

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**COMPORTAMENTO DOS ÍONS Pb(II) E Cd(II) NA
INTERFACE ÓXIDO-SOLUÇÃO AQUOSA**

GIZELLE CRISTINA BEDENDO

**FLORIANÓPOLIS
2004**

GIZELLE CRISTINA BEDENDO

**COMPORTAMENTO DOS ÍONS Pb(II) E Cd(II) NA
INTERFACE ÓXIDO - SOLUÇÃO AQUOSA**

Monografia apresentada ao curso de Bacharelado em
Química, do Departamento de Química, Universidade
Federal de Santa Catarina-UFSC

Orientadora: Professora Haidi D. Fiedler

Co-Orientador: Professor Faruk Nome

**FLORIANÓPOLIS
2004**

GIZELLE CRISTINA BEDENDO

COMPORTAMENTO DOS ÍONS Pb(II) E Cd(II) NA INTERFACE ÓXIDO - SOLUÇÃO AQUOSA

Monografia apresentada como requisito para obtenção do grau
de Bacharel em Química, no Curso de Química, Departamento de Química,
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

Orientadora

Coordenador do Programa de Estágio

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Dilson Zanette

Mestre Ana Karina Timbola

FLORIANÓPOLIS
2004

“Se trabalharmos sobre o mármore, o trabalho perecerá.
Se o fizermos sobre o metal o tempo apagará.
Se erguermos templos eles desmoronarão, transformando-se em pó.
Mas, se trabalharmos a inteligência imortal dos homens, se inculcarmos
princípios elevados, gravaremos nessas placas algo que nenhum tempo
poderá apagar e que brilhará por toda a eternidade.”

Webster

A idéia fixa de Bacon, à qual dedicara todos os esforços de sua vida, “consistia simplesmente em acreditar que o saber teria que dar seus frutos na prática, que a ciência deveria ser aplicável à indústria, que os homens tinham o sagrado dever de se organizar para melhorar e para transformar as condições de vida”.

Do livro Desenvolvimento sem Trabalho, de Domenico de Masi.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, pela oportunidade do conhecimento, proporcionando-me saúde, força de vontade e perseverança em todos os momentos.

A meus queridos pais e irmãos pelo apoio e carinho que sempre dispensaram a mim.

A minha madrinha Neura, Ivo Junior, Vanessa e Rodrigo.

A minha avó Jaci por todo carinho e dedicação com que ela me ajudou permitindo minha estadia em sua casa durante todo meu curso.

A professora Haidi, orientadora deste trabalho, pelo carinho,dedicação, pelos ensinamentos, amizade,estímulo,paciência e apoio durante todo o tempo.

Ao professor Faruk pelos ensinamentos, amizade e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Eduardo Pinheiro pela doação da amostra de hematita utilizada no presente trabalho.

Aos meus queridos amigos e amigas Aloisio, Renata Mello, Evandro, Márcia, Luciana, Tiago Artur, Tiago Brandão, Pedrinho, Rosane, Davi, Marcelo Lima, Valquíria, Vânia, Elisa, Tatiane, Renata e tantos outros que me acompanharam nessa caminhada compartilhando muita amizade, ensinamentos, carinho e boas risadas.

A todos meus amigos do grupo A Caminho da Luz.

Aos professores do Departamento de Química que contribuíram para minha formação.

A banca examinadora, por sua participação.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	x
I. INTRODUÇÃO	1
I.1 Técnica potenciométrica de Eletrodos Seletivo a Íons (IES).....	7
I.2 Técnica de Espectrometria por Fluorescência.....	9
I.3 Técnica de espectrometria de absorção na região do visível	10
II. OBJETIVOS	12
III. MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
III.1. Instrumentação.....	13
III.2. Reagentes.....	13
III.3. Limpeza do Material de Vidro e Frascos Nalgene	13
III.4. Preparação das Soluções.....	14
III.5. Caracterização dos Adsorventes.....	16
III.6. Procedimentos Analíticos.....	16
III.6.1. Determinação de cádmio através do Método espectrométrico de Ditizona/Triton ..	16
III.6.2. Metodologia para estudos de adsorção em componentes típicos sedimentares	17
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
IV.1. Caracterização Físico-Química Parcial dos Adsorventes.....	19
IV.2. Estudo da Adsorção de Pb(II) em γ -alumina.....	20
IV.2.1 Preparação da curva padrão de Pb(II)	20
IV.2.2. Ensaio de intracalibração entre as técnicas de IES e fluorimetria	21
IV.2.3. Cinética de sorção de Pb(II) em γ -alumina utilizando IES	22
IV.2.4. Isotermas de adsorção de Pb(II) em γ -alumina obtidas através da determinação de Pb(II) por IES e espectrofluorimetria	23
IV.2.5. Parâmetros da isoterma de adsorção de Pb(II) em γ -alumina.	24
IV.3. Estudo da adsorção de Pb(II) em α -hematita utilizando eletrodo de íon seletivo	25
IV.4. Estudo da Adsorção de Cd(II) em α -hematita	26
IV.4.1 Intracalibração entre as técnicas de IES e espectrofotométrica pelo Método Ditizona/Triton	26
IV.4.2. Preparação da curva padrão para o Cd(II) na presença da α -hematita	27
IV.4.3. Cinética de adsorção de Cd(II) em α -hematita.....	28
IV.4.4. Adsorção de Cd(II) em α -hematita.....	29
V. CONCLUSÕES	31
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Me	metal
nm	nanômetro
μm	micrômetro
cm	centímetro
m	metro
mg	miligrama
g	grama
kg	kilograma
mL	mililitros
L	litros
min	minutos
h	hora
θ	quantidade de metal adsorvido na superfície do sólido
k	constante de equilíbrio
k_L	constante de Langmuir
B _{máx.}	capacidade de adsorção máxima
$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
UV	ultravioleta
λ	comprimento de onda
M	molL^{-1}
ppm	parte por milhão
pH_{IEP}	pH do ponto isoelétrico

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 (a) Representação da superfície anfotérica de um óxido na presença de água, com grupos $M-OH_2^+$, $M-OH$ e $M-O^-$; (b) Comportamento das cargas superficiais devido os íons hidrogênio ligados à superfície em relação ao pH (Adaptado de Stumm, 1987).	2
Figura 2. Modelos de dupla camada (Stumm & Morgan, 1970).....	4
Figura 3. (a) Colóides monodispersos de Hematita (1x2 mm), $\alpha-Fe_2O_3$. (b) Representação da estrutura cristalina de $\gamma-Al_2O_3$. (c) Representação do Pb(II) na superfície de $\gamma-Al_2O_3$ (Adaptado de Hunter, 1992; Brown et al., 1999; Bargar et al., 1997).....	5
Figura 4. Cinética de dessorção de Pb(II) de $\gamma-Al_2O_3$ em pH 6,50. As barras de erro representam os desvios padrões de 03 amostras (Strawn et al., 1998).....	7
Figura 5. Fluxograma do método proposto para determinação do cádmio.	16
Figura 6. Esquema da metodologia para estudos de adsorção em componentes típicos sedimentares.	17
Figura 7. Esquema da metodologia para estudos de cinética de sorção para Pb(II) em γ -alumina.	18
Figura 8. Esquema da metodologia utilizada para o estudo de adsorção de Pb(II) na presença de γ -alumina.....	18
Figura 9. Gráfico do potencial versus o logaritmo da $[Pb^{2+}]$, em $mol L^{-1}$, pH 5,0 em solução aquosa tamponada com ácido acético / acetato de sódio, $0,01 mol L^{-1}$. Slope de 99,52%.	21
Figura 10. Cinética da adsorção de $1,930 \times 10^{-3} mol L^{-1}$ Pb(II) em 1 g γ -alumina, pH=5,0, 40 mL de tampão ácido acético/NaOH $0,2 mol L^{-1}$	22
Figura 11. Cinética de adsorção de $1,930 \times 10^{-3} mol L^{-1}$ Pb(II) em 1 g γ -alumina, pH=5,0, 40mL de tampão ácido acético/NaOH $0,2 mol L^{-1}$	23
Figura 12. Representação gráfica da adsorção de Pb(II) em alumina utilizando as técnicas de eletrodo íon-seletivo(•) e espectrofluorimétrica (■).	24
Figura 13. Isotherma de adsorção de Langmuir do Pb(II) em γ -alumina pH 5,5 tempo de agitação 24 horas.	24
Figura 14. Espectros para o ditizonato de Cd(II), na presença de Triton X-100 (1%).....	27
Figura 15. Absorvância do ditizonato de Cd(II) a 550 nm, em soluções aquosas de Triton 1%, pH 13.	28
Figura 16. Cinética da adsorção de $8,86 \times 10^{-2} mmol L^{-1}$ de Cd (II) em 1,0 g de α -hematita, tampão Tris $0,10 mol L^{-1}$, 25 mL de solução pH = 7,0.	29
Figura 17. Espectros de uma solução de Cd(II) $2,67 \times 10^{-4} mol L^{-1}$ em 10 mL de tampão tris $0,10 mol L^{-1}$, na ausência de α -hematita, e na presença de 0,40 g de α -hematita.	29
Figura 18. Adsorção de Cd(II) em soluções contendo 0,4g de α -hematita, em soluções de 10 mL, tampão Tris $0,1 mol L^{-1}$, pH= 7,0, agitadas durante 3 horas num banho Dubnoff. .	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificações técnicas do eletrodo seletivo para chumbo ^a	8
Tabela 2. Composição química em massa (%) de γ -alumina obtida empregando a técnica de FRX.	20
Tabela 3. Intra-calibração entre diferentes técnicas analíticas.	21
Tabela 4. Parâmetros de Langmuir calculados para adsorção de Pb(II) em γ -alumina.....	25
Tabela 5. Dados obtidos determinando-se a concentração de Pb(II) em presença de Fe(III). 25	
Tabela 6. Concentração de Cd(II) livre encontrados em ambos os métodos.....	26

RESUMO

Para um maior conhecimento referente ao movimento (transporte e mobilidade) de íons metálicos, na interface sólido-solução aquosa, é necessário avaliar o comportamento dos íons metálicos com relação a adsorção/dessorção dos mesmos em vários tipos de superfícies. A cinética e o equilíbrio na adsorção das espécies metálicas Pb(II) e Cd(II) em relação aos adsorventes argilominerais, como a hematita e a alumina dependem da presença de sítios do adsorvente que estejam disponíveis para ligação. No presente estudo é descrito o comportamento de Pb(II) e do Cd(II) em solução na presença de γ -alumina e α -hematita, utilizando-se diferentes técnicas analíticas que foram otimizadas. As determinações de Pb(II) utilizando um eletrodo íon seletivo, mostram: i) limite de detecção $(2,44 \pm 0,50) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e, ii) limite de quantificação de $(6,11 \pm 0,50) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados da intracalibração entre os métodos espectrofluorimétrico e de eletrodo seletivo a íon Pb^{2+} , para determinar Pb(II) na presença de γ -alumina são satisfatórios. O tempo de equilíbrio para a adsorção do Cd(II) e Pb(II) em γ -alumina e α -hematita mostram que após um tempo de menos de uma hora é atingido o equilíbrio. Os parâmetros de Langmuir calculados para adsorção de Pb(II) em γ -alumina mostram uma capacidade de adsorção de 22 g Kg^{-1} de γ -alumina e uma constante de Langmuir de $2,36 \times 10^6 \text{ mol L}^{-1}$.

I. INTRODUÇÃO

A interação das soluções aquosas com as superfícies dos minerais é uma das mais importantes que ocorrem na natureza. As reações químicas que acontecem nessa interação são fundamentais nos processos de dissolução, precipitação e sorção de diferentes espécies e afetam: i) a composição e qualidade das águas naturais; ii) a formação dos solos; iii) a remoção de CO₂ da atmosfera (formação de carbonatos); iv) a entrada e liberação de nutrientes para as plantas; v) a mobilidade de contaminantes metálicos e; vi) o ciclo global dos elementos químicos (Brown Jr., 2001).

Neste sentido, a microestrutura das argilas minerais sedimentárias é de grande importância nos processos químicos acima descritos e vem sendo estudada por muitos anos (Bargar et al., I e II, 1997; Ma & Pierre, 1998; Eng et al.; 2000; Brown Jr., 2001; Zewail et al.; 2004)

As interações de íons metálicos com partículas tipicamente presentes em abundância nas águas naturais e solos, como por exemplo, os óxidos de ferro e alumínio são de grande interesse para estudos de controle do tempo de residência e dispersão de íons metálicos em ambientes contaminados. Por exemplo, metais dissolvidos que irão se ligar nas partículas em suspensão na água serão depositados em rios e lagos e acumulados nos sedimentos (Davis & Bhatnagar, 1995; Stumm & Morgan, 1996; Strawn et al., 1998).

A sorção de cátions e ânions é devida em parte às interações eletrostáticas, i.e., devido à carga superficial dos óxidos metálicos. A sorção de cátions metálicos dissolvidos em águas naturais na superfície de óxidos metálicos depende da relação entre o pH do meio e o pH_{IEP} (pH do ponto iso-elétrico) (Stumm, 1987; Stumm & Morgan, 1970; 1996; Dzombak & Morel, 1990; Strawn et al., 1998; Jeon et al., 2004).

Na Figura 1 está representada a superfície de um óxido, que na presença de água comporta-se como uma superfície anfotérica. Os grupos hidroxila ligados ao metal, representados como M-OH, podem ser vistos como oxiácidos ou bases poliméricas. A superfície, através dos grupos OH, pode formar um complexo superficial com o átomo doador, oxigênio, que pode ligar o H⁺.

