do ⁵¹Cr nas soluções ácidas de Cr(VI). Deve-se lembrar que o desvio nas estimativas feitas sobre a radioatividade na alíquota tomada como referência (colocada num volume de 2 mL de ácido perclórico 0,01 M (veja Sec. 5.10)) motivaram a troca da nossa base de cálculo para o cômputo das frações de radioatividade que deveriam ser associadas com o teor de Cr(VI) e Cr(III) nos nossos experimentos de especiação.

Na tentativa de encontrar alguma maneira para estimar um fator que permitiria corrigir alguns dos desvios encontrados optou-se, como parte desta procura, pela modificação na metodologia utilizada nas análises de cromatografia de troca iônica. A modificação feita não mexe com o procedimento cromatográfico mas apenas com a natureza da amostra a ser analisada, o que foi mencionado na Sec. 5.11. Assim, em lugar de utilizar como amostra a primeira fração coletada da coluna aniônica de especiação, uma alíquota do mesmo volume que o usado na especiação foi colocada, segundo o procedimento descrito na Sec. 5.10, diretamente na coluna catiônica de separação. Este procedimento, tem, neste caso específico de avaliação de espécies de Cr(III), a desvantagem de não permitir fazer uma estimativa em separado de possíveis espécies de Cr(III) com características neutras que eventualmente venham-se a formar no decorrer do processo de redução. Isto deve-se ao fato que as possíveis espécies neutras seriam eluídas durante a passagem do primeiro eluente, HClO₄ 0,01 M (veja Sec. 5.11), junto ao Cr(VI) que não foi reduzido. Assim, não é possível discriminar as espécies neutras de Cr(III) do próprio Cr(VI).

Feitas as observações e explicações acima mencionadas, a Tabela 6.6 mostra os resultados obtidos pela cromatografia de troca catiônica de alíquotas (20 μ L das soluções 2 M e 1M e 100 μ L das soluções 0,1 M e 0,01 M) das quatro soluções ácidas de Cr(VI) na concentração de 10^{-3} M. É evidente, como pode ser observado da Tabela 6.6, que as primeiras seis frações coletadas apresentam uma dosagem de radioatividade muito alta, o que é de se esperar, visto que levam embutido um nível considerável de Cr(VI) que não foi reduzido. Com o intuito de se estabelecer um nível mínimo de comparação com as Tabelas 6.2 a 6.5, na Tabela 6.6 são apresentados os cálculos para as espécies 1+, 2+, 3+, dímero e polímeros maiores assumindo

como base do cálculo a radioatividade total eluída desde a fração 7 até 51 (veja Fig. 5.17) que são mostrados entre parênteses. Entretanto, após a passagem do primeiro eluente, os valores encontrados são representativos somente das espécies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, dímero e polímeros maiores.

Tabela 6.6 Análise cromatográfica completa [Cr(VI) + espécies de Cr(III)] na redução das soluções ácidas de [Cr(VI)] $\sim 10^{-3}$ M em HNO_3 2 a 0,01 M.

| SOL. ^a | HNO_3 | TEMPO ^b | ESPÉCIES (%) ^d | | | | | |
|-------------------|----------------|--------------------|---|---------------|---------------|-----------------|----------------|----------------|
| | | | ANIÔNICAS E/OU NEUTRAS ^c | 1+ | 2+ | 3+ | DÍMERO | RESINA |
| 30 | 2 M | 1 | 89,90 | 0,35 (3,4) | 0,23 (2,2) | 8,93 (87,6) | 0,11 (1,1) | 0,58 (5,7) |
| | | 31 | 70,20 | 0,42 (1,4) | 0,29 (1,0) | 28,59 (95,9) | 0,11 (0,4) | 0,39 (1,3) |
| | | 61 | 54,39 | 0,59 (1,3) | 0,37 (0,8) | 44,07 (96,6) | 0,11 (0,2) | 0,47 (1,0) |
| | | 91 | 40,38 | 0,43 (0,7) | 0,49 (0,8) | 57,80 (96,9) | 0,26 (0,4) | 0,64 (1,1) |
| 29 | 1 M | 1 | 80,87 | 0,74 (3,8) | 0,96 (5,0) | 10,00 (52,3) | 1,25 (6,6) | 6,17 (32,3) |
| | | 31 | 70,00 | 0,68 (2,3) | 0,55 (1,8) | 28,06 (93,5) | 0,20 (0,7) | 0,52 (1,7) |
| | | 61 | 63,70 | 0,79 (2,2) | 0,44 (1,2) | 34,47 (95,0) | 0,16 (0,4) | 0,44 (1,2) |
| | | 91 | 57,72 | 0,64 (1,5) | 0,48 (1,1) | 40,53 (95,9) | 0,25 (0,6) | 0,38 (0,9) |
| 25 | 0,1 M | 1 | 91,46 | 0,18 (2,1) | 0,41 (4,7) | 3,05 (35,7) | 1,46 (17,1) | 3,45 (40,4) |
| | | 31 | 89,26 | 0,34 (3,2) | 0,35 (3,2) | 7,66 (71,3) | 0,69 (6,4) | 1,70 (15,8) |
| 27 | 10^{-2} M | 31 | 92,42 | 0,33 (4,4) | 0,30 (3,9) | 4,11 (54,3) | 1,21 (16,0) | 1,63 (21,5) |

^a Especifica a solução sendo analisada de acordo com a Tabela 5.12. ^b Tempo expresso em dias. ^c Envolve o Cr(VI) não reduzido na solução específica. ^d Cálculos não envolvendo as primeiras seis frações cromatográficas são mostrados entre parêntese.

A distribuição completa das espécies separadas nas soluções com as concentrações de ácido nítrico 2 M e 1 M nas quatro experiências cromatográficas é apresentada como uma função do tempo na seqüência de cromatogramas das Figuras 6.17 e 6.18.

As Figs. 6.17 e 6.18 ilustram a importância da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ nestas soluções aquosas ácidas de Cr(VI) e mostram de maneira evidente o aumento desta espécie com o tempo. Entretanto, a análise dos dados da Tabela 6.6 indicam que no caso das soluções com concentração inicial de Cr(VI) 10^{-3} M e ácido nítrico 2 M o acréscimo temporal no teor da espécie hexaaquo possivelmente está relacionada a outros processos diferentes daqueles que têm sido considerados nas outras soluções aquosas ácidas de Cr(VI) de concentrações menores.

A estimativa de todas as espécies, quer de Cr(III) quer de Cr(VI), sem carga elétrica ou com carga elétrica negativa, diminui regularmente com o tempo, produto da redução do Cr(VI), mas outras espécies de Cr(III) diferentes a $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ apresentam comportamentos variados. Tanto para a espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ quanto para $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$, suas contribuições à composição da solução é crescente, não diminuem com o tempo e portanto não seriam as que geram a espécie hexaaquo.

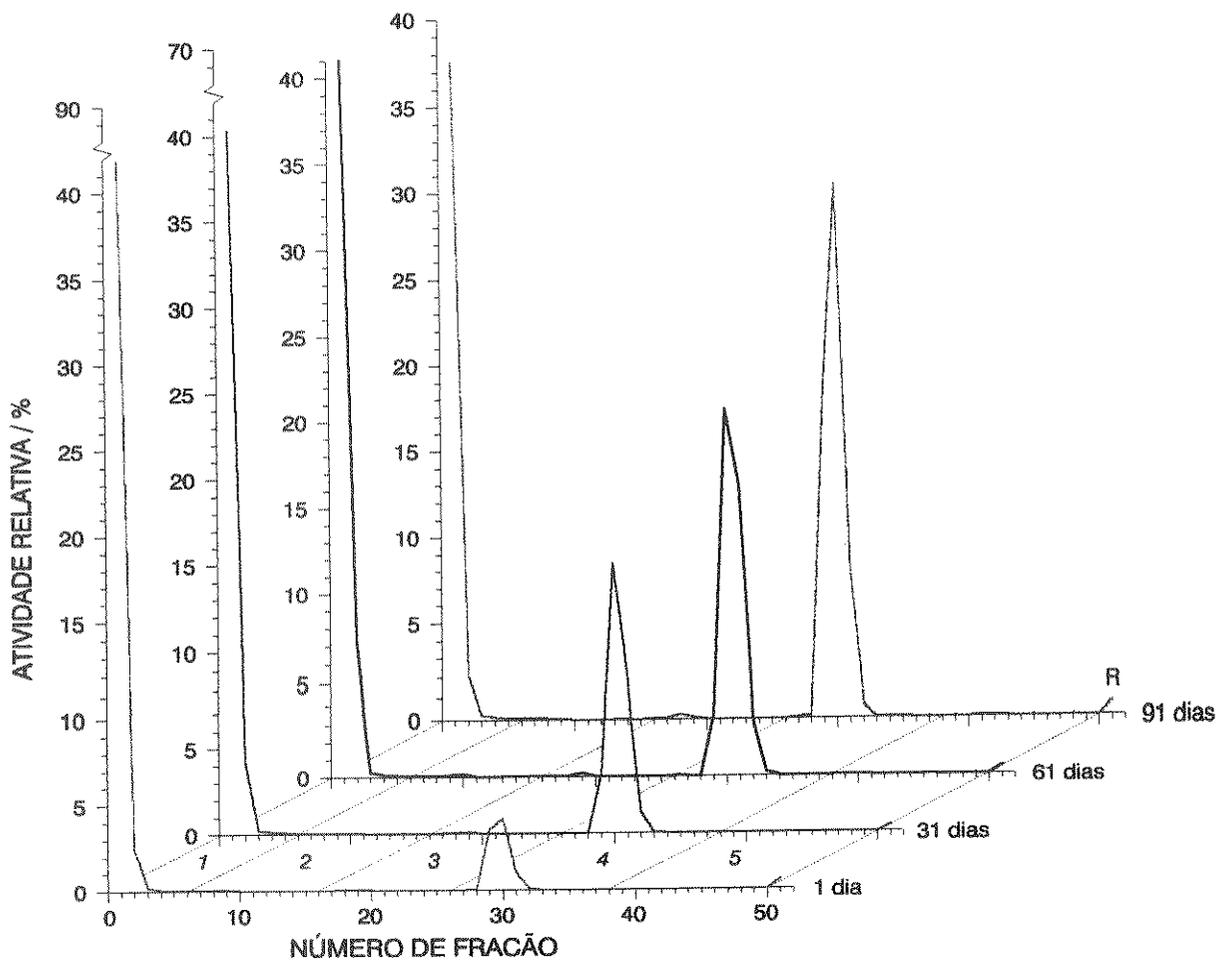


Fig. 6.17 $^{51}\text{Cr(VI)}$ e espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ no período de observação da solução ácida de $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-3} \text{ M}$ em HNO_3 2 M.

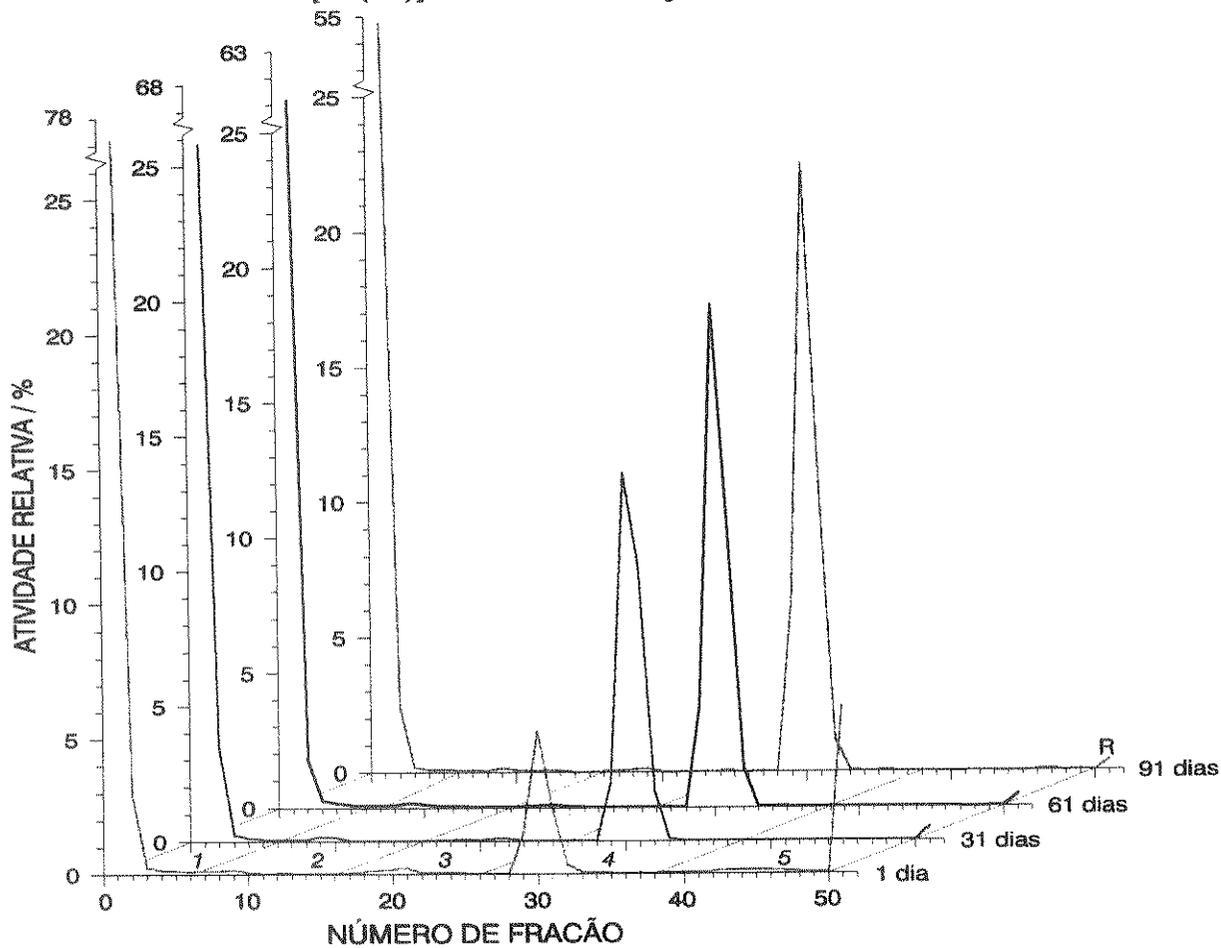


Fig. 6.18 $^{51}\text{Cr(VI)}$ e espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ no período de observação da solução ácida de $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-3} \text{ M}$ em HNO_3 1 M.

A espécie dimérica mantém um nível praticamente constante durante o período completo da observação. Por outro lado, as espécies poliméricas maiores que o dímero apresentam uma certa flutuação. Portanto, neste caso particular, todas as espécies de Cr(III) eletricamente carregadas diferentes de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ estão sendo sempre produzidas a velocidades que aparentemente ultrapassam à respectiva de desaparecimento. Visto que a contribuição destas espécies é relativamente baixa na solução, o que não implica que não estejam presentes, como pode-se observar na Fig. 6.17, poderia-se considerar que o Cr(VI) é preponderantemente reduzido de maneira direta para o íon hexaaquo de Cr(III).

A solução com concentração de ácido nítrico 1 M mostra pequenas diferenças com a da concentração 2 M. A quantidade de espécies aniônicas e/ou neutras, incluindo o Cr(VI), é menor que na solução 2 M de ácido, mesmo com a velocidade de redução do Cr(VI) na solução de ácido nítrico 1 M também menor. Nas Figs. 6.17 e 6.18 pode-se observar esta situação.

A espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ é produzida na solução de ácido nítrico 1 M numa quantidade ligeiramente maior que no caso da solução de concentração 2 M e praticamente permanece constante no decorrer dos 91 dias do estudo. A espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ apresenta uma queda de aproximadamente metade do seu valor inicial ($t = 24$ horas) e representa uma contradição com respeito ao encontrado na solução de ácido nítrico 2 M, onde a mencionada espécie apresentou um acréscimo. Esta contradição implica que efetivamente há uma velocidade na qual a espécie está sendo produzida que, neste caso, é menor que a velocidade na qual está se decompondo. Naturalmente, isto depende das condições químicas nas quais a espécie se encontra, mas é possível distinguir esta diferença nas velocidades, já que o processo de redução não foi completado, sendo que o Cr(VI) está se reduzindo a uma velocidade que poderíamos chamar de moderada mas suficientemente rápida comparada com a de outras soluções ácidas de Cr(VI) de menor concentração inicial em Cr(VI) e mais diluídas em ácido nítrico.

As espécies poliméricas, na solução de ácido nítrico 1 M, são produzidas e transformadas em espécies mais simples. Sem dúvida, a diferença marcante com respeito a observada para a solução de ácido nítrico 2 M é a alta produção das espécies poliméricas maiores; esta situação está muito clara na Fig 6.18. A contribuição das espécies poliméricas maiores à composição das espécies de Cr(III) representa praticamente 30%, que é apenas um pouco menor que a contribuição do íon hexaaquo de Cr(III), mas, desaparece praticamente na sua totalidade entre 1 e 31 dias, tendo logo uma contribuição comparável à mostrada por estas espécies na solução de ácido nítrico 2 M.

As soluções de ácido nítrico mais diluídas, 0,1 M e 0,01 M, têm uma certa semelhança com a solução de ácido nítrico 1 M em termos da distribuição das espécies de Cr(III). É bom lembrar que estas duas soluções não apresentaram variações significativas na redução do Cr(VI). Excluindo a redução mostrada nos primeiros seis dias (Fig. 6.6 (b)) dos respectivos estudos, o teor de Cr(VI) avaliado nos experimentos de especiação permaneceu constante. Portanto, a solução com a concentração de ácido nítrico 0,1 M exemplifica as transformações das espécies de Cr(III).

Algumas observações podem se fazer principalmente na solução com a concentração de ácido nítrico 0,1 M já que foram realizadas duas experiências de cromatografia de troca iônica. Ressalta-se nesta solução, o teor das espécies poliméricas avaliadas no tempo $t = 24$ horas, a semelhança da solução de ácido nítrico 1 M, a contribuição destas espécies é muito significativa,

juntas constituem 50% do teor de Cr(III) na solução. Por outro lado, as espécies poliméricas maiores que o dímero representam uma fração mais importante que o próprio íon hexaaquo de Cr(III). Entretanto, com o tempo, tanto o dímero quanto os polímeros maiores decompõem-se contribuindo com aumento no teor de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Os dados da Tabela 6.6, que representam as estimativas totais de cada espécie encontrada nas análises cromatográficas, não permitem observar de maneira mais clara a sua distribuição. As Figuras 6.19 e 6.20 mostram a distribuição que foi encontrada nas análises cromatográficas para as soluções de concentração em ácido nítrico 0,1 M e 0,01 M. Com o intuito de facilitar a percepção da situação que foi determinada para as soluções ácidas de Cr(VI) de concentrações 10^{-3} M nas concentrações de ácido nítrico 0,1 M e 0,01 M, os cromatogramas das Figs. 6.19 e 6.20 foram desenhados em função da radioatividade encontrada em cada uma das frações que foram coletadas, além de considerar somente as frações de números 2 até 51. A primeira fração coletada foi excluída, devido a seu nível de radioatividade extremamente alto. Uma situação que pode ser ressaltada da Fig. 6.19 para a separação cromatográfica de $t = 31$ dias é o fato de que, embora na Tabela 6.6 a estimativa global para a espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ representa apenas 0,34%, o formato da eluição da região 2 da Fig 6.19 mostra claramente um pequeno pico nessa posição.

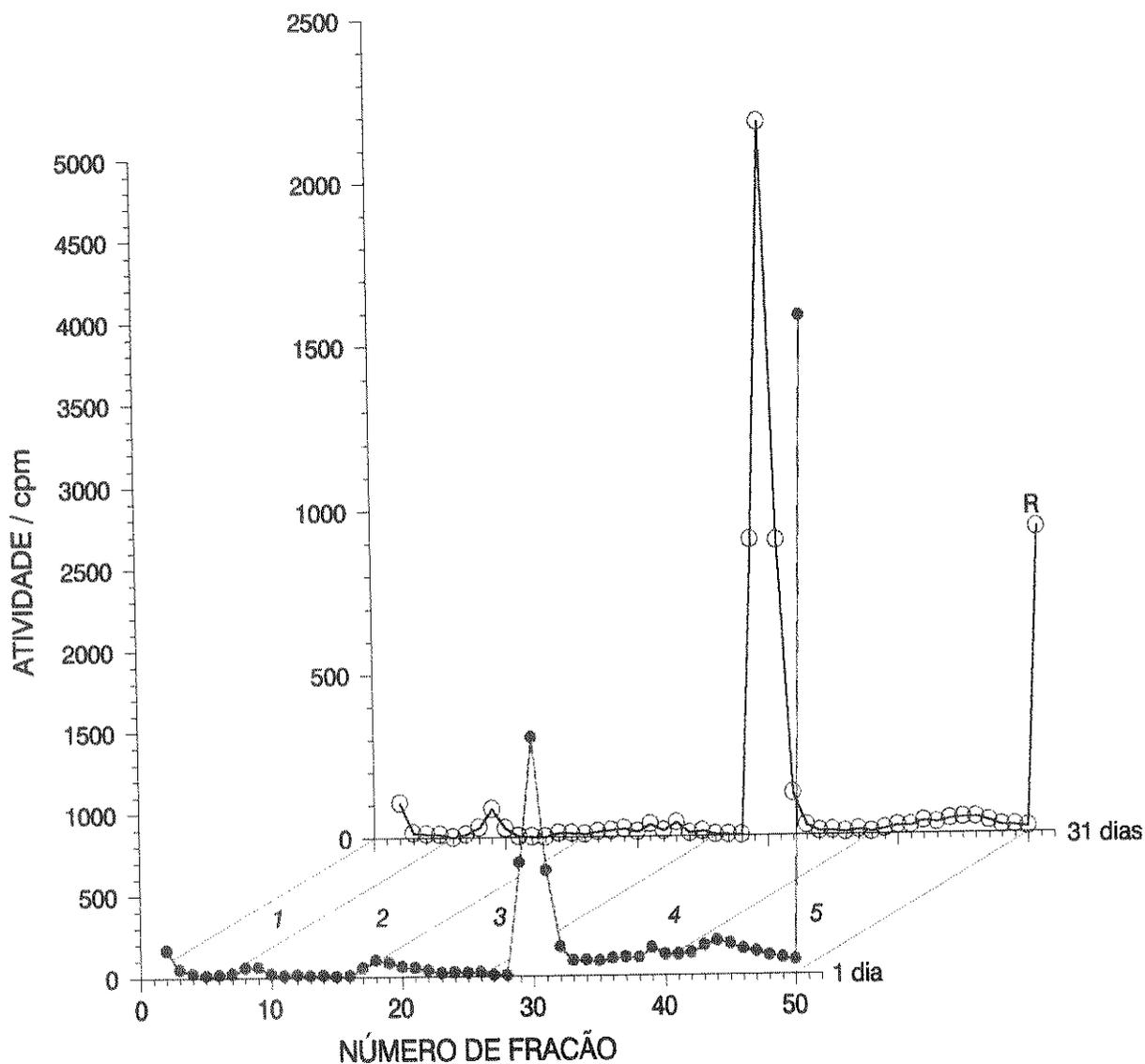


Fig. 6.19 Espécies de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ a $t = 1$ e 31 dias da solução ácida de $[\text{Cr}(\text{VI})] \sim 10^{-3}$ M em HNO_3 0,1 M.

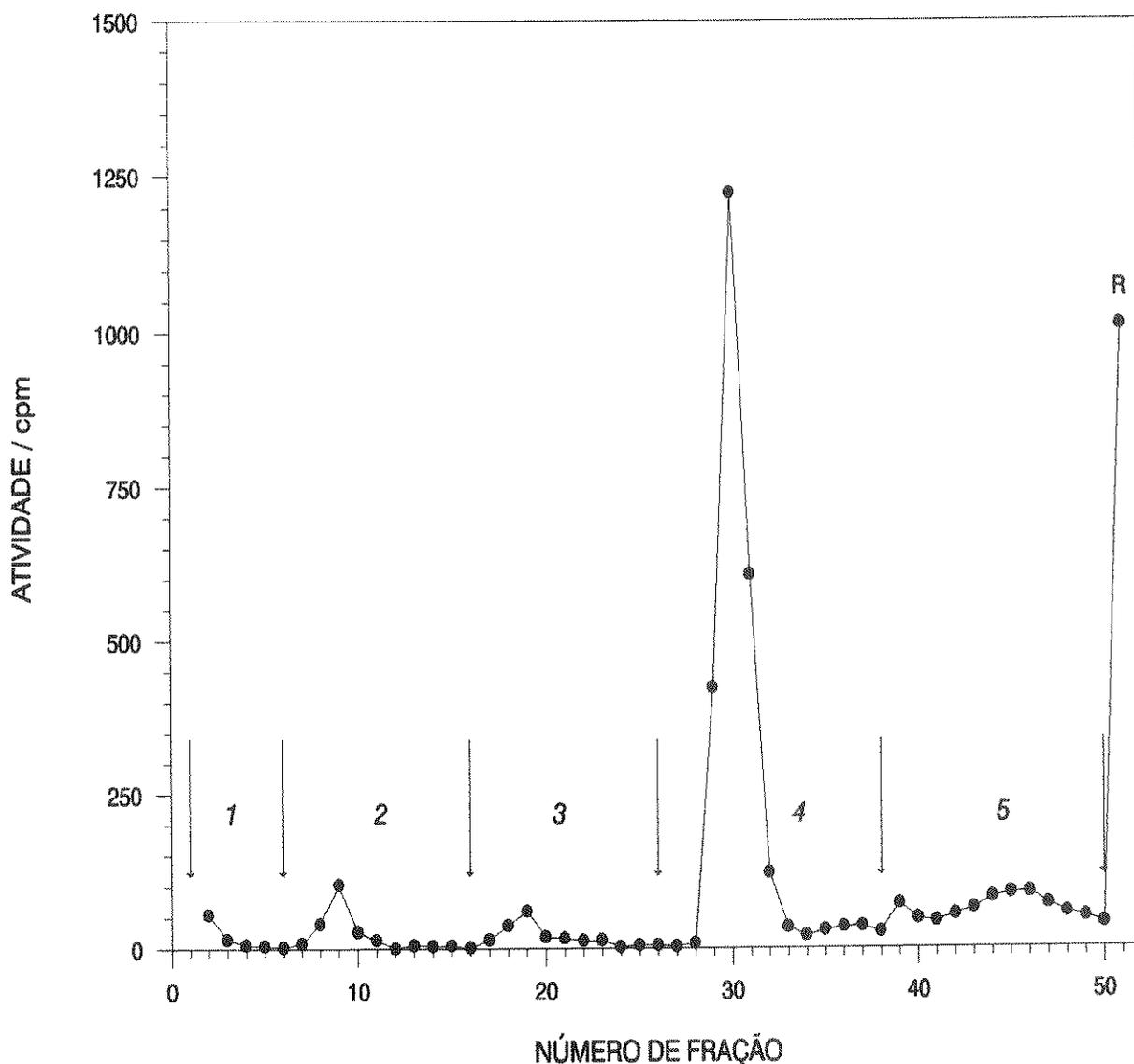


Fig. 6.20 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ a $t = 31$ dias na solução ácida de $[\text{Cr(VI)}] \sim 10^{-3}$ M em HNO_3 0,01 M.

