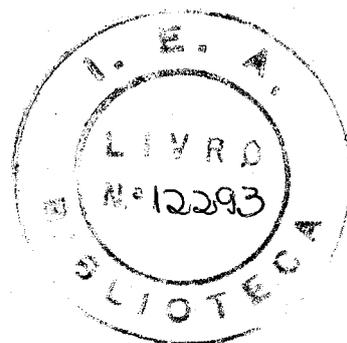


MARINA BEATRIZ AGOSTINI VASCONCELLOS

COPRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO FÉRRICO : APLICAÇÃO À
SEPARAÇÃO DE COBRE E ARSÊNIO E DE ARSÊNIO E ANTI-
MÔNIO



DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO INSTI
TUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO COMO PARTE DOS REQUI
SITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO
DO TÍTULO DE "MESTRE EM CIÊNCIAS".

ORIENTADOR :

PROF. DR. FAUSTO WALTER DE LIMA.

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar meu agradecimento ao Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Superintendente do Instituto de Energia Atômica, pela oportunidade que me concedeu de realizar estágio nos laboratórios do Departamento de Radioquímica, o que levou posteriormente à execução da presente dissertação.

Ao Prof. Dr. Fausto Walter de Lima, Diretor do Departamento de Radioquímica, agradeço pela orientação e pelo interesse sempre demonstrado durante o transcorrer do trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio B.J.B. Todesco, da Cadeira de Físico-Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, deixo agradecer pelo estímulo ao ingresso na carreira científica.

Aos colegas de Departamento, agradeço pela colaboração, especialmente a D. Laura Tognoli Atalla, D. Célia M. Silva e Augusta Maria Passaglia, pelas proveitosas sugestões, à Srta. Maria Aoki pelo cuidadoso trabalho de datilografia e ao Sr. Luiz Rogério pelos trabalhos em vidro.

Desejo agradecer também ao Prof. Edison Pereira Bella, pela amizade e apoio de sempre.

Em especial, agradeço ao meu marido, pelo carinho e pelo estímulo em todos os momentos, e aos meus pais, por tudo que por mim fizeram.

SUMÁRIO

No presente trabalho, estuda-se um método de separação química de cobre e arsênio e arsênio e antimônio por coprecipitação com hidróxido férrico. Estuda-se a eficiência da separação, em termos percentuais, e aplica-se o processo de separação estudado para análise, por ativação, de amostras artificiais contendo cobre e arsênio, e de uma amostra de um reagente p.a., $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Para o par arsênio-antimônio, estuda-se apenas a separação, por meio da distribuição dos dois elementos nas fases sólida e líquida.

O cobre é mantido em solução por complexação com amoníaco e o antimônio por complexação com ácido tartárico.

A distribuição dos elementos nas fases sólida e líquida foi acompanhada pela atividade dos radioisótopos cobre-64, arsênio-76 e antimônio-122.

É feita uma revisão sobre a teoria dos fenômenos de coprecipitação, com suas aplicações e desvantagens em Química Analítica e em Radioquímica, envolvendo nessa revisão o problema de determinação conjunta de cobre e arsênio, arsênio e antimônio, ou dos três elementos, por análise por ativação.

Dá-se ênfase, finalmente, às possibilidades que apresenta o método de separação por coprecipitação para trabalhos em baixas concentrações.

Í N D I C E

Pág

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO..... 1

CAPÍTULO II

COPRECIPITAÇÃO..... 12
II.1 - Conceito..... 12
II.2 - Classificação..... 13
II.3 - Aplicações Analíticas da Coprecipitação..... 24
II.4 - Desenvolvimentos Teóricos Mais Recentes Sobre Coprecipitação..... 28

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL..... 37
III.1 - Reagentes Utilizados..... 38
III.2 - Método de Irradiação..... 39
III.3 - Contagem..... 40
III.4 - Separação de Cobre e Arsênio por Coprecipitação do Arsênio com Hidróxido Férrico..... 41
III.5 - Separação de Arsênio e Antimônio por Coprecipitação do Arsênio com Hidróxido Férrico..... 53

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES..... 58
APÊNDICE..... 69
REFERÊNCIAS..... 70

CAPÍTULO I

I N T R O D U Ç Ã O

É bastante conhecido o fato de que os precipitados nunca se depositam completamente livres de impurezas presentes em solução, impurezas essas constituídas por outras espécies químicas que não os componentes do precipitado.

Os termos "adsorção", "oclusão", "inclusão", "coprecipitação", têm sido utilizados para designar o fenômeno, embora a tendência seja para a consagração dos nomes genéricos "coprecipitação" ou "arrastamento", enquanto os outros se aplicam a casos particulares ou a mecanismos.

A contaminação por espécies presentes na solução constitui um sério problema em Química Analítica, notadamente em gravimetria, por comprometer muitas vezes a pureza dos precipitados, sem que os íons interferentes possam ser completamente removidos.

./.

Em Radioquímica, por outro lado, o arrastamento é uma das técnicas mais utilizadas na remoção de impurezas indesejáveis de uma solução, ou na concentração de elementos presentes em níveis de traços. Como a percentagem de impureza arrastada em geral diminui com o aumento da concentração da impureza, costuma-se adicionar carregadores dos elementos que se deseja manter em solução. Os arrastadores mais comumente utilizados em Radioquímica são os precipitados coloidais, de grande área superficial, como o hidróxido férrico, o dióxido de manganês, os haletos de prata e os sulfetos de metais fracamente eletropositivos (1).

Mesmo em concentrações baixas, pode-se impedir o arrastamento de determinados elementos, por exemplo, por meio da complexação desses elementos ou pelo controle do pH da solução.

Uma série de trabalhos têm sido publicados recentemente, principalmente por pesquisadores russos, em que vários isótopos radioativos como de ouro e tálio (2), tântalo, tungstênio e rênio (3), terras raras e háfnio (4), tântalo e háfnio (5), são separados por coprecipitação com hidróxido férrico, usando como fator de separação o pH.

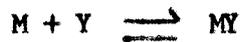
Estudos sobre coprecipitação de cations com hidróxido férrico precipitado com amoníaco em excesso (6) revelaram que, no caso de cations como cobre e zinco, que formam complexos amo

niacais muito solúveis e estáveis, o arrastamento diminui com o aumento da concentração de amoníaco. Este fato também já havia sido verificado por Kolthoff e Moskovitz⁽⁷⁾.

Assim é que Upor e colaboradores⁽⁸⁾, estudando a adsorção de cations, formadores de complexos amoniacais, por hidróxido metálicos, determinaram as condições de concentração de amoníaco e sais de amônio em que êsses cations são quantitativamente mantidos em solução (caso em que o precipitado arrastador era o hidróxido fêrrico). Dessa forma, os cations complexados podem ser separados dos não-complexados.

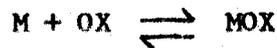
Polak⁽⁹⁾ mostrou também a viabilidade de aplicação da coprecipitação como método de separação na análise por diluição isotópica subestequiométrica. São apresentados quatro casos em que essa separação se torna possível devido às diferenças nas propriedades químicas, quais sejam :

A - Reação de Complexação :



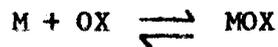
O íon metálico não complexado é coprecipitado com o precipitado arrastador (hidróxido fêrrico, bióxido de manganês, etc.) ao passo que o complexo permanece em solução.

B - Reação de Oxidação, em que o Metal é Transformado num Oxi-Anion



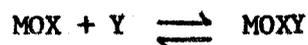
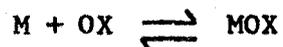
A parte não transformada é coprecipitada.

C - Reação de Oxidação, em que o Íon Metálico é Oxidado a um Estado de Valência mais Alto



O íon de valência mais alta é coprecipitado, e o de valência mais baixa permanece em solução.

D - Reação de Oxidação, Seguida de Complexação



O íon metálico que não reage é coprecipitado.

Um dos maiores obstáculos ao sucesso da análise por ativação puramente instrumental, utilizando espectrômetros de raios gama multicanais e contadores de cintilação de NaI(Tl), é o apa

./.

recimento de radioisótopos cujas energias dos raios gama são tão próximas que é impossível obter uma separação dos picos correspondentes. Essa situação é ilustrada para o caso dos radioisótopos cobre-64 e arsênio-76, e arsênio-76 e antimônio-122, nas Figuras I.1 e I.2.

Já existem contadores, como o de Ge-Li, que possuem um poder de resolução bem maior, e nos quais é possível separar os picos de cobre e arsênio, mas não satisfatoriamente os de arsênio e antimônio.

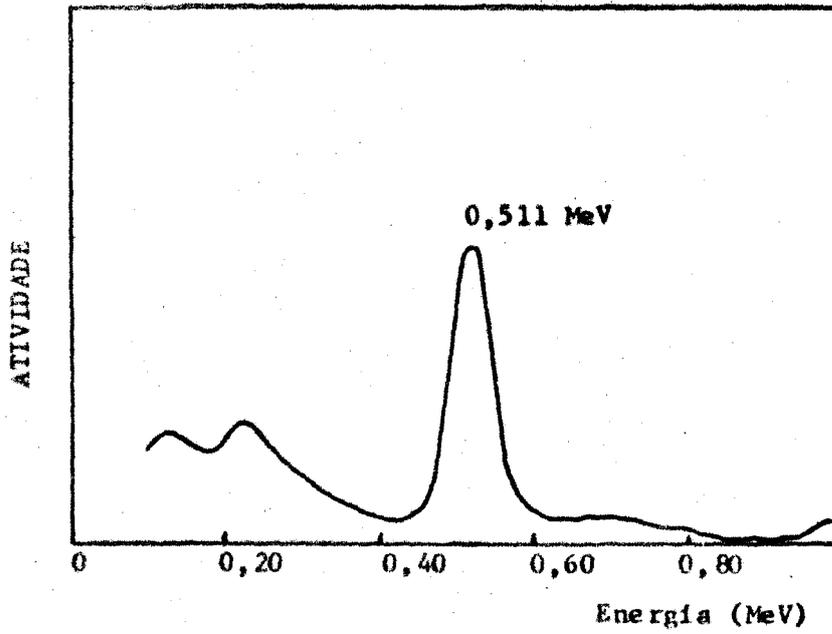
Quando isso ocorre, torna-se necessária uma separação química anterior à contagem no espectrômetro de raios gama.

Vários trabalhos têm sido publicados sobre a análise por ativação simultânea de cobre e arsênio e arsênio e antimônio ou dos três elementos em conjunto. Muitos desses trabalhos incluem etapas de separação química.

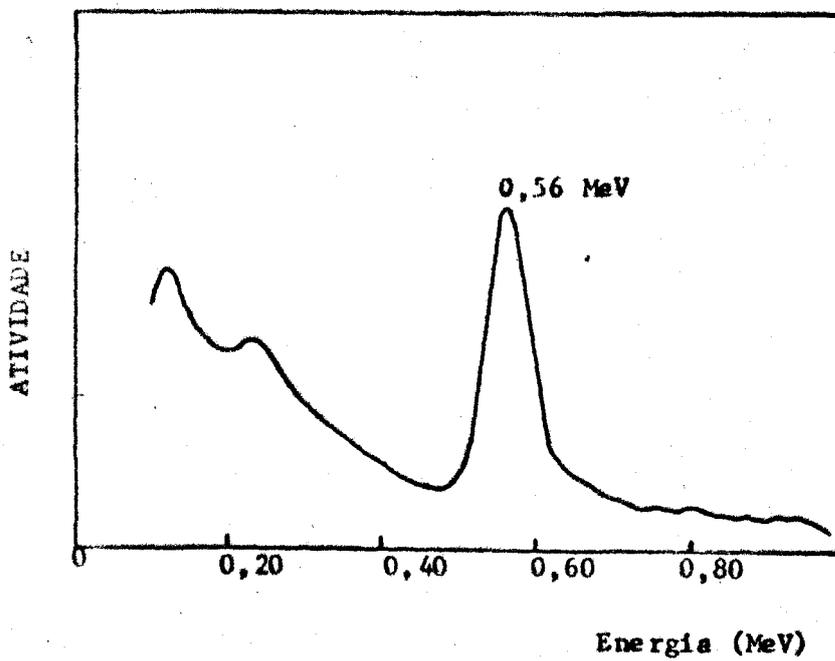
Grimanis⁽¹⁰⁾ salienta a importância da determinação simultânea de cobre e arsênio em vinhos e em amostras biológicas, devido ao papel essencial desempenhado pelo cobre como elemento-traço no metabolismo dos organismos vivos e influenciando também o sabor dos vinhos. Há ainda a possibilidade de permanência de uma toxicidade residual devida ao uso de arsênio como pesticida nas videiras.

