

MITIKO MIYAMARU

INIS-mf.. 1258

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR  
ATIVÇÃO À DETERMINAÇÃO DE  
POLUENTES ATMOSFÉRICOS**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO INSTITUTO  
DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE  
SÃO PAULO COMO PARTE DOS REQUIS-  
TOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE "MESTRE EM CIÊNCIAS"

SÃO PAULO, 1972

MITIKO MIYAMARU

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO

À DETERMINAÇÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS.

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO INSTITUTE DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE "MESTRE EM CIÊNCIAS".

ORIENTADOR :

PROF. DR. FAUSTO WALTER DE LIMA.

Agradeço,

- Ao Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Diretor do Instituto de Energia Atômica, pela oportunidade que nos foi concedida para trabalhar no IEA e assim poder realizar o presente trabalho.

- Ao Prof. Dr. Fausto Walter de Lima, Chefe da Divisão de Radioquímica do IEA, a quem devo os ensinamentos sobre a Radioquímica e Análise por Ativação, pela orientação, bem como pela dedicação e interesse com que acompanhou a execução da presente dissertação em todas as suas etapas.

- Ao Dr. Alcídio Abrão, Chefe da Divisão de Engenharia Química do IEA e ao Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco, Chefe da Divisão de Ensino e Formação do IEA, pelas valiosas sugestões sobre o trabalho.

- A todos os componentes da Divisão de Operação e Manutenção do Reator pela colaboração na irradiação das amostras.

- A todos os colegas da Divisão de Radioquímica que direta ou indiretamente me incentivaram para a realização deste trabalho e especialmente a Sra. Laura T. Atalla pelos esclarecimentos ao Sr. Luiz da Silva Rogério, pela construção de aparelhagem de vidro e a Srta. Maria Aoki pelo paciente trabalho de datilografia.

- A meus pais, por tudo que por mim fizeram.

## R E S U M O

Estuda-se, neste trabalho, um método analítico, por ativação, para a determinação de alguns elementos tóxicos existentes na atmosfera. Os elementos determinados são arsênio, mercúrio, selênio, bromo e antimônio.

Os elementos em questão são separados do restante da amostra, previamente irradiada, na forma de brometos voláteis e de bromo elementar. Em seguida o bromo é retido em solução de hidróxido de sódio e os demais em resinas trocadoras de íons, sendo o arsênio e o selênio retidos em uma única coluna e o antimônio e o mercúrio em colunas individuais. As atividades dos radioisótopos dos elementos separados são então determinadas utilizando-se analisadores de raios gama multicanais e cristais de cintilação de NaI(Tl).

O ouro foi também identificado na fração correspondente aos elementos cujos brometos são voláteis, tendo sido determinado, quantitativamente, em algumas amostras.

O resíduo da destilação, contendo vários outros elementos, também presentes na amostra, é examinado diretamente, sem nenhuma outra separação química, em analisador de raios gama de 4096 canais e contador de Ge-Li. No caso do resíduo só foi feita a análise qualitativa.

O urânio está também presente nas amostras coletadas do ar e foi determinado, em algumas delas, pela técnica de irradiação com neutrons epitérmicos. Tal determinação é feita sem destruição das amostras, as quais podem, em seguida, ser submetidas ao procedimento para separação de um primeiro grupo, constituído pelos brometos voláteis e pelo bromo, e um segundo grupo formado pelos elementos que ficam no resíduo da destilação.

## I N D I C E

<u>CAPÍTULO</u> <u>I</u>	<u>Pág</u>
INTRODUÇÃO.....	1
 <u>CAPÍTULO</u> <u>II</u>	
PARTE EXPERIMENTAL	
II.1 - Coleta do Material a Ser Analisado.....	13
II.2 - Irradiação e Preparo Para o Processamento.....	16
II.3 - Descrição do Aparelho Para o Processamento.....	17
II.4 - Modo de Operar.....	19
II.5 - Separação dos Elementos.....	23
II.6 - Contagem e Cálculos.....	26
 <u>CAPÍTULO</u> <u>III</u>	
APLICAÇÃO DO MÉTODO A AMOSTRAS ARTIFICIAIS E DETERMINAÇÃO DOS RENDI- MENTOS QUÍMICOS.....	31
 <u>CAPÍTULO</u> <u>IV</u>	
ANÁLISES	
IV.1 - Análise das Amostras Coletadas.....	36
IV.2 - Análise do Resíduo da Destilação.....	39
IV.3 - Análise do Papel de Filtro "Millipore".....	41
IV.4 - Determinação da Concentração dos Elementos no Ar.....	42
 <u>CAPÍTULO</u> <u>V</u>	
DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	44
 APÊNDICE	
DADOS NUCLEARES DOS RADIOISÓTOPOS UTILIZADOS.....	53
REFERÊNCIAS.....	54

## CAPÍTULO I (\*)

### INTRODUÇÃO

Nos últimos anos os problemas de poluição ambiental passaram a constituir preocupação séria por parte de autoridades governamentais e de entidades dedicadas à preservação do bem estar das populações. O problema é especialmente importante em grandes cidades e em áreas altamente industrializadas.

Em geral os métodos analíticos usados para a determinação de poluentes do meio ambiente, dizem respeito à determinação de pequenas concentrações de elementos ou produtos químicos, em grandes massas ou grandes volumes de materiais. O caso da determinação de elementos químicos presentes na atmosfera, liberados, frequentemente, por fábricas de várias naturezas, é típico do que foi mencionado antes. Quase sempre os elementos a serem determinados estão em concentrações muito baixas.

(\*) - A presente dissertação foi redigida de acordo com "How to Write Scientific and Technical Papers, by S.F. Trelease - The Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1958, reprinted 1960".

nas, concentrações essas que, se, por um lado, são baixas para serem determinadas, em geral, pelos métodos analíticos clássicos, são suficientemente altas para constituírem perigo à saúde humana e animal. Relativamente aos métodos empregados para determinação dessas pequenas concentrações de elementos químicos já tem sido observado que nenhuma técnica analítica, por si só, é suficiente para enfrentar todos os problemas ligados à determinação daqueles elementos poluentes da atmosfera<sup>(1)</sup>.

Em geral os métodos analíticos empregados devem ter o caráter de alta sensibilidade, prestando para isso, portanto, espectrometria de absorção atômica, espectrometria de emissão, técnica do forno anular de Weisz ("ring oven") e outros métodos ou técnicas altamente sensíveis.

A análise por ativação, sabidamente, tem o característico de alta sensibilidade. Além do aspecto de alta sensibilidade a análise por ativação apresenta a grande vantagem, sob os demais métodos também de alta sensibilidade, de os problemas de contaminação das amostras com os próprios elementos que estão sendo analisados, durante o processo analítico, serem praticamente não existentes.

Como é sabido, os problemas de análise por ativação são resolvidos por irradiação do material a ser analisado juntamente com padrões dos elementos que deverão ser determinados. Uma vez feita a irradiação passa-se ao processamento químico para separação dos elemen

tos a serem determinados. Deve-se notar que, em estando os elementos a serem analisados em baixa proporção, a contaminação durante o processamento, com os próprios elementos a serem analisados, é coisa que pode ocorrer com grande facilidade, havendo mesmo possibilidade de serem introduzidos tais elementos a partir dos próprios reagentes químicos que se está utilizando no processamento. Por outro lado, os elementos introduzidos durante o processamento, pelos reagentes ou quaisquer outros meios, são elementos não radioativos, ao passo que os que estão sendo analisados já foram tornados radioativos, por irradiação com neutrons ou outras partículas, e portanto a contaminação com elementos da mesma espécie daqueles que vão ser analisados não afeta os resultados. Aliás, é técnica usual de Radioquímica, e em particular de Análise por Ativação, o introduzir-se, após a irradiação, quantidades ponderáveis dos elementos a serem analisados. Dessa maneira deixam de existir os problemas ligados às baixas concentrações, isto é, adsorção nas paredes da vidraria com que se trabalha, adsorção nos papéis de filtro, coprecipitação e adsorção em precipitados macroscópicos e muitos outros. Esta é também uma das outras vantagens da análise por ativação, pois é possível aumentar, artificialmente, sem prejudicar os resultados, a concentração do material a ser analisado, o que não acontece com os outros métodos analíticos de alta sensibilidade. Tais aspectos têm sido examinados por vários autores e, entre eles, por Lima<sup>(2)</sup>.

A importância dos métodos nucleares nos problemas de poluição é de tal ordem que a Agência Internacional de Energia



Atômica, com sede em Viena, fez realizar, em 1970, Simpósio com o título de "Nuclear Techniques in Environmental Pollution", Simpósio esse que teve lugar na cidade de Salzburg, na Áustria, tendo sido apresentados 54 trabalhos sobre o assunto em pauta<sup>(3)</sup>. Em tal Simpósio vários aspectos das aplicações dos métodos nucleares aos problemas de poluição foram examinados e, no que diz respeito à aplicação de análise por ativação, pode-se classificar os trabalhos apresentados em três grupos principais. No primeiro grupo encontram-se os métodos rápidos de análise por ativação, sem processamento químico, com a finalidade de determinar pequeno número de elementos. A possibilidade de solucionar os problemas de poluição por tal procedimento não é grande pois que exige a aplicação de métodos puramente instrumentais, sem processamento químico, o que nem sempre é possível<sup>(\*)</sup>.

No segundo grupo estão os problemas em que a urgência não é o fator determinante, mas sim a maior sensibilidade do método a ser empregado, podendo as amostras serem coletadas e analisadas com bastante calma. Em geral as amostras são coletadas fazendo-se a sucção de grandes volumes de ar, da ordem de cinquenta metros cúbicos, e passando-se esses volumes através de materiais retentores, filtros ou soluções. Em seguida esses filtros ou soluções, que coletaram os elementos poluentes, são preparados para irradiação e, após a irradiação, passa-se

---

(\*) - O abuso de método puramente instrumental, em determinadas circunstâncias, pode levar a erros grosseiros em alguns problemas de análise por ativação.

ao processamento químico conforme dito anteriormente.

Num terceiro grupo entraria aquele conjunto de problemas que podem, em alguns casos, serem resolvidos puramente por instrumentação, sem processamento químico, embora os resultados completos só possam ser obtidos, frequentemente, após um ou dois meses de contagens intermitentes a fim de esperar o decaimento da atividade correspondente aos elementos de meias-vidas curtas. Não cabe aqui o exame das limitações do método instrumental aos problemas de análise por ativação, havendo outros elementos da Divisão de Radioquímica, do Instituto de Energia Atômica, dedicados a esse tipo de estudo.

Ainda a respeito da importância dos métodos nucleares para os estudos de poluição deve ser lembrado que o "National Bureau of Standards, Washington, D.C.", fez publicação que constitui a bibliografia da literatura de análise por ativação aplicada em problemas de poluição (ver Lutz)<sup>(4)</sup> em que, em junho de 1970, 71 trabalhos já eram relacionados.

Com a intenção de desenvolver técnicas que permitissem a contribuição do método de análise por ativação aos problemas nacionais de poluição, foi decidido estudar a aplicabilidade do método à determinação de alguns elementos inorgânicos, prejudiciais à saúde, presentes na atmosfera da Cidade Universitária Armando de Salles Oliveira, em São Paulo. O trabalho que serviu de ponto de partida foi o de Samsahl<sup>(5)</sup>, que determina arsênio, bromo, mercúrio, antimônio e selênio ./.  
./.

em materiais biológicos.

No início dos trabalhos desconhecíamos se seria possível uma aplicação do método de Samsahl, empregado para materiais biológicos, no caso dos materiais existentes no ar e que seriam coletados em filtros "Millipore". Isso porque no caso de materiais biológicos, no trabalho de Samsahl, o material a ser atacado (com ácido sulfúrico e água oxigenada) era bem mais simples, sob o ponto de vista de dissolução, do que no caso do material coletado nos "Millipores", visto que os elementos a serem determinados no ar podem estar em várias formas químicas: óxidos, sais, forma elementar e outras formas.

Dessa maneira a adoção do método de Samsahl poderia não trazer resultados positivos em virtude de o método de ataque às amostras de material biológico não servir, eventualmente, para o ataque às partículas coletadas nos filtros.

Entretanto, e felizmente, tal não aconteceu, tendo sido possível verificar, conforme se verá nos Capítulos seguintes, que a amostra era perfeitamente "aberta" somente com o ataque feito com ácido sulfúrico fumante 20-23% e água oxigenada 30%.

Se fosse possível a aplicação da técnica desenvolvida por Samsahl, para materiais biológicos, também ao problema que está sendo discutido, isso seria altamente interessante pois, contemporaneamente

./.

neamente, seria possível a análise de cinco elementos que, de acordo com Leith<sup>(6)</sup> e Sax<sup>(7)</sup>, são altamente prejudiciais à saúde humana, isto é, arsênio, mercúrio, bromo, antimônio e selênio.

