



Universidade da Beira Interior

Ciências

Relatório do estágio na empresa Sipolux

**Implementação de um método analítico para a
especificação de Cr(III) e Cr(VI)**

Nadina Pereira Afonso

(versão final após defesa)

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Química Industrial

(2º Ciclo de estudos)

Orientadora: Prof. Doutora Ana Maria Carreira Lopes

Coorientadora: Prof. Doutora Maria José Alvelos Pacheco

Covilhã, outubro de 2015

Agradecimentos

Este trabalho é o culminar de mais uma etapa da minha formação académica, não sendo apenas o resultado de uma dedicação pessoal, mas também o resultado de um conjunto de esforços e de apoios.

Quero agradecer à Universidade da Beira Interior, ao Departamento de Química e à Fundação para a Ciência e a Tecnologia pelas condições necessárias para a realização deste trabalho.

À empresa Sipolux e ao Engenheiro José Bernardino por toda a colaboração e simpatia prestada durante a realização do estágio.

Às minhas orientadoras, Professora Doutora Ana Lopes e Professora Doutora Maria José Alvelos Pacheco, por todo o apoio, conhecimento, disponibilidade, confiança e paciência demonstradas ao longo do ano.

Aos meus pais, que me acompanharam durante todo o meu percurso académico, sem o apoio deles nada disto seria possível. Aos meus irmãos, cunhado e avó materna, que sempre estiveram presentes e que nunca deixaram de acreditar nas minhas capacidades. Ao meu sobrinho e afilhado Martim, uma peça fundamental da minha vida, por toda a força que me transmite.

Aos tios, padrinhos, primos e avó paterna que, mesmo distantes, sempre demonstraram o maior carinho, confiança e apoio.

A todos os meus amigos, que sempre estiveram do meu lado nos bons e nos maus momentos, e nunca me deixaram parar de acreditar.

A todos os que não estão aqui referidos mas que de uma maneira ou de outra fizeram parte desta etapa da minha vida, o meu muito obrigada.

Resumo

A presente dissertação é composta por dois trabalhos distintos: o relatório de um estágio realizado na empresa Sipolux e a implementação de um método analítico para a especiação de Cr(III) e de Cr(VI).

O trabalho desenvolvido para a empresa Sipolux teve como objetivo determinar o motivo do aparecimento de manchas em diversas peças de latão, polidas na empresa, e tentar encontrar uma solução para o problema. Para determinar as possíveis causas para o aparecimento das manchas procedeu-se ao estudo do processo de lavagem, à determinação da composição química das diversas peças, em pontos no interior e no exterior das referidas manchas, e à determinação da composição das pastas de polimento utilizadas pela empresa. Confirmou-se que as manchas detetadas nas peças são impurezas que resultam, na maior parte, do processo de polimento do latão. O processo de lavagem também poderá estar envolvido na acumulação de depósitos estranhos às peças, pois foram detetados riscos no polimento, que facilitam a acumulação sobre as peças de iões existentes nos banhos. Esses riscos são também locais preferenciais para a acumulação de pasta de polimento.

A segunda parte deste trabalho envolve a implementação de um método analítico para a especiação de Cr(III) e Cr(VI). A toxicidade destas duas espécies químicas do crómio difere muito, sendo o Cr(III) não tóxico, e essencial ao corpo humano para manter a tolerância à glucose, e o Cr(VI) tóxico, e bastante prejudicial para a saúde humana.

Para a especiação do crómio recorreu-se ao uso da morpholine-4-carbodithioate (MDTC), que permite a formação de complexos com o crómio, insolúveis em água. Os complexos de crómio com MDTC precipitam, sendo extraídos por solubilização num solvente orgânico, como o clorofórmio, e posteriormente detetáveis por cromatografia. Os complexos formados com as duas espécies de crómio são diferentes e dão origem a picos nos cromatogramas de HPLC com tempos de retenção diferentes, permitindo determinar a concentração das duas espécies.

Verificou-se que, embora o método seja aplicável, existem algumas perdas associadas, parte delas devido ao número de passos envolvidos no estudo.

Palavras-chave

Peças de latão, manchas, especiação do crómio, MDTC.

Abstract

This dissertation consists of two distinct parts: the report of an internship in Sipolux company and the implementation of an analytical method for the speciation of Cr(III) and Cr(VI).

The work developed in Sipolux company aimed to determine the reason for the appearance of stains in different parts of brass pieces, polished in the company, and to try to find a solution for the problem. To determine possible causes for the appearance of the stains several different approaches were carried out: to study of the washing process; to determine the chemical composition of the different spots within and outside the stains; and to determine the composition of the polishing pastes used by the company. It was confirmed that the detected stains were due to impurities resulting mainly from brass polishing process. The washing process may also be involved in the accumulation of the alien deposits, as polishing scratches were detected, which facilitate the accumulation of ions, from the washing baths, over the pieces. These risks are also preferred sites for the accumulation of polishing paste.

The second part of this work involves the implementation of an analytical method for the speciation of Cr (III) and Cr (VI). The toxicity of the two chromium species differs greatly, Cr(III) is non-toxic to the human body, and essential for maintaining glucose tolerance, and Cr(VI) is toxic, and rather harmful for human health.

For the chromium speciation it was used morpholine-4-carbodithioate (MDCT), which allows the formation of complexes with chromium, insoluble in water. The chromium complexes precipitate with MDTC, being extracted by solubilization in an organic solvent, such as chloroform, and then detectable by chromatography. The complexes formed with the two chromium species are different and give rise to peaks in the HPLC chromatograms at different retention times, allowing the determination of the concentration of both species. It was found that, although the method is applicable, there are some losses associated with the number of steps involved in the study.

Keywords

Brass parts, stains, chromium speciation, MDCT.

Índice

Lista de Figuras	Pág. viii
Lista de Tabelas	Pág. xi
Lista de Acrónimos	Pág. xiii
Parte 1 - Relatório do estágio na empresa Sipolux	Pág. 1
Capítulo 1. Introdução	Pág. 2
Capítulo 2. Parte experimental	Pág. 4
2.1. Análises efetuadas às águas de lavagem	Pág. 4
2.1.1. Amostras analisadas	Pág. 4
2.1.2. Métodos analíticos	Pág. 4
2.1.2.1. pH e Condutividade	Pág. 5
2.1.2.2. Cromatografia Iónica	Pág. 5
2.1.2.3. Carbono Inorgânico	Pág. 6
2.2. Análises efetuadas às peças	Pág. 6
2.1.1. Amostras analisadas	Pág. 6
2.2.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia de Dispersão por Raios X	Pág. 7
Capítulo 3. Resultados	Pág. 9
3.1. Análise por EDX da composição de diversas peças	Pág. 9
3.2. Análise por EDX e SEM às manchas em peças polidas	Pág. 12
3.2.1. Peça Traverse	Pág. 12
3.2.2. Peça H	Pág. 14
3.2.3. Peça Mousqueton	Pág. 15
3.3. Análise por EDX da composição de pastas de polimento	Pág. 19
3.4. Soluções de Lavagem	Pág. 21
3.4.1. 1ª Recolha (10 a 12/11/2014)	Pág. 22
3.4.2. 2ª Recolha (24 a 28/11/2014)	Pág. 27
Capítulo 4. Conclusões	Pág. 33
Parte 2 - Implementação do método de determinação de Crómio	Pág. 35

Capítulo 5. Introdução	Pág. 36
5.1. Enquadramento do Trabalho	Pág. 36
5.2. Estrutura do Trabalho	Pág. 36
5.3. Conceitos Teóricos	Pág. 37
Capítulo 6. Materiais e Métodos	Pág. 39
6.1. Preparação das amostras	Pág. 39
6.1.1. Digestão das amostras para a determinação do crómio total	Pág. 39
6.1.2. Formação dos complexos de crómio para a determinação do Cr(III) e Cr (IV)	Pág. 40
6.2. Métodos Analíticos	Pág. 42
6.2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	Pág. 42
6.2.2. Espectroscopia de Absorção Atómica por Chama	Pág. 42
6.2.3. Cromatografia Líquida de Alta Pressão	Pág. 43
Capítulo 7. Resultados	Pág. 45
7.1. Caraterização do MDTC	Pág. 45
7.1. Determinação do crómio total	Pág. 46
7.2. Quantificação de Cr(III) e de Cr(VI)	Pág. 49
Capítulo 8. Conclusões e Perspetivas de Trabalho Futuro	Pág. 55
Bibliografia	Pág. 56
Anexos	Pág. 57

Lista de Figuras

Parte 1

- Figura 1.1 Esquema ilustrativo do tratamento realizado às peças na Empresa SIPOLUX, que inclui as diferentes etapas de lavagem das peças.
- Figura 3.1 Composição mássica, em percentagem, da peça polida Mousqueton GM.
- Figura 3.2 Composição mássica, em percentagem, da peça polida Narrow.
- Figura 3.3 Composição mássica, em percentagem, da peça Mousqueton GM numa secção cortada em laboratório.
- Figura 3.4 Composição mássica, em percentagem, da peça Narrow numa secção cortada em laboratório.
- Figura 3.5 Composição mássica percentual numa peça polida que apresenta algumas manchas: a) medidas efetuadas dentro e fora da mancha; b) pormenor de a).
- Figura 3.6 Impureza encontrada na peça traverse, a uma ampliação de 1500x.
- Figura 3.7 Composição mássica percentual numa peça polida que apresenta algumas manchas: a) medidas efetuadas dentro e fora da mancha; b) pormenor de a).
- Figura 3.8 Impurezas encontrada na peça H, a uma ampliação de 1500x.
- Figura 3.9 Composição mássica percentual numa peça polida que apresenta algumas manchas: a) medidas efetuadas dentro e fora da mancha; b) pormenor de a).
- Figura 3.10 Impurezas encontrada na peça H, a uma ampliação de 1000x.
- Figura 3.11 Composição mássica percentual numa peça polida que apresenta algumas manchas: a) medidas efetuadas dentro e fora da mancha; b) pormenor de a).
- Figura 3.12 Impurezas encontradas na peça Mousqueton, a uma ampliação de 1000x.
- Figura 3.13 Composição mássica percentual numa peça polida que apresenta algumas manchas: a) medidas efetuadas dentro da mancha; b) pormenor de a).
- Figura 3.14 Impurezas encontradas numa peça Mousqueton, a uma ampliação de 16x.
- Figura 3.15 a) Composição mássica percentual das pastas de polimento utilizadas pela empresa; b) pormenor de a).
- Figura 3.16 Concentração, em ppm, dos iões presentes na cuba de lavagem 9 desde as 0 horas, quando a cuba ainda não tinha sido utilizada, até às 8 horas, quando é efetuada a última lavagem na mesma água de rede.

- Figura 3.17 Pormenor da Figura 3.16.
- Figura 3.18 Concentração, em ppm, dos iões presentes na cuba de lavagem 10 desde as 0 horas, quando a cuba ainda não tinha sido utilizada, até às 8 horas, quando é efetuada a última lavagem na mesma água de rede.
- Figura 3.19 Pormenor da Figura 3.18.
- Figura 3.20 Concentração, em ppm, dos iões presentes na cuba de lavagem 11 ao longo de 21 horas em que a água desmineralizada da mesma permaneceu em recirculação.
- Figura 3.21 Variação da concentração de alguns iões presentes na cuba de lavagem 9 para 3 diferentes recolhas.
- Figura 3.22 Pormenor da Figura 3.21.
- Figura 3.23 Variação da concentração de alguns iões presentes na cuba de lavagem 10 para 3 diferentes recolhas.
- Figura 3.24 Pormenor da Figura 3.23.
- Figura 3.25 Concentração, em ppm, dos iões presentes na cuba de lavagem 11 ao longo de 16 horas em que a água desmineralizada da mesma permaneceu em recirculação.

Parte 2

- Figura 5.1 Estruturas do $\text{Cr}(\text{MDTC})_3$ e $\text{Cr}(\text{MDTC})_2(\text{OMDTC})$.
- Figura 7.1 Reta de calibração do crómio.
- Figura 7.2 Reta de calibração do crómio para concentrações baixas.
- Figura 7.3 Cromatograma obtido, a 320 nm, para o complexo de crómio III a diferentes concentrações.
- Figura 7.4 Reta de calibração para o Cr (III) obtida a partir dos dados do cromatograma.
- Figura 7.5 Cromatograma obtido, a 320 nm, durante a injeção de várias concentrações do complexo formado com o dicromato+MDTC.
- Figura 7.6 Reta de calibração para o complexo de Cr (VI).

Figura 7.7 Cromatogramas obtidos para as amostras injetadas: a) Amostra 1 e 3; b) Mistura 1 e c) Mistura 2.

Figura A.1 Espectro de Infravermelho obtido para o MDTC não recristalizado.

Figura A.2 Espectro de Infravermelho obtido para o MDTC recristalizado.

Figura A.3 Espectro de Infravermelho obtido para a mistura de MDTC, antes e após a recristalização.

Lista de Tabelas

Parte 1

- Tabela 3.1 Composição mássica, em percentagem, de diversas peças polidas pela SIPOLUX.
- Tabela 3.2 Composição mássica, em percentagem, de diversas peças, numa secção cortada em laboratório.
- Tabela 3.3 Composição mássica, em percentagem, dentro e fora de uma mancha encontrada na peça Traverse.
- Tabela 3.4 Composição mássica, em percentagem, dentro e fora da mancha encontrada na peça H.
- Tabela 3.5 Composição mássica, em percentagem, dentro e fora da mancha encontrada numa peça Mousqueton.
- Tabela 3.6 Composição mássica, em percentagem, dentro e fora da mancha encontrada numa peça Mousqueton.
- Tabela 3.7 Composição mássica, em percentagem, dentro e fora da mancha encontrada numa peça Mousqueton.
- Tabela 3.8 Quantificação mássica, em percentagem, da composição de pastas de polimento utilizadas.
- Tabela 3.9 Valores de pH e de condutividade para as cubas de pré-lavagem, onde são lavadas as peças após o primeiro polimento.
- Tabela 3.10 Valores de pH e de condutividade para as cubas onde os peças são lavadas após sofrerem o avivamento, nas quais ocorre também a lavagem final.
- Tabela 3.11 Concentração, em ppm, de iões presentes na cuba de lavagem 9.
- Tabela 3.12 Concentração, em ppm, de iões presentes na cuba de lavagem 10.
- Tabela 3.13 Concentração, em ppm, de iões presentes na cuba de lavagem 11.
- Tabela 3.14 Valores de pH e de condutividade para as cubas onde as peças são lavadas após sofrerem o avivamento, nas quais ocorre também a sua lavagem final.
- Tabela 3.15 Concentração, em ppm, de iões presentes na cuba de lavagem 9.
- Tabela 3.16 Concentração, em ppm, de iões presentes na cuba de lavagem 10.
- Tabela 3.17 Concentração, em ppm, de iões presentes na cuba de lavagem 11.

Tabela 3.18 Valores de Carbono Total (TC), Carbono Inorgânico (IC) e TOC presente nas 3 cubas de lavagem. Comparação do número de moles de carbonatos, calculados através do IC, com o número de moles de cálcio presente nas diversas cubas.

Parte 2

Tabela 6.1 Caracterização dos reagentes utilizados na síntese do MDTC.

Tabela 6.2 Caracterização dos reagentes utilizados na preparação do complexo de crómio.

Tabela 6.3 Condições operacionais na análise por EAA com chama.

Tabela 7.1 Bandas obtidas para o MDTC, antes e após a sua recristalização, e para uma mistura dos dois cristais.

Tabela 7.2 Caracterização das amostras fortificadas, e suas respectivas concentrações de crómio lidas por EAA.

Tabela 7.3 Valores obtidos na determinação da concentração de crómio existente nas amostras reais.

Tabela 7.4 Estatísticas de regressão para a reta de calibração do crómio.

Tabela 7.5 Áreas e respectivas concentrações obtidas na injeção da amostra dicromato, para cada diluição.

Tabela 7.6 Áreas dos picos observados na Figura 7.7, para as amostras: b) Mistura 1 e c) Mistura 2.

Tabela 7.7 Média das áreas e suas respectivas concentrações, obtidas na injeção das amostras puras.

Lista de Acrónimos

HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

TOC- Carbono Orgânico Total

TC - Carbono Total

IC - Carbono Inorgânico

EDX - Espectroscopia de dispersão de raios X

SEM- Microscopia Eletrônica de Varrimento

MDTC - Morpholine-4-carbodithioate

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier

EAA - Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama

Parte 1

Relatório do estágio na empresa Sipolux

1. Introdução

A empresa Sipolux, Lda, pertencente ao Grupo Silvant, está localizada na Zona Industrial do Fundão, e dedica-se ao polimento de peças de latão. O aparecimento de manchas em diversas peças de latão, polidas na empresa, levou à realização de um estágio curricular, com o objetivo de determinar qual o motivo e qual a solução para o problema em causa: as manchas.

Para determinar as possíveis causas para o aparecimento das manchas, procedeu-se ao estudo do processo de lavagem e à determinação da composição química das diversas peças, em pontos no interior e no exterior das referidas manchas.

O processo de lavagem utilizado pela empresa divide-se em duas fases, a pré-lavagem e a lavagem final das peças (Figura 1.1). Após o polimento, as peças são dispostas em suportes de lavagem, onde são arrumadas de forma a ocupar a menor área possível, e colocadas na máquina, dando-se início à lavagem. Esta primeira lavagem ocorre durante uns minutos em 5 cubas, sendo que duas delas contêm detergentes, por forma a retirar toda a gordura presente no material. Após a passagem pela última cuba, que contém água desionizada em recirculação, as peças são secas num secador e voltam novamente para os polidores, para sofrerem o avivamento final.

Após o polimento final, i.e., o avivamento da peça para a tornar mais brilhante, a peça sofre nova lavagem, denominada "Lavagem Final". Durante este processo, as peças são novamente colocadas em suportes de lavagem, sendo passadas por 6 cubas, 3 das quais contêm detergente e as outras 3 apenas água, da rede ou desmineralizada (a última, a cuba 11, que se encontra em recirculação). Após passagem na última cuba, as peças são colocadas em dois secadores.

Terminado o processo de lavagem, todas as peças são reencaminhadas para o departamento de qualidade, onde são observadas, a fim de serem detetadas quaisquer inconformidades.

Embora o processo de lavagem descrito seja o geral, nem todas as peças estão sujeitas ao mesmo procedimento de lavagem, que, consoante o material, pode sofrer alterações.

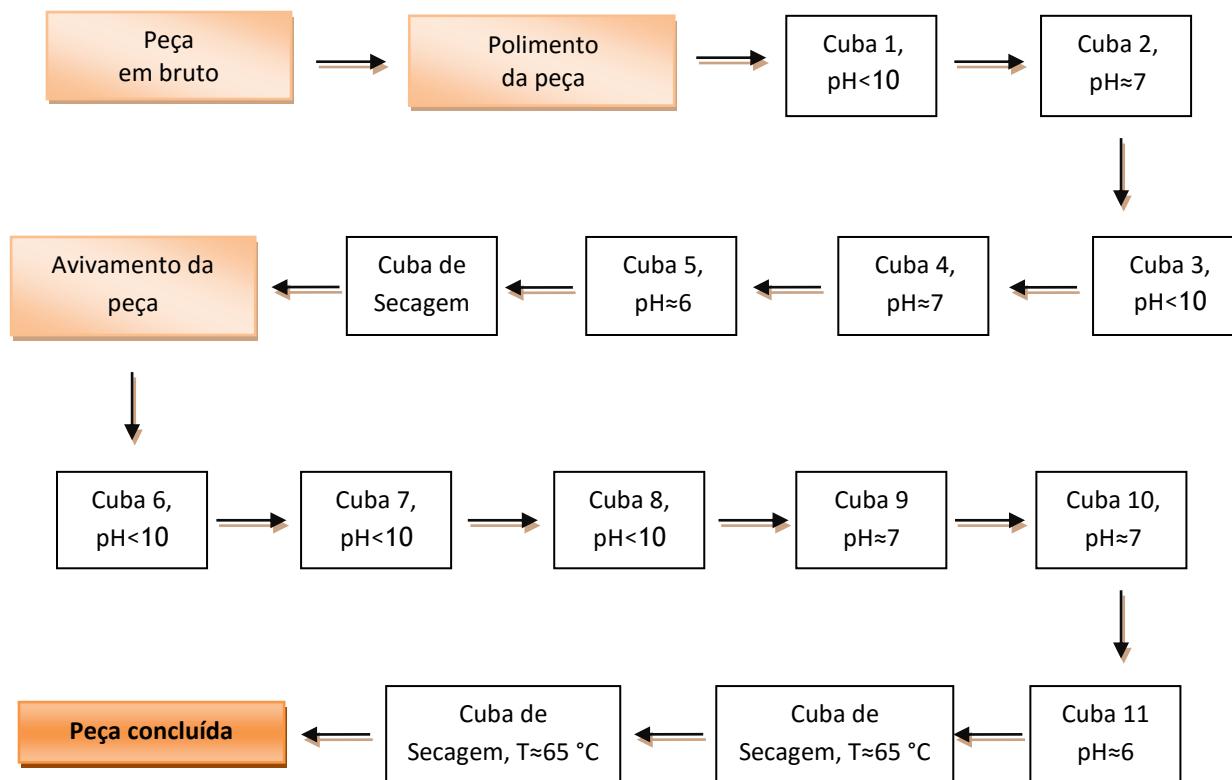


Figura 1.1- Esquema ilustrativo do tratamento realizado às peças na Empresa SIPOLUX, que inclui as diferentes etapas de lavagem das peças.