No caso do trabalho de Grimanis⁽¹⁰⁾ o arsênio

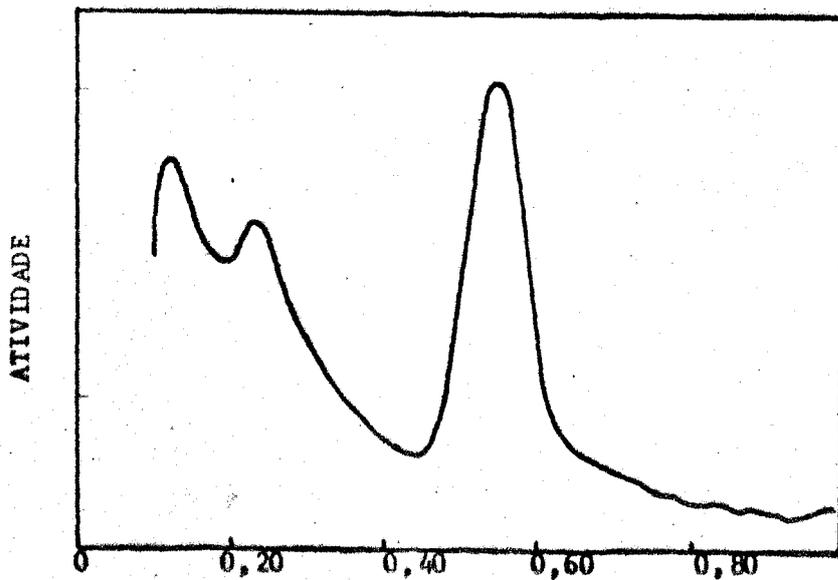
ESPECTROS DO COBRE-64 E ARSÊNIO-76



COBRE-64

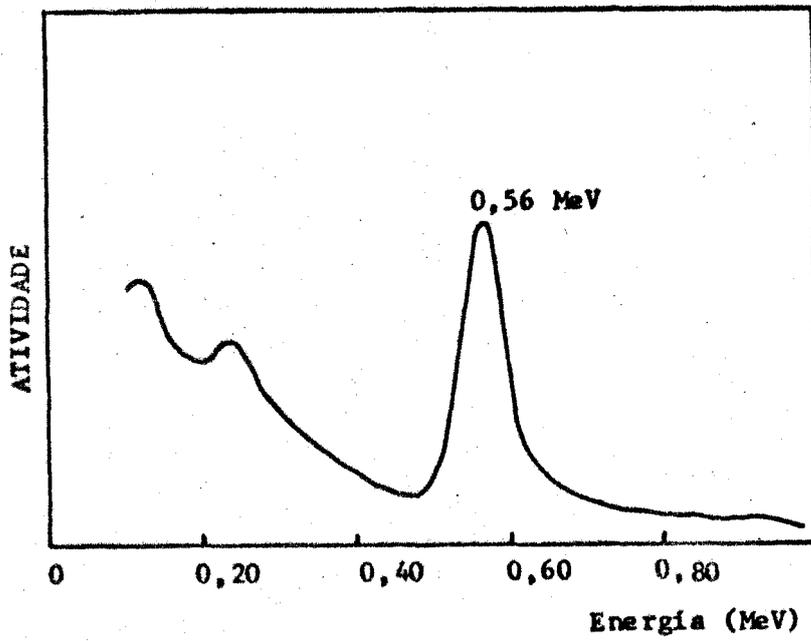


ARSÊNIO-76

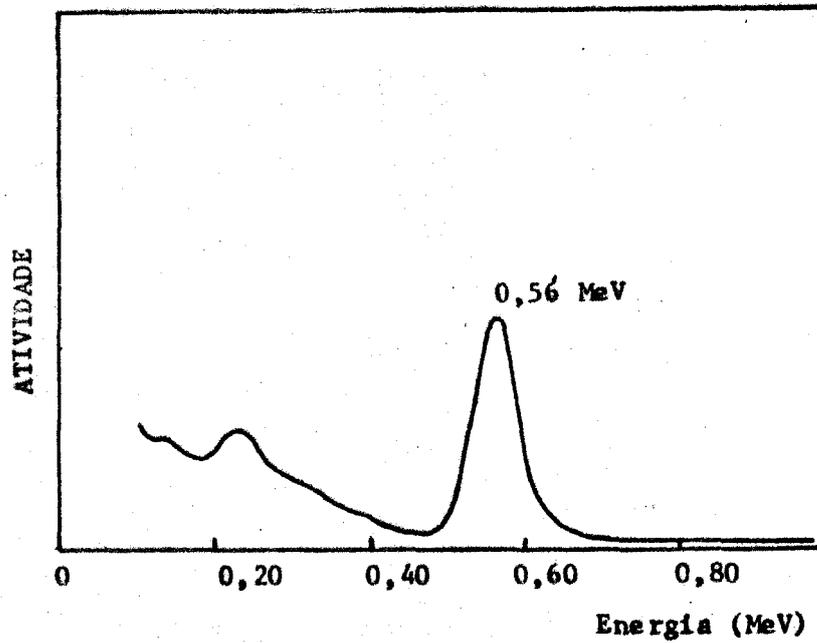


COBRE-64 e
ARSÊNIO-76
JUNTOS

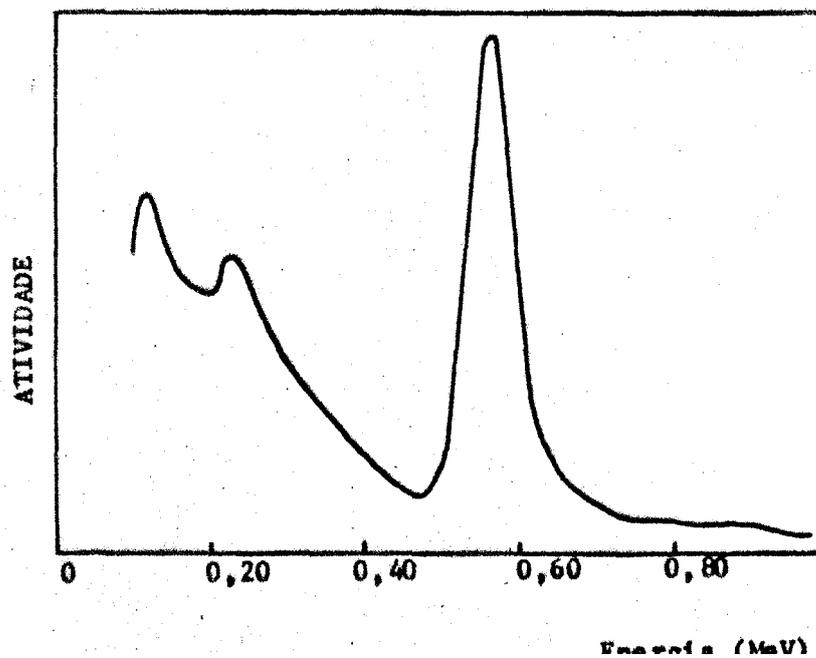
ESPECTROS DO ARSÊNIO-76 E DO ANTIMÔNIO-122



ARSÊNIO-76



ANTIMÔNIO-122



ARSÊNIO-76 e
ANTIMÔNIO-122
JUNTOS

é extraído com benzeno, (em solução 7 molar com relação ao ácido perclórico e 1 molar com relação ao ácido bromídrico), re-extraído com água, precipitado como arsênio metálico e contado em espectrômetro de raios-gama, em solução nítrica. O cobre, que na primeira parte da extração permanece na fase aquosa, é extraído com clorofórmio em presença de cupferron, re-extraído com amoníaco concentrado e precipitado como sulfeto com tioacetamida. É contado também em solução nítrica.

Grimanis e Souliotis ⁽¹¹⁾ aperfeiçoaram o método descrito, diminuindo bastante o tempo de análise, para a determinação rápida de arsênio em cobre e latão. A etapa de precipitação do arsênio é eliminada, sendo o elemento contado na própria fase benzênica.

Ganiev e colaboradores ⁽¹²⁾ determinaram arsênio, selênio e metais nobres, em concentrados de cobre-níquel, por análise por ativação, realizando a separação química dos elementos antes da contagem em analisador de NaI(Tl).

Qureshi e colaboradores ⁽¹³⁾ desenvolveram um processo para determinação simultânea de cobre, arsênio e antimônio por análise por ativação, usando tribenzilamina como agente extrator. Os comportamentos de extração foram estudados para o Sb(III), Sb(V), As(III), As(V). O processo foi aplicado à análise de uma liga de chumbo que continha cobre, arsênio e antimônio.

Adams e Hoste⁽¹⁴⁾ determinaram simultaneamente arsênio e antimônio ao lado de selênio e telúrio, por análise por ativação com nêutrons, em soluções eletrolíticas de sulfato de zinco. O arsênio e antimônio são precipitados como sulfetos e separados por destilação como cloretos.

Bobrov e Salmin⁽¹⁵⁾ desenvolveram um método para a determinação conjunta de arsênio e antimônio em baixas concentrações, também por análise por ativação. Extrai-se o arsênio como tricloreto e separa-se o antimônio por deposição, sem eletrólise, em fôlha de cobre, seguindo-se uma etapa de purificação em resina aniônica.

Maenhaut e colaboradores⁽¹⁶⁾ publicaram trabalho sôbre determinação de arsênio e antimônio em estanho. Após destilação em meio ácido bromídrico-ácido sulfúrico, o arsênio e o antimônio são precipitados com tioacetamida e o antimônio separado por deposição sôbre ferro em pó.

A análise por ativação com nêutrons, não destrutiva, também é utilizada, como no trabalho de Rudelli e colaboradores⁽¹⁷⁾, em que são analisados os picos de 0,657 MeV e 0,686 MeV dos radioisótopos arsênio-76 e antimônio-122, respectivamente, (que não são os picos principais) usando contadores de Ge-Li.

Entre os elementos prejudiciais, determinados

./.

em materiais usados para telecomunicações, estão cobre, arsênio e antimônio⁽¹⁸⁾.

Face à ocorrência conjunta e frequente quando dos processos de separações radioquímicas, dos três elementos mencionados, isto é, arsênio, antimônio e cobre e face ainda ao fato de serem muito próximas as energias dos raios gama principais dos isotópos arsênio-76, antimônio-122 e cobre-64, a saber, 0,56 MeV, 0,56 MeV e 0,511 MeV, respectivamente, o que torna difícil o problema de contagem quando não há separação química, mesmo usando contadores de Ge-Li, foi decidido estudar, no presente trabalho, um processo de separação que fôsse relativamente rápido e suficientemente simples para permitir a análise de várias amostras ao mesmo tempo (às vezes de dez a vinte amostras).

Lembrando que o cobre forma com o hidróxido de amônio complexos solúveis, não deve ocorrer coprecipitação com hidróxido férrico dentro de determinadas condições, já estudadas por Upor⁽⁸⁾ e Kolthoff⁽⁷⁾. Por outro lado, o arsênio e o antimônio deveriam ser arrastados pelo hidróxido férrico, dando uma primeira separação, sendo que uma alteração posterior de pH, ou o aumento da concentração de cations NH_4^+ , poderia, eventualmente, levar à separação do par antimônio-arsênio arrastados pelo hidróxido de ferro (III).

No presente trabalho foi verificado, após ter

sido estudada qual a melhor condição experimental para não arrastamento do cobre, que o arsênio poderia ser incorporado, praticamente de maneira completa, ao precipitado de hidróxido de ferro (III) ao passo que o antimônio coprecipitava-se apenas numa proporção de 70%.

Em seguida, investigou-se a separação do cobre e arsênio, por coprecipitação do arsênio com hidróxido férrico, quando ambos estão em concentrações de traços, e quando o cobre se apresenta em macro concentrações e o arsênio em micro-concentrações.

Uma vez desenvolvido o método de separação, para cobre e arsênio, foi escolhido um exemplo para aplicação fazendo-se a determinação simultânea, por análise por ativação, dos dois elementos em $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (reagente p.a.), em que ambos estão presentes em níveis de traços. Foi escolhido tal material para verificar o mérito do método de separação em virtude de ser conhecida a análise do material em questão relativamente a cobre e arsênio e por serem as suas proporções convenientes para o trabalho.

Aplicou-se o método também a uma amostra constituída por cabelos humanos que estiveram em contato com arsênio e cobre ativos. O problema surge quando do estudo da determinação de arsênio no cabelo, nos casos de interesse à Medicina Legal (envenenamento por arsênio), visto que a quantidade de cobre geralmente presente nos cabelos humanos (da ordem de 30 a 50 partes por milhão), é suficiente

para interferir com a determinação direta, sem separação química, do arsênio, mesmo nos casos de envenenamento, por arsênio, em que a sua proporção é grande (100 a 200 ou mais partes por milhão).

A solução mais adequada que se encontrou para o caso da separação de arsênio e antimônio foi a complexação do antimônio com ácido tartárico, que reduz o arrastamento do antimônio a níveis mais baixos que 15%, quando se precipita duas vezes o hidróxido férrico. Estudou-se a dependência entre a coprecipitação e a concentração de ácido tartárico, a qual deve ser controlada, a fim de não prejudicar a coagulação do hidróxido férrico.

O controle da percentagem de elementos arrastados pelo precipitado foi feito por meio da contagem da atividade de seus radioisótopos cobre-64, arsênio-76 e antimônio-122, de 12,8 horas, de 26,4 horas e 2,68 dias de meia-vida respectivamente. As contagens foram feitas em espectrômetro de raios gama monocanal e multicanal, ambos com cristal de iodeto de sódio. A utilização de isótopos radioativos para estudos de coprecipitação tem aumentado constantemente, pois é muito vantajosa, especialmente para elementos que se apresentam em concentrações baixas.

Far-se-á, no Capítulo seguinte, uma revisão de tema "Coprecipitação", principalmente no que diz respeito às suas aplicações radioquímicas. Em verdade, talvez a grande maioria dos traba

lhos sôbre coprecipitação, principalmente os da literatura russa, são com vistas à Radioquímica. Isso ocorre por duas razões : uma, por que é uma técnica essencialmente aplicável aos trabalhos em baixas concentrações, o que é típico dos problemas de Radioquímica; segundo, os estudos de coprecipitação envolvem a determinação de um mesmo elemento em duas fases, a saber, a fase sólida (precipitado arrastador), e a fase líquida (solução ou águas-mães). Em uma dessas fases, a sólida ou a líquida, o elemento estará em baixa quantidade ou proporção, pois esta é a finalidade da coprecipitação. Na fase em que o elemento estiver em baixa concentração a sua determinação ou medida será, de um modo geral, difícil, exigindo métodos sensíveis de determinação ou de detecção, o que é facilmente alcançado pelo uso dos isótopos radioativos.

Êsses dois fatos explicam a razão do grande desenvolvimento e do grande número de trabalhos sôbre coprecipitação nas revistas e nos problemas de Radioquímica.

CAPÍTULO II

COPRECIPITAÇÃO

No presente Capítulo, serão revistos os aspectos teóricos da coprecipitação, assim como sua importância prática, notadamente em Gravimetria e em Radioquímica.

II.1 CONCEITO

Kolthoff (19, p.122) define coprecipitação como "a contaminação de um precipitado por substâncias normalmente solúveis nas condições de precipitação".

Salutsky (20, p.748), embora salientando que a maioria dos casos que ocorrem em Química Analítica estejam compreendidos dentro dessa definição, prefere ampliá-la para incluir também aqueles casos em que os componentes formam cristais mistos e se encon

tram em concentrações suficientes para exceder seus produtos de solubilidade. É o caso, segundo o autor, da precipitação das terras raras como oxalatos, bário e rádio como sulfatos, zircônio e háfnio como fosfatos.

A maioria dos autores, no entanto, está de acôrdo com Kolthoff.

II.2 CLASSIFICAÇÃO

São reconhecidos em geral três tipos principais de coprecipitação, a saber, por Adsorção Superficial, por Formação de Cristais Mistos e por Oclusão.

II.2.1 ADSORÇÃO SUPERFICIAL

Os íons no interior de um precipitado cristalino encontram-se circundados em várias direções, de acôrdo com o seu número de coordenação, pelos íons de carga oposta da rede do cristal. Os íons situados na superfície, pelo contrário, acham-se incompletamente coordenados, possuindo uma carga elétrica residual, podendo, por isso, atrair outros íons presentes na solução em que se encontra o precipitado.

Os íons da própria rede cristalina do precipitado, serão fortemente atraídos, para fazer continuar o crescimento dos cristais.

Se um desses íons (por exemplo, anions) estiver presente em excesso na solução, a superfície adquirirá uma carga elétrica negativa, podendo atrair cations estranhos presentes na solução.

Um precipitado de sulfato de bário, por exemplo, tem uma forte tendência de atrair os cations bário e os anions sulfato. Se estes últimos estiverem presentes em excesso, os cations de impurezas que se encontrarem na solução serão atraídos à superfície para manter a neutralidade elétrica.

Da mesma forma, os precipitados coloidais exercem uma forte atração sobre seus próprios íons. Foi demonstrado experimentalmente que os sulfetos metálicos atraem intensamente os íons sulfeto e os haletos de prata os íons de prata e os demais haletos. Embora a explicação desses fatos não seja tão simples como no caso dos precipitados cristalinos, o certo é o que os colóides floculados apresentam uma carga elétrica superficial, principalmente quando depositados com excesso de reagente, e tendem a ser contaminados por íons de carga oposta.

A adsorção superficial depende de vários fatos

res, qualitativa e quantitativamente:

a) Como já foi exposto, são atraídos por um precipitado os íons de carga oposta à da superfície desse precipitado. Quando isso ocorre, quanto maior a carga do íon, mais fortemente êle é adsorvido.

b) De um modo geral, quanto mais insolúvel é o composto formado por um íon presente na solução com o íon de carga oposta do precipitado, tanto melhor é êsse íon adsorvido. Essa é a chamada regra de adsorção de Paneth-Fajans-Hahn.

c) Quanto maior é a área superficial de um precipitado, mais pronunciada a sua capacidade de adsorção. Devido a êsse fato, os precipitados coloidais comportam-se como excelentes adsorvedores, ao contrário dos cristais grandes e bem formados.

d) O envelhecimento, principalmente se acompanhado de digestão a quente, tende a diminuir a coprecipitação, devido ao decréscimo da área superficial ocasionado pela recristalização das partículas.

A variação da quantidade de substância adsorvida com a concentração pode ser muitas vezes representada pela equação empírica conhecida como isoterma da adsorção de Freundlich :

$$x/m = kc^n \quad (II.1)$$

./.

em que :

x = massa de substância adsorvida.

m = massa de adsorvedor.

c = concentração de equilíbrio.

k e n = constantes, sendo $n < 1$.