A dificuldade principal a ser enfrentada seria no caso de as amostras não serem completamente abertas pela mistura utilizada para o ataque. Também aqui a técnica dos isótopos radioativos é extremamente útil para verificar se tal ataque foi completo ou não. Conforme será visto nos Capítulos seguintes, após o ataque dos filtros "Millipore", em que foram coletados os materiais existentes na atmosfera, os elementos mencionados são destilados na forma de brometos, sendo o bromo destilado na forma elementar. Ora, desde que a amostra tinha sido previamente irradiada e os elementos estavam na forma de seus isótopos radioativos, era possível, após a destilação mencionada, verificar, no resíduo da destilação, se ainda havia alguma quantidade dos elementos em estudo em virtude de não terem sido eventualmente atacados pela mistura ácido de sulfúrico e água oxigenada, ou não terem sido completamente transformados nos seus brometos voláteis. Para isto bastava examinar o resíduo, em multianalisadores de raios gama, e procurar identificar a presença dos isótopos de arsênio, antimônio, bromo, mercúrio e selênio, procurando determinar, ao mesmo tempo, qual quantidade que eventualmente ficara retida. Conforme se verá, no caso das amostras constituídas pelo material coletado nos filtros "Millipore", foi possível verificar que, após o processamento químico, não mais havia nenhum desses elementos presentes no resíduo não destilado.

Dessa maneira o método de Samsahl parecia alta mente adequado para o estudo que estamos mencionando visto ter sido veri ficado ser tal a natureza das partículas retidas pelos filtros "Millipore" que eram completamente atacadas pela mistura de ácido sulfúrico e água oxigenada.

Antes de passar às considerações relativas à par te experimental e para que se tenha uma idéia de potencialidade da apli cação do método de análise por ativação ao estudo de problemas de polui ção, convém uma revisão bibliográfica relativamente a alguns trabalhos importantes sôbre tal aplicação.

Pillay e Thomas <sup>(1)</sup>, usando diferentes períodos de irradiação, bem como diferentes períodos de resfriamento ou decaimen to das amostras após a irradiação, determinaram vários elementos poluen tes na atmosfera da cidade de Buffalo, no Estado de Nova Iorque. Assim é que irradiação de cinco minutos, com neutrons têrmicos, seguida por um resfriamento compreendido entre zero e dez minutos, permitiu a análise dos elementos alumínio, vanádio, iôdo, cloro, manganês e sódio. Uma irra diação das mesmas amostras por duas horas, seguidas de resfriamento compreendido entre oito e doze horas, permitiu a análise dos elementos sódio, potássio, cobre, ouro, prata, bromo, mercúrio e o grupo de terras raras. Com uma irradiação de vinte e quatro horas e períodos de resfria mentos entre cinco a sete dias, pode analisar os elementos ferro, zin co, crômio, prata, cobalto, níquel, molibdênio e também novamente o gru po de terras raras. O selênio era determinado por irradiação das amos

tras durante vinte horas e períodos de resfriamento entre cinco a dez dias, utilizando, além disso, separação química. Nessas análises foram usados fluxos de neutrons térmicos da ordem de  $5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>.s a  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>.s.

Conforme se verifica é possível, por análise puramente instrumental, a determinação contemporânea de vários elementos, embora a obtenção rápida de informações diga respeito a, apenas, alguns elementos, isto é, aquêles cuja secção de choque para ativação por neutrons térmicos é bastante grande, e a meia-vida suficientemente pequena, exigindo uma irradiação curta e um resfriamento curto. Estão neste caso o alumínio, vanádio, iôdo, cloro, manganês e sódio. Para os demais elementos, se não se faz processamento químico, é necessário um tempo de resfriamento longo a fim de que os elementos cujos isótopos têm meias-vidas curtas decaiam suficientemente para não interferirem com a contagem dos demais elementos.

Zoller e Gordon<sup>(8)</sup> determinaram vários elementos no ar através de análise por ativação instrumental, usando detector de Ge-Li e fizeram uma comparação dos valores dos limites de detecção dos elementos analisados, com os valores obtidos pelo método de espectrografia de emissão e o de espectrometria de absorção atômica. Concluíram que, para maior parte dos elementos, os limites de detecção obtidos pelo método de análise por ativação são melhores que aquêles obtidos por outros métodos tais como espectrografia de emissão e espectrometria de absorção atômica.

Os vários tipos de efeitos causados pela poluição do ar são mencionados por Stern<sup>(9)</sup>, sendo que Bourbon<sup>(10)</sup> discutiu os efeitos da poluição sobre a saúde.

Os problemas ligados à amostragem são discutidos por Schneider<sup>(11)</sup>. Em tal trabalho são examinados os seguintes pontos : as falhas de determinadas técnicas de coleta de amostra relativamente à impossibilidade de reter todos os poluentes presentes na atmosfera; alterações no estado físico ou químico, ou ambos, do material poluente, causadas pelo processo de amostragem; técnicas de amostragem que não permitem uma avaliação de propriedades importantes no que diz respeito ao controle dos problemas de poluição, tal seja a determinação do estado químico do elemento coletado.

O problema especial da contaminação atmosférica por urânio e seus compostos é apresentado por Mc Eachern<sup>(12)</sup>. Tal tipo de poluição, bem como a causada pelo tório, é altamente importante em virtude da cadeia radioativa que os elementos em questão formam, produzindo radioisótopos, emissores de partículas alfa, que podem se localizar no organismo com uma meia-vida biológica de eliminação bastante grande. Mc Eachern<sup>(12)</sup> determinou as concentrações de urânio em cidades e em áreas rurais no estado de Nova Iorque, tendo encontrado concentrações entre 0,10 a 1,47 nanogramas por metro cúbico.

A técnica de análise por ativação em problemas

de poluição foi também aplicada por Edginton e Lucas<sup>(13)</sup>, como método semi-automático de análise em que após a eliminação das interferências causadas pelo sódio-24, fósforo-32 e potássio-42, o que é feito por meio de resinas de troca iônica, é possível a análise de 17 elementos traços, sendo que os espectros de raios gama são interpretados através de computadores.

Relativamente aos papéis de filtro utilizados na coleta de amostras de ar, Pillay e colaboradores<sup>(14)</sup> observaram que êsse materiais devem conter o mínimo de impurezas, devem resistir às condições da coleta e devem reter partículas maiores ou iguais a 0,1 micra, com razoável velocidade de passagem de ar.

A idéia do presente trabalho não é a de um estudo de poluição em si mesmo e de correlação com outros fatos, tais sejam, por exemplo, as condições de coleta, condições climáticas, topográficas, direção de ventos, ou quaisquer outros problemas análogos.

Por isso, quando da coleta de vários materiais, não se mencionam dados como direção dos ventos, indústrias existentes ao redor da Cidade Universitária e não se fez nenhum estudo sobre a origem e a forma química dos elementos presentes na atmosfera. Os únicos registros que fizemos são os da localidade e datas em que as amostras foram coletadas e se o foram em dias subsequentes a chuvas ou após períodos longos de estiagem.



Trata-se, no momento, do estudo de um método analítico aplicável a problemas de poluição atmosférica. Conhecendo-se então a técnica analítica, no futuro e em colaboração com pessoas ou entidades interessadas em examinar este ou aquele aspecto de problemas de poluição, poder-se-á aplicar os métodos estudados para elucidação de um problema de poluição propriamente dita.

## CAPÍTULO II

### PARTE EXPERIMENTAL

#### II.1 - COLETA DO MATERIAL A SER ANALISADO

Como o objetivo d'êste trabalho era estudar a aplicabilidade de um método analítico, não houve a preocupação de determinar os diversos fatores que influem na coleta dos materiais presentes na atmosfera. Resolveu-se sômente usar o processo de filtração geralmente recomendado para coleta d'êsse tipo de materiais.

Tal processo consiste em succionar o ar, através de um filtro, por uma bomba, sendo que as partículas de dimensões maiores que os poros do papel de filtro devem ficar retidas para serem analisadas.

Para isso nós utilizamos uma bomba de vácuo de capacidade 4,6 metros cúbicos por hora e, como filtro, o papel de filtro

./.

"Millipore". O volume de ar succionado foi de cêrca de quarenta metros cúbicos em cada coleta.

II.1.1 - Características do Papel de Filtro Utilizado (segundo o Catálogo MF. 67).

Fabricante : Millipore Corporation, Bedford, Massachussetts.

Nome : Millipore Filter (mistura de ésteres de celulose).

Tipo : AA - recomendado para amostragens de ar.

Forma : Circular com 47 mm de diâmetro.

Diâmetro dos poros :  $0,8 \mu \pm 0,05 \mu$ .

Porosidade : 82% (percentagem em volume).

Espessura :  $150 \mu \pm 10 \mu$ .

Côr : branca.

Pêso :  $4,7 \text{ mg/cm}^2$ .

Pureza química : o papel de filtro utilizado é de alta pureza química. Entretanto, de acôrdo com os próprios fabricantes, tem sido verificada a presença, em quantidades de traços, de silício, cálcio ou magnêsio.

Resistência química : quanto à resistência química o Catálogo mostra - que o papel é bastante solúvel em ácidos concentrados, álcalis, cetonas, etc..

II.1.2 - Características do Coletor

O papel de filtro para a coleta é colocado sôbre

./.

uma tela de aço inoxidável, sendo a área filtrante  $9,6 \text{ cm}^2$ , aproximadamente, estando a tela presa a um coletor (Aerosol Open-Type Filter Holder).

### II.1.3 - Local de Coleta

Tôdas as amostras analisadas foram coletadas num mesmo local, isto é, numa das janelas do 7º andar (face nordeste) do prédio denominado Bloco A do Instituto de Energia Atômica, situado na Cidade Universitária Armando de Salles Oliveira, São Paulo. Este prédio fica isolado dos prédios de laboratórios de Química.

### II.1.4 - Tempo de Coleta

Tôdas as amostras foram coletadas durante o dia, continuamente, das oito às dezessete horas. Foi marcado o dia da última chuva anterior ao dia de coleta.

### II.1.5 - Estocagem das Amostras

Para evitar a contaminação das amostras durante o período que precedia as irradiações, os papéis de filtro foram dobrados ao meio, com o material retido voltado para dentro, e guardados em envelopes de plástico rotulados com a respectiva data da coleta.

II.2 - IRRADIAÇÃO E PREPARO PARA O PROCESSAMENTO

As primeiras experiências tiveram como objetivo escolher as melhores condições de irradiação do material, tendo sido executadas de diferentes maneiras, como consta no Capítulo IV.

Tais experiências mostraram que para as amostras coletadas pelo processo já mencionado é suficiente uma irradiação de cerca de oito horas em fluxo de neutrons térmicos da ordem de  $10^{12}$  n/s.cm<sup>2</sup>.

Quanto à quantidade do material a ser analisado, como pouca informação é disponível sobre a uniformidade com que as partículas são depositadas sobre o papel, utilizamos, para cada análise, a massa total de material depositada em um papel de filtro inteiro.

Como recipientes para expor as amostras às irradiações escolheu-se ampolas de quartzo, visto que os invólucros de plástico não foram adequados para irradiações longas de elementos voláteis. No caso de invólucros de plástico verificou-se que havia perda, por volatilização, de alguns elementos durante o processo de irradiações das amostras e dos padrões.

Nenhum tratamento químico das amostras é feito antes da irradiação, o que evita a contaminação com os elementos a serem analisados.

### II.2.1 - Preparação dos Padrões

Os padrões dos elementos são irradiados na forma de soluções, em ampolas de quartzo, simultaneamente com a amostra e geralmente acondicionados num mesmo dispositivo de irradiação. Quando não era possível acondicionar as ampolas contendo as amostras e as contendo os padrões, no mesmo dispositivo de irradiação (tubos de alumínio com cerca de 10 centímetros de altura e 2,5 centímetros de diâmetro), usavam-se medidores de fluxo de neutrons (liga Al-Co) em cada dispositivo.

As soluções dos padrões e a dos carregadores dos elementos foram preparados a partir dos elementos ou compostos e algumas gotas de reagentes, todos de grau analítico, como mencionado na Tabela II.1. A diluição a um determinado volume foi feita com água desionizada.

### II.3 - DESCRIÇÃO DO APARELHO PARA O PROCESSAMENTO

A dissolução e a destilação são efetuadas em aparelho de vidro conforme apresentado na Figura II.1.

O aparelho é igual ao usado por Samsahl, com a diferença que esse autor utilizou apenas um sifão D, de capacidade 2 ml, e um sifão E com capacidade de apenas 5 ml.

Inicialmente utilizamos o aparelho construído

./.