No cromatograma da Fig. 6.20 que representa a distribuição das espécies de Cr(III) após 31 dias de iniciada a pesquisa da solução de concentração de ácido nítrico 0,01 M as setas colocadas por cima de um dado número de fração indicam a troca de eluente sendo que a região considerada entre duas setas sucessivas indicam o número de frações que foram coletadas com o eluente específico. A numeração entre as setas é de acordo com o estipulado na Tabela 5.13 e segundo o esquema da Fig. 5.17. A Fig. 6.20, a semelhança da Fig. 6.19, mostra também que, embora a contribuição total das espécies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ seja baixa como mostra a Tabela 6.6 o formato da eluição mostra a presença destas espécies na solução.

Por outro lado, é importante lembrar que as soluções com as concentrações de ácido nítrico 0,1 M e 0,01 M apresentaram seu máximo nível de redução após seis dias e, portanto, as diferentes espécies que foram encontradas a partir das análises cromatográficas após o mencionado tempo dão uma visão, embora um tanto relativa, da sua estabilidade. Assim, o fato de se ter determinado, por exemplo, níveis significativos dentre somente a distribuição das espécies de Cr(III) tanto do dímero quanto de polímeros maiores, mostra que estas espécies são ou pelo menos encontram-se num meio químico que favorece a sua estabilidade.

6.5 ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA DE TROCA CATIONICA DOS PRODUTOS DA REDUÇÃO DO Cr(VI) INDUZIDA COM H₂O₂.

Foi mencionado na Sec. 5.7.4, relativa à purificação de soluções salinas de Na₂⁵¹CrO₄, a separação dos ânions CrO₄²⁻ e Cl⁻ pelo método de troca iônica. Este procedimento envolveu o uso de resinas de troca iônica quer na forma de partículas quer imersa numa matriz de PTFE na forma de uma membrana. Especificamente, quando as experiências de purificação foram feitas pela retenção do CrO₄²⁻ em membranas de troca aniônica na forma de CO₃²⁻, imersa no PTFE, seguida pela eluição do cromo na forma de Cr(III), através do método de redução com peróxido de hidrogênio em meio ácido (HNO₃ ou HClO₄), algumas análises cromatográficas pelo método descrito na Sec. 5.11 foram feitas com o intuito de se determinar os produtos da redução. Deve-se lembrar que nosso objetivo nesta parte do trabalho foi produzir a espécie [Cr(H₂O)₆]³⁺ através de uma redução induzida com H₂O₂ como agente redutor. Nesta secção serão apresentados os resultados referentes às separações cromatográficas resultantes desta reação de redução induzida e também os obtidos como consequência da estocagem dos produtos durante períodos de tempo prolongados. Alguns detalhes sobre as condições específicas, quer da retenção quer da redução do CrO₄²⁻, podem ser observados na Tabela 5.9.

6.5.1 ANÁLISE DOS PRODUTOS DA REDUÇÃO COM H₂O₂.

Visto que a nossa intenção foi produzir [Cr(H₂O)₆]³⁺ nenhum padrão de tempo pré-estabelecido foi considerado. Algumas análises cromatográficas foram feitas logo após o procedimento de redução, outras após 24 horas e, quando o nível de radioatividade foi favorável, foram feitas análises cromatográficas para tempos mais longos ou após algum tratamento fisico-químico.

Na Tabela 6.7 são mostrados os resultados de um grupo de experiências em termos das distribuições totais das diferentes espécies de Cr(III) que foram encontrados como produtos da redução com o peróxido de hidrogênio em meio ácido, bem como as encontradas quando algumas amostras foram submetidas a algum procedimento físico ou químico.

Tabela 6.7 Distribuição de espécies de ⁵¹Cr(III) obtidas na redução induzida do ⁵¹Cr(VI) com H₂O₂.

| EXP. | MEIO ÁCIDO | TEMPO | ESPÉCIES (%) | | | | | |
|----------------|-------------------|-------|------------------------|------|------|------|--------|--------|
| | | | ANIÔNICAS E/OU NEUTRAS | 1+ | 2+ | 3+ | DÍMERO | RESINA |
| 1 | HClO ₄ | 0 | 11,8 | 38,8 | 6,2 | 42,2 | 1,0 | - |
| 2 | HClO ₄ | 24 h | 5,8 | 39,9 | 10,2 | 43,8 | 0,4 | - |
| 3 ^a | HClO ₄ | 24 h | 32,5 | 40,0 | 7,8 | 19,8 | - | - |
| 4 | HNO ₃ | 0 | 9,4 | 26,2 | 19,2 | 44,3 | 1,0 | - |
| 5 | HNO ₃ | 24 h | 8,3 | 39,2 | 3,2 | 47,8 | 0,8 | 0,7 |
| 6 ^b | HNO ₃ | 27 d | 4,8 | 39,4 | 1,2 | 54,4 | 0,2 | - |
| 7 ^c | HNO ₃ | - | 75,9 | 10,9 | 9,9 | 3,3 | - | - |
| 8 ^c | HNO ₃ | - | 52,2 | 24,1 | 15,6 | 8,0 | - | - |

^a Amostra tratada com negro de platina, ^b Mesma amostra que experimento 5, ^c Amostra aquecida até secura e diluída com água.

A análise dos dados apresentados na Tabela 6.7 mostra, num sentido muito geral, que a redução do $^{51}\text{Cr(VI)}$ aparentemente independe do ácido utilizado, sejam estes ácido perclórico ou nítrico, porém com algumas pequenas diferenças. Por outro lado, o mais interessante é o fato de se ter, literalmente, todas as espécies de Cr(III) de caráter monomérico. Isto foi surpreendente pelo fato de se ter condições químicas nas quais o íon hexaaquo de Cr(III) devia ser a única espécie a ser produzida. As diferenças que são observadas nas distribuições dos tempos de 0 e 24 horas após a reação de redução mostram, para o ácido nítrico (EXP. 4 e 5 da Tabela 6.7) uma diminuição na espécie de carga 2+ enquanto que a espécie de carga 1+ sofre um acréscimo. Contrário ao ácido nítrico, no ácido perclórico (EXP. 1 e 2 da Tabela 6.7) a espécie de carga 2+ mostra um acréscimo, resultante possivelmente do decréscimo das espécies aniônicas e/ou neutras, enquanto que a espécie de carga 1+ praticamente permanece constante. No caso do ácido nítrico, que é de nosso interesse, implica que a espécie de carga 2+ transforma-se mais rapidamente que a espécie de carga 1+, que lembra, em parte, aspectos que já foram colocados e discutidos para as espécies produzidas na ausência do agente redutor no meio de ácido nítrico, na Sec. 6.4.

Sem dúvida, os fatores que alteraram radicalmente a distribuição das espécies foram o fato da amostra ter sido submetida ao aquecimento ou pelo tratamento com o negro de platina; nos dois casos, como pode ser observado da Tabela 6.7 (EXP. 3, 7 e 8 da Tabela 6.7), observa-se um acréscimo considerável nas espécies aniônicas e/ou neutras. Também foi observado que, quando as amostras foram aquecidas, tem um decréscimo no balanço de radioatividade, já que a radioatividade após o aquecimento foi menor. Constatou-se que uma fração importante desta radioatividade ficou adsorvida nas paredes do tubo onde foi realizado o aquecimento.

Com o intuito de se ter uma percepção mais clara sobre a distribuição das diferentes espécies de Cr(III) encontradas na redução induzida com H_2O_2 em HNO_3 ou HClO_4 , a Figura 6.21 mostra a distribuição completa das espécies, estabelecendo um nível de comparação entre os ácidos perclórico e nítrico. As análises foram feitas após o processo de redução (EXP. 1 e 4 da Tabela 6.7). Na distribuição da Fig. 6.21 pode-se observar que a produção das diferentes espécies quando a redução é acompanhada com o ácido perclórico ou com o ácido nítrico é muito semelhante. Observam-se apenas diferenças que já foram mencionadas no análise da Tabela 6.7. Um nível maior na produção da espécie com carga 1+ é observado com o ácido perclórico, enquanto que a preferência com o ácido nítrico é mais para a produção da espécie com carga 2+. Entretanto, esta análise pode não ser muito objetiva, sendo que os experimentos de $t = 24$ horas mostram a situação contrária. Talvez a espécie com carga 2+ produzida com o ácido perclórico é diferente da espécie da mesma carga elétrica produzida com o ácido nítrico, tendo, entre elas, graus diferentes de estabilidade.

Na Figura 6.22 mostra-se a estabilidade das espécies, indicada pelas análises cromatográficas feitas nos tempos de 24 horas e 27 dias após o processo de redução, empregando ácido nítrico. A Fig 6.22 é mais interessante e menos sujeita à explicação. Neste caso, a fração obtida do processo de eluição-redução (Sec. 5.7.4.2, segundo o esquema da Fig. 5.14) apresentou um nível de radioatividade elevado, que permitiu tomar mais de uma porção a ser analisada cromatograficamente.

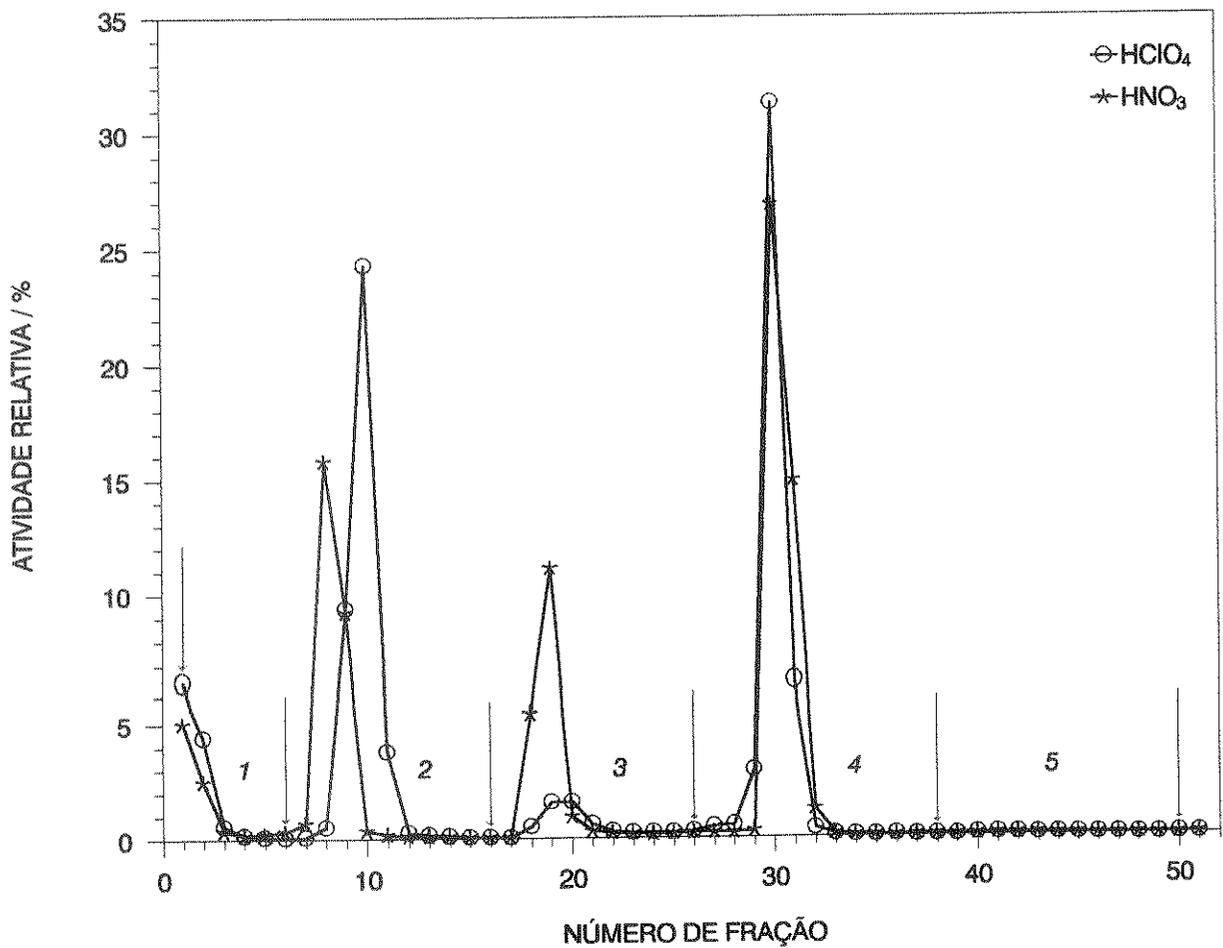


Fig. 6.21 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ a $t = 0$ na redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ induzida com H_2O_2 em HClO_4 (O) e HNO_3 (*).

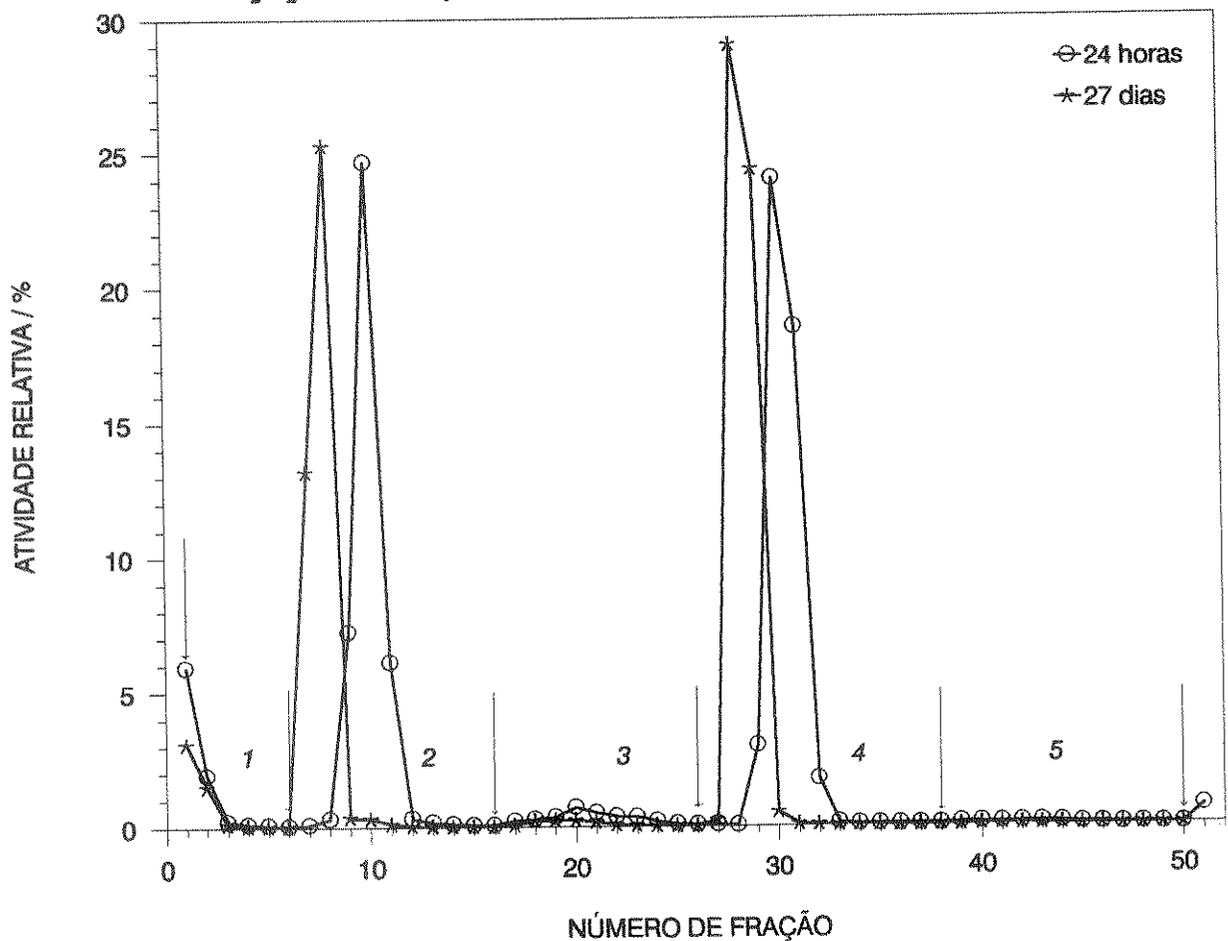


Fig. 6.22 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ na redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ induzida com H_2O_2 em HNO_3 a $t = 24$ horas (O) e 27 dias (*).

tograficamente em tempos diferentes, isto é, trata-se da mesma amostra. É interessante notar o nível na estabilidade da espécie com carga 1+, visto que, após 27 dias, praticamente permanece a mesma proporção e, portanto, lembra mais uma vez alguns resultados que já foram apresentados na Sec 6.4 a respeito das análises cromatográficas na redução do Cr(VI) na ausência de agente redutor.

6.5.2 ESTOCAGEM E ANÁLISE DAS ESPÉCIES DE $^{51}\text{Cr(III)}$ OBTIDAS NA REDUÇÃO COM H_2O_2 .

Na Tabela 6.7 e Figs. 6.21 e 6.22 observa-se que são encontradas frações cromatográficas coletadas com um nível importante da radioatividade devida ao $^{51}\text{Cr(III)}$ associado com as diferentes espécies encontradas. Este fato permitiu que algumas dessas frações coletadas, correspondendo às espécies com cargas 1+, 2+ e 3+ (ion hexaaquo de Cr(III)), fossem estocadas num ambiente químico correspondente ao próprio eluente com que foram separadas cromatograficamente, com o intuito de sua análise posterior. Assim, a espécie com carga 1+ foi estocada no eluente HClO_4 0,1 M; a de carga 2+ em HClO_4 1 M e o ion hexaaquo em $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 0,25 M pH 2, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 M pH 2 ou HClO_4 4 M (para detalhes veja Sec. 5.11, Fig 5.17).

Como no caso da redução analisado na secção anterior, nenhum padrão específico de tempo foi seguido, tentou-se somente observar se a espécie de $^{51}\text{Cr(III)}$ estocada num ambiente específico mudaria com o tempo. Na Tabela 6.8 se apresentam os dados resultantes das análises cromatográficas para as espécies de carga 1+ e 2+, o caso do ion hexaaquo será comentado em separado.

Tabela 6.8 Distribuição das espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ após a estocagem das espécies com carga 1+ e 2+.

| ESPÉCIE | EXP. | TEMPO (dias) | ESPÉCIES (%) | | | | | |
|---------|----------------------|--------------|------------------------|------|------|------|--------|--------|
| | | | ANIÔNICAS E/OU NEUTRAS | 1+ | 2+ | 3+ | DÍMERO | RESINA |
| 1+ | <i>A^a</i> | 11 | 33,9 | 54,8 | 0,4 | 10,9 | 0,1 | - |
| | <i>B^a</i> | 14 | 6,3 | 86,9 | 0,5 | 6,0 | - | 0,3 |
| | <i>C^b</i> | 17 | 0,8 | 94,4 | 0,7 | 3,4 | 0,4 | 0,3 |
| | <i>D^c</i> | 20 | 77,0 | 21,3 | 0,2 | 0,5 | 0,1 | 0,1 |
| 2+ | <i>E^d</i> | 12 | 14,9 | 2,2 | 47,9 | 35,1 | - | - |
| | <i>F^e</i> | 18 | 3,6 | 1,1 | 10,1 | 84,1 | 0,9 | 0,3 |

^a Redução com HClO_4 e estocada em HClO_4 0,1 M. ^b Redução com HNO_3 e estocada em HClO_4 0,1 M. ^c Redução com HNO_3 e estocada em HClO_4 1,1 M. ^d Redução com HClO_4 e estocada em HClO_4 1 M. ^e Redução com HNO_3 e estocada em HClO_4 1 M.

Os dados da Tabela 6.8 mostram uma diversidade de situações produto possivelmente da mesma diversidade das condições químicas da estocagem e mostram algumas contradições. Assim, os EXP. 1 e 2 da Tabela 6.8 são essencialmente o mesmo, isto é, o meio ácido usado para a redução do $^{51}\text{Cr(VI)}$ com o H_2O_2 foi HClO_4 , as duas amostras foram estocadas por períodos de tempo semelhantes e num meio idêntico. Mas, no caso do EXP. A, o nível de espécies aniônicas e/ou neutras produzidas foi muito alto, o que não aconteceu com a outra amostra, estocada por 14 dias (EXP. B). Embora sejam observadas discrepâncias, do nosso ponto de vista é importante o

fato de que, após períodos de estocagem relativamente grandes, a espécie de carga 1+ continua ainda na solução em níveis muito significativos.

A distribuição das espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ encontrada nos EXP. B (troca do primeiro eluente na fração 8) e C da Tabela 6.8, onde o meio ácido no qual se fez a redução com o H_2O_2 é diferente, HClO_4 no primeiro e HNO_3 no segundo, é mostrada na Figura 6.23.

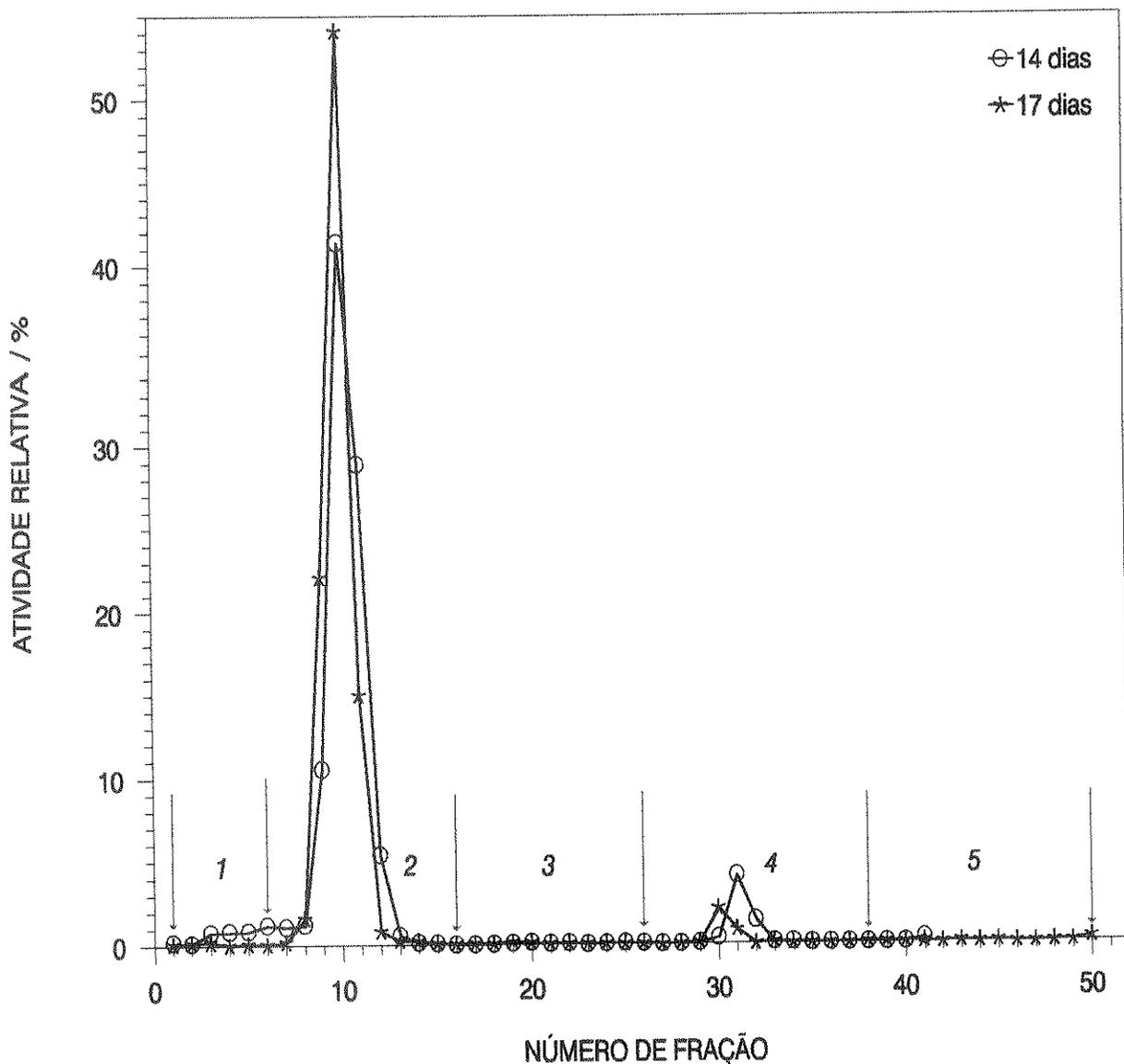


Fig. 6.23 Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ após a estocagem em HClO_4 0,1 M da espécie de carga 1+ por 14 dias (redução com HClO_4) (○) e 17 dias (redução com HNO_3) (*).

Como pode se observar da Fig. 6.23, apenas uma fração pequena da radioatividade foi encontrada na forma da espécie hexaaquo de Cr(III) , o que reforça novamente, na nossa opinião, a idéia sobre a estabilidade da espécie com carga 1+. Uma diferença de apenas três dias na estocagem da espécie de carga 1+ não produz uma alteração maior na distribuição das espécies encontradas. Também, não há uma diferença marcante devido ao fato de que a espécie tinha sido produzida em dois meios ácidos diferentes.

A espécie de carga 2+ foi avaliada em apenas duas experiências, como mostram os dados da Tabela 6.8. Neste caso, as amostras foram o produto da utilização de dois meios ácidos diferentes. A espécie com carga 2+ produzida com HClO_4 foi mantida em estocagem por 12 dias

enquanto que a produzida com HNO_3 manteve-se por 18 dias. A distribuição das espécies de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ encontrada após estes tempos de estocagem da espécie de carga 2+ é mostrada na Figura 6.24.