2. Parte experimental

Neste capítulo são descritos os métodos e as técnicas utilizadas para as análises efetuadas às águas de lavagem utilizadas pela empresa SIPOLUX e às peças metálicas, cedidas pela empresa, que continham inconformidades na forma de manchas.

2.1. Análise efetuada às águas de lavagem

De forma a tentar determinar o motivo do aparecimento de manchas nas peças de latão, utilizadas pela Sipolux, foram efetuadas recolhas de todas as cubas de lavagem. No entanto, apenas para as águas de lavagem final, referentes às cubas 9, 10 e 11 (Figura 1.1), foram efetuadas análises mais precisas.

Para verificar a reprodutibilidade nos resultados, foram efetuadas duas recolhas de amostras, em duas semanas diferentes, nas quais se acompanhou o processo de lavagem desde o início até ao fim.

2.1.1. Amostras analisadas

Para evitar contaminações nas amostras recolhidas, todos os materiais utilizados, tanto para a recolha como para o armazenamento das amostras, foram previamente descontaminados num banho com uma concentração de HNO_3 de aproximadamente de 2 M. Todas as amostras foram armazenadas em frascos de plásticos, corretamente identificados.

Após as recolhas, efetuadas diretamente das cubas de lavagem, as amostras foram armazenadas num frigorífico até ao momento das análises. Aquando das análises, as amostras foram colocadas numa estufa a 20 °C para que estivessem todas à mesma temperatura, e assim evitar erros de leituras.

2.1.2. Métodos analíticos

Foram efetuadas diversas análises às águas de lavagem, nomeadamente a medição do pH e determinação da condutividade, determinação por cromatografia iónica de iões presentes na amostra, nomeadamente, cálcio, magnésio, fluor, cloro, bromo, nitratos, nitritos e sulfatos, e, por último, determinação do carbono inorgânico, usando um analisador de TOC.

2.1.2.1. pH e Condutividade

As medições de pH e condutividade foram realizadas utilizando um medidor de pH HANNA (HI 931400) e um condutivímetro Mettler Toledo (SevenEasy S30K). As amostras foram colocadas à temperatura ambiente (20 ± 2 °C) antes das medições.

2.1.2.2. Cromatografia Iônica

A determinação de íons comuns, como é o caso do cálcio, magnésio, fluor, cloro, bromo, nitratos, nitritos e sulfatos, é efetuada para a caracterização de águas. A cromatografia iônica é uma técnica instrumental capaz de quantificar todos estes íons em simultâneo. O processo de cromatografia iônica permite a separação de íons consoante o tipo de coluna cromatográfica utilizada.

O processo de cromatografia é dividido em quatro passos: a injeção do eluente para equilibrar a coluna, a injeção da amostra, a separação da amostra e a eluição do analito. O composto a analisar é transportado até à coluna pelo eluente, sendo os íons retidos na coluna mais ou menos tempo consoante as interações eletrostáticas. A fase estacionária (F.E.) dispõe de grupos funcionais com carga inversa à do analito. Desta forma, à medida que a amostra passa pela coluna os íons presentes interagem com a F.E., ficando mais ou menos retidos. Cada íão interage de forma diferente com a coluna, sendo que a afinidade depende essencialmente da carga do íão e do seu raio.

Na realização deste trabalho foi utilizado um sistema da Shimadzu HPLC Prominence, acoplado com um detetor de condutividade Shimadzu CDD 10Avp. Os aniões foram separados usando uma coluna Shodex IC I-524A, com dimensões de 100 mm x 4,6 mm. Para os catiões usou-se uma coluna da Shodex YK-A, com dimensões de 100 mm x 4,6 mm. Foram usadas pré-colunas com as mesmas características que as colunas analíticas.

Para determinação dos aniões usaram-se as seguintes condições cromatográficas: como eluente foi usada uma solução a 2,5 mM de ácido ftálico e 2,3 mM tris(hidroximetil)aminometano, e a eluição ocorreu em modo isocrático como fase móvel a um fluxo de 1,5 mL/min, com um volume de injeção de 20 µL, sendo de 40 °C a temperatura da coluna.

Para determinação dos aniões usaram-se as seguintes condições cromatográficas: como eluente foi usada uma solução aquosa com 5 mM de ácido tartárico, 1mM de ácido dipicolínico e 24 mM de ácido bórico; a eluição foi efetuada em modo isocrático a um fluxo de 1,0 mL/min, sendo o volume de injeção de 20 µL, e 40 °C a temperatura da coluna.

Em todas as análises, procedeu-se à filtração dos eluentes e das amostras usando, respetivamente, filtros de 0,45 µm e de 0,2 µm.

As concentrações dos diferentes iões foram determinadas usando uma reta de calibração, previamente preparada com as respetivas soluções padrão. Para a reta de calibração dos cations foram usadas as seguintes concentrações: 1, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 ppm. Para a reta de calibração dos aniões, as concentrações usadas foram de 1, 5, 10, 20 e 50 ppm.

2.1.2.3. Carbono Inorgânico

A segunda recolha de águas de lavagem foi sujeita a determinação de matéria inorgânica através do analisador de Carbono Orgânico Total. Este método foi implementado para determinação do número de moles de carbonatos presentes na amostra, calculados através da massa de Carbono Inorgânico presente nas mesmas.

Para a implementação deste método as amostras foram colocadas à temperatura ambiente, e posteriormente filtradas para que não houvesse material particulado nas amostras.

O Carbono Inorgânico (IC) foi determinado utilizando o analisador Shimadzu modelo TOC-V CSH. Neste método, o IC medido é relativo ao carbono proveniente dos carbonatos e do dióxido de carbono dissolvido nas amostras.

Nesta análise, a amostra é acidificada com uma pequena quantidade de ácido clorídrico, para a obtenção de um pH inferior a 3, e todos os carbonatos vão ser convertidos em CO₂. No presente estudo, a amostra foi introduzida no reator de IC, onde estava a borbulhar a solução de HCl com o gás de transporte, e o IC na amostra é convertido em CO₂, que é transportado pelo gás de arraste e é medido por meio de um detetor de gás de infravermelho não dispersivo.

2.2. Análise efetuadas às peças

Para determinar qual o motivo do aparecimento de manchas nas peças de latão, utilizadas pela empresa, foram efetuadas análises às peças, com e sem manchas, de forma a poder comparar as composições e determinar quais os elementos contaminantes. Analisaram-se ainda as pastas de polimento utilizadas na empresa.

2.2.1. Amostras analisadas

Foram realizadas análises a diversas peças polidas pela empresa. Com o propósito de determinar a sua composição sem qualquer tipo de contaminações, foram efetuadas análises a peças aprovadas pelo departamento de qualidade, onde são observadas a fim de serem detetadas quaisquer inconformidades, e secções de peças em bruto, antes de sofrerem qualquer tratamento, para posterior comparação. Efetuou-se ainda a recolha de amostras com manchas à superfície, sendo a mancha marcada pelo departamento de qualidade, para que a análise fosse efetuada no sitio correto.

Todas as amostras polidas recolhidas, com e sem manchas, foram guardadas em sacos limpos, para que não sofressem qualquer contaminação durante o transporte até ao local de análise.

Foram ainda recolhidos pedaços de pastas de polimento já utilizados pela empresa, sendo necessário um corte para determinação da sua composição.

2.2.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia de Dispersão de Raios X

Com o objetivo de determinar a causa do aparecimento das manchas nas peças polidas pela empresa, foram efetuadas várias análises por Espectroscopia de Energia de Dispersão de Raios X (EDX) no interior e no exterior das manchas, com o intuito de analisar a sua composição. A localização das manchas foi efetuada por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM - Scanning Electron Microscopy). Foram também efetuadas análises às pastas de polimento.

A Microscopia Eletrónica de Varrimento permite a caracterização morfológica dos materiais. A análise das amostras por SEM é geralmente realizada em condições de alto vácuo, $P \approx 10^{-4}$ Pa, e requer que, nas condições de observação (interação do feixe eletrónico com a amostra), a amostra mantenha a estabilidade física e química. Usando o microscópio eletrónico de varrimento, faz-se o varrimento da superfície da amostra por um feixe eletrónico finamente focado, que incide ponto a ponto na amostra. Obtém-se uma imagem no monitor, correspondente ao sinal emitido pelo detetor para cada ponto analisado.

A emissão de eletrões secundários ou eletrões de baixa energia (< 50 eV) fornece resultados superficiais para algumas dezenas de nanómetros, referentes à espessura da amostra a analisar, dando origem a uma imagem com um forte contraste topográfico, visualizando-se bem o relevo da amostra.

A análise por eletrões retrodifundidos, de energia superior aos eletrões secundários, corresponde a um resultado relativo a uma camada mais profunda da amostra (centenas de

nanómetros). A resolução das imagens depende essencialmente da energia do feixe incidente e do número atómico médio local do material.

A análise através de Espectroscopia de Energia de Dispersão de Raios-X baseia-se na medição das intensidades dos raios característicos emitidos pelos elementos quando excitados. A medida pode ter fins qualitativos ou semi-quantitativos, consoante o objetivo da análise em questão. A medição foi efetuada utilizando um equipamento de EDX Bruker com uma voltagem de 20 kV, acoplado a um Microscópio Eletrónico de Varrimento, de marca Hitachi S3400N.

A caracterização microscópica dos materiais é feita através da energia libertada pelo material quando um feixe incide sobre a amostra, excitando os eletrões à superfície de forma a que estes mudem de níveis energéticos. A energia adquirida é posteriormente libertada quando os iões voltam à sua posição inicial, emitindo num comprimento de onda na gama dos raio-X. Como todos os iões possuem uma energia específica, a cada medição efetuada por um detetor instalado numa camara de vácuo é associado um determinado ião. Desta forma, é possível determinar quais os elementos químicos presentes na amostra no ponto de incidência do feixe.

A análise por EDX é bastante específica, sendo possível analisar toda a amostra ou apenas um pequeno ponto dela.

3. Resultados

Para determinar a causa do aparecimento de manchas, no fim das lavagens, nas várias peças de latão polidas na empresa Sipolux, foram efetuadas análises por EDX em zonas no interior e no exterior das manchas, e ainda em secções das peças cortadas em laboratório, para que as composições químicas nos diferentes pontos de amostragem pudessem ser comparadas. Foi também determinada por EDX a composição das massas de polimentos, e o pH e a condutividade em todas as cubas de lavagem, determinou-se ainda a concentração de iões existentes nas cubas que continham apenas água da rede e água desionizada.

Foram efetuadas recolhas de amostras em semanas diferentes. Nos ensaios realizados na primeira recolha chegou-se à conclusão que a causa do problema surgia após a primeira sequência de lavagens, pelo que na segunda recolha focou-se apenas o processo de lavagem final, que ocorre após o avivamento das peças.

Os resultados obtidos são apresentados nos pontos seguintes.

3.1. Análise por EDX da composição de diversas peças

Na Tabela 3.1 é descrita a composição química superficial de diferentes peças metálicas polidas na empresa SIPOLUX. As denominações dadas às peças são as usadas na empresa. Nas Figuras 3.1 e 3.2 representa-se, esquematicamente, a composição de duas dessas peças: Mousqueton GM e Narrow.

Na Tabela 3.2 e nas Figuras 3.3 e 3.4 encontra-se a composição de secções retas das peças, obtidas por corte.

Tabela 3.1- Composição mássica, em percentagem, de diversas peças polidas pela SIPOLUX.

Metal Bruto	Carbono	Oxigénio	Cobre	Zinco	Alumínio	Enxofre	Silício	Cálcio	Chumbo
Contre-plaque	25.18	7.35	38.86	28.60	-	-	-	-	-
Plaque 204	20.42	6.03	42.46	30.78	0.31	-	-	-	-
Transverse	20.32	5.29	44.19	30.21	-	-	-	-	-
Transverse Micro	22.51	6.17	41.80	29.35	0.16	-	-	-	-
Mountante Constance	21.37	7.81	39.76	27.89	-	3.17	-	-	-
Mousqueton GM	17.58	9.39	41.16	26.55	4.52	-	0.63	0.17	-
Mousqueton PM	16.88	5.38	45.79	30.27	0.83	-	-	0.18	0.68
XL	17.25	4.39	49.50	28.45	0.41	-	-	-	-
XL (bruto)	22.95	7.66	43.12	24.06	2.21	-	-	-	-
Trapese	15.39	4.23	50.96	29.09	-	-	-	0.34	-
Clique claque	13.84	3.00	48.46	34.69	-	-	-	-	-
Narrow	26.33	10.91	38.86	23.42	0.23	-	0.07	0.17	-
H	5.05	0.89	53.13	40.93	-	-	-	-	-

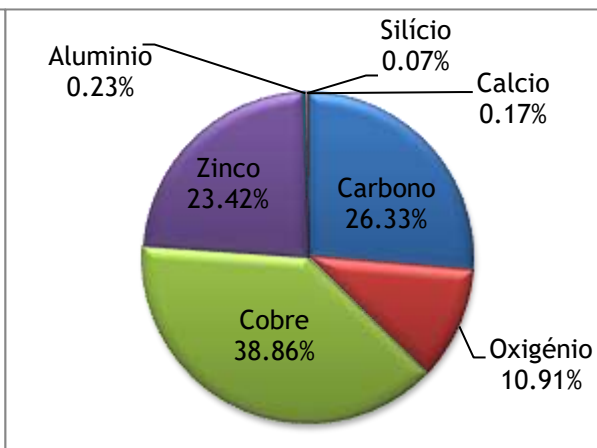
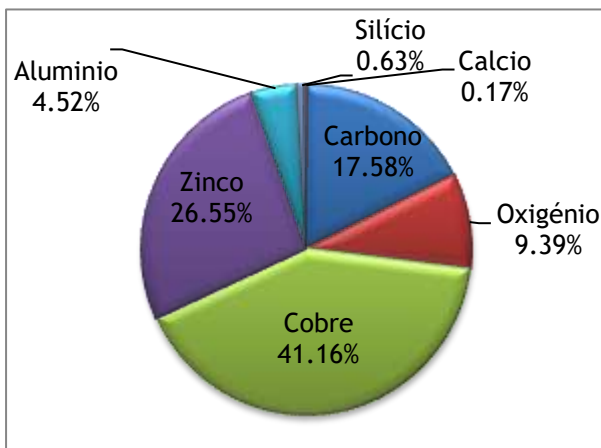


Figura 3.1- Composição mássica, em percentagem, da peça polida Mousqueton GM.

Figura 3.2- Composição mássica, em percentagem, da peça polida Narrow.

Tabela 3.2- Composição mássica, em percentagem, de diversas peças, numa secção cortada em laboratório.

Metal Bruto	Carbono	Oxigénio	Cobre	Zinco	Alumínio	Ferro	Silício	Chumbo
Contre-plaque	7.40	2.31	52.47	37.40	0.07	0.34	-	-
Plaque 204	4.68	0.90	54.02	39.97	-	0.31	0.12	-
Transverse	6.58	1.96	53.82	37.64	-	-	-	-
Transverse Micro	8.58	2.47	52.45	36.50	-	-	-	-
Mountante Constance	3.45	1.24	56.17	39.14	-	-	-	-
Mousqueton GM	5.70	1.21	54.29	37.20	-	0.25	-	1.35
Mousqueton PM	5.56	1.18	55.71	36.04	-	0.19	-	1.32
XL	6.60	2.99	56.65	33.76	-	-	-	-
XL (bruto)	5.79	1.36	58.80	34.05	-	-	-	-
Trapese	5.43	1.45	59.70	33.43	-	-	-	-
Clique claque	4.39	1.08	53.93	40.60	-	-	-	-
Narrow	8.78	2.82	58.28	30.12	-	-	-	-
H	4.46	0.92	53.79	40.83	-	-	-	-

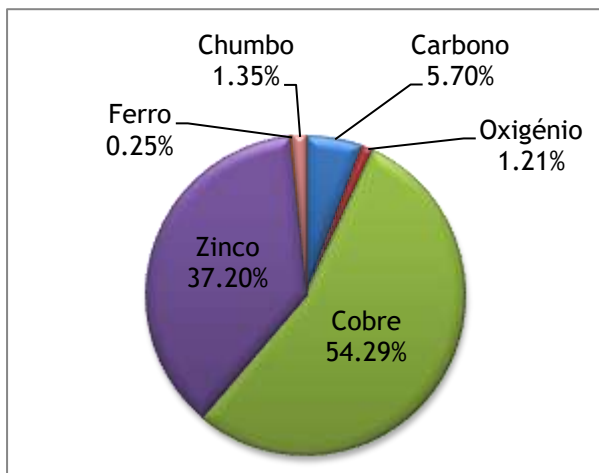


Figura 3.3- Composição mássica, em percentagem, da peça Mousqueton GM numa secção cortada em laboratório.

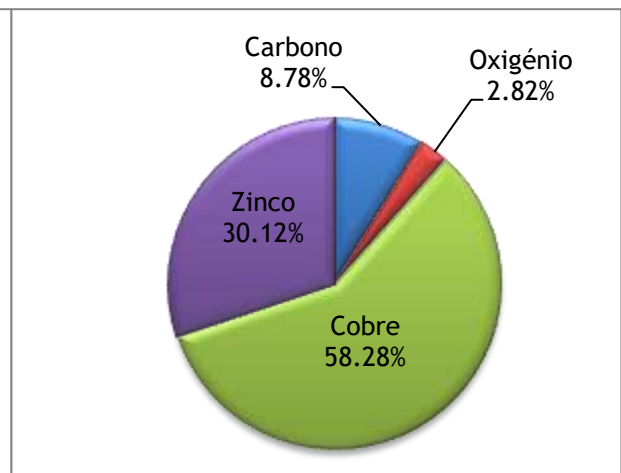


Figura 3.4- Composição mássica, em percentagem, da peça Narrow numa secção cortada em laboratório.

Através da análise superficial às várias peças verificou-se que, embora fosse esperada apenas a presença dos elementos presentes no latão, ou seja, cobre e zinco, as percentagens de carbono e de oxigénio são bastante superiores ao estipulado. Encontraram-se ainda vestígios de alumínio, enxofre, silício, cálcio em algumas peças, o que não era esperado.

Aquando da análise de secções retas cortadas nos materiais verificou-se que tanto a composição percentual do carbono como a do oxigénio se reduzem significativamente. Em relação aos vestígios de outros elementos químicos que eram detetados na análise à superfície, também houve alterações, observando-se apenas pequenos vestígios de alumínio, ferro e silício. Relativamente ao chumbo detetado em ambas as peças Mousqueton, encontra-se dentro do estipulado pela empresa.

