

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RADIORREAGENTE NA DETERMINAÇÃO  
DE TRAÇOS DE CHUMBO**

**Ana Maria Graciano Figueiredo**

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
"Doutor na Área de Concentração em  
Tecnologia Nuclear Básica"

Orientador Dra. Mitiko Saiki

**São Paulo**  
**1983**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RADIORREAGENTE NA DETERMINAÇÃO  
DE TRAÇOS DE CHUMBO

Ana Maria Graciano Figueiredo

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do Grau de "Doutor na Área  
de Concentração em Tecnologia Nuclear  
Básica".

Orientadora: Dra. Mitiko Saiki

; L i v Re

SÃO PAULO

1983

Aû R0QQAz0,  
ao Toninho e.  
aoç rnzuA pau>

## AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas colaboraram para a realização deste trabalho. Em especial, gostaria de agradecer:

A Dra. Mitiko Saiki, orientadora desta tese, pelo interesse e dedicação sempre demonstrados.

Agradeço também:

Ao Dr. Durvaldo Gonçalves, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), pela oportunidade de estagiar junto à Divisão de Radioquímica.

Ao Dr. Fausto W. Lima, Diretor de Aplicações de Técnicas Nucleares, pelas valiosas sugestões e estímulo.

Ao Dr. Alcídio Abrão, Chefe do Departamento de Engenharia Química, pelas amostras de gasolina cedidas e pela utilização do espectrofotômetro de absorção atômica.

A Dra. Constância P. G. da Silva, Chefe do Departamento de Processamento, pela obtenção, junto à Petrobrás, da amostra de gasolina azul.

À Laborterápica Bristol SP, ao Dr. Ney Galvão da Silva e ao Sr. Almir Laranja, pela doação do cloridrato de tetraciclina.

Ao Dr. Celso M. Q. Orsini, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, pelas informações sempre tão gentilmente prestadas.

À Dra. Laura T. Atália, pelo auxílio na interpretação estatística dos resultados.

Ao físico Italo Salzano Jr., pela esmerada realização das figuras.

À Srta. Ana Maria de Almeida, pela paciência e excelente trabalho de datilografia.

#### AGRADECIMENTOS

Aos colegas da Divisão de Radioquímica, pela colaboração e amizade.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho e, especialmente, ao meu marido, Toninho, pelo apoio e constante incentivo à minha vida científica e ao meu filho, Rogério, de cuja companhia tantas vezes me privei durante a realização desta tese.

O trabalho intitulado "Aplicação do Método de Radiorreagente na Determinação de Traços de Chumbo", que se constitui na Tese de Doutorado de Ana Maria Graciano Figueiredo, foi parcialmente financiado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear. Por este motivo, a autora apresenta seus agradecimentos a essa Comissão.

ANA MARIA GRACIANO FIGUEIREDO

R E S U M O

Desenvolveu-se um método radiométrico para análise de traços de chumbo, que se baseia na reação de deslocamento entre o chumbo e o complexo etilenodiaminotetracetato de cobalto marcado com  $^{60}\text{Co}$  ( $\text{Co}^{2+}$ -EDTA), denominado de radiorreagente. O cobalto radioativo deslocado pelo chumbo é separado do excesso de radiorreagente, pela técnica de extração com solventes, utilizando uma solução de tetraciclina (TC) em álcool benzílico. A atividade do cobalto extraído é então determinada em analisador de raios gama, monocanal, acoplado a um detector de  $\text{NaI}(\text{Tl})$ , sendo proporcional à concentração de chumbo presente na amostra.

Após a escolha das condições experimentais adequadas para a aplicação do método, como pH e concentração dos reagentes, verificou-se que existe uma relação linear entre a atividade do cobalto deslocado e a massa de chumbo, numa faixa de 2,5 a 150  $\mu\text{g}$ .

Estudaram-se as interferências de vários elementos, fazendo-se uma separação prévia do chumbo desses interferentes. Verificou-se que é possível separar chumbo dos interferentes V, Th, Sc, Fe, La e Yb, por meio de uma extração dos interferentes com solução de TC em álcool benzílico. Fazendo-se uma extração com solução de ditizona em tetracloreto de carbono, na presença de cianeto, foi possível separar chumbo dos interferentes V, Th, Sc, Fe, La, Yb, Cu, Cd, Zn, Mn, Ni, Co, Al e Sn. Para quantidades de Cd maiores que 100  $\mu\text{g}$ , a separação com ditizona não foi eficiente, sendo necessário o uso de dietilditioicarbamato de sódio (DDC), como agente mascarante. A interferência do tálio foi eliminada por meio de uma extração seletiva do chumbo com ditizona, sob controle de pH. Estudou-se, também, a interferência dos elementos Ca e Mg em presença de fosfatos, na separação do chumbo com ditizona.

Análises de amostras artificiais, contendo chumbo e os elementos interferentes pipetados sobre papel de filtro "Milli

#### RESUMO

pore", mostraram um rendimento de recuperação de  $91,1 \pm 3,21$  para o chumbo. O limite de detecção do método foi de 3,3 yg de chumbo,

O método proposto foi aplicado na análise de chumbo em amostras da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), a saber: filtro simulado de ar (Air-3), água (W-3), sangue seco de animal (A-2) e osso calcinado de animal (/3/1).

Determinou-se chumbo também em amostras de gasolina e em amostras de ar coletadas em dependências do IPEN-CNEN/SP.

Discutem-se a sensibilidade, a precisão e exatidão do método.



## USE OF A RADIOREAGENT METHOD FOR TRACE DETERMINATION OF LEAD

ANA MARIA GRACIANO FIGUEIREDO

### A B S T R A C T

The purpose of the present work is to establish a radio metric method for trace analysis of lead, based on the displacement reaction between lead and the complex cobalt-ethylene diaminetetraacetate labelled with  $^{60}\text{Co}$  ( $^{60}\text{Co}$ -EDTA), which is named radioreagent.

The radioactive cobalt displaced by lead is separated from the excess of radioreagent by the solvent extraction technique, using a solution of tetracycline (TC) in benzyl alcohol. The activity of the extracted cobalt is then measured by means of a single-channel gamma-ray analyser coupled to a NaI(Tl) scintillation detector, the activity being proportional to the lead concentration.

After having chosen the best experimental conditions for the application of the method, such as the pH and the concentration of the reagents, it was observed that there is a linear relationship between the displaced cobalt activity and the amount of lead, in a range from 2.5 to 150  $\mu\text{g}$ .

The interference of several elements was investigated by means of a previous separation between lead and these interfering elements. It was verified that it is possible to separate lead from V, Th, Sc, Fe, La and Yb, by means of extraction of these elements into a solution of TC in benzyl alcohol. A dithizone-carbon tetrachloride solution in presence of cyanide proved to be capable of extracting lead from the interfering elements V, Th, Sc, Fe, La, Yb, Cu, Cd, Zn, Mn, Ni, Co, Al and Sn. Yet, the separation with dithizone was not efficient for quantities of Cd higher than 100  $\mu\text{g}$ . In such a case, it was necessary to use sodium diethyldithiocarbamate as masking agent. The interference of thallium was avoided by means of a selective lead extraction with dithizone under controlled pH. The interference of calcium and magnesium in presence of phosphates in the lead extraction with dithizone was also investigated.

#### ABSTRACT

The analysis of artificial samples containing lead and the interfering elements pipetted on "Millipore" filter paper gave a yield of  $91.1 \pm 3.2\%$ . The detection limit achieved by the method was of 3.3 ug of lead.

The radioreagent method presented was applied to the lead analysis of samples from the International Atomic Energy Agency (IAEA), namely: simulated air filter (Air-3), fresh water (W-3), dried animal whole blood (A-2) and calcinated animal bone (A-3/1).

Lead was also determined in gasoline samples and air samples, these latter being collected in the surroundings of the IPEN-CNEN/SP.

The sensitivity, the accuracy and precision of the method were also discussed.

## I N D I C E

	<u>PÁGINA</u>
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO . . . . .	1
CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL . . . . .	12
II.1. Reagentes . . . . .	12
II.2. Equipamentos Utilizados. . . . .	12
II.3. Preparo das Soluções . . . . .	13
II.4. Ensaio Preliminares . . . . .	16
II.4.1. Estudo da Extração do Cobal_ to com Solução de TC em Ál_ cool Benzílico em Função do pH . . . . .	16
II.4.2. Verificação da Extração do Complexo Co*-EDTA com Álcool Benzílico Puro, em Função do pH . . . . .	17
II.4.3. Determinação do Rendimento da Reação de Deslocamento em Função da Variação do pH .	20
II.4.4. Escolha da Concentração de Radiorreagente (Co*-EDTA) .	22
II.4.5. Determinação do Tempo de Agitação para a Ocorrência Completa da, Reação de Deslo camento . . . . .	22
II.5. Procedimento Experimental Adotado para a Determinação de Chumbo pelo Método de Radiorreagente . . . . .	25
II.6. Obtenção da Curva Padrão . . . . .	25
II.7. Determinação da Precisão e Exatidão do Método . . . . .	27

## INDICE

	<u>PÁGINA</u>
11.7.1. Desvio Padrão (s) . . . . .	27
11.7.2. Erro Relativo (E <sub>r</sub> ) . . . . .	29
11.7.3. Erro Médio Percentual (E <sub>p</sub> ) . . . . .	29
CAPITULO III - ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS . . . . .	31
111.1. Equipamentos . . . . .	31
111.2. Reagentes . . . . .	32
111.3. Preparação das Soluções . . . . .	33
111.3.1. Preparação das Soluções dos Elementos Interferentes . . . . .	33
111.3.2. Preparação das Soluções de Traçadores Radioativos dos Elementos Pb, Sc, Yb, La, Fe e Th . . . . .	33
111.3.3. Preparação das Soluções Utilizadas na Separação do Chumbo pelo Método da Diti-zona . . . . .	34
111.3.4. Outras Soluções . . . . .	35
111.4. Aplicação do Método de Radiorreagente na Presença de Alguns Elementos Interferentes . . . . .	35
111.5. Uso da TC na Separação Prévia do Chumbo de Alguns Elementos Interferentes . . . . .	36
III.5.1. Determinação das Porcentagens de Extração dos Elementos Pb, V, Th, Sc, Fe, La e Yb com Solução de TC em Álcool Benzílico em Função do pH . . . . .	36

## I N D I C E

	<u>PAGINA</u>
III.5.2. Aplicação do Método de Radiorreagente Após Eliminação dos Elementos Interferentes Fe, La, Yb, Th, Sc e V Usando Solução de TC em Álcool Benzílico . . . . .	44
III.6. Uso da Ditizona na Eliminação dos Elementos Interferentes. . . . .	44
111.6.1. Separação dos Elementos Cádmiu(II), Bismuto(III) e Tálíu(I), que não são Totalmente Separados do Chumbo pelo Método da Ditizona . . . . .	48
111.6.2. Interferência do Estanho e de Fosfatos de Cálcio e Magnésio na Separação Quantitativa do Chumbo pelo Método da Ditizona . . . . .	51
III.7. Esquema Geral do Procedimento Utilizado na Determinação do Chumbo pelo Método de Radiorreagente na Presença de Interferentes . . . . .	52
III.8. Estudo do Rendimento e da Reprodutibilidade do Método na Determinação de Chumbo em Amostras Simuladas de Ar Após Separação Prévia dos Interferentes pelo Método da Ditizona ..	55
III.9. Determinação do Limite de Detecção do Método. . . . .	56
CAPÍTULO IV - APLICAÇÕES ANALÍTICAS DO MÉTODO ...	59

## I N D I C E

	PÁGINA
IV.1. Aplicação do Método a Amostras Padrão da AIEA [ar, sangue, água e osso]. . . . .	59
IV.2. Aplicação do Método a Amostras de Ar . . . . .	60
IV.2.1. Equipamentos Utilizados na Coleta das Amostras de Ar . . . . .	60
IV.2.2. Coleta do Material . . . . .	62
IV.2.3. Aplicação do Método a Amostras de Ar Coletadas no IPEN-CNEN/SP em Ambiente de Trabalho com Chumbo (Oficina Mecânica). . . . .	64
IV.2.4. Aplicação do Método a Amostras de Ar Coletadas no IPEN-CNEN/SP (Ambiente Normal). . . . .	66
IV.3. Aplicação do Método a Amostras de Gasolina . . . . .	69
IV.3.1. Reagentes Utilizados . . . . .	69
IV.3.2. Preparo das Soluções Utilizadas na Análise de Gasolina . . . . .	69
IV.3.3. Tratamento das Amostras de Gasolina . . . . .	71
CAPÍTULO V - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES . . . . .	74
APÊNDICE I - Constantes de Formação dos Complexos com EDTA . . . . .	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	84

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

O chumbo é um elemento altamente tóxico. Wood<sup>1)</sup>, classificando os elementos no ambiente de acordo com a sua toxicidade, enquadrou o chumbo na categoria dos tóxicos e abundantes. De fato, sua vasta aplicação na indústria, devido a propriedades como fácil refinamento, maleabilidade e resistência à corrosão, assim como a sua adição à gasolina, como antidetonante, ocasionando o lançamento de grandes quantidades de chumbo na atmosfera, fizeram com que se tornasse um dos agentes poluentes de maior importância para a humanidade.

Muitos pesquisadores têm mostrado interesse na determinação do chumbo como poluente em vários tipos de matrizes, sendo as técnicas mais comumente empregadas, a espectrofotometria de absorção, a espectrometria de absorção atômica, a fluorescência de raios X, a análise por ativação com fótons, a análise por ativação com nêutrons rápidos e a emissão de raios X induzida por partícula (PIXE).

Moss e Browett<sup>(2)</sup> determinaram chumbo em particulados e em vapores orgânicos do ar por meio da medida espectrofotométrica do ditizonato de chumbo. O método se mostrou capaz de medir concentrações de chumbo de 0,1 mg/10 m<sup>3</sup> de ar. Esta técnica já foi muito empregada, porém, atualmente, não tem sido muito utilizada, por exigir um processamento químico longo e cuidadoso da amostra.

Geladi e Adams<sup>(3)</sup>, usando a espectrometria de absorção atômica, determinaram Cd, Cu, Fe, Pb e Zn em aerossóis. As partículas de ar foram coletadas em um filtro e, após ataque químico, a análise foi feita por meio da técnica de espectrometria de absorção atômica de chama para Zn e sem chama para Cu, Cd, Fe e Pb. No trabalho, ressalta-se o problema da contaminação da amostra, durante a dissolução do filtro. Esses pesquisadores verificaram que é impossível determinar concentrações de chumbo da ordem de 3,5 ppm e também determinaram os limites de tolerância para a análise de chumbo na presença dos interferentes Mg e Fe e dos ácidos nítrico, clorídrico, perclórico e sulfúrico. Uma comparação entre os resultados obtidos para a determinação de chumbo pelos métodos de espectrometria de absorção atômica com chama,

sem chama e espectrometria de fluorescência de raios X, para 75 amostras, mostrou um desvio médio de 18% entre os métodos.

Um outro trabalho bastante interessante sobre a determinação de chumbo é o de De Jonghe e Adams<sup>(9)</sup> que utilizaram a técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica para a determinação de chumbo em compostos orgânicos e inorgânicos no ar urbano da cidade de Antuérpia, na Bélgica. O chumbo, na forma inorgânica, foi retido em um filtro de celulose. Os vapores orgânicos de chumbo foram recolhidos em uma solução de monocloreto de iodo. Desse modo, esses pesquisadores puderam determinar chumbo inorgânico e chumbo na forma orgânica em quantidades de 10 ng/nP de ar e 8 ng/m<sup>3</sup> de ar, respectivamente, o que mostra ser o método bastante sensível. Os autores obtiveram um erro relativo de 13% na determinação de chumbo na forma de composto orgânico e de 9% na determinação de chumbo inorgânico, enquanto que, pela técnica de fluorescência de raios X, utilizada na análise das mesmas amostras, foi obtida uma precisão bem menor, da ordem de 20%.