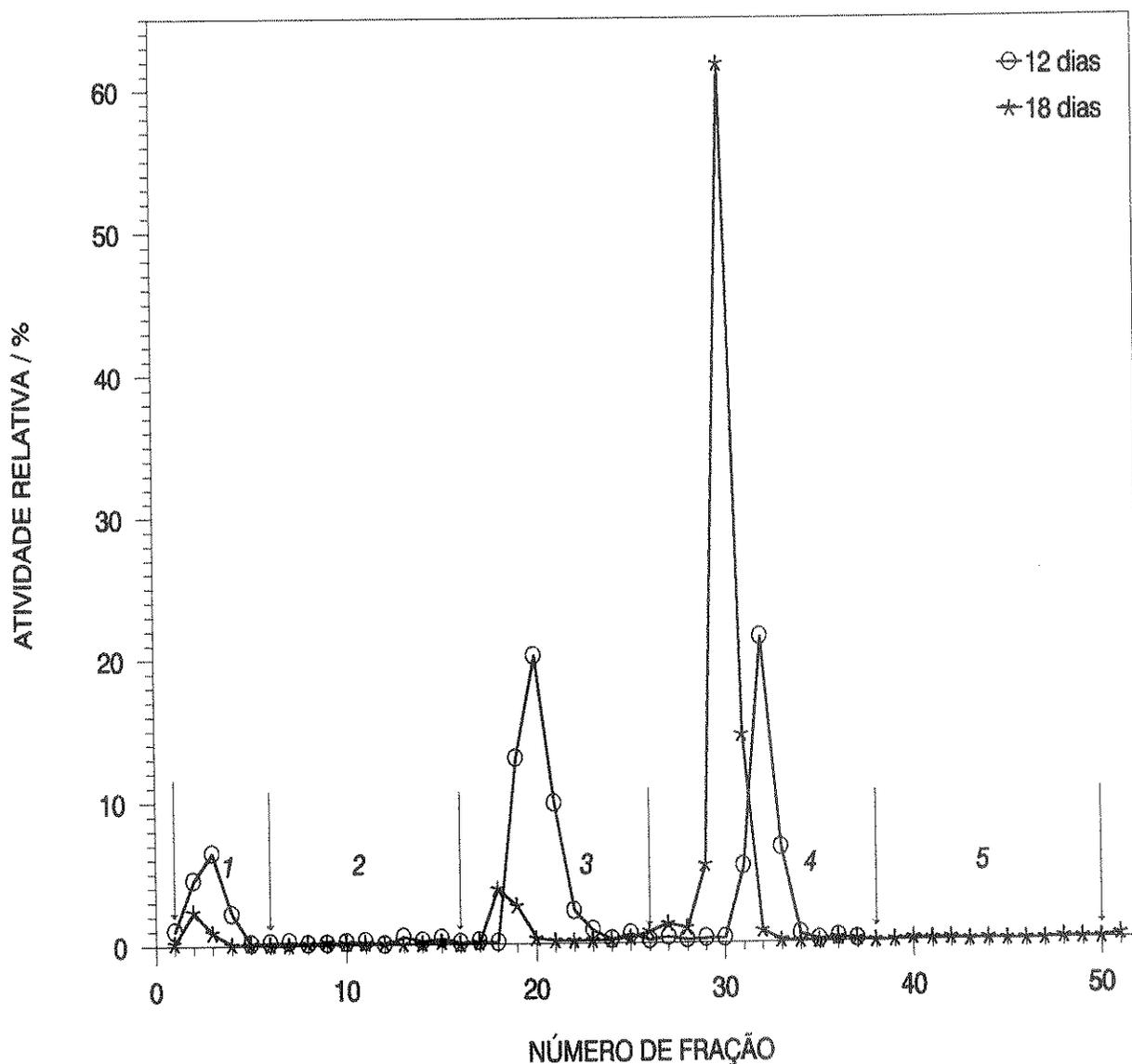


Fig. 6.24 Espécies de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ após a estocagem em HClO_4 1 M da espécie de carga 2+ por 12 dias (redução com HClO_4) (O) e 18 dias (redução com HNO_3) (*).

Comparando com a espécie de carga 1+, a espécie de carga 2+ foi estocada por períodos de tempo similares, mas as mudanças observadas nesta espécie são mais evidentes. A Fig. 6.24 mostra claramente que a espécie é transformada mais rapidamente que a espécie com carga 1+ e, embora isto possa ser um tanto subjetivo, existe uma diferença na estabilidade que depende do meio ácido no qual foi produzida. Assim, a espécie de carga 2+ produzida em HClO_4 é aparentemente mais estável que a espécie produzida no HNO_3 . Entretanto, é de nosso interesse colocar a evidência de que efetivamente a espécie de carga 2+ é mais instável que a espécie com carga 1+. É interessante notar, da Fig. 6.24, a ausência da espécie de carga 1+ e que, com o tempo, a espécie de carga 2+ transforma-se exclusivamente no íon hexaaquo de $\text{Cr}(\text{III})$. As observações feitas a partir das análises por cromatografia de troca iônica sobre a estocagem da

espécie de carga 2+ concordam com as feitas para esta espécie quando as análises cromatográficas foram feitas sobre os produtos da redução do Cr(VI) na ausência de agente redutor.

O caso da estocagem da espécie de carga 3+ (ion hexaaquo de Cr(III), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) é um tanto complicado. O comportamento na cromatografia de troca iônica desta espécie frente à utilização de diferentes meios eluentes foi mencionado na Sec. 5.11. Efetivamente, foi comprovado que o uso de $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 0,25 M em pH 2 (HClO_4), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 M em pH 2 (HNO_3) e HClO_4 4 M dá o mesmo resultado na eluição da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Assim, foi possível estocar amostras desta espécie nestes três meios por períodos de tempo prolongados.

Visto que a tendência, com o tempo, das espécies de carga 1+ e 2+ é a de se converter no ion hexaaquo de Cr(III), não foi esperada alguma transformação da espécie hexaaquo com o tempo de estocagem, se o meio químico de estocagem favorece a sua presença. Entretanto, os resultados que foram encontrados após a estocagem desta espécie nos diferentes meios mencionados são muito diferentes. As Figuras 6.25, 6.26 e 6.27 mostram os resultados das análises cromatográficas após o ion hexaaquo ser estocado em $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 0,25 M em pH 2 (HClO_4), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 M em pH 2 (HNO_3) ou HClO_4 4 M por períodos de tempo de 13, 19 e 22 dias, respectivamente.

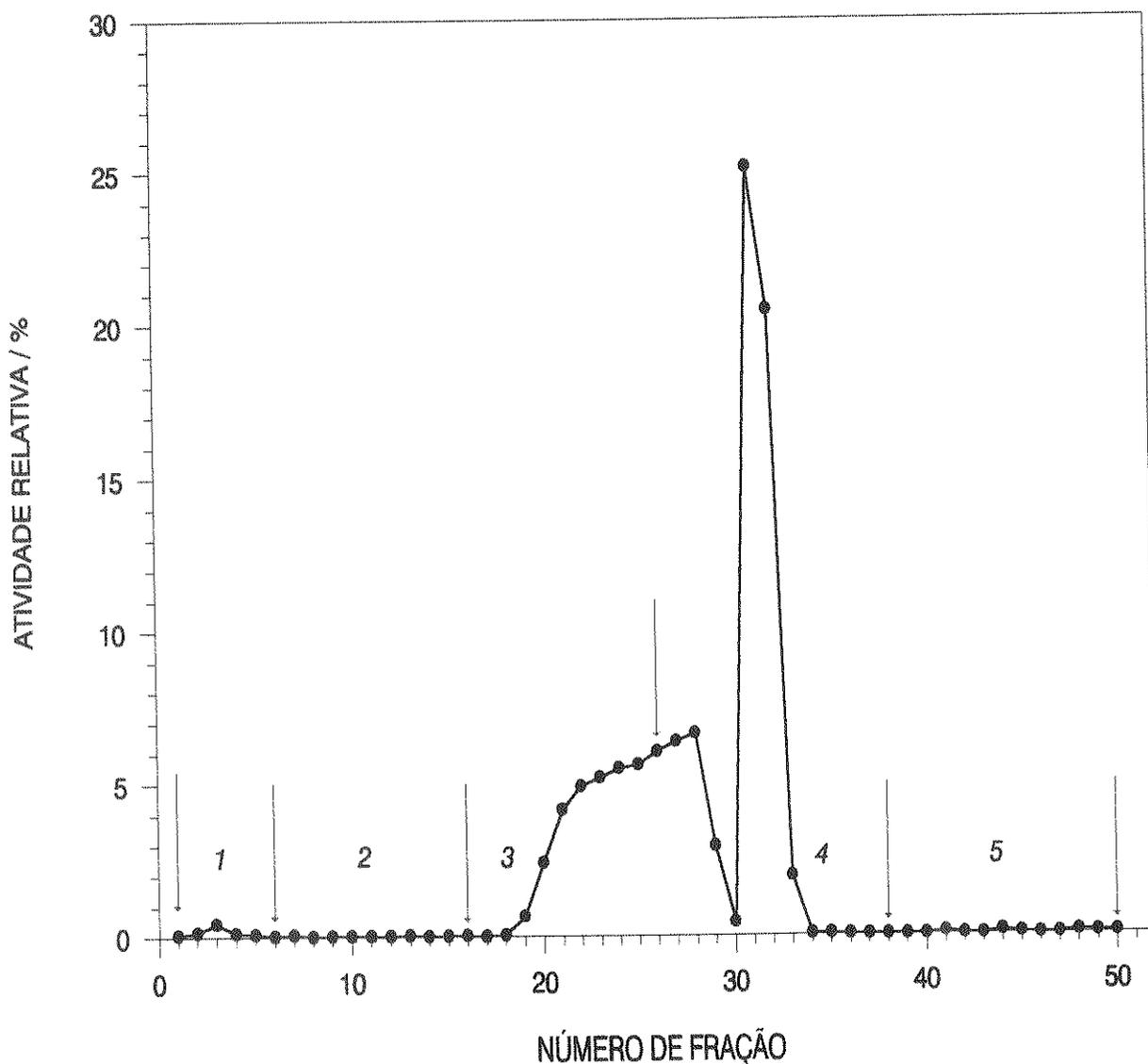


Fig. 6.25 Comportamento cromatográfico da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ após 13 dias de estocagem em $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 0,25 M em pH 2 (HClO_4).

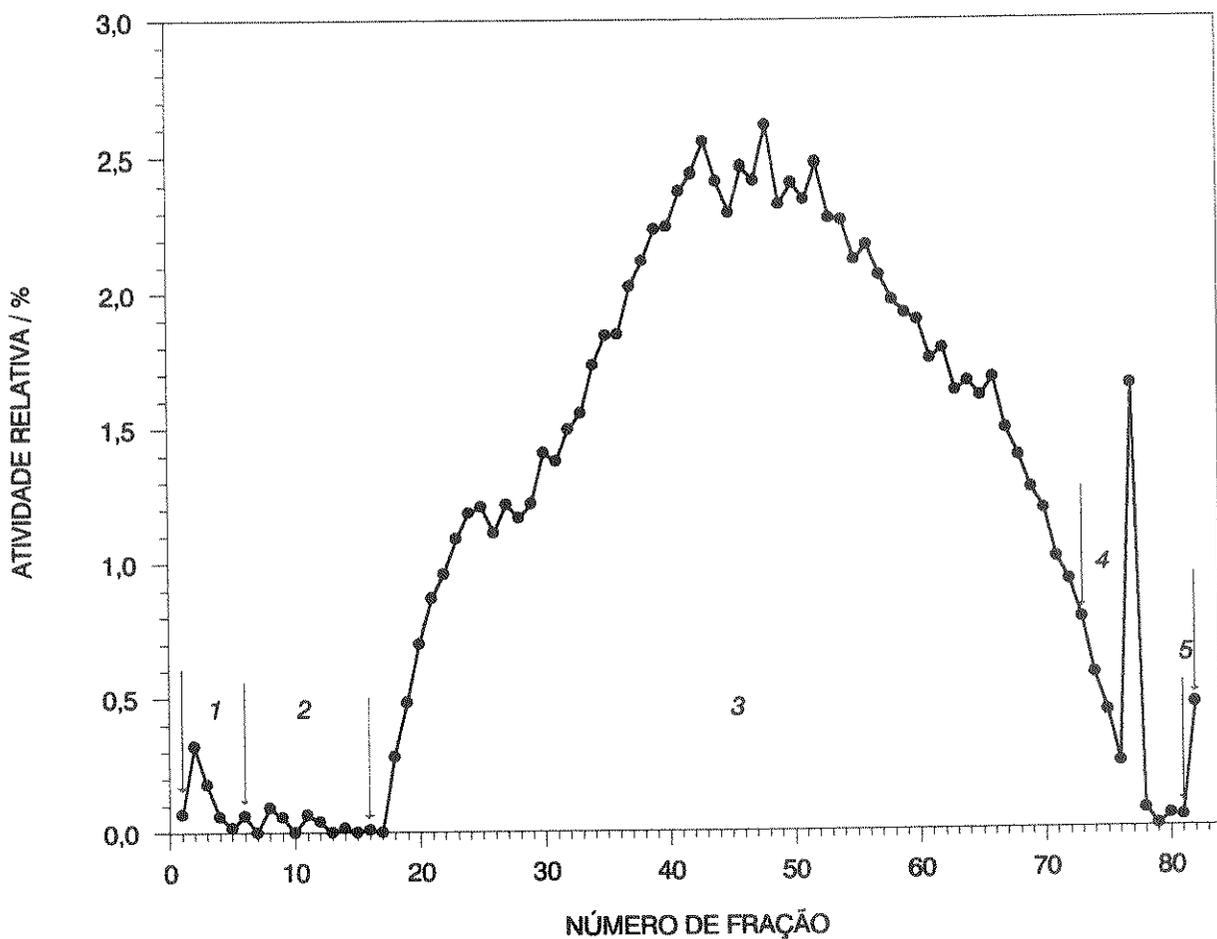


Fig. 6.26 Comportamento cromatográfico da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ após 19 dias de estocagem em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 M em pH 2 (HNO_3).

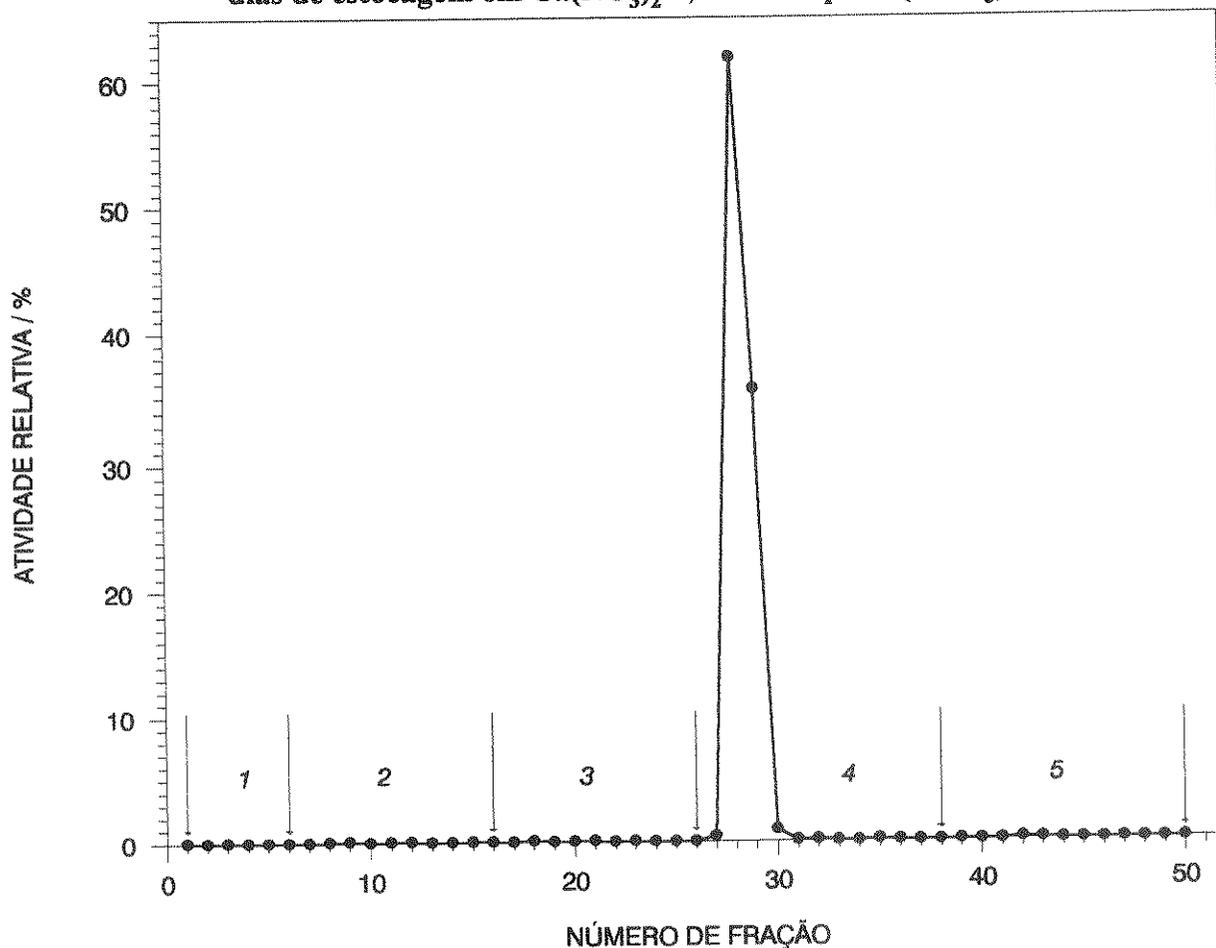


Fig. 6.27 Comportamento cromatográfico da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ após 22 dias de estocagem em HClO_4 4 M.

As Figs. 6.25, 6.26 e 6.27 são muito diferentes. É evidente que a estocagem da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ num meio a base de cálcio provoca reações completamente inesperadas. Na Fig. 6.25 observa-se que a tentativa de separar a espécie com carga $2+$ (se ela existe) apresenta um comportamento anormal até quando o eluente é trocado para o correspondente à espécie hexaaquo. Outra tentativa foi feita (que não é mostrada) para avaliar o comportamento cromatográfico da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ quando estocada por 13 dias em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 M em pH 2 (HNO_3) mas não mostrou diferenças.

A Fig. 6.26 mostra a tentativa feita para observar o comportamento da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ estocada em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 M em pH 2 (HNO_3) por 19 dias, numa experiência feita por etapas, isto é, após a passagem da amostra, a seguinte fração não foi coletada até se determinar o nível de radioatividade na primeira. Isto foi feito para todas as frações, num sentido geral, a fração $x+1$ só foi coletada quando a fração x foi contada no detector de radioatividade. O resultado é evidente, mostrando o mesmo comportamento que no caso da Fig 6.25. Os resultados apresentados nas Figs 6.25 e 6.26 mostram que, possivelmente, acontece uma reação dentro da coluna que começa com o início da passagem de HClO_4 1 M e só pára com o início da passagem do eluente para a espécie hexaaquo, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 0,25 M em pH 2 (HClO_4) ou $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 M em pH 2 (HNO_3), para os casos das Figs 6.25 e 6.26, respectivamente.

Entretanto, destaca-se o resultado obtido quando a espécie hexaaquo é estocada em HClO_4 4 M; como pode ser observado na Fig 6.27, nenhum efeito colateral é observado além de se ressaltar a notável estabilidade da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ num meio suficientemente ácido.

6.6 REFERÊNCIAS.

- [1] C.H. Collins, K.E. Collins, R.E. Ackerhalt, **Cation Exchange Separation of ^{51}Cr -Labelled Species in Aqueous Cr(VI)-Cr(III) Solution**, *J. Radioanal. Chem.*, **8** (1971) 263-267.
- [2] K.E. Collins, P.S. Bonato, C. Archundia, M.E.L.R. de Queiroz, C.H. Collins, **Column Chromatographic Speciation of Chromium for Cr(VI) and Several Species of Cr(III)**, *Chromatographia*, **26** (1988) 160-162.
- [3] C. Archundia, C. H. Collins, K. E. Collins, **Speciation of the Reaction Products of Cr(VI) with Formic Acid**, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, **146** (1990) 49-56.

CAPÍTULO 7

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise da literatura feita para este projeto, que foi discutida nos Capítulos 2 e 3, referente à química do cromo e aos métodos analíticos de especiação, quer de Cr(VI)/Cr(III), quer das diferentes espécies complexas e hidrolíticas de Cr(III), na nossa opinião, dá lugar a uma série de questões que podem ser levantadas e que precisam de estudos concretos a fim de dar uma resposta que ajude a seu esclarecimento.

É notável o uso que os químicos têm feito dos compostos de Cr(VI) em soluções aquosas ácidas com o intuito de estudar os mecanismos, cinéticas e aplicações analíticas de inúmeras reações químicas, quer de natureza puramente orgânica, quer de inorgânica, visto que as propriedades termodinâmicas dos compostos de Cr(VI) favorecem sua utilidade nestes campos. Assim, a química das soluções aquosas ácidas do Cr(VI) na presença de agentes redutores tem sido estudada, porém ainda não o suficiente. E aqui surge uma primeira questão: será que a química das soluções aquosas ácidas de Cr(VI) na ausência de agentes redutores já foi suficientemente estudada?. Aparentemente a questão levantada tem uma resposta afirmativa, visto que a literatura em química analítica encarrega-se de nos lembrar que compostos químicos de Cr(VI), tais como o dicromato de potássio, cumprem os requerimentos para serem adotados como padrões analíticos tanto no estado sólido quanto em solução, o que leva implícito o pensamento que suas soluções aquosas são indefinidamente estáveis, sem estabelecer as condições sob as quais esta definição é correta, o que, do nosso ponto de vista, é questionável. A literatura especializada enfatiza que, se a concentração de HCl não for maior que 1 M (ou 2M), então as soluções aquosas ácidas de Cr(VI) são indefinidamente estáveis sempre que estocadas em condições onde estejam protegidas da luz ambiente e da evaporação. Isto dá lugar a algumas incertezas. Se a concentração do HCl fosse menor que 1 M, a solução será mesmo estável ou, talvez, se o ácido mineral fosse sulfúrico, nítrico, ou perclórico, sem importar a concentração destes, a solução de Cr(VI) seria estável?. Destas imprecisões surge outra: se o requerimento de não ultrapassar uma concentração 1 M em ácido é preenchido, a solução aquosa de Cr(VI) será indefinidamente estável, independentemente da concentração de Cr(VI)?

Diante de situações como estas, planejou-se como o principal objetivo desta pesquisa fazer um estudo sistemático sobre a estabilidade do Cr(VI), usando ^{51}Cr como traçador do Cr(VI), na faixa de concentração de 10^{-7} a 10^{-3} M, e HNO_3 para o meio ácido, na faixa de

concentração de 10^{-5} a 2 M, envolvendo períodos de observação longos, a partir do qual têm-se algumas conclusões que serão descritas a seguir.

As soluções de Cr(VI) 10^{-7} M, em HNO_3 2, 1 e 0,1 M, foram instáveis, sendo reduzidas a Cr(III) num período de tempo muito curto, aproximadamente 1 e 7 dias para o HNO_3 2 e 1 M, respectivamente. Isto foi plenamente demonstrado pelas análises dos produtos de reação através da cromatografia de troca catiônica, mostrando também que a velocidade da redução diminui na medida que a concentração de HNO_3 também diminui.

Soluções ácidas de Cr(VI) 10^{-6} M, em HNO_3 na faixa de concentração de 2 a 10^{-5} M, foram pesquisadas. Comprovou-se a sua instabilidade em toda a faixa de concentração de ácido nítrico, porém tendo diferentes velocidades. Avaliadas primeiramente por 24 horas, sua velocidade de redução não é bem definida, agrupando-se em dois grupos com velocidades de redução similares, o primeiro para as concentrações de HNO_3 1, 0,1 e 0,01 M, e o segundo para soluções de HNO_3 10^{-3} a 10^{-5} M. Entretanto, o período longo de observação (90 dias) demonstrou claramente que existe uma diferença nítida na velocidade da redução do Cr(VI) em função da concentração do ácido nítrico, sendo a velocidade de redução maior quanto maior a concentração do ácido nítrico. A faixa larga de concentrações de HNO_3 permitiu comprovar que, quando a concentração do ácido é muito baixa, 10^{-5} M, somente uma pequena fração de Cr(VI) (~ 5%) é reduzida, atingindo uma aparente estabilidade, sendo, possivelmente, o tempo de observação insuficiente para se constatar uma redução maior.

Contudo, é preciso esclarecer que várias das soluções com concentração de Cr(VI) 10^{-6} M foram duplicadas, sendo que, a velocidade de redução do Cr(VI) nestas experiências foi diferente em cada um dos pares pesquisados, correspondendo às concentrações de ácido nítrico na faixa de 1 a 10^{-3} M. Acreditamos que tal comportamento deveu-se à diversidade das condições experimentais sob as quais foram feitas as pesquisas destas soluções, principalmente nos "batchs" de $^{51}\text{Cr(VI)}$ que foram produzidos a partir de vários lotes diferentes de $^{51}\text{Cr(III)}$ e sobre os quais não se têm nenhum controle experimental. Esta conclusão tem fundamento, visto que foi possível demonstrar que pelo menos um dos diferentes lotes de $^{51}\text{Cr(III)}$ recebidos do fornecedor apresentou problemas sérios na avaliação da sua pureza radioquímica.

Também, pode-se concluir que, quando as soluções de Cr(VI) nas concentrações de ácido nítrico 10^{-1} , 10^{-2} e 10^{-3} M, foram preparadas a partir de um único "batch", o seu comportamento frente à redução foi consistente, isto é, o teor de Cr(VI) diminui com o tempo a uma velocidade que depende da concentração de ácido nítrico envolvida.

Para a concentração de Cr(VI) 10^{-5} M, em ácido nítrico na faixa de concentração de 2 a 10^{-4} M, o estudo não envolveu o uso de um número grande dos "batchs" de $^{51}\text{Cr(VI)}$. Os resultados obtidos para as oito soluções estudadas, tanto para o período curto de observação quanto para o longo mostram que a velocidade de redução depende efetivamente da concentração de ácido. Pequenos desvios foram constatados no período curto de observação para as soluções de HNO_3 0,1 M e 0,01 M. Comprovou-se, como no caso da concentração de Cr(VI) 10^{-6} M, que ao se atingir uma concentração limite de ácido, 10^{-4} M neste caso, a velocidade de redução não apresentou alguma variação significativa. No geral, nas oito soluções pesquisadas, verificou-se a dependência da velocidade de redução do Cr(VI) com a concentração do ácido nítrico.

As soluções ácidas de Cr(VI) 10^{-4} M, na faixa de concentração de HNO_3 entre 2 e 10^{-3} M, tiveram um melhor controle experimental, incluindo o uso de soluções estáveis (não

radioativas) de Cr(VI) tendo-se, com isto, uma influência menor de possíveis variações do $^{51}\text{Cr(VI)}$ ao se atingir a concentração desejada. Já no período curto de observação comprovou-se a dependência da velocidade da redução com a concentração de ácido nítrico, verificando as conclusões que já têm sido expressas para as soluções com concentrações menores em Cr(VI). Em geral, o comportamento do Cr(VI) nas cinco soluções pesquisadas foi consistente. Entretanto, este grupo de soluções também apresentou algumas particularidades. Verificou-se que as soluções ácidas com as concentrações maiores em ácido, 2 e 1 M, afastam-se das soluções com as concentrações menores em ácido nítrico. Por outro lado, o limite da estabilidade do Cr(VI) apresentou-se nas duas soluções com as concentrações de HNO_3 mais baixas, 0,01 e 0,001 M, apresentando entre elas uma pequena diferença na quantidade de Cr(VI) reduzido, que foi mantida até o final do período longo de observação.

O estudo com a concentração de Cr(VI) 10^{-3} M foi avaliado nas concentrações de ácido nítrico de 2, 1, 0,1 e 0,01 M. Os resultados obtidos permitem concluir que a velocidade de redução para as soluções ácidas de Cr(VI) atinge limites também em função da concentração de Cr(VI). Comprovou-se que as soluções 2 e 1 M em HNO_3 , diferente das outras concentrações de Cr(VI) pesquisadas com estas mesmas concentrações de ácido, foram as únicas nas quais o processo de redução não foi completo. Após um tempo suficientemente longo, não comprovado devido ao decaimento radioativo do $^{51}\text{Cr(VI)}$, as soluções sofreram a redução completa.

Já as soluções com as concentrações menores em HNO_3 , 0,1 e 0,01 M, constituem o limite da redução para a concentração de Cr(VI) 10^{-3} indicando que as soluções ácidas de Cr(VI) atingem uma estabilidade aparente sendo, como já mencionado, ainda possível que o período de tempo de observação não foi o suficiente para se observar uma redução maior.