3.2. Análise por EDX e SEM às manchas em peças polidas

De forma a determinar a causa do aparecimento de manchas nas peças polidas foram efetuadas análises a 6 peças, das quais são a seguir apresentados apenas alguns dos exemplos mais representativos.

3.2.1. Peça Traverse

Na Tabela 3.3 e na Figura 3.5 apresentam-se os resultados recolhidos na análise por EDX para a peça Traverse. Na Figura 3.6 é possível observar uma impureza presente na peça analisada, impossível de detetar a olho nu. Ao analisar a mancha presente na peça foi possível detetar a presença de impurezas, na forma de silício, azoto e enxofre. Comparando os resultados obtidos dentro e fora da mancha, um dos aspetos que mais se destaca é o aumento percentual em carbono e oxigénio.

Tabela 3.3- Composição mássica, em percentagem, dentro e fora de uma mancha encontrada na peça Traverse.

		Carbono	Oxigénio	Cobre	Zinco	Silício	Azoto	Enxofre
Fora		7.04	1.15	53.03	38.77	-	-	-
Na mancha	Branca (1)	15.58	3.07	45.77	35.57	-	-	-
	Branca (2)	26.81	4.05	42.01	26.64	0.49	-	-
	Branca (3)	17.72	8.36	36.25	29.75	7.93	-	-
	Preta	48.07	10.84	17.94	12.77	0.10	9.99	0.28

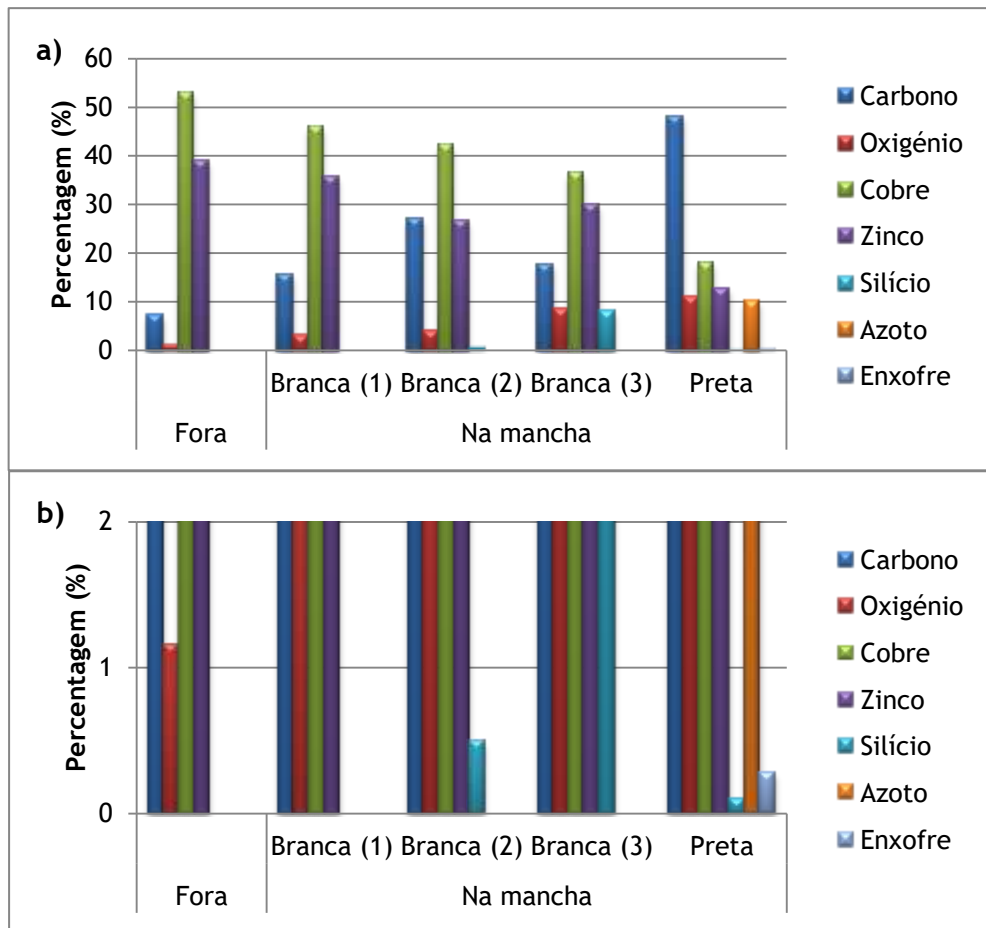


Figura 3.5- Composição mássica percentual numa peça polida que apresenta algumas manchas: a) medidas efetuadas dentro e fora da mancha; b) pormenor de a).

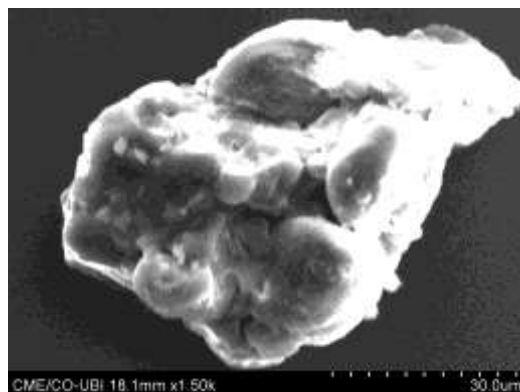


Figura 3.6- Impureza encontrada na peça traverse, a uma ampliação de 1500x.

3.2.2. Peça H

Os dados recolhidos para a peça H, por EDX, encontram-se na Tabela 3.4 e nas Figuras 3.7 e 3.8. Na Figura 3.8 é possível observar impurezas presentes na peça analisada, algumas delas presentes em zonas de deficiente polimento.

Tal como para a peça Traverse (3.2.1.), observou-se que dentro e fora da mancha uma das alterações que mais se destaca é a elevada variação da composição percentual em carbono e oxigénio. Observou-se ainda que sobre a mancha surgem vestígios de diversas impurezas que não existem no seu exterior.

Tabela 3.4- Composição mássica, em percentagem, dentro e fora da mancha encontrada na peça H.

		Carbono	Oxigénio	Cobre	Zinco	Azoto	Sódio	Silício	Enxofre	Alumínio	Cloro	Potássio	Titânio
Fora		8.45	1.89	50.38	39.28	-	-	-	-	-	-	-	-
Na mancha	Branca	47.93	21.32	4.55	9.94	6.85	1.89	-	0.42	0.29	5.65	0.44	0.71
	Preta (1)	48.65	19.10	10.03	12.14	-	2.86	1.80	-	0.89	2.2	0.43	1.89
	Preta (2)	28.76	13.87	25.00	24.31	-	2.00	-	-	2.45	2.85	0.76	-

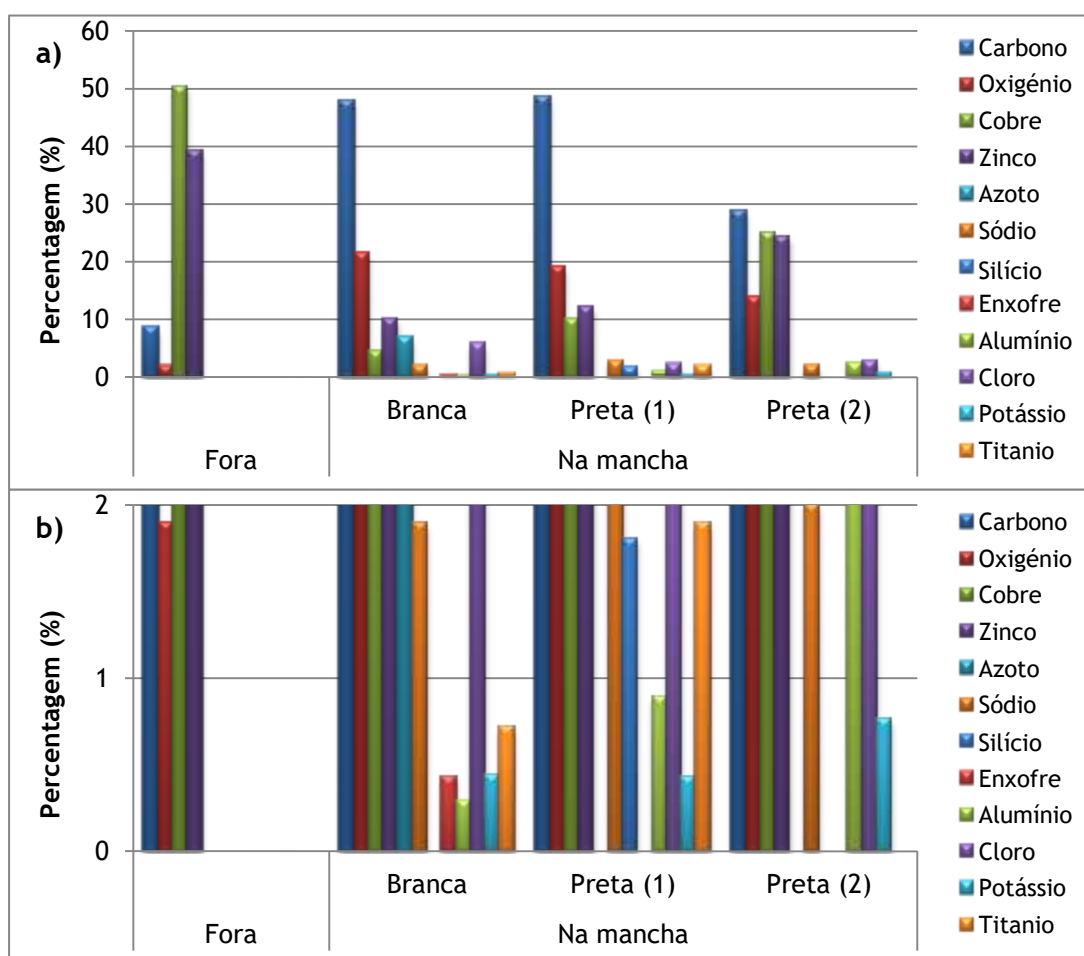


Figura 3.7- Composição mássica percentual numa peça polida que apresenta algumas manchas: a) medidas efetuadas dentro e fora da mancha; b) pormenor de a).

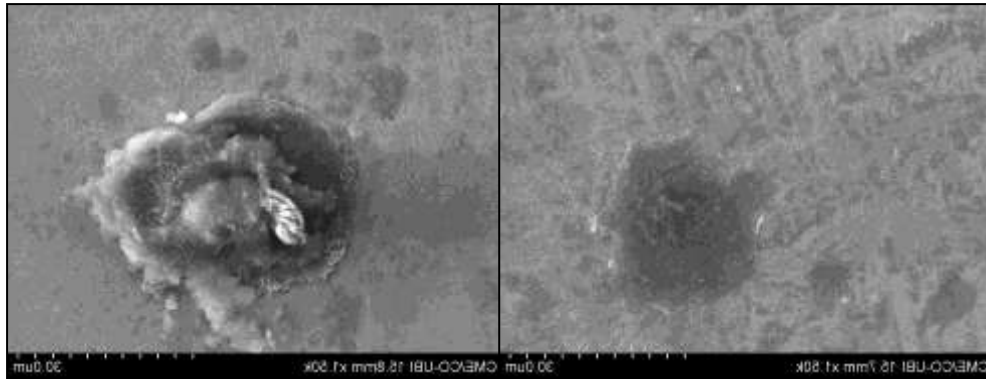


Figura 3.8- Impurezas encontrada na peça H, a uma ampliação de 1500x.

3.2.3. Peça Mousqueton

Em relação à peça Mousqueton, apresentam-se resultados para 3 exemplares (Exemplos 1, 2 e 3) que possuíam diferentes tipos de manchas. Os resultados para o Exemplo 1 estão descritos na Tabela 3.5 e Figuras 3.9 e 3.10, para o Exemplo 2, na Tabela 3.6 e Figuras 3.11 e 3.12, e para o Exemplo 3 na Tabela 3.7 e Figuras 3.13 e 3.14.

Exemplo 1

Tabela 3.5- Composição mássica, em percentagem, dentro e fora da mancha encontrada numa peça Mousqueton.

	Carbono	Oxigénio	Cobre	Zinco	Sódio	Magnésio	Alumínio	Cloro	Titânio
Fora	8.07	1.00	53.29	37.64	-	-	-	-	-
Mancha preta	45.65	10.55	24.43	16.02	0.39	0.37	1.18	0.45	0.95

Através da análise por EDX à mancha descobriram-se vestígios de sódio, magnésio, alumínio, cloro e titânio, assim como um elevado aumento percentual em carbono e oxigénio. Observando a Tabela 3.5, e a Figura 3.9 quando vista ao pormenor, é bastante perceptível que a presença de impurezas existe apenas na zona da mancha.

Observando a Figura 3.10, referente à zona da mancha, nota-se uma falha no polimento. Assim sendo, podemos supor que a acumulação de impurezas ocorre principalmente em locais menos lisos.

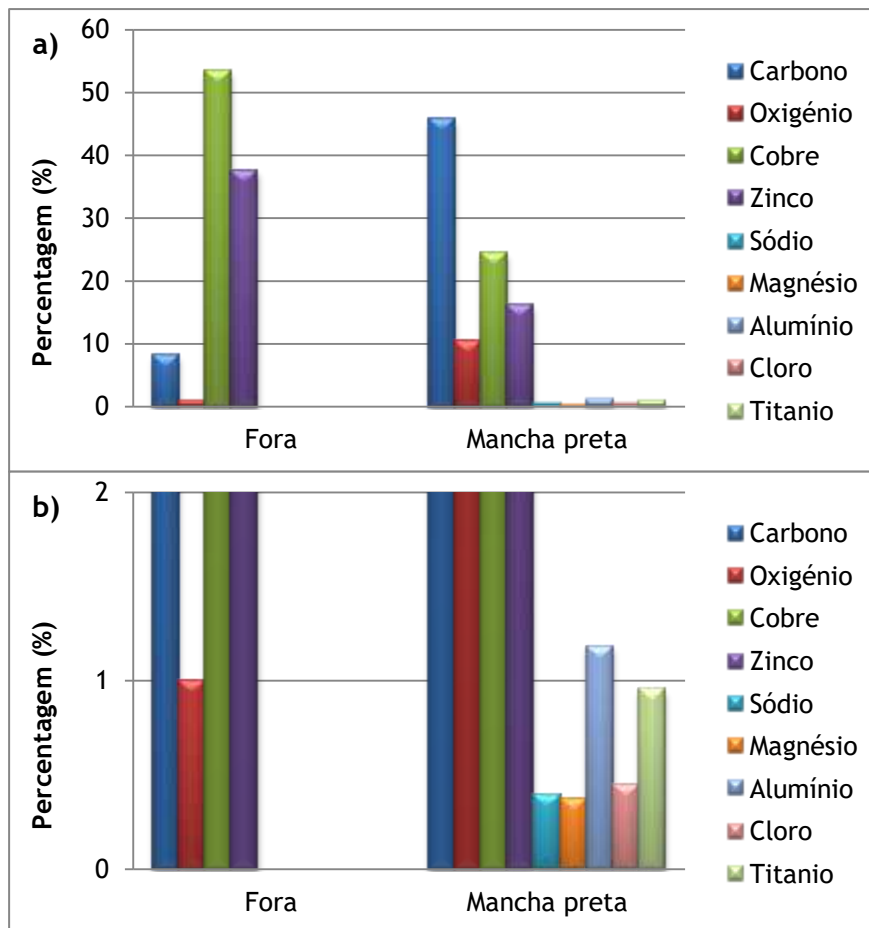


Figura 3.9- Composição mássica percentual numa peça polida que apresenta algumas manchas: a) medidas efetuadas dentro e fora da mancha; b) pormenor de a).

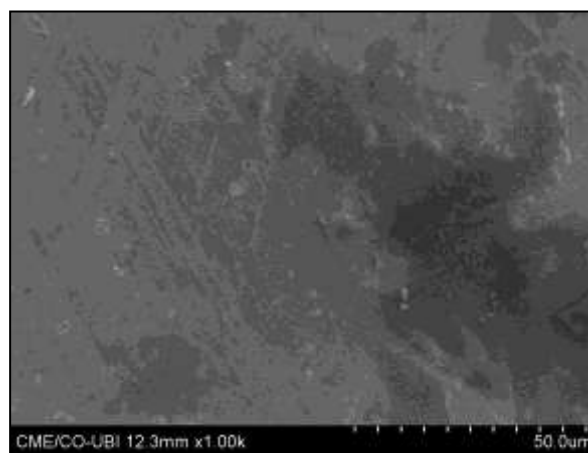


Figura 3.10- Impurezas encontrada na peça H, a uma ampliação de 1000x.

Exemplo 2

Tabela 3.6- Composição mássica, em percentagem, dentro e fora da mancha encontrada numa peça Mousqueton.

		Carbono	Oxigénio	Cobre	Zinco	Ferro	Enxofre	Cálcio	Cloro	Alumínio
Fora da mancha		5.58	0.87	55.24	37.95	0.36	-	-	-	-
Na mancha	Ponto branco (1)	41.82	28.90	9.84	7.42	-	0.29	11.68	0.05	-
	Ponto branco (2)	34.80	21.33	20.57	13.72	0.15	0.25	8.86	0.08	0.24
	Risco 2	5.99	-	53.11	40.13	0.27	0.49	-	-	-
	Risco 3	5.52	-	55.85	38.15	0.28	0.20	-	-	-

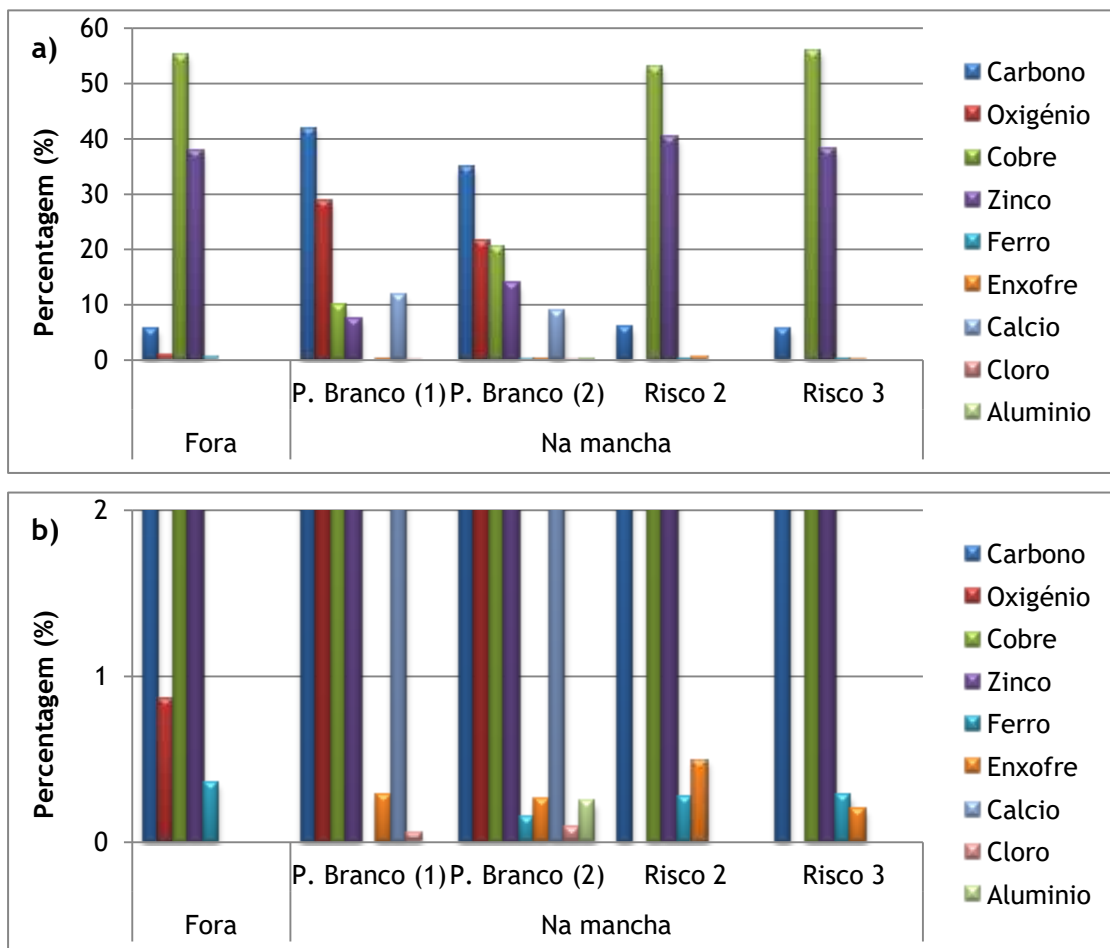


Figura 3.11- Composição mássica percentual numa peça polida que apresenta algumas manchas: a) medidas efetuadas dentro e fora da mancha; b) pormenor de a).