Se, na expressão (II.1) considerarmos como unitária a massa de adsorvedor, isto é, $m = 1$, teremos :

$$x = kc^n$$

Dividindo ambos os membros por c :

$$x/c = kc^{n-1}$$

Como n é um número menor que a unidade, $(n-1)$ será negativo, isto é, $n-1 = -p$ ($p > 0$). Portanto:

$$x/c = k/c^p$$

Quando as concentrações são muito baixas, isto é, quando c tender para zero, teremos :

$$\lim_{c \rightarrow 0} x/c = \lim_{c \rightarrow 0} k/c^p = \infty,$$

o que significa que a fração adsorvida torna-se muito grande quando se trabalha com concentrações baixas de substâncias.

II.2.2 FORMAÇÃO DE CRISTAIS MISTOS

Neste caso, impurezas são incorporadas à rede cristalina do precipitado, formando uma solução sólida.

Se a miscibilidade dos componentes é alta, formam-se os chamados "cristais mistos verdadeiros". H.G.Grimm e colaboradores, segundo Kolthoff⁽²¹⁾, formularam três requisitos para a formação de cristais mistos de compostos polares :

- a) O tipo de composto químico deve ser o mesmo.
- b) O tipo de rede cristalina deve ser o mesmo.
- c) As constantes paramétricas fundamentais devem ser da mesma ordem de grandeza.

Verificou-se que compostos de tipos cristalográficos diferentes também podem formar soluções sólidas, mas possuem uma miscibilidade menor. Diz-se então que esses compostos formam "cristais mistos anômalos".

No caso da Formação de Cristais Mistos prevalecem as Leis de Distribuição Homogênea ou de Distribuição Logarítmica ,

que serão examinadas a seguir.

a) LEI DE DISTRIBUIÇÃO HOMOGÊNEA

Se, de alguma forma, estabelece-se o equilíbrio entre os íons no interior do precipitado e os íons na solução, a distribuição das impurezas no precipitado será homogênea.

Em condições de equilíbrio, a distribuição de uma impureza entre o precipitado e a solução pode ser expressa pela seguinte equação :

$$(I/P)_{\text{ppt}} = D(I/P)_{\text{sol}}$$

que é a lei de distribuição homogênea de Henderson e Kracek ⁽²²⁾ e em que

I = quantidade de impureza.

P = quantidade de substância arrastadora.

D = coeficiente de distribuição homogênea.

Esse tipo de distribuição foi obtido na prática, por Chlopin ⁽²³⁾, por vigorosa agitação de uma solução supersaturada de cloreto de bário contendo quantidades muito pequenas de rádio, durante várias horas. Nessas condições, o precipitado formado inicial

./.

mente se encontra finamente dividido, a recristalização dos cristais pequenos é rápida, e cada molécula passa muitas vezes pela solução e pelo precipitado. A distribuição homogênea do rádio nos cristais de cloreto de bário foi demonstrada pela constância do coeficiente D. O mesmo resultado foi obtido, com o mesmo sistema, deixando a solução supersaturada em repouso por vários dias, até que a supersaturação fôsse completamente eliminada⁽²⁴⁾.

b) LEI DE DISTRIBUIÇÃO LOGARÍTMICA

Na maioria dos métodos de precipitação utilizados em Química Analítica, a situação de equilíbrio entre os cristais e a solução não é atingida. Como os precipitados em geral são muito pouco solúveis, a recristalização e outros processos necessários para que se estabeleça o equilíbrio são extremamente lentos.

Como resultado, as impurezas coprecipitadas são aprisionadas entre as camadas cristalinas que se depositam sucessivamente. Se os cristais crescem de um modo lento e ordenado, como na técnica de precipitação em solução homogênea, cada superfície cristalina que se forma está em equilíbrio com a solução existente naquele momento. A concentração das impurezas no precipitado varia então continuamente do centro para a periferia dos cristais, podendo a impureza estar mais concentrada perto do centro ou da superfície dos cristais. A equação que representa quantitativamente essa situação é a

chamada lei de distribuição logarítmica, de Doerner e Hoskins⁽²²⁾.

$$\log (I_o/I_f) = \lambda \log (P_o/P_f)$$

em que

- I_o = quantidade inicial da impureza na solução.
- I_f = quantidade final da impureza na solução.
- P_o = quantidade inicial da substância arrastadora na solução.
- P_f = quantidade final da substância arrastadora na solução.

Esse tipo de distribuição é a que ocorre na precipitação em solução homogênea seguida de filtração imediata de cromato de bário, em presença de rádio⁽²⁵⁾.

II.2.3 OCLUSÃO

A coprecipitação por oclusão se dá quando as impurezas são aprisionadas pela rápida deposição das sucessivas camadas do precipitado.

Salutsky^(20, p.756) atribui o fenômeno a um simples aprisionamento mecânico, enquanto Kolthoff^(19, p.123) e Hermann e Suttle^(26, p.1369) já falam em adsorção durante o crescimento dos cristais.

Kolthoff^(19, p.131) exemplifica muito bem para o caso da precipitação do sulfato de bário em presença de um excesso de cloreto de bário. Primariamente, são adsorvidos os cations de bário durante o crescimento dos cristais. Para manter a eletroneutralidade, uma quantidade equivalente de anions cloreto chega até a superfície. Se o precipitado é formado em condições tais que os cristais se desenvolvem muito lentamente, os anions sulfato substituem a maior parte dos anions cloreto. Se, no entanto, a precipitação é muito rápida, não há tempo para essa troca, e a contaminação pelos anions cloreto é bem maior.

A coprecipitação por oclusão é a causa mais comum de contaminação dos precipitados analíticos. Ocorre mais frequentemente com precipitados coloidais do que com precipitados constituídos de cristais grandes. Por exemplo, os hidróxidos e sulfetos recém precipitados contêm em geral uma certa quantidade de impurezas ocluídas, a maior parte das quais são eliminadas pelo envelhecimento.

A extensão do arrastamento por oclusão é determinada, em primeiro lugar, pela maior ou menor capacidade do íon estranho ser adsorvido, de acordo com a regra de Paneth-Fajans-Hahn. Para um determinado íon, são importantes os seguintes fatores :

Velocidade de formação do precipitado, que é função por sua vez da concentração do íon precipitado e do agente

precipitante; modo de misturar as duas soluções; presença de substâncias estranhas que afetam a solubilidade e temperatura durante a precipitação.

Se o precipitado é formado pela mistura rápida de soluções concentradas, a temperatura ambiente, ele é depositado como um colóide mais ou menos floculado, que provavelmente será bastante contaminado.

Se o precipitado é obtido de soluções razoavelmente diluídas, a temperaturas mais altas, (que são as condições analíticas clássicas) o crescimento ainda é bastante rápido, formando-se em geral cristais microscópicos.

As condições de formação de tais precipitados favorecem bastante a ocorrência de oclusão : a adsorção se dá durante o crescimento dos cristais, mas sem que se estabeleça o equilíbrio.

Se a formação do precipitado se dá muito lentamente, formam-se cristais grandes e o equilíbrio de adsorção pode ser atingido durante o crescimento. Esse tipo de precipitado é muito mais puro que aqueles obtidos nas condições analíticas comuns. Um método muito conveniente para a obtenção desse tipo de precipitado é o da precipitação em solução homogênea, em que o agente precipitante é ge

rado lentamente no seio da solução.

Durante o envelhecimento, especialmente a temperaturas mais altas, o precipitado é submetido a uma série de recristalizações, cujo resultado é a eliminação de grande parte das impurezas ocluídas.

Esse efeito foi demonstrado por Kolthoff e Halversen⁽²⁷⁾ para o sulfato de chumbo, precipitado por adição rápida de uma solução de sulfato de sódio a uma solução de nitrato de chumbo. O sal recém-precipitado continha 0,64 por cento de nitrato coprecipitado e, após um envelhecimento de 24 horas a 95°C, apenas 0,01 por cento.

A maioria dos autores classifica a formação de cristais mistos e a oclusão separadamente, enquanto Kolthoff^(19, p.122) considera "oclusão" o termo geral para o caso em que os íons estranhos são incorporados ao precipitado, quer formando uma solução sólida, quer constituindo imperfeições na rede cristalina.

Hahn⁽²⁸⁾ deu o nome de "adsorção interna" ao que a maioria dos autores atualmente chama de oclusão.

Kolthoff^(19, p.124) menciona ainda a possibilidade de formação de um composto químico entre a impureza e o precipi

pitado, embora salientando ser uma ocorrência muito rara entre os fenômenos de coprecipitação. Dessa forma, a presença de cloreto de bário ou sulfato de potássio no sulfato de bário é atribuída à formação de compostos duplos :



Hermann e Suttle (26, p.1380), por outro lado, colocam em dúvida essa hipótese, salientando que muitas vezes os fatos experimentais, que sugerem o estabelecimento de uma ligação química, podem ter uma origem puramente física, envolvendo apenas fatores estéricos.

II.3 APLICAÇÕES ANALÍTICAS DA COPRECIPITAÇÃO

Os fenômenos de coprecipitação assumem importância especial em dois casos, isto é, em Gravimetria e em Radioquímica.

Em Gravimetria, é de extrema importância a pureza do precipitado que contém a substância a ser determinada. Por

./.

isso, seria muito conveniente que o químico analista conhecesse exatamente com que tipo de coprecipitação está lidando em cada caso, para que pudesse tomar as providências necessárias para tornar mínima a quantidade de impurezas arrastadas. Como são ainda escassos os dados sobre os mecanismos de coprecipitação de um grande número de sistemas, lança-se mão de uma série de regras empíricas de precipitação.

Em geral, a precipitação é realizada em solução diluída e a quente, adicionando-se o agente precipitante lentamente e com agitação. O precipitado é envelhecido durante um certo tempo, filtrado e lavado com uma solução adequada.

Kolthoff (19, p.137) recomenda que a precipitação seja efetuada a temperatura ambiente e partindo de solução concentradas. A suspensão obtida deve ser diluída com água ou com solução de um eletrólito em que o precipitado seja mais solúvel que em água (para aumentar a velocidade de recristalização) e envelhecida por várias horas em banho quente antes da filtração.

Salutsky (20, p.764) resumiu numa tabela a influência das condições de precipitação sobre a pureza dos precipitados.

Como se pode observar na Tabela II.1, a maioria das condições não provoca aumento de pureza no caso em que se for

T A B E L A II.1(*)

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO
SÔBRE A PUREZA DOS PRECIPITADOS

C o n d i ç ã o	Forma da Impureza		
	Cristais Mistos	Adsorção Superficial	Oclusão
Solução Diluída	0	+	+
Precipitação Lenta	+	+	+
Digestão Prolongada	-	+	+
Temperatura Alta	-	+	+
Agitação	+	+	+
Lavagem	0	+	0
Reprecipitação	+	+	+

(*) - Salutsky (20, p.764).

CONVENÇÕES :

(+)- maior pureza.

(-)- menor pureza.

(0)- efeito desprezível.

nam cristais mistos. Neste caso, pode-se realizar uma reprecipitação de modo que se forme um novo composto, com o qual a impureza não é isomorfa, ou então remover o líquido sobrenadante logo após a precipitação e envelhecer o precipitado num meio que não contenha a impureza.

Como já foi visto no ítem sobre adsorção superficial, a concentrações baixas, há uma tendência para o arrastamento total pelo precipitado. Em Radioquímica, onde se trabalha com concentrações extremamente baixas de substâncias radioativas, procura-se tirar partido dessa situação.

Em alguns casos utilizam-se precipitados arrastadores para eliminar substâncias indesejáveis de uma solução. Toma-se então o cuidado de acrescentar carregadores das substâncias cujo arrastamento não é desejado, isto é, usa-se um "carregador de retenção" ("hold-back carrier").

Em outros casos a coprecipitação tem a função de concentrar elementos-traços, sem o que seria muito difícil a sua determinação ou manuseio. Micro-quantidades de radioisótopos de determinados elementos são separados, por coprecipitação, de macro-quantidades dos respectivos alvos de irradiação, constituídos por elementos diferentes dos primeiros. Por arrastamento por hidróxido férrico são separados, por exemplo, berílio de lítio, crômio (III) de vanádio (V), estrôncio de rubídio, lantânio de bário, e chumbo (II) de tálio (I) ⁽²⁹⁾.

Como já foi mencionado no Capítulo I, os precipitados mais utilizados como arrastadores são os coloidais, devido à sua grande área superficial. Dentre eles destacam-se os hidróxidos de metais tri e tetravalentes (hidróxido de ferro, hidróxido de tório), o dióxido de manganês, os sulfetos de metais fracamente eletropositivos (sulfeto de cobre e sulfeto de mercúrio) e os haletos de prata. Co precipitantes orgânicos são também, às vezes, utilizados.

O tipo de íon arrastado (cation ou anion) dependerá da natureza da carga na superfície do precipitado. O hidróxido férrico, por exemplo, abaixo de seu ponto isoelétrico (pH de 8,5 a 8,9), tem carga positiva e a pHs mais altos apresenta-se com carga negativa. Portanto, em soluções fracamente ácidas adsorverá anions e em soluções fortemente alcalinas adsorverá cations.

Um exemplo que ilustra esse fato é a separação do bário-133, produzido pela reação nuclear $(d, 2n)$, do césio⁽³⁰⁾. Primeiramente, o bário é arrastado pelo hidróxido férrico a pH 10, ficando o césio em solução. Depois de dissolvido, o hidróxido férrico é reprecipitado a pH 5,4, permanecendo então o bário no líquido sobrenadante. Verifica-se, pois, que, em determinadas faixas de pH, alguns cations são adsorvidos por um precipitado e outros não, podendo haver inversão nessa ordem de precipitação dependendo de alterar-se, propositalmente, o pH.

Baseando-se nesse fenômeno é que foram desenvolvidas, principalmente por pesquisadores russos, técnicas de separações de vários radioisótopos presentes em quantidades muito pequenas. As referências respectivas já foram apresentadas no Capítulo I.

II.4 DESENVOLVIMENTO TEÓRICOS MAIS RECENTES SOBRE COPRECIPITAÇÃO

Principalmente os radioquímicos russos têm se preocupado intensamente com o desenvolvimento de novas teorias sobre a coprecipitação e seus mecanismos.

A coprecipitação por formação de cristais mistos tem sido a mais investigada, formulando-se teorias e expressões matemáticas bastante complexas, que levam em conta muitos fatores não apresentados nos textos clássicos sobre o fenômeno.

Melikhov⁽³¹⁾ salienta que o problema básico de investigação do mecanismo de coprecipitação é o de encontrar uma relação entre a quantidade (x) de impureza adsorvida por uma massa definida (y) do macrocomponente em um momento arbitrário da precipitação (t) e a natureza do movimento macroscópico da suspensão, assim como os parâmetros do movimento molecular do microcomponente em solução, no precipitado e na interface. Para resolver esse problema, geralmente se investiga a coprecipitação dentro de uma estreita faixa de condições de precipitação, na qual a função $x = F(y, t)$ é suficientemente

simples. Assim, a coprecipitação do tipo Doerner-Hoskins e a distribuição de equilíbrio descrita pela lei de Chlopin (Henderson-Kracek), já mencionadas no presente Capítulo, foram amplamente investigadas. Em casos mais complexos de coprecipitação, é necessário obter informações seguras sobre os parâmetros que regulam o movimento das moléculas ou íons da impureza através da interface para o interior do precipitado, bem como sobre a possibilidade de descarga das moléculas coprecipitadas na solução e sua recaptura pela fase sólida. O autor afirma que praticamente não existe tal informação na literatura e que métodos de obtenção não foram ainda desenvolvidos. Propõe então um método baseado na determinação da relação dos fluxos interfaciais do microcomponente, com a composição da solução.

Melikhov e Merkulova⁽³²⁾ deduziram uma expressão que relaciona a probabilidade de formação de um núcleo que contenha P moléculas de carregador e o radioelemento a uma determinada concentração C na fase sólida:

$$\Omega_2 = \eta e^{\frac{-\Delta A}{kT}} \left(\frac{\alpha}{C_{\text{sól}}} \right)^P \exp (-[\alpha - C_{\text{sól}}] P)$$

em que :

- α = concentração ativa do radioelemento na solução.
- η = constante, na supersaturação dada.
- $-\Delta A$ = trabalho de formação do núcleo.
- k = constante de Boltzmann.