O resultado deste comportamento é a formação de cargas superficiais devido os íons hidrogênio ligados à superfície. Dependendo da relação entre pH e pH_{IEP} a superfície pode apresentar carga positiva ou negativa. Existem muitos modelos na bibliografia com teorias para fundamentar este tipo de comportamento, que são em geral denominados como modelos da dupla camada elétrica.

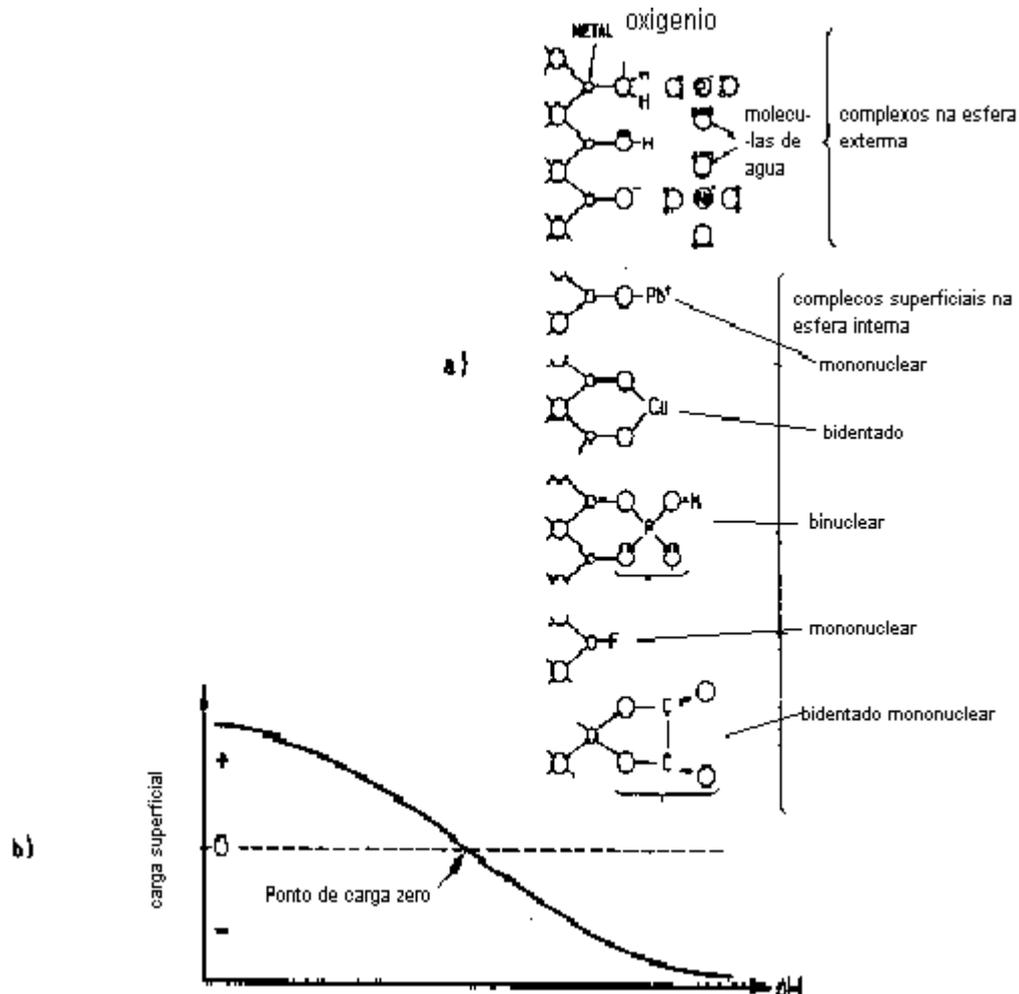


Figura 1 (a) Representação da superfície anfotérica de um óxido na presença de água, com grupos $M-OH_2^+$, $M-OH$ e $M-O^-$; (b) Comportamento das cargas superficiais devido os íons hidrogênio ligados à superfície em relação ao pH (Adaptado de Stumm, 1987).

As contribuições mais importantes foram introduzidas por Helmholtz, Gouy-Chapman, e Stern, sendo que outras derivações empíricas e semi-empíricas que permitem aplicações práticas da teoria da dupla camada foram apresentadas por outros autores, como por exemplo, Devanathan, e Bockris e Muller (Stumm, 1987; Stumm & Morgan, 1970; 1996; Dzombak & Morel, 1990).

No presente estudo, é apresentada uma breve introdução aos fundamentos teóricos da teoria da dupla camada. Assim, o modelo da dupla camada elétrica foi sugerido pela primeira vez por Helmholtz, por possuir cargas que se distribuem em duas camadas de sinais opostos. Desta imagem simples, entende-se que as camadas de carga, presentes na superfície do adsorvente, correspondem a um excesso ou deficiência de prótons.

A outra camada, presente no eletrólito adjacente ao adsorvente, é formada por íons de carga com igual densidade, mas de sinal oposto. O plano que contém os centros dos íons é

conhecido como plano de Helmholtz externo. Entretanto, foi verificado experimentalmente que a capacidade da dupla camada elétrica não é constante e depende do potencial elétrico. Por esse motivo, o modelo em questão foi, posteriormente, modificado por Gouy e Chapman, os quais verificaram que os íons da solução não podem permanecer todos em posições fixas no plano de Helmholtz externo em virtude da agitação térmica.

O modelo de Helmholtz descreve que a força eletrostática decorrente da presença de carga no adsorvente tende a ordenar os íons. Por sua vez, a agitação térmica tende a distribuir os íons uniformemente na solução. Uma situação de compromisso se estabelece entre as duas tendências opostas, resultando na formação de uma camada difusa de íons. Nas proximidades do adsorvente prevalecerá a força eletrostática, a qual diminui com a distância (Rabockai, 1979; Dzombak & Morel, 1990).

No modelo de Gouy e Chapman os íons são considerados como sendo cargas pontuais, o que resulta numa distribuição de íons contínua na solução até a superfície do adsorvente. A concentração C_i dos íons “i” presentes na camada difusa à distância x da interface é dada pela lei de distribuição de Boltzmann:

$$C_i = C_i^0 \exp(-\tau_i / kT)$$

Onde τ_i é o trabalho realizado para trazer o íon i do interior da solução, onde sua concentração é C_i^0 , até a distância x . k é a constante de Boltzmann.

Para tornar o modelo de Gouy e Chapman mais realista, Stern abandonou a aproximação de cargas pontuais. Admitiu, que em consequência de seu tamanho, não é possível que todos os íons possam chegar até a interface, mas permanecem a uma certa distância da mesma. Assim, o modelo de Stern divide a dupla camada elétrica em duas partes: i) a dupla camada compacta compreendida entre a superfície do metal e um plano médio de maior aproximação no qual os íons se encontram em posições fixas; e ii) a dupla camada difusa que se estende do plano em questão até o interior da solução e dentro da qual os íons se distribuem de acordo com a teoria de Gouy e Chapman. Desse modo, o modelo de Stern é uma associação dos modelos de Helmholtz e de Gouy e Chapman (Rabockai, 1979; Dzombak & Morel, 1990). Na **Figura 2**, pode ser vista a representação destes três modelos.

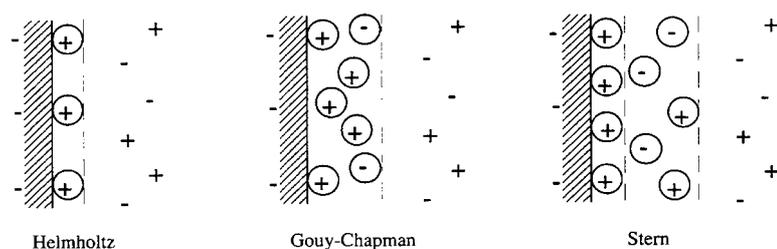


Figura 2. Modelos de dupla camada (Stumm & Morgan, 1970).

A importância de compreender os fundamentos teóricos que envolvem a interface sólido-solução começa, quando se considera o estado de subdivisão dos sólidos tipicamente presentes em águas naturais. A fase dispersa no corpo das águas naturais consiste predominantemente de colóides inorgânicos, tais como: i) argilas minerais; ii) óxidos metálicos tais como alumina, sílica, hematita, hidróxidos e carbonatos metálicos e também iii) matéria coloidal orgânica de origem detritica, bem como micro-organismos vivos (algas e bactérias) (Manahan, 1994; Stumm & Morgan, 1970; 1996).

Para os casos em que o sólido forma a fase dispersa e possui o grau e tamanho de uma dispersão coloidal, os sistemas possuirão uma fase dispersa sólida e o meio de dispersão é líquido e denominam-se genericamente como *sol* (*soles*). Estes mesmos sistemas formam *suspensões* para o caso de uma dispersão mais grossa e de sedimentação instável, sendo que as suspensões concentradas são chamadas de pastas (Schukin *et al.* 1988; Harrison, 1995).

Através de estudos cinéticos de adsorção/dessorção de uma espécie metálica em um adsorvente, pode-se determinar os níveis de concentração da espécie metálica em estudo, na forma livre, em função do tempo. Estas informações são importantes, e permitem caracterizar o fenômeno de histerese e a força de ligação das espécies metálicas na superfície do adsorvente, i.é, que podem estar forte ou fracamente ligadas. As velocidades de reação obtidas destas medidas são, em geral, afetadas pela temperatura, pela força iônica, por o pH, entre outros parâmetros físico-químicos. Por esta razão muitas vezes este tipo de estudo é realizado sob condições em que uma ou mais destas propriedades são mantidas inalteradas, enquanto que outra propriedade de interesse é variada no curso da reação.

Ainda, as características físico-químicas do sistema sólido-líquido dependem de parâmetros como: i) concentração; ii) tamanho de partícula e; iii) velocidade de deposição, conjuntamente com o tipo de íon que se quer estudar e as prováveis características das soluções em que eles se encontram. Os modelos de adsorção tratam do problema do equilíbrio de distribuição dos íons metálicos entre a solução aquosa e a fase sólida. O fenômeno de

adsorção entre o íon metálico e a superfície sólida é função da concentração do íon metálico e especialmente do pH (Stumm & Morgan, 1970, 1996).

Embora a maioria dos pesquisadores tem presumido que a sorção de um metal divalente na superfície de óxidos metálicos, como por exemplo, Al_2O_3 e Fe_2O_3 são rápidas, ocasionalmente são observadas cinéticas de sorção lentas, que são usualmente explicadas invocando processos controlados por uma difusão lenta ou por dificuldades de acesso aos tipos diferentes de sítios ativos (Jeon et al., 2004).

Este fato tem sido especialmente verdadeiro para o caso de adsorventes tais como a hematita e alumina, que apresentam diferentes tipos de estruturas cristalinas (**Figura 3**, adaptada de Hunter, 1992; Brown Jr et al., 1999; Bargar et al., 1997). Para cada um destes adsorventes, dependendo de sua composição original, podem ocorrer variações de acordo com o meio (Stumm & Morgan, 1970, 1996 Dzombak & Morel, 1990; Davis & Bhatnagar; Jeon et al. 2004).

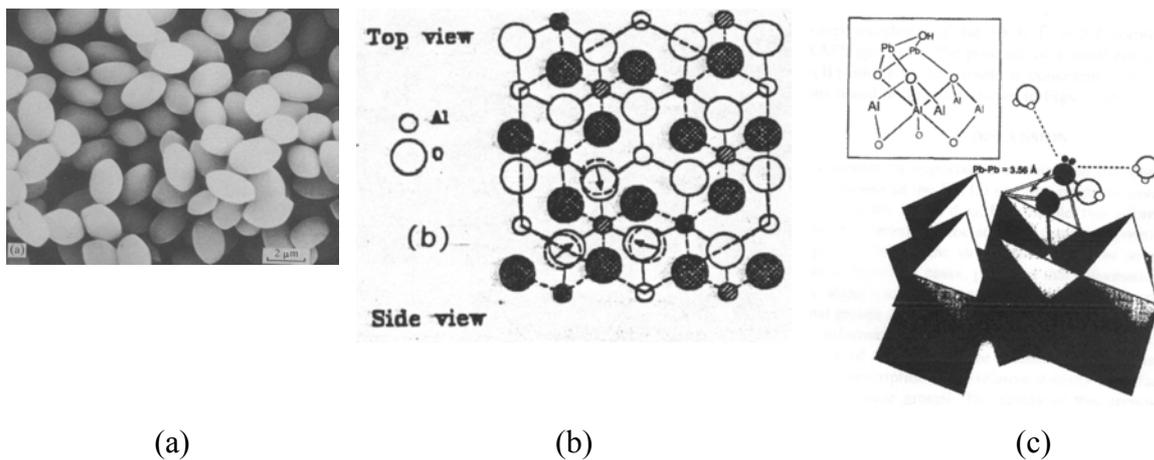


Figura 3. (a) Colóides monodispersos de Hematita (1x2 mm), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (b) Representação da estrutura cristalina de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (c) Representação do $\text{Pb}(\text{II})$ na superfície de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Adaptado de Hunter, 1992; Brown et al., 1999; Bargar et al., 1997).

Pelas razões anteriormente descritas, as interações químicas interfaciais de óxidos metálicos e soluções aquosas são extremamente complexas, e ainda não foi alcançada uma clara compreensão de tais interações num nível descritivo atômico com uma base mais fundamental (Brown Jr. et al., 1999).