Figura 3.12- Impurezas encontradas na peça Mousqueton, a uma ampliação de 1000x.

A Figura 3.11 permite-nos verificar que a existência de impurezas apenas aparece na zona da mancha.

Observando a Figura 3.12 conseguimos notar a existência de vários pontos brancos, assim como riscos que parecem advir do polimento.

Através da Tabela 3.6 verificamos que enquanto nos riscos o oxigénio é inexistente e apenas temos vestígios de enxofre, nos pontos brancos, para além de vestígios de enxofre, cloro e alumínio temos uma elevada percentagem de carbono, oxigénio e cálcio.

Exemplo 3

Analisando a Tabela 3.7, o 3º exemplo destaca-se pela elevada percentagem de chumbo presente tanto na mancha branca como no orifício.

Na Figura 3.13 comprova-se que na mancha preta é inexistente qualquer vestígio de oxigénio e são encontrados crómio e potássio como impurezas, para além da percentagem de ferro aumentar mais de 1%. Observando a Figura 3.14 nota-se a presença de vários pontos brancos, alguns pontos pretos, um orifício com forma triangular e ainda uma zona onde não existem quaisquer impurezas.

Tabela 3.7- Composição mássica, em percentagem, dentro e fora da mancha encontrada numa peça Mousqueton.

	Carbono	Oxigénio	Cobre	Zinco	Ferro	Chumbo	Crómio	Potássio
Normal	5.93	1.03	57.67	35.09	0.28	-	-	-
Mancha preta	6.32	-	55.91	35.12	1.69	-	0.33	0.64
Mancha Branca	5.66	1.01	51.76	32.09	-	9.49	-	-
Buraco	6.20	1.28	49.06	34.86	-	8.59	-	-

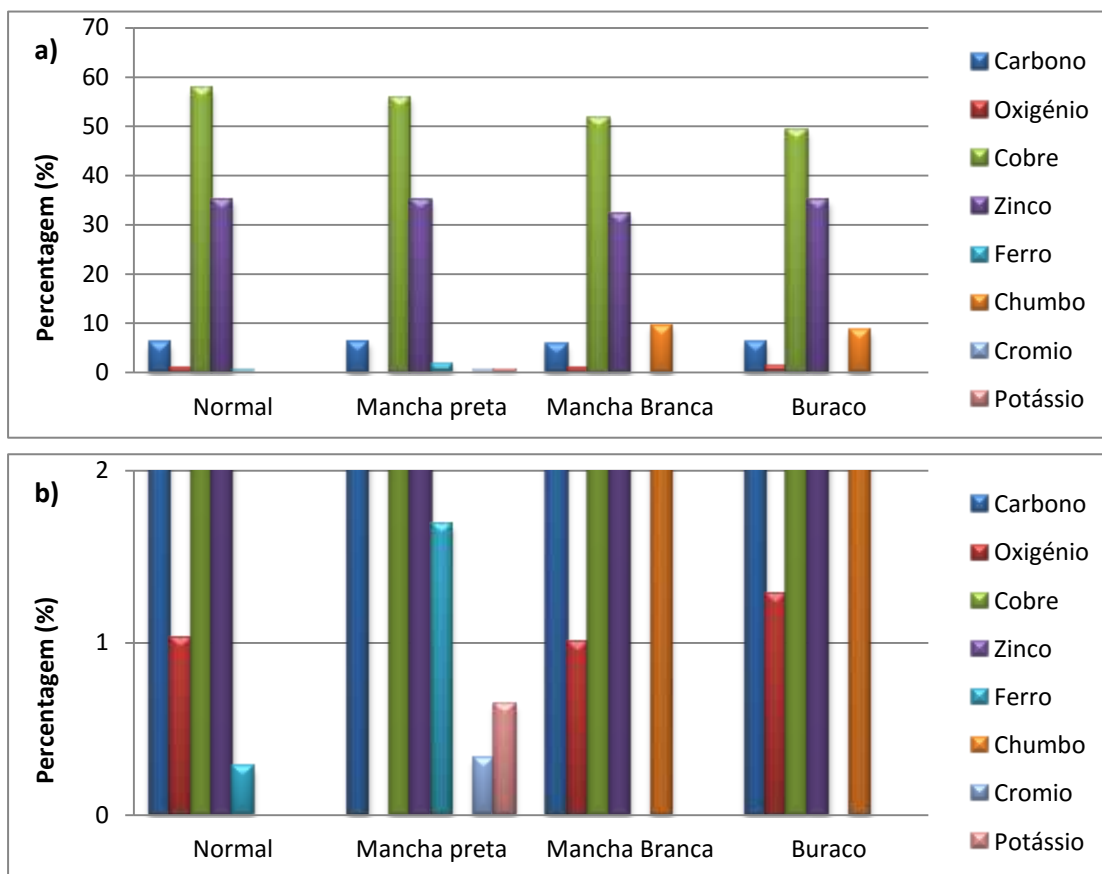


Figura 3.13- Composição mássica percentual numa peça polida que apresenta algumas manchas: a) medidas efetuadas dentro da mancha; b) pormenor de a).

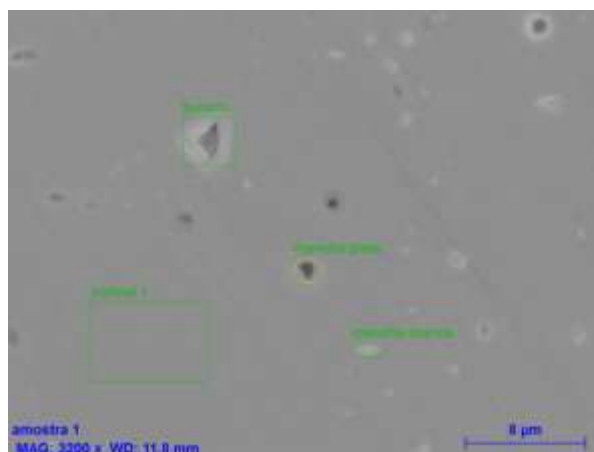


Figura 3.14- Impurezas encontradas numa peça Mousqueton, a uma ampliação de 16x.

3.3. Análise por EDX da composição de pastas de polimento

Outra estratégia para encontrar a causa do aparecimento de manchas nas peças de latão envolveu a análise por EDX às pastas de polimento utilizadas pela empresa. A empresa labora

com 5 pastas de polimento, aqui denominadas de A a E, sendo a pasta A de cor amarela, a pasta B de cor verde, as pasta C a E de cor rosa, respetivamente, rosa, rosa claro e rosa escuro. Na Tabela 3.8 e na Figura 3.15 estão esquematizados os resultados obtidos por EDX.

Tabela 3.8- Quantificação mássica, em percentagem, da composição de pastas de polimento utilizadas.

Pasta	Carbono	Oxigénio	Azoto	Sódio	Alumínio	Silício	Enxofre	Báριο
A	23.11	42.63	-	0.09	34.17	-	-	-
B	24.31	41.96	-	0.09	33.64	-	-	-
C	43.82	34.56	-	0.13	21.49	-	-	-
D	68.85	21.09	2.67	-	7.19	0.17	0.03	-
E	46.14	34.34	-	-	14.76	3.30	0.30	1.16

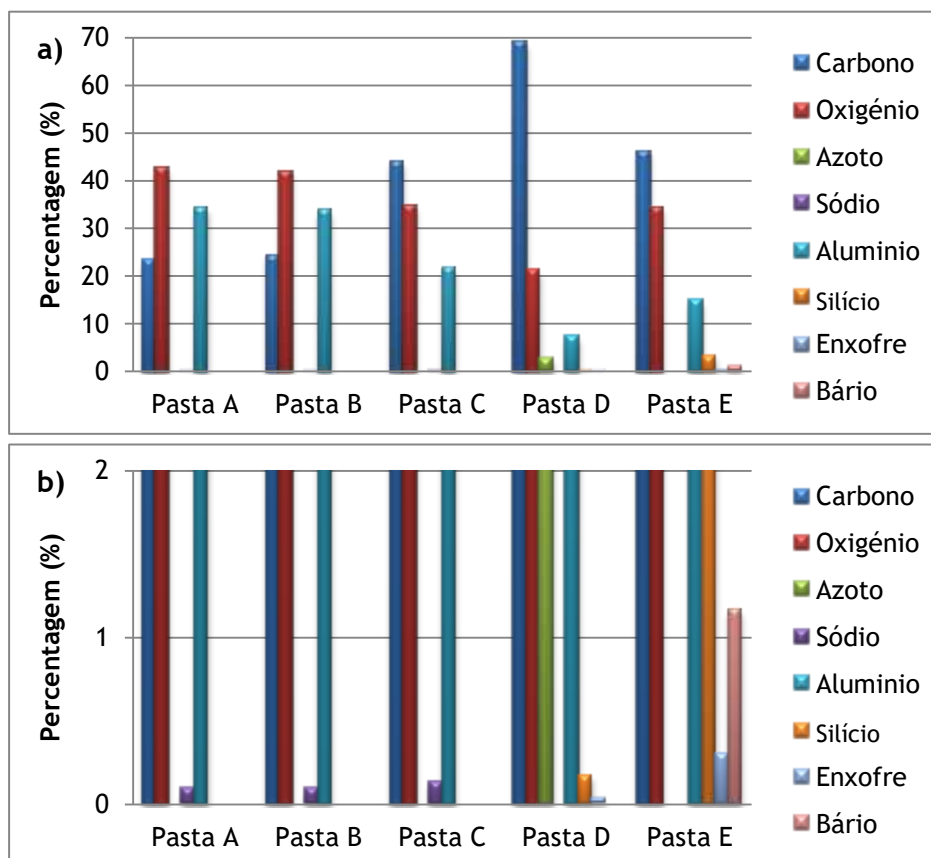


Figura 3.15- a) Composição mássica percentual das pastas de polimento utilizadas pela empresa; b) pormenor de a).

As diversas pastas são caracterizadas pela elevada percentagem de carbono e de oxigénio presentes na sua composição e, para além disso, contêm azoto, sódio, alumínio, silício, enxofre e báριο.

3.4. Soluções de lavagem

Uma vez que o processo de lavagem pode estar na origem das manchas detetadas nas peças, foram feitas duas sequências de recolhas de amostras nos banhos de lavagem, em semanas diferentes. Para ambas as colheitas, o tempo total em que foram efetuadas recolhas corresponde ao tempo máximo de utilização das cubas com detergente, onde ocorre a lavagem final.

Durante a primeira recolha, foram colhidas amostras do processo de lavagem completo. Para as amostras referentes à pré-lavagem apenas foram determinados o pH e a condutividade, somente para controlo. Na mesma recolha, para as amostras das cubas de lavagem final, para além dos parâmetros anteriormente referidos, foram ainda determinadas as concentrações em iões, por HPLC, para as amostras de água da rede e água desionizada (que se encontra em recirculação).

Relativamente à segunda recolha efetuada, colheram-se apenas amostras do processo final de lavagem, ou seja, das cubas onde as peças são lavadas após o avivamento. Determinou-se o pH e a condutividade de todas as amostras, e, tal como para a primeira recolha, as amostras de água da rede e de água desionizada (que se encontra em recirculação) foram sujeitas a determinação da concentração em iões, por HPLC, e de matéria orgânica, por TOC.

O volume de solução em cada cuba é de cerca de 90 L, sendo a composição das soluções contidas nas diversas cubas a seguinte:

Pré-lavagem:

Cuba 1: 1,5 L de detergente em água Osmosada;

Cuba 2: Água da rede;

Cuba 3: 0,9 L de detergente em água Osmosada;

Cuba 4: Água da rede;

Cuba 5: Água desmineralizada;

Lavagem final (após avivamento):

Cuba 6: 1,5 L detergente + H2O Osmosada;

Cuba 7: 0,5 L detergente + H2O Osmosada;

Cuba 8: 0,25 L detergente + H2O Osmosada;

Cuba 9: Água da rede;

Cuba 10: Água da rede;

Cuba 11: Água desmineralizada

3.4.1. 1ª Recolha (10 a 12/11/2014)

Nas Tabelas 3.9 e 3.10 encontram-se os valores de pH e de condutividade para as amostras recolhidas nas cubas de pré-lavagem, após o primeiro polimento, e de lavagem, após o avivamento, respetivamente.

Tabela 3.9- Valores de pH e de condutividade para as cubas de pré-lavagem, onde são lavadas as peças após o primeiro polimento.

	Tempo / h	pH	Condutividade / $\mu\text{S cm}^{-1}$
Cuba 1	0	9.63	1245
	24	9.49	664
	32	9.55	681
Cuba 2	0	7.78	186
	8	7.72	166
Cuba 3	0	9.62	926
	24	9.55	697
	32	9.61	677
Cuba 4	0	7.51	176
	8	7.78	168
Cuba 5	0	5.75	6
	24	5.88	7
	32	5.73	11

Em relação às cubas de pré-lavagem, os valores de pH encontram-se dentro do esperado, sendo as pequenas variações observadas não significativas. Relativamente à condutividade, observa-se que as cubas que contêm detergente, nomeadamente a cuba 1 e a cuba 3, tem uma condutividade superior às cubas onde existe apenas água, o que é normal, visto que nesta existem mais elementos, aumentando a condutividade. Estas cubas vão perdendo condutividade ao longo das lavagens. Nas cubas contendo inicialmente apenas água, a condutividade é baixa, sendo a mais baixa medida para a água desionizada, o que é ideal para o processo, uma vez que uma menor condutividade corresponde a uma menor presença de elementos que se possam agregar às peças.

Tal como para o processo de pré lavagem, na lavagem os valores de pH das 3 cubas que contêm detergente, nomeadamente as cubas 6, 7 e 8, é superior a 9. Nas restantes cubas, compostas apenas por água, o pH também se encontra dentro dos valores tolerados. A condutividade sofre uma redução com a diminuição da concentração de detergente, tal como acontecia para a pré-lavagem. No processo geral, e para todas as cubas, a condutividade diminui ao longo do tempo de utilização.

Tabela 3.10- Valores de pH e de condutividade para as cubas onde as peças são lavadas após sofrerem o avivamento, nas quais ocorre também a lavagem final.

	Tempo / h	pH	Condutividade / $\mu\text{S cm}^{-1}$
Cuba 6	0	9.48	1544
	5	9.48	1557
	8	9.52	1563
	13	9.50	1412
	16	9.49	1484
	21	9.50	1445
Cuba 7	0	9.58	529
	5	9.60	517
	8	9.61	512
	13	9.56	510
	16	9.57	490
	21	9.58	474
Cuba 8	0	9.57	396
	5	9.55	410
	8	9.56	404
	13	9.48	422
	16	9.47	421
	21	9.45	428
Cuba 9	0	7.95	185
	5	7.68	170
	8	7.82	173
	5 (2)	7.61	161
	8 (2)	7.73	162
Cuba 10	0	7.56	188
	5	6.73	194
	8	7.61	171
	5 (2)	7.74	160
	8(2)	7.55	163
Cuba 11	0	4.57	28
	5	5.81	9
	8	5.98	8
	13	5.49	4
	16	5.32	6
	21	5.59	5

Nota: (2) - repetição de recolha

Tal como anteriormente referido, foram recolhidas amostras nas cubas 9 a 11, tendo as amostras recolhidas sido analisadas por HPLC para a deteção de iões de cálcio, magnésio, fluor, cloro e bromo, bem como nitritos nitratos e sulfatos. Os resultados apresentam-se, em seguida, do seguinte modo: Cuba 9 - Tabela 3.11 e Figuras 3.16 e 3.17; Cuba 10 - Tabela 3.12 e Figuras 3.18 e 3.19; Cuba 11 - Tabela 3.13 e Figura 3.20.

Tabela 3.11- Concentração, em ppm, de iões presentes na cuba de lavagem 9.

Tempo / h	Catiões		Aniões					
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
0	39.47	1.11	0.07	22.70	0.08	1.11	0.10	2.74
5	37.27	0.99	0.07	18.91	0.05	1.13	0.18	2.18
8	35.91	0.98	0.09	20.17	0.06	1.10	0.00	2.03
5 (2)	30.69	0.86	0.06	18.59	-	1.11	0.11	2.08
8 (2)	35.85	0.89	0.06	19.25	-	1.14	0.28	1.94

Nota: (2) - repetição de recolha

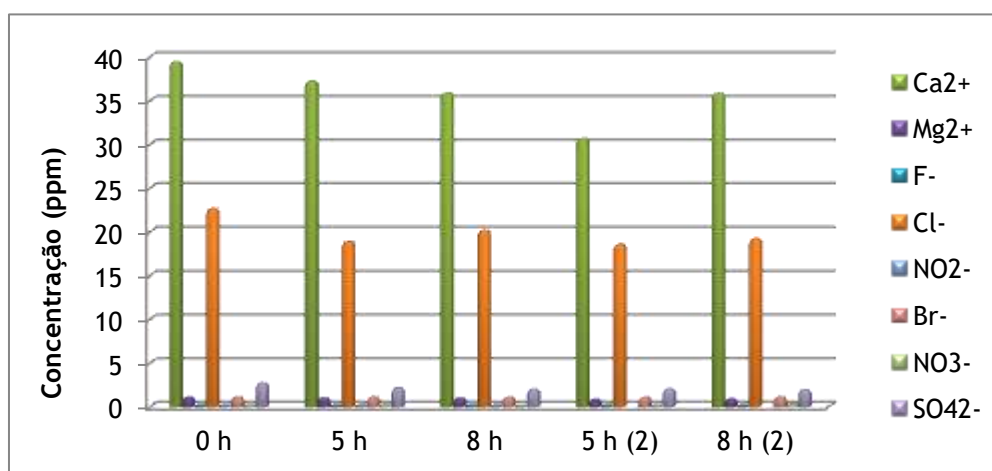


Figura 3.16- Concentração, em ppm, dos iões presentes na cuba de lavagem 9 desde as 0 horas, quando a cuba ainda não tinha sido utilizada, até às 8 horas, quando é efetuada a última lavagem na mesma água de rede.

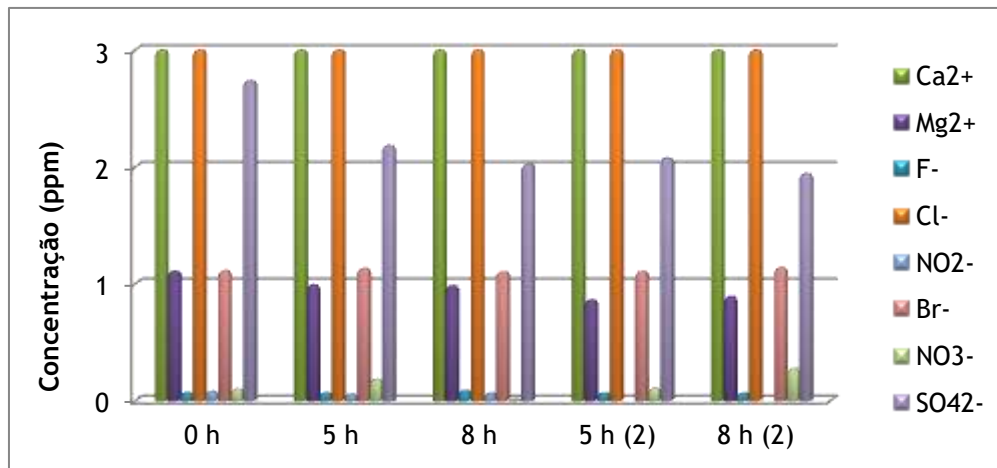


Figura 3.17- Pormenor da Figura 3.16.