./.

Segundo os autores, para descrever corretamente o comportamento de um radioelemento durante a adsorção e deposição de uma nova camada sobre um cristal de arrastador, é necessário levar em consideração as propriedades do líquido na interface. Um líquido polar numa superfície sólida possui propriedades especiais e pode ser considerado como uma fase sólida intermediária. É necessário então usar um modelo quase-cristalino do líquido para descrever a reação do radioelemento com a superfície do cristal. O mecanismo de coprecipitação do radioelemento durante o estágio de troca de adsorção dinâmica entre a superfície e a solução e durante o estágio de deposição uniforme de uma nova monocamada na superfície do cristal de arrastador é examinado com base nesse modelo. São deduzidas relações que descrevem a distribuição de um radioelemento no volume dos cristais de carregador, sob várias condições de cristalização, bem como são examinados os casos de formação de soluções sólidas de miscibilidade finita e in finita.

Quanto à coprecipitação de elementos presentes em quantidades traços, com hidróxidos coloidais, Egorov⁽³³⁾ salienta que o desenvolvimento teórico a respeito está muito longe do nível alcançado pela teoria da transferência de microimpurezas para uma fase cristalina em formação.

Uma grande parte dos autores que tratam do assunto concorda em que seja mais conveniente usar, no caso, o termo

./.

"sorção" como o mais universal, visto que o mecanismo de transferência de micro e macro-componentes para a fase do óxido hidratado coloidal não está ainda completamente elucidado. A aplicação das isothermas clássicas de adsorção não demonstra inequivocamente um mecanismo de adsorção para o arrastamento de impurezas.

Segundo Egorov⁽³³⁾, existem três teorias contemporâneas de caráter anfotérico e sorção, sendo o critério mais importante, relativamente ao caráter anfotérico de um óxido hidratado, a sua capacidade de dissolução em ácidos e álcalis.

II.4.1 TEORIA DA PEPTIZAÇÃO

Um precipitado recém formado tem, em geral, uma superfície específica muito grande. Portanto, em meio alcalino, haverá uma absorção predominante de hidroxilas, o que pode ocasionar a peptização do precipitado e sua dissolução. Se isso não chega a ocorrer, processa-se a adsorção secundária de cations presentes na solução, pela necessidade de compensação das cargas elétricas.

Essa é a teoria já apresentada anteriormente no presente Capítulo, e que é a mais comumente abordada nos textos clássicos sobre coprecipitação.

Egorov⁽³³⁾ considera a teoria como insatisfatória em três pontos principais.

1. Não é levada em conta a natureza físico-química do sorvente e, devido a êsse fato, não se consegue explicar porque um determinado sorvente arrasta certos íons de uma solução, enquanto outro não o faz.

2. A adsorção de cations é explicada pela absorção primária de íons hidroxila, mas não é elucidado o mecanismo de absorção desses últimos.

3. Não há motivo para limitar o processo de sorção somente à superfície do gel.

II.4.2 TEORIA DO HIDROXI-ÁCIDO

De acôrdo com essa teoria, um precipitado de óxido hidratado pode ser encarado como um ácido ou base no estado sólido, pois os grupos hidroxila do precipitado podem se comportar de duas maneiras : ou se separam como um todo, ou fornecem somente íons hidrogênio à solução.

No caso geral, êsses processos ocorrem com diferentes probabilidades, que dependem da proporção de propriedades

./.

ácidas e básicas do anfólito.

Se a concentração de álcali no sistema é muito baixa para dissolver o óxido hidratado, essa separação de H^+ e OH^- ocorre somente na vizinhança imediata da matriz de anfólito. Nesse fato reside a analogia com fenômenos observados nas resinas de troca iônica. Essa semelhança aparentemente encorajou a disseminação da opinião de que os óxidos hidratados, utilizados semelhantemente a trocadores iônicos ("ion exchange hydrated oxides"), são ácidos e bases sólidos. Assim, os que apoiam o uso de isotermas de troca iônica para descrever a sorção de cations por precipitados de óxidos hidratados que apresentam propriedades ácidas, reconhecem dessa forma a teoria do hidróxi-ácido de caráter anfotérico.

As explicações dos fenômenos de sorção baseadas nessas opiniões já não têm mais os inconvenientes da teoria pura de adsorção.

Em primeiro lugar, a capacidade de um determinado hidróxido de liberar íons H^+ é uma propriedade fundamental do hidróxido e a troca de íons metálicos por íons H^+ do sorvente ocorre na extensão que pode ser prevista a partir de parâmetros termodinâmicos correspondentes.

Em segundo lugar, os compostos de sorção obti

./.

dos dessa maneira, embora não tenham composição estequiométrica (especialmente para traços de sorbato), têm uma forma química bem definida, como manganitas, titanatos, aluminatos, ferritas, etc.

Em terceiro lugar, de acordo com essas opiniões, não há necessidade de nos limitarmos à superfície do gel; um modelo tridimensional de interação entre sorvente e sorbato é válido aqui.

II.4.3 TEORIA DO HIDROXO-COMPLEXO

Dentro da estrutura da teoria dos hidroxocomplexos é possível explicar a estrutura polimérica dos óxidos hidratados e suas propriedades de sorção em relação aos eletrólitos. Nesse sentido, a teoria cobre as idéias básicas das teorias de peptização e hidroxí-ácidos, e, sendo mais universal, torna possível a criação de um sistema menos contraditório relativamente às propriedades de sorção dos óxidos hidratados.

De acordo com Egorov⁽³³⁾, a "adsorção" de íons pelos precipitados de óxidos metálicos hidratados deve ser encarada como o resultado de sua interação química com as partículas do gel. Os íons inseridos são parte da estrutura da fase sólida. Assim, são eliminadas as desvantagens de postular um mecanismo de "adsorção" para

a transferência dos micro-componentes para o coletor.

A ionização de um aquo-grupo coordenado e a sorção de um íon hidroxila não podem ser distinguidos experimentalmente, pois dão os mesmos resultados termodinâmicos de equilíbrio e, portanto, devem ser encarados como igualmente prováveis.

Em meio alcalino, há possibilidade de aumento de sorção de íons OH^- pelos óxidos hidratados. Essa sorção, que precede a solução ou peptização da fase sólida, também se dá de acordo com a teoria dos hidroxocomplexos : a absorção de OH^- não pode ser ilimitada ou indefinida, mas está relacionada ao número de coordenação do átomo metálico. Essa absorção não se limita meramente à superfície do gel, mas no caso geral se estende a todo o seu volume.

Grupos aquo e hidroxocomplexos, que são característicos dos óxidos hidratados, assim como íons hidroxocomplexos poliméricos, podem aparecer como centros de eliminação de prótons. Como os íons hidrogênio podem ser substituídos pelos cátions de alguns metais, em uma faixa muito grande de concentrações, em meio alcalino essa substituição será mais extensa, de acordo com a lei da ação das massas. Esse processo de troca iônica no gel deve ser considerado como tridimensional.

Portanto, segue que muitas vezes opiniões con

./.

traditórias sôbre as razões para a transferência de impurezas iônicas para uma fase de óxido hidratado não são essencialmente alternativas. Nesse sentido, a teoria eletroquímica de sorção e a teoria de troca iônica são termodinamicamente equivalentes e, mais ainda, de acôrdo com a teoria dos hidroxocomplexos, os dois processos podem se dar paralela e independentemente.

De acôrdo com essas idéias, não se deve supor uma concordância satisfatória com uma determinada equação de sorção, que foi deduzida de algumas premissas termodinâmicas definidas e de um modelo do mecanismo do processo.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

No presente Capítulo, será apresentada a parte experimental referente ao estudo da separação de cobre e arsênio e de arsênio e antimônio por coprecipitação do arsênio com hidróxido férrico, visando à determinação simultânea desses pares de elementos por análise por ativação.

O Capítulo III está dividido em :

- III.1 - Reagentes Utilizados.
- III.2 - Método de Irradiação.
- III.3 - Contagem.
- III.4 - Separação de Cobre e Arsênio.
 - III.4.1 - Estudo das Condições de Separação.
 - III.4.2 - Análise de Amostras Artificiais e da Amostra de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- III.5 - Separação de Arsênio e Antimônio.

III.1 - REAGENTES UTILIZADOS

Todos os reagentes utilizados foram de "grau analítico".

Solução de Nitrato de Cobre

As soluções de nitrato de cobre foram preparadas por dissolução de cobre eletrolítico em HNO_3 a 50%.

Solução de Cloreto Férrico

As soluções de cloreto férrico foram preparadas por dissolução do $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água e ácido clorídrico. Mantenha-se o pH baixo, para evitar a precipitação do ferro.

Hidróxido de Amônio

Utilizou-se o hidróxido de amônio concentrado ou a 50%.

Solução de Cloreto de Amônio

Preparada por dissolução do sal em água. Utilizou-se solução 4 M para a separação e 1 M para a lavagem.

Solução de Bórax 0,01 M (tampão)

As soluções de bórax 0,01 M foram preparadas por dissolução do borato de sódio em água desionizada e recém-fervida.

Solução de Ácido Tartárico

Preparada por dissolução do ácido tartárico em água. Para cada série de experiências preparava-se uma nova solução, devido ao desenvolvimento de microrganismos.

III.2 - MÉTODO DE IRRADIAÇÃO

O cobre era irradiado em solução (nitrato), em ampola de quartzo colocada dentro de recipiente apropriado de alumínio ("coelho"), por oito horas, em um fluxo de nêutrons de 10^{12} a 10^{13} n/cm².s, no reator do Instituto de Energia Atômica. Após a irradiação, tomava-se uma alíquota da solução ativa e levava-se à concentração desejada.

O arsênio era irradiado na forma de trióxido (As_2O_3), durante o mesmo tempo e nas mesmas condições do cobre. Dissolvia-se o óxido ativado, com hidróxido de sódio a 40% ou com água régia, e levava-se à concentração desejada.

O antimônio era irradiado como metal, também por oito horas, e dissolvido após a irradiação com água régia.

III.3 - CONTAGEM

Os aparelhos utilizados para contagem das atividades das amostras foram espectrômetros de raios gama mono e multicanal, ambos com cristal de iodeto de sódio.

As amostras foram quase sempre contadas em fase líquida, tomando-se o cuidado de levar padrões e amostras ao mesmo volume, para evitar erros decorrentes da diferença de geometria.

O espectrômetro monocanal Nuclear-Chicago, modelo 1820 A, acoplado a um cristal de iodeto de sódio de 5,1 x 4,4 cm, tipo poço, foi usado quando se trabalhava somente com um elemento ativo. O aparelho em todos os casos registrava a área sob a curva de atividade em função da energia dos raios gama, a partir da energia de 0,400 MeV (para os radioisótopos cobre-64, arsênio-76, e antimônio-122), o que cobre toda a área correspondente aos picos principais dos radioisótopos. Quando se trabalhava com mais de um radioisótopo, utilizava-se o espectrômetro de raios gama de 400 canais (Modelo TMC-402) acoplado a um cristal de iodeto de sódio de 5,1 x 4,4 cm, tipo poço, e a área correspondente ao pico de raios gama que interessava de cada elemento, era integrada entre limites convenientes.

O tempo de contagem era, em geral, de dez minutos. As contagens variavam entre 10^2 e 10^5 contagens por minuto, sendo mais frequentemente da ordem de grandeza de 10^4 contagens por minuto.

A percentagem de elemento ativo em cada fase era calculada comparando-se a atividade da fase (ou de uma alíquota dessa fase) com a atividade original colocada (ou com uma parte conhecida dessa atividade). Procurou-se sempre contar as amostras e padrões com a mesma ordem de grandeza de atividade.

III.4 - SEPARAÇÃO DE COBRE E ARSÊNIO POR COPRECIPITAÇÃO DO ARSÊNIO COM HIDRÓXIDO FÉRRICO

No Capítulo I, apresentou-se resumos de uma série de trabalhos referentes à determinação simultânea de cobre e arsênio por análise por ativação.

Em alguns deles, empregam-se os métodos clássicos de separação de arsênio, tais sejam, a destilação como tricloreto ou a precipitação como sulfeto. Grimanis e Souliotis⁽¹¹⁾ chamam a atenção para o fato de que o método de destilação é bastante lento, enquanto que a precipitação do arsênio como sulfeto pelo ácido sulfídrico sofre a interferência de muitos elementos.

Em trabalhos mais recentes, utilizou-se a extração por solvente (benzeno ou tribenzilamina), como meio de separar o arsênio. O método conduz a resultados bastante satisfatórios e pode se tornar muito rápido se o arsênio, no caso de separações radioquímicas, fôr contado na própria fase benzênica⁽¹¹⁾.

O arsênio está entre as impurezas metálicas comumente determinadas em cobre (ao lado de ferro, níquel, chumbo, bigmuto e antimônio). No procedimento convencional, os elementos são separados do cobre por coprecipitação com hidróxido férrico⁽³⁴⁾. Depois de dissolver o precipitado com ácido clorídrico, o arsênio e o antimônio são separados por destilação e determinados pelo método de Gutzeit (se presentes em micro-quantidades), ou por titulação com bromato de potássio.

Nos trabalhos de Kolthoff e Moskovitz⁽⁷⁾ e Upor e colaboradores⁽⁸⁾, fôram estabelecidas as condições de concentração de amoníaco e sais de amônio em que o cobre sofre um arrastamento mínimo pelo hidróxido férrico. Kolthoff estudou os casos em que o cobre está presente em concentrações normais (10^{-2} M), enquanto Upor voltou sua atenção para situações em que vários elementos (além do cobre), se encontram em concentrações baixas (10^{-5} M). Upor demonstrou, por meio do uso de traçadores radioativos, a aplicabilidade da separação por coprecipitação, à análise de rochas. O autor desenvolveu um método para a determinação de pequenas quantidades de zinco em rochas, utilizando a coprecipitação com hidróxido férrico para eli

minar vários elementos interferentes, como manganês, estanho, chumbo e bismuto, permanecendo o zinco, que forma complexos amoniacaís, em solução.

No presente trabalho, partindo das conclusões de Kolthoff e Upor, assim como do fato de que o arsênio em baixas concentrações é bem arrastado pelo hidróxido férrico, estudou-se a possibilidade de determinação simultânea dos dois elementos por análise por ativação, utilizando como método de separação a coprecipitação com hidróxido férrico. Uma das grandes vantagens desse método é a rapidez e a facilidade de operação.

Neste Capítulo será apresentada a parte experimental referente ao estudo das condições de separação, assim como à análise de amostras artificiais e de uma amostra de um reagente p.a., (Carlo Erba), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

O procedimento experimental aqui delineado para a separação de cobre e arsênio foi praticamente o mesmo que se utilizou para a separação de arsênio e antimônio. As pequenas modificações introduzidas serão apresentadas no item III.5, que trata especificamente da separação de arsênio e antimônio.

Nos experimentos preliminares, trabalhava-se com os elementos ativos separadamente, pois os picos correspondentes

a seus raios gama principais se superpõem, como já foi visto na Figura I.1. Dessa forma, colocava-se o cobre ativo em presença de arsênio inativo e o arsênio ativo em presença de cobre inativo, para estudar o arrastamento dos dois elementos pelo hidróxido férrico. Depois de estabelecidas as condições de separação, preparava-se as amostras artificiais para análise com os isótopos radioativos dos dois elementos.