Há uma grande variedade de aplicações dos estudos de adsorção-dessorção de espécies metálicas em, por exemplo, na química de sistemas aquáticos e na engenharia química. De fato, a avaliação de risco da presença de metais tóxicos /ou cancerígenos é realizada através de estudos da possibilidade destes estarem ligados (associados) a um determinado adsorvente

na forma coloidal, ou em suspensão, ou depositados com uma associação fraca ou forte nas diferentes frações sedimentárias.

Todas estas interações afetarão diretamente a biodisponibilidade das espécies metálicas nos sistemas naturais aquáticos. Estes trabalhos relacionam o aumento da toxicidade das espécies quando dissolvidas e, muitas vezes, a toxicidade pode ser aumentada dramaticamente devido aos produtos da hidrólise serem de maior toxicidade. Somado a este fato, os produtos hidrolisados, podem possuir uma maior facilidade para atravessar as membranas celulares e, assim, ser assimilados pela biota aquática, facilitando a bioacumulação das espécies metálicas (R. Nome *et al.*, 2001).

Ainda, o sucesso dos sistemas de tratamento industriais que utilizam como adsorventes argilas minerais (economicamente interessantes por ser de baixo custo e resíduos da indústria de cerâmica), depende muito do conhecimento da capacidade de adsorção que está relacionada com características físico-químicas diferenciadas para cada espécie metálica individual. Cabe lembrar que o produto da hidrólise para cada espécie química que estará presente fará com que variem as características de operação (propriedades físicas, químicas e bioquímicas) dos sistemas de tratamento. Portanto, o sucesso do desenho e da operação de processos de tratamento depende do estabelecimento de modelos seguros que contemplem a concentração das espécies químicas individualmente (R. Nome *et al.*, 2001).

Assim, para conseguir estabelecer modelos de sorção de espécies metálicas de interesse ambiental, um dos passos é a compreensão das interações envolvendo o comportamento dos íons em estudo na interface sólido solução. O presente trabalho se insere neste objetivo geral e na situação atual apresenta-se o estudo referente aos fenômenos de sorção dos íons Cd(II) e Pb(II) em dois típicos componentes das argilas minerais presentes em sedimentos, alumina e hematita.

Para conseguir acompanhar as mudanças de concentração nos processos de adsorção/dessorção existe a necessidade de métodos adequados em termos das espécies químicas envolvidas e da rapidez das alterações, que podem acontecer muito lentamente ou de forma praticamente instantânea. Cabe ressaltar que a metodologia analítica utilizada neste trabalho foi desenvolvida especificamente para os estudos de adsorção, i.e., onde são conhecidas as interferências possíveis. Uma representação gráfica da dificuldade inerente deste tipo de estudos cujo objetivo é acompanhar a sorção do íon livre ou a dessorção de um íon de uma superfície em estudo pode ser vista na **Figura 4**.

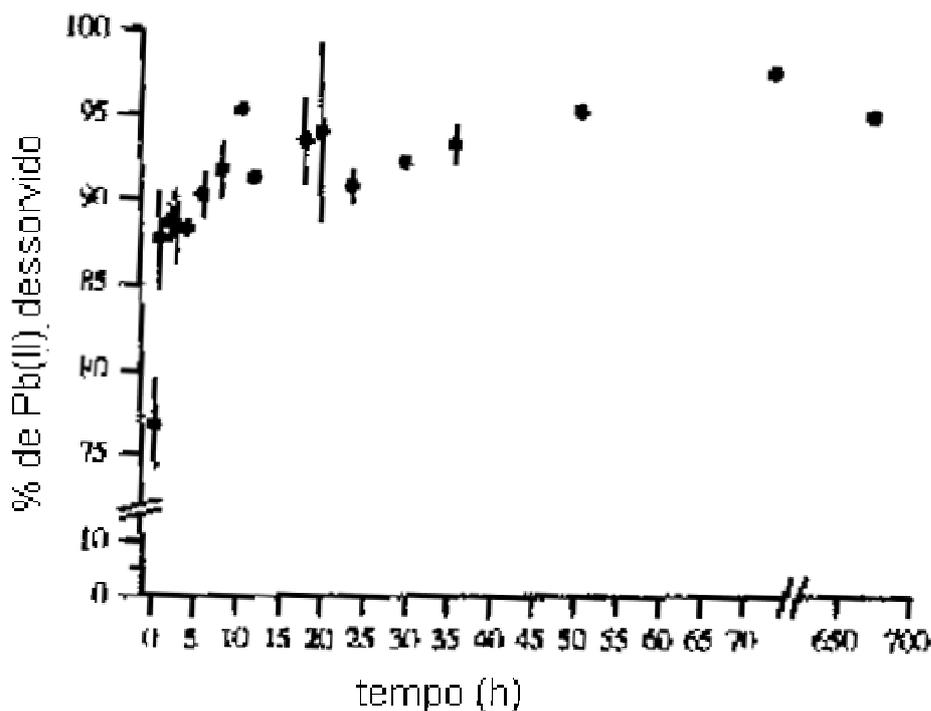


Figura 4. Cinética de dessorção de Pb(II) de γ -Al₂O₃ em pH 6,50. As barras de erro representam os desvios padrões de 03 amostras (Strawn et al., 1998).

A obtenção de dados deste tipo permite calcular a lei de velocidade e esta pode ser empregada para obter a composição da mistura em determinado tempo além de oferecer um guia para o mecanismo da reação. Assim, antes de se realizados os estudos de adsorção propriamente ditos, foram feitos os estudos de otimização analítica para cada caso, i. é, sorção de Pb(II) em γ -Al₂O₃ e sorção de Cd(II) em α -Fe₂O₃. A seguir apresenta-se os fundamentos para os diferentes métodos utilizados.

I.1 Técnica potenciométrica de Eletrodos Seletivo a Íons (IES)

O campo da química eletro-analítica abrange um grande número de técnicas, baseadas nos diversos fenômenos que ocorrem numa célula eletroquímica. As grandezas elétricas básicas, como por exemplo: corrente, resistência, voltagem, tem sido tem sido utilizadas para fins analíticos, isoladamente ou em combinações.

Um recurso analítico que pode ser aplicado para acompanhamento destas cinéticas de sorção é a técnica potenciométrica de eletrodo de íon seletivo, EIS. Como esses eletrodos seguem a equação de Nernst, mostrando uma variação linear do potencial com a concentração, as medidas do potencial obtidas ao longo do tempo permitem determinar a concentração num determinado instante.

O potencial de qualquer eletrodo é dado pela equação de Nernst que na sua forma generalizada apresenta-se como:

$$E = E^{\circ} - (RT/nF) \ln (a_i) \quad (01)$$

Em que o E° é o potencial normal do eletrodo, R a constante dos gases perfeitos, T a temperatura absoluta, n o numero de elétrons transferidos na reação eletródica, F a constante de Faraday, e a_i corresponde à atividade da espécie eletroativa.

A resposta do eletrodo é dada pela atividade que esse apresenta em solução. Assim o parâmetro da força iônica tem que ser devidamente observado, para soluções com concentrações baixas, soluções diluídas, considera-se a atividade igual a concentração.

Com relação as interferências relacionadas a esta técnica os eletrodos seletivos a íons estão sujeitos a dois tipos de interferências: do método e do eletrodo.

Ocorrem interferências do método, quando determinada característica da amostra impede que o eletrodo reaja ao íon a ser determinado. As interferências do eletrodo surgem quando este responde aos íons da amostra que são diferentes do que se pretende medir.

É importante o esclarecimento de que a relação do gradiente de concentração, da espécie a determinar, com a superfície de um eletrodo seja independente do tempo. No entanto, o gradiente de concentração da espécie em análise no seio do liquido se relaciona com a superfície através da difusão. Especificamente, nos métodos dinâmicos, tanto o eletrodo quanto a solução são mantidos em repouso e, portanto, a relação do gradiente de concentração da espécie com a superfície do eletrodo, depende do tempo (Willard *et al.*, 1974).

O eletrodo de íon seletivo para a espécie Pb(II) não apresenta problemas sérios com relação a interferentes. São eletrodos de sensores sólidos, não vítreos, e possuem uma membrana condutora de íons. O eletrodo possui uma faixa ideal de trabalho, que está descrita na Tabela 1.

Tabela 1. Especificações técnicas do eletrodo seletivo para chumbo^a.

	Tipo	Faixa de concentração, M	Faixa de pH	Interferências
Pb ²⁺	Sólido	10 ⁰ - 10 ⁻⁷	4-7	Ag⁺, Cu²⁺, Ag²⁺, Hg²⁺ ≤ 10 ⁻⁷ M Cd ²⁺ , Fe ³⁺

- (a) Adaptado do manual de eletrodos de íon seletivo da Metrohm;
 (b) Os elementos em “negrito”, encontra-se na bibliografia consultada, como os principais interferentes (Skoog et al., 1997). As faixas de pH e concentração apresentadas acima foram verificadas no presente trabalho.

O cálculo do limite de detecção e quantificação pode ser efetuado a partir das medidas do desvio padrão e dos potenciais medidos dos brancos. O recomendável é que se trabalhe com um número de brancos confiável estatisticamente. Portanto, utiliza-se doze soluções de brancos e, cada uma delas, determina-se sete vezes. Posteriormente realiza-se a média aritmética dos resultados obtidos. Para o cálculo do desvio padrão utiliza-se:

$$\sigma = \left(\sum (x_i - x_m)^2 / (n-1) \right)^{1/2} \quad (02)$$

Onde: x_i = valor medido; x_m = média aritmética dos valores medidos e, n = número de medidas.

Assim, pode ser calculado o limite de detecção como sendo:

$$L_d = x + K \sigma \quad (03)$$

Para um limite com 99,6% de confiança.

A fórmula apresenta uma constante K dada pela IUPAC como sendo o valor de três unidades (IUPAC, 1976; Miller & Miller, 1993).

O limite de quantificação que representa a faixa acima da qual pode-se afirmar com segurança o valor medido, é dado por:

$$L_q = x + K\sigma \quad (04)$$

A constante K corresponde a um valor igual a 10 unidades (IUPAC, 1976; Miller & Miller, 1993).

I.2 Técnica de Espectrometria por Fluorescência

Quando uma molécula fluorescente recebe uma quantidade de energia adequada para promover uma excitação eletrônica (um quantum de energia), a excitação ocorre em 10^{-15} segundos ou menos. A fluorescência consiste na emissão de luz (tempo de vida da ordem 10^{-6} a 10^{-9} segundos) por uma molécula que tenha absorvido energia. Essa quantidade de energia absorvida faz com que a molécula passe do estado fundamental para um estado eletronicamente excitado. Posteriormente a molécula sofre relaxação vibracional até o nível zero vibracional do primeiro estado excitado, onde pode emitir luz e, ainda, existe a possibilidade de proceder a supressão parcial ou total da fluorescência.

Assim a fluorescência representa um processo de relaxamento com emissão de luz, onde os processos de excitação (absorção) e emissão de luz são observados na forma de um espectro. As bandas espectrais são provenientes do decaimento de estados excitados da molécula para qualquer um dos estados vibracionais de nível eletrônico fundamental. Todas essas linhas são de menor energia, ou comprimento de onda maior que as linhas de excitação (Lokowicz, 1983).

Dentro da fluorescência temos a emissão de dois tipos de radiação: as linhas de ressonância, que resultam de comprimentos de onda idênticos aos da excitação e as conhecidas como deslocamento de Stokes, que resultam em bandas mais largas, deslocadas para comprimentos de ondas maiores, de menor energia (Lokowicz,1983).

Com base nesses conhecimentos foi desenvolvido um método para determinação de Pb(II) que consiste na supressão de fluorescência do naftaleno por essa espécie metálica em meio micelar, utilizando o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) (Vargas et al.,2004).

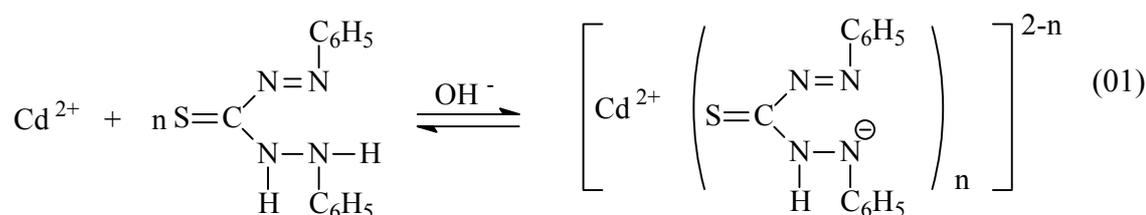
Na supressão da fluorescência do naftaleno pela espécie metálica Pb(II), observa-se uma dependência linear da supressão de fluorescência em relação ao metal, caracterizando apenas um tipo de mecanismo operacional para o fenômeno observado (supressão estática ou dinâmica).

Também, observou-se que os resultados obtidos são consistentes com a equação chamada de Stern-Volmer $((F_0/F) = 1 + K_{SV} [Metal]/[SDS])$. O coeficiente angular dessa equação, que descreve a relação linear entre F_0/F e a concentração de metal, permite calcular as constantes de Stern-Volmer aparentes (K_{Svap}) que correspondem ao valor da razão $K_{SV}/[SDS]$ para efeito da supressão de fluorescência.