Tabela 3.12- Concentração, em ppm, de iões presentes na cuba de lavagem 10.

Tempo / h	Catiões		Aniões					
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
0 h	39.55	1.05	0.08	21.00	-	1.11	0.23	2.77
5 h	35.67	0.85	0.37	21.41	-	1.05	0.48	30.30
8 h	35.36	0.81	0.06	19.88	0.07	1.01	0.06	2.10
5 h (2)	35.92	0.88	0.06	18.57	0.09	1.19	vestígios	2.34
8 h (2)	34.96	0.87	0.06	18.71	-	1.07	2.31	2.00

Nota: (2) - repetição de recolha

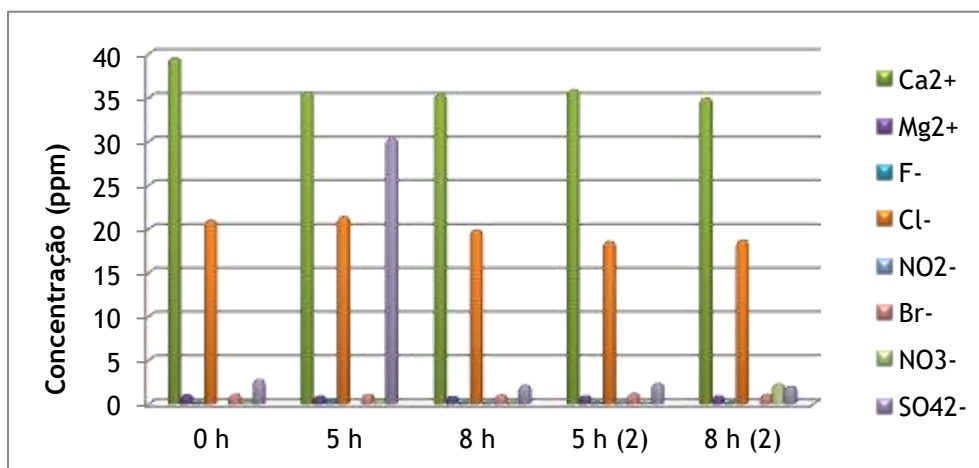


Figura 3.18- Concentração, em ppm, dos iões presentes na cuba de lavagem 10 desde as 0 horas, quando a cuba ainda não tinha sido utilizada, até às 8 horas, quando é efetuada a última lavagem na mesma água de rede.

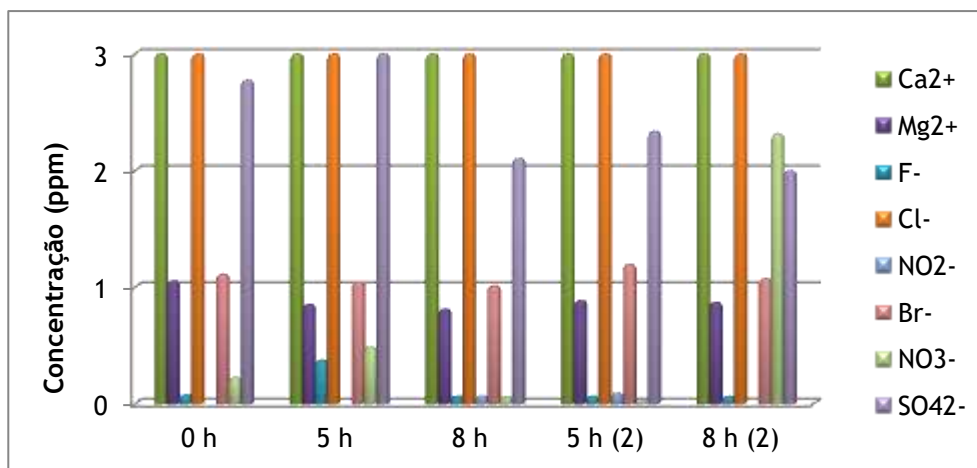


Figura 3.19- Pormenor da Figura 3.18.

Tabela 3.13- Concentração, em ppm, de iões presentes na cuba de lavagem 11.

Tempo / h	Catiões		Aniões					
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
0	1.03	-	0.03	2.19	-	-	3.47	vestígios
0 (2)	0.89	-	0.04	2.32	-	-	3.52	0.20
5	0.03	-	0.04	1.16	-	-	vestígios	vestígios
8	0.04	-	0.03	0.40	-	-	vestígios	vestígios
13	vestígios	-	0.03	0.36	-	-	vestígios	vestígios
16	0.06	-	0.03	0.10	-	-	0.16	vestígios
21	0.25	-	0.02	0.16	-	-	vestígios	vestígios

Nota: (2) - repetição de recolha

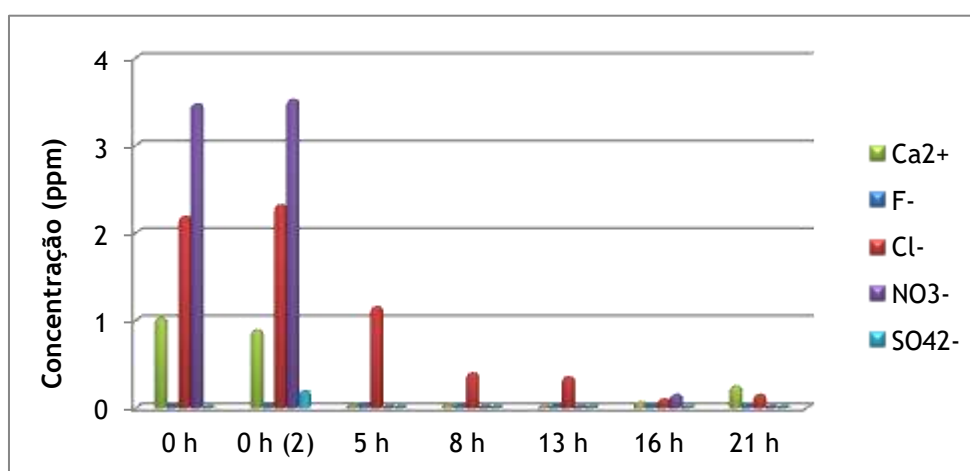


Figura 3.20- Concentração, em ppm, dos iões presentes na cuba de lavagem 11 ao longo de 21 horas em que a água desmineralizada da mesma permaneceu em recirculação.

A análise dos resultados obtidos por HPLC permite retirar as seguintes conclusões:

As amostras colhidas nas cubas 9 e 10 contêm íões de cálcio, magnésio, fluor, cloro, bromo, bem como nitritos, nitratos e sulfatos. De entre todos eles, os mais preponderantes são o cálcio, o magnésio e o cloro que, de modo geral, têm tendência para diminuir com o passar do tempo.

A água desionizada, presente na cuba 11, apesar de não dever apresentar na sua composição quaisquer íões, visto estar constantemente em recirculação, passando por filtros, apresenta vestígios de cálcio, fluor, cloro, nitratos e sulfatos. Os casos mais significativos são o cálcio e o cloro, que por vezes chega a estar em concentrações mais elevadas.

3.4.2. 2ª Recolha (24 a 28/11/2014)

Na Tabela 3.14 encontra-se os valores de pH e de condutividade para as amostras recolhidas nas cubas de lavagem, após o avivamento.

Legenda:

- | | | |
|--------------------|-------------------------|--------------------|
| ▪ 1. inicial - 0 h | ▪ 2. inicial - 0 h | ▪ 3. inicial - 0 h |
| ▪ 1. final - 3 h | ▪ 2. final - 5 h 30 min | ▪ 3. final - 3 h |

Tal como na 1ª recolha, foram colhidas amostras iniciais e finais para cada processo de lavagem. Durante este tempo, a água de rede utilizada era renovada a cada intervalo de lavagem, ou seja, durante a hora de almoço e no final do dia. As amostras iniciais correspondem às 0 horas de cada lavagem, enquanto as finais 1, 2 e 3 equivalem a 5 h e 30min, 3 h e 5 h e 30 min, respectivamente.

Tabela 3.14- Valores de pH e de condutividade para as cubas onde as peças são lavadas após sofrerem o avivamento, nas quais ocorre também a sua lavagem final.

	Amostra	pH	Condutividade / $\mu\text{S cm}^{-1}$
Cuba 6	0 h	9.42	1135
	32 h	9.50	1126
Cuba 7	0 h	9.54	529
	3 h	9.56	524
	11 h	9.62	500
	16 h	9.63	582
Cuba 8	0 h	9.45	324
	3 h	9.43	336
	11 h	9.45	341
	16 h	9.43	351
Cuba 9	1. inicial	7.62	155
	1. final	7.60	151
	2. inicial	7.77	156
	2. final	7.68	150
	3. inicial	7.62	152
	3. final	7.58	152
Cuba 10	1. inicial	7.58	155
	1. final	7.62	151
	2. inicial	7.48	159
	2. final	7.79	149
	3. inicial	7.82	150
	3. final	7.83	152
Cuba 11	2 ^a às 13 h	6.20	14
	3 ^a de manhã	6.01	5
	3 ^a às 13 h	5.96	8
	4 ^a às 14 h	6.12	4

As conclusões são semelhantes às retiradas para a 1^a recolha, que se encontram no ponto 3.4.1. O pH mantém-se dentro dos limites pretendidos e a condutividade mantém o mesmo padrão.

Tal como inicialmente referido, para a 2^a recolha foram obtidas amostras nas cubas 9 a 11, tendo as amostras recolhidas sido analisadas por HPLC para a deteção de iões de cálcio,

magnésio, fluor, cloro e bromo, bem como nitritos nitratos e sulfatos. Os resultados apresentam-se, em seguida, do seguinte modo: Cuba 9 - Tabela 3.15 e Figuras 3.21 e 3.22; Cuba 10 - Tabela 3.16 e Figuras 3.23 e 3.24; Cuba 11 - Tabela 3.17 e Figura 3.25.

Tabela 3.15- Concentração, em ppm, de iões presentes na cuba de lavagem 9.

Cuba 9	Catiões		Aniões					
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
1. inicial	33.75	0.98	0.05	18.67	0.43	1.31	0.57	2.70
1. final	33.98	1.02	0.06	18.07	0.45	1.25	0.61	2.26
2. inicial	34.61	0.99	0.06	19.01	0.43	1.31	0.61	2.42
2. final	32.38	0.94	0.06	18.47	0.43	1.24	0.94	2.08
3. inicial	33.51	0.98	0.07	18.60	0.43	1.21	0.48	2.18
3. final	32.13	1.07	0.06	17.87	0.44	1.22	0.53	2.21

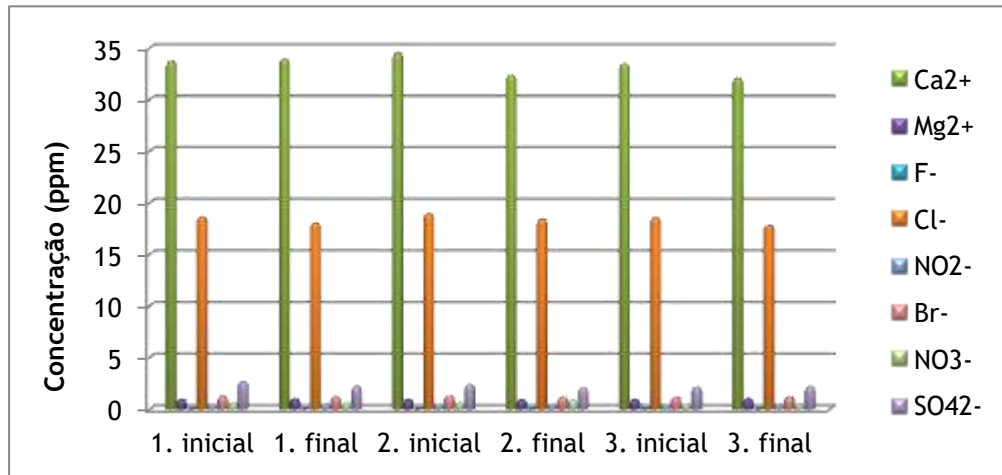


Figura 3.21- Variação da concentração de alguns iões presentes na cuba de lavagem 9 para 3 diferentes recolhas.

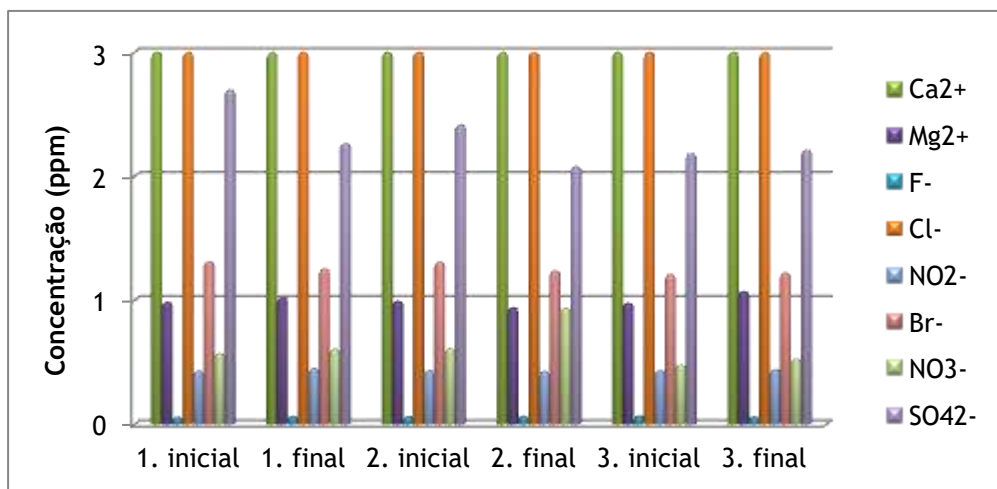


Figura 3.22- Pormenor da Figura 3.21.

Tabela 3.16- Concentração, em ppm, de íons presentes na cuba de lavagem 10.

Cuba 10	Catiões		Aniões					
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
1. inicial	34.85	1.04	0.07	18.48	-	1.27	0.57	2.52
1. final	33.34	0.97	0.07	18.34	0.44	1.24	0.73	2.20
2. inicial	34.67	1.02	0.07	19.05	0.43	1.29	0.63	2.49
2. final	32.90	1.00	0.07	17.70	0.43	1.22	0.90	2.23
3. inicial	32.95	1.03	0.06	18.06	0.45	1.22	0.37	1.99
3. final	29.76	0.90	0.06	18.61	0.43	1.23	0.53	2.24

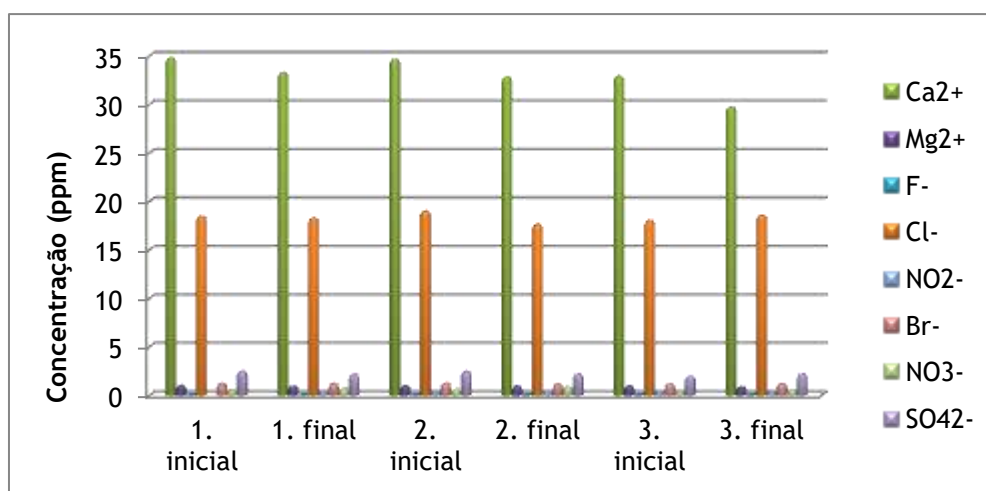


Figura 3.23- Variação da concentração de alguns íons presentes na cuba de lavagem 10 para 3 diferentes recolhas.

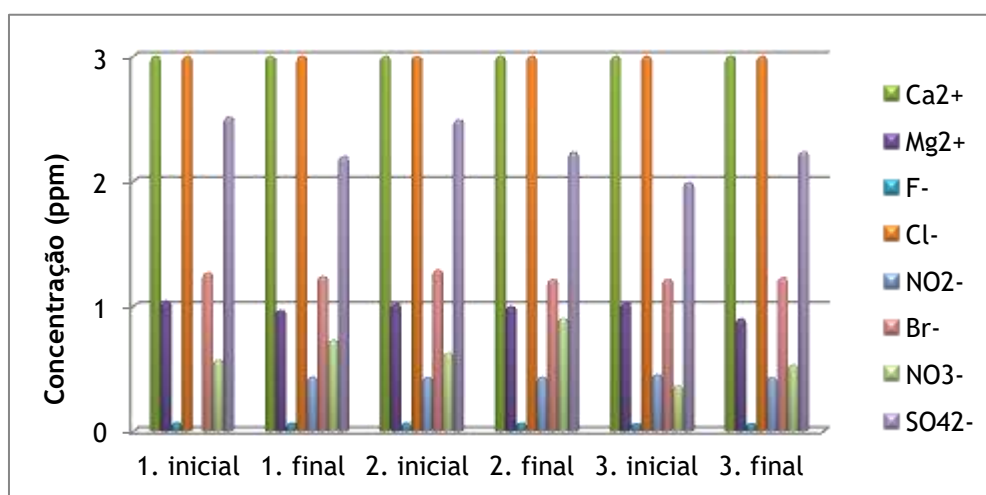


Figura 3.24- Pormenor da Figura 3.23.

Tabela 3.17- Concentração, em ppm, de íões presentes na cuba de lavagem 11.

Cuba 11	Catiões		Aniões					
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
2 ^a às 13 h	1.51	-	0.10	3.78	-	-	0.05	0.10
3 ^a de manhã	1.31	-	0.03	0.88	-	-	vestígios	-
3 ^a às 13 h	1.26	-	0.03	1.21	-	-	0.44	0.02
4 ^a às 14 h	0.44	-	0.04	0.20	-	-	vestígios	vestígios

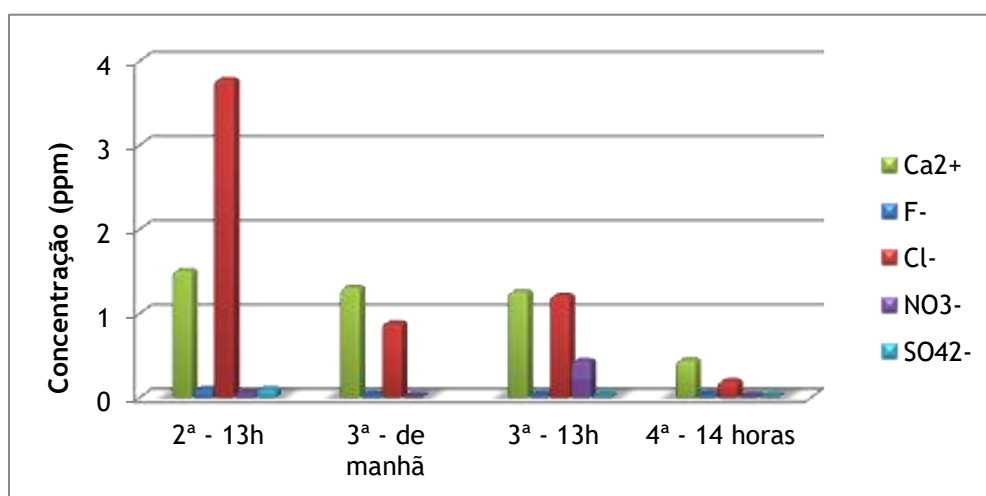


Figura 3.25- Concentração, em ppm, dos íões presentes na cuba de lavagem 11 ao longo de 16 horas em que a água desmineralizada da mesma permaneceu em recirculação.