A comparação da redução do Cr(VI) para concentrações fixas de ácido nítrico 2, 1, 0,1 e 0,01 M, mostrou evidências significativas de que a velocidade de redução do Cr(VI) no ácido nítrico 2 M e 1 M tem um comportamento diferente, que depende fortemente da concentração de Cr(VI). Isto permite concluir que a passagem da concentração de Cr(VI) de 10^{-4} M para 10^{-3} M tem muito a ver com a composição das soluções aquosas ácidas de Cr(VI).

O comportamento do Cr(VI) para concentrações de ácido nítrico 0,1 M para a faixa de concentração de Cr(VI) de 10^{-6} M até 10^{-3} M, evidenciou corretamente, na nossa opinião, que o efeito do ácido nítrico sobre o Cr(VI) é o de provocar um decréscimo no teor de Cr(VI) das suas soluções aquosas e que a diminuição é acompanhada por uma dependência com a concentração de Cr(VI) envolvida. Por outra parte, isto permite concluir que um maior controle do "batch" de $^{51}\text{Cr(VI)}$ diminui notavelmente a incerteza sobre a validade dos resultados e dados que aqui foram apresentados.

O estudo da estabilidade (ou instabilidade) das soluções aquosas de Cr(VI), tentando descrever de uma maneira sistematizada o que acontece com o Cr(VI) quando algum ácido mineral é adicionado, é até hoje um assunto pouco tratado. Muito mais complicado ainda tem sido o problema de tentar desvendar o mecanismo que é envolvido, visto que nestes estudos não é usado qualquer tipo de agente redutor conhecido.

A partir de nossos resultados, verificou-se que as soluções aquosas ácidas de Cr(VI) apresentam um comportamento um tanto singular quando a concentração de ácido nítrico é 2 M ou 1 M. Na nossa opinião, isto pode ser explicado como resultado das propriedades químicas das soluções aquosas de Cr(VI). No Capítulo 2, Sec. 2.3.4 tratou-se com certo detalhe o assunto

relacionado com a descrição quantitativa da composição das soluções aquosas de Cr(VI) sob a base de pelo menos três modelos que foram deduzidos a partir das informações na literatura. Concordamos, com aqueles que propõem a participação de espécies protonadas na descrição da composição das soluções aquosas ácidas de Cr(VI). Os que sustentam a idéia da não existência das espécies protonadas de Cr(VI) não estão totalmente corretos. A pouca informação relatada a partir de dados espectroscópicos, e sob a base da comparação de oxoânions de não metais com a espécie HCrO_4^- , não são evidências suficientes para descartar a presença das espécies protonadas de Cr(VI) nas suas soluções aquosas. No caso particular que nos ocupa, poderia se interpretar que a mudança na concentração de Cr(VI) de 10^{-4} M a 10^{-3} M provoca uma alteração radical na composição das soluções aquosas de Cr(VI). Visto que a redução do Cr(VI) começa já no momento do contato dos reagentes, pode-se pensar que, quando a concentração de Cr(VI) aumenta de 10^{-4} M para 10^{-3} M, a espécie ou as espécies de Cr(VI) susceptíveis de serem reduzidas encontram-se numa concentração relativamente baixa e, portanto não são facilmente disponíveis para a reação de redução, provocando então uma queda na velocidade da reação de redução. Assim, de princípio, a participação dos prótons são de particular importância na formação de alguma ou algumas espécies de Cr(VI) mais propensas à redução.

Tentar dar uma explicação razoável sobre os motivos que provocam a redução do Cr(VI) nas suas soluções ácidas na ausência de um agente redutor adicionado propositadamente é um assunto que tem provocado muita controvérsia. No decorrer do tempo têm sido propostos vários candidatos para ser o agente redutor. Um dos primeiros a ser proposto foi a própria água. Logo foi refutado este argumento considerando que o agente redutor não poderia ser a água, mas as impurezas nela contidas. Neste ponto, fizemos testes analíticos para impurezas de água sendo o agente redutor do Cr(VI), obtendo resultados negativos; isto é, a nossa água não tinha impurezas e, mesmo assim, o Cr(VI) de nossas soluções foi reduzido. Mas, nossa intenção aqui não é a de desvendar este mecanismo ou a de propor um outro candidato de agente redutor, e de apenas chamar atenção sobre algumas propriedades das soluções aquosas de Cr(VI) que, por si mesmas, refletem na química analítica do cromo e que até agora não têm sido suficientemente estudadas e/ou discutidas.

Considerando que praticamente não existem informações sobre os produtos que resultam quando o Cr(VI) desaparece das soluções aquosas ácidas, outro dos nossos objetivos consistiu em fazer um estudo sobre os produtos que resultam dessa redução através da utilização de cromatografia por troca iônica para separar as diferentes espécies possíveis de Cr(III). Para várias das soluções ácidas de Cr(VI), foi possível obter uma descrição sobre a natureza dos produtos da redução do Cr(VI) no meio ácido.

O Cr(III) é o estado de oxidação mais prolífero em termos da grande variedade de espécies, monoméricas, diméricas e poliméricas, nas quais podem se apresentar. As espécies monoméricas são descritas em termos do íon hexaaquo, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e as suas formas substituídas simples, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$. Pouca importância se tem dado as espécies $2+$ e $1+$, acreditando-se que, estas em pouco tempo, são convertidas no íon hexaaquo.

Dos resultados obtidos para as soluções de Cr(VI) 10^{-7} M em HNO_3 2, 1 e 0,1 M, comprovou-se, pela cromatografia de troca iônica, que no decorrer da redução encontraram-se, como produtos, uma gama de espécies, incluindo espécies neutras, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, espécie dimérica e espécies poliméricas maiores, que foram formadas em todas as

soluções ácidas pesquisadas. Também comprovou-se que estas espécies apresentam mudanças que indicam a sua estabilidade cinética. As mudanças das espécies nas soluções completamente reduzidas (soluções de HNO_3 2 e 1M) caracterizam a estabilidade individual de cada uma das espécies enquanto que as mudanças com o processo de redução em andamento (solução de HNO_3 0,1M) refletem uma relação entre a produção da espécie e seu desaparecimento. O nível de produção das diferentes espécies mostrou uma leve dependência com a concentração de HNO_3 , sendo, por exemplo, maior para a espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ na medida que a concentração do HNO_3 diminui. As espécies poliméricas são formadas em proporções muito pequenas. Ainda após períodos de tempo longos (>30 dias), se tiveram evidências das espécies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$, sendo que a espécie com a carga 1+ parece relativamente mais estável que a espécie com a carga 2+. A tendência observada no geral é a eventual conversão das diferentes espécies na espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Um número relativamente grande de análises cromatográficas foi realizado para a concentração de Cr(VI) 10^{-6} M. A partir dos resultados obtidos, se pode concluir que em todas as soluções pesquisadas são formadas todas as espécies que já foram apontadas nas soluções de concentração 10^{-7} M em Cr(VI). Nas soluções de concentração em HNO_3 2 M e 1 M, destacou-se a presença das espécies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Níveis constantes da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ são atingidos em todas as concentrações de HNO_3 , ainda após períodos de tempo prolongado (~ 90 dias) e incluindo as soluções onde a redução foi observada na sua totalidade. A produção de espécies dimérica e poliméricas maiores aumenta na medida que a concentração de HNO_3 diminui, com uma conseqüente diminuição na produção da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Mas com o tempo as espécies poliméricas decompõem-se a espécies mais simples. A espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ mostrou uma estabilidade menor que a da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$, sendo que esta última se destaca nesta concentração de Cr(VI) pela sua extraordinária estabilidade. As soluções com as concentrações de ácido nítrico 10^{-4} M e 10^{-5} M mostraram, sem dúvida, que o decréscimo na concentração do ácido nítrico favorece a presença de literalmente todas as espécies com exceção do íon hexaquo de Cr(III).

Do grupo de soluções ácidas de Cr(VI) 10^{-5} M, foram analisadas cromatograficamente as soluções com concentrações de HNO_3 na faixa de 2 M a 10^{-3} M. A totalidade do Cr(VI) foi reduzido nas soluções de HNO_3 2 M e 1 M; nas restantes, o processo de redução continuou acontecendo no tempo todo da observação. Todas as soluções estudadas mostraram cromatogramas que incluem todas as espécies que já foram destacadas.

Nas soluções de concentração em HNO_3 2 M e 1 M a constância quanto ao número de espécies e suas proporções é revelado pelo aspecto quase literalmente idêntico. Nestas duas soluções, é significativo o nível da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Entretanto, não pode-se estabelecer como uma conclusão que isto seja uma característica da concentração de Cr(VI) envolvida nesta parte da pesquisa ou seja conseqüência da velocidade de redução apresentadas por estas soluções.

Nas soluções com as concentrações menores em HNO_3 ressalta o nível de produção de todas as espécies, com menores quantidades da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, o que permite concluir que, na medida que a concentração de Cr(VI) é aumentada e a de HNO_3 diminuída, a importância da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ é menor. Destaca-se também que as espécies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ são produzidas em proporções praticamente iguais, mas, como já foi concluído antes, a espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ é notadamente mais estável que a espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$, sendo que a espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ pareceu permanecer constante no decorrer de todo o estudo quando

a concentração de HNO_3 é 10^{-2} M. Mantém-se a tendência à conversão de todas as espécies no $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

As soluções ácidas de Cr(VI) 10^{-4} M foram avaliadas cromatograficamente na faixa de concentração em HNO_3 2 M a 10^{-3} M. Os dados obtidos destas análises durante o tempo no qual foram feitas as análises permitem concluir que são representativos das transformações das diferentes espécies que originalmente foram formadas. Uma característica nesta concentração de Cr(VI) foi a quantidade razoavelmente alta de espécies neutras e poliméricas, principalmente de polímeros maiores do que o dímero, que são formadas em HNO_3 2 e 1 M, embora sejam rapidamente transformadas na espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, uma vez que o Cr(VI) desaparece. Por outro lado, visto que as soluções de HNO_3 0,1 M e 0,01 M foram relativamente estáveis nesta concentração de Cr(VI), isto é, ainda há a presença de Cr(VI), pode-se concluir que existe um equilíbrio entre a formação das espécies pela redução e a suas mudanças. Entretanto, as espécies poliméricas maiores que são formadas nas soluções de concentrações menores em HNO_3 apresentam um nível de estabilidade muito maior que as formadas nas soluções de concentrações maiores (2 e 1 M) de HNO_3 , o que sugere que possivelmente tratem-se de espécies poliméricas diferentes ou que se encontrem num meio que favorece a sua estabilidade. Outra conclusão que se pode estabelecer é o fato de que, nesta concentração de Cr(VI), as espécies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ não são produzidas em quantidades significativas.

As soluções de Cr(VI) 10^{-3} M, em HNO_3 2 M a 0,01 M foram as únicas nas quais parte do Cr(VI) ainda permaneceu na solução ácida. Nenhuma conclusão pode se fazer a respeito das espécies neutras, visto que as análises foram feitas em amostras tiradas diretamente da solução ácida de Cr(VI) sob estudo. Em geral, as soluções estudadas nesta concentração de Cr(VI) evidenciam perfeitamente a importância da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ nas soluções aquosas de Cr(III).

Nas soluções com a concentração de ácido nítrico 2 M, conclui-se que o acréscimo no teor da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ não é o resultado da instabilidade de outras espécies e sim devido ao fato de ser produzido diretamente através da redução do Cr(VI). Nesta solução a velocidade de produção de todas as espécies ultrapassa à velocidade de decomposição, o que permite concluir que, para certas condições (não necessariamente as de esta solução), atinge-se um equilíbrio entre a produção e decomposição. Por outro lado, a distribuição das diferentes espécies encontradas em todas as soluções indicam que, necessariamente, deve existir uma correlação entre a produção de espécies poliméricas, concentração de Cr(VI) inicial na solução ácida, velocidade de formação, velocidade de decomposição e concentração de ácido nítrico, o que representa uma situação complexa.

Decorrente de alguns problemas que apareceram no decorrer da purificação de soluções salinas de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ durante o desenvolvimento do projeto, foram realizados estudos sobre os produtos da redução da Cr(VI) induzida com H_2O_2 em meio ácido (HNO_3 ou HClO_4), incluindo também alguns sobre a estabilidade dos produtos desta redução. Estas experiências permitem estabelecer uma série de conclusões, não só relativas à redução do Cr(VI) na presença de um agente redutor conhecido, mas também permitem fazer comparações com a redução do Cr(VI) na ausência de um agente redutor conhecido.

Uma conclusão importante neste sentido é que a redução do $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ com H_2O_2 independe do ácido utilizado, sejam estes os ácidos perclórico ou nítrico. Nos dois casos se produz todas as espécies de Cr(III) de caráter monomérico. Pequenas diferenças na distribuição das espécies de carga 1+ e carga 2+ de Cr(III), também como na sua estabilidade, foram

observadas, quer em função do tempo decorrido entre a redução e a análise cromatográfica, quer no tipo de ácido utilizado na redução, o que nos leva a supor que provavelmente trata-se de espécies diferentes. Entretanto, quando amostras provenientes de uma mesma experiência de redução com HNO_3 foram analisadas em um intervalo de tempo prolongado, comprovou-se uma notada diferença de estabilidade entre as espécies de carga $1+$ e $2+$, sendo muito mais estável a espécie de carga $1+$.

As modificações radicais no ambiente de algumas amostras, por aquecimento, por tratamento com negro de platina ou pelo acréscimo na concentração de ácido, modificaram a distribuição das espécies, produzindo, nos três casos, um alto conteúdo de espécies aniônicas e/ou neutras, a custo das outras espécies, o que permite concluir que, sob condições específicas, as espécies reagem por efeito de, ou com, o agente adicionado.

As espécies com cargas $1+$, $2+$ e $3+$ foram estocadas no próprio eluente com o que foram separadas cromatograficamente. As análises cromatográficas posteriores permitem concluir que a estabilidade das espécies individuais depende principalmente do meio de estocagem e que é quase independente do meio ácido com o qual foi produzida. A espécie com carga $1+$ se mostrou muito mais estável que a espécie de carga $2+$, sendo esta última transformada quase totalmente na espécie hexaaquo de Cr(III) .

A espécie de carga $3+$ ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) permanece inalterada após períodos de tempo prolongados quando estocada em HClO_4 4 M mas apresenta um comportamento de difícil interpretação quando estocada em num meio a base de cálcio.

Em princípio, visto que a redução do Cr(VI) foi feita em soluções salinas nas quais uma alta porcentagem tinha sido retirada na chamada etapa de retenção (Sec. 5.7.4.2, Fig. 5.14) e a sua redução induzida com H_2O_2 em meios ácidos não complexantes (HClO_4 e HNO_3), as espécies candidatas naturais a serem os produtos da redução são as bem conhecidas espécies complexas de cloreto, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})_2]^{1+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$. Sendo assim, as propriedades destas espécies devem concordar com as observadas, pelo menos em termos da sua estabilidade. Entretanto, sabe-se que as espécies complexas, com cargas $1+$ e $2+$, do íon Cl^- , são transformadas por substituição no íon $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. A espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ foi produzida a partir de uma solução de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{1+}$ estocada por *um dia* em HClO_4 0,1 M. Também, embora não com o mesmo ânion, 2,5% da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Br}]^{2+}$ em meio ácido 0,3 M transformou-se em *uma hora*. Nestes casos, a converção das espécies complexas simples à espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ocorre numa escala de tempo muito menor que a observada para nossas espécies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$.

Mas, quando comparamos as escalas de tempo, embora muito relativas, das estabilidades das espécies produzidas na redução induzida com peróxido de hidrogênio com as das espécies observadas quando a redução acontece na ausência de um agente redutor conhecido encontramos uma excelente concordância. Assim, a espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$ obtida na redução com peróxido de hidrogênio é tão estável quanto a mesma espécie observada na redução ácida do Cr(VI) , e a espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ é tão instável quanto a mesma espécie obtida na redução ácida de Cr(VI) . Porém existe uma outra consideração, as soluções ácidas de Cr(VI) estudadas não possuem outro ânion a não ser o íon NO_3^- . Os íons nitrato não são considerados complexantes, para o caso específico do Cr(III) , entretanto as evidências oriundas deste trabalho indicam que seria apropriado começar a denominá-los de nitrato tetraaquo de Cr(III) e de nitrato pentaquo de Cr(III) .

APÊNDICE A

Revisão cronológica dos equilíbrios envolvendo as espécies hidrolíticas de Cr(VI).

| REAÇÃO | T °C | MEIO | I ^a | CONSTANTE | MET. ^b | REFERÊNCIA |
|---|------|----------------------------------|----------------|------------------------|-------------------|---|
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^-$ | 25 | KCl | 0,01 a | $K_2=0,023$ | Pot. | J.D. Neuss et al. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 56 (1934) 2230-2243 |
| $\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$ | | | 0,16 | $K=3,2 \times 10^{-7}$ | | |
| $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCrO}_4^-$ | | | 0,16 | $K_{\text{clas}}=0,18$ | | |
| $2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | 25 | $\text{HClO}_4 - \text{LiClO}_4$ | 1 | $K_d=98$ | Esp. | J.Y. Tong et al. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 75 (1953) 6180-6143 |
| $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCrO}_4^-$ | | | | $K_{11}=1,21$ | | |
| $\text{HCr}_2\text{O}_7^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | | | | $K_{22}=0,85$ | | |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^-$ | 25 | HClO_4 0,005 M | 0 | $K=0,0303$ | Esp. | W.G. Davies et al. <i>Trans. Faraday Soc.</i> , 51 (1955) 1045-1051 |
| | 20 | | | $K=0,0265$ | | |
| $\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$ | 25 | NaOH | 0,002 | $K=3,0 \times 10^{-7}$ | Pot. Esp. | J.R. Howard et al. <i>Trans. Faraday Soc.</i> , 54 (1958) 1034-1037 |
| $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^-$ | 25 | | | $\text{pK}=6,04$ | Cin. | G.Schwarzenbach et al. <i>J. Inorg. Nucl. Chem.</i> , 8 (1958) 302-312 |
| $2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | | | | $K \approx 50$ | | |
| $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^-$ | 25 | HClO_4 pH 3-5 | | $\text{pK}=6,49$ | Esp. | N. Bailey et al. <i>J. Chem. Soc.</i> , (1960) 290-297 |
| $\text{HCrO}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CrO}_4$ | | HClO_4 0,5-3,5 M | | $\text{pK}=-0,98$ | | |

APÊNDICE A (continuação)

| REAÇÃO | T °C | MEIO | I ^a | CONSTANTE | MET. ^b | REFERÊNCIA |
|--|----------------|---|----------------|--|-------------------|---|
| $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^-$ | 25 | NaClO_4 3 M | | $\log\beta_{11}=\log K_{11}=5,89$ | Esp. | Y. Sasaki <i>Acta Chem. Scand.</i> , 16 (1962)719-735 |
| $2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | | | | $\log\beta_{11}=\log K_{11}=5,91$ | Pot. | |
| $2\text{H}^+ + 2\text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | | | | $\log K_{22}=2,20$ | Esp. | |
| | | | | $\log K_{22}=2,18$ | Pot. | |
| | | | | $\log K_{22}=13,98$ | Esp. | |
| | | | | $\log K_{22}=14,0$ | Pot. | |
| $2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | 20 | NaClO_4 1 M NaClO_4 0,5 M | 1 0,5 | $K_D=100$ $K_D=80$ | Esp. | O. Lukkari <i>Suomen Kem.</i> , 38B (1963) 121-122 |
| $2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$ | 25 | KNO_3 1,5 M | | $K_D=137$ $K_a=1,75 \times 10^{-6}$ | Esp. | J.G. Mason et al. <i>Inorg. Chem.</i> , 3 (1964) 1248-1251 |
| $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^-$ | 25 | | 1 | $K_f=0,2$ | Esp. | G.P. Haight et al. <i>Inorg. Chem.</i> , 3 (1964) 1777-1780 |
| $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCrO}_4^-$ | 25 | $\text{HClO}_4\text{-NaClO}_4$ | 1 | $K_{11}=4,16$ | Esp. | J.Y. Tong <i>Inorg. Chem.</i> , 3 (1964)1804-1805 |
| $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCrO}_4^-$ | 15 25 35 | $\text{LiClO}_4\text{-HClO}_4\text{-}$ LiCl-HCl | 1 | $K_{11}=6,8$ $K_{11}=4,1$ $K_{11}=2,6$ | Esp. | J.Y. Tong et al. <i>Inorg. Chem.</i> , 5 (1966)1902-1906 |

APÊNDICE A (continuação)

| REAÇÃO | T °C | MEIO | I ^a | CONSTANTE | MET. ^b | REFERÊNCIA |
|---|------|--------------------------------------|----------------|---------------------------------------|-------------------|---|
| $2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | 25 | NaNO ₃ 1 M | | logK=1,914 | Esp. ^c | J. Lagrange et al. <i>Bull. Soc. Chim. Fr.</i> , (1967) 1440-1445 |
| | | 2 M | | logK=2,003 | | |
| | | 3 M | | logK=2,003 | | |
| | | 4 M | | logK=2,069 | | |
| | | 7 M | | logK=2,21 | | |
| | | NaClO ₄ 1 M | | logK=1,939 | | |
| | | 2 M | | logK=2,100 | | |
| | | 3 M | | logK=2,164 | | |
| | | 4 M | | logK=2,237 | | |
| | | 7 M | | logK=2,46 | | |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^-$ | 15 | HClO ₄ 2x10 ⁻³ | | K=2,30x10 ⁻² | Esp. | H.G. Linge et al. <i>Aust. J. Chem.</i> , 21 (1968) 1445-1449 |
| | 25 | | | K=2,94x10 ⁻² | | |
| | 35 | | | K=4,00x10 ⁻² | | |
| | 45 | | | K=4,97x10 ⁻² | | |
| $\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$ | 15 | HClO ₄ 2x10 ⁻³ | | K _a =3,37x10 ⁻⁷ | Esp. ^d | H.G. Linge et al. <i>Aust. J. Chem.</i> , 21 (1968) 2189-2198 |
| | 25 | | | K _a =3,16x10 ⁻⁷ | | |
| | 35 | | | K _a =2,93x10 ⁻⁷ | | |
| | 45 | | | K _a =2,55x10 ⁻⁷ | | |

APÊNDICE A (continuação)

| REAÇÃO | T °C | MEIO | I ^a | CONSTANTE | MET. ^b | REFERÊNCIA |
|---|------|------------------------|----------------|------------------------|-------------------|---|
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^-$ | 6,4 | MEIO ÁCIDO | 0 | $K_3=0,021$ | Esp. ^e | K.E. Howlett et al. <i>J. Chem. Soc. (A)</i> , (1968) 683-686 |
| | 14,5 | | | $K_3=0,023$ | | |
| | 20,0 | | | $K_3=0,026$ | | |
| | 34,5 | | | $K_3=0,031$ | | |
| | 6,4 | | 1 | $K_3=0,021$ | | |
| | 14,5 | | | $K_3=0,023$ | | |
| | 20,0 | | | $K_3=0,026$ | | |
| | 34,5 | | | $K_3=0,031$ | | |
| $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCrO}_4^-$ | 20 | MEIO ÁCIDO | | <i>f</i> | Esp. | O. Lukkari <i>Suomen Kem.</i> , 43B (1970) 347-351 |
| $2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | 25 | HClO ₄ pH 3 | | $K_3=32,9$ | Esp. | R.W. Burke et al. <i>J. Res. NBS-A</i> , 76A (1972) 469-482 |
| $2\text{H}^+ + 2\text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | 20 | KNO ₃ 0,8 M | | $\log\beta_{22}=13,77$ | Raman | G. Michel et al. <i>J. Raman Spectr.</i> , 14 (1983) 21-27 |
| $2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | 25 | | 0,0075 | $K_1=41,0$ | Esp. ^g | N.A. Kondratenko et al. <i>Theor. Exp. Chem.</i> , 22 (1986) 656-662 |
| $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^-$ | | | | $K_2=1,76 \times 10^6$ | | |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCr}_2\text{O}_7^-$ | | | | $K_3=6,66$ | | |
| $\text{H}^+ + \text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CrO}_4$ | | | | $K_4=1,96$ | | |

APÊNDICE A (continuação)

| REAÇÃO | T °C | MEIO | I ^a | CONSTANTE | MET. ^b | REFERÊNCIA |
|---|------|--------------------------------------|----------------|------------------------|-------------------|---|
| $2H^+ + 2CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ | 25 | | 0 | $\log\beta_{22}=14,85$ | Raman | G. Michel et al. <i>J. Raman Spectr.</i> , 17 (1986) 79-82 |
| $HCrO_4^- \rightleftharpoons H^+ + CrO_4^{2-}$ | 25 | NaCl | 1 | $\log Q = -5,70$ | Pot. ^h | D.A. Palmer et al. <i>J. Solution Chem.</i> , 16 (1987) 443-463 |
| $2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ | | | 0 | $\log Q = 1,59$ | | |
| $2H^+ + 2CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ | | | 1 | $\log Q = 13,5$ | | |
| $CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^-$ | 25 | K[H]NO ₃ [OH] | 0,1 | $\log K_1 = 6,2$ | Elec. | G. Opitz et al. <i>Zfl-Mitt.</i> , 165 (1991) 50-51 |
| | | K[H]NO ₃ [OH] pH 2,5 | | $\log K_1 = 6,15$ | | |
| $2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ | | K[H]NO ₃ [OH] pH 2,5 | | $\log K_2 = 2,9$ | | |
| $2H^+ + 2CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ | | K[H]NO ₃ [OH] pH 2,5-8 | | $\log K_3 = 14,6$ | | |

a) Força iônica (mol/L) como reportada na referência.

b) Pot.=Potenciométrico; Esp.= Espectrofotométrico; Cin.=Cinético; Raman=Espectroscopia Raman e Elec.=Eletromigração.

c) A referência apresenta dados para a mistura dos sais usados como eletrólito suporte.

d) Outros dados para medidas potenciométricas na referência.

e) A referência apresenta outros valores de constantes de equilíbrio para várias forças iônicas à temperatura de 14,5 °C.

$$f) \log K_1 = 0,175 + \frac{1,01 \sqrt{I}}{1 + 1,45\sqrt{I}} + 0,19 I.$$

g) Outros valores de K para outras forças iônicas na referência.

h) A referência apresenta várias tabelas de dados para uma faixa ampla de força iônica e temperatura.

APÊNDICE B.

Relação das experiências com tempos de observação; radioatividade medida na referência (REF), eluída das colunas catiônica (COL. CAT.) e aniônica (COL. AN.) e porcentagens de Cr(VI) e Cr(III) obtidas no decorrer do estudo da redução do Cr(VI) em meio ácido (HNO₃).

A seqüência das Tabelas B1 a B32 é apresentada na ordem da sua realização (Tabela 5.12). As colunas que envolvem a medição de radioatividade (referência e eluída das colunas catiônica e aniônica) representam as contagens por minuto (cpm), corrigidas pelo "background" ambiente e o desvio padrão associado com o processo desta medição. A coluna da radioatividade eluída TOTAL representa apenas a soma das radioatividades eluídas das colunas catiônica e aniônica e o desvio padrão é o resultante desta operação aritmética.

Por último, as porcentagens estimadas de Cr(VI) e Cr(III) são referidas à radioatividade eluída total, segundo discutido no Sec. 5.13.