Fazendo-se uma revisão bibliográfica sobre trabalhos existentes relativos à determinação de chumbo como poluente atmosférico, pôde-se observar que o emprego da técnica de espectrometria de absorção atômica é muito comum neste tipo de análise, possibilitando a obtenção de boa sensibilidade, além de ser uma técnica simples, que não requer aparelhagens sofisticadas.

Dentre as técnicas de análise de chumbo que não requerem a destruição química da amostra, destaca-se a fluorescência de raios X, que foi aplicada por Luke e colaboradores (19) na análise direta, não destrutiva, de Pb, Zn, Cu, Ni, Fe, Mn e Co em amostras de particulados atmosféricos da cidade de Nova York, coletados em filtros de papel Millipore. Os resultados encontrados para chumbo variaram de cerca de 3 ug/cm<sup>2</sup> de filtro a 9ug/cm<sup>2</sup> de filtro. A desvantagem desta técnica está no alto preço da aparelhagem necessária sendo que, além disso, a precisão e a exatidão são bastante insatisfatórias.

As técnicas que utilizam ativação também têm sido utilizadas na análise de chumbo, como é o caso da análise por ativação com fótons, que consiste na irradiação das amostras com "bremstrahlung" produzido pela desaceleração de elétrons de alta energia (>, 15 MeV), em um meio freador. No caso do chumbo, os raios gama induzem as seguintes reações nucleares:  $^{204}\text{Pb}(\gamma, n)^{203}\text{Pb}$ ;



$^{204}\text{Pb}(\gamma, \gamma')^{204}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}(\gamma, 2n\gamma)^{204}\text{Pb}^{(6)}$ . Os radioisótopos formados,  $^{203}\text{Pb}$  ( $t_{1/2} = 52,1$  h) e  $^{204\text{m}}\text{Pb}$  ( $t_{1/2} = 67$  min) são emissores gama, podendo ser medidos em detector de Ge(Li), sem a necessidade de uma separação química. Aras e colaboradores<sup>(7)</sup> utilizaram a técnica de ativação com fótons na análise multielementar de aerossóis atmosféricos. Nesse trabalho, determinaram o chumbo pela medida dos raios gama emitidos pelo  $^{203}\text{Pb}$ , em detector de Ge(Li). Esses autores mostraram que o limite de detecção de chumbo por este método é da ordem de  $12 \text{ ng/m}^3$  de ar, cerca de 12 vezes maior que o obtido pelos chamados "métodos de chama" que incluem absorção atômica, fluorescência atômica e emissão de chama.

Para a maioria dos elementos, a técnica de análise por ativação com fótons perde em sensibilidade para a análise por ativação com nêutrons instrumental, mas é vantajosa para o caso de elementos que, como o chumbo, não possuem características nucleares adequadas para a ativação com nêutrons. Um dos problemas da análise por ativação do chumbo, com fótons, é a interferência causada por mercúrio que, por ativação com fótons, dá origem aos radioisótopos  $^{197\text{m}}\text{Hg}$  e  $^{203}\text{Hg}$ , que apresentam um fotopico em energia de  $0,279 \text{ MeV}$ , coincidente com o fotopico de  $0,279 \text{ MeV}$  do  $^{203}\text{Pb}$ .

A análise por ativação com nêutrons rápidos foi utilizada recentemente por Chrindade e colaboradores<sup>(7)</sup> para determinar a acumulação de chumbo em plantas aquáticas. Nesse trabalho, os autores utilizaram nêutrons de  $14 \text{ MeV}$  para produzir o radioisótopo  $^{207\text{m}}\text{Pb}$  ( $t_{1/2} = 0,8 \text{ s}$ ), por meio das reações:  $^{208}\text{Pb}(n, 2n)^{207\text{m}}\text{Pb}$  e  $^{207}\text{Pb}(n, n')^{207\text{m}}\text{Pb}$ , medido em detector de NaI(Tl). Os autores utilizaram um sistema pneumático capaz de transferir a amostra da posição de irradiação ao detector, em um período de  $0,15 \text{ s}$ . A sensibilidade na determinação de chumbo por esta técnica foi de cerca de  $10 \text{ ppm}$ ,

A técnica de emissão de raios X induzida por partícula (PIXE) tem sido bastante utilizada na análise multielementar de aerossóis atmosféricos. Esta técnica consiste na irradiação das amostras com feixes de prótons ou de partículas alfa, de cerca de  $4$  a  $8 \text{ MeV}$ , respectivamente, com emissão de raios X característicos, medidos em detector de Si(Li). O método PIXE atua para elementos de número atômico  $Z > 13$ . Esta técnica requer o uso de um programa de computação para a análise de espectros, ca

paz de distinguir os vários picos no espectro de raios Xe de diferenciá-los, estatisticamente, do fundo contínuo devido à radiação de freamento de elétrons secundários na amostra e em seu suporte. O limite de detecção do método para chumbo é" de 0,05 ug/m<sup>3</sup> de ar(°).

Orsini e Boueres<sup>29)</sup> empregaram esta técnica na análise de vários elementos traços em aerossóis atmosféricos de São Paulo e encontraram uma concentração de chumbo de 1081 ng/m<sup>3</sup> em amostras coletadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP), na Cidade Universitária, em 1976.

Netto e colaboradores<sup>27)</sup>, quando estudaram as características dos aerossóis atmosféricos natural e de queimadas da Bacia Amazônica, pelo método PIXE, encontraram quase vinte vezes mais chumbo em suspensão em amostras coletadas numa estação próxima a Manaus, (11,21 ng/m<sup>3</sup>) do que em amostras coletadas numa torre afastada do centro urbano (0,68 ng/m<sup>3</sup>).

A técnica de análise por ativação com nêutrons térmicos, bastante utilizada para a análise multielementar de poluentes atmosféricos e amostras biológicas<sup>28)</sup>, não é adequada para a determinação de chumbo, pois as únicas reações de importância que ocorrem por ativação com neutrons são:  $^{206}\text{Pb}(n, \gamma)^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}(n, \gamma)^{209}\text{Pb}$ . Na primeira delas forma-se o radioisótopo  $^{207}\text{Pb}$ , cuja meia vida (0,8 s), por ser muito curta, requer aparatos especiais de medida, como no trabalho de Lukens<sup>2)</sup>. A reação  $^{208}\text{Pb}(n, \gamma)^{209}\text{Pb}$  é de uso limitado em análise por ativação devido à sua baixa seção de choque ( $\sigma = 0,0005 \text{ b}$ ) e devido também a ser o  $^{209}\text{Pb}$  ( $T_{1/2} = 3,30 \text{ h}$ ) um emissor  $\beta$  puro, o que requer uma separação radioquímica para sua medida.

Por este motivo, Steinnes<sup>43)</sup> associou a técnica de análise por ativação com nêutrons à espectrometria de absorção atômica para estudar a deposição atmosférica de chumbo e de outros metais pesados por meio de análises de musgo. A determinação de chumbo, cobre, zinco e cádmio foi feita por espectrometria de absorção atômica, enquanto que a de outros vinte e quatro elementos foi feita por análise por ativação com nêutrons instrumental.

A aplicação do método de análise por diluição isotópica, utilizando-se os radioisótopos naturais do chumbo ( $^{212}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Pb}$ ) também não é conveniente, devido à pequena disponibilidade desses radioisótopos em comparação à quantidade de material de on

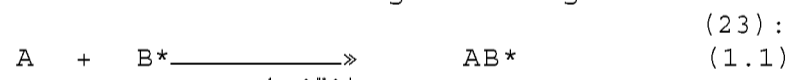
de são extraídos (sais de urânio e tório). No caso de se utilizar traçador de  $^{212}\text{Pb}$ , a dificuldade é ainda maior, devido a ser sua meia vida (10,64 h) curta demais para as separações químicas que devam ser efetuadas.

Como exemplo deste problema, pode-se citar o trabalho de Bogen e Kleinman<sup>5</sup>), onde foi utilizado o radioisótopo  $^{212}\text{Pb}$  na determinação de chumbo em leite e em vegetais. Nesse trabalho, a preparação das amostras durou, em média, de três a seis dias. O rendimento do processo foi determinado por contagem gamma do  $^{212}\text{Pb}$  mas, devido à sua meia vida, 10,64 h, o traçador só pode ser adicionado à amostra após a sua liofilização e dissolução. Nesse caso, as possíveis perdas de chumbo durante o processamento da amostra não foram consideradas, além de se dispor de um tempo restrito para o procedimento após a adição do traçador.

Dentre os métodos analíticos radiométricos em geral, destacam-se aqueles que empregam reagentes radioativos, isto é, métodos que envolvem o uso de reagentes químicos marcados com um radioisótopo apropriado.

Na década de 70, a aplicação de métodos empregando radiorreagentes teve grande desenvolvimento com os trabalhos de Menoní<sup>23</sup>), que introduziu a terminologia "método de radiorreagente", definindo um reagente radioativo como um "reagente químico marcado com um radioisótopo adequado que, após reação com o elemento desejado, tanto na forma iônica como na forma de composto, dá origem a um produto radioativo que pode ser separado do reagente em excesso, com o propósito de medir sua atividade".

As reações empregadas nesse tipo de análise geralmente se enquadram nas três categorias seguintes



onde A, K e X são os elementos em estudo, tanto na forma iônica quanto na forma combinada e B\*, Y\*Z e ML são os reagentes marcados com radioisótopos adequados. Por conveniência, as cargas das espécies iônicas foram omitidas e o índice (org) significa que o composto se encontra na fase orgânica.

No equilíbrio representado pela reação 1.1, o elemento

em estudo é determinado pela formação de um composto com o radiorreagente. Já na reação 1.2, o elemento é determinado pela medida da quantidade do elemento ou composto radioativo deslocado do radiorreagente. Esses dois equilíbrios ocorrem totalmente em fase aquosa. A reação 1.3 mostra um sistema de duas fases onde o radiorreagente se encontra na fase orgânica e a concentração do elemento a ser analisado é determinada pela quantidade do elemento ou composto radioativo que passa para a fase aquosa."

Em todos os casos mostrados, para que a reação seja completa, é necessário que o radiorreagente esteja presente sempre em excesso em relação ao elemento estudado. Além disso, o radioisótopo a ser utilizado na marcação deve possuir meia vida relativamente longa, geralmente de várias horas a vários meses, para facilitar o trabalho, sendo de preferência um emissor gama.

Deve-se também escolher as condições apropriadas para que a reação se processe num tempo relativamente curto. A técnica escolhida para a separação do produto formado da solução original deve ser eficiente, já que a radioatividade do produto é geralmente muito menor que a atividade do radiorreagente.

O reagente radioativo escolhido para análise de um dado elemento pode eventualmente reagir com outros elementos na amostra, dando origem a resultados falsos na análise, já que a atividade medida não será mais proporcional à concentração do elemento a ser determinado. O radiorreagente deve ser, portanto, o mais específico possível ou então deve-se adotar o uso de agentes mascarantes ou de separações químicas apropriadas para eliminar a interferência de elementos estranhos.

A possibilidade de aplicação do método de radiorreagente para a determinação de traços de vários elementos em diferentes amostras tem sido demonstrada em vários trabalhos. Já em 1950, Raben<sup>14)</sup> determinou traços de iodo pela medida da radioatividade do  $^{131}\text{I}$  produzido pela reação do iodo a ser determinado, na forma de iodato com um excesso de iodo radioativo, de atividade específica conhecida.

Gillespie Jr. e Richter<sup>15)</sup> determinaram vanádio em água por meio de uma oxidação em coluna de prata metálica marcada com  $^{110}\text{mAg}$ , posterior medida da radioatividade dos íons  $\text{Ag}^+$  liberados na solução.

Mais recentemente, Kenney e Menon(16) determinaram traços de fósforo, medindo a atividade do ácido fosfomolibdico formado pela reação entre o Ion fosfato e o molibdato de sódio marcado com  $^{99}\text{Mo}$ , usado como radiorreagente. Nesse trabalho, a separação do produto radioativo formado foi feita por extração com solventes, usando uma mistura de butanol-1 e clorofórmio.

Thaker e Patker também utilizaram o  $^{99}\text{Mo}$  para a marcação do molibdato de amônio utilizado como radiorreagente na determinação de arsênio(44) e silício(45). Em ambos os casos, mediu-se a atividade do composto radioativo formado pelo elemento estudado e o molibdato marcado, sendo o produto separado pela técnica de extração com solventes. A determinação de silício por esse método é importante, uma vez que este elemento não apresenta características nucleares apropriadas para a ativação com nêutrons.

Menon(22) utilizou fluoreto de hidrogênio marcado com  $^{18}\text{F}$  como reagente radioativo para a determinação de traços de boro. O método baseia-se na reação do ácido bórico com o fluoreto de hidrogênio marcado e na medida da atividade do produto obtido,  $\text{HB}^+$ , isolado por complexação com azul de metileno e posterior extração com 1,2-dicloroetano. Desse modo, determinaram-se quantidades da ordem de 0,1 ug de boro com uma precisão de cerca de 5%.

Curry e Menon ( 8)

determinaram traços de mercúrio usando como radiorreagente o ditizonato de zinco marcado com  $^{65}\text{Zn}$  e puderam determinar quantidades de mercúrio da ordem de 0,2 ug. A interferência da maioria dos metais que deslocam o zinco do complexo com ditizona pôde ser eliminada por um procedimento de separação simples.

Também para a determinação de mercúrio, em quantidades da ordem de 1 a 10 ymoles, Rao e Tataiah(35) utilizaram sulfeto de tâlio (I) marcado com  $^{204}\text{Tl}$  como radiorreagente. O método consistiu em assitar a solução contendo íons de mercúrio(II) com o radiorreagente, para substituição do tâlio pelo mercúrio no precipitado. O tâlio substituído foi determinado por contagem da fase líquida. No trabalho é examinada também a interferência dos elementos que formam sulfetos insolúveis.

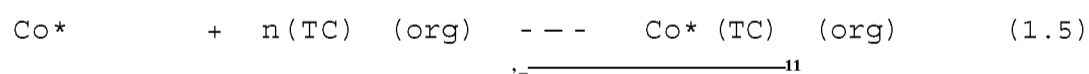
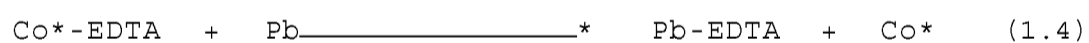
German e colaboradores(12) desenvolveram um método de análise de traços de níquel baseado na reação de deslocamento

entre o níquel e o complexo etilenodiaminotetracetato de zinco marcado com  $^{65}\text{Zn}$ , o zinco radioativo deslocado pelo níquel foi separado do quelato de zinco por uma extração com solução de ditizona em tetracloreto de carbono. Nesse trabalho, os elementos interferentes, que também deslocam o zinco do complexo Zn-EDTA, foram eliminados, em alguns casos, por uma separação prévia do níquel com dimetilglioxima e, em outros casos, pelo uso de agentes mascarantes. A sensibilidade obtida na determinação de níquel por este método é de 0,5 ug, cerca de vinte vezes maior que a sensibilidade encontrada pela maioria dos métodos espectrofotométricos e talvez maior que a obtida pela técnica de análise por ativação.