A análise dos resultados da 2^a recolha, obtidos por HPLC, permite concluir que as amostras colhidas para as 3 cubas mantêm o mesmo padrão descrito na 1^a recolha, não havendo alterações significativas.

Tal como referido no início deste ponto, as amostras de água foram ainda sujeitas a determinação da matéria orgânica, por TOC. Os resultados obtidos para todas as cubas apresentam-se na Tabela 3.18.

Tabela 3.18- Valores de TC, IC e TOC nas 3 cubas de lavagem. Comparação da concentração de carbonato, calculada através do IC, com a concentração em cálcio presente nas diversas cubas.

	Amostra	TC / mg L ⁻¹	IC / mg L ⁻¹	TOC / mg L ⁻¹	[CO ₃ ²⁻] / mM	[Ca ²⁺] / mM
Cuba 9	1. inicial	12.06	10.52	1.540	0.877	0.842
	1. final	11.41	10.26	1.1480	0.855	0.850
	2. inicial	11.47	10.60	0.869	0.883	0.865
	2. final	11.13	10.06	1.065	0.838	0.810
	3. inicial	10.66	10.09	0.563	0.841	0.838
	3. final	11.30	10.33	0.961	0.861	0.803
Cuba 10	1. inicial	11.01	10.50	0.516	0.875	0.871
	1. final	11.07	10.25	0.813	0.854	0.834
	2. inicial	11.06	10.53	0.530	0.878	0.867
	2. final	10.73	10.03	0.698	0.836	0.822
	3. inicial	10.61	10.09	0.517	0.841	0.824
	3. final	10.91	10.32	0.584	0.860	0.744
Cuba 11	2 ^a às 13 h	1.193	0.4829	0.710	0.040	0.038
	3 ^a de manhã	0.8172	0.4745	0.343	0.040	0.033

Através da determinação de carga inorgânica foi-nos possível calcular a concentração de carbonato presente nas águas. Associando o número de moles de carbonatos com os de cálcio existentes podemos concluir que pode existir formação de carbonato de cálcio nas águas.

Dando como exemplo a colheita 1.inicial para a cuba 9 temos:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{IC} / \text{MM}(\text{C})$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 10.52 / 12 \text{ mM}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0.877 \text{ mM}$$

A concentração de Cálcio presente na mesma cuba é por sua vez calculado da seguinte forma, tendo como apoio a Tabela 3.15 presente no ponto 2.4.2.:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 33.75 / 40.08 \text{ mM}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.842 \text{ mM}$$

Então verificamos que $[\text{CO}_3^{2-}] \approx [\text{Ca}^{2+}]$ presente nas amostras.

4. Conclusões

O trabalho aqui apresentado tem como objetivo a determinação das causas de aparecimento de manchas em peças de latão pertencentes à empresa Sipolux.

Após análise por EDX a diversas peças de latão polidas na empresa, e comparando com a análise às mesmas peças quando a leitura é efetuada numa secção cortada em laboratório, podemos concluir que, embora as peças não aparentem ter manchas, muitas delas contêm impurezas agregadas, nomeadamente alumínio, enxofre, silício e cálcio, das quais apenas o ultimo elemento não faz parte das composições das pastas de polimento, o que leva a concluir que a lavagem das peças não é eficiente para remover todos os resíduos advindos do polimento. A outra impureza, o cálcio, poderá agregar-se à peça durante a lavagem, visto este ser um dos iões presentes na água da rede.

Através de análise por EDX às peças com manchas podemos concluir que as principais impurezas presentes nas manchas existentes nas peças são: silício, azoto, enxofre, sódio, alumínio, cloro, potássio, titânio, magnésio, cálcio e crómio.

Comparando as impurezas presentes nas manchas com a composição das pastas de polimento podemos concluir que 5 dos elementos podem advir do processo de polimento. Para além de elevadas percentagens de carbono e oxigénio, que normalmente estão presentes nas manchas, as pastas são compostas por silício, azoto, enxofre, sódio e alumínio.

Dando como exemplo a peça H, descrita no ponto 3.2.2. podemos concluir que:

- Na mancha branca, as elevadas percentagens de carbono e oxigénio advêm das pastas de polimento, assim como os elementos azoto, sódio, alumínio e enxofre. Os elementos em questão levam-nos à percepção do uso da pasta de polimento D, pois é a única que contém azoto, em conjunto com uma das outras 4 pastas de onde resulta a presença de sódio. A presença de cloro advém da lavagem, nomeadamente das cubas 9 ou 10, pois a água da rede contém este ião.
- Na mancha preta (1), a presença de sódio evidencia o polimento com uma das pastas A, B ou C, ou até mesmo com as 3, em conjunto com a pasta D ou E, devido à presença da silício. Mais uma vez a presença de cloro advém da lavagem, nomeadamente das cubas 9 ou 10.

Em conclusão, as manchas detetadas nas peças são impurezas que resultam, na maior parte, do processo de polimento do latão. No caso das impurezas de cálcio, magnésio e cloro, estas resultam do processo de lavagem, sendo que se agregam ao material devido a riscos presentes no polimento que facilitam a acumulação destes iões na peça. Também os resíduos das pastas de polimento que permanecem após lavagem nas cubas com detergente podem ser um ponto onde os iões se podem agregar.

Como solução para o problema em questão propomos um polimento mais eficiente, pois embora a olho nú a peça se encontre perfeitamente lisa e brilhante, quando vista ao pormenor são detestados vários riscos, criando zonas propícias à acumulação de resíduos de pastas e posteriormente de iões.

Outra solução para o problema é, para além do aumento do tempo de lavagem nas cubas com detergente, de forma a remover todos os resíduos, efetuar mais lavagens em água desionizada.

Parte 2

Implementação de um método analítico para a especificação de Cr(III) e de Cr(VI)

5. Introdução

No presente capítulo é apresentado um enquadramento do trabalho, onde se pretende esclarecer quais as razões que levaram à implementação deste método. São ainda introduzidos os conceitos teóricos essenciais para a sua realização.

5.1. Enquadramento do Trabalho

A realização deste trabalho teve como objetivo a implementação de um método para a especiação de dois estados de oxidação do crómio, nomeadamente o Cr(III) e o Cr(VI). A determinação de iões metálicos em solução é um método amplamente aplicado, sendo várias as técnicas que podem ser usadas. No entanto, a quantificação do teor de crómio efetuada através de Espectrometria de Absorção Atómica (EAA) apenas possibilita a quantificação do crómio total existente nas amostras. Embora a determinação da concentração total em amostras seja importante para a avaliação da toxicidade da amostra, há casos em que se torna necessário o conhecimento da concentração do crómio nos diferentes estados de oxidação. Assim, foi testado um método para a determinação das espécies Cr(III) e Cr(VI), que utiliza cromatografia líquida de alta pressão de fase reversa (*RP-HPLC*) em conjunto com o método de EAA (Kaur et al., 2009).

5.2. Estrutura do Trabalho

Esta parte da dissertação encontra-se dividida em 4 capítulos. Neste capítulo, é apresentada a estrutura e são introduzidos os conceitos teóricos necessários para a implementação do método, de forma a facilitar o seu entendimento.

No capítulo seguinte, o sexto, são introduzidos os métodos elaborados e aplicados durante a realização da parte experimental, sendo o capítulo constituído por duas partes, a preparação das amostras e os métodos analíticos, onde se encontram descritos, respetivamente, os métodos necessários para a preparação das amostras e os métodos implementados para a determinação do crómio total e dos dois estados de oxidação do crómio.

No 7º capítulo é feita uma descrição do trabalho experimental desenvolvido e são apresentados os resultados obtidos para cada método. Em primeiro lugar encontram-se descritos os resultados da determinação do crómio total e, por último, os da determinação do crómio nos diferentes estados de oxidação.

Por fim, no capítulo 8 encontram-se as conclusões obtidas na implementação deste trabalho laboratorial.

5.3. Conceitos Teóricos

A toxicidade das espécies químicas do Cr(III) e Cr(VI) difere muito. Enquanto o Cr(III) não é tóxico, e é essencial ao corpo humano para manter a tolerância à glucose, o Cr(VI) é tóxico, e pode ser prejudicial para a saúde humana (Standeven et al, 1989).

A forma hexavalente de crómio para além de tóxica é cancerígena. Esta espécie é introduzida no meio ambiente por várias empresas, como é o caso das indústrias de plásticos e que trabalham com metais. A natureza tóxica desta espécie é associada ao seu alto potencial de oxidação e ao seu pequeno tamanho, capaz de penetrar as membranas celulares, entrando desta forma no fluxo sanguíneo (Standeven et al, 1989).

A aplicação de técnicas cromatográficas de HPLC permite a separação, identificação e quantificação das diferentes espécies de crómio III e VI num único procedimento. No entanto, esta determinação envolve a formação de um complexo (Kaur et al, 2009).

A morpholine-4-carbodithioate, denominada MDTC ao longo deste trabalho, liga-se a iões metálicos, formando um complexo insolúvel em água. O complexo de crómio com MDTC precipita, e é então extraído por solubilização num solvente orgânico, como o clorofórmio, antes de se efetuar a separação cromatográfica.

De acordo com a literatura, o Cr(III) forma um único complexo, o $\text{Cr}(\text{MDTC})_3$, e o Cr(VI) forma dois complexos diferentes, $\text{Cr}(\text{MDTC})_3$ e $\text{Cr}(\text{MDTC})_2(\text{OMDTC})$, sendo o ultimo formado devido a uma redução do Cr(VI), onde o oxigénio é inserido numa ligação Cr-S, tal como se pode observar na Figura 5.1.

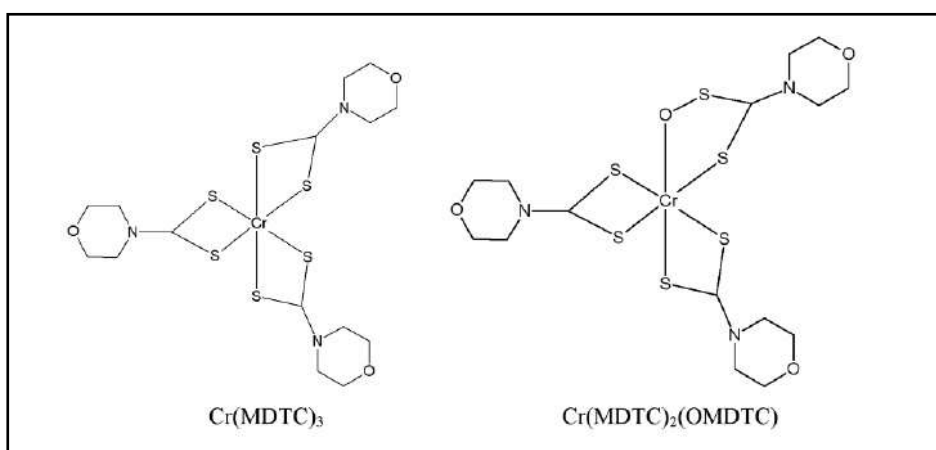


Figura 5.1- Estruturas do $\text{Cr}(\text{MDTC})_3$ e do $\text{Cr}(\text{MDTC})_2(\text{OMDTC})$.

Neste último complexo, a ligação Cr-O é formada durante a redução do complexo de Cr(VI) pelo ligando. Este processo pode ser usado para determinação do Cr(III) e do Cr(VI), utilizando o HPLC, após a extração dos respectivos complexos com clorofórmio (Wang et al., 2004).

O método utilizado com o MDTC apresenta limites de detecção bastante baixos, pode ser preparado através de um método simples, e a sua posterior complexação com o crómio ocorre rapidamente. Durante a execução deste trabalho laboratorial foi aplicado o método desenvolvido por Macrotrigiano et al. (1975), utilizando as condições otimizadas por Kaur et al. (2009).

6. Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos os métodos e as técnicas utilizadas para a implementação do processo de determinação do crómio nos dois estados de oxidação, nomeadamente, III e VI.

Visto este trabalho ser apenas de implementação, de forma a apurar se o método é aplicável, e devido à escassez de amostras com as condições desejadas, neste estudo foi apenas utilizada uma amostra real com crómio.

6.1. Preparação das amostras

Na realização deste trabalho foram testadas várias amostras, reais e fortificadas, onde as reais contêm crómio na sua composição, e as fortificadas, tal como o nome indica, foram complementadas com uma concentração conhecida de crómio.

Antes de serem quantificadas, as amostras necessitam de preparação, nomeadamente para remoção da matéria em suspensão, por digestão total, de forma que toda a matéria possa ser contabilizada.

Os métodos utilizados na preparação das amostras encontram-se descritos neste subcapítulo.

De forma a não haver contaminações das amostras, todos os materiais utilizados foram previamente descontaminados num banho com uma concentração 2 M em HNO_3 . Todas as soluções foram preservadas refrigeradas a 4 °C.

6.1.1. Digestão das amostras para a determinação do crómio total

A determinação da concentração de crómio total, efetuada por Espectroscopia de Absorção Atómica por Chama, requer um pré-tratamento da amostra. Desta forma, para determinação de metais em amostras, neste caso o crómio, é necessário solubilizar todos os elementos presentes nas amostras para que não existam perdas. Para tal, as amostras foram sujeitas a uma digestão ácida antes de se efetuar a determinação por EAA.

Para a realização deste método teve-se como base o procedimento 3030F descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (Eaton et al., 2005). O método de dissolução da amostra consiste na destruição de todos os resíduos existentes na amostra, tornando-a numa solução translúcida, para que todos os metais aí presentes sejam posteriormente analisados e haja o mínimo possível de perdas.

Assim, para um copo pequeno, de paredes altas, transferiu-se 10 mL da amostra adicionando-se 3 mL de ácido nítrico concentrado e reguladores de ebulição. Colocou-se o copo numa placa de aquecimento de forma a ocorrer uma redução do volume para metade, tendo sempre em atenção que a amostra não pode entrar em ebulição. Depois de arrefecida a amostra, procedeu-se à lavagem das paredes do copo com água millipore e adicionou-se mais 5 mL de ácido nítrico, colocando-se novamente o copo na placa de aquecimento, tapado com um vidro de relógio de forma a promover o refluxo durante cerca de 30 minutos. Caso passado este tempo a amostra não se encontre translúcida, adicionam-se mais 5 mL de ácido nítrico, deixando ocorrer novamente o refluxo. Este passo é repetido até se obter uma solução praticamente translúcida. Arrefecida a solução, o passo seguinte é a adição de uma solução de ácido clorídrico (5 mL HCl concentrado + 5 mL H₂O) com posterior refluxo durante cerca de 30 minutos. Por fim, filtrou-se a amostra para um balão de 100 mL, lavando-se também o copo com água millipore para evitar quaisquer perdas.

6.1.2. Formação dos complexos de crómio para a determinação do Cr(III) e Cr(IV)

■ Síntese da morpholine-4-carbodithioate - MDTC

Inicialmente, é necessário formar cristais de MDTC que irão possibilitar a formação do complexo com o crómio. Para formar 10 g de cristais adicionou-se, a um balão de fundo redondo 5,428 mL de morfolina em éter seco, colocando-se o balão sobre banho de gelo e sal, sob agitação vigorosa e constante. Ao balão adicionou-se 3,705 mL de sulfureto de carbono (quantidade estequiométrica) em éter seco, gota-a-gota, pois a reação é bastante agressiva. De seguida, adicionou-se, também gota-a-gota, a quantidade estequiométrica de hidróxido de sódio, aproximadamente 3,4606 g, dissolvido em etanol. O processo de adição demorou entre 3 a 4 horas e ocorreu em sistema fechado, de forma a evitar qualquer entrada de humidade, visto os cristais formados serem altamente solúveis em água. Por fim, filtrou-se o precipitado formado, lavou-se em éter e recristalizou-se em álcool isopropílico, obtendo-se cristais brancos de forma acicular, altamente solúveis em água. A caracterização estrutural do cristal foi realizada por FTIR.

As características dos reagentes utilizados estão descritas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1- Características dos reagentes utilizados na síntese do MDTC.

Produto	Fórmula Química	Grau de Pureza (%)	Marca
Éter etílico seco	$(C_2H_5)_2O$	99.97	Fisher Chemical
Morfolina	C_4H_9NO	99	Acros Organics
Sulfureto de carbono	CS_2	99.9	Sigma Aldrich
Hidróxido de sódio	$NaOH$	99	Sigma Aldrich
Álcool Isopropílico	C_3H_6O	99.7	Lab-Scan

■ Preparação do complexo de crômio

Após a síntese do MDTC, prosseguiu-se com a preparação dos complexos de crômio para analisar. Embora os diferentes estados de oxidação formem complexos diferentes, o seu modo de preparação é idêntico.

Para um balão volumétrico transferiu-se uma amostra contendo entre 0,5 a 250 ng de Cr (III) e/ou Cr (VI) e 1 mL de solução aquosa de MDTC a 10%. Ajustou-se o pH da solução para 4, através da adição de 1 mL de tampão acetato a 0,5 M, e aferiu-se o volume final para 25 mL. Transferiu-se o preparado para um erlenmeyer esmerilado, adicionou-se 5 mL de clorofórmio, tapou-se e colocou-se o recipiente em banho-maria a uma temperatura de 55 °C, com agitação vigorosa durante 20 minutos, de forma a misturar as camadas. Decorrido o tempo, deixou-se separar as camadas, ocorrendo a separação das fases. Lavou-se a camada orgânica por duas vezes com água tridestilada, e evaporou-se o clorofórmio até próximo da secura, a uma temperatura controlada de 55 °C. Por fim, dissolveu-se o resíduo seco em 5 mL de acetonitrilo para posterior análise cromatográfica. As características dos reagentes utilizados na preparação dos complexos estão descritas na Tabela 6.2.

Tabela 6.2- Características dos reagentes utilizados na preparação do complexo de crômio.

Produto	Fórmula Química	Grau de Pureza (%)	Marca
Nitrato de crômio (III) nona-hidratado	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$	99	Acros Organics
Dicromato de potássio	$K_2Cr_2O_7$	99	Panreac
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	99.8	Fluka
Clorofórmio	$CHCl_3$	99 a 99.4	Merck
Acetonitrilo	C_2H_3N	99.99	Fisher Chemical

6.2. Métodos analíticos

De forma a avaliar a eficiência do método a implementar, foram usadas técnicas analíticas: Espectroscopia de Absorção Atômica por chama, que determina o crómio total existente na amostra, e Cromatografia de Afinidade por HPLC, que separa os diferentes complexos de crómio existentes na amostra.

6.2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier

A análise estrutural, através de espectroscopia de infravermelho, permite a identificação das bandas de absorção características dos grupos funcionais existentes na molécula sintetizada. Assim, os cristais obtidos de MDTC foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), para identificação dos grupos funcionais existentes nesta molécula.

O FTIR é uma técnica de análise que permite recolher o espectro de infravermelho muito rapidamente. A aplicação deste método é rápida e simples, permitindo determinar a identidade do produto quando comparado o espectro obtido com o esperado para o cristal. O FTIR permite a análise de qualquer tipo de amostra, nas suas variadas formas físicas. A sua operação é realizada através medição espectroscópica no infravermelho entre 7800 e 100 cm^{-1} .

Neste método, a radiação I.V. é guiada através de um interferómetro. Quando uma amostra é medida, o feixe passa pela amostra, sendo o sinal medido o interferograma, realizando-se uma transformação de Fourier no sinal resultante, o qual resulta num espectro muito idêntico ao obtido por espectroscopia de infravermelho.

A aplicação deste método é vantajosa pois é obtido um único espectro, contendo todas as frequências colhidas da amostra. Devido à rapidez das leituras o método permite a realização de várias leituras, aumentando a sua sensibilidade.

Na realização deste trabalho foi utilizado um equipamento Espectrómetro FTIR, marca Thermo Science, Nicolet ISTM10, com iTR, smart iTRTM.

6.2.2. Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama

Com intuito de determinar a concentração total de crómio presente em amostras, foi utilizado um espectrómetro de absorção atômica com chama e camara de grafite da Perkin Elmer, modelo AAnalyst 800. No presente trabalho foi utilizado apenas espectrómetro de absorção atômica com chama.