I.3 Técnica de espectrometria de absorção na região do visível

Para realizar a determinação de Cd utilizou-se um método simples, seguro e sensível. O método baseia-se, na determinação de cádmio por espectrofotometria na região do visível, a partir da reação de complexação entre cádmio (II) e ditizona na presença de surfactantes neutros e catiônicos, tais como Triton X-100 e CTABr, obtendo um complexo de cor rosada. O método permite estudar a adsorção e dessorção de Cd(II) em componentes das argilas como a α -hematita. Os resultados obtidos possibilitam o estudo de processos de adsorção e das cinéticas de dessorção (Fiedler et al., 2004; Westrup et al. 2004).

O aumento de absorvância em função da concentração de ditizona foi analisado em termos da Equação 1, que descreve o respectivo equilíbrio.



Os dados obtidos mostram que a estequiometria da complexação do íon Cd(II) com ditizona apresenta uma proporção de 1:3 nas reações realizadas em meio aquoso, na presença

de surfactantes. Os resultados mostram claramente a importância do meio micelar na reação, já que a estequiometria observada é diferente daquela para a reação na ausência de surfactantes, a qual é 1:2.

II. OBJETIVOS

Um dos objetivos gerais do trabalho desenvolvido em nosso laboratório é contribuir para elaboração de modelos de sorção de espécies metálicas de interesse ambiental, na interface sólido solução. O presente trabalho se insere neste objetivo geral e dá início ao estudo dinâmico referente aos fenômenos de sorção/dessorção dos íons Cd(II) e Pb(II) em alumina e hematita.

Neste contexto, os objetivos específicos principais são:

- 1) Avaliar a cinética de sorção de Pb(II) utilizando eletrodo de íon seletivo para determinar o comportamento de Pb(II) *in loco* na presença de γ -alumina.
- 2) Avaliar a sorção de Cd (II) na α -hematita;
- 3) Otimizar o método de determinação de Cd (II) na presença de Fe(III);

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Instrumentação

Espectrofotômetros da Hewlett Packard HP-8453 e da Shimadzu UV-210A. Sistema para filtragem das amostras que utiliza membranas da Schleicher & Schuell (capacidade de retenção de até 0,45 μm). pHmetro da Metrohm (modelo 713). Fluorímetro (SPF-500CTM, marca SLM AMINCO[®]). Banho termostaticado tipo Dubnoff (Nova Ética modelo 304). Capela de fluxo laminar TROX (FLV-CL II-B2). Desionizador NANOpure modelo D4744 (sistema mili-Q, Millipore).

III.2. Reagentes

Os surfactantes Triton X-100, dodecilsulfato de sódio (SDS) e Tris(hidroximetil)aminometano ($\text{CH}_2\text{OH})\text{CNH}_2$ (todos Sigma-Aldrich). Ácido nítrico 65% (Dinâmica); Naftaleno (VETEC); Ácido nítrico 65% (Suprapur, MERCK); Cádmio granulado - metal puro (VETEC); Ácido Acético glacial P.A. (Nuclear); Hidróxido de sódio P.A. (VETEC); Ditizona P.A. (VETEC); Ampola com Padrão de chumbo concentração 1.000 g Fluka (Sigma-Aldrich). Alumina para cromatografia 70-230 mesh / 60 Å de porosidade (γ -alumina) (MERCK). Hematita foi preparada seguindo o método clássico da síntese de hidróxido de ferro com amônia (Brauer, 1958).

A água destilada foi desionizada (com condutividade de 17,8 $\mu\Omega\text{cm}^{-1}$) utilizando um Desionizador NANOpure modelo D4744 (sistema mili-Q, Millipore).

III.3. Limpeza do Material de Vidro e Frascos Nalgene

O método utilizado para limpeza das vidrarias chama-se lavagem por arraste, e consiste primeiramente na lavagem da vidraria com uma forte corrente de água, deixando a água da torneira transbordar ao encher os recipientes de vidro. Lava-se no mínimo cinco vezes a vidraria com água da torneira e em seguida, por último lava-se com água destilada. A vidraria é imersa em ácido nítrico 40 % v/v por 24 horas e após este tempo, lava-se novamente com água destilada/desionizada até retirar todo o ácido nítrico (3-4 vezes).

Obs.: a vidraria utilizada e os frascos Nalgene (para os experimentos de precipitação/sorção) usando a hematita, devem receber um tratamento especial para evitar a contaminação de Fe. Assim, inicialmente a lavagem é feita conforme descrito anteriormente.

No entanto, as diferenças são as seguintes: i) após a lavagem com água da torneira, o material deve permanecer no mínimo 24h imerso (completamente) em ácido clorídrico concentrado; ii) após a primeira imersão no banho de HCl, deve ir para um segundo banho

com ácido nítrico concentrado; iii) depois da lavagem com água destilada/desionizada o material é preenchido com água e deixa-se em repouso por algum tempo (24 h); iv) a checagem da não presença de Fe em concentrações que afetem os resultados da complexação do Cd(II) com a ditizona consiste em realizar o procedimento de determinação do mesmo verificando os valores como se fossem brancos. O ferro forma um composto numa coloração amarelo/laranja.

Este procedimento de limpeza foi adaptado para que se enquadre dentro de todas as rotinas dos estudos realizados no Lab. 203, seguindo o método sugerido por Matijevic & Scheiner (1978).

III.4. Preparação das Soluções

a) Solução padrão de chumbo, $4,826 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$: prepara-se a partir da diluição de padrão que contém $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (ampola Titrisol de 1000mg de Pb(II) em água) em água desionizada com ácido nítrico Suprapur, obtendo-se uma concentração de 2,0% v/v. Completa-se o volume com água destilada/desionizada, em balão volumétrico, até 1000 mL. Após a homogeneização da solução transfere-se a solução para um frasco de polietileno devidamente rotulado e limpo.

OBS: A solução deve ser preparada com o máximo de cuidado possível e com vidrarias de classe A, devidamente lavadas. Deve-se armazenar esta solução na temperatura de 25°C (ambiente) e fora da luz. Importante lembrar o prazo de validade.

b) Solução padrão de Pb, $1,930 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$: pesa-se 0,1599g do sal $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e completa-se até 250 mL com tampão de ácido acético/NaOH na concentração de 0,2M (pH=5).

c) Hidróxido de sódio 3 molL^{-1} : pesa-se numa balança analítica cerca de 12 g de hidróxido de sódio p.a. em um béquer de 250 mL. Dissolve-se na capela e em um banho de gelo. Após a solução esfriar completa-se o volume para 100 mL com água desionizada em um balão volumétrico e, guarda-se em frasco de polietileno.

d) Tampão de ácido acético: pipeta-se, aproximadamente, 2,80 mL de ácido acético glacial, colocando em um béquer de 1000 mL (este já deve conter um pouco de água desionizada ao fundo), completa-se o volume para cerca de 90% do volume final. Sob agitação ajustar o pH com a adição de hidróxido de sódio até o valor de 5,00 unidades de pH.

Transfere-se para um balão volumétrico de 1000 mL e completa-se com água destilada/desionizada até o menisco.

e) Solução Triton 5%-ditizona 0,0075%: em um béquer de 250 mL, dissolve-se 0,01875 gramas de ditizona e 12,5 g de Triton X-100, em 200 mL de água e aquece-se a solução a 50°C, com agitação magnética. Após a dissolução da ditizona, transfere-se a solução para um balão volumétrico de 250 mL e completa-se o volume com água.

f) Solução estoque de cádmio ($1,03 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$): em béquer de 250 mL, adiciona-se 1,161 g de cádmio granulado (VETEC) e 20 mL de HNO_3 , 65% (Suprapur, Merck), procedimento realizado dentro da capela Trox, posteriormente, em um balão volumétrico de 1000 mL, completa-se com água até a marca do menisco.

g) Solução padrão de cádmio $1,03 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$: em um balão volumétrico de 100 mL, adiciona-se 1,0 mL da solução estoque de cádmio e completa-se com água destilada/desionizada até a marca.

h) Solução de Tris(hidroximetilaminometano) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$: um balão volumétrico de 250 mL, dissolve-se 6,0465 g de Tris em aproximadamente 200 mL de água e completa-se o volume com água.

i) Naftaleno $0,01 \text{ mol L}^{-1}$: pesa-se 0,128 g de naftaleno e transfere-se para um balão volumétrico de 100 mL e completa-se com etanol.

j) SDS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: pesa-se 7,22 g de dodecil sulfato de sódio e dissolve-se em um béquer, após transfere-se para um balão volumétrico de 250 mL e completa-se o volume com água destilada/desionizada.

k) Solução de naftaleno $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e dodecil sulfato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$: transfere-se uma alíquota de 10 mL da solução de SDS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 1 mL da solução de naftaleno $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para um balão volumétrico de 100 mL e completa-se o volume com água destilada/desionizada.

III.5. Caracterização dos Adsorventes

A composição química da alumina foi realizada pela técnica de fluorescência de Raios-X, no Centro de Tecnologia em Cerâmica, em Criciúma-SC. A determinação da área superficial da alumina foi realizada pelo método N₂-BET.

A caracterização da hematita foi realizada pela técnica de difração de Raios-X. (vide anexo 1). A área superficial foi determinada pelo método N₂-BET.

III.6. Procedimentos Analíticos

III.6.1. Determinação de cádmio através do Método espectrométrico de Ditizona/Triton

Na **Figura 5** apresenta-se o método proposta para determinação de Cd(II) de forma esquemática.

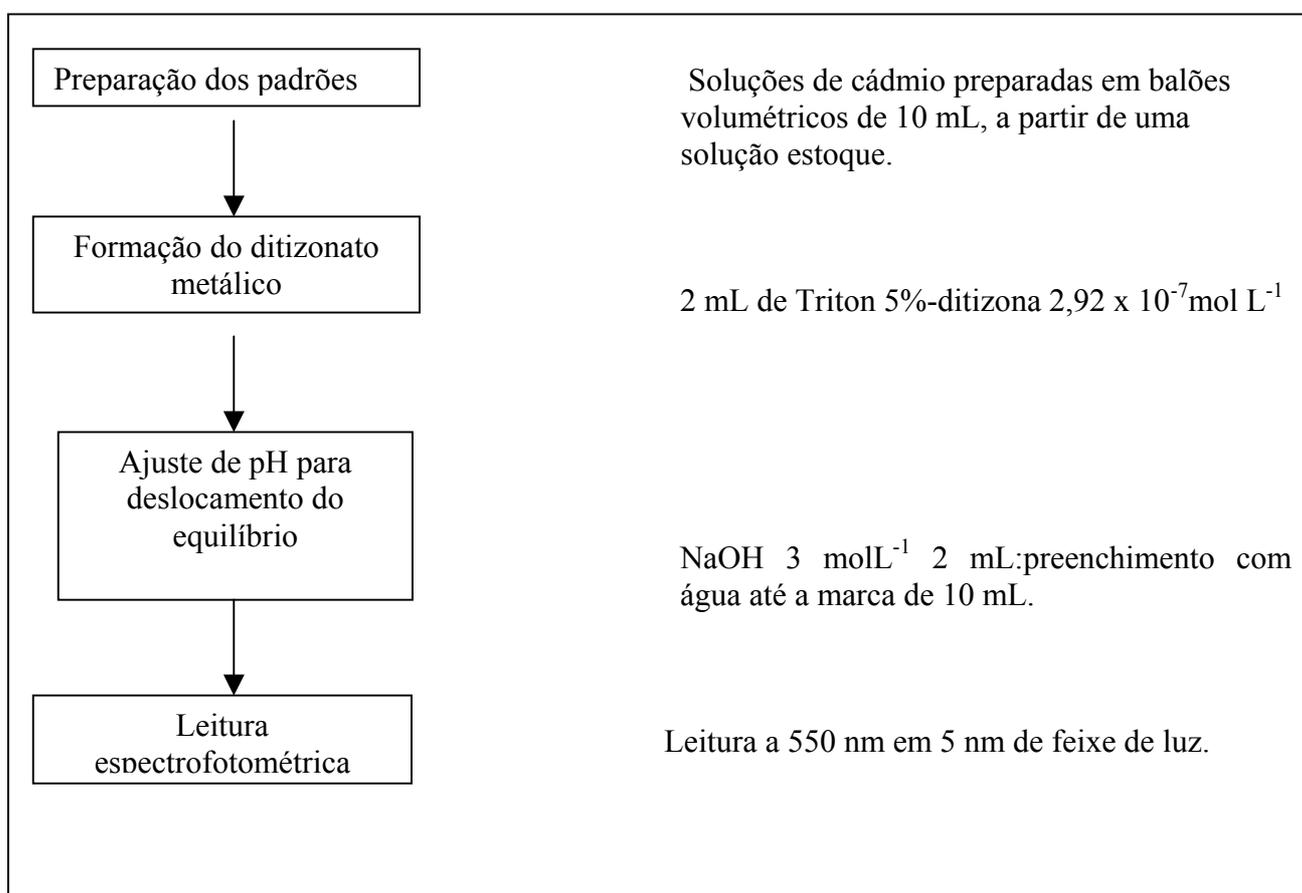


Figura 5. Fluxograma do método proposto para determinação do cádmio.

III.6.2. Metodologia para estudos de adsorção em componentes típicos sedimentares

Para o estudo de sorção de Cd(II) em hematita foram realizados experimentos de controle com e sem o adsorvente. Estes ensaios tiveram por finalidade detectar a presença de interferentes e verificação de precipitação ou não da espécie metálica Cd(II).