T A B E L A II.1

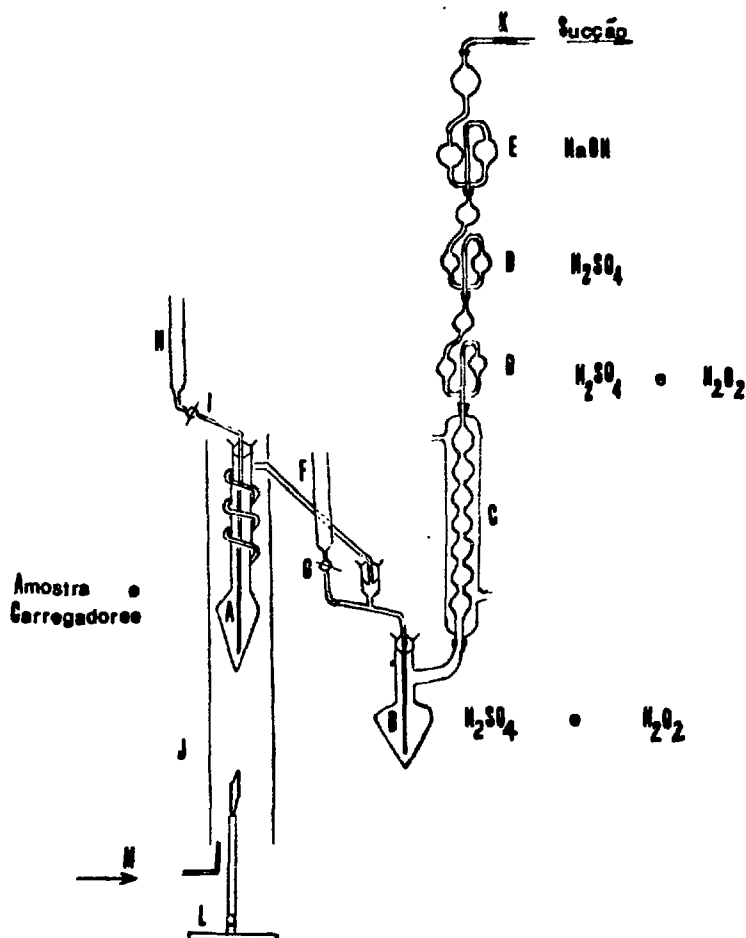
SOLUÇÕES DE PADRÕES E DE CARREGADORESDOS ELEMENTOS ANALISADOS.

Elemento	Forma	Dissolução com	Solução Padrao ug/ml	Solução de Carregadores ug/ml
As	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> OH conc.	5,59	100
Br	K Br	H <sub>2</sub> O desion.	12,26	100
Hg	Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub> 1:1	6,03	100
Sb	Sb <sup>o</sup>	Água Régia*	8,43	100
Au	Au <sup>o</sup>	Água Régia	8,28	100
Se	Se <sup>o</sup>	HNO <sub>3</sub> conc.	1801,00	360
Cr	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O desion.	571,66	
Na	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O desion.	1107,70	
Zn	Zn <sup>o</sup>	HNO <sub>3</sub> conc.	2182,00	
Sc	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> conc.	200,00	
Fe	Fe	HCl	2100	
Co	Al-Co	HNO <sub>3</sub> + HCl	3,00	

(\*) - Adicionou-se ácido tartárico para evitar a hidrólise após a diluição.

## FIGURA II.1

## APARELHO USADO PARA DISSOLUÇÃO E DESTILAÇÃO

(segundo Samsahl<sup>(5)</sup>)

- A - Frasco de destilação (capacidade 15 ml; comprimento 175 mm).
- B - Frasco receptor (capacidade 30 ml; comprimento 120 mm).
- C - Condensador de refluxo (comprimento 150 mm).
- D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub> - Sifões em U (2 ml cada).
- E - Sifão em U (10 ml).
- F e H - Funis (10 mm x 100 mm).
- G e I - Torneiras.
- J - Tubo de vidro Pyrex (50 mm x 380 mm).
- K - Camada de carvão ativo.
- L - Bico de Bunsen.
- M - Entrada de ar comprimido.



nas mesmas dimensões do de Samsahl. Entretanto os resultados das porcentagens de recuperação e a reprodutibilidade do método não foram satisfatórios o que nos levou a fazer algumas modificações, como veremos no Capítulo III.

O aparelho, conforme apresentado na Figura II.1, é feito de vidro (Pyrex), as conexões entre frascos são de juntas esmerilhadas, não se usando lubrificantes, e as duas torneiras são de Teflon. As dimensões dos vários frascos que compõem o aparelho de destilação estão indicadas na Figura II.1.

O gargalo do frasco de destilação A é envolto por uma serpentina de três voltos tendo o diâmetro interno do tubo da serpentina cerca de 5 milímetros. A serpentina tem a finalidade de diminuir o espalhamento do material durante a destilação e tem ligação direta com o frasco receptor B.

Os funis H e F são para a adição de reagentes para os frascos A e B, respectivamente. Os reagentes são adicionados através desses funis sendo succionados por meio de tubos capilares, os quais se prolongam ao longo dos frascos e terminam próximo ao fundo.

Para assegurar suficiente isolamento térmico durante o aquecimento, o frasco A é envolvido por um tubo de vidro J. O frasco é aquecido com ar quente proveniente de um bico de Bunsen colocado ./.  
./.

cado poucos centímetros abaixo do frasco A.

Ao frasco B são ligados, em sequência, um condensador de refluxo, três sifões em U ( $D_1$ ,  $D_2$  e E) e uma camada de carvão ativo, K, na saída para sucção. A camada de carvão ativo é destinada a reter os elementos que, eventualmente, não tenham sido retidos em B,  $D_1$ ,  $D_2$  e E. A sucção do sistema é feita através de uma trompa d'água.

Durante a destilação, uma fraca corrente de ar é mantida através de B, C,  $D_1$ ,  $D_2$  e E. A destilação é efetuada em etapas seguidas de aquecimentos e resfriamentos sucessivos, sendo que durante o aquecimento do frasco A, a torneira G é aberta e a I é fechada. Quando a torneira G é aberta, através do funil F é feita uma pequena pressão sobre o sistema, com jato de ar comprimido, com a finalidade de evitar perdas. Quando a I é aberta a mesma operação é feita através do funil H.

O resfriamento do frasco A é feito por um jato de ar proveniente de M com G fechada e I aberta.

#### II.4 - MODO DE OPERAR

##### II.4.1 - Remoção da Amostra da Ampola de Quartzo para o Frasco de Destilação

O processamento químico é feito após um decaimen

to da atividade da amostra irradiada correspondente a cerca de quinze horas. Inicialmente a ampola de quartzo, após a irradiação e com a amostra ativada, é lavada externamente com ácido nítrico e água e a seguir é resfriada numa mistura de gelo moído e sal (3:1), na temperatura de aproximadamente (-10°C) por cerca de quinze minutos. Tal resfriamento destina-se a condensar os gases formados por decomposição da amostra como consequência do efeito da irradiação. A ampola é depois imediatamente quebrada na sua parte estrangulada, com o auxílio de lima e alicate.

A amostra é, então, transferida para o frasco A da destilação, tomando-se o cuidado para que os fragmentos de quartzo não acompanhem a amostra. Para garantir a remoção completa da amostra para o frasco A, é feita uma lavagem da ampola com cerca de 1 ml de  $\text{HNO}_3$  1:1 e 2 ml de solução de carregadores dos elementos. Essa solução de carregadores dos elementos contém 50 microlitros de  $\text{HBr}$  40%; 50 microgramas de cada um dos elementos arsênio, mercúrio e antimônio e 200 microgramas de selênio.

#### II.4.2 - Montagem do Aparêlho de Destilação

Após a remoção da amostra para o frasco de destilação A, é feita a montagem do sistema colocando, no frasco B, 1 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1 e 1 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%; no sifão  $\text{D}_1$ , 1 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1 e 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%; no sifão  $\text{D}_2$ , 2 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:10; no sifão E, 10 ml de  $\text{NaOH}$  6N. Na saída para sucção K é colocada uma camada de cerca de 300 mg de carvão ativo.

A seguir abre-se as torneiras de entrada de água para o resfriamento do condensador e para a trompa d'água que faz a sucção através de B, C, D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> e E.

#### II.4.3 - Dissolução da Amostra

Após a adição de 2 ml de ácido sulfúrico fumegante 20-23%, através do funil H para o frasco A, a mistura é cuidadosamente aquecida com as torneiras I fechada e G aberta e com pressão através de F.

No início o aquecimento é controlado para que os gases (SO<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>) se liberem sem excessivo espalhamento do material no frasco A.

Tem lugar então a carbonização do material que leva cerca de quinze minutos. Após a carbonização com a torneira I aberta, G fechada e pressão através de H, a mistura é resfriada à temperatura ambiente com jato de ar proveniente de M.

Após o resfriamento, um mililitro de água oxigenada 30% é adicionado ao frasco A através do funil H, para a destruição completa da amostra. Ocorre então a reação da água oxigenada com a mistura. Terminada essa reação prossegue-se com o aquecimento (I fechada, G aberta, pressão através de F) da mistura que começa liberar fumos de

SO<sub>3</sub>. Interrompendo-se o aquecimento da mistura, e sem resfriamento, adiciona-se cuidadosamente, através do funil H, mais 0,75 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, em gôtas. Prossegue novamente o aquecimento até que a mistura carbonizada torne-se incolor. Finalmente a solução do frasco A é resfriada, até temperatura ambiente, com o jato de ar comprimido e assim termina a etapa da dissolução da amostra.

#### II.4.4 - Destilação dos Elementos

Depois de adicionado, no frasco B, um mililitro de água oxigenada a 30%, os elementos bromo, mercúrio, antimônio, arsênio e selênio, na solução obtida após a destruição da amostra, no frasco A, são destilados nas formas de bromo elementar e brometos, para o frasco B. Tal destilação é feita com adição de três porções de 0,5 ml de ácido bromídrico 40%, em três etapas.

Após cada adição de ácido bromídrico é feito o aquecimento, até a ebulição, seguido de resfriamento à temperatura ambiente.

A destilação é realizada do mesmo modo para uma segunda e terceira adição do ácido bromídrico, sendo que, após a terceira adição do ácido bromídrico, a solução é aquecida até que reste 0,5 ml de solução resíduo.

## II.5 - SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS

Após a destilação dos elementos bromo, mercúrio, antimônio, arsênio e selênio para o frasco B, é feita a separação desses cinco elementos.

O bromo é separado por volatilização e absorção em solução de hidróxido de sódio e os demais elementos são separados em três colunas de resinas aniônicas.

### II.5.1 - Separação do Bromo

Mantendo ainda fraca corrente de ar através de B, C, D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> e E, o conteúdo do frasco B é continuamente aquecido à ebulição até que as soluções de B, D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub> tornem-se incolores. Ocorre a volatilização do bromo que, expelido de B, D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub>, é absorvido na solução de hidróxido de sódio do sifão E. Essa separação leva cerca de dez minutos.

### II.5.2 - Separação do Arsênio, Mercúrio, Antimônio e Selênio

A separação dos elementos que ficam no frasco B e nos sifões D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub>, depois da volatilização do bromo, é feita pela retenção seletiva em três colunas de resinas aniônicas.

O mercúrio é separado na primeira coluna de resina, na forma sulfato; o antimônio, na segunda coluna, na forma cloreto e o arsênio e selênio na terceira coluna na forma cloreto-brometo.

### II.5.3 - Colunas

As colunas utilizadas são de material vidro e são designadas de D para retenção do mercúrio (coluna com 6 mm de diâmetro interno); E para retenção do antimônio (coluna com 9 mm de diâmetro interno) e F para retenção de arsênio e selênio (coluna com 12 mm de diâmetro interno).

### II.5.4 - Resinas

Nas três colunas coloca-se resina Dowex 2-X8 de granulometria 200 a 400 mesh. Na coluna D é colocado 1 ml dessa resina na forma sulfato. A resina na forma sulfato é condicionada por percolação, através da resina, de cerca de 5 ml de  $H_2SO_4$  3,6 N. Na coluna E são colocados 2 ml de resina na forma cloreto. A resina na forma cloreto é condicionada pela passagem, pela resina, de cerca de 8 ml de HCl 4,5 N. Na coluna F são colocados 10 ml de resina na forma cloreto e brometo. A resina dessa última coluna são condicionadas com cerca de 35 ml de uma solução de volume iguais de HCl 4,5 N e HBr 48%.

### II.5.5 - Preparo da solução-amostra

A solução-amostra, que passa pela primeira colu  
./.

na de resinas, é preparada transferindo as soluções do frasco B e dos sifões  $D_1$  e  $D_2$  da Figura II.1, para um bequer contendo 0,30 ml de HCl 8 N. A seguir é feita uma diluição a 25 ml com água desionizada. A solução-amostra assim obtida apresenta concentração de, aproximadamente, 3,6 N em  $H_2SO_4$  e 0,1 N em HCl.

#### II.5.6 - Retenção nas Colunas

Quando a solução-amostra, preparada conforme acima, passa na coluna D de resinas, há retenção de mercúrio na forma sulfato.