Neste método a amostra é aspirada para uma chama onde é atomizada. Pela chama passa um feixe de luz, dirigido para um monocromador, e para um detetor que mede a quantidade de luz absorvida pelo elemento atomizado na chama.

Cada metal tem o seu próprio comprimento de onda de absorção característica, sendo necessário o uso de uma lâmpada composta pelo metal em questão, tornando o método relativamente livre de interferências espectrais ou de radiação. A quantidade de energia característica de cada comprimento de onda absorvida na chama é proporcional à concentração do elemento existente na amostra, dentro de um intervalo de concentrações limitado.

Para a realização do trabalho foram efetuadas medidas de absorvência para amostras sujeitas a digestão ácidas, com intuito de determinar a concentração de crómio existente. As condições operacionais para a análise encontram-se descritas na Tabela 6.3.

Tabela 6.3- Condições operacionais na análise por EAA com chama.

Elemento	Comprimento de onda / nm	Time (s)	Delay Time (s)	Chama
Crómio	359,9	4	30	Ar / Acetileno *

* Chama rica em acetileno

Para posterior determinação de concentrações em amostras, prepararam-se várias soluções padrões, para traçar a reta de calibração. Os padrões foram preparados por diluição, partindo de uma solução comercial de 1000 ppm, com concentrações dentro do seguinte intervalo: 1 a 20 ppm.

6.2.3. Cromatografia Líquida de Alta Pressão

De forma a determinar as concentrações de crómio nos diferentes estados de oxidação, convertidos em dois complexos de crómio diferentes, utiliza-se a técnica de HPLC, usando uma coluna de fase reversa. Na execução desta técnica foi utilizado um sistema da Shimadzu HPLC 20A Prominence, equipado com um detetor de *díodo-array* modelo SPD-M20A, um forno para colunas modelo CTO-20AC e uma bomba quaternária LC-20AD SP.

Neste caso, para determinar os complexos de iões Cr(III) e Cr(VI) usou-se uma coluna RP-18 de fase reversa, Purosphere® STAR (Merck), com dimensões de 250 mm x 4 mm. A fase estacionária é constituída por partículas de 5 µm de diâmetro, sendo usada uma pré-coluna com as mesmas características que a coluna analítica.

Esta coluna é recomendada para a análise de compostos orgânicos que diferem em hidrofobicidade. A coluna é composta por uma fase estacionária que tem como grupos funcionais, grupos Octadecil.

Na determinação dos complexos foi usaram-se as seguintes condições:

- fase móvel - Acetonitrilo:Água (70:30)
- eluição isocrática,
- fluxo do eluente - 0,5 mL/min,
- volume de injeção - 100 µL;
- temperatura da coluna - 25°C,
- comprimento de onda de detecção - 320 nm.

7. Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na implementação do método de especiação do crómio. Através EAA determinou-se a concentração total em crómio presente numa amostra, sendo as concentrações em Cr(III) e em Cr(VI) determinadas por HPLC.

7.1. Caracterização do MDTC

A determinação dos dois estados de oxidação do crómio, III e VI, depende essencialmente da eficiência da síntese dos cristais de MDTC, uma vez que a complexação do crómio depende essencialmente da estrutura apresentada pelo cristal. Surge, desta forma, a necessidade de recorrer à sua análise, de forma a determinar se o produto sintetizado é o de interesse.

Assim, os cristais formados de MDTC foram analisados por FTIR, antes e após a sua recristalização, e ainda a uma mistura dos dois, de forma a confirmar as bandas de interesse. Segundo o estudo desenvolvido por Kaur et al, (2009), o MDTC apresenta bandas características nos seguintes comprimentos de onda:

- C=S a 1083 cm^{-1} ;
- C-O a 1164 cm^{-1} ;
- C-N a 1437 cm^{-1} .

Na Tabela 7.1 apresentam-se os resultados obtidos na análise efetuada por FTIR.

Tabela 7.1- Bandas obtidas para o MDTC, antes e após a sua recristalização, e para uma mistura dos dois cristais.

MDTC	Bandas (cm^{-1})		
	C=S (1083)	C-O (1164)	C-N (1437)
Não recristalizado	1095	1166	1453
Recristalizado	1095	1166	1453
Mistura	1095	1166	1454

Através dos resultados apresentados na Tabela 7.1 podemos verificar que os cristais analisados apresentam as bandas características do MDTC, concluindo-se que o cristal sintetizado é o pretendido. Podemos também notar que não existem variações entre o MDTC recristalizado e o não recristalizado, pelo que o processo de recristalização serve apenas para

eliminar impurezas que possam estar agregadas ao cristal, como é o caso do excesso de reagentes utilizados para a sua síntese.

Em anexo apresentam-se os espectros obtidos para as três determinações efetuadas.

7.2. Determinação do crómio total

A determinação de crómio total por EAA envolve o traçado de uma reta de calibração com padrões de crómio. As concentrações utilizadas encontram-se dentro do intervalo sugerido pelo Standard Methods para a EAA (Figura 7.1). Posteriormente, efetuou-se a determinação da absorvência das amostras, previamente digeridas, e, por recurso à reta de calibração, determinou-se a concentração de crómio total nas amostras.

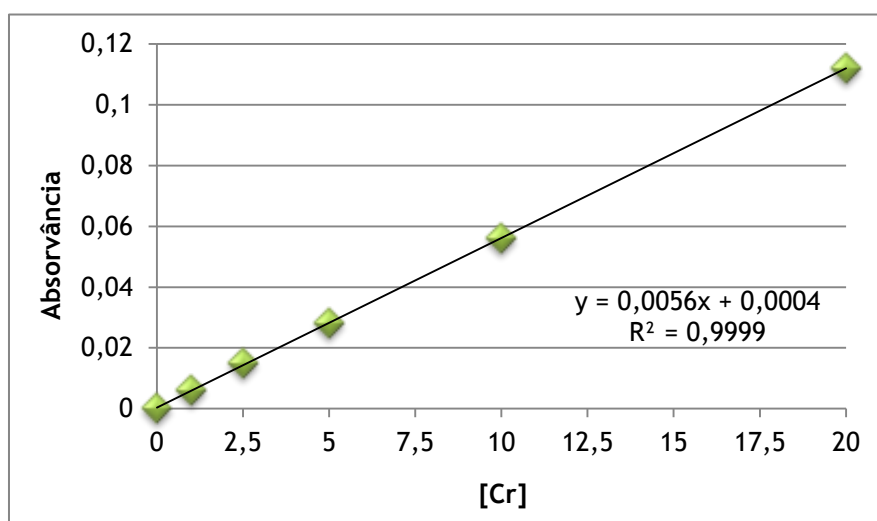


Figura 7.1 - Reta de calibração do crómio.

Foram analisadas dois tipos de amostras: amostras reais, com crómio na sua composição, e amostras sem crómio na sua composição, fortificadas antes do processo da digestão.

Para todas as amostras foram efetuadas digestões, alternando o tempo e a concentração de ácido adicionado, de forma a verificar se o método usado alterava de alguma forma as concentrações das amostras.

A fortificação de amostras que não continham crómio foi feita com o propósito de avaliar o método aplicado, de forma a verificar se é adequado para a determinação que se pretende, e, para avaliar o rigor do método usando amostras cuja composição em crómio é conhecida.

A composição das amostras fortificadas encontram-se na Tabela 7.2, onde estão apresentadas as concentrações de crómio adicionadas, e as obtidas posteriormente por EAA.

Tabela 7.2-Caraterização das amostras fortificadas, e suas respectivas concentrações de crómio lidas por EAA.

Amostra	[Cr] adicionada / ppm	Absorvância	[Cr] obtida / ppm
Fortificada 1	3	0.023	4.0
Fortificada 2	7.5	0.049	8.7
Fortificada 3	10	0.069	12.2
Fortificada 4	15	0.101	18.0
Fortificada 5	20	0.129	23.0

Relativamente às amostras fortificadas, verificou-se que as concentrações em crómio obtidas são superiores às esperadas. No entanto, o erro existente pode ser justificado pelo fato de a reta de calibração utilizada nesta determinação não ser a mesma que o aparelho traçou no dia da determinação das concentrações das amostras fortificadas. Desta forma, podemos concluir que o mais correto para este método é traçar uma reta de calibração frequentemente, para que o erro de leitura do aparelho seja minimizado.

Seguidamente, procedeu-se à determinação da concentração de crómio total em amostras reais. A digestão destas amostras diferiu na quantidade adicionada de ácido durante a sua digestão:

Amostra 1: adicionou-se 5 mL de ácido nítrico;

Amostra 2: adicionou-se 15 mL de ácido nítrico;

Amostras 3 e 4: efetuou-se o procedimento básico.

Para todas as digestões foram aumentados os tempos de refluxo, para garantir a digestão completa das amostras. Para garantir que a concentração das amostras se encontrava dentro dos limites de deteção do aparelho e dos valores de concentração usados no traçado da reta de calibração, a amostra foi diluída de 1:1000.

A concentração das diversas amostras foi determinada através da reta de calibração apresentada no gráfico da Figura 7.1, com a equação $y = 0,0056 x + 0,0004$, em que y e x correspondem, respetivamente, à absorvância e à concentração.

Na Tabela 7.3 apresentam-se a média das leituras e as concentrações obtidas por EAA para cada amostra, e a sua concentração real.

Tabela 7.3- Valores obtidos na determinação da concentração de crómio existente nas amostras reais.

	Absorvância	[Cr] / ppm	[Cr] real/ ppm
Amostra 1	0.032	5.64	5640
Amostra 2	0.032	5.64	5640
Amostra 3	0.034	6.00	6000
Amostra 4	0.033	5.82	5820

Como cada método apresenta um limite de deteção e de quantificação, foram efetuadas medidas de forma a determinar esses limites. Para tal, foi traçada uma reta de calibração, com concentrações muito baixas, representada na Figura 7.2. Foi realizada uma regressão linear, através da qual se determinaram os valores mínimos de deteção e quantificação através das estatísticas obtidas, apresentadas na Tabela 7.4. O valor mínimo para o qual é possível detetar a presença de crómio é 0,08 ppm. No entanto, só pode ser quantificado quando a concentração é igual ou superior a 0,27 ppm.

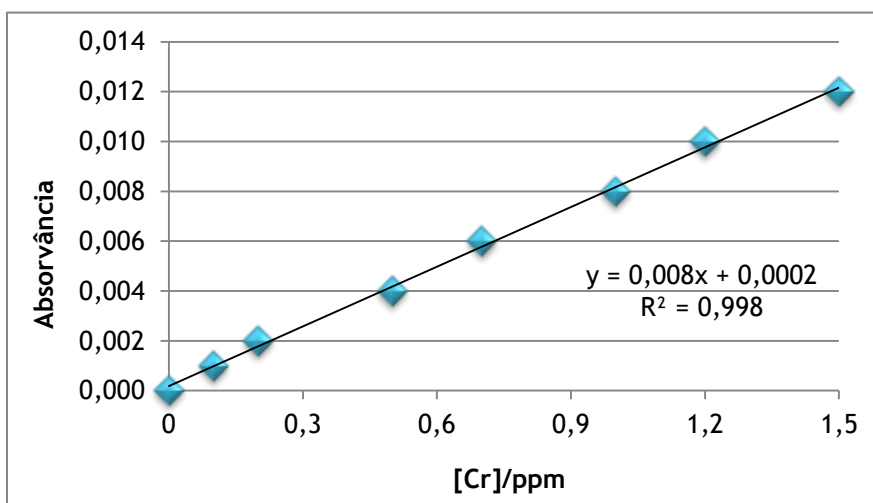


Figura 7.2- Reta de calibração do crómio para concentrações baixas.

Tabela 7.4- Estatísticas de regressão para a reta de calibração do crómio.

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0.998976845
Quadrado de R	0.997954737
Quadrado de R ajustado	0.99761386
Erro-padrão	0.000213623
Observações	8

7.3. Quantificação de Cr(III) e de Cr(VI)

A implementação do método para a quantificação do crómio nos dois estados de oxidação, trivalente e hexavalente, realizada por HPLC, passa pela formação de complexos de MDTC e crómio, para posterior quantificação, utilizando os seguintes reagentes:

- O nitrato de crómio (III) nona-hidratado, que contém crómio sob a forma de Cr(III);
- O dicromato, que contém crómio sob a forma de Cr(VI).

Enquanto o Cr(III) forma com o MDTC um único produto, o $\text{Cr}(\text{MDTC})_3$, o Cr(VI) forma dois produtos, o $\text{Cr}(\text{MDTC})_2(\text{OMDTC})$ e o $\text{Cr}(\text{MDTC})_3$. No caso do complexo formado pelo nitrato de crómio (III), surge um único com pico no HPLC, cujo tempo de retenção (t.r.) é aos 8.5 minutos. Na Figura 7.3. podemos observar os cromatogramas obtidos quando se injetaram no HPLC soluções com diferentes concentrações de $\text{Cr}(\text{MDTC})_3$, efetuadas por diluição da solução do complexo de Cr(III), com concentração de 40 ppm. Embora na Figura 7.3 se observem pequenos picos, nomeadamente a t.r. de 5.8 e de 6.2 min, não são contabilizados para a nossa reta, pois são impurezas possivelmente provenientes do cristal de MDTC.

Através das áreas dos picos observados a 8.5 minutos no cromatograma da Figura 7.3, retiradas por integração, obtivemos a reta de calibração apresentada na Figura 7.4.

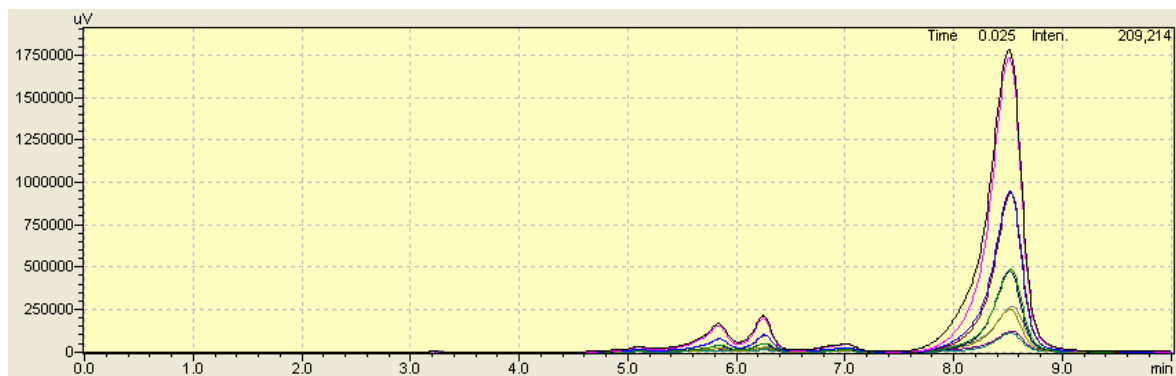


Figura 7.3- Cromatogramas obtidos, a 320 nm, para o complexo de crómio III a diferentes concentrações.

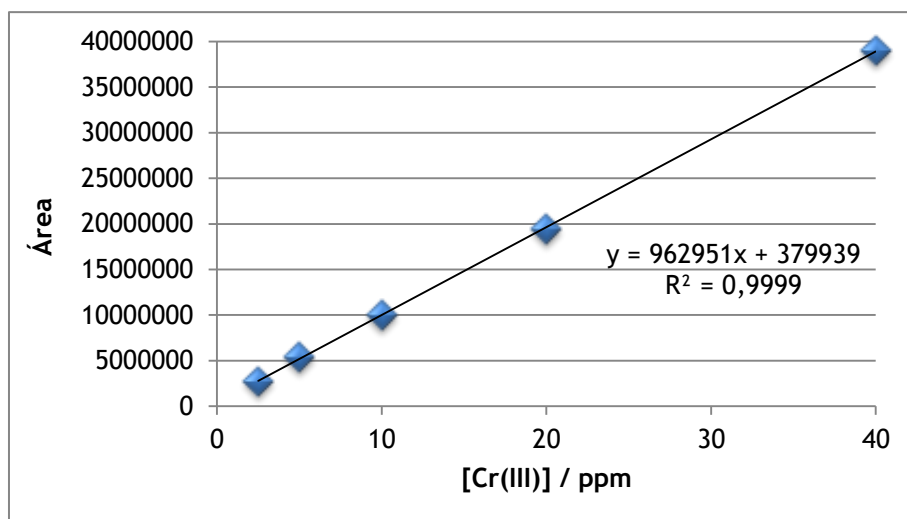


Figura 7.4- Reta de calibração para o Cr (III) obtida a partir dos dados do cromatograma.

Aquando da formação dos complexos com dicromato, observa-se a formação de dois complexos, o $\text{Cr}(\text{MDTC})_2(\text{OMDTC})$, com um t.r.= 6.8 min, correspondente ao crómio (VI), e $\text{Cr}(\text{MDTC})_3$ com um t.r. = 8.5 min, resultante da redução em solução de parte do crómio (VI) a crómio (III). Também na Figura 7.5 se observa mais um pico aos 6.2 min, que se julga ser devido a impurezas possivelmente provenientes do cristal de MDTC.

Deste modo, para determinar o Cr(VI) é necessário contabilizar as concentrações em crómio relativas ao aparecimento dos picos a 6.8 e 8.5 minutos. Embora na literatura nos seja dito que apenas uma pequena parte do crómio é reduzido, o mesmo não foi comprovado aquando da realização deste trabalho, pois, como pode ser observado na Figura 7.5, as áreas relativas aos picos a t.r. 8.5 min são superiores às dos picos a 6.8 min.

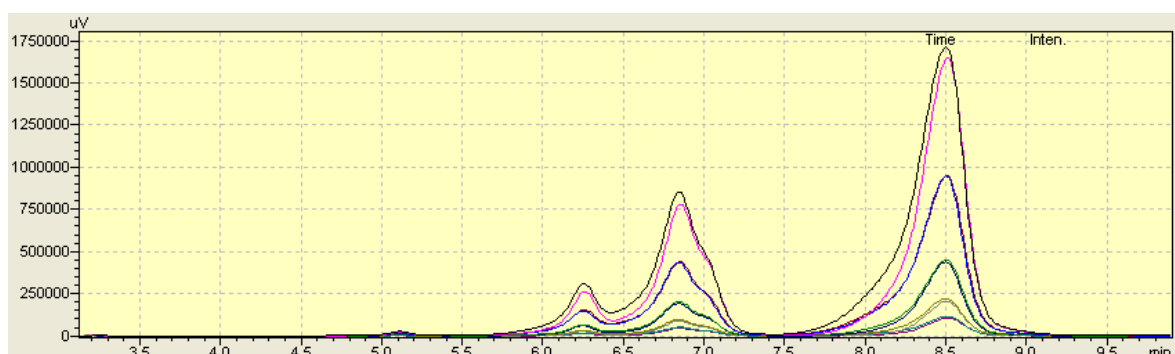


Figura 7.5- Cromatograma obtido, a 320 nm, durante a injeção de várias concentrações do complexo formado com o dicromato+MDTC.

Para obter a reta de calibração para a determinação do crómio VI foram efetuadas 4 diluições (1:2, 1:4, 1:8 e 1:16), partindo de uma solução com concentração 40 ppm em $\text{Cr}(\text{MDTC})_2(\text{OMDTC})+\text{Cr}(\text{MDTC})_3$ (complexo formado com o dicromato e MDTC).

De modo a traçar a reta de calibração referente ao crómio (VI) complexado, determinou-se a concentração existente na forma de complexo de Cr (III) (t.r. a 8.5) para cada pico, usando a curva de calibração da Figura 7.4, e, posteriormente, determinou-se a concentração de Cr (VI) para cada um dos padrões injetados pela equação (1):

$$[\text{Complexo de Cr(VI)}] = [\text{Cr total no padrão}] - [\text{Complexo de Cr(III)}] \quad (1)$$

Na Tabela 7.5. apresentam-se os resultados obtidos para cada pico. Com base nas áreas e respetivas concentrações obtidas para o complexo Cr(VI) foi traçada a reta de calibração apresentada na Figura 7.6.