Ao verificar-se a concentração de metal remanescente em solução em diferentes tempos de contato, pode-se caracterizar cinéticas para os processos de precipitação e adsorção. O procedimento é apresentado a seguir, de forma esquemática na **Figura 6**.

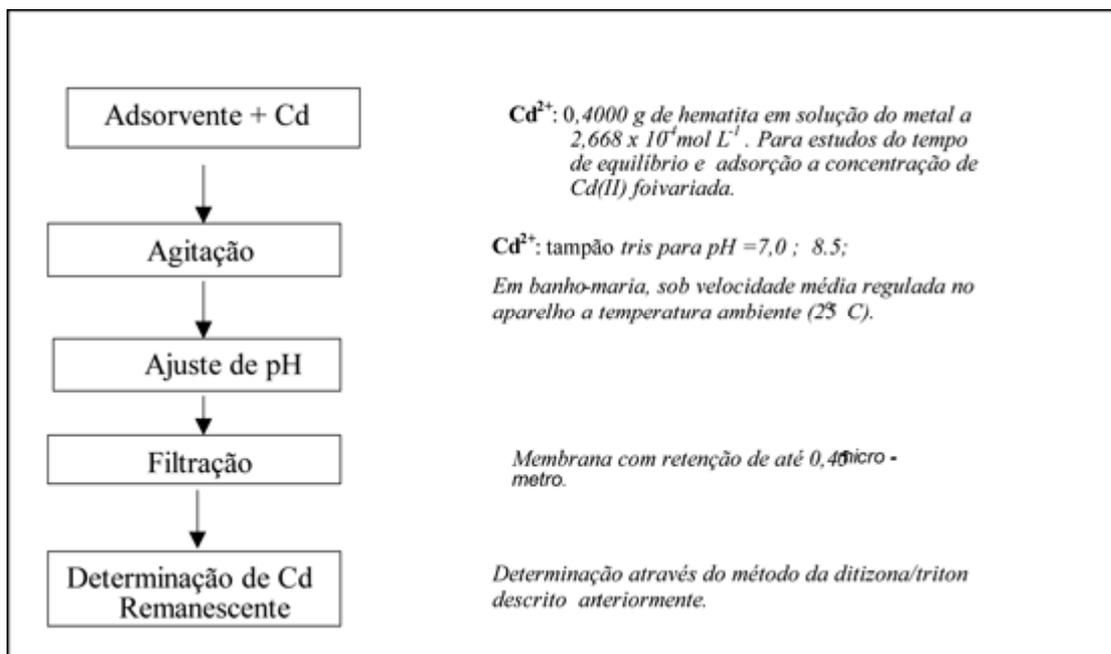


Figura 6. Esquema da metodologia para estudos de adsorção em componentes típicos sedimentares.

Para o estudo da cinética de sorção de Pb(II) em alumina utilizando a técnica eletroanalítica de íon seletivo, foi necessário a adaptação de uma malha de proteção do eletrodo de 300 mesh de diâmetro, já que as partículas do adsorvente podem gerar interferência quando aderidas a superfície da membrana do eletrodo. O procedimento é apresentado de forma esquemática na **Figura 7**.

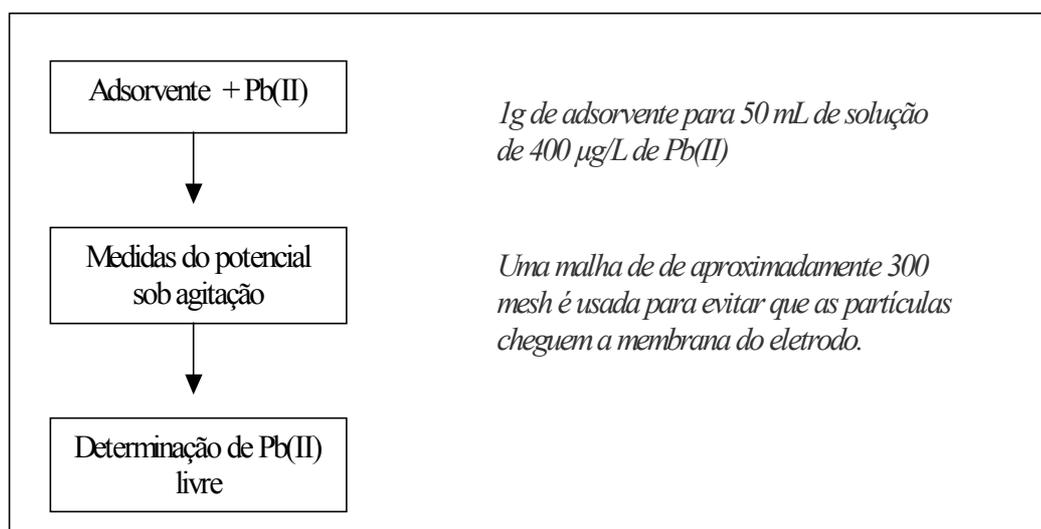


Figura 7. Esquema da metodologia para estudos de cinética de sorção para Pb(II) em γ -alumina.

Para estabelecer as isotermas de adsorção de Pb(II) em alumina foram utilizadas soluções com concentrações de Pb(II) variando entre $1,94 \times 10^{-4}$ a $1,94 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. As diferentes amostras foram colocadas em contato com o adsorvente em estudo até atingir o tempo de equilíbrio estabelecido para realizar o estudo de adsorção.

O Pb(II) remanescente em solução é determinado através da supressão da fluorescência do naftaleno $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e dodecil sulfato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, método apresentado de forma esquemática na **Figura 8**.

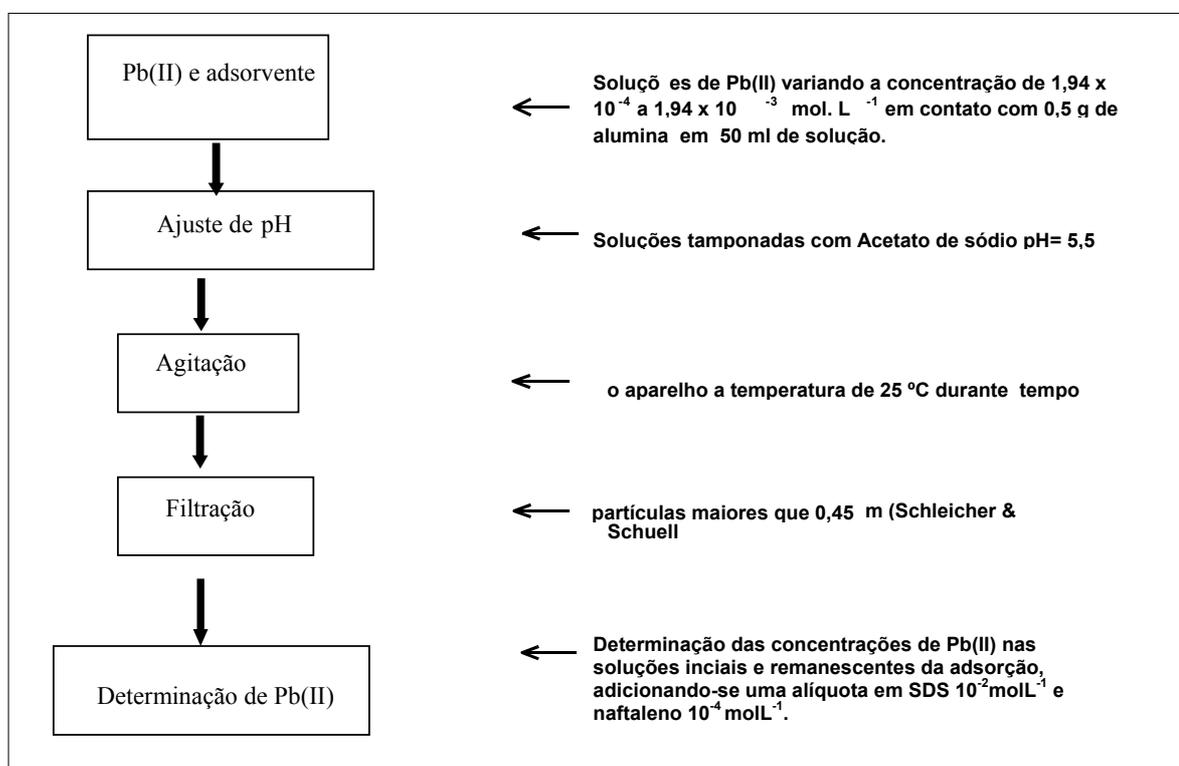


Figura 8. Esquema da metodologia utilizada para o estudo de adsorção de Pb(II) na presença de γ -alumina.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para um maior conhecimento referente ao movimento (transporte e mobilidade) de íons metálicos, tanto na interface sólido-solução aquosa, quanto em relação ao fluxo e difusão dos mesmos em um determinado leito aquoso, faz-se necessários avaliar o comportamento dos íons metálicos com relação a adsorção/dessorção dos mesmos em vários tipos de superfícies (Stumm & Morgan, 1996, Brown Jr., 2001).

Talvez a reação ambiental redox mais importante e familiar é entre o Fe(II) e Fe(III). A redução e oxidação de ferro são frequentemente associadas à presença de outros contaminantes no meio natural, afetando a especiação destes últimos e, assim a mobilidade dos mesmos. É reconhecido que a redução e oxidação de ferro são influenciadas tanto pela ação de bactérias, bem como, pela natureza química do local, que depende da natureza das superfícies minerais das rochas e solos, da entrada de material antropogênico e, da natureza do sistema de água. Portanto, investigações detalhadas são necessárias para sondar os caminhos das reações de íons metálicos sorvidos na superfície de vários óxidos de ferro (Williams & Scherer, 2004; Science editor's choice, 2004)

A cinética e o equilíbrio na adsorção das espécies metálicas Pb(II) e Cd(II) em relação a adsorventes argilominerais, como a hematita e a alumina depende da presença de sítios do adsorvente que estejam disponíveis para ligação. No presente estudo utiliza-se para representar as isotermas de adsorção o modelo de Langmuir, que é aplicado amplamente por sua simplicidade e porque oferece uma boa descrição do comportamento experimental em muitas situações. Experimentalmente, o equilíbrio está relacionado com a relação de concentrações entre a espécie química livre em solução e aquela que fica adsorvida na superfície dos óxidos em estudo. Este equilíbrio pode ser avaliado através da determinação de Pb(II) ou Cd(II) livre em solução utilizando-se diferentes técnicas analíticas como é o caso de IES, espectrofluorimetria ou espectrometria no visível. A seguir apresentam-se os resultados encontrados, com a subseqüente discussão dos mesmos.

IV.1. Caracterização Físico-Química Parcial dos Adsorventes

A composição química de um dos adsorventes utilizados neste trabalho, γ -alumina, foi obtida através da análise por fluorescência de raios-X (FRX, realizada no Centro de Tecnologia em Cerâmica, em Criciúma-SC). Os resultados estão contidos na **Tabela 2** e são consistentes com aqueles esperados, de acordo com a literatura, para o caso da γ -alumina.

Tabela 2. Composição química em massa (%) de γ -alumina obtida empregando a técnica de FRX.

Compostos (% em massa)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CuO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	Perda fogo
γ -alumina	n.d.	94,85	0,03	0,04	2,02	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	0,12	2,88

Para esta γ -alumina, usando o método baseado na isoterma BET e utilizando N₂ como adsorbato, obteve-se uma área superficial de 146,5 m² g⁻¹.

A hematita foi sintetizada em laboratório seguindo um método clássico (Brauer, 1958) e doada pelo Professor Eduardo Pinheiro. A amostra foi caracterizada por difratometria de pó, mostrando todos os picos esperados para α - hematita (anexo 1). A área superficial determinada pela isoterma BET, conforme acima descrito, foi de 13,13 m² g⁻¹. A diferença de área superficial entre γ -alumina e α -hematita é consistente com os dados da literatura para estes materiais.

IV.2. Estudo da Adsorção de Pb(II) em γ -alumina

Inicialmente foi realizada a otimização analítica para o caso específico das análises na presença da matriz relacionada com este adsorbente e os tampões selecionados para os estudos de adsorção.

IV.2.1 Preparação da curva padrão de Pb(II)

Na **Figura 9** é apresentado um exemplo de curva de calibração na forma de potencial *versus* [Pb²⁺], sendo as determinações realizadas utilizando um eletrodo seletivo a íons de Pb(II). Todos os experimentos foram realizados utilizando um tampão ácido acético / acetato de sódio, 0,01 mol L⁻¹ e pH 5,0. Os limites analíticos do método em solução tamponada, na ausência de γ -alumina, foram obtidos a partir de medidas de 50 brancos e os resultados experimentais indicaram: i) limite de detecção (2,44±0,50) x10⁻⁶ mol L⁻¹ e, ii) limite de quantificação de (6,11±0,50) x 10⁻⁶ mol L⁻¹

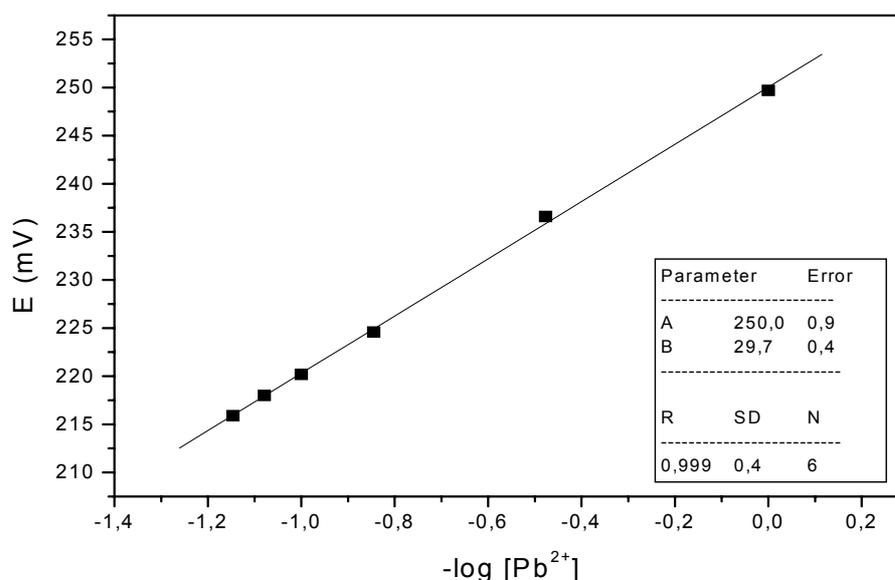


Figura 9. Gráfico do potencial versus o logaritmo da $[Pb^{2+}]$, em $mol L^{-1}$, pH 5,0 em solução aquosa tamponada com ácido acético / acetato de sódio, $0,01 mol L^{-1}$. Slope de 99,52%.