Ao efluente da coluna D adiciona-se cerca de 25 ml de HCl 9 N e prepara-se a solução influente da coluna E. Essa solução influente deve ter uma concentração de 4,5 N em HCl. Nessa coluna D o antimônio fica retido na forma cloreto.

Ao efluente da coluna E adiciona-se cerca de 50 ml de ácido bromídrico 48% e prepara-se uma solução 4,5 N em HBr e 2,3 N em HCl. Quando essa solução passa na coluna F, há retenção de arsênio e selênio nas formas cloreto e brometo.

Após a passagem da solução-amostra pelas colunas de resinas é feita a percolação da solução-lavagem, que passa na coluna D, e é constituída por 10 ml de HCl 0,1 N, sendo que essa solução passa



sucessivamente nas demais colunas após o acerto de concentração, isto é, HCl 4,5 N na segunda coluna, HBr 4,5 N e HCl 2,3 N na terceira coluna.

A velocidade de passagem das soluções através das colunas é da ordem de um mililitro por minuto.

Na Figura II.2 é apresentado o esquema de análise correspondente ao método estudado.

## II.6 - CONTAGENS E CÁLCULOS

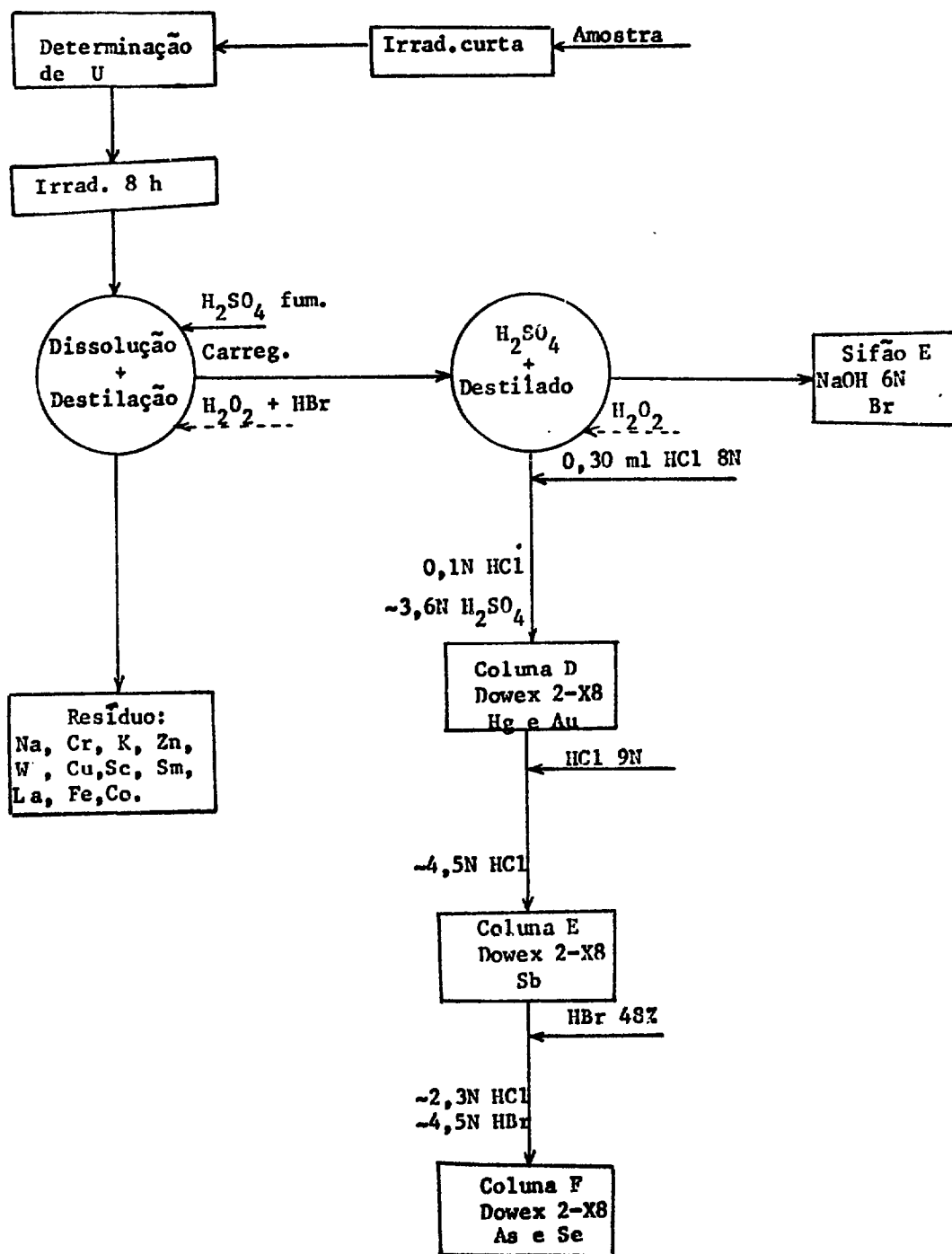
Os dados nucleares dos radioisótopos dos elementos analisados, obtidos por reação (n, gama), estão no Apêndice.

### II.6.1 - Contagens

Para a medida da atividade dos elementos separados, é utilizado um espectrômetro de raios gama, de 400 canais, acoplado a um cristal de cintilação de NaI(Tl), tipo poço, de 7,6 centímetros x 7,6 centímetros.

Para a análise dos elementos presentes em uma mistura complexa, como é o caso do resíduo da destilação, é utilizado um espectrômetro de 4096 canais e um detector de Ge-Li, de resolução bem maior que a do detector de NaI(Tl).

ESQUEMA DE ANÁLISE



A medida da atividade do  $\text{br}^{82}$ , na solução de hidróxido de sódio, é feita após uma diluição, com água, a 15 ml. Para a contagem são tomados apenas 2 ml dessa solução.

Os elementos arsênio, mercúrio, antimônio e selênio, retidos nas resinas, são contados transferindo as resinas para os respectivos tubos de contagens.

As soluções padrões dos elementos das ampolas de quartzo são tomadas com o auxílio de micropipetas e são contadas obedecendo a mesma geometria de contagem dos elementos da amostra.

#### II.6.2 - Cálculos

O número de contagens correspondente a uma determinada radiação gama é calculado através da área sob o pico subtraindo a área do trapézio (área devido ao efeito Compton), conforme método apresentado por Bowen e Gibbons<sup>(15)</sup>. O cálculo da área é feito através dos dados digitais obtidos diretamente do equipamento de contagem.

A massa de um elemento é determinada por comparação da atividade do elemento na amostra com a do padrão do elemento irradiado nas mesmas condições que a amostra. Essa comparação de atividade é feita com os valores das contagens calculados para o mesmo tempo de decaimento da amostra e do padrão.

Conforme dito, quando a amostra e o padrão são irradiados em separado, essa comparação é feita utilizando as atividades corrigidas, da amostra e do padrão, através de um monitor de fluxo constituído por uma liga de Al-Co (0,5% de Co). A utilização de tais monitores permite levar em conta, e fazer a devida correção, as diferenças de fluxos de neutrons em diferentes posições no reator, conforme se verá.

A amostra e o padrão sendo irradiados juntos, o que quase sempre foi possível nas nossas análises, a massa do elemento na amostra, sem considerar o rendimento da separação química, é calculada pela relação

$$m_a = \frac{A_a}{A_p} m_p \quad (II.1)$$

onde temos :

- $m_a$  - massa do elemento no material coletado do ar, mais a massa do mesmo elemento presente no papel de filtro (  $\mu\text{g}$  ).
- $m_p$  - massa do elemento no padrão (  $\mu\text{g}$  ).
- $A_a$  - atividade do elemento no material coletado do ar, mais a do elemento no papel de filtro.
- $A_p$  - atividade do elemento no padrão.

No caso da amostra e padrão não serem irradiados no mesmo dispositivo, quando se é obrigado a usar o fluxômetro constituído pela liga de Al-Co, a relação (II.1) transforma-se em

$$m_a = \frac{A_a/\alpha_a}{A_p/\alpha_p} m_p \quad (\text{II.2})$$

em que  $\alpha_a$  e  $\alpha_p$  são as atividades específicas dos fluxômetros que acompanharam a amostra e o padrão, respectivamente.

Considerando o rendimento do processo correspondente à separação química como sendo  $N$ , a massa do elemento coletado no papel, mais a massa do mesmo elemento já existente no papel de filtro,  $m'_a$  será

$$m'_a = m_a/N$$

Da mesma forma podemos determinar a massa  $m'_b$  do elemento presente somente no papel de filtro, dada por

$$m'_b = m_b/N$$

onde  $m_b$  é a massa do elemento no papel de filtro, obtida através da relação (II.1) ou (II.2), se for o caso.

A massa do elemento no material coletado do ar, será dada por

$$m = m'_a - m'_b$$

./.

Levando em conta o volume de ar succionado através do filtro podemos calcular a concentração do elemento presente no ar. Para exprimir essa concentração foi adotada a unidade microgramas de elemento por metros cúbicos de ar, nas condições de coleta.

CAPÍTULO III

APLICAÇÃO DO MÉTODO A AMOSTRAS ARTIFICIAIS  
E DETERMINAÇÃO DOS RENDIMENTOS QUÍMICOS.

O estudo da aplicabilidade do método analítico foi feito através de amostras preparadas artificialmente e com quantidades conhecidas dos elementos a serem analisados, determinando as porcentagens de recuperação daqueles elementos no processamento químico, bem como a reprodutibilidade do processo completo. As eventuais contaminações dos elementos separados, com outros presentes na amostra, foram estudadas durante as análises das amostras propriamente ditas.

As amostras artificiais foram preparadas a partir de soluções de concentrações conhecidas, de cada elemento, colocando de 20 a 60 microgramas de arsênio, bromo, mercúrio, antimônio e selênio, sobre o papel de filtro "Millipore", sendo que para cada elemento usou-se 1/5 do total de cada papel de filtro "Millipore".

As soluções padrões dos elementos utilizados na

na obtenção destas amostras artificiais, foram preparadas conforme a Tabela II.1.

Os tempos de irradiação foram escolhidos convenientemente dependendo da massa de elemento presente e das características nucleares de cada um dos radioisótopos dos elementos. Para os elementos bromo, mercúrio, arsênio e antimônio, uma irradiação de cerca de 20 a 30 minutos, com um fluxo de cerca de  $10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>.s, foi suficiente. Para o selênio foi necessária uma irradiação de cerca de 8 horas no mesmo fluxo.

Para evitar a interferência de picos, nos espectros de raios gama, dos radioisótopos <sup>76</sup>As(0,55 MeV), <sup>122</sup>Sb(0,56 MeV) e <sup>82</sup>Br(0,55 e 0,78 MeV), as contagens de cada um dos elementos, antes de se compor a mistura a ser processada, foram feitas separadamente. Para localização de perdas dos elementos foram contados o resíduo da destilação, as alíquotas das soluções efluentes das colunas de resinas, a solução de lavagem da coluna F e o carvão ativo da saída para sucção.

As percentagens de recuperação foram obtidas pela comparação das respectivas atividades antes e depois da separação química, atividades essas referidas ao mesmo tempo de decaimento.

A reprodutibilidade do método foi estudada por meio do desvio padrão da média e do desvio padrão individual, respectivamente.



mente, através das relações

$$s_m = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad \text{e} \quad s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

onde  $n$  é o número de determinações,  $x_i$  o valor da determinação  $i$  e  $\bar{x}$  a média das  $n$  determinações.

A princípio tentou-se aplicar o método, para as amostras artificiais, com o aparelhamento exatamente igual ao do trabalho de Samsahl<sup>(5)</sup>. Todavia os resultados de recuperação e reprodutibilidade, para o bromo e para o selênio, não foram bons, conforme se verifica na Tabela III.1, experimentos de números 1 a 14.

Examinando-se o carvão ativo K, colocado na saída do aparelho da Figura II.1, foi verificada a presença de selênio e de bromo, nas percentagens de cerca de 7% da quantidade original existente antes do processamento. Tais perdas explicam, em parte, os maus resultados para esses dois elementos, o que fez com que aumentássemos a massa de carregador de selênio de 50 para 200 microgramas.

Ainda para impedir as perdas mencionadas o aparelho de Samsahl foi alterado de modo que o sifão E (Figura II.1), para a saída, passou a ter capacidade de 10 ml em vez de 5 ml. Colocou-se também mais um sifão, D<sub>1</sub>, para destruição completa dos brometos. Durante a operação aplicava-se, através dos funis H e F, uma pequena pressão ("vácuo

PERCENTAGENS DE RECUPERAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS ARTIFICIAIS.