Tabela B1. Especificação Cr(VI)/Cr(III), [Cr(VI)]= 2×10^{-7} M e [H⁺]=2 M (Solução 1)

| EXP. | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | RADIOATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % | |
|------|-----------------|------------|------|-----------------------|----------|----------|----------|---------|----------|------|----------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 39567,6 | 89,0 | 4747,2 | 32,0 | 13468,8 | 52,6 | 18216,0 | 61,6 | 26,1 | 73,9 |
| 2 | 0,042 | - | - | 9888,4 | 45,3 | 25308,0 | 71,7 | 35196,4 | 84,8 | 28,1 | 71,9 |
| 3 | 0,125 | - | - | 12539,2 | 50,8 | 10657,4 | 47,0 | 23196,6 | 69,2 | 54,1 | 46,0 |
| 4 | 0,250 | - | - | 1010,8 | 16,7 | 41290,6 | 91,3 | 42301,0 | 92,8 | 2,4 | 97,6 |
| 5 | 0,500 | 24409,4 | 70,0 | 726,4 | 14,8 | 26415,6 | 73,2 | 27142,4 | 74,7 | 2,7 | 97,3 |
| 6 | 1,045 | 24351,3 | 69,9 | 833,3 | 15,8 | 25188,7 | 73,3 | 26021,9 | 73,3 | 3,2 | 96,8 |
| 7 | 2,271 | - | - | 745,2 | 14,9 | 25554,6 | 72,0 | 26299,8 | 73,5 | 2,8 | 97,2 |
| 8 | 3,000 | - | - | 844,8 | 15,5 | 24060,8 | 69,9 | 24905,6 | 71,6 | 3,4 | 96,6 |
| 9 | 4,000 | - | - | 759,4 | 15,0 | 23093,2 | 68,5 | 23852,6 | 70,1 | 3,2 | 96,8 |
| 10 | 5,000 | - | - | 783,4 | 15,1 | 22206,8 | 67,2 | 22990,2 | 68,9 | 3,4 | 96,6 |
| 11 | 11,035 | 18521,3 | 61,0 | 551,0 | 13,5 | 19384,6 | 62,8 | 19935,6 | 64,3 | 2,8 | 97,2 |
| 12 | 14,014 | 17575,4 | 59,4 | 522,6 | 13,3 | 17709,8 | 60,1 | 18232,4 | 61,6 | 2,9 | 97,1 |
| 13 | 18,010 | 15767,4 | 56,5 | 354,6 | 12,1 | 15798,8 | 56,9 | 16153,4 | 58,1 | 2,2 | 97,8 |
| 14 | 23,021 | 13872,7 | 52,8 | 232,6 | 10,8 | 13839,0 | 53,3 | 14071,6 | 54,4 | 1,7 | 98,3 |

Tabela B2. Especificação Cr(VI)/Cr(III), [Cr(VI)]= 5×10^{-7} M e [H⁺]=1 M (Solução 2)

| EXP. | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | RADIOATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % | |
|------|-----------------|------------|------|-----------------------|----------|----------|----------|---------|----------|------|----------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 44216,2 | 94,1 | 13106,8 | 51,9 | 36313,4 | 85,6 | 49420,2 | 100,1 | 26,5 | 73,5 |
| 2 | 0,064 | 43536,2 | 93,4 | 1255,4 | 17,9 | 28707,0 | 76,2 | 29962,4 | 78,3 | 4,2 | 95,8 |
| 3 | 0,126 | 43253,6 | 93,1 | 21086,8 | 65,6 | 20290,4 | 64,4 | 41377,3 | 91,9 | 51,0 | 49,0 |
| 4 | 0,251 | 42612,2 | 92,4 | 16878,4 | 58,8 | 36285,2 | 85,7 | 53163,7 | 103,9 | 31,7 | 68,3 |
| 5 | 0,497 | 42133,2 | 91,9 | 16511,0 | 58,2 | 22676,4 | 68,0 | 39187,5 | 89,5 | 42,1 | 57,9 |
| 6 | 1,013 | 42436,2 | 92,2 | 17376,4 | 59,6 | 26824,4 | 73,7 | 44200,8 | 94,8 | 39,3 | 60,7 |
| 7 | 3,029 | 40460,1 | 90,0 | 5965,8 | 35,6 | 31804,0 | 80,2 | 37769,8 | 87,7 | 15,8 | 84,2 |
| 8 | 5,006 | 38032,3 | 87,3 | 4375,8 | 30,8 | 32332,2 | 80,9 | 36708,0 | 86,5 | 11,9 | 88,1 |
| 9 | 7,006 | 36158,7 | 85,1 | 965,2 | 16,2 | 31845,6 | 80,2 | 32810,8 | 81,9 | 2,9 | 97,1 |
| 10 | 10,019 | 34094,9 | 82,7 | 553,2 | 13,5 | 31678,8 | 80,0 | 32232,0 | 81,2 | 1,7 | 98,3 |
| 11 | 17,064 | 28276,2 | 75,3 | 539,8 | 13,4 | 27192,0 | 74,2 | 27731,8 | 75,4 | 1,9 | 98,1 |
| 12 | 20,033 | 25762,6 | 71,9 | 329,4 | 11,7 | 24688,4 | 70,8 | 25017,8 | 71,7 | 1,3 | 98,7 |
| 13 | 33,015 | 18967,7 | 61,7 | 5440,4 | 33,9 | 17167,6 | 59,1 | 22608,0 | 68,1 | 24,1 | 75,9 |

Tabela B3. Especificação Cr(VI)/Cr(III), [Cr(VI)]= 5×10^{-7} M e [H⁺]= 10^{-1} M (Solução 3)

| EXP. | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | RADIOATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % | |
|------|-----------------|------------|-------|-----------------------|----------|----------|----------|---------|----------|------|----------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 38323,0 | 87,6 | 32333,6 | 80,9 | 5643,4 | 34,7 | 37977,0 | 88,0 | 85,1 | 14,9 |
| 2 | 0,065 | 37173,4 | 86,3 | 25361,1 | 72,6 | 3036,8 | 40,9 | 28397,9 | 83,3 | 89,3 | 10,7 |
| 3 | 0,140 | 37318,8 | 136,7 | 31283,3 | 125,7 | 3426,3 | 43,3 | 34709,6 | 133,0 | 90,1 | 9,9 |
| 4 | 0,250 | 37054,8 | 86,2 | 33286,6 | 82,0 | 12023,8 | 49,8 | 45310,4 | 96,0 | 73,5 | 26,5 |
| 5 | 0,500 | 36948,2 | 85,2 | 32121,8 | 80,6 | 6285,4 | 36,5 | 38407,2 | 88,5 | 83,6 | 16,4 |
| 6 | 1,005 | 36222,3 | 85,2 | 29752,0 | 77,6 | 6477,4 | 37,0 | 36229,4 | 86,1 | 82,1 | 17,9 |
| 7 | 4,042 | 34008,5 | 82,6 | 21973,4 | 66,8 | 8177,4 | 41,3 | 30150,8 | 78,6 | 72,9 | 27,1 |
| 8 | 5,000 | 32827,8 | 81,1 | 23529,8 | 69,1 | 8500,0 | 42,1 | 32029,8 | 81,0 | 73,5 | 26,5 |
| 9 | 11,083 | 28326,4 | 75,4 | 16341,6 | 57,8 | 9486,0 | 44,4 | 25827,6 | 72,8 | 63,3 | 36,7 |
| 10 | 14,042 | 26172,8 | 72,4 | 14715,6 | 54,9 | 9658,2 | 44,8 | 24373,8 | 70,8 | 60,4 | 39,6 |
| 11 | 27,022 | 19141,6 | 61,9 | 7898,2 | 39,8 | 10098,4 | 45,0 | 17996,6 | 60,1 | 43,9 | 56,1 |

Tabela B4. Especificação Cr(VI)/Cr(III), [Cr(VI)]= 2×10^{-6} M e [H⁺]=2 M (Solução 4)

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % | |
|-----|-----------------|------------|------|------------------|----------|----------|----------|---------|----------|------|----------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 22563,4 | 67,3 | 18667,5 | 61,4 | 3208,9 | 26,1 | 21876,4 | 66,8 | 85,3 | 14,7 |
| 2 | 0,069 | 22643,4 | 67,4 | 18513,1 | 61,2 | 4930,5 | 32,1 | 23443,6 | 69,1 | 79,0 | 21,0 |
| 3 | 0,147 | 22336,6 | 66,9 | 16849,5 | 58,4 | 6109,5 | 35,5 | 22959,0 | 68,4 | 73,4 | 26,6 |
| 4 | 0,253 | 21972,0 | 66,4 | 15503,9 | 56,1 | 7551,1 | 39,4 | 23055,0 | 68,5 | 67,3 | 32,8 |
| 5 | 0,500 | 21797,4 | 66,1 | 12072,5 | 47,5 | 11073,5 | 47,5 | 23146,0 | 68,7 | 52,2 | 47,8 |
| 6 | 1,000 | 20777,8 | 64,6 | 5682,0 | 34,4 | 16713,8 | 58,2 | 22395,8 | 67,6 | 25,4 | 74,6 |
| 7 | 2,000 | 21251,4 | 65,3 | 290,8 | 10,0 | 20098,6 | 63,7 | 20389,4 | 64,5 | 1,4 | 98,6 |
| 8 | 3,000 | 20535,7 | 64,2 | 174,6 | 8,8 | 20099,4 | 63,7 | 20274,0 | 64,3 | 0,9 | 99,1 |
| 9 | 6,042 | 18871,7 | 61,6 | 315,8 | 10,3 | 17873,6 | 60,1 | 18189,4 | 61,0 | 1,7 | 98,3 |

Tabela B5. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]= 2×10^{-6} M e [H⁺]=1 M (Solução 5)

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % | |
|-----|-----------------|------------|------|------------------|----------|----------|----------|---------|----------|------|----------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 20440,2 | 64,0 | 17942,3 | 60,4 | 1252,9 | 17,5 | 19195,3 | 62,9 | 93,5 | 6,5 |
| 2 | 0,049 | 19892,6 | 63,2 | 17498,7 | 59,6 | 1481,3 | 18,8 | 18980,1 | 62,5 | 92,2 | 7,8 |
| 3 | 0,125 | 20359,4 | 63,9 | 18073,5 | 60,6 | 1682,5 | 19,8 | 19756,1 | 63,8 | 91,5 | 8,5 |
| 4 | 0,250 | 19580,0 | 62,7 | 17925,7 | 60,4 | 3129,5 | 26,1 | 21055,3 | 65,8 | 85,1 | 14,9 |
| 5 | 0,500 | 20155,4 | 63,6 | 17251,5 | 59,2 | 3354,1 | 27,0 | 20605,7 | 65,1 | 83,7 | 16,3 |
| 6 | 1,000 | 19403,9 | 62,4 | 15707,0 | 56,6 | 3849,6 | 29,1 | 19656,6 | 63,6 | 79,9 | 20,1 |
| 7 | 2,031 | 18821,3 | 61,5 | 12864,0 | 51,3 | 6045,6 | 35,6 | 18909,6 | 62,4 | 68,0 | 32,0 |
| 8 | 4,031 | 18289,6 | 60,6 | 9274,2 | 43,7 | 8836,8 | 42,7 | 18111,0 | 61,1 | 51,2 | 48,8 |
| 9 | 5,031 | 17661,7 | 59,6 | 8173,6 | 41,2 | 8882,2 | 42,9 | 17055,8 | 59,5 | 47,9 | 52,1 |
| 10 | 7,031 | 16910,8 | 58,3 | 5841,6 | 35,0 | 10828,4 | 47,1 | 16670,0 | 58,7 | 35,0 | 65,0 |
| 11 | 9,108 | 16439,9 | 57,5 | 3765,5 | 28,4 | 11523,1 | 48,6 | 15288,5 | 56,3 | 24,6 | 75,4 |
| 12 | 11,059 | 15218,5 | 55,3 | 2728,2 | 24,5 | 11419,4 | 48,4 | 14147,6 | 54,3 | 19,3 | 80,7 |
| 13 | 13,042 | 14276,0 | 53,6 | 843,3 | 15,0 | 12129,9 | 49,8 | 12973,1 | 52,0 | 6,5 | 93,5 |
| 14 | 15,031 | 13565,2 | 52,2 | 894,5 | 15,3 | 12069,7 | 49,7 | 12964,1 | 52,0 | 6,9 | 93,1 |
| 15 | 16,090 | 13739,9 | 52,6 | 357,9 | 11,3 | 12508,7 | 50,6 | 12866,5 | 51,8 | 2,8 | 97,2 |
| 16 | 18,045 | 12962,3 | 51,1 | 90,1 | 8,6 | 11857,3 | 49,3 | 11947,3 | 50,0 | 0,8 | 99,3 |
| 17 | 34,063 | 9144,7 | 42,9 | 59,8 | 8,2 | 8203,4 | 41,2 | 8263,2 | 42,0 | 0,7 | 99,3 |
| 18 | 63,049 | 4452,4 | 30,1 | 25,9 | 7,9 | 4039,5 | 29,4 | 4065,3 | 30,5 | 0,6 | 99,4 |

Tabela B6. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]= 2×10^{-6} M e [H⁺]= 10^{-1} M (Solução 6)

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % | |
|-----|-----------------|------------|------|------------------|----------|----------|----------|---------|----------|------|----------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 18223,9 | 60,5 | 15773,2 | 56,6 | 1415,2 | 18,4 | 17148,4 | 59,5 | 91,8 | 8,3 |
| 2 | 0,042 | 18115,9 | 60,3 | 15234,8 | 55,7 | 1694,6 | 19,9 | 16929,4 | 59,2 | 90,0 | 10,0 |
| 3 | 0,125 | 18172,3 | 60,4 | 14930,8 | 55,2 | 1771,4 | 20,3 | 16702,2 | 58,8 | 89,4 | 9,8 |
| 4 | 0,250 | 17908,3 | 60,0 | 14684,6 | 54,7 | 2181,4 | 22,2 | 16866,0 | 59,0 | 87,1 | 12,9 |
| 5 | 0,500 | 17854,5 | 59,9 | 14366,8 | 54,1 | 2329,6 | 22,9 | 16696,4 | 58,1 | 86,1 | 14,0 |

Tabela B6. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]=2x10⁻⁶ M e [H⁺]=10⁻¹ M (Solução 6). Continuação.

| | | | | | | | | | | | |
|----|--------|---------|------|---------|------|--------|------|---------|------|------|------|
| 6 | 1,000 | 17876,0 | 59,9 | 13674,5 | 52,8 | 2456,9 | 23,4 | 16131,5 | 23,4 | 84,8 | 15,2 |
| 7 | 4,072 | 16447,0 | 57,5 | 11392,9 | 48,3 | 3785,1 | 28,5 | 15178,1 | 28,5 | 75,1 | 24,9 |
| 8 | 7,010 | 15028,4 | 55,0 | 9641,7 | 44,6 | 4285,7 | 30,2 | 13927,5 | 53,9 | 69,2 | 30,8 |
| 9 | 10,007 | 14069,2 | 53,2 | 8155,2 | 41,1 | 4625,6 | 31,4 | 12780,8 | 51,7 | 63,8 | 36,2 |
| 10 | 13,042 | 13008,0 | 51,1 | 7022,0 | 38,2 | 4903,8 | 32,2 | 11925,8 | 50,0 | 58,9 | 41,1 |
| 11 | 18,049 | 11420,4 | 47,9 | 5481,7 | 33,9 | 5134,1 | 32,9 | 10615,7 | 47,3 | 51,6 | 48,4 |
| 12 | 22,208 | 10473,4 | 45,9 | 4469,7 | 30,8 | 5293,7 | 33,4 | 9763,5 | 45,4 | 45,8 | 54,2 |
| 13 | 27,042 | 9330,3 | 43,4 | 3343,3 | 26,9 | 5078,5 | 32,7 | 8421,9 | 42,4 | 39,7 | 60,3 |
| 14 | 32,049 | 8158,4 | 40,6 | 2507,2 | 23,6 | 5032,8 | 32,6 | 7540,0 | 40,3 | 33,3 | 66,8 |
| 15 | 37,184 | 7174,7 | 38,1 | 1810,0 | 20,6 | 4622,8 | 31,4 | 6432,8 | 37,5 | 28,1 | 71,9 |
| 16 | 50,111 | 5235,9 | 32,6 | 657,7 | 13,7 | 4101,7 | 29,6 | 4759,3 | 32,6 | 13,8 | 86,2 |
| 17 | 63,115 | 3971,8 | 28,4 | 234,4 | 10,3 | | | | | 2,7 | 97,4 |

Tabela B7. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]=2x10⁻⁶ M e [H⁺]=10⁻² M (Solução 7).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % | |
|-----|-----------------|------------|------|------------------|------|----------|------|---------|------|------|------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 19284,3 | 62,2 | 17605,9 | 59,8 | 3002,5 | 25,6 | 20608,3 | 65,1 | 85,4 | 14,6 |
| 2 | 0,042 | 19388,5 | 62,4 | 17503,9 | 59,6 | 2168,5 | 22,1 | 19672,3 | 63,6 | 89,0 | 11,0 |
| 3 | 0,125 | 19311,5 | 62,3 | 17175,7 | 59,1 | 2092,7 | 21,8 | 19268,3 | 63,0 | 89,1 | 10,9 |
| 4 | 0,250 | 19883,3 | 63,2 | 16805,9 | 58,5 | 2529,7 | 23,7 | 19335,5 | 63,1 | 86,9 | 13,1 |
| 5 | 0,500 | 19425,3 | 62,4 | 16461,5 | 57,9 | 2626,9 | 24,1 | 19088,3 | 62,7 | 86,2 | 13,8 |
| 6 | 1,007 | 18995,1 | 61,8 | 16126,5 | 57,3 | 2839,7 | 25,0 | 18966,3 | 62,5 | 85,0 | 15,0 |
| 7 | 4,042 | 17496,5 | 59,3 | 14217,3 | 53,8 | 2981,9 | 25,5 | 17199,3 | 59,6 | 82,7 | 17,3 |
| 8 | 7,063 | 16335,8 | 57,3 | 13066,1 | 51,7 | 3166,3 | 26,3 | 16232,3 | 58,0 | 80,5 | 19,5 |
| 9 | 10,097 | 15018,1 | 54,9 | 11895,4 | 49,3 | 2478,8 | 23,5 | 14374,2 | 54,7 | 82,8 | 17,2 |
| 10 | 14,052 | 13448,6 | 52,0 | 10717,6 | 46,9 | 2446,6 | 23,3 | 13164,2 | 52,4 | 81,4 | 18,6 |
| 11 | 20,069 | 11631,2 | 48,4 | 8461,9 | 41,8 | 2245,9 | 22,5 | 10707,9 | 47,5 | 79,0 | 21,0 |
| 12 | 24,101 | 10441,6 | 45,9 | 8035,6 | 40,8 | 2183,8 | 22,2 | 10219,6 | 46,5 | 78,6 | 21,4 |
| 13 | 29,122 | 9149,1 | 42,9 | 6745,5 | 37,5 | 2023,9 | 21,5 | 8769,3 | 43,3 | 76,9 | 23,1 |
| 14 | 32,104 | 8577,9 | 41,6 | 6071,8 | 35,7 | 1669,4 | 19,9 | 7741,2 | 40,9 | 78,4 | 21,6 |
| 15 | 34,021 | 7711,5 | 39,5 | 5357,1 | 33,6 | 1768,7 | 20,3 | 7125,7 | 39,3 | 75,2 | 24,8 |
| 16 | 45,069 | 6284,1 | 35,7 | 3932,7 | 29,0 | 1837,9 | 20,6 | 5770,5 | 35,6 | 68,2 | 31,9 |
| 17 | 59,153 | 4382,3 | 29,8 | 2766,9 | 24,7 | 1259,7 | 17,6 | 4028,7 | 30,3 | 68,7 | 31,3 |
| 18 | 85,073 | 2386,3 | 22,2 | 1304,3 | 17,9 | 913,3 | 15,5 | 2217,7 | 23,7 | 58,8 | 41,2 |

Tabela B8. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]=3x10⁻⁶ M e [H⁺]=10⁻³ M (Solução 8).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % | |
|-----|-----------------|------------|------|------------------|------|----------|------|---------|------|------|------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 26050,8 | 72,3 | 24827,9 | 70,9 | 1101,3 | 16,7 | 25929,3 | 72,8 | 95,8 | 4,3 |
| 2 | 0,042 | 25959,4 | 72,2 | 24892,3 | 71,0 | 733,3 | 14,3 | 25625,7 | 72,4 | 97,1 | 2,9 |
| 3 | 0,125 | 26078,2 | 72,3 | 23814,7 | 69,4 | 1237,1 | 17,5 | 25051,9 | 71,6 | 95,1 | 4,9 |
| 4 | 0,250 | 25963,8 | 72,2 | 24211,7 | 70,0 | 1331,9 | 18,0 | 25543,7 | 72,3 | 94,8 | 5,2 |
| 5 | 0,500 | 25543,2 | 71,6 | 23552,7 | 69,0 | 1534,3 | 19,1 | 25087,1 | 71,6 | 93,9 | 6,1 |
| 6 | 1,010 | 25144,7 | 71,0 | 24002,1 | 69,7 | 1391,7 | 18,4 | 25393,9 | 72,1 | 94,5 | 5,5 |
| 7 | 4,073 | 23458,0 | 68,6 | 20807,3 | 64,9 | 1930,1 | 21,0 | 22737,5 | 68,2 | 91,5 | 8,5 |
| 8 | 7,028 | 21752,0 | 66,1 | 19532,0 | 62,9 | 1682,0 | 19,8 | 21214,0 | 66,0 | 92,1 | 7,9 |
| 9 | 11,052 | 19571,0 | 62,7 | 16804,1 | 58,5 | 1537,3 | 19,1 | 18341,3 | 61,5 | 91,6 | 8,4 |
| 10 | 18,073 | 16569,8 | 57,7 | 14490,3 | 54,4 | 1578,7 | 19,3 | 16069,1 | 57,7 | 90,2 | 9,8 |
| 11 | 23,229 | 14481,8 | 54,0 | 11767,7 | 49,1 | 1542,5 | 19,2 | 13310,3 | 52,8 | 88,4 | 11,6 |
| 12 | 29,028 | 12536,3 | 50,2 | 10730,2 | 47,0 | 1507,2 | 19,0 | 12237,4 | 50,7 | 87,7 | 12,3 |
| 13 | 43,080 | 8903,3 | 42,4 | 6956,9 | 38,1 | 1390,5 | 18,3 | 8347,3 | 42,2 | 83,3 | 16,7 |
| 14 | 57,212 | 6386,9 | 35,9 | 4379,7 | 30,6 | 1027,9 | 16,2 | 5407,7 | 34,6 | 81,0 | 19,0 |
| 15 | 83,194 | 3226,9 | 25,7 | 2311,3 | 22,8 | 858,3 | 15,2 | 3169,7 | 27,4 | 72,9 | 27,1 |

Tabela B9. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]=1x10⁻⁶ M e [H⁺]=10⁻² M (Solução 9).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|-------|----------|------|----------|-------|------|------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 136404,5 | 165,2 | 124199,2 | 157,8 | 17823,2 | 60,2 | 142022,4 | 168,9 | 87,5 | 12,6 |
| 2 | 0,125 | 133942,3 | 163,7 | 115987,2 | 152,5 | 14431,4 | 54,3 | 130418,6 | 161,9 | 88,9 | 11,1 |
| 3 | 0,250 | 133318,5 | 163,3 | 109237,0 | 148,0 | 18129,2 | 60,7 | 127366,2 | 160,0 | 85,8 | 14,2 |

Tabela B9. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]=1x10⁻⁶ M e [H⁺]=10⁻² M (Solução 9). Continuação.

| | | | | | | | | | | | |
|----|--------|----------|-------|----------|-------|---------|------|----------|-------|------|------|
| 4 | 0,500 | 132139,1 | 162,6 | 107659,4 | 146,9 | 22371,4 | 67,3 | 130030,8 | 161,6 | 82,8 | 17,2 |
| 5 | 1,017 | 136684,1 | 165,4 | 98500,0 | 140,6 | 27212,0 | 74,2 | 125712,0 | 158,9 | 78,4 | 21,7 |
| 6 | 6,069 | 113704,3 | 150,8 | 72668,9 | 120,8 | 38171,7 | 87,7 | 110840,7 | 149,3 | 65,6 | 34,4 |
| 7 | 11,063 | 101173,2 | 142,3 | 55307,9 | 105,5 | 39003,3 | 88,7 | 94311,1 | 137,8 | 58,6 | 41,4 |
| 8 | 16,215 | 90350,7 | 134,5 | 45070,9 | 95,3 | 39155,7 | 88,8 | 84226,5 | 130,3 | 53,5 | 46,5 |
| 9 | 21,226 | 78642,0 | 125,5 | 37082,5 | 86,5 | 37173,7 | 86,6 | 74256,3 | 122,3 | 49,9 | 50,1 |
| 10 | 26,045 | 69075,7 | 117,6 | 30653,5 | 78,7 | 35678,9 | 84,8 | 66332,3 | 115,7 | 46,2 | 53,8 |
| 11 | 31,274 | 60965,8 | 110,5 | 24457,1 | 70,4 | 33612,7 | 82,3 | 58069,7 | 108,3 | 42,1 | 57,9 |
| 12 | 36,104 | 54511,4 | 104,5 | 20738,7 | 64,9 | 31283,7 | 79,5 | 52022,3 | 102,6 | 39,9 | 60,1 |
| 13 | 42,163 | 47250,7 | 97,3 | 15972,5 | 57,0 | 28399,3 | 75,7 | 44371,9 | 94,8 | 36,0 | 64,0 |
| 14 | 42,167 | 47250,7 | 97,3 | 15847,3 | 56,8 | 29004,7 | 76,5 | 44852,1 | 95,3 | 35,3 | 64,7 |
| 15 | 48,174 | 39837,0 | 89,3 | 13134,1 | 51,8 | 25310,7 | 71,6 | 38444,7 | 88,4 | 34,2 | 65,8 |
| 16 | 54,059 | 34721,9 | 83,4 | 10271,5 | 45,9 | 23037,9 | 68,3 | 33309,5 | 82,3 | 30,8 | 69,2 |
| 17 | 60,101 | 29993,1 | 77,5 | 8636,3 | 42,2 | 20655,5 | 64,7 | 29291,7 | 77,3 | 29,5 | 70,5 |
| 18 | 66,088 | 25705,7 | 71,8 | 6499,5 | 36,8 | 18004,3 | 60,5 | 24503,7 | 70,8 | 26,5 | 73,5 |
| 19 | 72,142 | 22744,2 | 67,5 | 5315,7 | 33,4 | 15777,3 | 56,7 | 21093,1 | 65,8 | 25,2 | 74,8 |
| 20 | 78,101 | 19142,5 | 62,0 | 4536,7 | 31,0 | 13839,7 | 53,1 | 18376,3 | 61,5 | 24,7 | 75,3 |
| 21 | 84,063 | 16567,9 | 57,7 | 3827,1 | 28,6 | 12019,3 | 49,6 | 15846,3 | 57,3 | 24,2 | 75,9 |
| 22 | 90,014 | 14124,0 | 53,3 | 3216,1 | 26,4 | 10695,1 | 46,8 | 13911,3 | 53,8 | 23,1 | 76,9 |