Os trabalhos apresentados mostram o vasto campo de aplicação dos métodos que empregam radiorreagentes, mostrando também serem esses métodos bastante simples e tão ou mais sensíveis que outros métodos radiométricos de análise. Pareceu altamente adequada portanto, a idéia de empregar um radiorreagente também na determinação de traços de chumbo.

O método de radiorreagente para a determinação de traços de chumbo, proposto no presente trabalho, se enquadra na categoria descrita na reação 1.2 e se baseia na reação de deslocamento entre o chumbo e o complexo etilenodiaminotetracetato de cobalto marcado com  $^{60}\text{Co}$ . ( $\text{Co}^*\text{-EDTA}$ ), usado como radiorreagente. Para a separação do cobalto radioativo deslocado pelo chumbo do excesso de radiorreagente, escolheu-se a técnica de extração com solventes, utilizando uma solução de tetraciclina em álcool benzílico.

As reações envolvidas na determinação de chumbo pelo presente método podem ser representadas pelas seguintes equações:



onde:

EDTA representa o íon etilenodiaminotetraacetato

TC representa o ligante tetraciclina

As cargas das espécies iônicas foram omitidas para simplificar e o índice (org) significa que o composto se encontra na fase orgânica.

Na reação 1.4 tem-se representada a reação de deslocamento do cobalto radioativo pelo chumbo e a reação 1.5 mostra a separação do cobalto deslocado do complexo Co\*-EDTA, por meio da extração do cobalto livre com solução de tetraciclina em álcool benzillico.

Por este método, a radioatividade do cobalto extraído é proporcional a quantidade de chumbo existente na amostra.

A reação de deslocamento, representada pela equação 1.4, teoricamente, pode ser aplicada na determinação de chumbo, pelo fato de o complexo Co-EDTA apresentar uma constante de formação cerca de cem vezes maior que a do complexo Pb-EDTA ( $\log K_{Co-EDTA}^* = 16,31(41)$  -  $\log K_{Pb-EDTA} = 18,04(42)$ ). Além disso, o radioisótopo  $^{60}Co$ , utilizado para marcar o complexo Co-EDTA, é adequado ao trabalho, por apresentar meia vida longa (5,27 a) e ser um emissor gama, com fotopicos em energias bem definidas ( $E_\gamma = 1,172$  MeV e  $1,332$  MeV).

O cobalto e o chumbo presentes na fase aquosa, na forma de Pb-EDTA e de Co-EDTA não devem complexar com a tetraciclina, porque as constantes de formação dos complexos Pb-TC ( $\log B_2 = 6,59(36)$ ) e Co-TC ( $\log B_2 = 9,80(41)$ ) são menores que as dos complexos Pb-EDTA e Co-EDTA.

A tetraciclina, utilizada na separação do cobalto deslocado, é um antibiótico, de fórmula  $C_{22}H_{24}N_2O_8$  molecular igual a 444,43. Suas características como agente complexante vêm sendo estudadas na Divisão de Radioquímica do IPEN-CNEN/SP por Saiki e colaboradores (37), tendo-se mostrado muito eficiente na extração rápida e completa de vários elementos, daí a sua escolha.

Tornou-se necessário estudar o problema das interferências no método proposto, uma vez que os elementos que apresentam constantes de formação de complexos com EDTA da mesma ordem de grandeza ou maiores que a do complexo Co-EDTA podem deslocar o cobalto de seu complexo, interferindo no método. No Apêndice I, estão os valores das constantes de formação, com EDTA, dos elementos que são examinados no presente trabalho, no estudo das interferências (Capítulo III).

Alguns autores empregaram vários tipos de agentes mascarantes, na solução de radiorreagente, para a eliminação de tais interferências (12, 35). Contudo, no presente trabalho, não foi

adotado este artifício por não ter sido encontrado um agente mascarante específico para a reação de todos os elementos interferentes com o complexo Co-EDTA. A necessidade do uso de vários agentes mascarantes poderia criar problemas de contaminação da amostra pelos reagentes utilizados.

Uma idéia surgida foi a de usar a própria TC como agente extraente para a separação prévia dos interferentes, visto que, entre os elementos interferentes, encontram-se os elementos lantanídicos, o escândio e o tório, que podem ser facilmente extraídos para uma fase orgânica constituída de tetraciclina em álcool benzílico, como foi mostrado por Saiki e colaboradores (37). Além disso, o comportamento de extração do complexo formado entre a tetraciclina e o ferro, que é outro interferente importante, não havia sido estudado ainda, porém o valor da sua constante de formação

(41)

indicava boas possibilidades de extração. O vanádio (III), que também interfere no método, forma complexo com a tetraciclina (48). Porém, outros elementos como  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , que também interferem no método de radiorreagente, permanecem na fase aquosa, juntamente com o chumbo (38).

Dentre os métodos de eliminação das interferências para a análise de chumbo pelo método proposto no presente trabalho, o que se mostrou mais interessante, por sua eficiência na separação do chumbo da maioria dos elementos interferentes, foi o método da ditizona

(39).

que consiste na extração quantitativa do chumbo com uma solução de ditizona em tetracloreto de carbono, na presença de cianeto, que atua como agente mascarante para a extração dos elementos interferentes.

Uma vez que vários fatores como pH, concentração de reagentes, tempo de agitação, influem no método proposto, inicialmente foram realizados os experimentos necessários para estabelecer as condições mais favoráveis para a ocorrência das reações 1.4 e 1.5. Os resultados desses estudos estão apresentados no Capítulo II.

Estabelecidas as condições experimentais para a aplicação do método de radiorreagente, passou-se para o estudo das interferências, descrito pormenorizadamente no Capítulo III, onde também se encontram os estudos relativos à determinação da precisão do método, bem como de seu limite de detecção.

Para examinar a aplicabilidade do método na análise de chumbo em diferentes tipos de materiais, foram analisadas amostras



tras de ar simulado (Air-3), agua (W-3), sangue seco de animal (A-2) e osso calcinado de animal (A-3/1) cedidas pela Agencia Internacional de Energia Atômica (AIEA). Aplicou-se o método também na determinação de chumbo em aerossóis e em amostras de gasolina. As aplicações analíticas do método encontram-se descritas no Capítulo IV.

No Capítulo V, discutem-se os resultados obtidos e apresentam-se as conclusões sobre o trabalho.

## CAPITULO II

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 11.1. REAGENTES

Todos os reagentes empregados neste trabalho foram de grau analítico, tendo sido utilizados:

- Carbonato básico de cobalto ( $ZCoCO \cdot 3Co(OH)_2 \cdot nK^+O.com$  48 a 53% de Cobalto)
- Nitrato de chumbo
- Etilenodiaminotetracetato dissódico ( $Na_2EDTA \cdot 2H_2O$ )
- Cloridrato de tetraciclina, preparado e purificado por Laboterápica Bristol, SP
- Álcool benzílico
- Biftalato de potássio, cloreto de potássio e dihidrogenofosfato de potássio para o preparo das soluções tampão, para calibração do medidor de pH
- Perclorato de sódio ( $NaClO_4 \cdot H_2O$ )
- Carbonato de sódio
- Ácido perclórico
- Hidróxido de sódio

#### 11.2. EQUIPAMENTO UTILIZADOS

O aparelho utilizado para a contagem total da atividade do Co foi o espectrômetro de raios gama, monocanal, da marca Nuclear Chicago, Modelo 8775, acoplado a um cristal de iodeto de sódio ativado com tálio ( $NaI(Tl)$ ), tipo "poço", de 5,1cmx4,5cm.

Medidor de pH Methron Herisau, Modelo E-350 B, com escala de leitura de 0,05 unidades de pH.

Centrífuga da "International Centrifuge Universal", Modelo UV.

Agitador mecânico linear, com frequência de agitação de cerca de 350 agitações por minuto e amplitude de cerca de 35mm.

Destilador de quartzo para água.

II.3. PREPARO DAS SOLUÇÕES

Todas as soluções foram preparadas com água desionizada e destilada em destilador de quartzo.

- Pré-Equilíbrio da Água Destilada com Álcool Benzílico e Vice-Versa

Para evitar a variação de volume entre as fases, nos experimentos de extração, foi utilizado como diluente o álcool benzílico previamente saturado com água e também água saturada com álcool benzílico. A pré-equilíbrio do álcool benzílico consistiu em agitar um terço de água destilada com dois terços de álcool benzílico e depois separar as fases por decantação, seguida de centrifugação. O solvente orgânico foi guardado em frasco escuro e a fase aquosa foi desprezada. De modo análogo, foi feita a pré-equilíbrio da água destilada, usando o álcool benzílico pré-saturado com água.

- Soluções Tampão

Prepararam-se soluções tampão de pH 2,0, 4,0 e 7,0, segundo método descrito por Lange<sup>(\*)</sup>. As soluções de HCl e NaOH utilizadas na preparação das soluções tampão foram padronizadas segundo método descrito por Olhweiler<sup>(\*\*)</sup>.

- Solução 0,020M de Na<sub>2</sub>EDTA

Preparou-se uma solução 0,020M de Na<sub>2</sub>EDTA em água, que foi padronizada segundo método de titulação complexométrica descrito por Welcher<sup>(47)</sup>,

- Solução de Nitrato de Chumbo

Preparou-se uma solução  $5,0 \times 10^{-3}$ M de nitrato de chumbo em água que foi padronizada segundo método de titulação complexométrica descrito por Welcher<sup>(47)</sup>.

- Solução de NaClO<sub>4</sub> 1,0M

Preparou-se uma solução 1,0M de NaClO<sub>4</sub>, por dissolução de sal monohidratado em água pré-saturada com álcool benzílico. O NaClO<sub>4</sub> foi utilizado como eletrólito nos experimentos de extração.

- Solução de Cobalto

Preparou-se uma solução  $4,0 \times 10^{-2}M$  de cobalto, por dissolução do carbonato básico de cobalto em ácido clorídrico diluído, a quente. Evaporou-se o excesso de ácido e retomou-se em água. A solução foi padronizada segundo método de titulação complexométrica descrito por Schwarzenbach(40), tendo-se determinado, em quatro experimentos de titulação, o valor de 52,46 para a porcentagem de cobalto no sal utilizado.

- Solução de Traçador de Cobalto

Prepararam-se 25,0 ml de solução  $1,0 \times 10^{-3}M$  de cobalto radioativo por dissolução, em HCl diluído, de cerca de 28,5 mg de carbonato básico de cobalto, irradiado durante 40 horas em um fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{14}n/cm^2 s$ . Esta solução de traçador de cobalto ( $^{60}Co$ ) não foi padronizada. Considerou-se, para o cálculo da concentração de cobalto, o valor de 52,46% de cobalto no sal utilizado, determinado previamente.

- Solução de Radiorreagente ( $Co^{*}-EDTA$ )

Preparou-se uma solução de  $Co^{*}-EDTA$  de concentração  $1,0 \times 10^{-3}M$  e  $5,0 \times 10^{-3}M$ , em meio NaCl 0,10M, por adição de quantidades convenientes das soluções padronizadas de  $Na_2EDTA$ , de solução de cobalto (não radioativo) e da solução de traçador de cobalto.

O volume de solução normalmente preparado a cada vez foi de 100 ml, para evitar exposição do operador à radiação por manuseio de volumes grandes de traçador de cobalto. Para se ter uma idéia, na preparação de 100 ml de solução  $1,0 \times 10^{-3}M$ , foram necessários cerca de 50ml de solução padrão de  $Na_2EDTA$  0,020M (medidos por meio de bureta), cerca de 20 ml de solução de cobalto inativo (medidos em bureta) e 10 ml de traçador de cobalto (medidos em pipeta volumétrica).

O pH da solução foi ajustado para 4,6, por adição de quantidades convenientes de soluções diluídas de NaOH e HCl, uma vez que, nesse pH, se obteve um rendimento máximo para a reação de deslocamento. O volume adicionado foi medido em microbureta e computado no cálculo do volume final da solução.

Na preparação da solução de radiorreagente, levou-se sempre em conta a necessidade de haver um pequeno excesso de cobalto na solução, para evitar que o chumbo, a ser adicionado posteriormente, reagisse com o EDTA, sem deslocar o cobalto do complexo  $\text{Co}^{\text{+}}\text{-EDTA}$ . A contribuição devido a esse pequeno excesso de cobalto foi eliminada por meio de provas em branco, realizadas em paralelo ao experimento. Devido a erros experimentais, como erros de pipetagem, erros da bureta, a quantidade de cobalto adicionada em excesso, apesar de previamente calculada, deu origem, algumas vezes, a atividades da prova em branco mais altas do que as previstas. Este problema foi sanado fazendo-se testes da solução de radiorreagente após a preparação e, quando necessário, adicionando-se quantidades calculadas de solução de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , para diminuir a atividade da prova em branco.

A solução, assim preparada, foi armazenada em frasco de polietileno. Verificou-se a estabilidade da solução de radiorreagente, guardada nessas condições, por meio de testes da atividade do cobalto em excesso na solução (atividade da prova em branco) para uma solução recém preparada e para a mesma solução após seis meses de armazenamento. Estes testes foram realizados com o objetivo de verificar a possível ocorrência de radiólise do complexo  $\text{Co}^{\text{+}}\text{-EDTA}$ , com conseqüente formação de cobalto livre, causando um aumento na atividade da prova em branco. Pôde-se verificar que não houve variação na atividade da prova em branco nesse período, demonstrando que até seis meses de armazenamento não alteram a solução de radiorreagente.

A atividade específica da solução de radiorreagente foi determinada fazendo-se uma diluição conveniente da solução, de modo que uma alíquota de 1,0 ml da solução diluída produzisse uma atividade da ordem de 100 000 contagens por minuto (cpm) no detector de  $\text{NaI(Tl)}$  acoplado ao analisador monocal utilizado, evitando-se assim, erros nas contagens devido ao tempo morto. Conhecendo-se a atividade da solução e a sua concentração em cobalto, pôde-se determinar a atividade específica da solução de radiorreagente em cpm/M. Trabalhou-se com soluções de radiorreagente apresentando atividades específi\_

cas que variaram de  $1,0 \times 10^8$  cpm/M a  $1,0 \times 10^9$  cpm/M.

- Solução de TC em Álcool Benzílico, Utilizada na Extração do Cobalto

A solução de TC em álcool benzílico, utilizada na extração do cobalto, consistiu em uma solução  $1,67 \times 10^{-3}$  M, que foi preparada equilibrando-se uma solução  $2,0 \times 10^{-3}$  M de TC em álcool benzílico com igual volume de uma solução de  $\text{NaClO}^0,10\text{M}$ , apresentando pH igual a 4,6. Essa concentração de TC na fase orgânica foi determinada pelo método espectrofotométrico, medindo a absorbância da solução de TC em 360 nm. Este artifício foi adotado por ter sido verificado que o pH mais favorável para a reação de deslocamento e para a extração do cobalto deslocado estava ao redor de 4,6, conforme será visto em II.4.3. Assim, a solução de radiorreagente, em pH igual a 4,6, ao entrar em contacto com a solução de TC em álcool benzílico, submetida a esse tratamento, não sofreu alteração de pH, possibilitando a eliminação de uma etapa de ajuste de pH da solução radioativa na extração do cobalto deslocado.

II.4. ENSAIOS PRELIMINARES

Com o objetivo de estabelecer as condições de trabalho favoráveis para a determinação de chumbo pelo método proposto, realizaram-se os ensaios preliminares descritos a seguir.