Experimen tos	Percentagens de Recuperação				
	Br	Hg	Sb	As	Se
1	95,0	—	98,0	—	73,1
2	77,9	90,5	86,7	—	83,3
3	78,6	87,5	86,8	95,8	86,3
4	83,9	82,4	90,5	98,2	84,9
5	73,7	82,8	89,7	96,6	72,8
6	86,3	86,5	—	—	86,1
7	77,3	34,0	92,2	—	89,9
8	—(*)	83,2	88,6	101,0	83,0
9	84,0	90,6	88,4	73,5	82,7
10	78,7	88,6	81,4	92,5	78,7
11	71,2	95,6	—	—	71,2
12	70,1	84,9	93,9	99,3	70,1
13	83,4	89,3	93,2	96,3	83,4
14	73,2	91,7	74,5	82,1	73,2
15	90,5	93,2	92,2	83,2	96,0
16	82,7	87,2	92,1	92,7	81,2
17	90,7	82,4	88,2	88,7	81,4
18	87,4	—	89,2	86,8	91,2
19	92,7	89,5	81,5	86,5	84,2
20	87,5	84,2	86,8	102,3	87,1
21	82,9	—	90,6	—	82,3
$\bar{x}$ (**)	88	88	89	92	86
s	4	4	5	8	6
$s_m$	1	1	1	2	2
n	7	18	19	15	7

(\*) — Amostras perdidas ou não processadas.

(\*\*)  $\bar{x}$ , média; s, desvio padrão individual;  $s_m$ , desvio padrão da média; n número de determinações, sendo que para o bromo e selênio foram considerados apenas os experimentos de 15 a 21.

de cabeça") naquêles funis quando as respectivas torneiras estavam abertas.

Além disso foi necessário regularizar a sucção, aplicada em K, feita através de trompa que funcionava ligada ao sistema geral de alimentação de água do prédio. Como tal sistema tinha várias bifurcações que levavam água a outros laboratórios, vestiários, etc., toda vez que havia utilização de água em outras salas ocorria refluxo no aparelho.

A regularização foi feita colocando-se, entre o aparelho e a alimentação de água, uma caixa d'água com dimensões de 30x50x40 centímetros e a uma altura de dois metros solo. Esta caixa d'água, com bôia controladora de nível, funcionava como "volante" para quaisquer variações na alimentação de água e provocada pelo uso em outras salas. Dessa maneira não mais ocorreu refluxo no aparelho com a consequente perdas de análises.

Com essas modificações e mais o uso de ácido sulfúrico fumante para dissolução da amostra, visto que o ácido concentrado, apenas, deixava cerca de 1% de selênio no resíduo de destilação, os resultados relativos ao rendimento do bromo e do selênio melhoraram apreciavelmente (experimentos de números 15 a 21 Tabela III.1), atingindo a mesma ordem dos valores recomendados por Samsahl<sup>(5)</sup>.

Os valores médios dos rendimentos ou percentagens de recuperação foram adotados para correção dos resultados quando das análises propriamente ditas, conforme se verá no Capítulo IV.

## CAPÍTULO IV

### ANÁLISES

#### IV.1 - ANÁLISE DAS AMOSTRAS COLETADAS

As análises das amostras coletadas foram executadas conforme descrito no Capítulo II deste trabalho.

Inicialmente foram feitas análises dos materiais retidos em apenas metade dos papéis de filtro "Millipore", irradiados em invólucros de plástico e em diferentes tempos de irradiação. Tais experimentos, como foi dito anteriormente, tiveram como objetivo escolher as melhores condições de irradiação.

Esses primeiros experimentos mostraram que os invólucros de plástico não são próprios para irradiações, por longo tempo, de elementos voláteis. Os invólucros de plástico, após a irradiação, tornam-se duros e quebradiços sendo que numa irradiação de cerca de oito

horas em um local, no reator, onde a temperatura é da ordem de 60°C pode ocorrer perda do mercúrio por volatilização. A perda desse elemento impossibilita a comparação entre as atividades do padrão e da amostra e, conseqüentemente, o cálculo da massa de elemento na amostra. Em vista disso as irradiações passaram a ser feitas em ampolas de quartzo.

Como o selênio não foi encontrado com irradiações de oito horas procurou-se detectar esse elemento aumentando o tempo de irradiação para quarenta horas. Entretanto, mesmo com esse acréscimo de tempo de irradiação, o resultado para o selênio foi negativo.

A determinação do limite de detecção, ao nível de confiança correspondente a 95%, para cada elemento considerado, foi feita, de acordo com Girardi e colaboradores<sup>(16)</sup>, através da relação

$$D \text{ (em } \mu\text{g)} = \frac{2\sqrt{\frac{2C}{t}}}{\alpha} \quad (\text{IV.1})$$

em que C é a contagem de fundo ("background") expressa em unidades de área correspondente, no espectro de raios gama, a zona de cada pico do isótopo em consideração; t é o tempo de contagem do "background" e a atividade específica do isótopo do elemento em estudo, expressa em unidades de área, por minuto e por micrograma. Os valores dos limites de detecção, nas condições de trabalho, isto é, tempo de irradiação oito horas, fluxo de neutrons térmicos igual a  $3,5 \times 10^{12}$  n/s. cm<sup>2</sup> e tempos de contagem iguais a dez minutos, estão apresentados na Tabela IV.1. Na

T A B E L A IV.1

LIMITES DE DETECÇÃO

Elemento	Limite de detecção ( µg )	Concentração no ar ( µg/m <sup>3</sup> )
Br	$2,6 \times 10^{-4}$	$6,6 \times 10^{-6}$
Hg	$6,2 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-6}$
Sb	$5,5 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-6}$
As	$4,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-6}$
Se	$2,4 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-4}$

Condições :

- 1) Irradiação: Tempo de Irradiação: 8 horas

Local : EIRA-71 (Elemento de Irradiação Refrigerado a Água, Posição 71) fluxo de neutrons térmicos:  $3,5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup> . s

Invólucro: Ampolas de quartzo.

- 2) Contagens: Aparelho: Analisador de raios gama de 400 canais

Detector: Cristal de Cintilação NaI(Tl), tipo poço, dimensões 7,6 cm x 7,6 cm

Tempo de resfriamento: ~24 horas.

Tabela IV.2 estão os resultados das análises propriamente ditas.

Durante a análise dos cinco elementos, e após a separação química, procurou-se verificar se havia algum outro elemento que também destilasse juntamente com o arsênio, antimônio, selênio, mercúrio e bromo. Por outro lado foi verificado, através do exame do resíduo da destilação, no frasco A, após o término do processamento, que nada restava, dos cinco elementos em estudo, no frasco A, o que indicava que a dissolução da amostra e a destilação dos elementos eram completas.

Por outro lado, após a separação química, foi verificada a presença de ouro, juntamente com o mercúrio, na resina da coluna D. A identificação desse elemento foi feita determinando a sua meia-vida e pela energia de radiação emitida. O radioisótopo medido foi o ouro-198, de meia-vida de 2,7 dias, pelo fotopico de 0,412 MeV. Deve-se notar que a destilação do ouro, em condições semelhantes, já fora constatada por Samsahl e colaboradores (17).

A concentração de ouro encontrada, em três amostras analisadas, está apresentada na Tabela IV.3.

Junto com os demais elementos, isto é, bromo, antimônio e arsênio, após a separação química, não foi encontrado nenhum outro elemento.



CAP. IV

TABELA IV.2

RESULTADOS DAS ANÁLISES DAS AMOSTRAS COLETADAS SOBRE O PAPEL DE FILTRO "MILLIPORE".

(sem descontar a contribuição dos papéis)

Nº da Análise	Data da Coleta da Amostra	Dias Anteriores sem chuva	IRRADIAÇÃO			Volume de ar succionado (m <sup>3</sup> )	Microgramas do elemento por amostra (material coletado e papel de filtro)				
			Local (*)	Horas	Invólucro		Br	Hg	Sb	As	Se
1	19/10/70	6,5	EIFS-27	4	Plástico	38,47	0,3642	0,00344	0,4872	—	<2,4 x 10 <sup>-2</sup>
2	15/10/70	2,5	EIFS-27	8	Plástico	38,93	0,6028	— (**)	0,5748	0,1084	<2,4 x 10 <sup>-2</sup>
3	18/11/70	3	EIFS-27	8	Plástico	41,58	0,3360	0,14854	0,3362	0,0438	<2,4 x 10 <sup>-2</sup>
4	27/11/70	5	EIRA-71	40	Quartzo	37,78	0,2850	0,01175	—	0,2554	<2,3 x 10 <sup>-4</sup>
5	10/11/70	1,5	EIRA-71	8	Quartzo	39,57	0,3843	0,12617	0,5603	0,0054	<2,4 x 10 <sup>-2</sup>
6	12/11/70	3,5	EIRA-71	8	Quartzo	38,01	0,9992	0,02568	0,5061	0,4105	<2,4 x 10 <sup>-2</sup>
7	11/11/70	2,5	EIRA-71	8	Quartzo	37,37	0,0571	0,02405	0,3872	0,0693	<2,4 x 10 <sup>-2</sup>
8	6/11/70	1	EIRA-71	8	Quartzo	36,27	0,3052	0,01019	0,2023	0,1269	<2,4 x 10 <sup>-2</sup>
9	7/12/70	4,5	EIRA-71	8	Quartzo	40,39	0,3759	0,0275	0,6838	0,0028	<2,4 x 10 <sup>-2</sup>

(\*) EIFS-27, Elemento de Irradiação de Fontes Secas, Posição 27, Fluxo Neutrons Térmicos :  $5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>.s  
 EIRA-71, Elemento de Irradiação Refrigerado a Água, Posição 71, Fluxo de Neutrons Térmicos :  $3,5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>.s

(\*\*) Amostra perdida.

T A B E L A IV.3RESULTADOS DAS ANÁLISES DE  
OURO NAS AMOSTRAS COLETADAS

Data da Coleta	Dias Anteriores sem chuva	Volume de ar succionado (m <sup>3</sup> )	Au µg/m <sup>3</sup>
11/11/70	2,5	37,37	$2,0 \times 10^{-5}$
06/11/70	1	36,27	$8,9 \times 10^{-4}$
07/12/70	4,5	40,39	$4,0 \times 10^{-4}$

IV.2 - ANÁLISE DO RESÍDUO DA DESTILAÇÃO

As análises do resíduo que resta no frasco A, foram feitas para verificar se a dissolução da amostra e se a destilação dos elementos em estudo são completas. Essas análises foram efetuadas examinando o resíduo em analisador de raios gama de 4096 canais acoplado a contador de Ge-Li.

Para isso o resíduo é transferido, quantitativamente, do frasco A de destilação para um recipiente (garrafinha de vidro) de 25 mm de diâmetro, utilizando-se ácido sulfúrico concentrado para a remoção completa. Após um decaimento de cerca de dois dias é feita a primeira contagem desse resíduo no analisador de 4096 canais adotando-se tempos de contagem de 200 minutos.

Nessa primeira contagem foi verificado que o resíduo apresentava alta atividade em sódio-24, Figura IV.1. Para evitar que o efeito Compton do sódio-24 mascare os picos dos demais elementos, pode-se esperar o decaimento do sódio até um ponto em que não haja mais interferência causada pelo efeito Compton do sódio-24, na zona de energia dos raios gama menores que 1,13 MeV. Alternativamente, pode-se subtrair a atividade devida ao sódio-24 ("stripping" do sódio-24) o que é feito registrando-se, primeiramente, o espectro de raios gama correspondente ao resíduo e a seguir acumulando, negativamente, as contagens de um padrão de sódio-24. Esta subtração foi feita tomando como orientação