Tabela 7.5.- Concentrações obtidas na injeção da amostra dicromato, para cada diluição.

Diluições	Concentração em complexo de Cr(III) / ppm	Concentração em complexo de Cr(VI) / ppm
1:16 (2,5 ppm)	2.215	0.285
1:8 (5 ppm)	4.297	0.703
1:4 (10 ppm)	8.724	1.276
1:2 (20 ppm)	21.848	Fora do limite
1:1 (40 ppm)	36.016	3.984

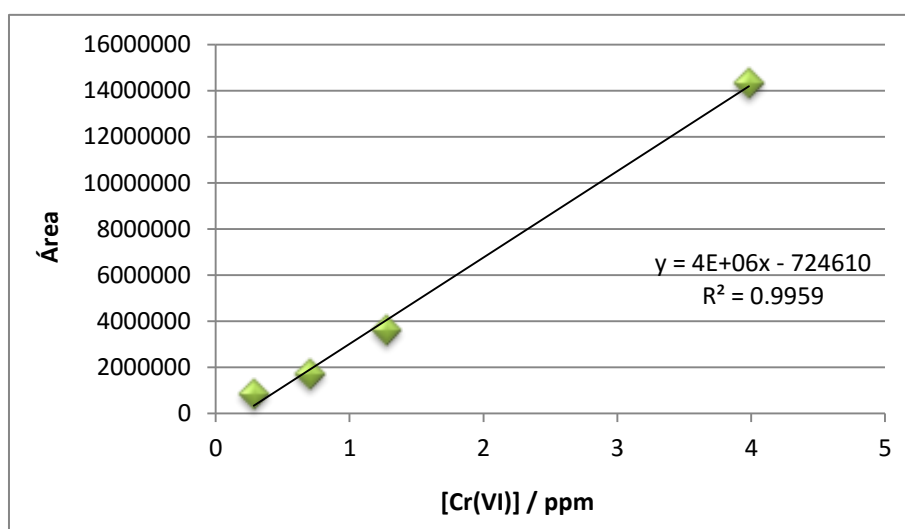


Figura 7.6- Reta de calibração para o complexo de Cr (VI).

Obtidas as duas retas de calibração, o passo seguinte foi testar o método utilizando 4 amostras. Foram analisadas as seguintes amostras:

- Amostra reais 1 e 3, anteriormente lidas por EAA, tratadas com o MDTC, e diluídas de forma a obter uma concentração em crómio total de 40 ppm;

- Mistura 1 e 2, contendo de 20 ppm de nitrato de crómio(III) e 20 ppm de dicromado de potássio, de forma a obter uma concentração total em crómio de 40 ppm, tal como para as amostras reais. Foram efetuadas 4 diluições: 1:2, 1:4, 1:8 e 1:16.

Na Figura 7.7 apresentam-se os cromatogramas obtidos para todas as amostras injetadas. As áreas dos picos observados encontram-se na Tabela 7.6.

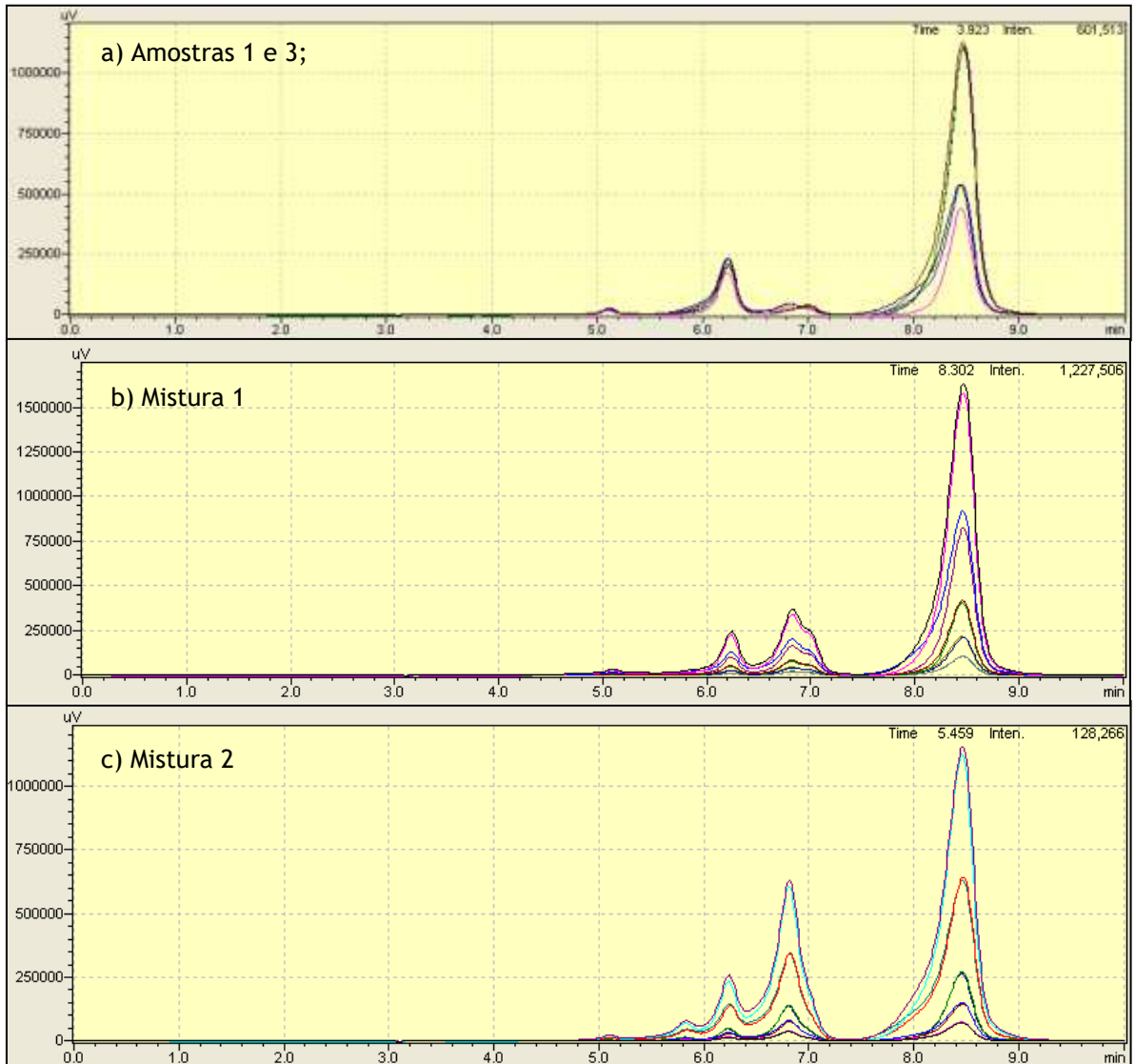


Figura 7.7.- Cromatogramas obtidos para as amostras injetadas: a) Amostra 1 e 3; b) Mistura 1 e c) Mistura 2.

Tabela 7.6- Áreas dos picos observados na Figura 7.7, para as amostras: b) Mistura 1 e c) Mistura 2.

Amostra	Área Cr (III)	[Cr (III)] /ppm	Área Cr (VI)	[Cr (VI)] /ppm	[Cr] ^{total} /ppm
Mistura 1 (2,5 ppm)	2098060	1.8	412280	0.3	2.1
Mistura 1 (5 ppm)	4149066	3.9	807336	0.4	4.3
Mistura 1 (10 ppm)	7495096	7.4	1510107	0.6	7.9
Mistura 1 (20 ppm)	17992520	18.3	3310056	1.0	19.3
Mistura 1 (40 ppm)	33159842	34.0	6336928	1.8	35.8
Mistura 2 (2,5 ppm)	1605758	1.3	570473	0.3	1.6
Mistura 2 (5 ppm)	3286103	3.0	1166480	0.5	3.5
Mistura 2 (10 ppm)	5167312	5.0	2111715	0.7	5.7
Mistura 2 (20 ppm)	15311570	15.5	5114201	1.5	17.0
Mistura 2 (40 ppm)	27151739	27.8	9328813	2.5	30.3

Tal como já foi referido anteriormente, os únicos picos de interesse encontram-se aos 6.8 e aos 8.5 minutos, correspondendo a Cr (VI) e a Cr (III), respectivamente. As médias das áreas de cada pico, e suas respetivas concentrações, encontram-se na Tabela 7.7.

Tabela 7.7- Média das áreas e suas respetivas concentrações, obtidas na injeção das amostras puras.

Amostra	Área Cr (III)	[Cr (III)] /ppm	Área Cr (VI)	[Cr (VI)] /ppm	[Cr] ^{total} /ppm
Mistura 1	33159842	34.0	6336928	1.8	35.8
Mistura 2	27151739	27.8	9328813	2.5	30.3
Amostra 1	12436428	12.5	693509	0.3	12.9
Amostra 3	23904578	24.4	591739	0.3	24.8

Através das concentrações obtidas pelas retas de calibração anteriormente traçadas verificamos que a concentração total obtida não é a que era espectável. Entre todas as amostras analisadas, apenas a mistura 1 apresenta valores aceitáveis.

Embora as concentrações obtidas para as amostras 1 e 3 se encontrem abaixo do desejável, os resultados encontram-se de acordo com o esperado, pois à partida era sabido que a amostra em análise apenas continha crómio III na sua composição. Foram encontrados vestígios de crómio VI, mas nada de muito significativo/prejudicial.

Relativamente às misturas 1 e 2 a concentração em crómio VI é bastante inferior à esperada. No entanto, o facto de se ter aumentado o tempo de agitação em banho-Maria de 20 minutos

para cerca de 2 horas, por se ter quadruplicado a concentração a complexar, de 250 ng para 1 mg, pode ter levado à redução da maior parte do crómio VI presente na amostra.

Podemos ainda frisar que as concentrações obtidas para todas as amostras nos levam a confirmar que embora haja formação de complexos de crómio, o processo não ocorre na totalidade, existindo crómio que fica retido na parte aquosa. No entanto, através da observação da Figura 7.7 podemos ainda dizer que parte do crómio pode não ter formado complexo, devido ao MDTC formar complexos com impurezas, não deixando todo o crómio existente ligar-se. Segundo a literatura (Kaur et al, 2009), as interferências podem ser eliminadas por pré-extração com clorofórmio a um pH entre 2 a 4.5, à temperatura ambiente, pois nestas condições o crómio permanece na fase aquosa.

8. Conclusões e Perspetivas de Trabalho

Futuro

O presente trabalho teve com objetivo a implementação do método para a especiação do crómio em dois estados de oxidação diferentes, III e VI.

Para a realização deste trabalho foram aplicados dois métodos de determinação de crómio, Espectroscopia de Absorção Atómica por Chama, a partir do qual determinamos a concentração total em crómio presente nas amostras, e Cromatografia Líquida de Alta Pressão, pela qual determinamos a concentração das duas espécies diferentes de crómio, em separado. Para a realização dos complexos estabeleceu-se uma concentração base, sendo que todas as soluções foram feitas de forma a conter uma concentração em crómio de 40 ppm.

O nitrato de crómio, fonte de Cr (III), forma um único complexo com o MDTC, $\text{Cr}(\text{MDTC})_3$. Com a sua injeção no HPLC obtemos um pico único de interesse, aos 8.5 minutos. A injeção de várias diluições da solução mãe de 40 ppm permitiu-nos encontrar a reta de calibração do Cr(III).

No caso do dicromato de potássio são formados dois complexos, o $\text{Cr}(\text{MDTC})_3$, correspondente ao crómio (III), e o $\text{Cr}(\text{MDTC})_2(\text{OMDTC})$, correspondente ao crómio (VI). A formação do complexo de crómio (III) aquando da complexação com o dicromato ocorre devido à existência de uma redução do crómio (VI). Este facto torna mais difícil a determinação do Cr(VI).

Relativamente às concentrações das amostras de crómio obtidas, podemos concluir que, embora haja formação de complexos de crómio, o processo não ocorre na totalidade, existindo crómio que fica retido na parte aquosa e não se liga ao MDTC.

Podemos concluir que, embora o método seja aplicável, existem algumas perdas associados, parte delas devido ao número de passos que decorrem deste a pesagem dos reagentes até à injeção das amostras no HPLC. Nos cromatogramas em todas as injeções efetuadas verifica-se a presença de um pico aos 6.2 min, correspondente a impurezas na solução. Estas impurezas ligam-se ao MDTC impedindo que a ligação ao crómio ocorra. Embora todas as interferências possam ser eliminadas através de uma pré-extração com clorofórmio, este passo não foi aplicado.

Embora a implementação do método utilizado para a especiação do crómio seja possível, sugerem-se como perspetivas de trabalho futuro: o aperfeiçoamento da recristalização dos cristais de MDTC; a aplicação de uma pré-extração com clorofórmio para eliminar as interferências; o traçado de novas retas de calibração, sem interferências.

Bibliografia

Eaton, A., Clesceri, L., Rice, E., Greenberg, A., Franson, M.A.. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, twenty-first ed., American Public Health Association, Washington, DC, 2005 (cap 3).

Kaur, V., Malik, A. K.. Speciation of Chromium Metal Ions by RP-HPLC. *J. Chromatogr. Sci.* 47: 238-42(2009).

Macrotrigiano, G., Pellacani, G.C., Preti, C., Tosi, G.. Dithiocarbamate Complexes of rhodium (III), Iridium (III), Palladium (II) and Platinum (II). *Bull. Chem. Soc., Jpn.* 48: 1018-20 (1975).

Standeven, A.M., Wetterhahn, K.E.. Chromium(VI) toxicity: Uptake, reduction, and DNA damage. *J. Amer. Col. Toxicol.* 8: 1275-83 (1989).

Wang, J.S., Chiu, K.. Simultaneous extraction of Cr(III) and Cr(VI) with a dithiocarbamate reagent followed by HPLC separation for chromium speciation. *Anal. Sci.* 20: 841-46 (2004).

Anexos

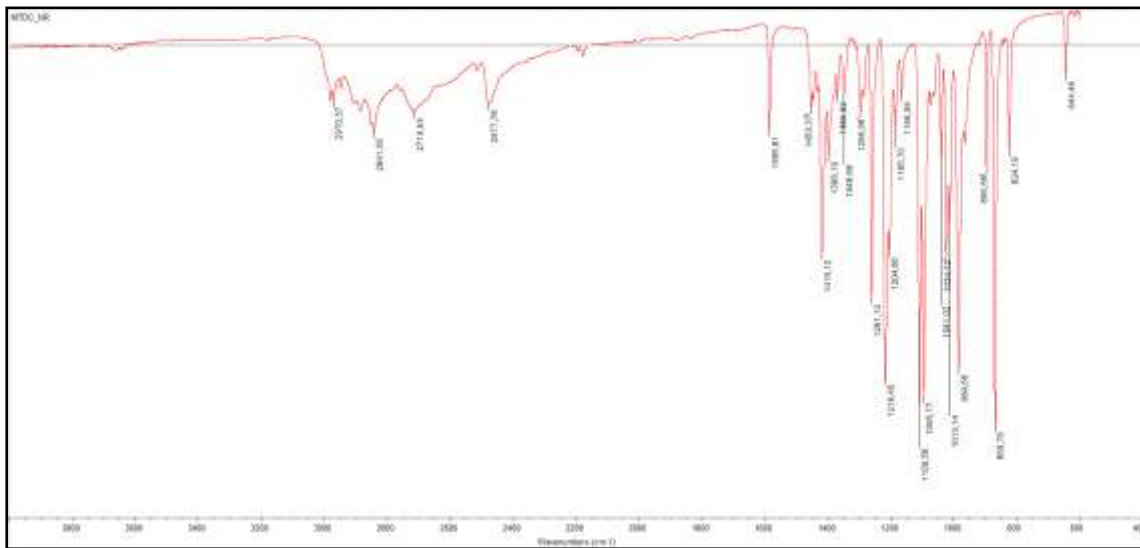


Figura A.1- Espectro de Infravermelho obtido para o MDTC não recristalizado.

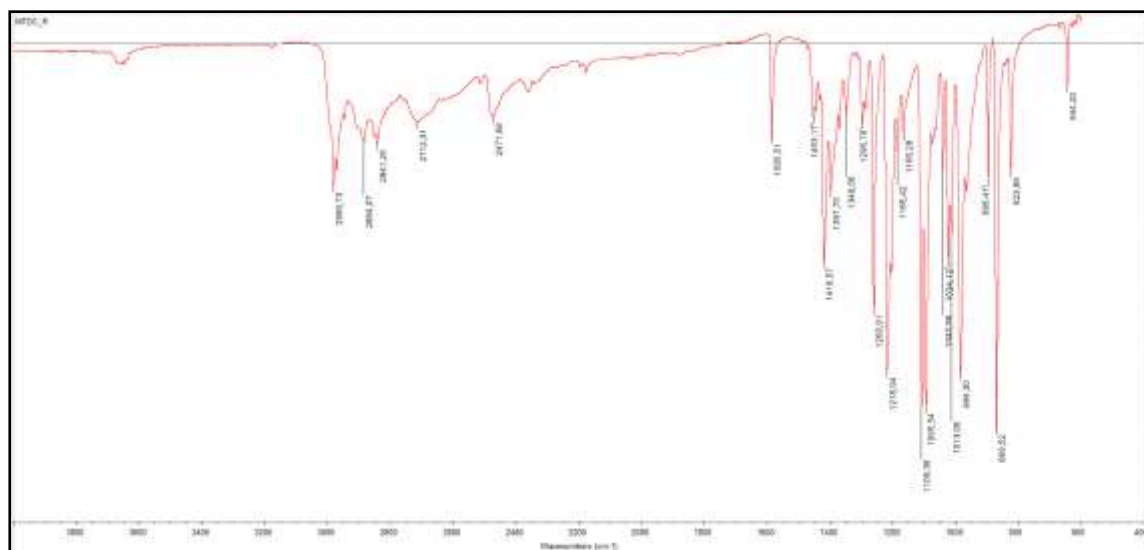


Figura A.2- Espectro de Infravermelho obtido para o MDTC recristalizado.

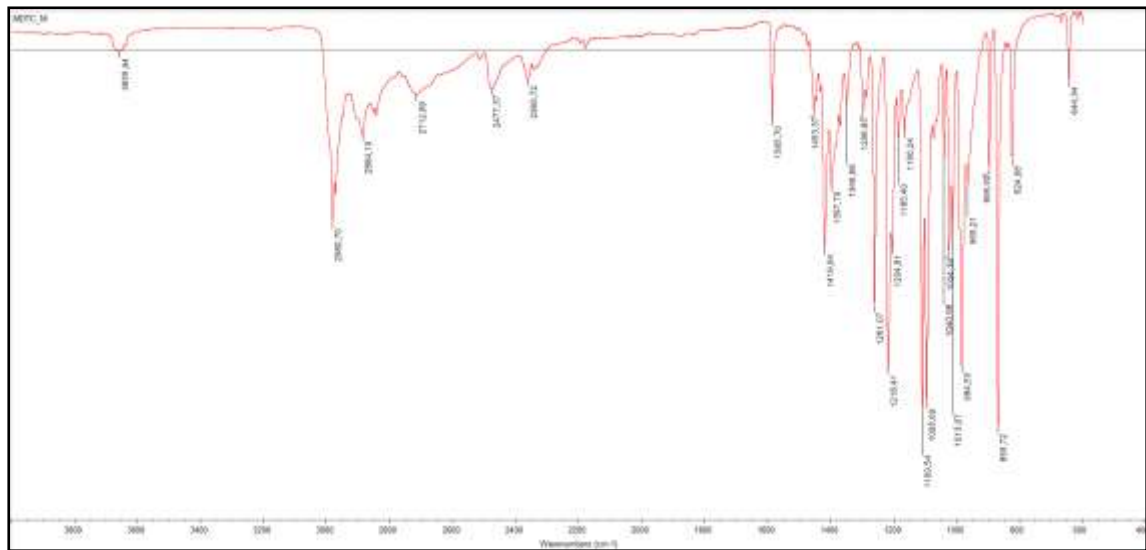


Figura A.1- Espectro de Infravermelho obtido para a mistura de MDTC, antes e após a recristalização.