Tabela B10. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]=1x10⁻⁶ M e [H⁺]=10⁻³ M (Solução 10).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|-------|----------|------|----------|-------|------|------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 130154,8 | 161,4 | 122655,0 | 156,8 | 5371,8 | 33,6 | 128026,8 | 160,4 | 95,8 | 4,2 |
| 2 | 0,042 | 127236,3 | 159,6 | 119622,2 | 154,9 | 5673,8 | 34,5 | 125296,0 | 158,7 | 95,5 | 4,5 |
| 3 | 0,125 | 126928,4 | 159,4 | 116665,2 | 152,9 | 7544,0 | 39,6 | 124209,9 | 158,0 | 93,9 | 6,1 |
| 4 | 0,250 | 126293,0 | 159,0 | 115815,2 | 152,4 | 9106,0 | 43,3 | 124921,2 | 158,4 | 92,7 | 7,3 |
| 5 | 0,500 | 126982,6 | 159,4 | 113713,8 | 151,0 | 10554,0 | 46,6 | 124267,8 | 158,0 | 91,5 | 8,5 |
| 6 | 1,007 | 128145,1 | 160,1 | 109829,7 | 148,4 | 10731,9 | 47,0 | 120561,7 | 155,7 | 91,1 | 8,9 |
| 7 | 6,073 | 109909,4 | 148,3 | 88836,2 | 133,5 | 17597,4 | 59,8 | 106433,6 | 146,3 | 83,5 | 16,5 |
| 8 | 11,191 | 98099,5 | 140,1 | 75086,4 | 122,8 | 18064,6 | 60,6 | 93151,0 | 136,9 | 80,6 | 19,4 |
| 9 | 16,104 | 85296,6 | 130,7 | 64124,7 | 113,5 | 19359,1 | 62,7 | 83483,7 | 129,7 | 76,8 | 23,2 |
| 10 | 21,292 | 75719,0 | 123,1 | 53631,7 | 103,8 | 19329,5 | 62,6 | 72961,1 | 121,3 | 73,5 | 26,5 |
| 11 | 26,087 | 66308,9 | 115,2 | 45714,9 | 95,9 | 19018,1 | 62,1 | 64732,9 | 114,3 | 70,6 | 29,4 |
| 12 | 31,090 | 58608,5 | 108,3 | 38836,6 | 88,5 | 18120,3 | 60,7 | 56956,7 | 107,3 | 68,2 | 31,8 |
| 13 | 36,087 | 51985,7 | 102,0 | 32374,5 | 80,8 | 17343,9 | 59,4 | 49718,3 | 100,3 | 65,1 | 34,9 |
| 14 | 42,149 | 45080,7 | 95,0 | 27598,1 | 74,7 | 16093,9 | 57,2 | 43692,1 | 94,1 | 63,2 | 36,8 |
| 15 | 48,156 | 38775,1 | 88,1 | 22034,5 | 66,8 | 14583,1 | 54,5 | 36617,5 | 86,2 | 60,2 | 39,8 |
| 16 | 55,083 | 32813,6 | 81,1 | 18931,7 | 62,0 | 13051,1 | 51,6 | 31982,7 | 80,7 | 59,2 | 40,8 |
| 17 | 55,083 | 32813,6 | 81,1 | 19617,9 | 63,1 | 12922,5 | 51,4 | 32540,3 | 81,4 | 60,3 | 39,7 |
| 18 | 60,008 | 28863,0 | 76,1 | 16643,9 | 58,2 | 12033,5 | 49,6 | 28677,3 | 76,5 | 58,0 | 42,0 |
| 19 | 66,045 | 25003,6 | 70,8 | 13770,5 | 53,0 | 10623,9 | 46,7 | 24394,3 | 70,7 | 56,5 | 43,6 |
| 20 | 72,056 | 21242,2 | 65,3 | 11187,8 | 47,9 | 9450,8 | 44,1 | 20638,6 | 65,1 | 54,2 | 45,8 |
| 21 | 78,052 | 18262,6 | 60,5 | 9590,6 | 44,4 | 8424,2 | 41,7 | 18014,8 | 60,9 | 53,2 | 46,8 |
| 22 | 84,094 | 15619,6 | 56,0 | 8105,9 | 40,9 | 7413,9 | 39,2 | 15519,9 | 56,7 | 52,2 | 47,8 |
| 23 | 90,073 | 13542,5 | 52,2 | 6485,9 | 36,8 | 6742,7 | 37,5 | 13228,5 | 52,5 | 49,0 | 51,0 |

Tabela B11. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]=1x10⁻⁶ M e [H⁺]=10⁻⁴ M (Solução 11).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|-------|----------|------|----------|-------|------|------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 125579,1 | 158,5 | 115138,3 | 151,9 | 5074,9 | 32,8 | 120213,3 | 155,4 | 95,8 | 4,2 |
| 2 | 0,042 | 121169,1 | 155,7 | 108218,1 | 147,3 | 5018,1 | 32,6 | 113236,3 | 150,9 | 95,6 | 4,4 |
| 3 | 0,125 | 121357,7 | 155,8 | 108042,7 | 147,2 | 4973,9 | 32,4 | 113016,7 | 150,7 | 95,6 | 4,4 |
| 4 | 0,250 | 121179,5 | 155,7 | 110182,1 | 148,6 | 6497,1 | 36,8 | 116679,3 | 153,1 | 94,4 | 5,6 |
| 5 | 0,500 | 119113,7 | 154,4 | 107772,9 | 147,0 | 8121,9 | 41,0 | 115894,9 | 152,6 | 93,0 | 7,0 |
| 6 | 1,042 | 117925,7 | 153,6 | 108704,0 | 147,6 | 7287,4 | 38,9 | 115991,4 | 152,7 | 93,7 | 6,3 |
| 7 | 6,177 | 103618,4 | 144,0 | 89773,5 | 134,2 | 8179,5 | 41,2 | 97952,9 | 140,4 | 91,7 | 8,4 |
| 8 | 11,441 | 90344,1 | 134,5 | 75708,5 | 123,3 | 10500,7 | 46,5 | 86209,1 | 131,8 | 87,8 | 12,2 |
| 9 | 16,111 | 79163,6 | 125,9 | 67539,4 | 116,5 | 8371,2 | 41,6 | 75910,6 | 123,7 | 89,0 | 11,0 |
| 10 | 21,059 | 68462,4 | 117,1 | 57095,6 | 107,1 | 7800,8 | 40,2 | 64896,4 | 114,4 | 88,0 | 12,0 |
| 11 | 26,156 | 60952,6 | 110,5 | 49107,3 | 99,4 | 7603,5 | 39,7 | 56710,7 | 107,0 | 86,6 | 13,4 |

Tabela B11. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]= 1×10^{-6} M e [H⁺]= 10^{-4} M (Solução 11). Continuação.

| | | | | | | | | | | | |
|----|--------|---------|-------|---------|------|--------|------|---------|-------|------|------|
| 12 | 31,099 | 54446,9 | 104,4 | 43532,7 | 93,6 | 7103,6 | 38,5 | 50636,1 | 101,2 | 86,0 | 14,0 |
| 13 | 36,111 | 47030,8 | 97,1 | 36505,9 | 85,8 | 6645,7 | 37,3 | 43151,7 | 93,5 | 84,6 | 15,4 |
| 14 | 42,118 | 39637,7 | 89,1 | 32079,5 | 80,5 | 5972,9 | 35,4 | 38052,5 | 87,9 | 84,3 | 15,7 |
| 15 | 48,069 | 33459,3 | 81,9 | 25569,8 | 71,9 | 5464,8 | 33,9 | 31034,6 | 79,5 | 82,4 | 17,6 |
| 16 | 48,069 | 33459,3 | 81,9 | 28098,2 | 75,3 | 5094,8 | 32,8 | 33193,0 | 82,2 | 84,7 | 15,4 |
| 17 | 54,097 | 28531,0 | 75,6 | 22495,7 | 67,5 | 4834,1 | 32,0 | 27329,9 | 74,7 | 82,3 | 17,7 |
| 18 | 54,097 | 28531,0 | 75,6 | 21590,7 | 66,1 | 4834,1 | 32,0 | 26424,9 | 73,5 | 81,7 | 18,3 |
| 19 | 60,080 | 23740,6 | 69,0 | 17748,3 | 60,0 | 4262,5 | 30,1 | 22010,7 | 67,2 | 80,6 | 19,4 |
| 20 | 66,122 | 20103,9 | 63,5 | 15391,5 | 56,0 | 3655,5 | 28,0 | 19046,9 | 62,6 | 80,8 | 19,2 |
| 21 | 72,097 | 17177,4 | 58,7 | 12864,5 | 51,3 | 3201,9 | 26,4 | 16066,3 | 57,6 | 80,1 | 19,9 |
| 22 | 78,104 | 14524,1 | 54,0 | 10780,1 | 47,0 | 2793,5 | 24,7 | 13573,7 | 53,1 | 79,4 | 20,6 |
| 23 | 85,133 | 12274,6 | 49,7 | 9113,5 | 43,3 | 2415,5 | 23,2 | 11529,1 | 49,1 | 79,1 | 21,0 |

Tabela B12. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]= 1×10^{-6} M e [H⁺]= 10^{-5} M (Solução 12).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % Cr(VI)Cr(III) | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------------|----------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 121449,7 | 155,9 | 108842,7 | 147,7 | 5278,1 | 33,4 | 114120,9 | 151,5 | 95,4 | 4,6 |
| 2 | 0,042 | 116920,5 | 153,0 | 99039,3 | 140,9 | 7442,9 | 39,3 | 106482,3 | 146,3 | 93,0 | 7,0 |
| 3 | 0,125 | 115732,1 | 152,2 | 101458,1 | 142,6 | 5808,1 | 34,9 | 107266,3 | 146,9 | 94,6 | 5,4 |
| 4 | 0,250 | 114357,5 | 151,3 | 102263,9 | 143,2 | 7771,5 | 40,1 | 110035,5 | 148,7 | 92,9 | 7,1 |
| 5 | 0,500 | 114249,1 | 151,2 | 98744,5 | 140,7 | 7705,1 | 40,0 | 106449,7 | 146,3 | 92,8 | 7,2 |
| 6 | 1,042 | 110782,1 | 148,9 | 98699,3 | 140,7 | 6924,9 | 38,0 | 105624,3 | 145,7 | 93,4 | 6,6 |
| 7 | 6,031 | 98498,1 | 140,4 | 81023,9 | 127,5 | 5376,3 | 33,7 | 86400,3 | 131,9 | 93,8 | 6,2 |
| 8 | 11,177 | 85884,8 | 131,1 | 77255,7 | 124,5 | 3938,1 | 29,1 | 81193,9 | 127,9 | 95,2 | 4,9 |
| 9 | 16,188 | 75550,9 | 123,0 | 65869,8 | 115,0 | 3148,6 | 26,3 | 69018,4 | 118,0 | 95,4 | 4,6 |
| 10 | 21,198 | 67128,0 | 115,9 | 57645,3 | 107,7 | 2756,3 | 24,8 | 60401,5 | 110,5 | 95,4 | 4,6 |
| 11 | 26,122 | 57772,5 | 107,6 | 51492,9 | 101,8 | 2675,7 | 24,4 | 54168,5 | 104,6 | 95,1 | 4,9 |
| 12 | 31,076 | 50810,4 | 100,9 | 45194,4 | 95,4 | 2156,0 | 22,1 | 47350,4 | 97,9 | 95,5 | 4,6 |
| 13 | 37,191 | 42648,4 | 92,4 | 38031,8 | 87,6 | 1778,4 | 20,4 | 39810,2 | 89,9 | 95,5 | 4,5 |
| 14 | 44,153 | 36418,9 | 85,4 | 32678,9 | 81,2 | 1822,1 | 20,5 | 34500,9 | 83,7 | 94,7 | 5,3 |
| 15 | 49,158 | 31800,6 | 79,8 | 28674,8 | 76,1 | 1399,6 | 18,3 | 30074,4 | 78,3 | 95,4 | 4,7 |
| 16 | 49,158 | 31800,6 | 79,8 | 30301,2 | 78,2 | 1566,8 | 19,2 | 31868,0 | 80,5 | 95,1 | 4,9 |
| 17 | 55,097 | 27253,8 | 73,9 | 24359,9 | 70,2 | 1440,1 | 18,5 | 25800,1 | 72,6 | 94,4 | 5,6 |
| 18 | 61,052 | 23184,4 | 68,2 | 20471,4 | 64,4 | 1266,8 | 17,6 | 21738,2 | 66,8 | 94,2 | 5,8 |
| 19 | 67,074 | 20085,8 | 63,5 | 17414,5 | 59,5 | 990,1 | 15,9 | 18404,5 | 61,6 | 94,6 | 5,4 |
| 20 | 73,201 | 17006,3 | 58,4 | 14968,6 | 55,2 | 952,8 | 15,7 | 15921,4 | 57,4 | 94,0 | 6,0 |
| 21 | 79,050 | 14825,9 | 54,6 | 13000,1 | 51,5 | 753,5 | 14,3 | 13753,5 | 53,5 | 94,5 | 5,5 |
| 22 | 84,174 | 12272,2 | 49,7 | 10780,9 | 47,0 | 642,9 | 13,5 | 11423,9 | 48,9 | 94,4 | 5,6 |
| 23 | 91,267 | 10598,1 | 46,2 | 8974,1 | 43,0 | 551,9 | 12,8 | 9525,9 | 44,9 | 94,2 | 5,8 |

Tabela B13. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]= 1×10^{-5} M e [H⁺]= 10^{-4} M (Solução 13).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % Cr(VI)Cr(III) | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------------|----------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 139386,7 | 167,0 | 137059,7 | 165,7 | 6057,1 | 35,7 | 143116,7 | 169,5 | 95,8 | 4,2 |
| 2 | 0,042 | 141669,5 | 168,4 | 137931,5 | 166,3 | 5624,5 | 34,4 | 143555,9 | 168,9 | 96,1 | 3,9 |
| 3 | 0,125 | 142093,9 | 168,6 | 133369,7 | 163,5 | 6325,3 | 36,4 | 139694,9 | 167,5 | 95,5 | 4,5 |
| 4 | 0,250 | 140610,9 | 167,7 | 130712,7 | 161,9 | 8857,5 | 42,8 | 139570,1 | 167,4 | 93,7 | 6,4 |
| 5 | 0,500 | 137489,5 | 165,9 | 127389,1 | 159,8 | 8598,5 | 42,2 | 135987,5 | 165,3 | 93,7 | 6,3 |
| 6 | 1,160 | 136689,1 | 165,4 | 126968,9 | 159,5 | 9996,1 | 45,4 | 136964,9 | 165,9 | 92,7 | 7,3 |
| 7 | 6,063 | 118725,4 | 154,1 | 104475,7 | 144,8 | 6671,7 | 37,3 | 111147,5 | 149,5 | 94,0 | 6,0 |
| 8 | 11,132 | 106548,7 | 146,0 | 92952,9 | 136,6 | 4926,3 | 32,3 | 97879,1 | 140,3 | 95,0 | 5,0 |
| 9 | 16,102 | 93654,4 | 136,9 | 81037,9 | 127,5 | 4366,3 | 30,5 | 85404,1 | 131,1 | 94,9 | 5,1 |
| 10 | 22,089 | 79684,6 | 126,3 | 70617,4 | 119,1 | 3624,4 | 28,0 | 74241,8 | 122,3 | 95,1 | 4,9 |
| 11 | 28,200 | 68108,2 | 116,8 | 59067,8 | 109,0 | 2824,4 | 25,0 | 61892,2 | 111,8 | 95,4 | 4,6 |
| 12 | 35,167 | 57782,9 | 107,6 | 52181,1 | 102,4 | 2635,3 | 24,1 | 54816,3 | 105,2 | 95,2 | 4,8 |
| 13 | 40,178 | 51373,4 | 101,4 | 45422,2 | 95,6 | 2202,0 | 22,3 | 47624,2 | 98,2 | 95,4 | 4,6 |
| 14 | 46,113 | 43733,6 | 93,6 | 39063,7 | 88,7 | 1917,1 | 20,9 | 40980,9 | 91,1 | 95,3 | 4,7 |
| 15 | 52,066 | 37944,0 | 87,2 | 33881,0 | 82,7 | 1588,6 | 19,3 | 35469,6 | 84,9 | 95,5 | 4,5 |
| 16 | 58,090 | 32578,8 | 80,8 | 28980,9 | 76,5 | 1392,1 | 18,3 | 30372,9 | 78,7 | 95,4 | 4,6 |
| 17 | 58,090 | 32578,8 | 80,8 | 31083,9 | 79,2 | 1706,3 | 19,9 | 32790,1 | 81,7 | 94,8 | 5,2 |
| 18 | 64,212 | 27826,1 | 74,7 | 25239,0 | 71,4 | 1540,6 | 19,1 | 26779,6 | 73,9 | 94,3 | 5,8 |

Tabela B13. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]=1x10⁻⁵ M e [H⁺]=10⁻⁴ M (Solução 13) Continuação.

| | | | | | | | | | | | |
|----|--------|---------|------|---------|------|--------|------|---------|------|------|-----|
| 19 | 70,066 | 24139,1 | 69,6 | 21276,9 | 65,7 | 1435,7 | 18,5 | 22712,5 | 68,2 | 93,7 | 6,3 |
| 20 | 76,191 | 20600,0 | 64,3 | 18836,3 | 61,8 | 1401,9 | 18,3 | 20238,3 | 64,5 | 93,1 | 6,9 |
| 21 | 82,288 | 17258,5 | 58,9 | 15342,5 | 55,9 | 1152,7 | 16,9 | 16495,1 | 58,4 | 93,0 | 7,0 |
| 22 | 88,135 | 14711,4 | 54,4 | 13195,1 | 51,9 | 807,3 | 14,7 | 14002,3 | 53,9 | 94,2 | 5,8 |
| 23 | 95,076 | 12540,1 | 50,2 | 11418,9 | 48,4 | 533,1 | 12,7 | 11951,9 | 50,0 | 95,5 | 4,5 |

Tabela B14. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]=1x10⁻⁵ M e [H⁺]=10⁻³ M (Solução 14).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % Cr(VI)/Cr(III) | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|-------|----------|------|----------|-------|---------------------|------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | | |
| 1 | 0,000 | 134041,0 | 163,8 | 127528,3 | 159,9 | 7078,9 | 38,4 | 134607,1 | 164,4 | 94,7 | 5,3 |
| 2 | 0,042 | 134745,2 | 164,2 | 120772,1 | 155,6 | 8712,9 | 42,5 | 129484,9 | 161,3 | 93,3 | 6,7 |
| 3 | 0,125 | 132486,4 | 162,8 | 123712,3 | 157,5 | 8395,1 | 41,7 | 132107,3 | 162,9 | 93,7 | 6,4 |
| 4 | 0,250 | 132521,4 | 162,8 | 121281,5 | 155,9 | 8714,7 | 42,5 | 129996,1 | 161,6 | 93,3 | 6,7 |
| 5 | 0,500 | 130935,0 | 161,9 | 119182,7 | 154,6 | 9840,7 | 45,0 | 129023,3 | 161,0 | 92,4 | 7,6 |
| 6 | 1,042 | 128165,9 | 160,2 | 117885,1 | 153,8 | 9133,3 | 43,5 | 127018,5 | 159,8 | 92,8 | 7,2 |
| 7 | 6,167 | 113157,9 | 150,5 | 98676,7 | 140,7 | 9163,7 | 43,5 | 107840,3 | 147,3 | 91,5 | 8,5 |
| 8 | 11,208 | 99904,8 | 141,4 | 84357,2 | 130,1 | 8418,4 | 41,8 | 92775,6 | 136,7 | 90,9 | 9,1 |
| 9 | 16,115 | 88762,9 | 133,3 | 77349,6 | 124,6 | 7165,8 | 38,6 | 84515,4 | 130,5 | 91,5 | 8,5 |
| 10 | 22,115 | 76539,0 | 123,8 | 64943,1 | 114,2 | 6868,5 | 37,9 | 71811,7 | 120,3 | 90,4 | 9,6 |
| 11 | 28,115 | 65574,3 | 114,6 | 54927,5 | 105,1 | 6249,9 | 36,2 | 61177,5 | 111,1 | 89,8 | 10,2 |
| 12 | 34,073 | 56660,5 | 106,5 | 48470,0 | 98,7 | 5727,2 | 34,7 | 54197,2 | 104,7 | 89,4 | 10,6 |
| 13 | 40,101 | 48274,0 | 98,3 | 41020,1 | 90,9 | 5082,3 | 32,7 | 46102,5 | 96,6 | 89,0 | 11,0 |
| 14 | 46,201 | 41778,8 | 91,5 | 36721,9 | 86,0 | 4474,3 | 30,8 | 41196,1 | 91,4 | 89,1 | 10,9 |
| 15 | 52,125 | 35637,5 | 84,5 | 29287,5 | 76,9 | 4213,5 | 30,0 | 33500,9 | 82,5 | 87,4 | 12,6 |
| 16 | 58,101 | 30714,6 | 78,5 | 25756,5 | 72,2 | 3849,7 | 28,7 | 29606,1 | 77,7 | 87,0 | 13,0 |
| 17 | 64,108 | 26409,1 | 72,8 | 21928,1 | 66,6 | 3512,3 | 27,5 | 25440,5 | 72,1 | 86,2 | 13,8 |
| 18 | 71,137 | 22112,8 | 66,6 | 18375,3 | 61,1 | 2994,7 | 25,6 | 21369,9 | 66,2 | 86,0 | 14,0 |
| 19 | 82,083 | 16509,7 | 57,6 | 13417,1 | 52,3 | 2089,5 | 21,8 | 15506,7 | 56,7 | 86,5 | 13,5 |
| 20 | 88,128 | 14127,3 | 53,3 | 11649,4 | 48,8 | 1900,8 | 20,8 | 13550,2 | 53,1 | 86,0 | 14,0 |
| 21 | 94,083 | 12331,9 | 49,8 | 10168,4 | 45,7 | 1675,2 | 19,8 | 11843,6 | 49,8 | 85,9 | 14,1 |

Tabela B15. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]=1x10⁻⁵ M e [H⁺]=10⁻² M (Solução 15).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % Cr(VI)/Cr(III) | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|-------|----------|------|----------|-------|---------------------|------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | | |
| 1 | 0,000 | 130725,6 | 161,7 | 113798,2 | 151,1 | 12715,0 | 51,0 | 126513,2 | 159,4 | 90,0 | 10,1 |
| 2 | 0,042 | 130133,0 | 161,4 | 103459,2 | 144,1 | 13116,8 | 51,8 | 116576,0 | 153,1 | 88,8 | 11,3 |
| 3 | 0,125 | 130184,2 | 161,4 | 110677,0 | 149,0 | 19064,6 | 62,2 | 129741,6 | 161,5 | 85,3 | 14,7 |
| 4 | 0,250 | 128689,4 | 160,5 | 110384,2 | 148,8 | 17352,6 | 59,4 | 127736,8 | 160,2 | 86,4 | 13,6 |
| 5 | 0,500 | 128503,6 | 160,4 | 108406,8 | 147,4 | 18090,0 | 60,6 | 126496,8 | 159,4 | 85,7 | 14,3 |
| 6 | 1,042 | 126513,2 | 159,1 | 103911,5 | 144,4 | 18722,5 | 61,7 | 122634,1 | 157,0 | 84,7 | 15,3 |
| 7 | 6,153 | 110113,9 | 148,4 | 83840,5 | 129,7 | 17847,9 | 60,2 | 101688,3 | 143,0 | 82,5 | 17,6 |
| 8 | 11,271 | 96654,2 | 139,1 | 75126,9 | 122,8 | 15667,5 | 56,5 | 90794,3 | 135,2 | 82,7 | 17,3 |
| 9 | 16,104 | 86198,4 | 131,4 | 65571,5 | 114,8 | 14468,3 | 54,3 | 80039,7 | 127,0 | 81,9 | 18,1 |
| 10 | 22,174 | 74729,1 | 122,3 | 56729,1 | 106,8 | 13443,5 | 52,4 | 70172,7 | 119,0 | 80,8 | 19,2 |
| 11 | 28,165 | 63151,0 | 112,4 | 47327,1 | 97,6 | 12424,1 | 50,4 | 59751,1 | 109,9 | 79,2 | 20,8 |
| 12 | 34,066 | 55191,5 | 105,1 | 42057,5 | 92,0 | 11154,7 | 47,8 | 53212,3 | 103,7 | 79,0 | 21,0 |
| 13 | 40,108 | 47734,3 | 97,8 | 36250,9 | 85,5 | 9895,1 | 45,1 | 46145,9 | 96,7 | 78,6 | 21,4 |
| 14 | 46,096 | 41029,1 | 90,7 | 30446,9 | 78,4 | 8949,9 | 42,9 | 39396,7 | 89,4 | 77,3 | 22,7 |
| 15 | 52,125 | 35502,2 | 84,3 | 25074,7 | 71,2 | 7818,5 | 40,2 | 32893,3 | 81,8 | 76,2 | 23,8 |
| 16 | 52,125 | 35502,2 | 84,3 | 26989,7 | 73,8 | 7909,5 | 40,5 | 34899,3 | 84,2 | 77,3 | 22,7 |
| 17 | 58,108 | 30531,5 | 78,2 | 22248,1 | 67,1 | 7347,5 | 39,0 | 29595,5 | 77,6 | 75,2 | 24,8 |
| 18 | 58,108 | 30531,5 | 78,2 | 22010,9 | 66,7 | 7347,5 | 39,0 | 29358,3 | 77,3 | 75,0 | 25,0 |
| 19 | 64,083 | 26254,9 | 72,6 | 18031,1 | 60,5 | 6621,3 | 37,1 | 24652,3 | 71,0 | 73,1 | 26,9 |
| 20 | 70,069 | 22389,4 | 67,0 | 17100,1 | 58,9 | 5588,5 | 34,2 | 22688,7 | 68,2 | 75,4 | 24,6 |
| 21 | 78,160 | 18146,1 | 60,4 | 13201,0 | 51,9 | 4885,4 | 32,2 | 18086,4 | 61,1 | 73,0 | 27,0 |
| 22 | 82,125 | 16179,6 | 57,0 | 11640,3 | 48,8 | 4399,5 | 30,6 | 16039,9 | 57,6 | 72,6 | 27,4 |
| 23 | 88,104 | 14042,5 | 53,1 | 10145,6 | 45,7 | 3878,8 | 28,8 | 14024,4 | 54,0 | 72,3 | 27,7 |
| 24 | 94,083 | 12150,8 | 49,4 | 8673,3 | 42,3 | 3383,3 | 27,0 | 12056,7 | 50,2 | 71,9 | 28,1 |