Soluções dos dois elementos, ativos ou inativos, eram colocadas dentro de tubos de centrífuga de polipropileno (de 15 ml de capacidade, na maioria dos casos) seguidas de um certo volume das soluções de cloreto de amônio e de amoníaco. O ferro era precipitado por adição rápida da solução de cloreto férrico, à temperatura ambiente. Esse método conduz à formação de um precipitado de grande área superficial. O procedimento normalmente adotado em química analítica, que consiste na precipitação a quente, tem o objetivo justamente de eliminar as impurezas arrastadas, como consequência do "envelhecimento" mais rápido promovido pelo aumento de temperatura. Media-se o pH, após a precipitação do ferro, em medidor de pH, Philips PR 9400, calibrado com tampão de bórax 0,01 M.

Um problema que preocupa bastante os químicos que trabalham em micro-análise é a adsorção pelas paredes dos recipientes. Eichholz e colaboradores⁽³⁵⁾, estudando a adsorção de íons dos radioisótopos césio-137, estrôncio-90, ítrio-91, cério-144, e outros, concluíram que, para a maioria dos elementos estudados, as per

das por arrastamento são tão pequenas que podem ser desprezadas. Segundo os mesmos autores, o abaixamento do pH reduz essas perdas consideravelmente, o que já havia sido observado também por Lima⁽³⁶⁾ para o bismuto radioativo.

Eichholz afirma que, ao contrário do que geralmente se acredita, os recipientes de plástico (polipropileno) adsorvem mais a maioria dos elementos estudados, com exceção de rutênio e zircônio, do que os recipientes de vidro. Novikov e colaboradores⁽³⁷⁾, em trabalho sobre a separação de sódio, magnésio e alumínio, preferiram trabalhar com recipientes de polietileno, por considerar que tais recipientes adsorvem menos os íons presentes em solução que os recipientes de vidro.

De tudo isso se conclui que a maior ou menor adsorção pelo plástico e pelo vidro depende muito do elemento com que se está trabalhando e da composição da solução, pois as composições do polietileno e do polipropileno não são tão diferentes ao ponto de justificar uma diferença tão grande no comportamento.

No presente trabalho, as soluções contendo elementos em baixas concentrações estiveram em contato com recipientes de plástico (polipropileno) e de vidro. Procurou-se sempre que possível, acrescentar carregadores dos elementos presentes em baixas concentrações e abaixar o pH das soluções para minimizar as perdas por adsorção.

./.

A técnica de centrifugação foi utilizada por ser mais conveniente, no caso, do que a filtração, em que o papel de filtro pode funcionar também como adsorvedor.

Os dados da Tabela III.1 mostram que, mesmo após a lavagem do papel de filtro (Düren 640 W) com NH_4OH a 50%, uma certa percentagem de cobre na forma de complexo amoniacal não é removida, quando se passa apenas a solução contendo cobre, pelo papel de filtro. A percentagem não removida é tanto maior quanto menor a concentração de cobre.

Após a centrifugação, que teve em quase todos os casos a duração de 10 minutos, a 1600 rotações por minuto, tomavam-se alíquotas do líquido sobrenadante, que eram colocadas em tubos de contagem apropriados. Para cada série de amostras, preparava-se um padrão com os mesmos reagentes, excetuando o cloreto férrico, que era substituído por igual volume de água, e tomavam-se alíquotas de mesmo volume que o das amostras. Dessa forma, podia-se comparar diretamente a atividade de amostras do líquido sobrenadante com a do padrão.

Os precipitados, depois de eliminado o líquido sobrenadante, eram contados no próprio tubo de centrífuga, ou, quando sua atividade era muita alta, dissolvidos com ácido clorídrico ou ácido nítrico e levados a um volume conveniente, tomando-se, após isso, alíquotas para contagem.

T A B E L A III.1PERCENTAGEM DE COBRE RETIDO NO
PAPEL DE FILTRO, POR ADSORÇÃO

Concentração de cobre (Molaridade)	Percentagem de cobre no papel
$7,7 \times 10^{-2}$	0,7
$5,0 \times 10^{-2}$	0,7
$3,0 \times 10^{-2}$	1,2
$1,4 \times 10^{-2}$	2,0
$7,1 \times 10^{-3}$	1,9
$3,7 \times 10^{-3}$	2,9

III.4.1 - ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE SEPARAÇÃO

Os resultados, em percentagens e em massas, obtidos nos primeiros experimentos realizados com cobre ativo (cobre-64), em presença de arsênio inativo, encontram-se na Tabela III.2. As condições experimentais fôram muito próximas às utilizadas por Upor para que ocorresse um arrastamento mínimo do cobre. É importante observar que, da massa total de cobre, de 10 mg, apenas uma quantidade muito pequena, da ordem de microgramas, era ativada (traçador).

A concentração do hidróxido de amônio, indicada nas Tabelas, foi sempre calculada sem levar em conta a complexação do cobre, e a presença de outras espécies em solução, ou seja, tomou-se para o cálculo a quantidade de amoníaco inicialmente colocada na solução.

Nas mesmas condições anteriores, foi realizado um experimento com arsênio ativo (arsênio-76), determinando-se então a distribuição desse elemento entre a fase líquida e o precipitado. As soluções de arsênio fôram preparadas por dissolução do trióxido em NaOH 40%, permanecendo o arsênio então na valência 3. Os resultados estão apresentados na Tabela III.3.

Não é possível determinar o arsênio em presença do cobre nessas condições. Mesmo no precipitado, no qual a quase

T A B E L A III.2

DISTRIBUIÇÃO DO COBRE, NA FORMA DE
COMPLEXO AMONÍACAL, ENTRE A FASE
LÍQUIDA E O PRECIPITADO

<u>P e r ç e n t a g e m</u>			<u>M a s s a</u> (mg)		
<u>No Líqui</u> <u>do</u>	<u>No Precipitado</u>		<u>No Líqui</u> <u>do</u>	<u>No Precipitado</u>	
	<u>Sem Lava</u> <u>gem</u>	<u>Lavagem</u> <u>com</u> <u>Água</u>		<u>Sem Lava</u> <u>gem</u>	<u>Lavagem</u> <u>com</u> <u>Água</u>
96,6	6,5	5,5	9,7	0,6	0,5
96,6	9,1	7,0	9,7	0,9	0,7
98,2	9,8	7,6	9,8	1,0	0,8
98,3	8,4	-	9,8	-	-
98,1	8,0	-	9,8	-	-

Condições Experimentais :

Massa de cobre	=	10 mg.
Massa de arsênio	=	0,35 µg.
Massa de ferro	=	9,6 mg.
Concentração de NH ₄ OH	=	1,5 M.
Concentração de NH ₄ Cl	=	1,2 M.
pH	=	9,3.
Volume final	=	10 ml.

T A B E L A III.3

DISTRIBUIÇÃO DO ARSÊNIO ENTRE A
FASE LÍQUIDA E O PRECIPITADO

<u>P e r c e n t a g e m</u>			<u>M a s s a</u> (μ g)		
<u>No Líqui</u> <u>do</u>	<u>No Precipitado</u>		<u>No Líqui</u> <u>do</u>	<u>No Precipitado</u>	
	<u>Sem Lava</u> <u>gem</u>	<u>Lavagem</u> <u>com</u> <u>Água</u>		<u>Sem Lava</u> <u>gem</u>	<u>Lavagem</u> <u>com</u> <u>Água</u>
0,8	103,8	95,5	0,0027	0,36	0,33
0,8	99,2	96,3	0,0029	0,35	0,34
0,8	101,2	97,5	0,0029	0,35	0,34
1,0	104,6	-	0,0035	0,37	-
0,9	103,4	-	0,0030	0,36	-

Condições Experimentais :

Idênticas às da Tabela III.2.

totalidade do arsênio se acha presente, a massa de cobre é ainda de 1500 a 2400 vezes maior que a de arsênio, aproximadamente. Nesta situação, a área correspondente ao pico principal do arsênio (0,56 MeV) é completamente mascarada pela do cobre, (0,511 MeV) no cintilador de iodeto de sódio. A contagem, em termos de área, correspondente à massa de cobre que permanece no precipitado, seria da ordem de $2,0 \times 10^7$ contagens por minuto, em média, caso toda a massa de cobre inicial (10 mg) houvesse sido ativada, enquanto que a contagem correspondente ao arsênio que é arrastado pelo precipitado é, em média, de aproximadamente $2,2 \times 10^4$ contagens por minuto. Com essa relação de áreas, é impossível determinar o arsênio no precipitado, em presença do cobre. A área correspondente ao arsênio seria cerca de 1000 vezes menor que a do cobre. Este é o caso em que o arsênio se apresenta como impureza em matriz de cobre. Os cálculos foram feitos para um tempo de decaimento de 24 horas.

Realizou-se então uma outra série de experimentos, com maior concentração de amoníaco, o que deveria levar a um menor arrastamento ainda do cobre pelo precipitado. Os resultados acham-se resumidos na Tabela III.4.

Mesmo com maior concentração de amoníaco, a massa de cobre no precipitado ainda é de tal ordem que impede a determinação do arsênio, sendo a área correspondente ao pico principal do cobre aproximadamente 54 vezes maior que a do arsênio, no precipitado. Toporescu e Celoso e Levy, segundo Kolthoff⁽⁷⁾, já haviam verificado ./.

T A B E L A III.4

DISTRIBUIÇÃO DE COBRE E ARSÊNIO
ENTRE A FASE LÍQUIDA E O PRE-
CIPITADO, A CONCENTRAÇÃO MAIOR
DE AMONÍACO

C o b r e (mg)				A r s ê n i o (µg)	
No Líquido		No Precipitado		No Precipitado	
Percentagem	Massa	Percentagem	Massa	Percentagem	Massa
99,3	9,9	5,9	0,6	101,7	0,36
98,5	9,8	6,4	0,6	98,3	0,34
99,5	9,9	6,0	0,6	96,1	0,34
97,8	9,8	5,9	0,6	100,4	0,35

Condições Experimentais :

Massa de cobre	=	10 mg.
Massa de arsênio	=	0,35 µg.
Massa de ferro	=	9,6 mg.
Concentração de NH_4OH	=	2,5 M.
Concentração de NH_4Cl	=	1 M.
pH	=	9,5.
Volume final	=	14 ml.

que, a partir de uma certa concentração, o acréscimo de amoníaco tem influência muito pequena sôbre o arrastamento do cobre.

Tentou-se então utilizar o recurso da reprecipitação. Em um nôvo experimento, reprecipitou-se duas vêzes o ferro, após dissolução com algumas gôtas de HCl concentrado, tomando o cuidado de, a cada precipitação, acrescentar uma quantidade conveniente de cloreto de amônio. A massa inicial de cobre era, no caso, aproximadamente 1000 vêzes maior que a de arsênio.

Estudou-se nessas condições, o comportamento tanto do cobre quanto do arsênio, trabalhando ainda com os isótopos radioativos separadamente. Os resultados da Tabela III.5 mostram que, mesmo com duas reprecipitações do ferro, a massa de cobre é ainda oito vêzes maior que a de arsênio. A área correspondente à massa de cobre que permanece no precipitado é aproximadamente 3,6 vêzes maior que a correspondente ao arsênio, após um tempo de decaimento de 24 horas, impedindo a determinação desse elemento no precipitado, por contagem em cintilador de iodeto de sódio.

Nesse último experimento, trabalhou-se com o arsênio na valência 5 (preparado por dissolução do As_2O_3 em água régia), verificando-se que os resultados, para o arrastamento do arsênio pelo hidróxido férrico, são praticamente os mesmos que os obtidos com o elemento no estado de oxidação 3 (preparado por dissolução do As_2O_3 em hidróxido de sódio).

TABELA III.5

ARRASTAMENTO DO ARSÊNIO E DO COBRE
PELO PRECIPITADO, APÓS DUAS REPRESENTAÇÕES DO HIDRÓXIDO FÉRRICO

<u>A r s ê n i o</u>		<u>C o b r e</u>	
Percentagem	Massa (μg)	Percentagem	Massa (μg)
103,9	9,27	0,7	70
103,5	9,23	0,7	70
102,2	9,12	0,7	70

Condições Experimentais :

Massa de arsênio	= 8,92 μg .
Massa de cobre	= 10 mg.
Massa de ferro	= 9,6 mg.
Concentração de NH_4OH	= 1,7 - 5 M.
Concentração de NH_4Cl	= 1,3 M.
pH	= 9,3 - 9,7.
Volume final	= 9 ml.

Examinou-se a seguir o caso em que cobre e arsênio se encontram em concentrações muito baixas (Tabelas III.6 e III.7). Como já foi visto no Capítulo I, ocorre na prática, muitas vezes, a necessidade da determinação conjunta dos elementos, tendo sido a análise por ativação, aliada a técnicas de separação química, já utilizada com esse fim. Os resultados da separação por coprecipitação foram bastante satisfatórios, sendo a determinação do cobre no líquido e do arsênio no precipitado perfeitamente viável.

Na fase líquida, a área correspondente ao pico principal do cobre, em contagens por minuto, é cerca de 115 vezes maior que a correspondente ao pico principal do arsênio, após um tempo de decaimento de 24 horas. No precipitado, a área para o arsênio é aproximadamente 150 vezes maior que para o cobre.

III.4.2 - ANÁLISE DE AMOSTRAS ARTIFICIAIS E DA AMOSTRA DE $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

A próxima etapa foi a análise de uma amostra artificial contendo os dois elementos ativados. Após a separação das fases sólida e líquida, o precipitado foi lavado com NH_4Cl 1 M e o líquido de lavagem acrescentado ao primeiro líquido sobrenadante.

Os resultados foram bastante satisfatórios, como mostra a Tabela III.8. As soluções de arsênio nesse experimento e nos seguintes, foram preparadas por dissolução do As_2O_3 em água régia.

./.

T A B E L A III.6

DISTRIBUIÇÃO DO COBRE ENTRE A
FASE LÍQUIDA E O PRECIPITADO,
A BAIXAS CONCENTRAÇÕES

C o b r e					
No Líquido		No Precipitado			
Porcentagem	Massa (µg)	Sem Lavagem		Lavagem com NH ₄ Cl	
		Porcentagem	Massa (µg)	Porcentagem	Massa (µg)
97,8	24	5,2	1,3	1,8	0,4
100,6	25	5,7	1,4	2,0	0,5
99,6	25	5,2	1,3	1,7	0,4

Condições Experimentais :

Massa de cobre	=	25 µg.
Massa de arsênio	=	35 µg.
Massa de ferro	=	9,6 mg.
Concentração de NH ₄ OH	=	2,7 M.
Concentração de NH ₄ Cl	=	1 M.
pH	=	9,5.
Volume final	=	11 ml.

T A B E L A III.7

DISTRIBUIÇÃO DO ARSÊNIO ENTRE A
FASE LÍQUIDA E O PRECIPITADO, A
BAIXAS CONCENTRAÇÕES

A r s ê n i o					
No Líquido		No Precipitado			
Percen- tagem	Massa (μg)	Sem Lavagem		Lavagem Com NH_4Cl	
		Percen- tagem	Massa (μg)	Percen- tagem	Massa (μg)
0,4	0,1	102,9	36	97,2	34
0,3	0,1	102,7	36	96,9	34
0,2	0,1	104,0	37	99,5	35

Condições Experimentais : idênticas às da Tabela III.6.

T A B E L A III.8

RESULTADOS DA ANÁLISE DE AMOS-
TRAS SINTÉTICAS CONTENDO COBRE
E ARSÊNIO ATIVOS

Amostra	Massa de Co- bre (µg)	Massa de Arsênio (µg)
1	13,5	9,45
2	12,7	9,60
3	12,7	9,60
4	13,2	9,45
5	13,5	9,30

Condições Experimentais :

Massa de cobre colocada = 14,0 µg.
Massa de arsênio colocada = 9,98 µg.
Massa de ferro = 9,6 mg.
Concentração de NH_4OH = 4,3 M.
Concentração de NH_4Cl = 1,7 M.
Volume final = 7,2 ml.

A discussão mais detalhada será feita no Capítulo IV.