11.4.1. Estudo da Extração do Cobalto com 'Solução de TC em Álcool Benzílico em Função do pH

Com o objetivo de escolher o intervalo de pH favorável para a completa extração do cobalto deslocado do complexo  $\text{Co}^{2+}$ -EDTA com solução de TC em álcool benzílico, determinaram-se as porcentagens de extração do cobalto em função da variação do pH.

Foram executadas as extrações com soluções de fase aquosa contendo o cobalto radioativo numa concentração de  $1,8 \times 10^{-5}$  M em perclorato de sódio 0,10M, em diferentes valores de pH. O pH desejado foi ajustado por adição de quantidades convenientes de soluções diluídas de NaOH e  $\text{HClO}^4$ .

A extração foi realizada tomando-se 5,0 ml da solução aquosa e 5,0 ml da solução orgânica de TC em álcool benzílico,

em um funil de separação. A agitação durante a extração foi feita mecanicamente, à temperatura ambiente, por 5 minutos, tempo previamente determinado por Mazzilli(21). A separação completa entre as fases orgânicas e aquosa foi feita por centrifugação de cinco minutos.

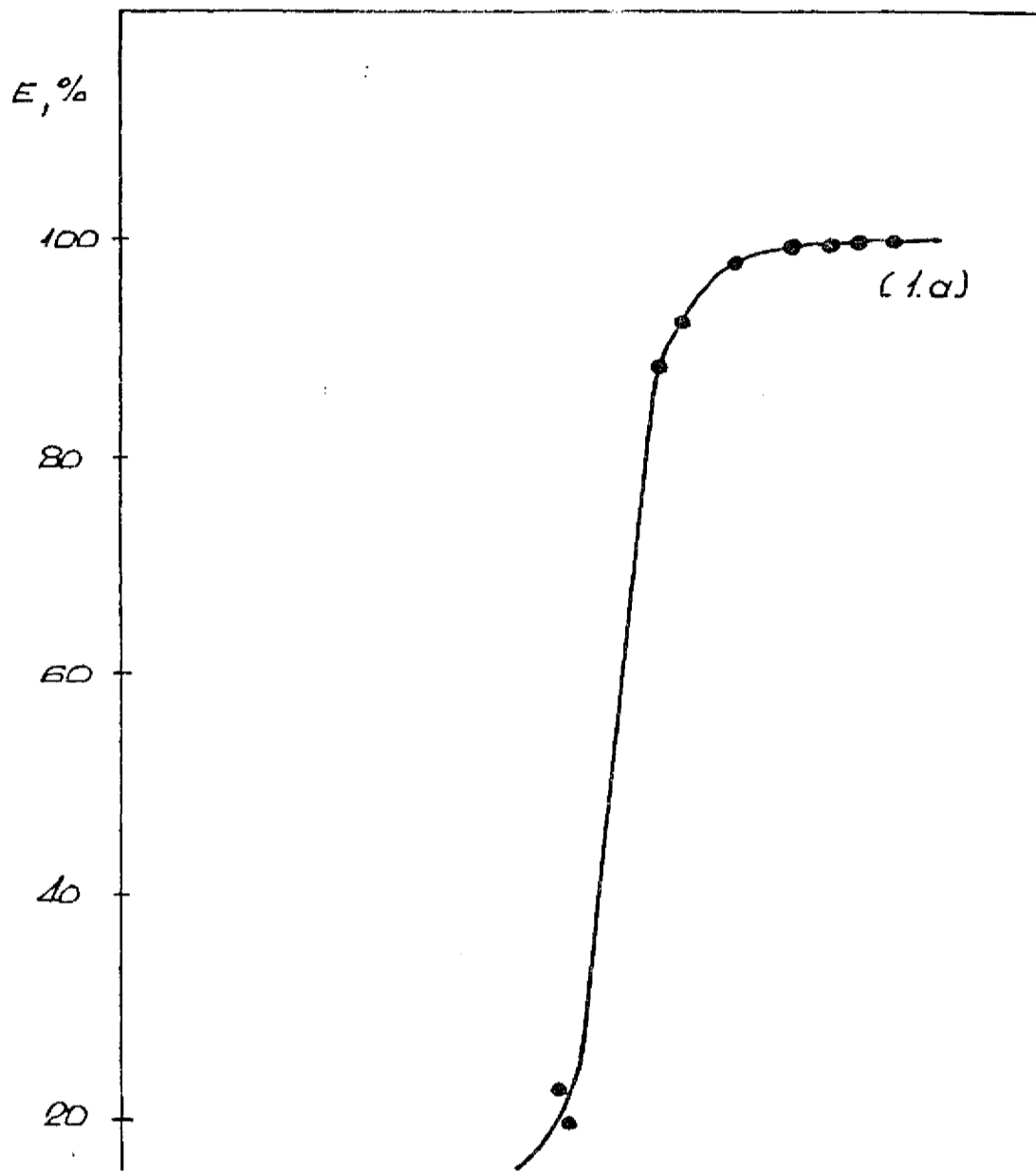
A concentração de cobalto em cada uma das fases após o equilíbrio foi determinada, pipetando-se 1,0 ml das fases orgânica e aquosa correspondentes a cada valor de pH estudado, em tubos de contagem e contando-se as amostras em detector de NaI(Tl), ligado a um analisador monocanal. No cálculo das porcentagens de extração, foi realizada a correção devido à radiação de fundo ("background") e também devido à variação de volume da fase aquosa, pela adição de soluções de NaOH e HCl, no ajuste do pH.

A ausência de perdas do cobalto durante o procedimento de extração foi verificada pela concordância entre a atividade devida a uma alíquota de 1,0 ml da solução aquosa inicial (não submetida ao processo de extração) e a soma das atividades obtidas nas fases orgânica e aquosa. Foi também estudada a extração do cobalto com álcool benzílico isento de TC, para verificar se o próprio diluente não teria a propriedade de extrair o cobalto.

As curvas de porcentagem de extração (E) do cobalto em função do pH, obtidas com o diluente álcool benzílico puro e com solução de TC em álcool benzílico, encontram-se na Figura II.1, onde se pode observar que, a partir de pH igual a 4,5, há extração completa do cobalto e que não há extração do cobalto pelo diluente álcool benzílico.

#### 11.4.2. Verificação da Extração do Complexo Co\*-EDTA com Álcool Benzílico Puro, em Função do pH

Com o objetivo de verificar a inércia do álcool benzílico em relação a extração do complexo Co-EDTA, determinaram-se as porcentagens de extração do complexo, em função do pH. Os resultados obtidos estão na Tabela II.1, onde se pode ver que o álcool benzílico não extrai o complexo Co\*-EDTA, podendo, portanto, ser usado como diluente da TC na extração do cobalto deslocado, possibilitando assim a separação entre o cobalto livre e o cobalto no complexo Co\*-EDTA.



CíLj

a    » o — a — «ma »

1    1    i    i    ^ ~ — r

/    <z    4 -    j5    6 pH

Jcy<SU/ZQ JT.4 - CURVA Z\*^ OEY.T&AÇAO 2X3 COBALTO. com :

C/. Cfð - TRET&>/3<C/¿?¿//<JA <EV\*0 /3L-C?CDCX-

C/. ¿) ~ AC. COOU B^AJZ/'jL/CTO f=>U&C3

CdhJé£X/\*£r/3/A)éE.AJ TA /JES /

C CoJ = /,3 « SO³ M    ¿~ TaJ ^fT^\* /O M



TABELA II.1. VARIACÃO DA PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DO COMPLEXO Co-EDTA COM ÁLCOOL BENZÍLICO, EM FUNÇÃO DO rH

pH	E m
2,60	0,2
2,85	0,3
3,20	0,2
3,75	0,2
4,05	0,2
4,40	0,1
4,65	0,1
4,90	0,1

[Co-EDTA] =  $1,0 \times 10^{-3} M$

Tempo de agitação = 5 minutos

#### II.4.3, Determinação do Rendimento da Reação de Deslocamento em Função da variação do pH

Este estudo foi realizado com o intuito de determinar qual o pH mais apropriado para se efetuar completamente a reação de deslocamento.

A reação de deslocamento foi realizada em alíquotas de 5,0 ml da solução de radiorreagente, em diferentes valores de pH, às quais foi adicionado chumbo, de modo a se obter uma concentração de 20,72 ug de Pb/ml. Deve-se ressaltar que, para cada amostra (solução de radiorreagente contendo chumbo), em determinado pH, foi realizada uma prova em branco (solução de radiorreagente sem chumbo), no mesmo pH. Desta maneira, foi possível determinar, em diferentes valores de pH, a atividade devida ao cobalto em excesso na solução de radiorreagente.

As amostras e seus respectivos "brancos", foram submetidos à agitação mecânica por cinco minutos, à temperatura ambiente. Em seguida, procedeu-se à extração do cobalto deslocado, em pH 4,6, mantendo-se as condições experimentais descritas em II.4.1, ressaltando-se que, nesse caso, foram contadas alíquotas de 1,0 ml apenas das fases orgânicas, desprezando-se as fases aquosas.

A atividade do cobalto deslocado pelo chumbo foi determinada subtraindo-se a atividade devida à prova em branco da atividade encontrada na amostra.

Conhecendo-se a atividade específica da solução de radiorreagente e a atividade devida ao cobalto deslocado, foi possível calcular a concentração do cobalto deslocado, que corresponde à concentração de chumbo na solução. Sabendo-se a quantidade exata do chumbo adicionado, pôde-se calcular o rendimento da reação de deslocamento.

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela II.2, onde se pode ver que o rendimento da reação de deslocamento é da ordem de 95% até pH igual 4,0, apresentando um máximo em pH 4,6 e sofrendo um decréscimo a partir de pH igual a 5,0. Os resultados mostram que o pH mais adequado para a realização do procedimento está ao redor de 4,6, onde, além de se obter um bom rendimento da reação de deslocamento, obtém-se a extração completa do cobalto deslocado (Fig.II.1).

TABELA II.2. VARIAÇÃO DO RENDIMENTO DA REAÇÃO DE DESLOCAMENTO EM FUNÇÃO DO pH

pH	RENDIMENTO (%)
2,50	95,0
2,70	94,8
3,15	95,3
3,75	96,2
4,25	96,6
4,50	98,9
4,60	99,4
4,70	98,3
5,10	98,2
5,20	87,0
7,75	86,5

[Pb] = 20,72 ug/ml

Atividade específica do radiorreagente =  $1,1 \times 10^8$  cpm/M

Tempo de Agitação = 5 minutos

[Co-EDTA] =  $1,0 \times 10^{-4}$  M

## II.4.4. Escolha da Concentração de Radiorreagente (Co\*-EDTA)

Utilizando-se soluções de radiorreagente de concentrações de Co\*-EDTA de  $1,0 \times 10^{-2}M$ ,  $5,0 \times 10^{-3}M$  e  $1,0 \times 10^{-3}M$ , verificou-se o rendimento da reação de deslocamento na determinação de 10,36 ug de chumbo. Os resultados obtidos estão na Tabela II.3, onde se observa que é possível diminuir a concentração de Co\*-EDTA até  $5,0 \times 10^{-3}M$ , mas não até  $1,0 \times 10^{-3}M$  pois, nesta concentração, o rendimento da reação de deslocamento é de apenas 58,2%, demonstrando que, diminuindo a concentração de radiorreagente, a reação de deslocamento não se processa totalmente no sentido da formação do complexo Pb-EDTA.

II.4.5. Determinação do Tempo de Agitação para a Ocorrência Completa da Reação de Deslocamento

Adotando-se as condições experimentais em que o rendimento da reação de deslocamento é máximo e a extração do cobalto deslocado é total, realizaram-se experimentos para verificar a influência do tempo de agitação no rendimento da reação de deslocamento. Para a solução de radiorreagente de concentração  $1,0 \times 10^{-3}M$ , o estudo foi realizado em tempos de agitação que variaram de 10 a 30 minutos. Os resultados obtidos estão na Tabela II.4, onde se pode ver que, com o aumento do tempo de agitação de 10 para 20 minutos, pôde-se aumentar em cerca de 10% o rendimento da reação de deslocamento, mas ainda assim não se conseguiu atingir 100% de rendimento. Isso mostra a inviabilidade do uso de uma solução de radiorreagente de concentração  $1,0 \times 10^{-3}M$  para a aplicação do método de radiorreagente. Para a solução de radiorreagente de concentração  $1,0 \times 10^{-2}M$ , realizaram-se experimentos em quatro tempos de agitação diferentes, a saber, 1, 3, 5 e 10 minutos. Observou-se que não houve variação nos valores do rendimento da reação de deslocamento, obtendo-se deslocamento completo do cobalto pelo chumbo. Para a solução de radiorreagente de concentração  $5,0 \times 10^{-3}M$ , 5 minutos de agitação foram suficientes para se atingir um rendimento de 100% da reação de deslocamento. Isso mostra que, para as concentrações de Co\*-EDTA de  $1,0 \times 10^{-2}M$  e  $5,0 \times 10^{-3}M$ , a velocidade de reação é rápida.

Adotou-se, portanto, para o trabalho, o tempo de agitação de cinco minutos e concentrações de Co\*-EDTA maiores que  $5,0 \times 10^{-3}M$ .

Completada a parte referente aos ensaios preliminares ,

TABELA II. 3. VARIÇÃO DO RENDIMENTO DA REAÇÃO DE DESLOCAMENTO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Co\*-EDTA NA SOLUÇÃO DE RADIORREAGENTE

[Co*-EDTA] (M)	RENDIMENTO (*)
$1,0 \times 10^{-2}$	97,3
$5,0 \times 10^{-3}$	91,6
$1,0 \times 10^{-3}$	58,2

Tempo de agitação para a reação de deslocamento = 5 minutos

Massa de chumbo determinada = 10,36 ug

TABELA II.4. INFLUENCIA DO TEMPO DE AGITAÇÃO NO RENDIMENTO DA REAÇÃO DE DESLOCAMENTO

TEMPO DE AGITAÇÃO (min)	[Pb] DETERMINADA (ug/ml)	RENDIMENTO (*)
10	1,20	58,2
15	1,37	66,4
20	1,44	69,7
30	1,44	69,5

[Pb] = 2,07 ug/ml

[Co\*-EDTA] =  $1,0 \times 10^{-3}M$

H

to

foi estabelecido o procedimento experimental para a aplicação do método de radiorreagente, que se encontra descrito a seguir, no item II.5.

#### 11.5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL ADOTADO PARA A DETERMINAÇÃO DE CHUMBO PELO MÉTODO DE RADIORREAGENTE

O procedimento experimental consiste em duas etapas: a reação de deslocamento e a separação do cobalto deslocado.

A reação de deslocamento é realizada em um funil de separação onde são colocados 5,0 ml da solução de radiorreagente (Co<sup>+</sup>-EDTA) e a solução amostra, de modo a se obter uma solução contendo chumbo numa faixa de concentração de 0,6 a 30,0 µg/ml. Em seguida, o funil é fixado em agitador mecânico, à temperatura ambiente, e agitado por cinco minutos, com o objetivo de proporcionar o deslocamento do cobalto de complexo Co<sup>+</sup>-EDTA pelo chumbo. Simultaneamente, é realizada uma prova em branco, para se determinar a atividade devida ao cobalto em excesso na solução de radiorreagente.

Após a etapa de deslocamento, o cobalto livre é extraído com 5,0 ml da solução de TC em álcool benzílico, preparada conforme descrição em II.3. A agitação durante a extração do cobalto é feita mecanicamente, por cinco minutos, tempo este suficiente para extrair todo o cobalto na forma de complexo com TC. Após a extração, as fases orgânicas são separadas por decantação e centrifugação. As fases aquosas são desprezadas. Tomam-se alíquotas de 1,0 ml de cada fase orgânica para contagem.