Tabela B16. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]= 1×10^{-5} M e [H⁺]= 10^{-1} M (Solução 16).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % Cr(VI)Cr(III) | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------------|------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | | |
| 1 | 0,000 | 125178,3 | 158,3 | 111438,2 | 149,5 | 7233,8 | 38,8 | 118672,0 | 154,4 | 93,9 | 6,1 |
| 2 | 0,042 | 124156,1 | 157,6 | 110092,6 | 148,6 | 10613,6 | 46,7 | 120706,2 | 155,8 | 91,2 | 8,8 |
| 3 | 0,125 | 125774,7 | 158,7 | 106710,2 | 146,3 | 8689,6 | 42,4 | 115399,8 | 152,3 | 92,5 | 7,5 |
| 4 | 0,250 | 123496,3 | 157,2 | 102996,8 | 143,7 | 10428,8 | 46,3 | 113425,6 | 151,0 | 90,8 | 9,2 |
| 5 | 0,500 | 123753,1 | 157,4 | 101270,6 | 142,5 | 12335,8 | 50,3 | 113606,4 | 151,1 | 89,1 | 10,9 |
| 6 | 1,040 | 121954,3 | 156,2 | 99632,7 | 141,4 | 12003,7 | 49,6 | 111636,3 | 149,8 | 89,3 | 10,8 |
| 7 | 6,206 | 108183,9 | 147,1 | 77227,3 | 124,5 | 16167,3 | 57,4 | 93394,5 | 137,1 | 82,7 | 17,3 |
| 8 | 11,085 | 94316,7 | 137,4 | 68924,5 | 117,7 | 16159,7 | 57,4 | 85084,3 | 130,9 | 81,0 | 19,0 |
| 9 | 16,089 | 83012,5 | 128,9 | 58252,3 | 108,2 | 16829,3 | 58,5 | 75081,5 | 123,0 | 77,6 | 22,4 |
| 10 | 21,113 | 74325,2 | 122,0 | 50454,0 | 100,7 | 15857,2 | 56,8 | 66311,2 | 115,7 | 76,1 | 23,9 |
| 11 | 26,160 | 63995,4 | 113,2 | 43402,1 | 93,5 | 15506,9 | 56,2 | 58908,9 | 109,1 | 73,7 | 26,3 |
| 12 | 31,088 | 58124,5 | 107,9 | 36889,0 | 86,2 | 14806,8 | 54,9 | 51695,8 | 102,2 | 71,4 | 28,6 |
| 13 | 37,113 | 50046,6 | 100,1 | 31231,4 | 79,4 | 14005,4 | 53,4 | 45236,8 | 95,7 | 69,0 | 31,0 |
| 14 | 43,102 | 42698,9 | 92,5 | 25425,1 | 71,7 | 12991,7 | 51,5 | 38416,9 | 88,3 | 66,2 | 33,8 |
| 15 | 49,057 | 36815,7 | 85,9 | 21431,3 | 65,9 | 11873,5 | 49,3 | 33304,7 | 82,3 | 64,4 | 35,7 |
| 16 | 55,113 | 31372,8 | 79,3 | 17536,1 | 59,7 | 11218,1 | 47,9 | 28754,3 | 76,6 | 61,0 | 39,0 |
| 17 | 55,113 | 31372,8 | 79,3 | 18583,3 | 61,4 | 10904,3 | 47,3 | 29487,7 | 77,5 | 63,0 | 37,0 |
| 18 | 61,026 | 28010,0 | 74,9 | 14656,7 | 54,6 | 10246,9 | 45,9 | 24903,7 | 71,3 | 58,9 | 41,2 |
| 19 | 61,026 | 28010,0 | 74,9 | 14430,7 | 54,2 | 10246,9 | 45,9 | 24677,7 | 71,0 | 58,5 | 41,5 |
| 20 | 67,251 | 23672,2 | 68,9 | 11544,7 | 48,6 | 9259,5 | 43,7 | 20804,1 | 65,4 | 55,5 | 44,5 |
| 21 | 73,123 | 20445,9 | 64,1 | 9776,5 | 44,9 | 8679,5 | 42,3 | 18455,9 | 61,7 | 53,0 | 47,0 |
| 22 | 79,095 | 16980,4 | 58,4 | 7759,9 | 40,1 | 7408,9 | 39,3 | 15168,7 | 56,2 | 51,2 | 48,8 |
| 23 | 85,081 | 14682,2 | 54,3 | 6556,9 | 37,0 | 6598,1 | 37,1 | 13154,9 | 52,4 | 49,8 | 50,2 |
| 24 | 91,113 | 12586,0 | 50,3 | 5530,9 | 34,1 | 5975,9 | 35,3 | 11506,7 | 49,1 | 48,1 | 51,9 |

Tabela B17. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]= 1×10^{-5} M e [H⁺]=1 M (Solução 17).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % Cr(VI)Cr(III) | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|----------|----------|----------|---------|----------|--------------------|------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | | |
| 1 | 0,000 | 74544,2 | 122,2 | 68077,3 | 116,9 | 5686,9 | 34,6 | 73764,1 | 122,0 | 92,3 | 7,7 |
| 2 | 0,042 | 76697,2 | 123,9 | 59132,1 | 109,0 | 9666,5 | 44,7 | 68798,5 | 117,8 | 86,0 | 14,1 |
| 3 | 0,125 | 72499,8 | 120,5 | 57268,3 | 107,3 | 10358,1 | 46,2 | 67626,3 | 116,8 | 84,7 | 15,3 |
| 4 | 0,250 | 71722,2 | 119,8 | 52173,1 | 102,5 | 14068,9 | 53,6 | 66241,9 | 115,6 | 78,8 | 21,2 |
| 5 | 0,500 | 72345,2 | 120,4 | 45918,5 | 96,2 | 21485,9 | 66,0 | 67404,3 | 116,6 | 68,1 | 31,9 |
| 6 | 1,083 | 71757,5 | 119,9 | 27057,9 | 74,0 | 37721,5 | 87,2 | 64779,3 | 114,3 | 41,8 | 58,2 |
| 7 | 2,063 | 70455,8 | 118,8 | 4421,2 | 30,7 | 62467,0 | 112,0 | 66888,2 | 116,2 | 6,6 | 93,4 |
| 8 | 3,149 | 67814,4 | 116,5 | 379,5 | 11,6 | 64469,1 | 113,8 | 64848,5 | 114,4 | 0,6 | 99,4 |
| 9 | 4,099 | 68002,0 | 116,7 | 416,5 | 11,9 | 62238,7 | 111,8 | 62655,1 | 112,5 | 0,7 | 99,3 |

Tabela B18. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]= 1×10^{-5} M e [H⁺]=2 M (Solução 18).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % Cr(VI)Cr(III) | |
|-----|-----------------|------------|------|------------------|----------|----------|----------|---------|----------|--------------------|------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | | |
| 1 | 0,000 | 30749,0 | 78,5 | 25824,1 | 72,3 | 4759,5 | 31,8 | 30583,5 | 79,0 | 84,4 | 15,6 |
| 2 | 0,042 | 31081,2 | 78,9 | 23014,3 | 68,3 | 3049,5 | 25,9 | 26063,7 | 73,0 | 88,3 | 11,7 |
| 3 | 0,125 | 30815,8 | 78,6 | 22367,1 | 67,3 | 5987,1 | 35,5 | 28354,1 | 76,1 | 78,9 | 21,1 |
| 4 | 0,250 | 30815,8 | 78,6 | 21124,1 | 65,5 | 7728,5 | 40,1 | 28852,5 | 76,7 | 73,2 | 26,8 |
| 5 | 0,500 | 30674,4 | 78,4 | 17366,5 | 59,4 | 11562,3 | 48,7 | 28928,7 | 76,8 | 60,0 | 40,0 |
| 6 | 1,076 | 30222,8 | 77,8 | 12242,1 | 50,0 | 16461,3 | 57,9 | 28703,5 | 76,5 | 42,7 | 57,4 |
| 7 | 2,090 | 29648,6 | 77,1 | 6321,3 | 36,3 | 21213,1 | 65,5 | 27534,3 | 74,9 | 23,0 | 77,0 |
| 8 | 3,042 | 28899,4 | 76,1 | 3043,3 | 25,8 | 24653,7 | 70,6 | 27696,9 | 75,2 | 11,0 | 89,0 |
| 9 | 5,083 | 27681,3 | 74,5 | 140,0 | 9,0 | 26008,2 | 72,5 | 26148,2 | 73,0 | 0,5 | 99,5 |

Tabela B19. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]= 2×10^{-6} M e [H⁺]=1 M (Solução 19).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % Cr(VI)Cr(III) | |
|-----|-----------------|------------|------|------------------|----------|----------|----------|---------|----------|--------------------|------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | | |
| 1 | 0 | 14534,7 | 54,1 | 8613,8 | 42,2 | 3449,2 | 27,3 | 12063,0 | 50,3 | 71,4 | 28,6 |
| 2 | 0,042 | 14064,5 | 53,2 | 11337,8 | 48,2 | 1836,0 | 20,6 | 13173,8 | 52,4 | 86,1 | 13,9 |
| 3 | 0,125 | 13868,7 | 52,8 | 9423,2 | 44,1 | 2160,6 | 22,1 | 11583,8 | 49,3 | 81,4 | 18,7 |

Tabela B19. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]=2x10⁻⁶ M e [H⁺]=1 M (Solução 19). Continuação.

| | | | | | | | | | | | |
|----|-------|---------|-------|---------|------|---------|------|---------|------|------|------|
| 4 | 0,250 | 13669,3 | 52,4 | 10395,4 | 46,2 | 3921,0 | 29,0 | 14316,4 | 54,6 | 72,6 | 27,4 |
| 5 | 0,500 | 13566,3 | 52,2 | 9309,8 | 43,8 | 3592,6 | 27,9 | 12902,4 | 51,9 | 72,2 | 27,8 |
| 6 | 1,083 | 13386,3 | 51,9 | 7409,3 | 39,2 | 5156,5 | 33,0 | 12565,9 | 51,3 | 59,0 | 41,0 |
| 7 | 2,089 | 13068,4 | 51,3 | 4014,7 | 29,4 | 6858,7 | 37,8 | 10873,3 | 47,9 | 36,9 | 63,1 |
| 8 | 3,083 | 12642,8 | 50,4 | 3361,2 | 27,0 | 8761,8 | 42,5 | 12123,0 | 50,4 | 27,7 | 72,3 |
| 9 | 4,083 | 12386,3 | 59,9 | 1820,7 | 20,5 | 10033,1 | 45,5 | 11853,7 | 49,8 | 15,4 | 84,6 |
| 10 | 6,096 | 11812,4 | 58,81 | 122,9 | 9,2 | 11351,7 | 48,3 | 11474,7 | 49,1 | 1,1 | 98,9 |

Tabela B20. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]=2x10⁻⁵ M e [H⁺]=1 M (Solução 20).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % Cr(VI) Cr(III) | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|-------|----------|-------|---------|-------|---------------------|---------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | Cr(VI) | Cr(III) |
| 1 | 0,000 | 72005,0 | 120,1 | 64943,3 | 114,2 | 6457,9 | 36,7 | 71401,3 | 120,0 | 91,0 | 9,0 |
| 2 | 0,042 | 71767,8 | 119,9 | 60419,5 | 110,2 | 6454,1 | 36,7 | 66873,7 | 116,1 | 90,4 | 9,7 |
| 3 | 0,125 | 72636,8 | 120,6 | 56155,5 | 106,2 | 10651,3 | 46,7 | 66806,9 | 116,1 | 84,1 | 15,9 |
| 4 | 0,250 | 73341,4 | 121,2 | 52305,9 | 102,5 | 14504,7 | 54,4 | 66810,7 | 116,1 | 78,3 | 21,7 |
| 5 | 0,500 | 72215,2 | 120,2 | 48311,5 | 98,6 | 17990,1 | 60,4 | 66301,7 | 115,6 | 72,9 | 27,1 |
| 6 | 1,059 | 69811,7 | 118,2 | 41804,1 | 91,7 | 23893,3 | 69,5 | 65697,3 | 115,1 | 63,6 | 36,4 |
| 7 | 2,052 | 65818,9 | 114,8 | 24360,1 | 70,2 | 34758,5 | 83,7 | 59118,5 | 109,2 | 41,2 | 58,8 |
| 8 | 3,087 | 67515,0 | 116,3 | 22789,1 | 67,9 | 38223,1 | 87,7 | 61012,3 | 111,0 | 37,4 | 62,6 |
| 9 | 6,125 | 64625,6 | 113,7 | 9950,9 | 45,2 | 48908,1 | 99,2 | 58858,9 | 109,0 | 16,9 | 83,1 |
| 10 | 8,176 | 59840,4 | 109,5 | 4862,7 | 32,0 | 50831,7 | 101,1 | 55694,5 | 106,0 | 8,7 | 91,3 |
| 11 | 10,042 | 57015,4 | 106,8 | 1884,3 | 20,8 | 51384,5 | 101,6 | 53268,9 | 103,7 | 3,5 | 96,5 |
| 12 | 12,125 | 54342,7 | 104,3 | 470,3 | 12,3 | 50177,9 | 100,5 | 50648,1 | 101,2 | 0,9 | 99,1 |
| 13 | 14,271 | 51172,7 | 101,2 | 357,1 | 11,2 | 47272,5 | 97,5 | 47629,5 | 98,2 | 0,8 | 99,3 |
| 14 | 16,056 | 49130,5 | 99,2 | 74,0 | 8,5 | 47713,6 | 98,0 | 47787,6 | 98,3 | 0,2 | 99,9 |

Tabela B21. Especificação Cr(VI)/Cr(III), [Cr(VI)]=4x10⁻⁶ M e [H⁺]=2 M (Solução 21).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % Cr(VI) Cr(III) | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|-------|----------|-------|---------|-------|---------------------|---------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | Cr(VI) | Cr(III) |
| 1 | 0,000 | 75094,4 | 122,6 | 59238,0 | 109,1 | 10594,8 | 46,7 | 69832,6 | 118,7 | 84,8 | 15,2 |
| 2 | 0,042 | 72239,2 | 120,3 | 49038,2 | 99,3 | 14035,8 | 53,5 | 63074,0 | 112,8 | 77,8 | 22,3 |
| 3 | 0,125 | 69376,0 | 117,9 | 46667,4 | 96,9 | 17125,8 | 59,0 | 63793,2 | 113,5 | 73,2 | 26,9 |
| 4 | 0,250 | 70003,0 | 118,4 | 41167,6 | 91,1 | 23458,0 | 68,9 | 64625,6 | 114,2 | 63,7 | 36,3 |
| 5 | 0,500 | 69889,4 | 118,3 | 33236,8 | 81,9 | 33992,6 | 82,8 | 67229,4 | 116,5 | 49,4 | 50,6 |
| 6 | 1,146 | 69847,8 | 118,3 | 13559,7 | 52,6 | 50191,9 | 100,5 | 63751,5 | 113,4 | 21,3 | 78,7 |
| 7 | 2,094 | 68290,2 | 116,9 | 2308,5 | 22,8 | 63000,5 | 112,5 | 65308,9 | 114,8 | 3,5 | 96,5 |
| 8 | 3,128 | 67850,1 | 116,6 | 407,7 | 11,8 | 62423,1 | 112,0 | 62830,7 | 112,6 | 0,7 | 99,4 |
| 9 | 4,083 | 66869,1 | 115,7 | 332,3 | 11,2 | 60551,3 | 110,3 | 60883,7 | 110,9 | 0,6 | 99,5 |

Tabela B22. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]=1x10⁻⁶ M e [H⁺]=10⁻¹ M (Solução 22).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % Cr(VI) Cr(III) | |
|-----|-----------------|------------|------|------------------|------|----------|------|---------|------|---------------------|---------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | Cr(VI) | Cr(III) |
| 1 | 0,000 | 30844,4 | 78,6 | 23297,9 | 68,6 | 6217,5 | 36,0 | 29515,5 | 77,5 | 78,9 | 21,1 |
| 2 | 0,125 | 31083,2 | 78,9 | 23428,7 | 68,8 | 4842,1 | 31,9 | 28270,9 | 75,9 | 82,9 | 17,1 |
| 3 | 0,250 | 31241,0 | 79,1 | 22598,1 | 67,6 | 5592,9 | 34,2 | 28191,1 | 75,8 | 80,2 | 19,8 |
| 4 | 0,500 | 30608,8 | 78,3 | 21796,1 | 66,4 | 6373,5 | 36,4 | 28169,7 | 75,7 | 77,4 | 22,6 |
| 5 | 1,135 | 30605,5 | 78,3 | 19735,9 | 63,3 | 6930,7 | 38,0 | 26666,5 | 73,8 | 74,0 | 26,0 |
| 6 | 4,063 | 28567,9 | 75,7 | 16388,1 | 57,7 | 8699,7 | 42,3 | 25087,7 | 71,6 | 65,3 | 34,7 |
| 7 | 9,076 | 25386,5 | 71,3 | 12434,6 | 50,4 | 9988,2 | 45,3 | 22422,8 | 67,7 | 55,5 | 44,5 |
| 8 | 14,087 | 23256,6 | 68,3 | 10224,5 | 45,8 | 9811,7 | 44,9 | 20036,1 | 64,1 | 51,0 | 49,0 |
| 9 | 19,087 | 20010,4 | 63,4 | 7874,6 | 40,3 | 9794,2 | 44,8 | 17668,8 | 60,3 | 44,6 | 55,4 |
| 10 | 24,205 | 17142,0 | 58,7 | 6418,9 | 36,5 | 9266,3 | 43,6 | 15685,1 | 56,9 | 40,9 | 59,1 |
| 11 | 29,194 | 15484,8 | 55,8 | 5125,5 | 33,4 | 8804,1 | 43,0 | 13929,5 | 54,4 | 36,8 | 63,2 |
| 12 | 34,076 | 13768,2 | 52,7 | 4186,5 | 30,4 | 8397,1 | 42,0 | 12583,7 | 51,8 | 33,3 | 66,7 |
| 13 | 39,083 | 12203,9 | 49,6 | 3267,7 | 27,1 | 7945,9 | 40,9 | 11213,7 | 49,0 | 29,1 | 70,9 |
| 14 | 44,073 | 10727,2 | 46,5 | 2650,5 | 24,6 | 7332,5 | 39,3 | 9983,1 | 46,3 | 26,6 | 73,5 |
| 15 | 50,042 | 9225,2 | 43,2 | 1939,3 | 21,4 | 6700,3 | 37,6 | 8639,5 | 43,3 | 22,5 | 77,6 |
| 16 | 56,083 | 7961,4 | 40,1 | 1487,9 | 19,1 | 6000,9 | 35,6 | 7488,7 | 40,4 | 19,9 | 80,1 |
| 17 | 56,083 | 7961,4 | 40,1 | 1621,3 | 19,8 | 6000,9 | 35,6 | 7622,1 | 40,7 | 21,3 | 78,7 |
| 18 | 62,101 | 6856,2 | 37,2 | 1173,9 | 17,3 | 5351,9 | 33,7 | 6525,7 | 37,8 | 18,0 | 82,0 |

Tabela B22. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]= 1×10^{-6} M e [H⁺]= 10^{-1} M (Solução 22). Continuação.

| | | | | | | | | | | | |
|----|--------|--------|------|-------|------|--------|------|--------|------|------|------|
| 19 | 68,066 | 5790,0 | 34,3 | 806,8 | 15,0 | 4744,2 | 31,8 | 5551,0 | 35,2 | 14,5 | 85,5 |
| 20 | 75,160 | 4822,6 | 31,3 | 547,7 | 12,9 | 4102,9 | 29,6 | 4650,7 | 32,3 | 11,8 | 88,2 |
| 21 | 82,128 | 4062,4 | 28,7 | 369,3 | 11,4 | 3559,1 | 27,7 | 3928,3 | 30,0 | 9,4 | 90,6 |
| 22 | 89,128 | 3448,8 | 26,5 | 290,7 | 10,6 | 3064,7 | 25,8 | 3355,5 | 27,9 | 8,7 | 91,3 |

Tabela B23. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]= 1×10^{-5} M e [H⁺]= 10^{-1} M (Solução 23).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|----------|----------|----------|---------|----------|------|----------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 107289,4 | 146,5 | 89601,9 | 134,1 | 9197,5 | 43,5 | 98799,3 | 140,9 | 90,7 | 9,3 |
| 2 | 0,125 | 105849,2 | 145,5 | 85629,5 | 131,1 | 11484,1 | 48,4 | 97113,5 | 139,7 | 88,2 | 11,8 |
| 3 | 0,250 | 104467,6 | 144,6 | 85738,1 | 131,1 | 12906,7 | 51,3 | 98644,7 | 140,8 | 86,9 | 13,1 |
| 4 | 0,500 | 104553,6 | 144,6 | 80246,3 | 126,9 | 13618,1 | 52,7 | 93864,3 | 137,4 | 85,5 | 14,5 |
| 5 | 1,066 | 101905,4 | 142,8 | 78734,1 | 125,7 | 15670,7 | 56,4 | 94404,9 | 137,8 | 83,4 | 16,6 |
| 6 | 6,045 | 90960,9 | 134,9 | 68709,0 | 117,5 | 14486,6 | 54,3 | 83195,6 | 129,4 | 82,6 | 17,4 |
| 7 | 11,063 | 81822,9 | 128,0 | 56994,5 | 107,0 | 13653,7 | 52,8 | 70648,3 | 119,3 | 80,7 | 19,3 |
| 8 | 16,063 | 71207,9 | 119,4 | 50416,5 | 100,7 | 14116,1 | 53,6 | 64532,7 | 114,1 | 78,1 | 21,9 |
| 9 | 21,063 | 62447,7 | 111,8 | 43634,3 | 93,7 | 13036,9 | 51,6 | 56671,1 | 106,9 | 77,0 | 23,0 |
| 10 | 26,063 | 55998,7 | 105,9 | 37532,1 | 87,2 | 12491,9 | 50,9 | 50024,1 | 100,9 | 75,0 | 25,0 |
| 11 | 26,063 | 55998,7 | 105,9 | 37532,1 | 87,2 | 14831,3 | 55,3 | 52363,5 | 103,2 | 71,7 | 28,3 |
| 12 | 31,052 | 49465,2 | 99,6 | 33017,9 | 81,8 | 12114,7 | 50,1 | 45132,5 | 95,9 | 73,2 | 26,8 |
| 13 | 36,045 | 43948,0 | 93,9 | 28709,5 | 76,3 | 11470,3 | 48,7 | 40179,7 | 90,5 | 71,5 | 28,6 |
| 14 | 41,073 | 38312,5 | 87,6 | 24638,4 | 70,7 | 10668,4 | 47,0 | 35306,8 | 84,9 | 69,8 | 30,2 |
| 15 | 41,073 | 38312,5 | 87,6 | 26771,2 | 73,7 | 10668,4 | 47,0 | 37439,6 | 87,4 | 71,5 | 28,5 |
| 16 | 46,139 | 33845,9 | 82,4 | 22516,0 | 67,6 | 9748,8 | 45,0 | 32264,8 | 81,2 | 69,8 | 30,2 |
| 17 | 52,073 | 29134,1 | 76,4 | 18845,0 | 61,9 | 8856,0 | 42,9 | 27701,0 | 75,3 | 68,0 | 32,0 |
| 18 | 58,076 | 25149,2 | 71,0 | 15132,7 | 55,6 | 7954,3 | 40,7 | 23086,9 | 68,9 | 65,6 | 34,5 |
| 19 | 64,080 | 21345,4 | 65,5 | 12459,7 | 50,5 | 7117,3 | 38,5 | 19577,1 | 63,5 | 63,6 | 36,4 |
| 20 | 70,163 | 18086,8 | 60,3 | 10635,5 | 46,7 | 6492,7 | 36,8 | 17128,3 | 59,5 | 62,1 | 37,9 |
| 21 | 77,132 | 15629,4 | 56,0 | 8645,9 | 42,3 | 5558,5 | 34,2 | 14204,3 | 54,3 | 60,9 | 39,1 |
| 22 | 84,132 | 12966,2 | 51,1 | 7024,9 | 38,2 | 4940,9 | 32,3 | 11965,9 | 50,0 | 58,7 | 41,3 |
| 23 | 91,076 | 10958,5 | 47,0 | 6043,9 | 35,5 | 4227,1 | 30,0 | 10270,9 | 46,5 | 58,8 | 41,2 |

Tabela B24. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]= 1×10^{-4} M e [H⁺]= 10^{-1} M (Solução 24).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|----------|----------|----------|---------|----------|------|----------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 100174,4 | 141,6 | 88735,1 | 133,4 | 6621,5 | 37,1 | 95356,7 | 138,5 | 93,1 | 6,9 |
| 2 | 0,125 | 104357,6 | 144,5 | 89301,3 | 133,8 | 8320,5 | 41,4 | 97621,9 | 140,1 | 91,5 | 8,5 |
| 3 | 0,250 | 104325,2 | 144,5 | 87079,9 | 132,2 | 9230,7 | 43,6 | 96310,7 | 139,2 | 90,4 | 9,6 |
| 4 | 0,500 | 103554,6 | 144,0 | 86529,7 | 131,7 | 9760,9 | 44,8 | 96290,7 | 139,1 | 89,9 | 10,1 |
| 5 | 1,049 | 102005,5 | 142,9 | 84052,7 | 129,9 | 10318,9 | 46,0 | 94371,7 | 137,8 | 89,1 | 10,9 |
| 6 | 6,063 | 88767,6 | 133,3 | 73507,2 | 121,5 | 11126,4 | 47,7 | 84633,6 | 130,5 | 86,9 | 13,1 |
| 7 | 11,076 | 78800,9 | 125,6 | 63238,3 | 112,7 | 9455,3 | 44,1 | 72693,5 | 121,0 | 87,0 | 13,0 |
| 8 | 16,132 | 70871,1 | 119,1 | 55149,0 | 105,3 | 8759,0 | 42,4 | 63908,0 | 113,5 | 86,3 | 13,7 |
| 9 | 21,080 | 61446,2 | 110,9 | 49095,7 | 99,3 | 7636,1 | 39,7 | 56731,7 | 107,0 | 86,5 | 13,5 |
| 10 | 26,063 | 54826,2 | 104,8 | 43490,5 | 93,7 | 7764,5 | 40,5 | 51255,1 | 102,1 | 84,9 | 15,1 |
| 11 | 31,056 | 48610,1 | 98,7 | 38124,2 | 87,8 | 7455,2 | 39,7 | 45579,4 | 96,3 | 83,6 | 16,4 |
| 12 | 36,052 | 42557,5 | 92,4 | 32989,9 | 81,7 | 7047,5 | 38,5 | 40037,5 | 90,3 | 82,4 | 17,6 |
| 13 | 41,063 | 37585,9 | 86,8 | 28884,1 | 76,5 | 6471,1 | 37,0 | 35355,1 | 85,0 | 81,7 | 18,3 |
| 14 | 41,063 | 37585,9 | 86,8 | 30016,7 | 78,0 | 6471,1 | 37,0 | 36487,7 | 86,3 | 82,3 | 17,7 |
| 15 | 46,063 | 32982,1 | 81,3 | 25801,9 | 72,3 | 5747,5 | 34,9 | 31549,3 | 80,3 | 81,8 | 18,2 |
| 16 | 52,094 | 28755,8 | 75,9 | 21563,0 | 66,2 | 5258,4 | 33,4 | 26821,4 | 74,1 | 80,4 | 19,6 |
| 17 | 58,149 | 24348,4 | 69,9 | 17915,6 | 60,4 | 4628,8 | 31,5 | 22544,4 | 68,1 | 79,5 | 20,5 |
| 18 | 64,049 | 20590,4 | 64,3 | 15604,9 | 56,4 | 4057,3 | 29,5 | 19662,1 | 63,7 | 79,4 | 20,6 |
| 19 | 71,097 | 17884,7 | 59,9 | 12852,9 | 51,3 | 3766,1 | 28,5 | 16618,9 | 58,7 | 77,3 | 22,7 |
| 20 | 78,184 | 14823,9 | 54,6 | 10207,4 | 45,8 | 3403,6 | 27,1 | 13611,0 | 53,2 | 75,0 | 25,0 |
| 21 | 85,156 | 12526,1 | 50,2 | 8519,7 | 41,9 | 3026,1 | 25,7 | 11545,9 | 49,2 | 73,8 | 26,2 |
| 22 | 92,188 | 10473,3 | 45,9 | 6914,7 | 37,9 | 2742,5 | 24,5 | 9657,3 | 45,1 | 71,6 | 28,4 |