Realizou-se um outro experimento semelhante, acrescentando os traçadores de cobre e arsênio a uma certa quantidade de cabelo, dissolvendo a amostra e processando como anteriormente. O motivo da escolha do cabelo para a análise foi o de já ter surgido, como se mencionou no Capítulo I, necessidade da determinação simultânea do arsênio e do cobre, naquele material, por análise por ativação.

Para isso, lavou-se bem o cabelo com acetona e água, secou-se e pesou-se. Acrescentou-se os traçadores de arsênio e cobre, ácido sulfúrico e ácido nítrico concentrados, e aqueceu-se em banho-maria até a completa dissolução do cabelo. Em seguida, adicionou-se os outros reagentes necessários à precipitação do hidróxido férrico. Separou-se as fases por centrifugação, lavando o precipitado com NH_4Cl 1 M. Na Tabela III.9, estão apresentados os dados correspondentes.

Analisou-se também uma amostra constituída de um reagente p.a., (Carlo Erba), o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cuja composição, em termos de nível máximo de impurezas (em percentagens), é a seguinte, de acordo com o fabricante do reagente :

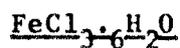
T A B E L A III.9

EXPERIÊNCIA COM SEPARAÇÃO DE COBRE
E ARSÊNIO EM CABELO

Massa de Cobre (μg)		Massa de Arsênio (μg)	
Colocada	Encontrada	Colocada	Encontrada
9,81	9,73	8,92	8,26
9,81	9,58	8,92	7,90
9,81	9,31	8,92	8,32

Condições Experimentais :

Massa de cabelo	= 24 a 25 mg.
Massa de ferro	= 9,6 mg.
Concentração de NH_4Cl	= 1,1 M.
pH	= 9,5.
Volume final	= 34 a 42 ml.



<u>E l e m e n t o</u>	<u>Percentagem</u>
C o b r e	0,006
A r s ê n i o	0,001
Z i n c o	0,003
Álcalis e Alcalino-Terrosos	0,05

A amostra de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi irradiada por oito horas, dentro de envelope plástico, juntamente com os padrões de cobre e arsênio. Após a irradiação, transferiu-se a amostra para um tubo de centrífuga, acrescentou-se cloreto de amônio e precipitou-se o ferro com amoníaco.

Centrifugou-se, lavou-se com NH_4Cl 1 M, juntou-se o líquido sobrenadante ao líquido de lavagem. Precipitou-se então o cobre como sulfeto, acrescentando sulfeto de amônio à solução quente. Essa precipitação foi realizada em virtude da diluição a que foi levado o cobre, o que tornaria a atividade da alíquota, tomada para a contagem, muito baixa. Deixou-se decantar por uma hora e filtrou-se a vácuo (papel Dührén 640 D). O papel de filtro com o precipitado foi transferido para um tubo de contagem e sua atividade medida no cintilador de iodeto de sódio. O precipitado de hidróxido férrico foi dissolvido em ácido clorídrico e transferido para um balão de 25 ml, tomando-se 2 ml para contagem. Os resultados encontram-se na ./.

Tabela III.10.

A presença de elementos que podem causar interferências na análise será discutida no Capítulo IV.

III.5 - SEPARAÇÃO DE ARSÊNIO E ANTIMÔNIO POR COPRECIPITAÇÃO DO ARSÊNIO COM HIDRÓXIDO FÉRRICO

A determinação conjunta de arsênio e antimônio por análise por ativação não destrutiva, utilizando contadores de cintilação de iodeto de sódio, é mais crítica ainda que a de cobre e arsênio, em virtude da proximidade ainda maior dos picos correspondentes às energias dos raios gama principais dos dois elementos (conforme Figura I.2).

Alguns autores⁽¹⁷⁾ têm utilizado contadores de Ge-Li para essa determinação, tomando os picos de 0,657 MeV (As-76) e 0,686 MeV (Sb-122), que praticamente não aparecem quando se usa iodeto de sódio. A desvantagem do Ge-Li é a sua baixa eficiência, que não permite a determinação de elementos presentes em concentrações muito pequenas.

Os métodos analíticos comuns de separação de arsênio e antimônio são a destilação do tricloreto de arsênio e a precipitação do arsênio como sulfeto, ambos os processos realizados em solução concentrada em relação ao ácido clorídrico. ./.

T A B E L A III.10

RESULTADOS DA ANÁLISE DO $FeCl_{3 \cdot 6}H_2O$

Porcentagem de Elemento	
C o b r e	A r s ê n i o
0,00017	0,00035

Condições Experimentais :

Massa de $FeCl_{3 \cdot 6}H_2O$ = 151,74 mg.

Concentração de NH_4Cl = 1,4 M.

pH = 10.

Volume final = 43 ml.

No Capítulo I, foram mencionados alguns trabalhos em que se alia a separação química à análise por ativação. Os métodos utilizados foram : a destilação do arsênio como tricloreto, a extração por solvente, a deposição do antimônio sobre folha de cobre ou sobre ferro em pó.

A troca iônica também tem sido utilizada para esse fim⁽³⁸⁾. A solução ácida contendo arsênio e antimônio é percolada através de uma coluna de resina aniônica (na forma cloreto), sendo o arsênio eluído com HCl 4 M e o antimônio com uma mistura de NH_4F 2,7 M e HCl 0,4 M.

O arsênio (III) pode ser separado do antimônio (III), com bons resultados, por cromatografia em papel⁽³⁹⁾.

Durante um experimento em que se procurava determinar arsênio numa amostra de cobre metálico que continha também antimônio, verificou-se que, ao contrário do esperado, o arrastamento do antimônio pelo hidróxido férrico dava-se em menor extensão que o do arsênio (cerca de 70% do antimônio era arrastado). Esse fato foi verificado utilizando-se contador de Ge-Li. Vislumbrou-se então a possibilidade de desenvolver um método de separação dos dois elementos por coprecipitação e passou-se a realizar uma série de experimentos tendo em vista esse objetivo. Procedeu-se inicialmente da mesma forma que nos experimentos com cobre e arsênio, isto é, trabalhando com

os isótopos radioativos separadamente. Para o antimônio, acompanhou-se a atividade do isótopo antimônio-122, de 2,68 dias de meia-vida.

A determinação da percentagem de antimônio ar rastada foi feita sempre por contagem do precipitado, depois de cen trifugado e separado do líquido sobrenadante.

No primeiro experimento, estabeleceram-se con dições semelhantes àquelas em que se trabalhava com cobre e arsênio, e nas quais já se sabia que o arsênio era quase completamente arra stado.

Pelos dados da Tabela III.11, pode-se observar que o arrastamento do antimônio esteve em torno de 75%.

Verificou-se a seguir que um aumento no pH fa vorecia a permanência do antimônio na fase líquida (Tabela III.12). Co mo a presença de cloreto de amônio implica, no caso, em abaixamento do pH, experimentou-se eliminá-lo para trabalhar a um pH mais alto.

Nessas condições, testou-se também o arra stamento do arsênio-3 e a lavagem dos precipitados com NH_4Cl 1 M e NH_4OH a 50% (Tabela III.13). A lavagem com NH_4OH a 50% tem praticamen te o mesmo efeito que a lavagem com NH_4Cl 1 M para o antimônio, mas tem a desvantagem de eliminar mais arsênio do precipitado.

T A B E L A III.11ARRASTAMENTO DO ANTIMÔNIO PELO
HIDRÓXIDO FÉRRICO

A m o s t r a	Percentagem arras tada
1	76,9
2	73,8
3	75,4

Condições Experimentais :

Massa de arsênio	= 0,35 μ g.
Massa de antimônio	= 0,33 μ g.
Massa de ferro	= 9,6 mg.
Concentração de NH_4OH	= 2,8 M.
Concentração de NH_4Cl	= 1,5 M.
pH	= 9,5.
Volume final	= 8 ml.

T A B E L A III.12

ARRASTAMENTO DO ANTIMÔNIO EM FUNÇÃO DO pH

Concentração de NH_4OH (molaridade)	pH	Porcentagem arrastada
2,8	9,5	75,4
4,7	9,7	69,5
7,5	9,9	64,6

Condições Experimentais :

Idênticas às da Tabela III.11.

É bem conhecido o fato de que o antimônio forma complexo com o ácido tartárico. Partindo desse fato, decidiu-se tentar a complexação do elemento para mantê-lo em solução numa percentagem maior, já que o máximo que se obteve sem esse recurso, mesmo a pHs altos, esteve em torno de 55%.

Na Tabela III.14, pode-se comparar os resultados obtidos sem ácido tartárico e com diversas concentrações de ácido tartárico. Deve-se levar em conta, no entanto, que a quantidade de ácido não pode ultrapassar um determinado limite, a partir do qual impede a precipitação do hidróxido férrico. A partir de uma concentração 0,001 M de ácido tartárico, a percentagem arrastada praticamente não se alterou mais.

Estudou-se também a influência do pH, estando o antimônio em presença de ácido tartárico. Os resultados da Tabela III.15 mostram que a faixa de pH que mais favorece a permanência do antimônio no líquido sobrenadante está situada entre 10,6 e 11,0.

Estando fixadas essas condições, realizou-se uma série de experimentos com o objetivo de verificar a reprodutibilidade dos resultados (Tabela III.16). As condições experimentais variaram um pouco, em termos de massa de antimônio, mas trabalhou-se sempre a concentrações baixas.

Paralelamente, testou-se o comportamento do

T A B E L A III.13

ARRASTAMENTO DO ANTIMÔNIO E ARSÊNIO
PELO HIDRÓXIDO FÉRRICO, NA AUSÊNCIA
DE CLORETO DE AMÔNIO

Amostra	Porcentagem Arrastada					
	A n t i m ô n i o			A r s ê n i o		
	Sem Lava gem	Lavagem com NH ₄ Cl 1 M	Lavagem com NH ₄ OH 50%	Sem Lava gem	Lavagem com NH ₄ Cl 1 M	Lavagem com NH ₄ OH 50%
1	50,9	-	-	107,5	-	-
2	54,6	-	-	103,3	-	-
3	53,4	-	-	104,9	-	-
4	56,5	50,8	45,3	102,4	101,4	93,7
5	54,3	49,4	45,2	102,8	102,2	96,1
6	55,6	51,2	46,1	103,5	102,9	99,4

Condições Experimentais :

Massa de arsênio	=	35 µg.
Massa de antimônio	=	33 µg.
Massa de ferro	=	9,6 mg.
Concentração de NH ₄ OH	=	4 M.
pH	=	11,2.
Volume final	=	7,5 - 8 ml.

T A B E L A III.14

INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE ÁCIDO
TARTÁRICO SÔBRE O ARRASTAMENTO
DO ANTIMÔNIO

Amostra	Porcentagem Arrastada			
	Sem Ácido	Com Ácido 0,0005 M	Com Ácido 0,0010M	Com Ácido 0,0015 M
1	69,8	37,3	25,5	23,8
2	63,5	36,8	24,1	23,3
3	62,5	35,4	24,1	23,5

Condições Experimentais :

Massa de Antimônio = 8,25 μ g.
 Massa de Arsênio = 49,6 μ g.
 Massa de Ferro = 9,6 mg.
 Concentração de NH_4OH = 5 M.
 pH = 11.
 Volume Final = 14 ml.

T A B E L A III.15

INFLUÊNCIA DO pH SÔBRE O ARRASTA-
MENTO DO ANTIMÔNIO, EM PRESENÇA
DE ÁCIDO TARTÁRICO

pH	Porcentagem Arrastada
9,3	38,2
10,0	30,4
10,2	24,2
10,6	21,5
10,8	22,8
11,0	20,6

Condições Experimentais :

Massa de antimônio	= 82,5 μ g.
Massa de arsênio	= 49,6 μ g.
Massa de ferro	= 9,6 mg.
Concentração de ácido tartárico	= 0,001 M.
Volume final	= 14 ml.

arsênio-5 quanto ao arrastamento pelo hidróxido férrico, nas condições escolhidas para a minimização da coprecipitação do antimônio. (Tabela III.17).

Numa tentativa de melhorar ainda um pouco a separação dos dois elementos, realizaram-se alguns experimentos com precipitação do hidróxido férrico (Tabela III.18). Dissolveu-se o precipitado com ácido nítrico concentrado, tomando o cuidado de acrescentar novamente uma quantidade conveniente de ácido tartárico, e precipitou-se com amoníaco, levando até o pH desejado. Os precipitados foram contados no próprio tubo de centrífuga.

A discussão dos resultados será feita no Capítulo IV.

T A B E L A III.16

VERIFICAÇÃO DA REPRODUTIBILIDADE DOS
RESULTADOS DAS EXPERIÊNCIAS COM ANTI-
MÔNIO

A m o s t r a	Percentagem de antimônio no Precipitado
1	23,8
2	23,3
3	23,5
4	25,5
5	24,1
6	27,9
7	20,2
8	20,7
9	23,2
10	24,2
11	31,1
12	22,8
13	21,0
14	20,6
15	24,6
16	24,7
17	24,4
18	24,2
19	24,1
20	23,9

Condições Experimentais :

Massa de antimônio = 0,234 a 82,5 μ g.
 Massa de ferro = 9,6 mg.
 pH = 11.
 Concentração de NH_4OH = 5 a 7,5 M.
 Concentração de ácido tartárico = 0,001 M.

T A B E L A III.17

ARRASTAMENTO DO ARSÊNIO PELO HIDRÓXIDO
FÉRRICO NA PRESENÇA DE ÁCIDO TARTÁRICO

Amostra	Percentagem de arsênio no Precipitado
1	89,3
2	89,2
3	86,8
4	87,2
5	85,6
6	88,0

Condições Experimentais :

Massa de arsênio	= 2,36 μg .
Massa de antimônio	= 1,65 μg .
Massa de ferro	= 9,6 mg.
Concentração de NH_4OH	= 5,5 M.
pH	= 11.
Volume final	= 13 ml.
Concentração de ácido tartárico	= 0,001 M.

T A B E L A III.18

COMPORTAMENTO DO ARSÊNIO E DO ANTIMÔNIO
FACE À REPRECIPITAÇÃO DO HIDRÓXIDO FÉR-
RICO

Elemento No Precipitado			
A r s ê n i o		A n t i m ô n i o	
Porcentagem	Massa (μg)	Porcentagem	Massa (μg)
88,5	2,09	11,4	0,19
88,4	2,09	10,3	0,17
86,4	2,04	12,4	0,20
86,3	2,04	11,0	0,18
87,4	2,06	12,4	0,20
88,8	2,10		

Condições Experimentais : as mesmas da Tabela anterior.

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO e CONCLUSÕES

As tabelas com os resultados experimentais já foram apresentadas no Capítulo III.

No presente Capítulo, serão discutidos êsses resultados em termos da eficiência da separação obtida pelo método de coprecipitação. A precisão e exatidão, assim como o erro total da análise das amostras artificiais contendo cobre e arsênio, cuja separação foi realizada por coprecipitação, serão estudadas. Finalmente, serão feitas considerações sobre a aplicabilidade do método de separação, por coprecipitação com hidróxido férrico, à análise da amostra de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (estudo de interferências) bem como sobre os mecanismos de coprecipitação dos elementos estudados.