A atividade do cobalto deslocado pelo chumbo é determinada subtraindo a atividade da prova em branco da atividade da amostra.

#### 11.6. OBTENÇÃO DA CURVA PADRÃO

Utilizando uma série de amostras de massas perfeitamente conhecidas de chumbo, na faixa de 2,6 a 155,0 µg, construiu-se uma curva padrão que relaciona a atividade do cobalto deslocado com a massa de chumbo.

Os resultados obtidos estão na Tabela II.5, que é dada em termos de massa total de chumbo (µg), presente em cinco ml da fase orgânica.

Aos valores da Tabela II.5, aplicou-se um programa de regressão linear, determinando-se o coeficiente angular da curva

TABELA II.5. VARIÇÃO DA ATIVIDADE DO COBALTO DESLOCADO (cpm) EM FUNÇÃO DA MASSA DE CHUMBO (µg)

ATIVIDADE DO COBALTO DESLOCADO (cpm)	MASSA DE CHUMBO (µg)
798	2,60
1366	5,20
2494	7,75
3039	10,36
4721	12,95
4977	15,55
5572	18,15
6631	20,72
8089	25,90
16188	51,80
23454	77,70
32077	103,60
39538	129,50
48119	155,50

306,898

105,189

0,99982

$\sigma = 112,199$

$a_0 = 1,6798$

Atividade específica do radiorreagente  $3,4 \times 10^8$  cpm/M

(X)



(b), o valor da ordenada na origem (a), com seus respectivos desvios padrões ( $\sigma^a$  e  $\sigma^b$ ), bem como o coeficiente de correlação (c). Esses resultados também podem ser encontrados na Tabela II.5. O valor do coeficiente de correlação obtido está muito próximo à unidade, mostrando que existe uma relação linear entre a atividade do cobalto deslocado e a massa de chumbo na faixa de concentração estudada. Este fato pode ser melhor visualizado por meio da Figura II.2.

O teste "t" de Student, aplicado ao valor obtido para a ordenada na origem ( $\hat{a}$ ) indicou que esse valor pode ser considerado igual a zero num nível de confiança de 0,90, mostrando que o método não é afetado de erro sistemático.

Observando-se a Figura II.2, pode-se ver que, nas condições estudadas, o limite de detecção do método é de cerca de 2,5  $\mu\text{g}$  de chumbo. Deve-se lembrar porém que, aumentando-se a atividade específica da solução de radiorreagente, pode-se chegar a detectar quantidades ainda menores de chumbo. Outro fator a ser considerado na determinação do limite de detecção é a atividade da prova em branco. No caso de amostras padrão de chumbo, onde não existem interferências, esse problema não é significativo, mas assume caráter relevante quando se trata de amostras reais, onde existe o problema de contaminação pelos reagentes utilizados no processamento. Este problema será tratado no Capítulo III.

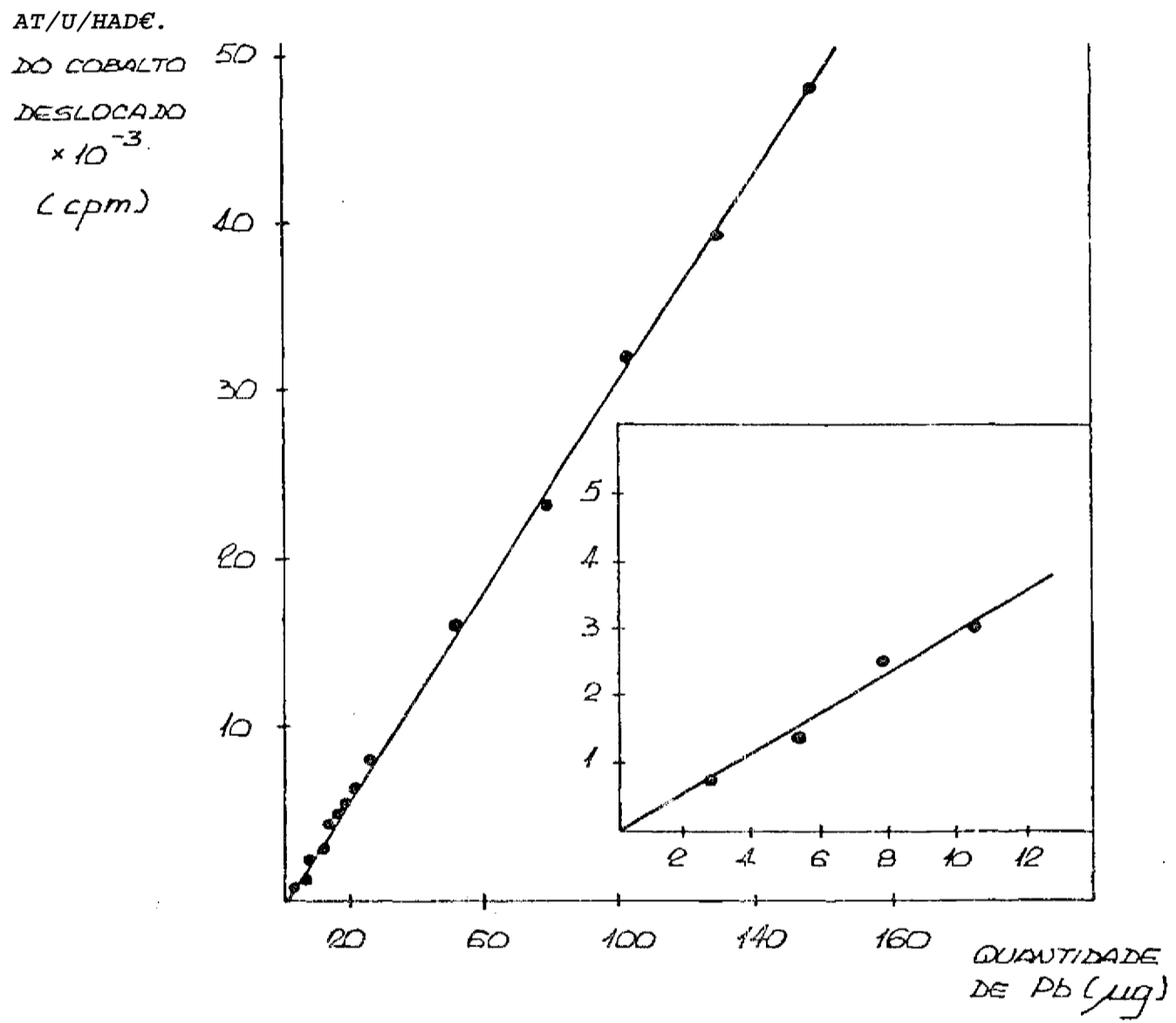
#### II.7, DETERMINAÇÃO DA PRECISÃO E EXATIDÃO DO MÉTODO

Para se ter uma idéia da reprodutibilidade e da exatidão dos resultados obtidos pelo método apresentado, foram calculados os seguintes parâmetros estatísticos:

##### 11.7.1. Desvio Padrão (s)

O desvio padrão foi calculado por meio da relação:

onde  $\hat{x}$  = valores experimentais  
x - valor da média  
n = número de determinações



A-riu/2>A2>f

c/&C2Ai 2)2) EV=>2VOJ?ceA-

GNOTÙE : 34~

\* Jo' cpm | M)

II.7.2. Erro Relativo ( $E^{\wedge}$ )

Calculado pela expressão:

$$e_{rel} \cdot 100$$

II.7.3. Erro Medio Percentual ( $E$ )

Calculou-se o erro médio percentual ( $E$ ), que caracteriza a exatidão ou acurácia do método, pela expressão:

$$E = \frac{y - \bar{y}}{\bar{y}} \cdot 100$$

onde  $y$  é o valor real da grandeza. O valor de  $\bar{y}$  é conhecido quando se conhece a massa de chumbo utilizada.

Este estudo foi realizado para os resultados obtidos na determinação de duas massas de chumbo, a saber: 51,8yg e 10,36yg. Os resultados obtidos estão na Tabela II.6, onde se pode ver que os valores encontrados para o erro relativo e para o erro médio percentual foram, respectivamente, inferiores a 10% e a 5%, demonstrando boa precisão e exatidão nas análises.

TABELA II.6, VERIFICAÇÃO DA PRECISÃO E EXATIDÃO DO MÉTODO

NUMERO DO EXPERIMENTO	MASSA DE Pb DETERM. f <sup>1</sup> ) (vg)	MASSA DE Pb DE TE RM. í <sup>2</sup> ) (yg)
1	52,2	9,7
2	48,5	10,1
3	49,0	9,1
4	50,4	9,8
5	51,5	10,3
6	50,9	11,9
7	47,8	10,0
$\bar{x}$	50,0	10,1
s	1,6	0,8
E <sub>rel</sub> (%)	3,2	7,5
E <sub>p</sub> (%)	3,5	2,5

51,80 yg

10,36 yg

## CAPÍTULO III

### ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS

Quando se aplica o método estudado, deve-se levar em conta um problema muito sério, que é o das interferências. Essas interferências são devidas à presença, na amostra, de metais que formam complexos estáveis com o EDTA e que, como o chumbo, deslocam o cobalto de seu complexo  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-EDTA}$ . Desse modo, obtém-se uma atividade do cobalto deslocado maior do que a devida à concentração de chumbo na amostra, levando a resultados errôneos na análise.

No presente trabalho, realizou-se um estudo sobre a interferência de elementos que formam complexos com o EDTA e também sobre a possibilidade de análise de chumbo, por meio de uma separação prévia do chumbo desses elementos interferentes.

Deve-se ressaltar que o processo de separação adotado deve fornecer ao final da separação, o chumbo em uma forma química adequada ( $\text{Pb}^{2+}$ ) para o prosseguimento do método e além disso, as perdas do chumbo durante esse processamento devem ser mínimas, para não comprometer o rendimento da separação e posterior determinação de chumbo. A pureza dos reagentes é também um fator muito importante, devendo-se utilizar reagentes excessivamente puros, para evitar a introdução de chumbo durante o processamento.

Estudaram-se dois métodos para a eliminação dos elementos interferentes na análise de chumbo, consistindo o primeiro numa extração dos elementos interferentes com solução de TC em álcool benzílico e o segundo numa separação do chumbo pelo método da ditizona.

O estudo das interferências, os métodos de separação do chumbo dos interferentes e as condições experimentais adotadas estão descritos pormenorizadamente neste Capítulo.

#### III.1. EQUIPAMENTOS

Além dos equipamentos já descritos no Capítulo II, utilizaram-se os seguintes:

- A) Espectrômetro de raios gama de 400 canais, da Technical Measurements Corporation (TMC), modelo 404-6, acoplado a um cristal de iodeto de sódio ativado com tálio, de 7,5cm x 7,5 cm.
- B) Multianalisador de 4096 canais, ORTEC, modelo 6240, acoplado a um detector de Ge(Li), marca ORTEC, modelo 8000-1522W apresentando uma resolução de 2,45 keV para o pico de raios gama de 1332,49 keV do  $^{60}\text{Co}$ .
- C) Espectrofotômetro de absorção atômica Jarrell-Ash, modelo 82500, com feixe simples e monocromador do tipo EBERT.

### III.2. REAGENTES

Os reagentes de grau analítico utilizados, além dos já descritos no Capítulo II, foram os seguintes:

#### Reagentes utilizados na preparação de Soluções dos metais interferentes

Nitrato de Bário	Cloreto de Cobre
Nitrato de Estrôncio	Oxido de Iterbio
Sulfato de Magnésio	Cloreto de Mercurio (II)
Carbonato de Cálcio	Oxido de Escândio
Sulfato de Manganês (II)	Cloreto de Crômio (III)
Oxido de Lantânio	Cloreto de Ferro (III)
Sulfato de Alumínio	Nitrato de Tório
Carbonato de Cádmio	Bismutato de Sódio (NaBiO <sub>3</sub> )
Sulfato de Zinco	Cloreto de Tálio (.1)
Oxido de Vanádio (V)	Estanho Metálico
Sulfato de Níquel	

#### Reagentes utilizados na separação prévia dos interferentes pelo método da ditizona

Ditizona - Marca Analar  
 Tetracloreto de Carbono - Marca Carlo Erba e Analar  
 Citrato de Amônio ( $^{60}\text{Co}$ )  
 Cianeto de Potássio  
 Cloridrato de Hidroxilamina  
 Clorofórmio

Outros reagentes

Hidrogenofosfato de Amônio  
 Dietilditiocarbamato de Sódio  
 Nitrato de Uranilo  
 Éter Etílico  
 Tartarato duplo de Sódio e Potássio  
 Resina Amberlíte - CG 400(C1) - Tipo I - 100-200 Mesh  
 Resina Bio-Rad-AG 50W-X8 - 100-200 Mesh

III.3. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES111.3.1. Preparação das Soluções dos Elementos Interferentes

As soluções foram preparadas por dissolução dos compostos dos respectivos metais em ácido ou água, conforme a necessidade, e posterior diluição com água.

Foram dissolvidos em água os seguintes sais:  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $MnSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $ZnSO_4$ ,  $NiSO_4$ ,  $CuCl_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $CrCl_3$ ,  $FeCl_3$  e  $TlCl$ . Os compostos  $CaCO_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $CdCO_3$  e  $Yb_2O_3$  foram dissolvidos com ácido clorídrico diluído sob aquecimento e os óxidos de escândio e vanádio utilizaram ácido nítrico concentrado, a quente, para sua dissolução. O sal  $NaBiO_3$  necessitou de uma mistura de  $HNO_3$  e  $HCl$  para sua dissolução e o Sn metálico de água régia. A solução de nitrato de tório utilizada foi cedida pelo Departamento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP.

Foram preparadas soluções de concentração final da ordem de 1 mg do metal por ml de solução.

111.3.2. Preparação das Soluções de Traçadores Radioativos dos Elementos Pb, Sc, Yb, La, Fe e Th.

Os elementos Sc, Yb e La, na forma de seus óxidos, numa quantidade de cerca de 1,5 mg, foram submetidos à irradiação durante 8 horas, em um fluxo de nêutrons de  $10^{12}$  cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, de modo a dar origem a seus radioisótopos  $^{46}Sc$ ,  $^{140}La$  e  $^{169}Yb$ .

Uma massa de 16 mg de ferro, na forma de fio metálico, foi irradiada durante 120 horas, em um fluxo de  $10^{12}$  cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, para produzir o isótopo  $^{59}Fe$ .

As soluções dos traçadores radioativos foram preparadas por dissolução das amostras irradiadas em reagentes de grau analítico. No caso do La e Yb, utilizou-se ácido clorídrico diluído.

do, a quente. No caso do Sc e do Fe, foram utilizados, também sob aquecimento, ácidos nítrico e clorídrico concentrados, respectivamente.

A solução de traçador de tório foi preparada por separação do  $^{234}\text{Th}$  proveniente da cadeia radioativa do  $^{238}\text{U}$ , partindo-se de uma solução de nitrato de urânio, segundo método apresentado por Abrão

O procedimento de preparação da solução de traçador de chumbo consistiu na separação do  $^{212}\text{Pb}$  proveniente do  $^{232}\text{Th}$ , por meio de uma extração do complexo formado entre chumbo e dietilditiocarbamato em éter etílico, partindo-se de uma solução de nitrato de tório de concentração de 96 mg de Th/ml, contendo dietilditiocarbamato de sódio numa concentração de 1,5 mg/ml. Após eliminação das substâncias orgânicas por meio de tratamento, a quente, do resíduo orgânico com uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico concentrados, coprecipitou-se o  $^{212}\text{Pb}$  como hidróxido de tório, por adição de 5 mg de carregador de tório e hidróxido de amônio. A separação entre o chumbo e o tório foi realizada retendo-se o tório em resina catiônica, na forma  $\text{H}^+$ , em meio  $\text{HCl}$  2N e obtendo-se o  $^{212}\text{Pb}$  efluente.