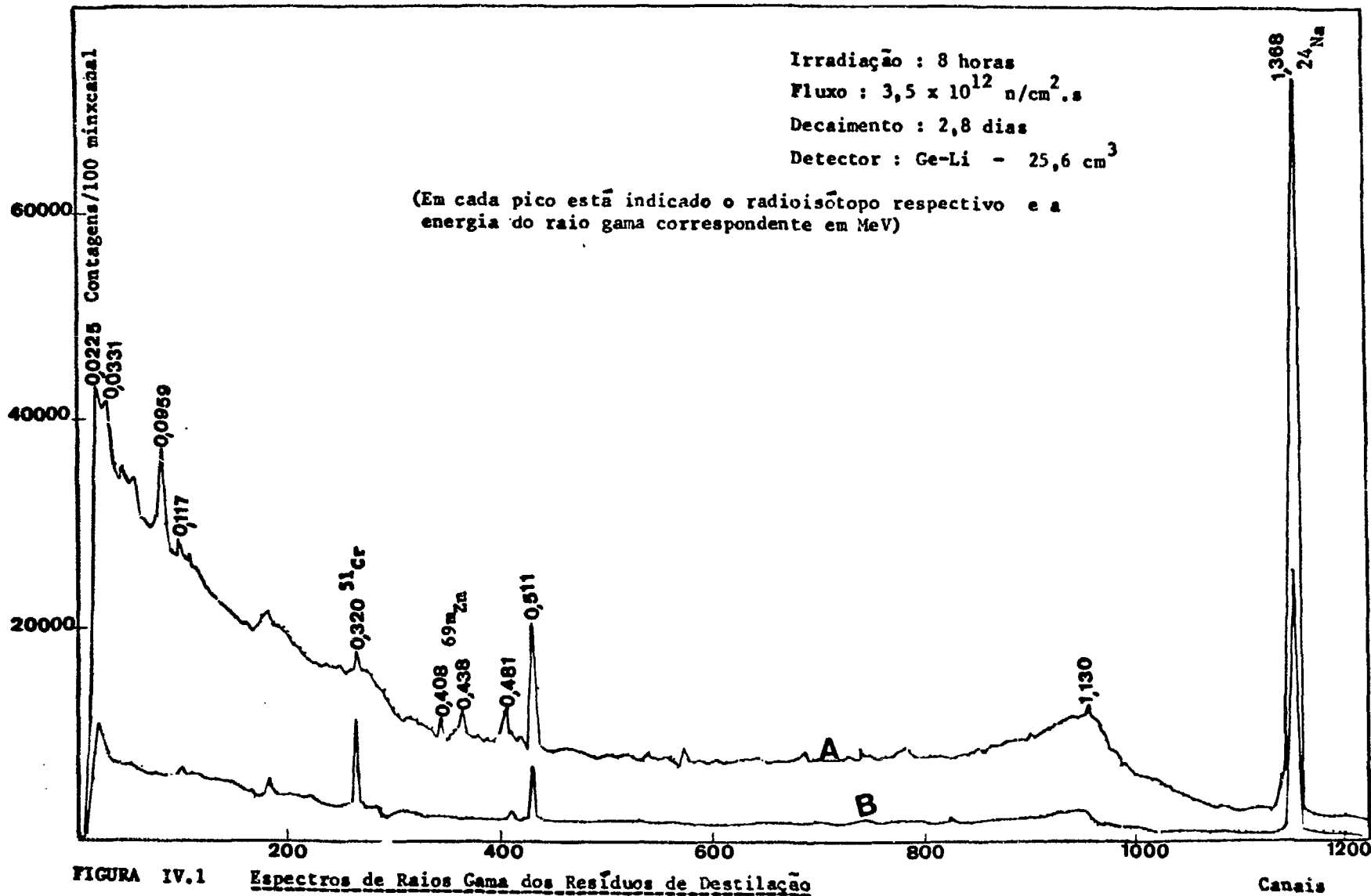


FIGURA IV.1 Espectros de Raios Gama dos Resíduos de Destilação

A - Amostra + Papel de Filtro

B - Papel de Filtro

o pico característico de 1,368 MeV do Na-24, isto é, acumulando negativamente as contagens de um padrão de Na-24 até que na tela do osciloscópio do analisador não aparecesse mais o pico de 1,368 MeV. Não é necessário que, após subtração do sódio-24, o espectro se apresente absolutamente isento de atividade de sódio-24, bastando que seja pequena a sua contribuição. A técnica do "stripping" é mais interessante por permitir a identificação dos elementos de meias-vidas curtas, o que não é possível se for necessário esperar que o sódio-24 decaia completamente. A Figura IV.2 mostra o mesmo espectro da Figura IV.1 após subtrair a contribuição do sódio-24.

Muitas vezes o pico principal de um dos radioisótopos não pode ser usado na identificação dos elementos do resíduo, devido à interferência dos picos vizinhos de outros radioisótopos. Utilizou-se então um segundo pico ou um outro radioisótopo, a saber :

$^{82}\text{Br}$  (0,776 MeV, 0,698 MeV, 1,044 MeV),  $^{76}\text{As}$  (0,657 MeV e 1,215 MeV) ,  
 $^{75}\text{Se}$  (0,264 MeV e 0,279 MeV),  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  (0,438 MeV),  $^{122}\text{Sb}$  (0,692 MeV) e  
 $^{203}\text{Hg}$  (0,279 MeV).

Foram feitas várias análises dos resíduos de destilação das amostras, quer das amostras preparadas artificialmente, quer das amostras propriamente ditas, fazendo-se contagens dos resíduos em diferentes tempos de decaimento. Em nenhum caso foi verificada a presença dos cinco elementos em estudo, o que prova que tais elementos, isto é, arsênio, bromo, mercúrio, antimônio e selênio são completamente destila

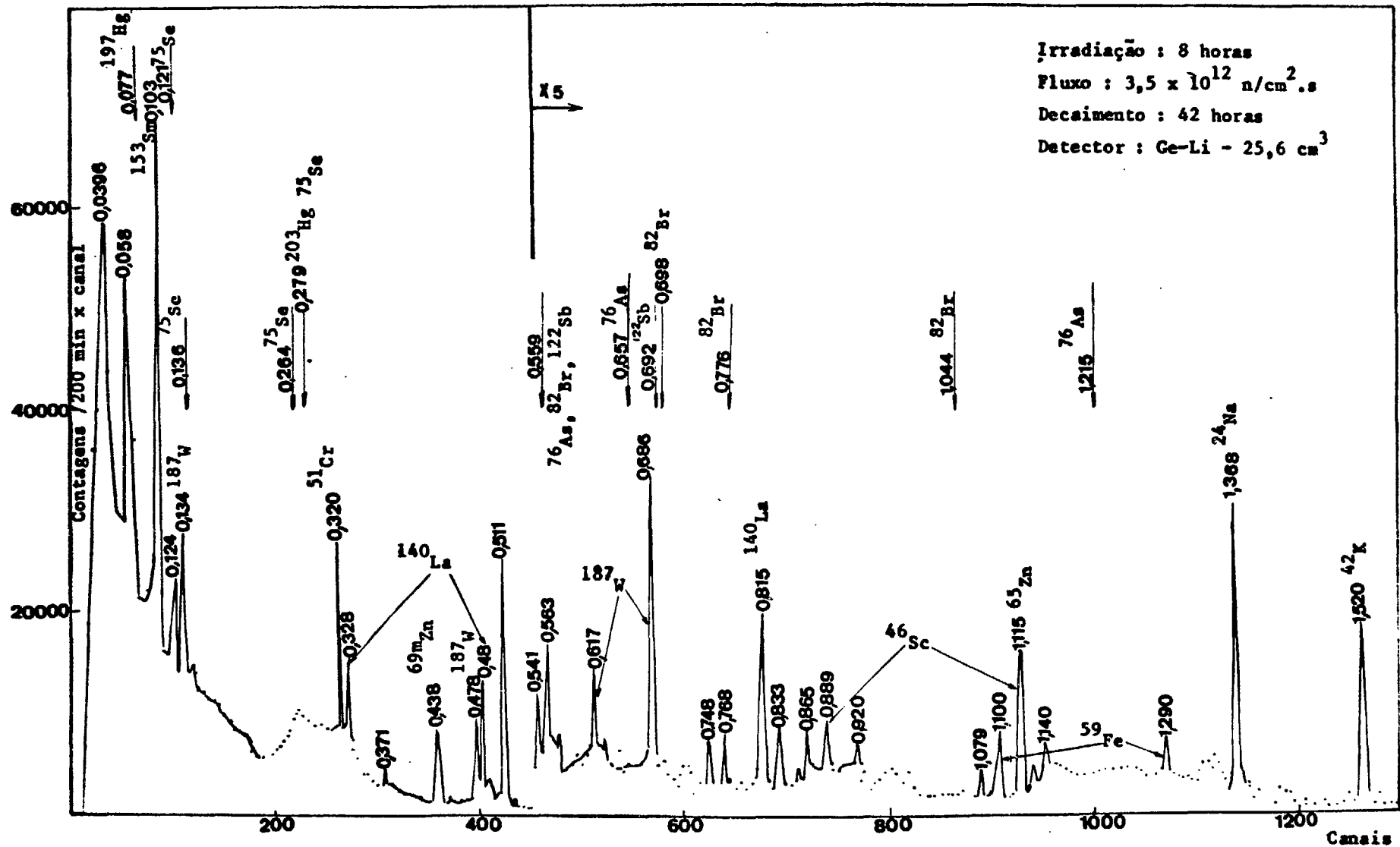


FIGURA IV.2 Espectro de Raios Gama do Resíduo de Destilação (apos subtração do Na-24)

dos.

Por outro lado, no resíduo da destilação, das amostras propriamente ditas, foi possível identificar os elementos : sódio, zinco, escândio, ferro, cobre, samário, lantânio, potássio e tungstênio, Figuras IV.1, IV.2 e IV.3, o que permitiu acrescentar ao âmbito principal deste trabalho, pelo menos na parte qualitativa, a análise de outros elementos além dos cinco constituídos pelo bromo e pelos que destilam como brometos.

#### IV.3 - ANÁLISE DO PAPEL DE FILTRO "MILLIPORE"

Como os aerossóis foram coletados sobre filtros foi necessário efetuar análise desses filtros afim de determinar as impurezas neles presentes e que pudessem afetar os resultados como se fossem parte da amostra. Tais análises foram realizadas da mesma maneira que no caso das análises do material depositado sobre o filtro.

Na Tabela IV.4 estão os resultados das análises de arsênio, bromo, mercúrio, antimônio e selênio do papel de filtro "Millipore", isto é, as provas em branco.

No resíduo da destilação, no caso dos papéis "Millipore", foram identificados, qualitativamente, os elementos sódio, cromo e ferro.

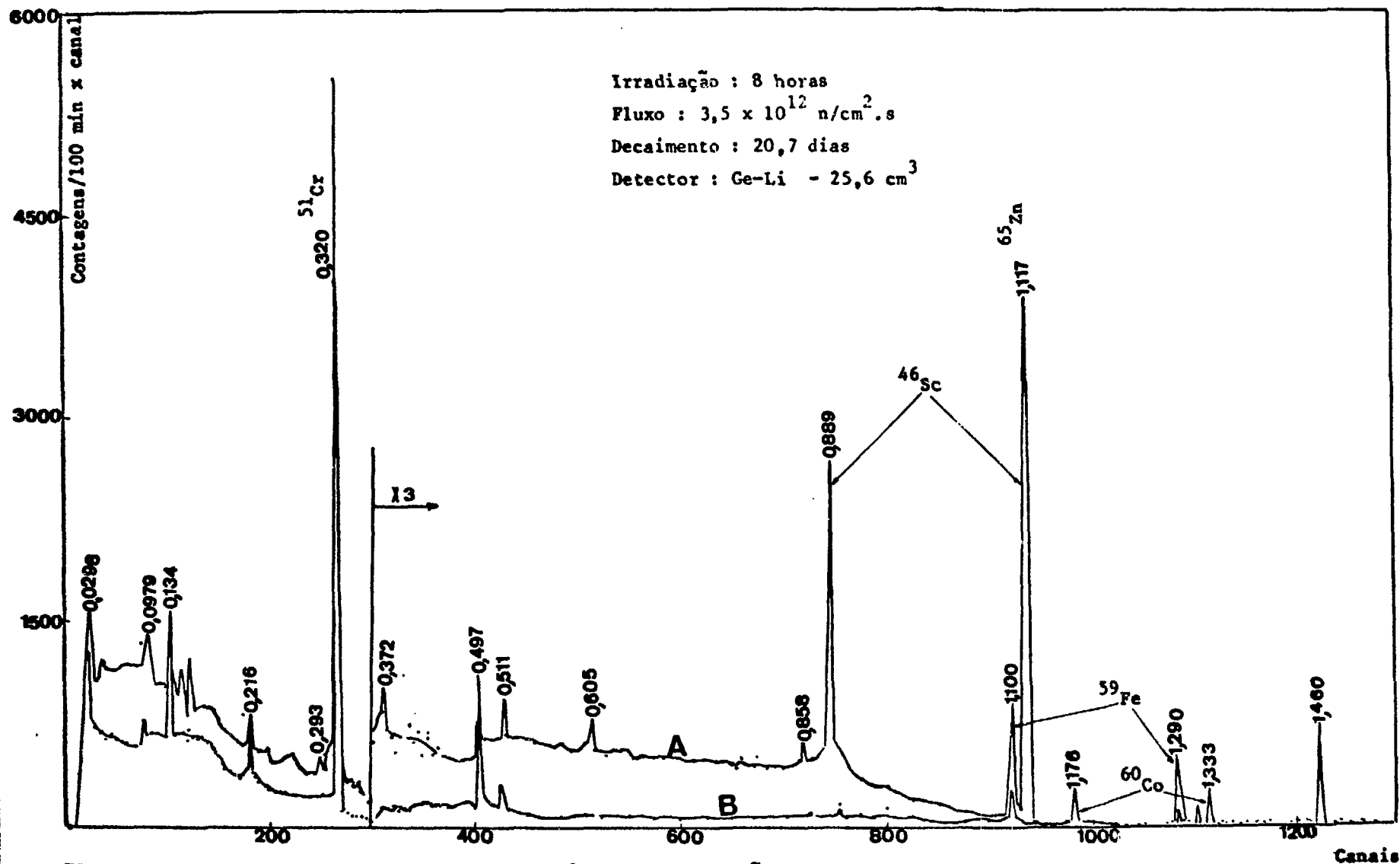


FIGURA IV.3 Espectros de Raios Gama dos Resíduos de Destilação

A - Amostra + Papel de Filtro

B - Papel de Filtro



CAP. IV

TABELA IV.4

RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ARSÊNIO, BROMO, MERCÚRIO,  
ANTIMÔNIO E SELÊNIO NO PAPEL DE FILTRO "MILLIPORE".