Tabela B25. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]=1x10⁻³ M e [H⁺]=10⁻¹ M (Solução 25).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|-------|----------|------|----------|-------|------|------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 124033,8 | 157,5 | 107523,5 | 146,8 | 7836,9 | 40,2 | 115360,5 | 152,2 | 93,2 | 6,8 |
| 2 | 0,125 | 123297,0 | 157,1 | 107564,7 | 146,9 | 8877,7 | 42,8 | 116442,5 | 152,9 | 92,4 | 7,6 |
| 3 | 0,250 | 123771,8 | 157,4 | 106023,7 | 145,8 | 9265,9 | 43,6 | 115289,7 | 152,2 | 92,0 | 8,0 |
| 4 | 0,500 | 122459,8 | 156,5 | 104669,3 | 144,9 | 9534,5 | 44,3 | 114203,9 | 151,5 | 91,7 | 8,3 |
| 5 | 1,066 | 120962,3 | 155,6 | 103035,6 | 143,7 | 10245,0 | 45,8 | 113280,6 | 150,9 | 91,0 | 9,0 |
| 6 | 6,104 | 105525,2 | 145,3 | 89813,5 | 134,2 | 10382,3 | 46,1 | 100195,7 | 141,9 | 89,6 | 10,4 |
| 7 | 11,090 | 93418,4 | 136,7 | 78851,4 | 125,8 | 9200,2 | 43,5 | 88051,6 | 133,1 | 89,6 | 10,4 |
| 8 | 16,208 | 81564,2 | 127,8 | 69553,3 | 118,2 | 8000,5 | 40,6 | 77553,7 | 125,0 | 89,7 | 10,3 |
| 9 | 21,198 | 72603,0 | 120,6 | 61871,3 | 111,6 | 7225,1 | 39,1 | 69096,3 | 118,3 | 89,5 | 10,5 |
| 10 | 26,080 | 64478,8 | 113,7 | 54832,1 | 105,1 | 6387,1 | 36,9 | 61219,3 | 111,4 | 89,6 | 10,4 |
| 11 | 31,087 | 56941,7 | 106,8 | 48381,3 | 98,8 | 5717,3 | 35,0 | 54098,7 | 104,8 | 89,4 | 10,6 |
| 12 | 36,076 | 49902,4 | 100,0 | 42103,3 | 92,2 | 5096,1 | 33,1 | 47199,5 | 97,9 | 89,2 | 10,8 |
| 13 | 41,069 | 43838,4 | 93,7 | 36714,3 | 86,1 | 4761,1 | 32,0 | 41475,3 | 91,9 | 88,5 | 11,5 |
| 14 | 46,063 | 39247,3 | 88,7 | 32755,9 | 81,4 | 4347,3 | 30,7 | 37103,3 | 87,0 | 88,3 | 11,7 |
| 15 | 52,035 | 33452,7 | 81,9 | 28397,2 | 75,8 | 3831,6 | 28,9 | 32228,8 | 81,1 | 88,1 | 11,9 |
| 16 | 58,073 | 28952,9 | 76,2 | 24105,0 | 69,9 | 3376,4 | 27,2 | 27481,4 | 75,0 | 87,7 | 12,3 |
| 17 | 68,063 | 22237,6 | 66,8 | 18741,7 | 61,7 | 2630,1 | 24,2 | 21371,9 | 66,3 | 87,7 | 12,3 |
| 18 | 68,063 | 22237,6 | 66,8 | 19015,5 | 62,1 | 2630,1 | 24,2 | 21645,7 | 66,7 | 87,8 | 12,2 |
| 19 | 78,094 | 17380,3 | 59,1 | 14623,3 | 54,6 | 2135,1 | 22,0 | 16758,3 | 58,9 | 87,3 | 12,7 |
| 20 | 88,080 | 13394,5 | 51,9 | 11371,7 | 48,2 | 1689,5 | 19,7 | 13061,1 | 52,1 | 87,1 | 12,9 |

Tabela B26. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]=1x10⁻⁴ M e [H⁺]=10⁻² M (Solução 26).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|-------|----------|------|----------|-------|------|-----|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 144206,7 | 169,9 | 132363,9 | 162,9 | 7109,3 | 38,4 | 139473,1 | 167,3 | 94,9 | 5,1 |
| 2 | 0,125 | 144779,5 | 170,2 | 133424,9 | 163,5 | 7931,3 | 40,5 | 141356,1 | 168,5 | 94,4 | 5,6 |
| 3 | 0,250 | 143925,7 | 169,7 | 131636,5 | 162,4 | 8894,7 | 42,8 | 140531,1 | 168,0 | 93,7 | 6,3 |
| 4 | 0,500 | 143577,9 | 169,5 | 129821,5 | 161,3 | 9529,7 | 44,3 | 139351,1 | 167,3 | 93,2 | 6,8 |
| 5 | 1,083 | 140176,8 | 167,5 | 126832,9 | 159,4 | 11605,7 | 48,7 | 138438,5 | 166,7 | 91,6 | 8,4 |
| 6 | 6,097 | 122896,0 | 156,8 | 109444,6 | 148,1 | 11476,4 | 48,4 | 120921,0 | 155,8 | 90,5 | 9,5 |
| 7 | 11,212 | 108059,0 | 147,1 | 96441,1 | 139,1 | 8720,3 | 42,4 | 105161,3 | 145,4 | 91,7 | 8,3 |
| 8 | 16,201 | 95974,6 | 138,6 | 85381,7 | 131,0 | 7231,5 | 39,2 | 92613,1 | 136,7 | 92,2 | 7,8 |
| 9 | 21,083 | 85608,8 | 130,9 | 76660,7 | 124,1 | 6437,9 | 36,9 | 83098,7 | 129,5 | 92,3 | 7,7 |
| 10 | 26,094 | 75723,9 | 123,1 | 67681,5 | 116,7 | 5599,7 | 34,6 | 73281,3 | 121,7 | 92,4 | 7,6 |
| 11 | 31,087 | 66307,0 | 115,2 | 59050,1 | 109,0 | 5598,1 | 34,6 | 64648,3 | 114,4 | 91,3 | 8,7 |
| 12 | 36,073 | 59255,2 | 108,9 | 52626,5 | 103,0 | 5249,7 | 33,5 | 57876,1 | 108,3 | 90,9 | 9,1 |
| 13 | 41,066 | 51901,3 | 102,0 | 46512,1 | 96,8 | 4771,1 | 32,0 | 51283,3 | 102,0 | 90,7 | 9,3 |
| 14 | 46,125 | 45849,4 | 95,8 | 40983,1 | 90,9 | 4510,7 | 31,1 | 45493,7 | 96,1 | 90,1 | 9,9 |
| 15 | 52,160 | 39600,5 | 89,1 | 34837,1 | 83,9 | 3663,3 | 28,3 | 38500,3 | 88,5 | 90,5 | 9,5 |
| 16 | 62,177 | 30889,8 | 78,7 | 27294,1 | 74,3 | 2731,5 | 24,6 | 30025,7 | 78,2 | 90,9 | 9,1 |
| 17 | 72,115 | 24004,5 | 69,4 | 21073,6 | 65,4 | 2043,2 | 21,6 | 23116,8 | 68,8 | 91,2 | 8,8 |
| 18 | 82,076 | 18863,3 | 61,5 | 16517,7 | 57,9 | 1655,3 | 19,6 | 18172,9 | 61,2 | 90,9 | 9,1 |
| 19 | 92,076 | 14613,5 | 54,2 | 12774,7 | 51,0 | 1350,3 | 17,9 | 14125,1 | 54,1 | 90,4 | 9,6 |

Tabela B27. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]=1x10⁻³ M e [H⁺]=10⁻² M (Solução 27).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|-------|----------|------|----------|-------|------|-----|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 133701,9 | 163,6 | 122204,1 | 156,5 | 5313,3 | 33,4 | 127517,5 | 160,0 | 95,8 | 4,2 |
| 2 | 0,125 | 134367,7 | 164,0 | 122617,7 | 156,8 | 5645,1 | 34,4 | 128262,9 | 160,5 | 95,6 | 4,4 |
| 3 | 0,250 | 135601,3 | 164,7 | 122916,5 | 157,0 | 6747,5 | 37,4 | 129664,1 | 161,4 | 94,8 | 5,2 |
| 4 | 0,500 | 132508,7 | 162,8 | 122064,9 | 156,4 | 7403,7 | 39,2 | 129468,7 | 161,2 | 94,3 | 5,7 |
| 5 | 1,069 | 132577,1 | 162,9 | 119677,7 | 154,9 | 7786,1 | 40,1 | 127463,7 | 160,0 | 93,9 | 6,1 |
| 6 | 6,142 | 116499,1 | 152,7 | 105124,8 | 145,2 | 8835,4 | 42,6 | 113960,2 | 151,3 | 92,2 | 7,8 |
| 7 | 11,083 | 102281,4 | 143,1 | 92426,7 | 136,1 | 7872,7 | 40,3 | 100299,3 | 142,0 | 92,2 | 7,8 |
| 8 | 16,066 | 91097,0 | 135,1 | 82684,3 | 128,9 | 7087,3 | 38,8 | 89771,7 | 134,7 | 92,1 | 7,9 |
| 9 | 16,066 | 91097,0 | 135,1 | 82684,3 | 128,9 | 6699,1 | 37,8 | 89383,5 | 134,4 | 92,5 | 7,5 |
| 10 | 21,059 | 80497,7 | 127,0 | 72580,2 | 120,8 | 6220,0 | 36,4 | 78800,2 | 126,2 | 92,1 | 7,9 |
| 11 | 26,056 | 71457,7 | 119,6 | 64933,3 | 114,3 | 5628,1 | 34,6 | 70561,5 | 119,4 | 92,0 | 8,0 |

Tabela B27. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]= 1×10^{-3} M e [H⁺]= 10^{-2} M (Solução 27). Continuação.

| | | | | | | | | | | | |
|----|--------|---------|-------|---------|-------|--------|------|---------|-------|------|-----|
| 12 | 31,066 | 62786,1 | 112,1 | 56692,3 | 106,8 | 5028,1 | 32,9 | 61720,3 | 111,8 | 91,9 | 8,1 |
| 13 | 36,066 | 55297,5 | 105,2 | 49953,5 | 100,3 | 4710,1 | 31,8 | 54663,5 | 105,2 | 91,4 | 8,6 |
| 14 | 41,076 | 49223,9 | 99,3 | 44853,0 | 95,1 | 4005,6 | 29,4 | 48858,6 | 99,5 | 91,8 | 8,2 |
| 15 | 46,104 | 43179,6 | 93,0 | 39017,3 | 88,7 | 3458,7 | 27,5 | 42475,9 | 92,9 | 91,9 | 8,1 |
| 16 | 52,069 | 37047,2 | 86,2 | 33489,6 | 82,2 | 2908,6 | 25,4 | 36398,2 | 86,1 | 92,0 | 8,0 |
| 17 | 62,083 | 29109,1 | 76,4 | 26031,1 | 72,6 | 2278,9 | 22,7 | 28309,9 | 76,0 | 92,0 | 8,0 |
| 18 | 72,052 | 22683,2 | 67,5 | 20507,3 | 64,5 | 1793,1 | 20,3 | 22300,3 | 67,6 | 92,0 | 8,0 |
| 19 | 82,191 | 17564,1 | 59,4 | 15782,9 | 56,6 | 1413,9 | 18,3 | 17196,9 | 59,5 | 91,8 | 8,2 |
| 20 | 92,073 | 13532,6 | 52,1 | 12076,5 | 49,7 | 1099,7 | 16,4 | 13176,3 | 52,3 | 91,7 | 8,3 |

Tabela B28. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]= 1×10^{-4} M e [H⁺]= 10^{-3} M (Solução 28)

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|------|----------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 132047,3 | 162,6 | 120565,1 | 155,5 | 7930,9 | 40,5 | 128495,9 | 160,6 | 93,8 | 6,2 |
| 2 | 0,125 | 130888,9 | 161,8 | 121675,3 | 156,2 | 7469,9 | 39,3 | 129145,1 | 161,0 | 94,2 | 5,8 |
| 3 | 0,250 | 128517,3 | 160,4 | 120625,1 | 155,5 | 7609,7 | 39,7 | 128234,7 | 160,5 | 94,1 | 5,9 |
| 4 | 0,500 | 127307,9 | 159,6 | 117217,5 | 153,3 | 7695,3 | 39,9 | 124912,7 | 158,4 | 93,8 | 6,2 |
| 5 | 1,052 | 125097,5 | 158,2 | 115848,9 | 152,4 | 7552,1 | 39,5 | 123400,9 | 157,4 | 93,9 | 6,1 |
| 6 | 6,198 | 111945,5 | 149,7 | 101845,1 | 142,9 | 6857,1 | 37,7 | 108702,1 | 147,8 | 93,7 | 6,3 |
| 7 | 11,056 | 97379,0 | 139,6 | 88900,8 | 133,5 | 5151,8 | 32,9 | 94052,6 | 137,5 | 94,5 | 5,5 |
| 8 | 16,097 | 86293,4 | 131,5 | 79739,3 | 126,6 | 3620,5 | 28,5 | 83359,7 | 129,8 | 95,7 | 4,3 |
| 9 | 21,035 | 76594,5 | 123,9 | 71213,3 | 119,7 | 2930,9 | 25,8 | 74144,3 | 122,4 | 96,0 | 4,0 |
| 10 | 26,073 | 67306,8 | 116,1 | 62606,3 | 112,2 | 2656,9 | 24,6 | 65263,1 | 114,9 | 95,9 | 4,1 |
| 11 | 31,073 | 58961,7 | 108,7 | 54869,8 | 105,1 | 2482,2 | 23,9 | 57352,0 | 107,8 | 95,7 | 4,3 |
| 12 | 36,069 | 51885,1 | 102,0 | 49128,3 | 99,5 | 2547,7 | 24,1 | 51676,1 | 102,4 | 95,1 | 4,9 |
| 13 | 41,097 | 45871,4 | 95,9 | 43146,2 | 93,3 | 2561,6 | 24,1 | 45707,8 | 96,3 | 94,4 | 5,6 |
| 14 | 46,080 | 40759,6 | 90,4 | 37527,5 | 87,0 | 2422,5 | 23,4 | 39949,9 | 90,1 | 93,9 | 6,1 |
| 15 | 52,083 | 35111,4 | 83,9 | 32608,3 | 81,1 | 2100,7 | 21,9 | 34709,1 | 84,0 | 93,9 | 6,1 |
| 16 | 62,205 | 27507,7 | 74,3 | 25153,9 | 71,3 | 1541,5 | 19,1 | 26695,5 | 73,8 | 94,2 | 5,8 |
| 17 | 72,139 | 21460,2 | 65,6 | 19649,1 | 63,1 | 1239,5 | 17,4 | 20888,7 | 65,5 | 94,1 | 5,9 |
| 18 | 82,167 | 16573,4 | 57,7 | 15240,9 | 55,7 | 928,9 | 15,5 | 16169,7 | 57,8 | 94,3 | 5,7 |
| 19 | 92,076 | 12866,6 | 50,9 | 11811,3 | 49,1 | 705,7 | 13,8 | 12517,1 | 51,0 | 94,4 | 5,6 |

Tabela B29. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]= 1×10^{-3} M e [H⁺]=1 M (Solução 29).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|------|----------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 142819,4 | 169,0 | 114447,1 | 151,5 | 11919,5 | 49,3 | 126366,7 | 159,3 | 90,6 | 9,4 |
| 2 | 0,125 | 141747,2 | 168,4 | 110235,3 | 148,7 | 14921,9 | 55,1 | 125157,3 | 158,5 | 88,1 | 11,9 |
| 3 | 0,250 | 141368,0 | 168,2 | 107031,1 | 146,5 | 16554,9 | 58,0 | 123586,1 | 157,5 | 86,6 | 13,4 |
| 4 | 0,500 | 140559,2 | 167,7 | 105494,3 | 145,4 | 18769,3 | 61,7 | 124263,7 | 158,0 | 84,9 | 15,1 |
| 5 | 1,063 | 134708,1 | 164,2 | 98771,7 | 140,7 | 21877,3 | 66,5 | 120648,9 | 155,7 | 81,9 | 18,1 |
| 6 | 6,076 | 120041,7 | 155,0 | 85592,1 | 131,0 | 28826,1 | 76,2 | 114418,1 | 151,6 | 74,8 | 25,2 |
| 7 | 11,052 | 107147,7 | 146,4 | 76151,6 | 123,6 | 27200,2 | 74,1 | 103351,8 | 144,1 | 73,7 | 26,3 |
| 8 | 16,038 | 92726,4 | 136,2 | 65386,5 | 114,6 | 24302,9 | 70,1 | 89689,3 | 134,3 | 72,9 | 27,1 |
| 9 | 21,073 | 87831,6 | 132,6 | 56535,7 | 106,6 | 22608,5 | 67,6 | 79144,1 | 126,2 | 71,4 | 28,6 |
| 10 | 26,059 | 75727,8 | 123,1 | 50270,9 | 100,5 | 20027,9 | 63,7 | 70298,7 | 119,0 | 71,5 | 28,5 |
| 11 | 31,069 | 65078,5 | 114,1 | 43430,3 | 93,5 | 18710,7 | 61,6 | 62141,1 | 111,9 | 69,9 | 30,1 |
| 12 | 31,069 | 65078,5 | 114,1 | 45265,5 | 95,4 | 18575,9 | 61,3 | 63841,5 | 113,4 | 70,9 | 29,1 |
| 13 | 41,056 | 49961,1 | 100,0 | 31996,7 | 80,3 | 16087,5 | 57,2 | 48084,3 | 98,6 | 66,5 | 33,5 |
| 14 | 51,115 | 41164,2 | 90,8 | 24468,7 | 70,3 | 13685,1 | 52,8 | 38153,9 | 87,9 | 64,1 | 35,9 |
| 15 | 61,090 | 33276,9 | 81,7 | 18545,1 | 61,3 | 11372,9 | 48,2 | 29917,9 | 78,0 | 62,0 | 38,0 |
| 16 | 71,208 | 24784,7 | 70,5 | 13994,9 | 53,4 | 9333,9 | 43,8 | 23328,9 | 69,0 | 60,0 | 40,0 |
| 17 | 81,167 | 18462,0 | 60,9 | 10312,8 | 46,0 | 7480,2 | 39,3 | 17793,0 | 60,5 | 58,0 | 42,0 |
| 18 | 91,135 | 14199,8 | 53,4 | 7791,9 | 40,1 | 6009,3 | 35,4 | 13801,1 | 53,5 | 56,5 | 43,5 |

Tabela B30. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]= 1×10^{-3} M e [H⁺]=2 M (Solução 30).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % Cr(VI)Cr(III) | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------------|----------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 116447,3 | 152,6 | 107186,7 | 146,6 | 3145,1 | 26,0 | 110331,7 | 148,9 | 97,1 | 2,9 |
| 2 | 0,125 | 116626,7 | 152,8 | 101940,1 | 143,0 | 7145,1 | 38,5 | 109085,1 | 148,0 | 93,5 | 6,5 |
| 3 | 0,250 | 114909,1 | 151,6 | 98842,1 | 140,8 | 9323,3 | 43,7 | 108165,3 | 147,4 | 91,4 | 8,6 |
| 4 | 0,500 | 113872,9 | 151,0 | 92340,9 | 136,1 | 11784,1 | 49,1 | 104124,9 | 144,7 | 88,7 | 11,3 |
| 5 | 1,104 | 112377,0 | 150,0 | 90626,1 | 134,8 | 13616,1 | 52,7 | 104242,1 | 144,7 | 86,9 | 13,1 |
| 6 | 6,066 | 99250,6 | 140,9 | 75371,8 | 123,0 | 17623,6 | 59,8 | 92995,4 | 136,7 | 81,0 | 19,0 |
| 7 | 11,031 | 86682,1 | 131,7 | 65646,7 | 114,8 | 17144,3 | 59,0 | 82791,1 | 129,1 | 79,3 | 20,7 |
| 8 | 16,080 | 75069,9 | 122,6 | 54888,3 | 105,0 | 16631,9 | 58,1 | 71520,1 | 120,0 | 76,7 | 23,3 |
| 9 | 21,063 | 69507,0 | 118,0 | 47689,8 | 97,9 | 16231,8 | 57,4 | 63921,6 | 113,5 | 74,6 | 25,4 |
| 10 | 26,042 | 59852,9 | 109,5 | 41125,9 | 91,0 | 16081,3 | 57,2 | 57207,1 | 107,4 | 71,9 | 28,1 |
| 11 | 31,063 | 54804,3 | 104,8 | 34016,8 | 82,8 | 15386,4 | 55,9 | 49403,2 | 99,9 | 68,9 | 31,1 |
| 12 | 31,063 | 54804,3 | 104,8 | 35972,2 | 85,1 | 16364,2 | 57,7 | 52336,4 | 102,8 | 68,7 | 31,3 |
| 13 | 41,059 | 40886,0 | 90,5 | 24523,5 | 70,4 | 15356,1 | 55,9 | 39879,7 | 89,9 | 61,5 | 38,5 |
| 14 | 51,101 | 33232,2 | 81,6 | 16878,2 | 58,5 | 13201,6 | 51,9 | 30079,8 | 78,2 | 56,1 | 43,9 |
| 15 | 61,083 | 26232,0 | 72,5 | 12469,8 | 50,5 | 11660,2 | 48,8 | 24130,0 | 70,2 | 51,7 | 48,3 |
| 16 | 71,125 | 19328,5 | 62,3 | 8760,1 | 42,4 | 9769,7 | 44,7 | 18529,9 | 61,6 | 47,3 | 52,7 |
| 17 | 81,111 | 14728,4 | 54,4 | 6121,3 | 35,7 | 8228,1 | 41,2 | 14349,5 | 54,5 | 42,7 | 57,3 |
| 18 | 91,111 | 11430,5 | 48,0 | 3867,6 | 28,7 | 6892,2 | 37,8 | 10759,8 | 47,5 | 35,9 | 64,1 |

Tabela B31. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]= 1×10^{-4} M e [H⁺]=1 M (Solução 31)

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % Cr(VI)Cr(III) | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------------|----------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 118212,5 | 153,8 | 103816,4 | 144,3 | 4041,6 | 29,3 | 107858,0 | 147,2 | 96,3 | 3,7 |
| 2 | 0,125 | 112890,9 | 150,3 | 102253,2 | 143,2 | 6810,8 | 37,6 | 109064,0 | 148,0 | 93,8 | 6,2 |
| 3 | 0,250 | 113430,5 | 150,7 | 103677,2 | 144,2 | 8823,6 | 42,6 | 112500,8 | 150,3 | 92,2 | 7,8 |
| 4 | 0,500 | 113415,3 | 150,7 | 95693,2 | 138,5 | 11105,4 | 47,7 | 106798,6 | 146,5 | 89,6 | 10,4 |
| 5 | 1,073 | 114648,9 | 151,5 | 87163,7 | 132,2 | 15398,9 | 55,9 | 102562,5 | 143,6 | 85,0 | 15,0 |
| 6 | 5,115 | 101368,8 | 142,4 | 59965,9 | 109,7 | 35051,1 | 84,0 | 95017,1 | 138,2 | 63,1 | 36,9 |
| 7 | 9,063 | 91148,7 | 135,1 | 35333,5 | 84,3 | 51609,3 | 101,8 | 86942,9 | 132,2 | 40,6 | 59,4 |
| 8 | 13,083 | 83366,1 | 129,2 | 13843,1 | 53,1 | 65651,9 | 114,8 | 79494,9 | 126,5 | 17,4 | 82,6 |
| 9 | 17,049 | 76043,9 | 123,4 | 4151,3 | 29,7 | 69086,5 | 117,8 | 73237,9 | 121,4 | 5,7 | 94,3 |
| 10 | 21,059 | 71389,4 | 119,5 | 998,7 | 15,8 | 64498,9 | 113,8 | 65497,5 | 114,9 | 1,5 | 98,5 |
| 11 | 25,063 | 64149,9 | 113,3 | 214,0 | 9,7 | 59475,2 | 109,3 | 59689,2 | 109,7 | 0,4 | 99,6 |
| 12 | 29,052 | 58097,7 | 107,9 | 32,7 | 7,6 | 54352,7 | 104,5 | 54385,3 | 104,8 | 0,1 | 99,9 |

Tabela B32. Especificação Cr(VI)/Cr(III) [Cr(VI)]= 1×10^{-4} M e [H⁺]=2 M (Solução 32).

| EXP | TEMPO (dias) | REFERÊNCIA | | ATIVIDADE ELUIDA | | | | | | % Cr(VI)Cr(III) | |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------------|----------|
| | | | | COL. CAT. | | COL. AN. | | TOTAL | | | |
| | | | | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ | cpm | σ |
| 1 | 0,000 | 146842,7 | 171,4 | 104644,5 | 144,8 | 23407,3 | 68,8 | 128051,9 | 160,3 | 81,7 | 18,3 |
| 2 | 0,125 | 146808,7 | 171,4 | 94925,9 | 138,0 | 36085,1 | 85,2 | 131011,1 | 162,2 | 72,5 | 27,5 |
| 3 | 0,250 | 146832,7 | 171,4 | 89689,1 | 134,1 | 38978,7 | 88,6 | 128667,9 | 160,7 | 69,7 | 30,3 |
| 4 | 0,500 | 147169,9 | 171,6 | 82577,5 | 128,7 | 47072,3 | 97,3 | 129649,9 | 161,3 | 63,7 | 36,3 |
| 5 | 1,063 | 144480,0 | 170,0 | 70169,2 | 118,7 | 58386,6 | 108,3 | 128555,8 | 160,7 | 54,6 | 45,4 |
| 6 | 3,118 | 136786,8 | 165,4 | 41139,9 | 91,0 | 86279,7 | 131,5 | 127419,7 | 159,9 | 32,3 | 67,7 |
| 7 | 5,035 | 128064,4 | 160,1 | 24882,9 | 70,9 | 100206,3 | 141,7 | 125089,3 | 158,5 | 19,9 | 80,1 |
| 8 | 7,066 | 124333,3 | 157,7 | 10963,9 | 47,3 | 109589,7 | 148,2 | 120553,7 | 155,6 | 9,1 | 90,9 |
| 9 | 9,042 | 117889,4 | 153,6 | 4487,7 | 30,8 | 111616,1 | 149,6 | 116103,7 | 152,7 | 3,9 | 96,1 |
| 10 | 13,163 | 138035,9 | 166,2 | 448,3 | 11,9 | 133526,9 | 163,6 | 133975,1 | 164,0 | 0,3 | 99,7 |
| 11 | 14,076 | 108733,4 | 147,5 | 201,1 | 9,6 | 104345,5 | 144,6 | 104546,5 | 145,0 | 0,2 | 99,8 |