#### 111.3.3. Preparação das Soluções Utilizadas na Separação do Chumbo pelo Método da Ditizona

- a) Solução A de ditizona (5,0 x  $10^{-4}\text{M}$ ), utilizada na separação do chumbo dos interferentes.

Esta solução foi preparada por dissolução de 6,4 mg de ditizona em 50 ml de tetracloreto de carbono. A solução foi protegida da luz.

- b) Solução B de ditizona, utilizada na purificação dos reagentes.

Preparada por dissolução de 1,0 mg de ditizona em 100 ml de tetracloreto de carbono.

- c) Solução de ácido nítrico 1:100.

Preparado diluindo-se 1,0 ml de ácido nítrico concentrado em 100 ml de água.

- d) Solução de citrato de amônio (50 g em 100 ml de água).

Esta solução foi purificada em relação ao seu conteúdo em chumbo fazendo-se extrações sucessivas com porções da solu



ção B de ditizona, em pH igual a 9,0, até a coloração verde da solução de ditizona permanecer constante, demonstrando que todo o chumbo foi removido. A ditizona dissolvida na solução aquosa foi eliminada por meio de lavagens com clorofórmio.

e) Solução de cianeto de potássio (10 g em 100 ml de água).

Testou-se a presença de chumbo nesta solução segundo método descrito por Sandell<sup>(1)</sup>, que consiste na diluição de 1,0 ml da solução de cianeto com 3,0 ml de água e posterior agitação com 1,0 ml da solução B de ditizona. A ausência de coloração vermelha no extrato orgânico mostrou a ausência de chumbo na solução de cianeto de potássio.

f) Solução de cloridrato de hidroxilamina (20 g em 100 ml de água).

Esta solução também foi purificada por tratamento com solução B de ditizona, após ajuste do pH para um valor entre 9 e 10, com hidróxido de amônio. O excesso de ditizona foi removido por lavagens sucessivas com clorofórmio.

g) Solução de hidróxido de amônio 1:1

Preparada por diluição de 1 parte de NH<sup>4</sup>OH concentrado em 1 parte de água.

#### III.3.4. Outras Soluções

a) Solução de ácido nítrico 1:1

Preparada por dissolução de 1 parte de ácido nítrico concentrado em uma parte de água.

b) Solução de tartarato duplo de sódio e potássio a 50% (w/v).

Preparada por dissolução de 50 g do sal em 100 ml de água.

#### III.4. APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RAPTORREAGENTE NA PRESENÇA DE AL-

##### • GUNS ELEMENTOS INTERFERENTES

Para estudar o problema das interferências, o método de radorreagente foi aplicado na presença de elementos que aparecem com frequência em companhia do chumbo em amostras de ar e biológicas. Foram estudados os seguintes elementos: Ba, Sr, Mg, Ca, Mn(II), Al, Cd, Zn, V(V), Ni, Cu, Hg(II), Sc, Th, Cr(III), Fe(III) e os elementos lantanídicos representados por um lantanídeo leve (La) e um lantanídeo pesado (Yb).

O método foi aplicado a amostras contendo 10,36 ug de chumbo e cada um dos interferentes, isoladamente em quantidades que variaram de 50 a 150 ug.

Os resultados obtidos estão na Tabela III.1. Para verificar se houve ou não interferência do elemento em estudo, tomou-se como base os resultados encontrados na determinação de 10,36 ug de chumbo na ausência de interferentes (Tabela II.6). Foram considerados como aceitáveis os valores situados dentro de um limite de duas vezes o desvio padrão ( $\pm 2\sigma$ ), num nível de confiança de 0,95.

Utilizando-se este critério, verificou-se que, entre os elementos estudados, apenas o bário, estrôncio, magnésio, cálcio, mercúrio e crômio não interferiram no método. Considerou-se que os elementos lantanídicos são interferentes, apesar de o lantânio não ter apresentado interferência pelo critério adotado. Deve-se ressaltar que o lantânio foi tomado como um representante dos lantanídios leves, possuindo a menor constante de formação do complexo com EDTA, na série dos lantanídios. Existe, portanto, uma tendência em haver um aumento da interferência, conforme se percorre a série, o que pode ser verificado pela significativa interferência observada para o itêrbio.

### III.5. USO DA TC NA SEPARAÇÃO PRÉVIA DO CHUMBO DE ALGUNS ELEMENTOS INTERFERENTES

Estudou-se a possibilidade de separação do chumbo dos elementos V, Th, Sc, Fe e dos elementos lantanídicos La e Yb, por meio de uma extração apenas dos elementos interferentes com solução de TC em álcool benzílico, permanecendo o chumbo na fase aquosa.

Para estabelecer o pH mais favorável para uma separação quantitativa do chumbo dos elementos citados, por este método, foram executados os experimentos a seguir.

#### III.5.1. Determinação das Porcentagens de Extração dos Elementos Pb, V, Th, Sc, Fe, La e Yb com Solução de TC em Álcool Benzílico em Função do pH

Determinaram-se as porcentagens de extração de cada um dos elementos em estudo com solução de TC em álcool benzílico, em função do pH, mantendo-se a concentração da TC constante.

TO»» M ^ . ^ ^ ^ ^ L P J ^ P . J i ^ | - § I - ^ . - ^ DE O ^ T R O S ELEMENTOS

Massa, ée. Chumbo Adicionada - 10,36 pg

ELEMENTO INTERFERENTE	CONCENTRAÇÃO DO INTERFERENTE NA MISTURA (ug/ml)	MASSA DE Pb DETERMINADA (pg)	INTERFERÊNCIA (*)
Bario	10,36	10,9	N
Estroncio	10,40	10,3	N
Magnesio	10,37	9,9	N
Calcio	10,40	9,8	N
Manganês (II)	10,36	41,8	S
Lantânio	20,72	11,1	N
Alumínio	20,72	57,6	S
Cadmio	10,44	27,1	S
Zinco	10,36	42,5	<b>S</b>
Vanádio (V)	31,76	67,4	S
Níquel	11,78	18,0	S
Cobre	10,32	39,8	<b>S</b>
Íterbio	20,82	32,0	S
Mercurio (II)	10,34	10,7	N
Escândio	20,84	70,8	S
Tório	10,83	16,2	<b>S</b>
Crômio (III)	10,32	10,7	N
Ferro (III)	10,50	44,3	S

(\*) S = Indica Interferência

N = Indica Não Interferência

»\*-<-<-<- A, rhuirhn determinada na ausência de interferentes (x + a) = 10,1 + 0,8 yg

As soluções aquosas para a extração dos elementos consistiram em uma solução 0,10M de  $\text{NaClO}^{\wedge}$  contendo o traçador radioativo do metal em questão, de forma a se obter uma concentração que variou de  $1,7 \times 10^{-3}\text{M}$  a  $0,9 \times 10^{-4}\text{M}$ . No caso do vanádio, foi utilizado somente o elemento não radioativo. Para os elementos tório e chumbo, em que foram utilizadas soluções de  $^{234}\text{p}^{\wedge}$  e  $^{212}\text{p}^{\wedge}$  livres de carregador, foi necessário a adição de carregador do respectivo elemento para alcançar a concentração desejada na solução.

A solução utilizada como fase orgânica consistiu em uma solução  $2,0 \times 10^{-2}\text{M}$  de TC em álcool benzílico.

O procedimento experimental de extração para os elementos Sc, Yb, La e Th foi idêntico ao descrito para o cobalto no Capítulo II, item 11.4.1. Para o V, Fe e Pb houve modificações apenas na determinação das concentrações desses elementos nas fases orgânica e aquosa.

No caso do vanádio, em que não foi utilizado o traçador do elemento, a quantidade do elemento em ambas as fases foi determinada pela técnica de análise por ativação(31), por meio da atividade do radioisótopo  $^{52}\text{y}$ , de meia vida de 3,77 minutos. Para isso, após a extração, pipetaram-se 50  $\mu\text{l}$  de cada uma das fases sobre papel de filtro e irradiaram-se as amostras durante 30 segundos em um fluxo de nêutrons térmicos de  $5 \times 10^{11}\text{n/cm}^2\text{s}$ . A contagem das amostras foi realizada no detector de  $\text{NaI(Tl)}$ , acoplado a um multianalisador, por meio do pico de raios  $\gamma$  de energia de 1433 keV do  $^{52}\text{V}$ .

Na extração do chumbo, a quantidade do elemento em ambas as fases foi determinada por meio de seu traçador radioativo,  $^{212}\text{Pb}$ , de acordo com o procedimento descrito em 11.4.1, e também pela técnica de espectrometria de absorção atômica. O procedimento de preparação do traçador radioativo  $^{212}\text{Pb}$ , devido a demora em relação à meia-vida desse radioisótopo (10,64h), o que dificultou bastante o trabalho experimental. O tempo disponível para efetuar a extração e as contagens foi bastante reduzido, devido ao rápido decaimento do  $^{212}\text{Pb}$ . Para evitar esses problemas, utilizou-se, paralelamente, a técnica de absorção atômica para a determinação da quantidade de chumbo presente nas fases orgânica e aquosa. Mediu-se a concentração de chumbo nas fases aquosas obtidas, ao final da extração, para cada valor de pH estuda

do. Sabendo-se a concentração total de chumbo adicionada, pôde-se calcular, por diferença, a concentração de chumbo na fase orgânica e, portanto, a porcentagem de extração. As medidas por meio da técnica de espectrometria de absorção atômica foram realizadas no Departamento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP.

No caso do ferro fizeram-se contagens de 2,0 ml de cada fase em detector de Ge(Li) acoplado a um multianalisador de 4096 canais. Foi usado multianalisador em vez do analisador monocanal, para evitar a interferência do  $^{54}\text{Mn}$ , formado juntamente com o  $^{59}\text{Fe}$ , durante a irradiação, devido à reação  $^{54}\text{Fe}(n,p)^{54}\text{Mn}$ .

Os valores das porcentagens de extração dos elementos La, Sc e Yb com solução de TC em álcool benzílico em função do pH estão na Tabela III.2 e os elementos V, Fe, Th e Pb, na Tabela III.3. Os valores obtidos para o chumbo são médias dos valores encontrados por meio das duas técnicas utilizadas, a saber, absorção atômica e uso de traçador radioativo.

Já havia sido verificada a inércia do álcool benzílico em relação à extração dos elementos lantanídicos e  $\text{Th}(37)$   $\text{Fe}(\text{III})$ , mas esse estudo não havia ainda sido realizado para o V e para o Pb. Determinaram-se, portanto, os valores da porcentagem de extração do V e do Pb com álcool benzílico isento de TC em função do pH. Os resultados obtidos estão na Tabela III.4, onde se verifica que o álcool benzílico não extrai os elementos V e Pb, podendo ser usado como diluente da TC neste estudo. Além disso, o fato de os elementos serem extraídos somente na presença de TC, indica a formação de complexos entre esses elementos e a TC.

Com os resultados das Tabelas III.2 e III.3, construiu-se o gráfico da Figura III.1. Pela análise da Figura, vê-se que, fazendo-se uma simples extração prévia da amostra contendo chumbo e os elementos interferentes com solução de TC em álcool benzílico, em pH igual a 2,5, pode-se obter uma separação da maioria dos elementos estudados, de modo que o chumbo permaneça na fase aquosa enquanto os interferentes passem para a fase orgânica. Apenas no caso do lantânio não se consegue uma separação total, já que, em pH 2,5, obtém-se cerca de 50% de extração do lantânio.

TABELA III.2. VALORES DA PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO (E) DO ESCÂNDIO, LANTÂNIO E ITÉRBIO COM SOLUÇÃO DE TC EM ÁLCOOL BENZÍLICO EM FUNÇÃO DO pH

LANTÂNIO		ESCÂNDIO		ITÉRBIO	
pH	E (%)	pH	E (i)	pH	ECS (%)
1,60	0,5	1,05	9,8	1,60	11,2
2,10	4,9	1,20	14,9	1,65	19,0
2,20	10,2	1,35	44,7	1,75	30,6
2,55	7,1	1,50	66,3	1,95	63,1
2,80	78,0	1,55	67,1	2,05	76,1
3,00	88,8	1,85	93,1	2,25	92,0
3,30	97,5	1,95	95,7	2,40	95,6
3,55	98,6	2,35	98,8	2,85	98,1
3,95	99,3	2,75	98,1	2,90	98,3
4,45	99,5	3,15	99,4	3,30	99,1
		3,25	99,7	3,55	99,6

[La] =  $1,5 \times 10^{-4}$  M

[Sc] =  $0,87 \times 10^{-4}$  M

[Yb] =  $1,2 \times 10^{-4}$  M

[TC] =  $2,0 \times 10^{-2}$  M

[NaClO<sub>4</sub>] = 0,10 M

TABELA III.3. VALORES DA PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO (E) DO VANÁDIO, FERRO, TÓRIO E CHUMBO COM SOLUÇÃO DE TC EM ÁLCOOL BENZÍLICO EM FUNÇÃO DO pH

VANÁDIO		FERRO		TÓRIO		CHUMBO	
pH	E (1)	pH	E (1)	pH	E (1)	pH	E (4)
1,00	24,4	1,50	99,1	0,90	19,2	2,75	1,0
1,20	39,8	1,95	99,9	0,95	28,6	3,15	16,3
1,45	59,1	2,35	99,9	1,20	43,7	3,65	39,6
1,75	75,7	2,45	99,9	1,40	70,1	4,25	70,8
2,25	84,2	2,70	99,7	1,70	90,2	4,80	81,6
2,55	87,7	3,00	99,4	1,80	92,9	5,25	83,7
3,40	92,7	3,15	100,0	2,00	96,9	6,00	88,5
3,85	94,8	3,55	100,0	2,20	98,9	6,35	90,0
4,50	96,1			2,40	99,5	6,75	92,5

$$[V] = 1,7 \times 10^{-3} M$$

$$[Fe] = 1,3 \times 10^{-3} M$$

$$[Th] = 1,0 \times 10^{-4} M$$

$$[Pb] = 1,0 \times 10^{-4} M$$

$$[TC] = 2,0 \times 10^{-2} M$$

$$[NaClO_4] = 0,10 M$$

TABELA III .4. ' VALORES DA PORCENTAGEM' DE EXTRAÇÃO (E) DO VANÁDIO E DO CHUMBO COM ÁLCOOL BENZÍLICO ISENTO SE TC EM FUNÇÃO DO pH

VANÁDIO		CHUMBO (*)	
PH	• ECD . . . . .	pH .	E (1)
1,15	0,7	2,20	0,0
1,45	0,4	3,30	0,0
1,75	1,2	4,00	0,0
2,25	0,5	4,80	0,4
2,80	0,2	5,30	0,8
3,25	0,4	5,80	0,6
3,90	0,1	6,50	0,5
4,40	0,6		