Assim, para avaliar se a técnica poderia ser aplicada na presença da γ -alumina para quantificar Pb(II), fez-se necessário uma avaliação da estabilidade do eletrodo com o tempo. Testes para verificação desta estabilidade foram realizados deixando-se o eletrodo imerso numa solução de $2,41 \times 10^{-3} mol L^{-1}$ de Pb^{2+} por cerca de sete horas, o resultado obtido mostrou-se favorável já que durante esse período houve um $\Delta E = 5,0 mV$, valor condizente com a margem de erro aceita na técnica empregada.

IV.2.2. Ensaios de intracalibração entre as técnicas de IES e fluorimetria

A **Tabela 3** mostra os resultados dos ensaios de intracalibração utilizando amostras conhecidas com os métodos espectrofluorimétrico e de eletrodo de íon seletivo, para determinar Pb(II) na presença de γ -alumina.

Tabela 3. Intra-calibração entre diferentes técnicas analíticas.

$[Pb(II)] mol. L^{-1}$	Eletrodo seletivo	Fluorescência
$7,23 \times 10^{-5}$	$7,36 \times 10^{-5} \pm 0,50$	$6,76 \times 10^{-5} \pm 0,70$
$1,44 \times 10^{-4}$	$1,37 \times 10^{-4} \pm 0,50$	$1,63 \times 10^{-4} \pm 0,70$

Observa-se na **Tabela 3** que os valores encontrados são satisfatórios, nos níveis de concentração deste trabalho, e ilustram que os métodos podem ser aplicados com confiança

para os estudos de adsorção, mostrando que possíveis efeitos de matriz não comprometem os resultados analíticos nos dois casos.

IV.2.3. Cinética de sorção de Pb(II) em γ -alumina utilizando IES

Num primeiro momento foi determinado o tempo de equilíbrio para a adsorção do Pb^{2+} em γ -alumina, sendo para isto realizada um acompanhamento cinético do processo de adsorção. A **Figura 10** abaixo apresenta os dados referentes a essa cinética, onde foi utilizado banho Dubnoff para agitação e também manter a temperatura constante em 25°C , as medidas foram realizadas sem nenhuma proteção no eletrodo. Pode ser verificado que após um tempo correspondente a aproximadamente 45 minutos era atingido o equilíbrio do processo de adsorção.

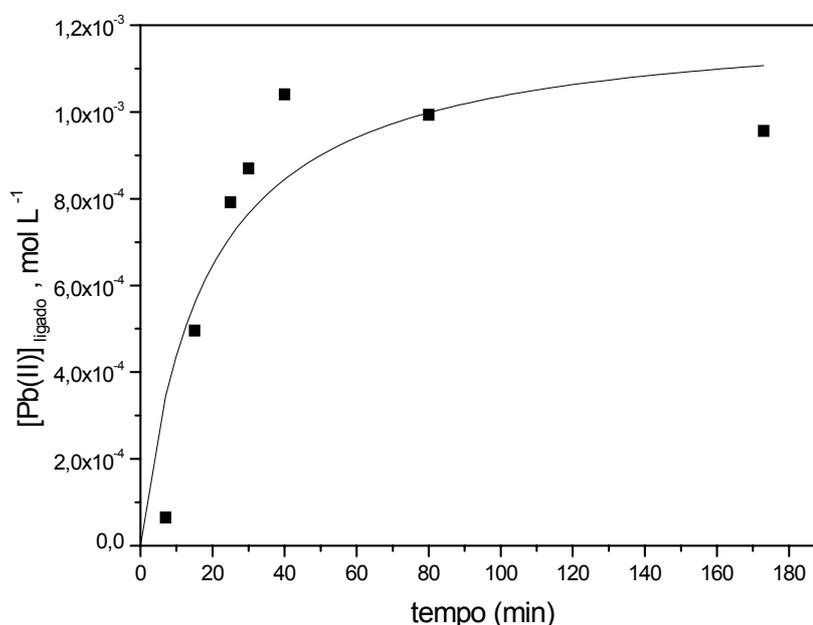


Figura 10. Cinética da adsorção de $1,930 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Pb(II) em 1 g γ -alumina, pH=5,0, 40 mL de tampão ácido acético/NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

Quando a cinética é realizada sem nenhuma proteção do eletrodo do material que pode estar presente na solução e, com o eletrodo continuamente imerso, observa-se que o potencial diminui com o tempo, fato este que pode ser atribuído a aderência das partículas do adsorvente que ficam em suspensão na superfície da membrana sólida do eletrodo de íon seletivo.

Algumas metodologias podem ser empregadas para eliminar essas possíveis interferências tal como, utilização de uma malha apropriada evitando assim que as partículas em suspensão sejam aderidas à superfície da membrana do eletrodo.

O efeito da utilização da malha pode ser verificado na **Figura 11**. A malha utilizada possui um diâmetro de 300 mesh o que possibilitaria, ainda a passagem de algumas partículas provenientes do adsorvente que ficariam em suspensão.

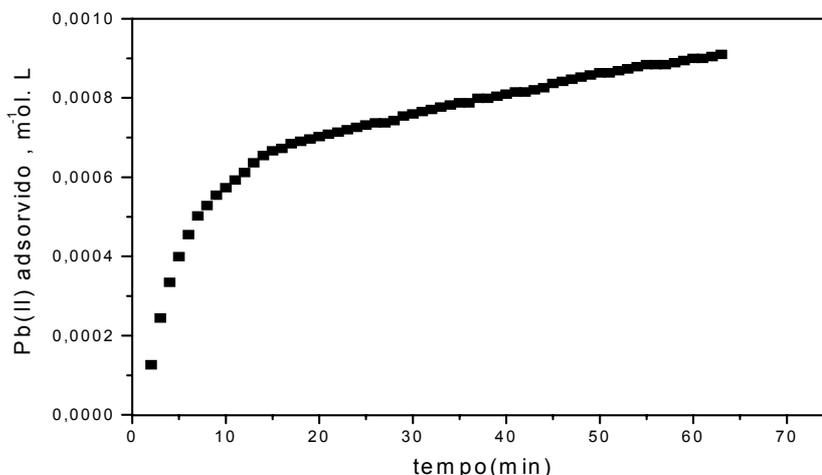


Figura 11. Cinética de adsorção de $1,930 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ Pb(II) em 1 g γ -alumina, pH=5,0, 40mL de tampão ácido acético/NaOH $0,2 \text{ molL}^{-1}$.

A **Figura 11** mostra a cinética de adsorção de Pb(II) em alumina em pH= 5,0 (tampão acetato de sódio 0,2M). Observa-se um processo bifásico onde ocorre uma rápida adsorção inicial seguida de uma adsorção lenta. Em geral os processos rápidos são associados com processos de troca iônica na superfície e, neste caso, o processo rápido é responsável por aproximadamente 70% do total, nesta escala de tempo. O processo lento geralmente corresponde a uma restrição a difusão, que, neste caso pode ser provocada pela malha de proteção, razão pela qual este método foi abandonado.

IV.2.4. Isotermas de adsorção de Pb(II) em γ -alumina obtidas através da determinação de Pb(II) por IES e espectrofluorimetria

A **Figura 12** representa as isotermas de adsorção de Pb em γ -alumina, utilizando o eletrodo de íon seletivo de Pb(II) e a técnica espectrofluorimétrica. Pode-se observar que ambas apresentam resultados concordantes e, conseguem acompanhar adequadamente as isotermas de adsorção, que mostram o comportamento de uma isoterma de Langmuir típica.

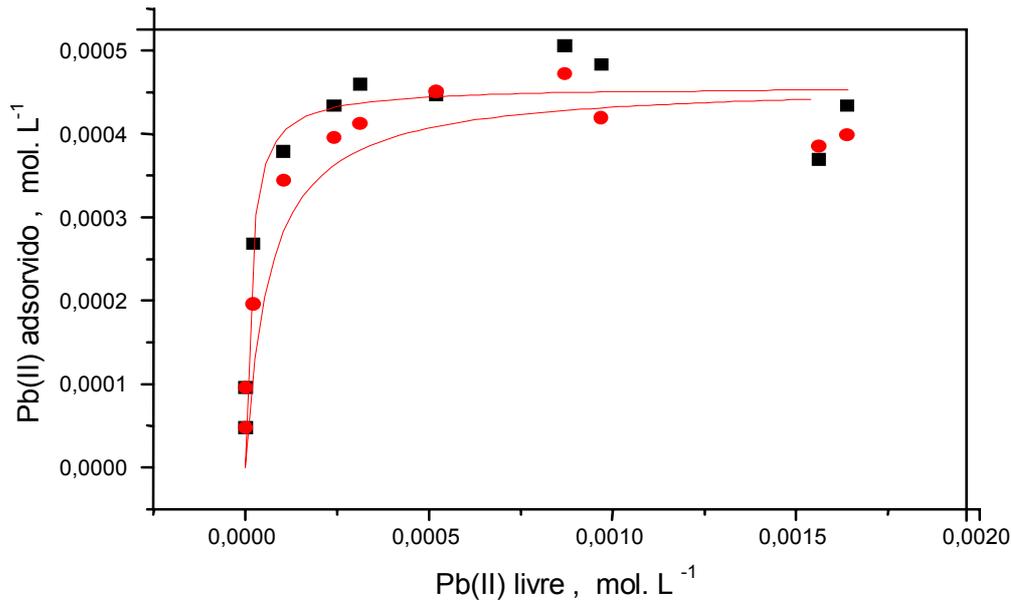


Figura 12. Representação gráfica da adsorção de Pb(II) em alumina utilizando as técnicas de eletrodo íon-seletivo(●) e espectrofluorimétrica (■).

IV.2.5. Parâmetros da isoterma de adsorção de Pb(II) em γ -alumina.

A isoterma de adsorção de Langmuir do Pb(II) obtida através da adição de 0,5 g de alumina em 50 mL de solução aquosa em pH 5,5, com concentrações de Pb(II) adicionado variando na faixa de 0 até $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ está representada na figura abaixo.

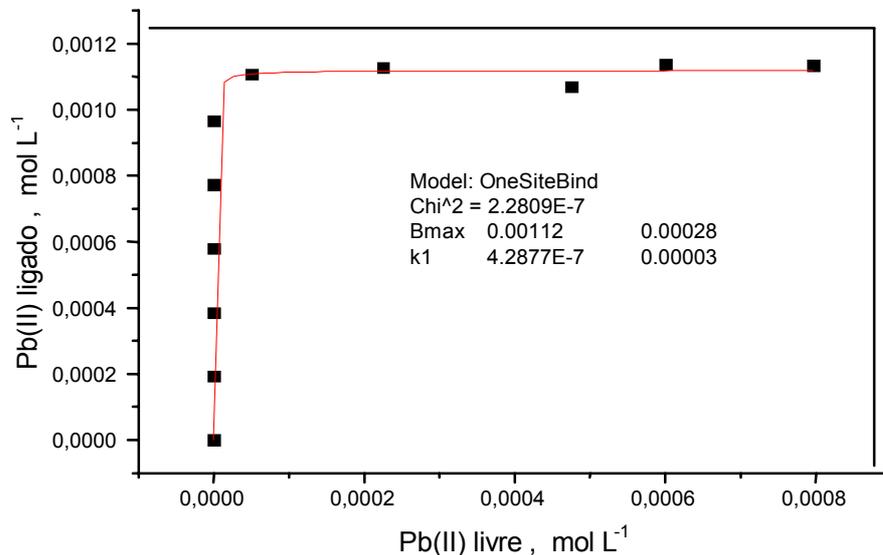


Figura 13. Isotherma de adsorção de Langmuir do Pb(II) em γ -alumina pH 5,5 tempo de agitação 24 horas.

Os parâmetros das isotermas de Langmuir dos estudos de adsorção de Pb(II) em γ -alumina estão expressos na **Tabela 4**. Os resultados demonstram que a γ -alumina apresenta

uma constante de equilíbrio de adsorção K_L muito elevada, fato que indica que há uma elevada afinidade do Pb(II) pela superfície da γ -alumina. Assim, como este tipo de material pode formar parte de uma determinada fase do sedimento (Benjamin & Leckie 1980; Takamoto et al. 2001), a mesma irá, provavelmente, acumular Pb(II) preferencialmente.