Nº da Análise	I r r a d i a ç ã o			Microgramas do elemento por papel "Millipore"				
	Local	Horas	Invólucro	Br	Hg	Sb	As	Se
1	EIRA-71	32	Quartzo	0,02697	0,00128	0,00217	$< 4 \times 10^{-5}$	$< 2,4 \times 10^{-2}$
2	EIRA-71	8	Quartzo	0,03433	0,00234	0,00121	$< 4 \times 10^{-5}$	$< 2,4 \times 10^{-2}$
3	EIRA-71	8	Quartzo	0,04662	0,00172	0,00268	$< 4 \times 10^{-5}$	$< 2,4 \times 10^{-2}$
4	EIRA-71	8	Quartzo	0,03438	0,00168	0,00217	$< 4 \times 10^{-5}$	$< 2,4 \times 10^{-2}$
5	EIRA-71	8	Quartzo	0,03591	0,00268	0,00119	$< 4 \times 10^{-5}$	$< 2,4 \times 10^{-2}$
			Médias	0,036	0,0019	0,0019		
			s <sub>m</sub>	0,003	0,0003	0,0003		

IV.4 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS NO AR

O cálculo da concentração dos elementos da atmosfera foi efetuado conforme o apresentado no Capítulo II, na parte de cálculos.

Para esse cálculo são utilizados os resultados das percentagens de recuperação média ou rendimentos (Tabela III.1), os resultados das análises das amostras coletadas sobre o papel (Tabela IV.2) e os resultados das análises do papel de filtro "Millipore" ou provas em branco (Tabela IV.4).

A respeito das correções feitas utilizando os resultados das provas em branco, deve-se observar que nos papéis de filtro "Millipore" tipo AA, utilizados nas coletas das amostras de ar, foram detectados apenas três dos cinco elementos que foram estudados para o caso do ar, isto é, bromo, mercúrio e antimônio. Dessa maneira foi possível determinar a concentração média de cada um dos três elementos mencionados, por papel, e assim levar em conta a influência do papel quando da análise das amostras propriamente ditas, isto é, foi possível descontar as provas em branco.

Na Tabela IV.5, encontram-se os resultados das concentrações dos elementos no ar, já feitas as correções devidas às provas em branco.

./.

## TABELA IV.5

RESULTADOS DAS ANÁLISES DE AR  
(descontada a contribuição dos papéis "Millipore")

Nº da Análise	Data da Coleta	Dias anteriores sem chuva	Concentração $\mu\text{g}/\text{m}^3$				
			Br	Hg	Sb	As	Se
1	19/10/70	6,5	$9,7 \times 10^{-3}$	$0,4 \times 10^{-4}$	$14,2 \times 10^{-3}$	—	$6 \times 10^{-4}$
2	15/10/70	2,5	16,6	—	16,6	$30,4 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-4}$
3	19/11/70	3	8,2	40,2	9,1	11,5	$6 \times 10^{-4}$
4	27/11/70	5	4,5	29,6	—	73,7	$6 \times 10^{-6} (*)$
5	10/11/70	1,5	10,0	35,8	15,9	1,5	$6 \times 10^{-4}$
6	12/11/70	3,5	28,9	7,1	14,9	117,7	$6 \times 10^{-4}$
7	11/11/70	2,5	0,6	6,7	11,6	20,2	$6 \times 10^{-4}$
8	6/11/70	1	8,4	2,6	6,2	38,1	$6 \times 10^{-4}$
9	7/12/70	4,5	9,6	52,9	19,0	0,7	$6 \times 10^{-4}$

(\*) Irradiação de 40 horas.

Além da análise dos quatro elementos que destilam como brometos, e mais o bromo, foram feitas algumas análises (três) exploratórias para determinação de urânio, por ativação com neutrons epitérmicos<sup>(18)</sup>, sem processamento químico e sem destruição das amostras que podem, em seguida, ser submetidas para análise dos demais elementos, conforme descrito no presente trabalho. Os resultados das análises, para urânio, constam da Tabela IV.6.

Os vários resultados constantes das Tabelas IV.1 a IV.6 serão discutidos no Capítulo 5.

4  
4  
4  
6(\*)  
-4  
-4  
-4  
-4  
-4

TABELA IV.6

RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DEURÂNIO NO AR.

<u>Nº de</u> <u>Análise</u>	<u>Data da</u> <u>Coleta</u>	<u>Dias Anterior</u> <u>res sem chu</u> <u>va</u>	<u>Volume de ar</u> <u>succionado</u> <u>(m<sup>3</sup>)</u>	<u>U</u> <u>µg/m<sup>3</sup></u>
1	21/09/70	4,5	37,37	$1,4 \times 10^{-3}$
2	28/09/70	5,5	38,93	$0,3 \times 10^{-3}$
3	29/09/70	0	33,89	$0,5 \times 10^{-3}$

## CAPÍTULO V

### DISCUSSÃO e CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o método de Samsahl<sup>(5)</sup>, que fôra desenvolvido para aplicação em materiais biológicos, pode também ser aplicado no caso da análise dos elementos arsênio, bromo, mercúrio, antimônio e selênio quando presentes em aerossóis coletados nos papéis de filtro, conforme descrito. Além disso foi verificado, conforme indicado no item IV.2 (Figs. IV.1 e IV.2), que é possível estender os objetivos da análise pela determinação de outros elementos que ficam no resíduo da destilação do bromo e dos brometos voláteis, isto é, foi possível a análise, embora somente qualitativa, de sódio, zinco, escândio, ferro, cobre, samário, lantânio, potássio e tungstênio. A presença desses elementos no ar tem sido constatada por vários outros pesquisadores<sup>(1,8,14,19)</sup>

O espectro apresentado nas Figuras IV.1 e IV.2 mostram que o resíduo da destilação não tem mais nenhum dos elementos

./.

que se desejava analisar e que, portanto, a "abertura" da amostra fôra completa. Por outro lado os resultados das recuperações, constantes da Tabela III.1, mostram que a recuperação é satisfatória.

A respeito dos resultados de recuperação e reprodutibilidade do método, para o caso do bromo e do selênio, obtidos nos primeiros experimentos (ver Tabela III.1 experimentos de 1 a 14) deve-se observar que apesar desses experimentos terem sido executados conforme recomendado por Samsahl<sup>(5)</sup>, os resultados, para aqueles elementos, não foram bons. Foi constatado que os baixos resultados de recuperação e má reprodutibilidade para esses dois elementos foram causados pelo mau funcionamento do aparelho no que diz respeito à sucção. Além disso havia perdas na saída do aparelhamento bem como restava material no resíduo, (selênio e bromo).

Com as modificações introduzidas no presente trabalho e descritas no Capítulo III, isto é, aumento do volume das soluções para absorção do bromo e do selênio, aumento da quantidade de carregador para o selênio, bem como sucção uniforme, obteve-se, para todos os elementos, percentagens de recuperação superiores a 86%. Os desvios padrões da média foram inferiores a 2% e os desvios padrões individuais, inferiores a 3% (ver Tabela III.1). Comparando esses resultados com os de Samsahl, que obteve para todos os elementos percentagens de recuperação média superiores a 85%, desvios padrões médios inferiores a 3% e os desvios padrões individuais inferiores a 7%, verifica-se que os resulta

./.

dos por nós obtidos são satisfatórios.

Deve-se notar a grande vantagem de se trabalhar com os isótopos radioativos para verificar se a destilação foi completa ou não, bastando examinar o resíduo da destilação procurando os isótopos correspondentes aos elementos que devem ser destilados.

Relativamente à técnica de preparo das amostras para irradiação foi verificado que os invólucros de plásticos são inadequados para o elemento mercúrio, podendo haver perda desse elemento durante o processo da irradiação. A perda do mercúrio, durante a irradiação, quando os recipientes são de plásticos, fôra também observada por Bate<sup>(20)</sup> bem como por Westermark e Sjöstrand<sup>(21)</sup>

O selênio não foi encontrado nas várias amostras analisadas e por isso determinou-se o limite de detecção, para aquele elemento, bem como para os outros, nas condições da análise. Dessa maneira pôde-se concluir que se o selênio estiver presente nas amostras analisadas a sua concentração será menor do que  $6,0 \times 10^{-4}$  microgramas por metro cúbico de ar. Entretanto não se deve tomar esse valor como a proporção mínima de selênio no ar que passou através dos filtros "Millipore", visto que os trabalhos de Pillay e Thomas<sup>(1)</sup> mostram que mais de 50% do selênio presente no ar não é retido pelo papel. É provável, portanto, que tenha havido perda do elemento em pauta, face ao modo de coleta de amostras, adotado no presente trabalho. Como já dissemos, mais de uma vez, a



finalidade, no momento, não é a de estudo de método de coleta mas sim a de estudo de método analítico. Uma vez tendo sido dominada a técnica analítica, problemas tais como a perda de selênio nos filtros "Millipore" poderão ser devidamente estudados.

Observando os valores das concentrações dos elementos na Tabela IV.5, verifica-se que tais concentrações variam com o dia da coleta, apesar de todas as amostras terem sido coletadas no mesmo local e com o mesmo processo. Essas variações de concentrações de elementos para amostras coletadas no mesmo local e em períodos diferentes, têm sido verificada por vários pesquisadores. Pillay e Thomas<sup>(1)</sup> coletando amostras de ar no Museu de Ciências em Buffalo, no Estado de Nova York, durante o período de 1968-1969, encontrou concentrações de bromo que variavam desde 0,02 e 0,99 microgramas por metro cúbico de ar, com uma média de 0,13 microgramas por metro cúbico.

Bando e colaboradores<sup>(22)</sup>, quando da determinação de antimônio em 24 amostras coletadas na área industrial Keiyo, Japão, durante o período de março de 1969 a fevereiro de 1970 obtiveram concentrações que variavam desde 0,002 a 0,028 microgramas de antimônio por metro cúbico de ar, dando uma média de 0,011 microgramas por metro cúbico. Tuttle e colaboradores<sup>(19)</sup>, quando da determinação de arsênio na área industrializada de Cincinnati, Ohio, obtiveram concentrações de arsênio que variavam desde 0,007 microgramas por metro cúbico a 0,0496 microgramas por metro cúbico. Rollier e colaboradores<sup>(23)</sup>, no caso de análise

de mercúrio, levadas a efeito na área Metropolitana de Chicago, encontraram concentrações que variavam de 0,0032 a 0,039 microgramas de mercúrio por metro cúbico.

Fazendo-se uma comparação dos resultados apresentados no presente trabalho com os valores de concentração máxima permissível (CMP), de acordo com os valores apresentados na literatura<sup>(6,23,24)</sup>, verifica-se que as concentrações obtidas para os cinco elementos analisados estão abaixo dos valores relacionados como CMP. Por exemplo, para o mercúrio o valor CMP, na União Soviética, é de 0,0003 miligramas de mercúrio por metro cúbico e para o arsênio 0,003 miligramas de arsênio por metro cúbico<sup>(24)</sup>. No caso do bromo, antimônio e selênio não encontramos dados que estabelecessem os valores CMP para estes três elementos, no caso de poluição atmosférica propriamente dita. Foi feita então uma comparação com os valores limites aplicáveis em ambientes de trabalho, para oito horas de exposição. Para o bromo o valor CMP foi encontrado como sendo 0,7 miligramas por metro cúbico<sup>(6)</sup>; para o selênio, 0,1 miligrama por metro cúbico<sup>(6)</sup> e para o antimônio, 0,5 miligramas por metro cúbico<sup>(23)</sup>.

Deve-se notar que os resultados CMP apresentados acima e registrados pela literatura<sup>(6,23,24)</sup> são os resultados de análises, em que o valor encontrado diz respeito ao elemento sem considerar a forma química sob a qual estava presente na atmosfera.

A presença dos elementos urânio e ouro, a princípio, causou espêcie, fazendo mesmo suspeitar a possibilidade de contaminação acidental com os dois elementos considerados, durante o preparo dos filtros para a irradiação. Após provas em branco adequadas e afastada a hipótese de contaminação, discutindo o assunto com o Professor Ribeiro Franco<sup>(25)</sup>, tomamos conhecimento de que a explicação provável para a presença do ouro na atmosfera da Cidade Universitária é que os terrenos da bacia sedimentar da cidade de São Paulo têm ouro, havendo ainda a contribuição do material trazido pelo rio Pinheiros, vindo da região da Serra Paranapiacaba, material proveniente dos filitos, xistos, gnaisses, granitos e pegmatitos, atravessados por filões de quartzo aurífero. Os ventos da cidade frequentemente levantam partículas desses terrenos sedimentares e as põem em condições de serem coletadas pelos filtros "Millipore". Evidentemente vários outros elementos podem também ser disseminados na atmosfera e ser coletados pelos filtros "Millipore". Entretanto não se pretendeu fazer uma análise completa, no que diz respeito a número de elementos, neste primeiro trabalho, sendo que a atenção foi despertada para o caso do ouro em virtude desse elemento ter aparecido nos espectros de raios gama da fração coletada na coluna D de resinas iônicas.