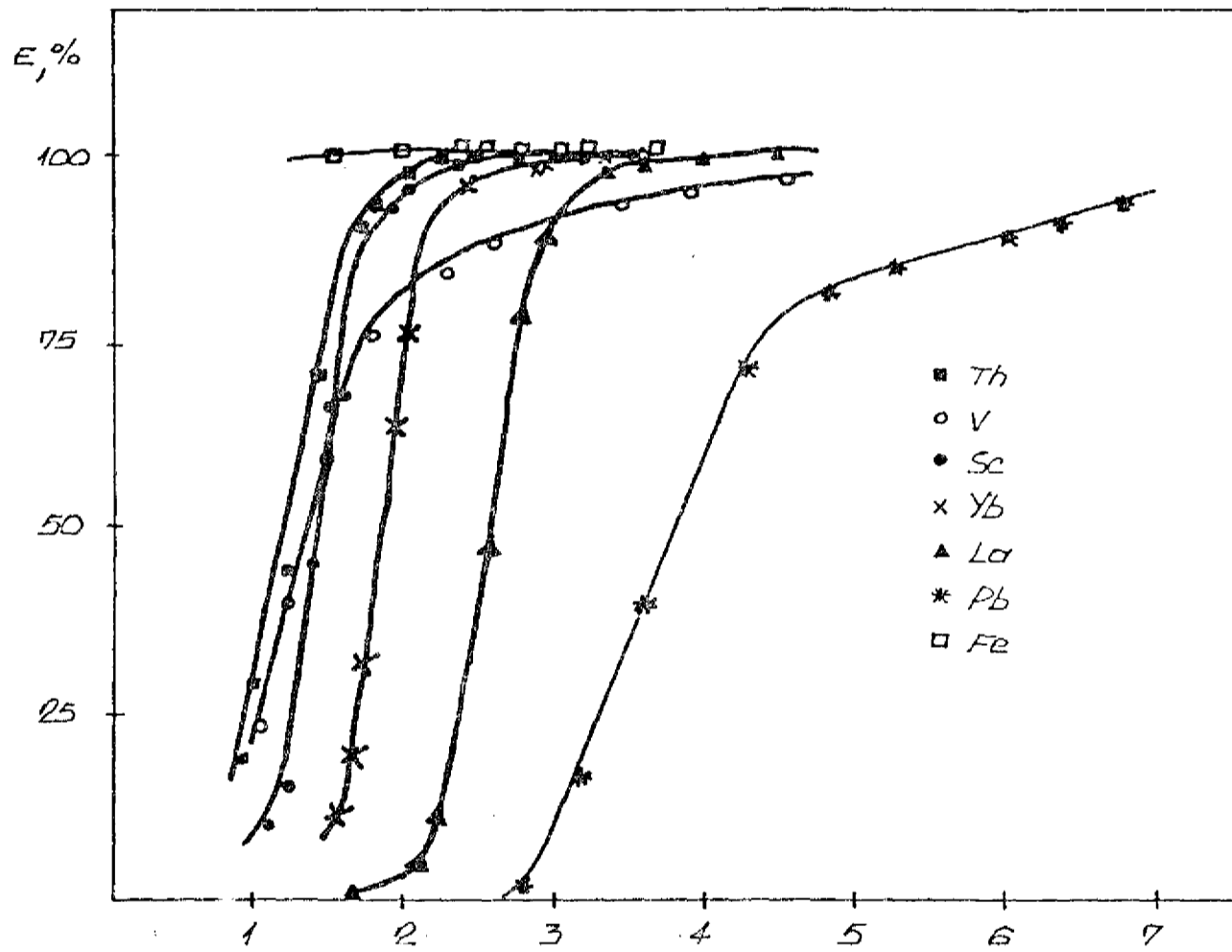
[V] =  $1,7 \times 10^{-3} M$

[Pb] =  $1,0 \times 10^{-4} M$

Valores obtidos somente pela técnica de espectrometria de absorção atômica.

[NaClO<sub>4</sub>] = 0,10 M





19i3tV/?/P ST. i - CUEVAS 2>E- EXT/?AáÁa J^JFS E7L EIMf^AJ70\_S  
 TA, V, Se, YA. ¿LAR, /Q6 E A¿? co/W ^sa¿.ucaO  
 J>^ T^:T?/3C¿ZJL/NJA EA1 A¿-Coo¿-. BESuz/L/eo  
 COAJ2/QC5?=S ¿^X¿^E/=1/M EEAJ TA /J3 .'

¿~¿o7, CSa 1. CYhJ.CThJ^PhJ ^ ¿O \* /a ' M  
 tVJ, L~Fe.J /, ¿D « IO ~3M?

111.5.2 . Aplicação do Método de Radiorreagente Apos Eliminação dos Elementos Interferentes Fe,La, Yb, Th, Sc e V Usando Solução de TC em Álcool Benzílico

Em vista dos resultados obtidos no estudo do item anterior, realizaram-se extrações, com solução  $2,0 \times 10^{-4} M$  de TC em álcool benzílico, de soluções aquosas contendo misturas constituídas de chumbo e o elemento interferente, em proporções variadas, em pH 2,5. À fase aquosa resultante da extração, aplicou-se o método de radiorreagente. Em paralelo, realizou-se o mesmo processamento para uma amostra contendo apenas chumbo, sem o elemento interferente.

Os resultados obtidos nesse estudo estão na Tabela III»5. Considerando-se como aceitável um erro de 10% na análise, pode-se ver que o método é conveniente para a separação dos elementos estudados, com exceção do lantânio e do itérbio, quando presentes numa concentração de cerca de 1,0 mg/ml.

111-6 - USO DA DITIZONA" NA ELIMINAÇÃO DOS ELEMENTOS INTERFERENTES

Como a TC foi adequada para isolar o chumbo de apenas alguns elementos interferentes, foi necessário estudar um método mais geral de separação, que eliminasse um número maior de interferentes.

O método escolhido para a eliminação dos interferentes foi o método da ditizona, descrito por Sandell(39) .bastante utilizado na determinação de chumbo. Este método consiste na extração quantitativa do chumbo com solução de ditizona em tetracloreto de carbono, partindo-se de uma solução básica contendo cianeto, usado como agente mascarante para a extração de outros elementos e citrato de amônio, para evitar a precipitação de hidróxidos de metais presentes.

Verificou-se a eficácia do método da ditizona na eliminação dos interferentes numa mistura contendo Pb e os elementos Fe, Zn, Ni, Al, Cd, Mn, Co, V, Th, Sc, Yb e La. Exceto para os elementos V, Th, Sc, Yb e La, o estudo foi realizado numa solução contendo Pb e cada um desses interferentes, separadamente.O procedimento experimental adotado foi o seguinte:

À solução aquosa contendo chumbo e os elementos interfe

TABELA II 1.5. APLICAÇÃO DO MÉTODO APCJS SEPARAÇÃO PRÉVIA DO CHUMBO DOS INTERFERENTES V, Th, Sc, Yb, La E Fe POR MEIO DE UMA EXTRAÇÃO COM SOLUÇÃO DE TC EM ÁLCOOL BENZÍLICO

[Pb] Adicionada = 0,207 mg/ml. Volume inicial da fase aquosa = 5,0 ml.

ELEMENTO INTERFERENTE	CONCENTRAÇÃO DO ELEMENTO INTERFERENTE [mg/ml]	[Pb] DETERMINADA [mg/ml]
		0,20
Vanádio	0,05 0,09 0,27	0,19 0,20 0,21
Tório	0,24 0,47 1,18	0,19 0,20 0,21
Escândio	0,04 0,10 0,21	0,20 0,19 0,19
Ferro	0,05 0,10 0,41	0,20 0,20 0,19
Lantânio	0,14 0,41 1,04	0,20 0,20 0,24*
Itérbio	0,21 0,42 1,04	0,20 0,21 0,28*

rentes (volume de 10-25ml), adicionou-se 10,0ml da solução de citrato de amônio e 1,0 ml da solução de cloridrato de hidroxilamina utilizada para evitar a oxidação da ditizona pelo ferro III, devido à formação de ferricianeto. Ajustou-se o pH para cerca de 9,3, com hidróxido de amônio, e adicionaram-se 4,0 ml de solução de cianeto de potássio. A extração foi feita em funil de separação com 10,0 ml de solução A de ditizona, p- • agitação manual durante cerca de 2 minutos.

A fase orgânica, contendo chumbo, foi transferida para outro funil de separação. Com a fase aquosa resultante, repetiu-se a extração com nova porção de 10,0 ml de solução A de ditizona. No final das duas extrações, lavou-se a fase aquosa com 1-2 ml de tetracloreto de carbono, para retirar gotas de solução de ditizona que ficaram nas paredes do funil. Os extratos orgânicos combinados foram lavados com 10 ml de água destilada contendo uma gota de solução de hidróxido de amônio 1:1 para retirar o excesso de ditizona.

O chumbo foi removido da fase orgânica por agitação manual vigorosa, com 5,0 ml de solução de HNO<sub>3</sub> 1:100, durante 1 minuto. Transferiu-se a solução orgânica para outro funil de separação e repetiu-se a operação com nova porção de 5,0 ml de solução de HNO<sub>3</sub> 1:100.

As duas soluções ácidas combinadas foram lavadas com algumas gotas de tetracloreto de carbono para remoção da ditizona dissolvida e foram transferidas, quantitativamente, com água para um bequer. A solução obtida foi evaporada à secura, e retomada em água destilada para realização do método de radiorreagente, segundo procedimento descrito no item II.5. Paralelamente, realizou-se uma prova em branco.

Os resultados obtidos estão na Tabela III.6. Considerando-se a média obtida em cinco determinações de chumbo na ausência de interferentes e admitindo-se como aceitáveis os valores encontrados dentro de um limite de duas vezes o desvio padrão (+ 2σ), num nível de confiança de 0,95, pode-se dizer que somente o cádmio, dependendo de sua concentração na amostra, não pode ser separado do chumbo por este método.

O estudo realizado sobre a eliminação da interferência do cádmio será relatado no item a seguir.

TABELA III.6. APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RADIORREAGENTE APÓS SEPARAÇÃO PREVIA DOS INTERFERENTES Fe, Zn, Ni, Al, Cu, Cd, Mn, Co, V, Th, Sc, Yb E La PELO MÉTODO DA DITIZONA

[Pb] Adicionada = 10,36 ug/ml

ELEMENTO INTERFERENTE	MASSA DE INTERFERENTE $r^{\wedge}$	[Pb] DETERMINADA (yg/ml)
Cobalto	61	9,9
	608	9,3
Zinco	52	10,8
	518	9,3
Cádmio	52	10,0
	104	10,2
	261	29,7
	522	43,9
Cobre	52	9,5
	518	9,3
Manganês	52	9,2
	518	9,3
Ferro	52	10,7
	518	9,7
Vanádio	44	
Tório	59	
Escândio	52	9,0
Itérbio	52	
Lantânio	52	
Alumínio	52	8,8

[Pb] Determinada na ausência de interferentes  $(x \pm a) = 9,6 \pm 0,6$  yg/ml

III.6.1. Separação dos Elementos Cádmio(II), Bismuto(III) e Tl-110(1), que não são Totalmente Separados do Chumbo pelo Método da Ditizona

Existem elementos que interferem no método de radiorreagente, mesmo após a separação prévia do chumbo pela ditizona. É o caso dos elementos Cd(II), Bi(III) e Tl(I), que são analisados, separadamente, a seguir.

Cádmio (II)

Como a separação do cádmio pelo método da ditizona depende da quantidade deste elemento na amostra, estabeleceu-se um procedimento experimental que permitiu a aplicação do método de radiorreagente na presença deste interferente. Este procedimento foi dividido em duas etapas:

- a) Verificação da presença de cádmio na solução amostra após separação química com ditizona

Verificou-se que a técnica de análise por ativação pode ser utilizada para detectar a presença de cádmio na solução resultante da separação dos interferentes com ditizona. O cádmio pode ser determinado, por análise por ativação, utilizando-se o radioisótopo  $^{115}\text{Cd}$  ( $T_{1/2} = 49 \text{ min.}$ ), obtido por irradiação de 30 minutos, em um fluxo de nêutrons térmicos de  $5 \times 10^8 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  e contado em detector de NaI(Tl), acoplado a um analisador multicanal, por meio de seu fotopico em 0,246 MeV.

- b) Mascaramento do cádmio em relação ao EDTA, há reação de deslocamento

Se o cádmio estiver presente na solução amostra, a sua interferência na reação de deslocamento pode ser eliminada pelo uso de dietilditiocarbamato (DDC) como agente mascarante para a reação do cádmio com EDTA. A utilização de DDC como agente mascarante para a reação do cádmio com EDTA já foi mencionada por Perrin<sup>(32)</sup>.

Verificou-se que a relação de concentração entre o agente mascarante (DDC) e o cádmio é um fator determinante nesse sistema, devido aos elementos e agentes complexantes envolvidos. Deve-se considerar que, na reação de deslocamento, têm-

-se, em solução, os elementos chumbo, cádmio e cobalto e os quelantes EDTA e DDC, que formam entre si complexos de estabilidade diferentes.

Realizou-se um estudo para se determinar a concentração de DDC mais conveniente para determinação de 51,8 ug de Pb em presença de 26,1 ug de cádmio. Os resultados<sup>TM</sup> obtidos estão na Tabela III.7, onde se vê que, nessas condições, a concentração de DDC mais adequada para o mascaramento de 26,1 ug de cádmio é da ordem de 0,10 mg/ml. Para concentrações de DDC abaixo deste valor, não há agente mascarante suficiente, havendo interferência do cádmio. Para concentrações maiores que 0,10 mg/ml, há um aumento no valor do chumbo determinado, indicando um aumento na quantidade do Co deslocado, provavelmente em consequência da competição entre o DDC e o EDTA para a complexação do cobalto.

#### Bismuto

O bismuto acompanha o chumbo na extração com ditizona e pode interferir no método de radiorreagente se estiver na forma de BiCHI), pois sua constante de formação do complexo com EDTA é  $\log K = 27,4(42)$ .

O bismuto pode ser detectado e separado do chumbo, segundo o método descrito por Saudeil(39). O método de separação entre chumbo e bismuto foi aplicado à solução resultante do processamento descrito em III.6, consistindo em sucessivas extrações, em pH 2,0, com solução B de ditizona, até desaparecer a coloração alaranjada característica da presença de bismuto na solução.

#### Tálio

Verificou-se a interferência do tálio no método de radiorreagente após a separação do chumbo pelo método da ditizona. Esta interferência foi examinada submetendo-se uma solução  $4,0 \times 10^{-5}M$  de Tl(I) ao procedimento descrito em III.6, tendo-se observado um deslocamento do cobalto do complexo Co\*-EDTA pelo tálio. Este resultado não era esperado, uma vez que:

- a) apenas o Tl(I) é extraído pela ditizona, em pH ao redor de 9,0, juntamente com o chumbo(39)
- b) apenas o Tl(III) interfere no método de radiorreagente ( $\log K = 37,8(423)$ ).

TABELA III. 7. DETERMINAÇÃO DE CHUMBO NA PRESENÇA DE 26,1 yg DE CÁDMIO PELO MÉTODO DE RADIORREAGENTE, USANDO-SE DDC COMO AGENTE MASCARANTE

Massa de Pb Adicionada = 51,8 yg

[DDC] * (mg/ml)	MASSA DE CHUMBO DETERMINADA
0,052	56,9
0,066	55,5
0,078	52,5
0,104	51,8
0,260	65,5
0,520	63,2

[DDC] Concentração de Dietilditiocarbamato de Sódio em 5,0 ml



É provável, portanto, que parte do tâlio(I) tenha passado para a forma trivalente durante as etapas de remoção do chumbo da solução orgânica (ditizona em tetracloreto de carbono) com ácido nítrico diluído, e ou durante a aplicação do método de radiorreagente.