Quanto aos experimentos com separação de cobre e arsênio, verificamos, em primeiro lugar, pela observação das Tabelas III.2 e III.3, que a soma das percentagens de cada elemento, determi

nadas na fase líquida e no precipitado, se afasta um pouco de 100. O critério de Upor⁽⁸⁾, nos seus estudos de coprecipitação de vários cations, presentes em concentrações baixas, com hidróxido férrico, foi o de considerar como corretos os resultados cuja soma para as duas fases estivesse compreendida na faixa de $100 \pm 5\%$. Como o autor utiliza filtrações no seu trabalho, os precipitados são pesados ainda úmidos, sendo descontada a quantidade de cada íon correspondente ao volume da solução que não é completamente removido (1-2 ml). No caso presente, lavou-se inicialmente o precipitado com água para remover o líquido que permanece ainda no tubo de centrífuga. Dos resultados apresentados, apenas um deles (correspondente na Tabela III.2 à soma de $98,2 + 7,6 = 105,8$) está situado um pouco fora dessa faixa. Nas experiências a concentrações baixas de cobre e arsênio (Tabelas III.6, e III.7) todos os resultados estiveram dentro da faixa mencionada (neste caso, a lavagem foi feita com NH_4Cl 1 M). Note-se também que os melhores resultados, do ponto de vista da separação de cobre e arsênio, foram os obtidos por contagem da fase líquida. Tais resultados indicam que temos no líquido uma percentagem de cobre sempre maior do que 97%, em todos os casos, e no precipitado uma percentagem de arsênio de cerca de 99%.

Como já foi observado no Capítulo III, mesmo com uma separação ótima, em termos de percentagem, de cobre e arsênio, nas proporções estudadas, em que a massa inicial de cobre é de cerca de 28 600 vezes maior que a de arsênio (10 mg de cobre para

./.

0,35 μ g de arsênio), não se pode determinar o arsênio no precipitado. Mesmo após duas reprecipitações do hidróxido férrico, e sendo a massa inicial de cobre aproximadamente 1 100 vezes maior que a de arsênio, o problema não foi solucionado, sendo a atividade correspondente à área do cobre ainda cerca de 3,6 vezes maior que a do arsênio.

Quando as massas dos dois elementos são da mesma ordem de grandeza (Tabelas III.6 e III.7), estando cobre e arsênio presentes em baixas concentrações, os resultados obtidos são bastante bons, com apenas uma precipitação. No líquido, a massa de cobre é, após a separação, de 240 a 250 vezes maior que a de arsênio, e no precipitado a massa de arsênio é de 68 a 87 vezes maior que a de cobre, sendo nessas condições perfeitamente possível a determinação dos dois elementos por contagem em cintilador de iodeto de sódio, como já foi mencionado no Capítulo III.

Para os dados das Tabelas III.8 e III.9, referentes à análise de amostras artificiais, contendo quantidades conhecidas de cobre e arsênio ativos, foram feitos os cálculos constantes da Tabela IV.1.

Os desvios padrões relativos dão uma medida da precisão da análise, ou seja, da variação entre os resultados de várias réplicas, sendo calculados como uma percentagem da média de uma série de experimentos.

T A B E L A IV.1

DADOS CORRESPONDENTES ÀS ANÁLISES
DAS AMOSTRAS CUJOS DADOS CONSTAM
DAS TABELAS III.8 e III.9

Tabela	Elemento	Massa Colocada (µg)	Massa Encontrada (Média) (µg)	Desvio Padrão (µg)	Desvio Padrão Relativo (%)	Erro Médio (*) (µg)	Erro Relativo (*) (%)
III.8	Cobre	14,0	13,2	0,4	3,0	-0,8	5,7
	Arsênio	9,98	9,5	0,1	1,0	-0,5	5,0
III.9	Cobre	9,81	9,5	0,2	2,1	-0,3	2,7
	Arsênio	8,92	8,2	0,2	2,4	-0,8	8,5

(*) - As noções de "Erro Médio", "Erro Relativo" estão de acordo com Analytical Chemistry⁽⁴⁰⁾, isto é :

Erro Médio é a diferença entre a média de uma série de resultados e o valor verdadeiro.

Erro Relativo é o erro médio de uma série de resultados, expresso como uma percentagem do valor verdadeiro.

Os erros relativos dão uma idéia da exatidão da análise, pois são calculados dividindo os erros médios absolutos pelo valor verdadeiro.

Os erros relativos foram sempre inferiores a 10%, o que é perfeitamente aceitável, em se tratando de análise de micro-quantidades.

As massas determinadas na análise das amostras artificiais (Tabelas III.8 e III.9) em ambos os casos, tanto para o cobre quanto para o arsênio, foram sempre inferiores às massas de elementos colocadas. Esse fato deve ser atribuído provavelmente a perdas durante o processo de análise, já que neste caso não se trabalhou com carregadores dos elementos, durante a fase inicial da separação.

Segundo Mc Farren e colaboradores⁽⁴¹⁾, o erro total de um método analítico pode ser calculado pela seguinte expressão :

$$\hat{\text{Erro total}} = \frac{d + 2s}{\mu} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

em que :

d = valor absoluto do erro médio.

s = desvio padrão.

μ = valor real.

O autor divide os métodos em três categorias, a saber :

- a. Excelentes - quando o erro total é de 25% ou menos.
- b. Aceitáveis - quando o erro total é de 50% ou menos.
- c. Inaceitáveis - quando o erro total é maior do que 50%.

Eckschlager⁽⁴²⁾, por outro lado, faz uma objeção ao critério de Mc Farren, no sentido de que não é levado em consideração pelo autor o significado estatístico do erro médio absoluto. Sugere então a utilização de uma expressão semelhante :

$$\hat{\text{Erro total}} = 100 \frac{d_A + 2s}{\mu} \quad (\text{IV.2})$$

onde d_A é o valor absoluto do erro médio, que é estatisticamente significativamente diferente de zero. Quando o valor absoluto do erro médio não é significativamente diferente de zero, a expressão (IV.2) se transforma em :

$$\hat{\text{Erro total}} = 100 \frac{2s}{\mu}$$

A significância estatística da diferença de d_A de zero deve ser testada primeiramente por meio do teste t de Student, para um nível de significância $\alpha = 0,05$, para o número de graus de liberdade $\nu = n-1$, em que n é o número de experimentos realizados.

./.

Aplicando agora a fórmula IV.1 aos dados obtidos para a análise da amostra artificial contendo cobre e arsênio, obteve-se, para o erro total, o valor de 11,4% para a análise de cobre e de 7,0% para a análise de arsênio, o que significa que o método pode ser considerado excelente, de acordo com o critério de Mc Farren. Deve-se notar, no entanto, que o autor elaborou a sua classificação dos métodos analíticos tendo em vista principalmente dados obtidos por vários laboratórios, para um mesmo método. O erro analítico total referente a esses dados será sempre maior que o referente a dados colhidos por um único analista, em um só laboratório.

O teste t de Student, aplicado ao caso, revelou que o valor absoluto do erro médio pode ser considerado como significativamente diferente de zero, do ponto de vista estatístico. É válida, portanto, a aplicação da fórmula IV.1.

Quanto à análise da amostra de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (Carlo Erba) acompanhou-se a meia-vida dos picos correspondentes aos raios gama de energias 0,511 e 0,56 MeV (cobre e arsênio), obtendo-se retas em ambos os casos, quando se fez os gráficos do logaritmo da atividade em função do tempo.

Para o primeiro, a meia-vida foi de 11,8 horas e para o segundo de 26,0 horas. Para os padrões, obteve-se 12,6 horas e 26,5 horas, sendo os valores tabelados de 12,8 e 26,4 horas. Assim

sendo, podemos considerar essas meias-vidas como correspondentes aos radioisótopos cobre-64 e arsênio-76.

Dos elementos que constam no rótulo do reagente, (zinco, álcalis e alcalino-terrosos), nenhum chega a causar sérias interferências na região dos picos de cobre e arsênio, por se ativarem muito pouco em relação ao cobre e arsênio, devido à meia-vida muito longa, ou à percentagem isotópica e à secção de choque muito baixa. É o caso do zinco-65, zinco-71, estrôncio-85, bário-131. Os dados referentes a êsses radioisótopos constam do Apêndice I.

No espectro do precipitado de hidróxido férrico (Figura IV.1), além do arsênio-76, destaca-se o radioisótopo ferro-59, de 45 dias de meia-vida, cujos picos, em 1,10 e 1,29 MeV, também não constituem problema no caso.

No espectro do precipitado de sulfeto de cobre (Figura IV.2) aparecem o pico do cobre-64, os picos do ferro-59 e is outros picos, um em 0,41 MeV e o outro em 0,82 MeV.

Acompanhou-se a meia-vida de ambos (0,41 MeV e 0,82 MeV), obtendo-se, para o pico de 0,41 MeV, 5 dias, valor que não coincide com a meia-vida de nenhum radioisótopo tabelado. Esse fato deve ser atribuído a êrros na determinação da meia-vida, por ser a atividade correspondente a êsse pico muito baixa. Para o pico de 0,82

FIGURA IV.1

ESPECTRO DO PRECIPITADO DE HIDRÓXIDO FÉRRICO

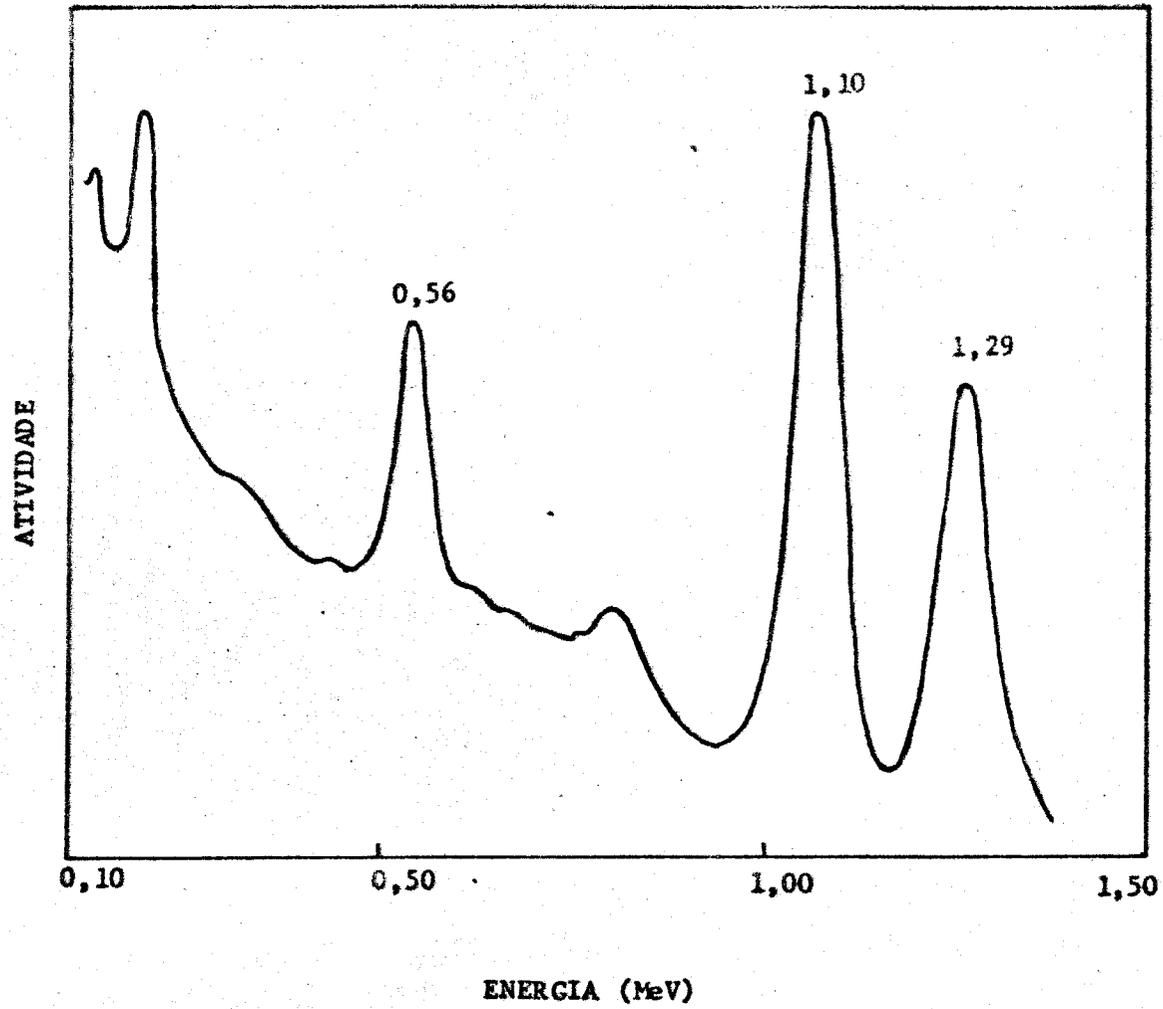
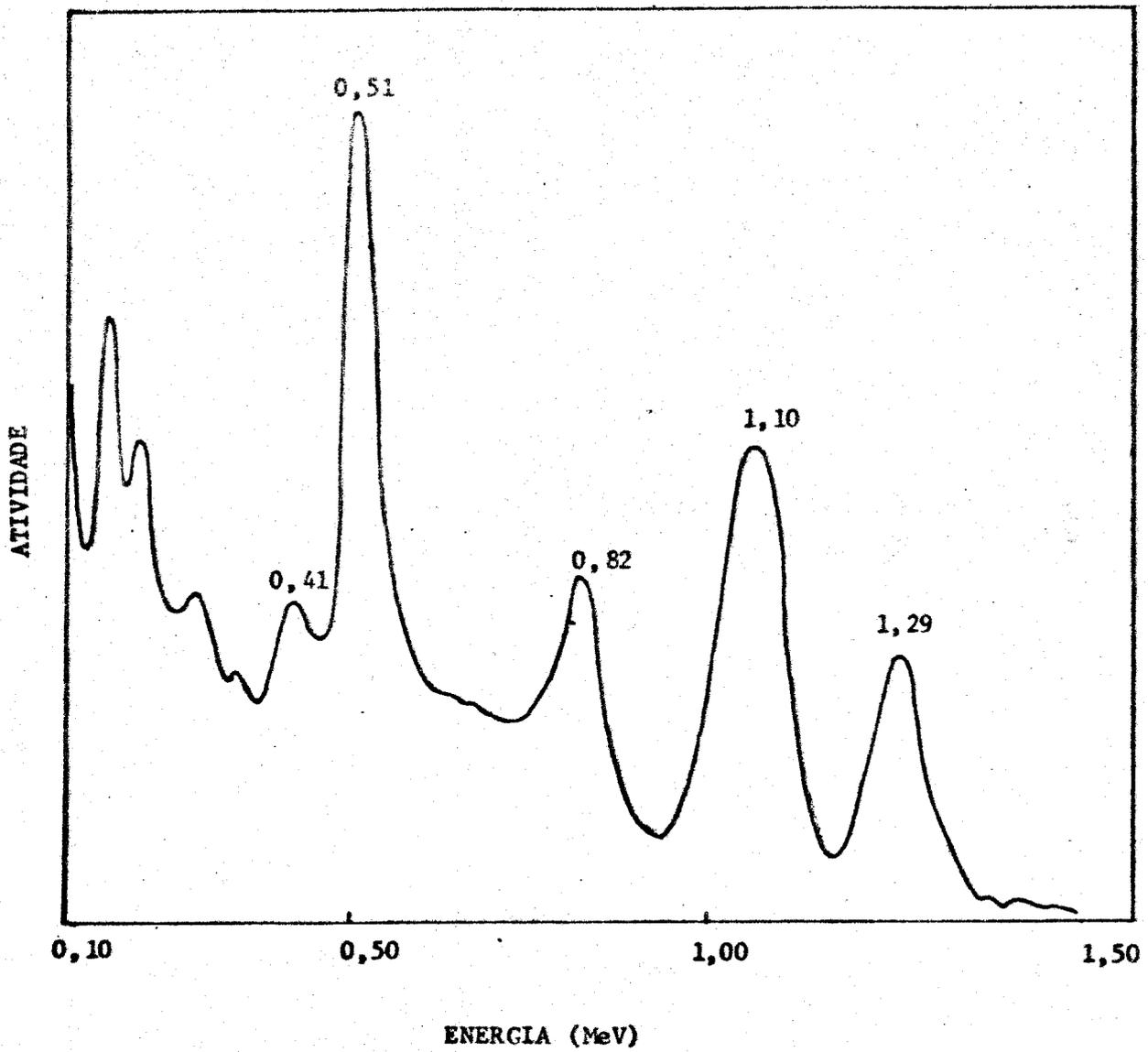


FIGURA IV.2
ESPECTRO DO PRECIPITADO DE SULFETO DE COBRE



MeV, verificou-se ser a curva de decaimento composta de duas atividades : uma curta, de 24 horas, e outra tão longa que não pôde ser determinada. A de 24 horas também não foi identificada, provavelmente pelo mesmo motivo já citado para o pico de 0,41 MeV.