Quanto à presença de urânio lembra Ribeiro Franco<sup>(25)</sup> que os carvões minerais queimados pelas indústrias, são materiais sabidamente contaminados por urânio, durante a gênese do carvão, e por essa razão esse elemento ocorreria na atmosfera de São Paulo. Também

nêsse caso sô foi feito um estudo preliminar, com poucas análises, pelo método dos neutrons epitérmicos, método êsse que vem sendo estudado em detalhe por Atalla<sup>(18)</sup>.

Fato digno de nota, observado durante o processamento por destilação dos elementos examinados, na forma de brometos, é que o ouro é também destilado completamente, passando para o frasco B (Figura II.1). Durante as separações nas colunas de resinas iônicas é retido, juntamente com o mercúrio, na coluna D.

Relativamente aos papéis de filtro utilizados nas coletas do material foi possível observar que eles resistem às condições da coleta não sofrendo nenhuma alteração física. Por outro lado os resultados das análises dos papéis filtro, isto é, "provas em branco", permitem verificar a presença de bromo, mercúrio e antimônio, nêsses papéis. No resíduo da análise do papel foram encontrados sódio, crômio e ferro (ver Figura IV.1, IV.2 e IV.3). Uma comparação aproximada das proporções dos elementos mencionados, isto é elementos do resíduo, no papel de coleta e no material coletado sôbre o papel de filtro, pode ser feita observando-se o espectro de raios gama constantes das Figuras IV.1 e IV.3.

A presença de bromo e antimônio nos papéis de filtro "Millipore" fabricados por "Millipore Corporation" foi também constatada por Keane e Fisher<sup>(26)</sup>, Zoller e Gordon<sup>(8)</sup> e Pillay e Thomas<sup>(14)</sup>. Por outro lado não encontramos na literatura nenhuma refe

rência sobre a existência de mercúrio nos papéis de filtro "Millipore", o que verificamos em nosso trabalho.

Os elementos arsênio e selênio não foram encontrados nos papéis de filtro por nós utilizados. Entretanto a presença de selênio em papéis de filtro foi constatada por West e Cimerman<sup>(27)</sup> pela técnica do forno anular de Weisz ("ring oven") (2 ug por papel, marca "Schleicher & Schull nº 596, diâmetro igual a 22 mm). Os cálculos de limites de detecção indicam que, se esses elementos estiverem presentes nos papéis de filtro "Millipore" tipo AA, estão numa concentração menor que  $4 \times 10^{-5}$  microgramas para arsênio e  $2,4 \times 10^{-2}$  microgramas para o selênio, por papel de filtro.

Como as amostras sempre tinham urânio podia-se levantar a dúvida que alguns dos elementos analisados poderiam ter sido formados como produtos de fissão do urânio, durante a irradiação (caso dos radioisótopos arsênio-76 e selênio-75). Entretanto verifica-se que o rendimento de fissão, isto é, a quantidade desses radioisótopos que se formam pela fissão do urânio natural, é muito baixo ( $^{75}\text{As}$ ;  $^{75}\text{Se}$ ). As quantidades de  $^{76}\text{As}$  e  $^{75}\text{Se}$  que se formam como consequência da fissão do urânio natural são absolutamente desprezíveis comparativamente com as encontradas no ar, especialmente considerando que o urânio irradiado é urânio natural, no qual a percentagem do isótopo físsil, urânio-235, é apenas da ordem de 0,07%. Além disso o urânio presente está em quantidade de bastante pequena.

Relativamente aos resultados dos limites de detecção é possível melhorar ainda mais tais limites alterando um pouco as condições de trabalho tais sejam, maior tempo de irradiação, posição no reator onde o fluxo de neutrons seja mais alto, menor tempo de decaimento entre o fim da irradiação e o início do processamento, maior tempo de contagem, etc.. De qualquer maneira os resultados apresentados nostram a alta sensibilidade do método em estudo.

Os resultados obtidos no presente trabalho sugerem que, se fôr conveniente, é possível a aplicação do método no caso de amostras que sejam coletadas em soluções e não em papéis de filtro. Tal tipo de coleta pode ser interessante para análise de selênio que, conforme já foi mencionado, não é retido satisfatõriamente nos papéis de filtro "Millipore".

PROPRIEDADES NUCLEARES DOS RADIOISÓTOPOS UTILIZADOS (\*)

Radioisótopo	Meia-vida	Porcentagem isotópica	Seção de choque (barns)	Energia dos ftons (MeV)
<sup>82</sup> Er	1,50 d	49,46	3,3	<u>0,777</u> (**) 0,554 - 0,619 - 1,044 0,698 - 0,827
<sup>76</sup> As	1,10 d	100	5,4	<u>0,559</u> - 1,215 - 0,657 - 2,06 1,787
<sup>197</sup> Hg	2,7 d	0,15	880	<u>0,0776</u> - 0,191 - 0,269
<sup>203</sup> Hg	47 d	29,8	3,8	<u>0,279</u>
<sup>198</sup> Au	2,7 d	100	96	<u>0,4118</u> - 0,659 - 1,087
<sup>122</sup> Sb	2,8 d	57,25	6,8	<u>0,564</u> - 0,692 - 1,140 - 1,256
<sup>64</sup> Cu	12,8 h	69,0	4,51	<u>0,511</u> - 1,34 - 1,02
<sup>65</sup> Zn	250 d	48,8	0,47	<u>1,119</u> - 0,511
<sup>69m</sup> Zn	13,8 h	18,57	0,097	<u>0,438</u>
<sup>75</sup> Se	121,8 d	0,87	26	<u>0,136</u> - 0,264 - 0,121 - 0,402
<sup>24</sup> Na	15,00 h	100	0,525	<u>1,368</u> - 2,754 - 4,122
<sup>51</sup> Cr	27,8 d	4,31	15,9	<u>0,320</u>
<sup>60</sup> Co	5,24 a	100	20	<u>1,173</u> - <u>1,333</u> - 2,506 - 2,158
<sup>46</sup> Sc	83,9 d	100	10,4	1,119 - <u>0,885</u> - 2,004
<sup>59</sup> Fe	45,1 d	0,33	1,01	<u>1,289</u> - <u>1,098</u> - 0,141
<sup>239</sup> U	23,5 m	99,27	2,74	<u>0,074</u>
<sup>140</sup> La	40,22 h	99,91	8,7	<u>0,328</u> - 0,486 - 0,815 - 1,60
<sup>153</sup> Sm	47 h	26,8	140	<u>0,103</u> - 0,069 - 0,173
<sup>187</sup> W	24,0 h	28,41	34	<u>0,478</u> - 0,134 - 0,551 - 0,618 - 0,773
<sup>42</sup> K	12,52 h	6,88	1,30	<u>1,520</u> - 0,312

(\*) - Os dados da Tabela foram tirados de : C.E. Crouthamel, F. Adams and R. Dams "Applied Gamma Ray Spectrometry" - Pergamon Press, New York, 2nd. Edition, 1970.

- Laura T. Atalla, Dados Nucleares de Alguns Radioisótopos Úteis em Espectrometria de Raios Gama e em Análise por Ativação, Publicação IEA Nº 10, (1968).

(\*\*) - O grifo indica as energias cujos picos, nos espectros de raios gama, foram geralmente utilizados para os cálculos.

REFERÊNCIAS

. 54 .

- 44
- 56
- 02
- 58
- 60
- 618-
- (1) - Pillay, K.K.S., C.C.Thomas Jr. - Determination of the Trace Element Levels in Atmospheric Pollutants by Neutron Activation Analysis, J.Radioanal. Chem., 7, 107-118 (1971).
- (2) - Lima, F.W. - Análise por Ativação, Rev. Ibero-Am. Educ. Quím. 3, nº 4, 105-110 (1970).
- (3) - Nuclear Techniques in Environmental Pollution. Proceedings of a Symposium held by the International Atomic Energy Agency, Salzburg 26-30 October (1970). Published by IAEA, Vienna (1971).
- (4) - Lutz, G.S. - Pollution Analysis: a Bibliography of the Literature of Activation Analysis, National Bureau of Standards, Washington, D.C., N.B.S. - TN-532 June (1970).
- (5) - Samsahl, K. - Radiochemical Method for Determination of Arsenic, Bromine, Mercury, Antimony and Selenium in Neutron Irradiated Biological Material, Anal. Chem. 39, 1480-1483 (1967).
- (6) - Leithe, W. - The Analysis of Air Pollutants - An Arbor Humphrey Science Publishers, London, (1970) pág. 269.
- (7) - Sax, I.N. - Dangerous Properties of Industrial Materials, Handbook of Dangerous Materials - Section 1: Toxicology, Section 10 : General Chemicals, Reinhold Publishing Corporation, New York (1957).
- (8) - Zoller, W.H., G.E.Gordon - Instrumental Neutron Activation Analysis of Atmospheric Pollutants Utilizing Ge(Li) Gamma-Ray Detectors, Anal. Chem., 42, 257-265 (1970).
- (9) - Stern, C.A. - Air Pollution Vol. 1, 2a. edição. Academic Press, New York, (1968) pág. 349-651.

./.

and  
York,

Es  
IEA

ama ,



- (10) - Bourbon, P. - Effects of Atmospheric Pollution on Health, *Pollut. Atmos.* 13, (49) 10-16 (1971).
- (11) - Schneider, F.L. - Sampling Problems in Air Pollution Analysis, *Environ. Res.* 3, (5,6) 452-459 (1970).
- (12) - Mc Eachern, P., P. Willard, F. White - Uranium Concentration in Surface Air at Rural and Urban Localities Within New York State, *Environ. Sci. Technol.* 5, (8) 700-703 (1971).
- (13) - Edginton, D.N., H.F. Lucas - Semiautomatic Method of Neutron Activation Analysis With Applications to Environmental Studies Nuclear Techniques in Environmental Pollution, IAEA, Vienna, 311-322 (1971).
- (14) - Pillay, K.K.S., C.C. Thomas, C.M. Hycha - Neutron Activation of Inorganic Constituents of Airborne Particulates, *Nucl. Technol.* 10, 224-231 (1971).
- (15) - Bowen, H.J.M., Gibbons D. - Radioactivation Analysis, Oxford University Press (1963), pág. 55.
- (16) - Girardi, F., G. Guzzit, J. Pauly - Data Handbook for Sensitivity Calculations in Neutron Activation Analysis, Euratom 1898e (1965), pág. 8.
- (17) - Samsahl, K., P.O. Wester, O. Landström - An Automatic Group Separation System for the Simultaneous Determination of a Great Number of Elements in Biological Material *Anal. Chem.* 40, 181-187 (1968).
- (18) - Atalla, L.T. - Comunicação Pessoal.
- (19) - Tuttle, R.F., J.R. Vogt, T.F. Parkinson - Neutron Activation Analysis of Trace Elements in Airborne Particulates, Nuclear Techniques in Environmental Pollution, IAEA, Vienna, 119-133 (1971).

- (20) - Bate, L.C. - Loss of Mercury from Containers in Neutron Activation Analysis - Radiochem. Radioanal. Let. 6, n° 3, 139-144(1971).
- (21) - Westermark, T., B.Sjöstrand - Activation Analysis of Mercury Int. J.Appl. Rad. Isotopes 9, 1-15 (1960).
- (22) - Bando, S., Y.Yamane, Y.Murakami - Radio-Activation Analysis for the Determination of Trace Elements in Air Pollutants. Nuclear Techniques in Environmental Pollution. IAEA Vienna, 169-181(1971).
- (23) - Rollier, M.A., A.Brandone, N. Genova, Il controllo dell'inquinamento atmosferico - Analisi per attivazione neutronica di elementi presenti nel pulviscolo atmosferico solido. Chim. Ind. Vol. 52 n° 10, 988-994 (1970).
- (24) - Truhaut R. - Le problème des seuils de nocivité et des limites tolérables pour les polluants de l'air des villes et des environnements industriels, Pure Appl. Chem. 24, n° 4, 665-683 (1970).
- (25) - Ribeiro Franco, R. - Comunicação Pessoal.
- (26) - Keane, J.K., E.M.R. Fisher - Analysis of Trace Elements in Airborne Particulates, by Neutron Activation and Gamma-Ray Spectrometry, Atmos. Environ. 2, n° 6, 603-614 (1968).
- (27) - West, P.W., Ch. Cimerman - Micro Determination of Selenium With 3, 3' - Diamino-Benzidine by the Ring Oven Technique and Its Application to Air Pollution Studies - Anal. Chem., 36, 2013-2016 (1964).