Tabela 4. Parâmetros de Langmuir calculados para adsorção de Pb(II) em γ -alumina.

Adsorvente	Alumina
B_{max} (g.kg⁻¹)	22
K_L(= 1/K) mol.L⁻¹	2,36 x 10 ⁶

IV.3. Estudo da adsorção de Pb(II) em α -hematita utilizando eletrodo de íon seletivo

A espécie Fe(III) é geralmente um interferente nas determinações de Pb(II) quando se encontra em quantidade significativa no meio. A **Tabela 5** apresenta os resultados obtidos para análise de Pb(II) na presença de Fe(III).

Tabela 5. Dados obtidos determinando-se a concentração de Pb(II) em presença de Fe(III).

Concentração de Pb(II) em molL ⁻¹	Concentração de Fe(III) em molL ⁻¹	E (mV)
4,82x10 ⁻⁴	0	166,95
4,82x10 ⁻⁴	8,95x10 ⁻⁴	167,4
4,82x10 ⁻⁴	1,72 x10 ⁻³	166,60
4,82x10 ⁻⁴	3,45 x10 ⁻³	166,60
4,82x10 ⁻⁴	5,19 x10 ⁻³	166,05
4,82x10 ⁻⁴	6,91 x10 ⁻³	165,20

Analisando a **Tabela 5**, pode-se observar que há uma variação pequena no potencial da solução de Pb(II) na presença de Fe(III), logo uma solução de 4,82x10⁻⁴ mol L⁻¹ de Pb(II) pode ser analisada na presença de até 6,91 x10⁻³ mol L⁻¹ de Fe(III).

Entretanto na presença de α -hematita, os níveis de Fe(III) adicionados à solução são muito elevados e não foi possível acompanhar a cinética de adsorção de Pb(II) em α -hematita devido a elevada interferência no sistema.

IV.4. Estudo da Adsorção de Cd(II) em α -hematita

Inicialmente, foram realizadas determinações de Cd(II) através do protocolo estabelecido em um trabalho anterior (descrito na parte experimental) que utiliza detergente e ditizona na presença do tampão tris. Após, a familiarização com a metodologia procedeu-se a realização do protocolo na presença da γ -alumina e α -hematita. Para o caso da γ -alumina não houve necessidade de ajustes para correção da presença dos íons em solução que podem competir com o Cd (II) livre para formação do complexo e, somente a diluição das amostras dos estudos de adsorção juntamente com dos respectivos brancos foram necessários para obtenção de bons resultados.

Não obstante, para as determinações na presença da α -hematita a complexação da ditizona com o Fe(III) é muito significativa e, assim foram necessários estudos para verificar como realizar as análises do complexo de Cd:ditizona na presença do Fe(III).

IV.4.1 Intracalibração entre as técnicas de IES e espectrofotométrica pelo Método Ditizona/Triton

Os dados da Tabela 6 são os resultados de uma intracalibração para validação do Método da Ditizona/Triton e do Método Eletrodo Seletivo, ambos utilizados em nosso laboratório para determinação de Cd(II).

Foi determinada a concentração de uma solução de $4,45 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de Cd(II) tamponada em pH 7,0, utilizando o tampão tris 0,10 mol L⁻¹, por ambos os métodos. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Concentração de Cd(II) livre encontrados em ambos os métodos.

Método	Concentração de Cd(II)
Método da Ditizona/Triton	$(4,47 \pm 0,06) \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹
Método do Eletrodo Seletivo	$(4,49 \pm 0,50) \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹

Observa-se na tabela acima que os resultados de ambos métodos são satisfatórios e mostram uma boa concordância para soluções aquosas na ausência de interferentes.

Para o caso particular do eletrodo seletivo, para a determinação de Cd(II) na presença da γ -alumina também foi necessário o uso de uma malha para a proteção do eletrodo, sem a qual a qualidade da determinação fica prejudicada. Este estudo cinético de Cd(II) na presença de γ -alumina está registrado na literatura (Westrup et al., 2004).

IV.4.2. Preparação da curva padrão para o Cd(II) na presença da α -hematita

Para realizar a otimização analítica para o desenvolvimento de estudos de adsorção de Cd(II) em hematita, inicialmente, foi avaliada a possibilidade da realização da determinação considerando a interferência do complexo formado entre Fe(III) e ditizona. Para isto foram realizadas determinações experimentais na presença de uma matriz adequada. É importante salientar que em todos os casos a matriz é formada por 8 ml de uma solução com 1g de hematita e 25 mL de tampão Tris, pH 7,0, os quais foram agitados por 4 horas no banho Dubnoff a temperatura de 25°C. Os resultados experimentais são apresentados na **Figura 14**.

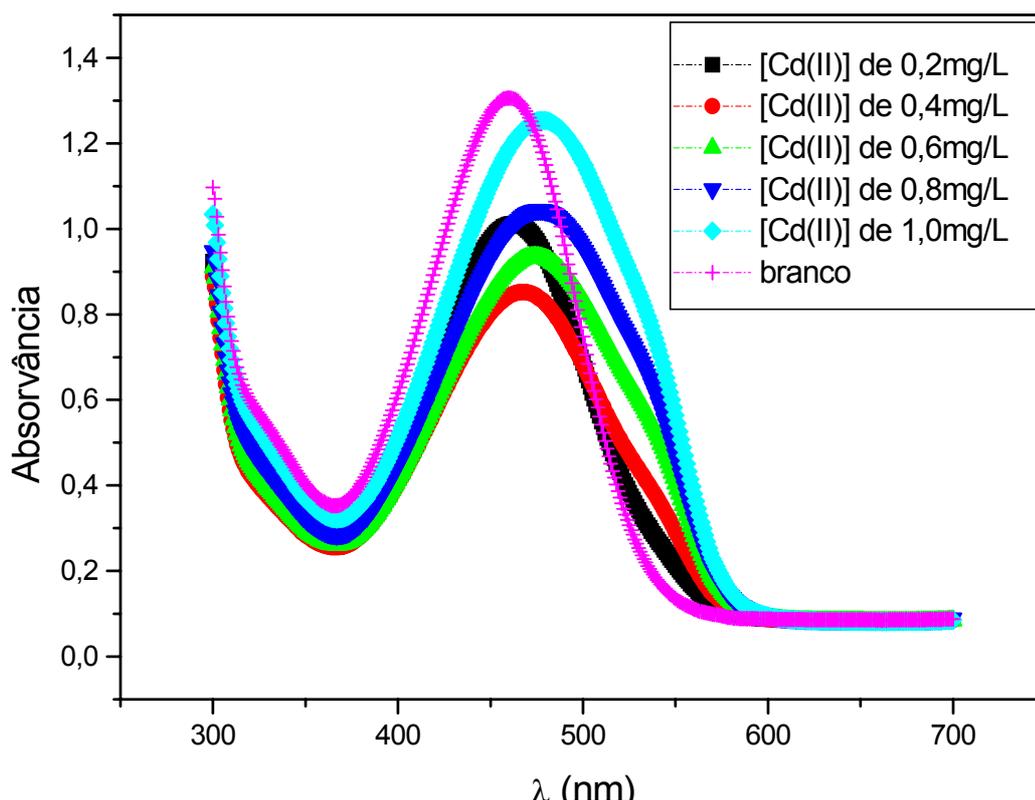


Figura 14. Espectros para o ditizonato de Cd(II), na presença de Triton X-100 (1%).

Observa-se que existe um máximo de absorção em 460nm para o branco, que provavelmente corresponde a um complexo entre Fe(III) e ditizona e uma banda de adsorção em comprimentos de onda maiores que corresponde ao complexo de Cd(II). Assim, um novo protocolo pode ser estabelecido para determinação de Cd(II) na presença de altas

concentrações de ferro. Este protocolo básico está ilustrado de acordo com o fluxograma da **Figura 5** (parte experimental).

No momento das determinações analíticas o pH de trabalho é 13, por que é nesse pH que obtêm-se o máximo de absorvância para o ditizonato de Cd(II), conforme estudo realizado anteriormente mantendo a concentração de ditizona constante e variando o pH (Pavei, 2004; Standard Methods, 1998).

Baseados nesses dados e na **Figura 14**, foi possível selecionar as condições experimentais para realizar-se uma curva padrão que permita determinar as concentrações de Cd(II) em soluções onde esta presente também o elemento ferro e assim permitindo a estudo de adsorção de Cd(II) em hematita.

Para estabelecimento da curva de calibração mostrada na **Figura 15** foram utilizadas soluções com as seguintes concentrações $1,78 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $3,56 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $5,34 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $7,12 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $8,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd(II) preparadas a partir da solução padrão de Cd(II) descrita anteriormente (parte experimental).

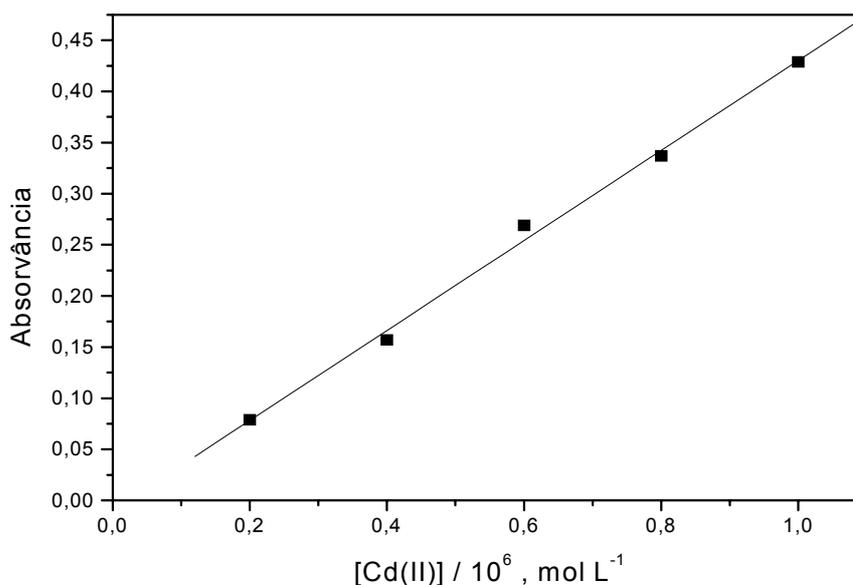


Figura 15. Absorvância do ditizonato de Cd(II) a 550 nm, em soluções aquosas de Triton 1%, pH 13.

IV.4.3. Cinética de adsorção de Cd(II) em α -hematita

Na **Figura 16** é observado o efeito do tempo de contato da solução de Cd(II) com a α -hematita no estabelecimento do equilíbrio de adsorção de Cd(II).

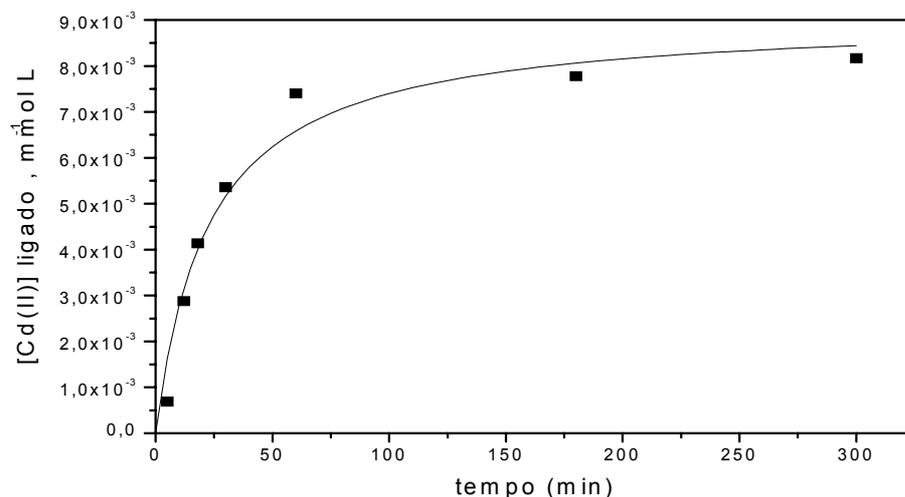


Figura 16. Cinética da adsorção de $8,86 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ de Cd (II) em 1,0 g de α -hematita, tampão Tris $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, 25 mL de solução pH = 7,0.

O experimento mostrado na **Figura 16** foi realizado utilizando uma concentração inicial de Cd(II) igual a $8,86 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. De fato, o processo de adsorção sobre a superfície da hematita é razoavelmente rápido, já que basicamente em aproximadamente 50 minutos tem-se a maior parte do Cd(II) adsorvido. Ainda que espera-se que adsorção física ou troca iônica sejam muito mais rápidos que esta escala de tempo, deve-se lembrar que em estudos de adsorção em superfícies, a etapa lenta é a difusão dos íons até a mesma.

IV.4.4. Adsorção de Cd(II) em α -hematita

Antes de realizar o estudo detalhado do processo de adsorção, realizou-se experimentos em diferentes valores de pH com o objetivo de verificar que não estivesse ocorrendo precipitação de Cd(II). Os resultados deste estudo estão apresentados na **Figura 17**.