É óbvio que a aplicação do método de coprecipitação com hidróxido férrico como etapa preliminar na determinação de cobre e arsênio a uma amostra ativada será limitada pela presença de outros radioelementos, pois o arrastamento pelo hidróxido férrico não é específico para o arsênio. Se esses radioelementos possuírem picos e meias-vidas próximos aos de arsênio ou de cobre, os resultados da análise poderão ser comprometidos pela sua presença.

Quanto aos experimentos com arsênio e antimônio, conclui-se, pela observação da Tabela III.18, que é possível obter um enriquecimento apreciável, com boa reprodutibilidade dos resultados, de arsênio no precipitado e de antimônio no líquido, com duas precipitações do hidróxido férrico. O arrastamento do arsênio pelo hidróxido férrico não foi tão completo neste caso como o foi nos experimentos com separação de cobre e arsênio, o que deve ser atribuído provavelmente à presença do ácido tartárico.

A possibilidade de determinação dos dois elementos com uma exatidão razoável após a separação, dependerá da relação entre as massas dos dois elementos, assim como do tempo de decaí

mento. No caso dos resultados da Tabela III.18, em que a massa final de arsênio no precipitado é aproximadamente treze vezes maior que a de antimônio, e levando em conta que o arsênio se ativa mais que o antimônio, será favorecida a análise do primeiro elemento realizada logo após a irradiação. Após um tempo de decaimento de 24 horas, a atividade correspondente à área do antimônio teria um valor de cerca de 5% da área do arsênio, no precipitado. Para a determinação do antimônio na fase líquida ocorreria o contrário, devido ao decaimento mais rápido do arsênio. Após um decaimento de 24 horas, na fase líquida, a atividade do arsênio, que está em menor proporção em termos de massa, seria de aproximadamente 30% da atividade do antimônio, o que prejudicaria bastante a determinação desse elemento. Já após 137 horas de decaimento, a atividade do arsênio não chegaria a 4% da do antimônio.

O arrastamento de espécies presentes em solução por precipitados coloidais como o hidróxido férrico é atribuído quase sempre à adsorção superficial ou à oclusão, como já se discutiu no Capítulo II. Egorov⁽³³⁾ menciona a formação de compostos, como manganitas, titanatos, aluminatos, ferritas. No caso específico da coprecipitação do cobre, na forma de complexo amoniacal, com o hidróxido férrico, os estudos de Kolthoff e Moskovitz⁽⁷⁾ revelaram que o envelhecimento, tanto à temperatura ambiente quanto a 98°C, provoca uma lenta incorporação do cobre ao precipitado. Além disso, quando o precipitado é aquecido, a quantidade de cobre coprecipitado aumenta com o aumento do tempo de aquecimento, o que é contrário a uma das regras

de coprecipitação. Esse fato é atribuído pelos autores à lenta formação de uma ferrita de cobre.

Kolthoff e Moskovitz consideram que o aumento da concentração de amoníaco implica em maior estabilidade do complexo amoniacal e, conseqüentemente, menor coprecipitação. Por outro lado, o acréscimo de íons NH_4^+ , decorrente da presença de sais de amônio, ao provocar um abaixamento da concentração de íons OH^- , tem como resultado também um arrastamento menor do cobre. Daí a importância da combinação desses dois fatores para manter o cobre na fase líquida.

Sobre o mecanismo de coprecipitação do arsênio e do antimônio com hidróxido férrico, não foram encontradas referências na literatura. Sabe-se que o arsênio forma com o ferro um sal básico, arsenito de ferro, de composição variável, o que indica a possibilidade de arrastamento pelo hidróxido férrico, pela formação de composto químico. Estudos bastante interessantes poderiam ser realizados a esse respeito, tanto para o arsênio como para o antimônio.

Para concluir, devemos ressaltar as possibilidades que oferece a coprecipitação, não só com hidróxido férrico mas com vários outros precipitados, como método de separação. A variação de pH, que é o método utilizado pelos pesquisadores russos, assim como a complexação, a oxidação ou a complexação e a oxidação conjuntas, como já salientou Polak (ver Capítulo I) podem ser utilizadas para

manter determinadas espécies em solução e favorecer o arrastamento de outras.

Assim, um método inicialmente utilizado apenas para a eliminação de impurezas indesejáveis, ou para a concentração de elementos presentes em níveis de traços, pode ser ampliado em termos de especificidade a ponto de se tornar um valioso processo de separação, para trabalhos em baixas concentrações.

DADOS NUCLEARES DOS RADIOISÓTOPOS, OBTIDOS POR REACÃO (n, γ), MENCIONADOS NO TEXTO

Nuclídeo	Meia-vida	Porcentagem do isótopo alvo	Secção de choque do isótopo alvo (barns)	Tipo de decaimento	Energia dos fotons (MeV)		
29Cu64	12,8 h	69,09	4,51	β^-, β^+, E	0,511 ^(*)	1,34	
33As76	26,4 h	100	4,5	β^-	0,56	0,66	1,22
51Sb122	2,68 d	57,25	6,5	β^-, β^+, E	0,56	0,69	
26Fe59	45 d	0,33	1,2	β^-	1,10	1,29	
30Zn65	245 d	48,89	0,47	β^+, E	1,115	0,511 ^(*)	
30Zn69m	13,9 h	18,57	0,095		0,44		
30Zn71	3,9 h	0,62	0,015	β^-	0,39	0,49	0,62
11Na24	15,05 h	100	0,53	β^-	2,75	1,37	
19K42	12,36 h	6,88	1,2	β^-	1,52		
12Mg27	9,46 m	11,17	0,034	β^-	0,84	1,01	
38Sr85	65 d	0,56	1,05	E	0,51		
56Ba131	12,0 d	0,101	13,52	E	0,50	0,12	0,21
20Ca47	4,54 d	0,0033	0,25	β^-	1,30		

(*) - Antiquilação.

Dados tirados de :

1. Seelmann - Eggebert, W., G. Pfennig, H. Münzel

Nuklidkarte (3. Auflage 1968)

Herausgeber : Der Bundesminister für Wissenschaftliche Forschung, Bonn

2. Adams, F., R. Dams, C. E. Crouthamel

Applied Gamma-Ray Spectrometry

2nd Edition (1970)

Pergamon Press - New York.

- (1) - Bowen, H.J.M., D.Gibbons, "Radioactivation Analysis", Clarendon Press, Oxford, England, 1963, p.123.
- (2) - Novikov, A.I., T.A.Pirogova, "Separation of Small Amounts of Gold and Thallium by Coprecipitation of the Latter with Ferric Hydroxide", Soviet Radiochemistry, 10, (1), 73 (1968).
- (3) - Novikov, A.I., G.K.Ryazanova, "Separation of Tantalum, Tungsten and Rhenium by Coprecipitation with Iron Hydroxide" Soviet Radiochemistry, 10, (3), 353 (1968).
- (4) - Novikov, A.I., T.M.Zakrevskaya, L.S.Veselago, "Separation of Rare-Earth Elements and Hafnium by Coprecipitation with Iron Hydroxide" Soviet Radiochemistry, 10, (4), 473 (1968).
- (5) - Novikov, A.I., T.M.Zakrevskaya, G.K.Ryazanova, "Separation of Tantalum and Hafnium by Coprecipitation with Iron Hydroxide" , Soviet Radiochemistry, 10, (3), 351 (1968).
- (6) - Tarantelli, T., G.Prantoni, G.Saini, "Bivalent Cation Adsorption and Coprecipitation with Hydrated Ferric Oxide", Atti Acad.Sci. Torino, Classe Sci. Fis. Mat. Nat. 92, 576 (1957-68).
- (7) - Kolthoff, I.M., B.Moskovitz, "Studies on Coprecipitation and Aging XI. Adsorption of Ammonio-Copper Ion on and Coprecipitation with Hydrous Ferric Oxide. Aging of the Precipitate", J.Phys. Chem., 41, 629 (1937).
- (8) - Upor, E., Á.Rónai, M.Gürbicz, "Some Problems in the Separation, by Precipitation, of Traces of Elements. V. Sorption of Ammine-Complex Forming Cations on Metal Hydroxides. Determination of Zinc in Rock Samples, After Separation with Ammonium Hydroxide", Acta Chim. (Budapest) 61, (1), 1 (1969).

- (9) - Polak, H.L., "Coprecipitation as a Means of Separation in Substoichiometric Isotope Dilution Analysis", J. Radioanal. Chem., 9, (2), 241 (1971).
- (10) - Grimanis, A.P., "Simultaneous Determination of Arsenic and Copper in Wines and Biological Materials by Neutron Activation Analysis". Nat. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ. 312, (1), 197 (1969).
- (11) - Grimanis, A.P., A.G.Souliotis, "Rapid Determination of Arsenic in Copper and Brass by Neutron Activation Analysis", Analyst, 92, 549 (1967).
- (12) - Ganiev, A.G., Yu A. Sil'vanovich, T.Kholmatova, "Determination of Arsenic, Selenium and Noble Metals in Copper-Nickel Concentrates by a Radioactivation Method", Aktiv. Anal. Elem. Sostava Geol. Ob'ektov, 121, (1967). In. Chem. Absts., 69, (10), 83135W (1968).
- (13) - Qureshi, I.H., F.I.Nagi, M.Nasra, M.N.Cheema, "Simultaneous Determination of Antimony, Arsenic and Copper by Neutron Activation Analysis", J. Radioanal. Chem., 7, (2), 221 (1971).
- (14) - Adams, R., J.Hoste, "Neutron Activation Analysis of Traces in Electrolytic Zinc Sulfate Solutions - III. Simultaneous Determination of Tellurium, Selenium, Arsenic and Antimony", Anal. Chim. Acta, 41, (2), 205 (1968).
- (15) - Bobrov, V.A., Yu P.Salmin, "Development of Neutron Activation Method for Determination of Arsenic and Antimony at Low Levels of These Elements", Tr. Konf. Molodykh. Issled. Vses. Nauch-Issled. Inst. Miner. Syr'ya, Sekts, Anal. Tekhnol., 7th, 13 (1969). In. Chem. Absts. 74, (2), 18985N (1971).

- (16) - Maenhaut, W., F. Adams, J. Hoste, "Determination of Trace Impurities in Tin by Neutron Activation Analysis - I. Determination of Arsenic, Selenium and Antimony", *J. Radioanal. Chem.*, 6, (1), 83 (1971).
- (17) - Rudelli, M.D., H.C. Rocca, G.B. Baro, "Nondestructive Activation Analysis for Arsenic and Antimony in Soft Soldering Alloys" *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ.* 312, (1), 544 (1969).
- (18) - Bogancs, J., S. Cseh, A. Elek, S. Sali, A. Simonits, M. Ordogh, E. Szabó, "Determination of Contaminants in Materials Used in Telecommunications by Activation Analysis", *Atomtech. Tajek* 11 (12), 631 (1968), *In. Chem. Absts.* 71, (5), 45290B (1969).
- (19) - Kolthoff, I.M., E.B. Sandell, "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", third edition, the Macmillan Co, New York, N.Y., 1963.
- (20) - Salutsky, M.L. "Treatise on Analytical Chemistry", second edition, Edited by I.M. Kolthoff and P.J. Elving, The Interscience Encyclopedia, Inc., New York, N.Y., 1964, part I, vol. 1.
- (21) - Kolthoff, I.M., "Theory of Coprecipitation. The Formation and Properties of Crystalline Precipitates", *J. Phys. Chem.*, 36, 860 (1932).
- (22) - Wahl, A.C., N.A. Bonner, "Radioactivity Applied to Chemistry" John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y., 1951.
- (23) - Chlopin, V.G., *In. Ref.* (22), p.107.
- (24) - Mumbrauer, R., *In. Ref.* (22), p.110.
- (25) - Salutsky, M.L., J.G. Stites, A.W. Martin, "Fractionation of Barium-Radium Mixtures as Chromates", *Anal. Chem.*, 25, 1677 (1953).

- (26) - Herrmann, J.A., J.F.Suttle, "Treatise on Analytical Chemistry", Edited by I.M.Kolthoff and P.J.Elving, Interscience Publishers, Inc., New York, N.Y., 1961, part I, vol.3.
- (27) - Kolthoff, I.M., R.A.Halversen, "Studies on Aging and Coprecipitation.XXVII. The Coprecipitation of Nitrate with Lead Sulfate and the Decomposition of Coprecipitated Nitrate on Heating". J.Phys. Chem., 43, 605 (1939).
- (28) - Hahn, O. "Applied Radiochemistry", Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1936.
- (29) - Garrison, W.M., J.G.Hamilton, "Production and Isolation of Carrier-Free Radioisotopes", Chem. Rev., 49, 237 (1951).
- (30) - Kurbatov, M.H., F.C.Yu, J.D.Kurbatov, "Target Chemistry of Cesium; Isolation of Ba^{133,134}", J.Chem.Phys.,16, 87 (1948).
- (31) - Melikhov, I.V., "Detailed Investigation of the Mechanism of Coprecipitation I. Method of Investigation", Soviet Radiochemistry, 10, (5), 505 (1968).
- (32) - Melikhov, I.V., M.S.Merkulova, "Some Laws of the Coprecipitation of Radioelements with Crystalline Carriers", Soviet Radiochemistry, 1, (2), 267 (1960).
- (33) - Egorov, Yu. V., "Hydroxide Collectors in Radiochemistry I. Theory of Transfer of Cations from Solution into Hydrated Oxide Phase", Soviet Radiochemistry, 9 (3), 285 (1967).
- (34) - Cooper, W.C., "Treatise on Analytical Chemistry", Edited by I.M.Kolthoff and P.J.Elving, Interscience Publishers, Inc., New York, N.Y., part II, vol.3, p. 27.
- (35) - Eichholz, G.G., A.E.Nagel, R.B.Hughes, "Adsorption of Ions in Dilute Aqueous Solutions on Glass and Plastic Surfaces", Anal. Chem., 37, (7), 863 (1965).

- (36) - Lima, F.W., "Estudo da Coprecipitação do Sistema Bismuto-Sulfato de Chumbo com Auxílio dos Respectivos Radioisótopos", Escola Politécnica, USP, Tese de Doutorado (1955).
- (37) - Novikov, A.I., L.A.Egorova, V.I.Ruzakin, "Separation of Sodium, Magnesium and Aluminium by Coprecipitation with Ferric Hydroxide", Soviet Radiochemistry, 11, (3), 341 (1969).
- (38) - Hadzistelios, I., A.P. Grimanis, "Simultaneous Determination of Arsenic, Antimony and Mercury in Biological Materials by Neutron Activation Analysis", Nat. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ. 312, (1), 184 (1969).
- (39) - Maeck, W.J. "The Radiochemistry of Antimony", Nat. Acad. Sci. (U.S.), Nucl. Sci. Series, 3033, 22 (1961).
- (40) - Guide for Measures of Precision and Accuracy. Anal. Chem., 40, (14), 2271 (1968).
- (41) - Mc Farren, E.F., R.J. Lishka, J.H.Parker, "Criterion for Judging Acceptability of Analytical Methods," Anal. Chem., 42, (3), 358 (1970).
- (42) - Eckschlager, K., "Criterion for Judging Acceptability of Analytical Methods", Anal. Chem., 44, (4), 878 (1972).