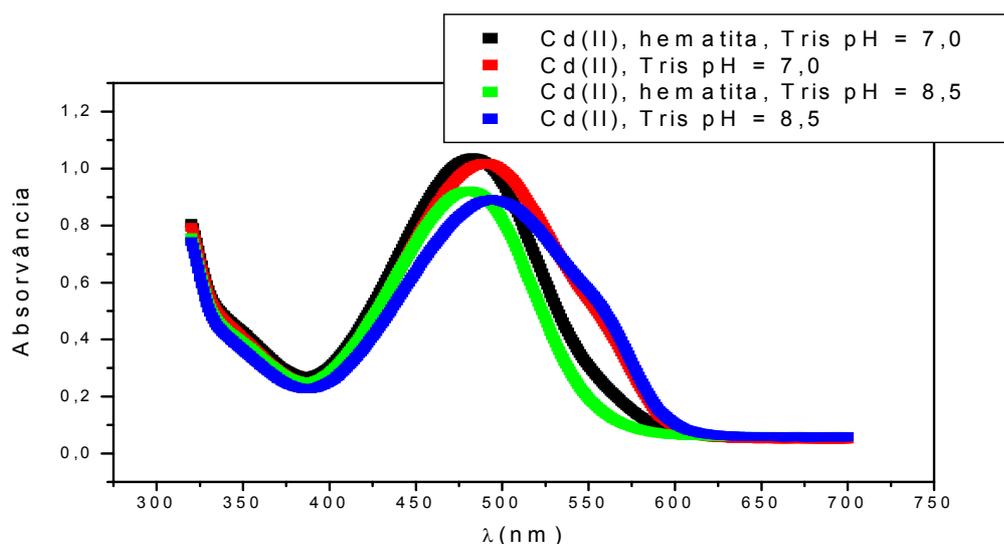


Figura 17. Espectros de uma solução de Cd(II) $2,67 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em 10 mL de tampão tris $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência de α -hematita, e na presença de 0,40 g de α -hematita.

Os resultados da **Figura 17** mostram que na ausência de α -hematita e na presença de tampão tris $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, tanto em pH 7,0 quanto em pH 8,5 o Cd(II) não precipita durante o período de tempo necessário para realizar os estudos de adsorção. Os espectros obtidos para soluções contendo α -hematita, mostram que existe a adsorção de Cd(II) na superfície deste adsorvente, haja vista que a absorção em 550 nm é muito menor que aquela observada na ausência de α -hematita.

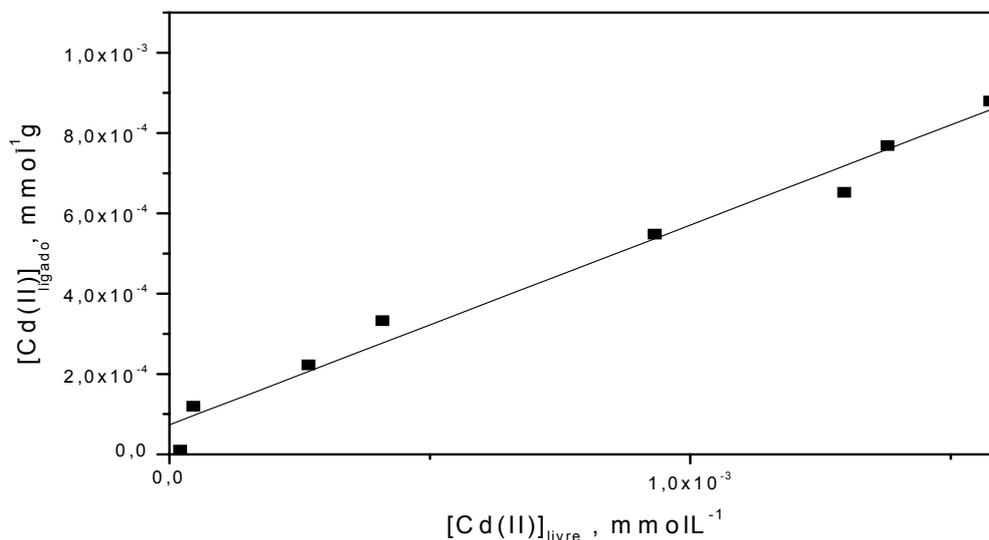


Figura 18. Adsorção de Cd(II) em soluções contendo 0,4g de α -hematita, em soluções de 10 mL, tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH= 7,0, agitadas durante 3 horas num banho Dubnoff.

Os dados da Figura 18 mostram que a adsorção de Cd(II) em α -hematita é eficiente e em torno de 40% do Cd(II) presente em solução é adsorvido nestas condições. Não foi possível calcular a capacidade máxima de adsorção nem a constante de Langmuir (K_L), já que os dados comportam-se linearmente e em concentrações maiores há problemas de precipitação que impedem conseguir dados confiáveis do processo de adsorção.

V. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

- 1) Para γ -alumina obteve-se uma área superficial de $146,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que é significativamente maior do que aquela obtida para α -hematita ($13,13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$);
- 2) Foram otimizadas as determinações de Pb(II) utilizando um eletrodo seletivo a íon, em tampão ácido acético / acetato de sódio, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 5,0. Os limites analíticos do método foram: i) limite de detecção $(2,44 \pm 0,50) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e, ii) limite de quantificação de $(6,11 \pm 0,50) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$;
- 3) Na presença da γ -alumina, deixando-se o eletrodo imerso em $2,41 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} por sete horas, houve um $\Delta E = 5,0 \text{ mV}$, valor condizente com a margem de erro aceita nesta técnica;
- 4) Os resultados dos ensaios de intracalibração utilizando amostras conhecidas e os métodos espectrofluorimétrico e de eletrodo de íon seletivo, para determinar Pb(II) na presença de γ -alumina são satisfatórios, mostrando que possíveis efeitos de matriz não comprometem os resultados analíticos nos dois casos;
- 5) O tempo de equilíbrio para a adsorção do Pb^{2+} em γ -alumina mostra que após um tempo correspondente a aproximadamente 45 minutos é atingido o equilíbrio;
- 6) Não foi possível realizar a análise contínua da cinética de adsorção de Pb(II) em γ -alumina, já que observa-se um processo bifásico onde o processo lento corresponde a uma restrição a difusão que, neste caso, pode ser provocada pela malha de proteção, razão pela qual este método foi abandonado;

- 7) Os parâmetros de Langmuir calculados para adsorção de Pb(II) em γ -alumina mostram uma capacidade de adsorção de 22 g Kg^{-1} de adsorvente e uma constante de Langmuir de $2,36 \times 10^6 \text{ mol L}^{-1}$;
- 8) Utilizando eletrodo de íon seletivo de Pb(II) pode-se determinar este íon na presença de até $6,91 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe(III). Entretanto na presença de α -hematita, os níveis de Fe(III) em solução são muito elevados e não é possível acompanhar a cinética de adsorção de Pb(II) devido a elevada interferência;
- 9) Os dados da intracalibração entre o método da ditizona/Triton e do método do eletrodo seletivo para determinação de Cd(II) são satisfatórios na ausência de adsorventes e na presença de γ -alumina. Na presença de α -hematita é possível acompanhar, usando ditizona a cinética e o estabelecimento do equilíbrio de adsorção de Cd(II). Em aproximadamente 50 minutos tem-se a maior parte do Cd(II) adsorvido.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTIN, O. ; ÖZBELGE, H. O. ; DOGU, T. **Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interactions.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 198, p.130-140. **1997**.

BARGAR, J.R., BROWN JR, G. E. and PARKS, G. A. **Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: I. XAFS and bond-valence determination of mononuclear and polynuclear Pb(II) sorption products on aluminum oxides.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 61, nº 13. pp 2617-2637, **1997**.

BARGAR, J.R., BROWN JR, G. E. and PARKS, G. A. **Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: II. XAFS and bond-valence determination of mononuclear and polynuclear Pb(II) sorption products on aluminum oxides,** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 61, nº 13. pp 2617-2637, **1997**.

BENJAMIN, M. M.; LECKIE, J. O. **Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxihydroxide.** *Journal of Colloid and Interface Science*,v.79, n.1, p.209-221. **1980**.

BRAUER, G. **Química Inorgânica Preparativa.** Editorial Reverté, Barcelona, **1958**.

BROWN Jr, G. **How minerals react with water.** *Science*, n 294, p.67-70, **2001**.

BROWN Jr, G.; HENRICH,V.E; CASEY,W.H. et al. **Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms.** *Chemical Review*, n 99, p. 77-174, **1999**.

CHIN, GILBERT. **Editor's choice, looking beneath the surface.** *Science*, vol. 306, nº 5694, **2004**.

DZAMBAK, A. D., MOREL, F. M.M.; **Surface complexation modeling – Hidrox Ferric Oxide.** Editora Wiley – Interscience Publications, **1990**.

DAVIS, A. P. and BHATNAGAR, V.; **Adsorption of Cadmium and Humic acid onto Hematite.** Elsevier Science, **1995**.

ENG, P.J.; TRAINOR, T.P.; BROWN Jr, G. *et al.* **Structure of the hydrated α - Al_2O_3 (0001) surface.** *Science*, n 288, p. 1029-1033, **2000**.

FIEDLER, H.D.; WESTRUP, J.L.; SOUZA, A.J.; PAVEI, A.D.; CHAGAS, C.U; NOME, F. **Cd(II). Determination in the presence of aqueous micellar solutions.** Aceito em 06 de fevereiro de **2004** à revista *Talanta*.

FRITZEN, M. B. **Adsorção de Cr (II) e cromato na Interface Água – Minerais Sedimentários. Efeito das Condições de Reação e modelo de adsorção.** Dissertação de mestrado, Curso de Pós Graduação em Química, UFSC, Florianópolis, SC, **2002**.

HARRISON, A. **Fractals in chemistry.** Oxford University Press, 1995.

HARRISON, R.; MORA, S. **Introductory chemistry for the environmental sciences.** 2 ed., p. 133-147, **1996**.

- HUNTER, R. J. **Foundations of Colloid Science**. vol. 1, Oxford Science Publications, **1992**.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY – IUPAC. **Nomenclature, Symbols, Units and their usage in Spectrochemical Analysis**. II Data Interpretation Analytical Chemistry, 48, (14), P. 2294-2296, **1976**.
- JEON, B., DESEMPSEY, B.A., BURGOS, W.D., ROYER, R.A. **Sorption kinetics of Fe(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), and Fe(II)/Mn(II) onto hematite**. Water Research, 37, 4135-4142, **2003**.
- KUNSANG Ma, PIERRE, A. C., **Microstructure of Kaolinite sediments made with unaged FeCl₃**, *Colloids and Surfaces*. **1998**.
- LOKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Plenum Press, New York, **1983**.
- MANAHAM, S. **Environmental Chemistry**. 2 ed., **1994**. 811 p.
- MILLER, J. N. & MILLER, J. C. **Statistics for Analytical Chemistry**, 3^a ed, Ellis Horwood limited, **1993**, p. 232.
- NOME, R.; MARTÍNEZ, C.; NOME, F.; FIEDLER, H. D. **Theoretical Framework for the Distribution of Trace Metal Among the Operationally Defined Speciation Phases of a Sediment**. *Environmental Toxicology and Chemistry*, n 20, p. 693-697, **2001**.
- RABOCKAI, T. **Físico-química de superficies**. Instituto de Química – USP. **1979**. 125 p.
- STRAW, D. G.; SCHEIDEGGER, A. M. and SPARKS, D.L. **Kinetics and Mechanisms of Pb(II) sorption e desorption at the aluminum oxide-water interface**. *Environmental Science technology*, **1998**.
- STUMM, W. (ed) **Aquatic Surface Chemistry. Chemical Processes at the Particle-Water Interface**. Ed. John Wiley & Sons, **1987**, 520p.
- STUMM, W.; MORGAN, J. **Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Water**. Ed. John Wiley & Sons, **1970**. 583 p.
- STUMM, W.; MORGAN, J. **Aquatic Chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters**. 3 ed., Ed. John Wiley & Sons, **1996**.
- SCHUKIN, E. D.; PERTSOV, A.V.; AMÉLINA, E. A. **Química Coloidal**. Ed. Mir Moscú, **1988**. 383 p.
- SKOOG, D. A., WEST, D. M. and HOLLER, J. F. **Fundamentos de Química Analítica**. Vol. 2, 4^a Ed., Editora Reverté, S.A., Espanha, **1997**. p. 885.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 20th Ed. American Public Health Association. E.U.A. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. **1998**.

TAKAMOTO, D. Y.; AYDIL, E.; ZASADZINSKI, J.A.; IVANOVA, A. T.; SCHWARTZ, D.K. YANG, T. CREMER, P.S. **Satle Ordering in Langmuir-Blodgett Films.** *Science*, Vol. 293, No 5533, p.1292-1295, **2001**.

VARGAS,L.V.; SAND, J.; BRANDÃO, T.A.; FIEDLER, H. D. et al, **Determination of enviromentally important metal ions by flurescence quenching in anionic micellar solution;** *The Analyst*,**2004**.

WILLARD.H.L.; MERRIT, Jr.; DEAN J. **Analise Instrumental** 2^a ed. Fundação Colouste Gulbenkian Lisboa **1974**, 986p.

WILLIAMS, A. G. B. and SCHERER, M.M. **Spectroscopic Evidence of Fe(II)-Fe(III) electron transfer at the iron oxide – water interface.** *Environmental Science Technology*, **2004**.

WESTRUP, J. L., FRITZEN, M. B., SOUZA, A. J., BEDENDO, G. C., NOME, F. and Fiedler,H. D. **Sorption and Desorption of Cd(II) at the Clay Particle-Water interface and its Relevance to the Distribuition of Metal Ions in Natural Systems.** (Submetido em **2004**).

ZEWAIL, A. H. et al. **Ultrafast electron cristallography of interfacial water.** *Science*, vol.304, n° 5667, **2004**.