O método adotado para a separação entre tâlio(I) e chumbo consistiu em uma extração seletiva do chumbo, em pH 6,7. Fazendo-se três extrações sucessivas da solução contendo chumbo e tâlio com porções de solução de ditizona em clorofórmio (10mg/1), o chumbo passou para a fase orgânica e o tâlio permaneceu na fase aquosa. O chumbo foi removido da solução orgânica por meio de agitação com 20 ml de solução de HNO<sub>3</sub> 1:100, estando, assim, em condições de ser determinado pelo método de radiorreagente. Este procedimento mostrou um rendimento de recuperação do chumbo de 75,5%.

#### 111.6.2. Interferência do Estanho e de Fosfatos de Cálcio e Magnésio na Separação Quantitativa do Chumbo pelo Método da Ditizona

Até o momento, tratou-se do problema dos elementos interferentes no método de radiorreagente, não se considerando, porém, a interferência que alguns elementos exercem na extração quantitativa do chumbo pela ditizona. É o caso do estanho, que pode ser convertido em ácido metaestânico, insolúvel, impedindo a extração quantitativa do chumbo, e dos elementos cálcio e magnésio que, quando em presença de fosfato, dão origem a fosfatos insolúveis que ocluem o chumbo, impedindo sua extração.

Analisa-se, a seguir, esses casos.

##### Estanho

A interferência do estanho pode ser eliminada pelo uso de tartarato duplo de sódio e potássio como agente mascarante para o estanho com relação à precipitação do ácido metaestânico na solução a ser submetida à separação com ditizona. Assim, usando-se 10,0 ml de solução de tartarato duplo de sódio e potássio em lugar de solução de citrato de amônio, na separação do chumbo com ditizona, pôde-se determinar 51,8 µg de Pb em presença de 49,0 µg de Sn.

Cálcio e Magnésio em Presença de Fosfato

A interferência do fosfato de cálcio e magnésio pode-se tornar muito significativa na análise de chumbo em águas duras e em amostras biológicas, onde esses elementos aparecem com frequência.

Estabeleceu-se um método de separação de chumbo dos elementos Ca e Mg, na presença de fosfato, a ser aplicado antes do método da ditizona, retendo-se o chumbo numa resina aniônica, na forma de cloro complexo e obtendo-se o cálcio e o magnésio no efluente, baseando-se no método descrito por Johnson e Polhill<sup>1,2</sup>.

O procedimento experimental consistiu em percolar um volume de 5,0 ml de solução de HCl 1,0N, contendo 25,9  $\mu$ g de Pb, 60 mg de Ca, 8 mg de Mg e 2 mg de fosfato, em uma coluna de 10 cm de altura por 8 mm de diâmetro, contendo resina aniônica na forma cloreto, com uma vazão de 0,25 ml/min. Utilizou-se para lavagem da resina 30 ml de solução de HCl 1,0N, com uma vazão de 1,0 ml/min. A eluição do chumbo foi feita com 20 ml de solução 0,61N de HCl, com vazão de 0,5 ml/min.

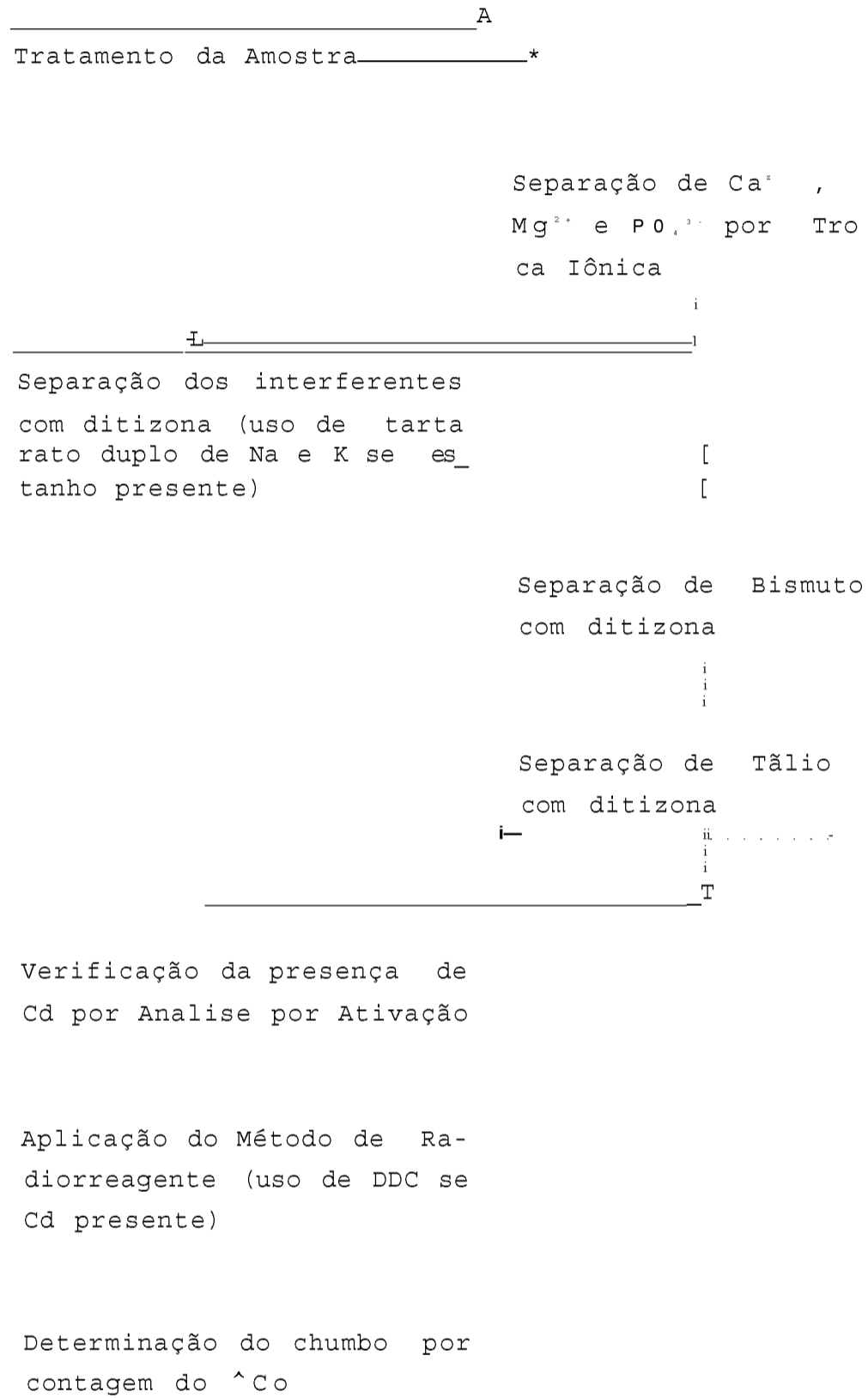
Aplicou-se, ao eluído, o método da ditizona e a seguir o método de radiorreagente. Obtiveram-se os resultados da Tabela III.8, onde se vê que foi possível determinar chumbo na presença de fosfato de cálcio e magnésio, com um rendimento de recuperação do chumbo de 79,9 + 3,8%. Esse valor foi utilizado no cálculo da concentração de chumbo nas análises das amostras de água e osso calcinado de animal.

III.7. ESQUEMA GERAL DO PROCEDIMENTO UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DO CHUMBO PELO MÉTODO DE RADIORREAGENTE NA PRESENÇA DE INTERFERENTES

Para facilitar o entendimento do processamento a que se submete uma amostra na determinação de chumbo pelo método de radiorreagente na presença dos elementos interferentes estudados, foi feita a representação esquemática que se encontra a seguir, na Figura III.2.

TABELA III.8. RENDIMENTO DE RECUPERAÇÃO DO CHUMBO NA DETERMINAÇÃO DE 25,9 yg DE CHUMBO EM PRESENÇA DE FOSFATOS DE CÁLCIO E MAGNÉSIO

EXPERIMENTO	MASSA DE CHUMBO DETERMINADA (yg)	RENDIMENTO DE RECUPERAÇÃO DO Pb m
1	21,5	83,5
2	19,7	76,0
3	20,5	79,0
4	19,9	76,7
5	21,9	84,5
x	20,7	79,9
s	1,0	3,8



A : Para amostras com  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$

B : Para amostras com Tl e/ou Bi

Fig. III.2. Esquema de Determinação do Chumbo pelo Método Radiorreagente.

III.8. ESTUDO DO RENDIMENTO E DA REPRODUTIBILIDADE DO MÉTODO NA DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM AMOSTRAS SIMULADAS DE AR APÓS SEPARAÇÃO PRÉVIA DOS INTERFERENTES PELO MÉTODO DA DITI-ZONA

No Capítulo II, descreveu-se a aplicação do método de radiorreagente na determinação de chumbo na ausência de interferentes, isto é, sem levar em conta nenhum processamento prévio da amostra para sua dissolução e separação química do chumbo dos interferentes. Considerando-se que, nestas etapas, podem ocorrer perdas significativas do chumbo, foi necessário estabelecer parâmetros como rendimento e reprodutibilidade do método para a determinação de chumbo em amostras representativas<sup>^</sup> similares as amostras reais a serem analisadas posteriormente.

Como um dos objetivos do trabalho foi desenvolver um método analítico para a determinação de chumbo em amostras de ar, como o tipo de tratamento químico para a dissolução de amostras de ar, coletadas em papel de filtro, e de amostras biológicas como as analisadas no trabalho (osso, sangue) é semelhante, os parâmetros em questão foram determinados em amostras simuladas de ar, preparadas em laboratório.

Estudou-se o rendimento e a reprodutibilidade do método em amostras contendo os elementos Pb, Fe, Al, Mn, Ni, Cd, Zn, Cu, Co, V, Th, Sc, Yb e La em papel de filtro Millípore.

O procedimento de determinação de Pb consistiu no ataque químico do papel (amostra simulada), separação dos interferentes por meio de uma extração com ditizona e aplicação do método de radiorreagente.

Primeiramente, foi feita a digestão do papel com 10,0 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado sob aquecimento, até evaporação quase total do ácido. Adicionou-se, a seguir, 2,0 ml de solução de ácido nítrico 1:1 e 2,0 ml de HClO<sub>4</sub> a 70%, mantendo-se sob aquecimento brando até todo o material orgânico ser removido das paredes do béquer e o líquido ter se tornado incolor. Evaporou-se então a solução à secura e retomou-se o resíduo em HCl diluído, aquecendo-se até todo o material solúvel estar em solução. A solução final obtida, aplicou-se o método da ditizona para a separação do chumbo dos interferentes e em seguida o método de radiorreagente.

Em paralelo, realizou-se uma prova em branco.

Os resultados obtidos estão na Tabela III.9, onde se pode ver que se obteve um bom rendimento de recuperação do chumbo, podendo-se considerar o método reproduzível, já que o erro relativo entre as medidas foi inferior a 5%.

O valor médio obtido para o rendimento de recuperação do chumbo foi utilizado nos cálculos da concentração de chumbo nas análises de ar e sangue seco de animal posteriormente realizadas.

#### III.9. DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO

Já foi mencionado no item II.6 que um fator determinante no limite de detecção do método é a atividade da prova em branco. Segundo De Jonghe e Adams o limite de detecção do método pode ser determinado pelo valor correspondente a três vezes o desvio padrão da prova em branco.

No caso de análise de amostras reais, a introdução de chumbo pelos reagentes utilizados durante o processamento da amostra, principalmente quando se trata de análise de microquantidades, pode ocasionar um aumento significativo da atividade da prova em branco, afetando, portanto, o limite de detecção do método.

Na determinação de chumbo em uma amostra de ar, pelo método desenvolvido neste trabalho, o valor da atividade da prova em branco envolve a contaminação devida aos reagentes empregados e ao papel de filtro Millipore utilizado na coleta das amostras. Como foi verificada a ausência de chumbo no papel de filtro Millipore, por meio da realização de provas em branco com e sem papel, pôde-se concluir que a contaminação da amostra durante o processamento foi devida, principalmente, aos reagentes.

Para se estimar a quantidade de chumbo introduzida pelos reagentes no processamento de uma amostra de ar, realizou-se uma série de provas em branco, seguindo o procedimento descrito em III.8, isto é, na ausência de chumbo e dos elementos interferentes. Os resultados obtidos estão na Tabela III.10.

Analisando-se os valores da Tabela III.10, pode-se dizer que há introdução de cerca de 4,5 ug de chumbo no processamento e, tomando como base o critério de De Jonghe e Adams (9), pode-se dizer que o limite de detecção do método é de 3,3pg de chumbo.

TABELA III.9. ESTUDO DO RENDIMENTO E DA REPRODUTIBILIDADE DO MÉTODO NA DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM AMOSTRAS SIMULADAS DE AR, APÓS SEPARAÇÃO PRÉVIA DOS INTERFERENTES COM DITIZONA

[Pb] Adicionada = 10,36 ug/ml

Concentração aproximada de cada um dos interferentes: Fe, Al, Mn, Ni, Cd, Zn, Cu, Co, V, Th, Sc, Yb e La = 10 ug/ml

[Pb] DETERMINADA (Ug/ml)	RENDIMENTO (%)
9,8	94,7
8,9	86,2
9,9	95,4
9,6	92,5
9,3	89,4
9,1	87,9
9,2	88,7
9,6	92,7
9,6	92,4
x	91,1
s	3,2
rel ^	3,5

TABELA III.10. QUANTIDADE DE CHUMBO INTRODUZIDA PELOS REAGENTES NO PROCESSAMENTO DE UMA AMOSTRA DE AR

AMOSTRA	QUANTIDADE DE Pb DETERMINADA (yg)
1	6,1
2	5,4
3	4,3
4	3,2
5	2,9
6	4,7
7	5,0
8	5,2
x	4,6
s	1,1

Atividade específica do radiorreagente =  $5,6 \times 10^6$  cpm/M



## CAPÍTULO IV

### APLICAÇÕES ANALÍTICAS DO MÉTODO

Uma vez estabelecidas as condições experimentais para a eliminação dos interferentes e para a determinação de chumbo pelo método desenvolvido, passou-se às aplicações analíticas do método.

O método foi aplicado a padrões cedidos pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), a saber, filtro simulado de ar (Air-3), água (W-3), sangue seco de animal (A-2), osso calcinado de animal (A-3/1) e a amostras de ar coletadas no IPEN. Aplicou-se o método também na determinação de chumbo em gasolina.

#### IV.1. APLICAÇÃO DO MÉTODO A AMOSTRAS PADRÃO DA AIEA (AR, SANGUE, ÁGUA E OSSO)

O procedimento de análise das amostras cedidas pela AIEA para intercomparação de resultados, foi basicamente o descrito em III.8, com algumas modificações na etapa de dissolução da amostra e na separação dos interferentes.

O processamento de 2,0g das amostras de osso calcinado de animal (A-3/1) exigiu um volume de 10 ml de solução de HNO<sub>3</sub> 1:1 e de 10 ml de HClO<sub>4</sub> 70%, para eliminação das substâncias orgânicas.

No caso do sangue seco de animal (A-2), foram necessários 25 ml de HNO<sup>3</sup> concentrado para a digestão de 5,0 g de amostra e de 10 ml de HNO<sub>3</sub> 1:1 e HClO<sup>4</sup> a 70%, também para a decomposição das substâncias orgânicas.

Em ambos os casos, foi necessário realizar uma filtração da solução obtida ao final do processamento de dissolução das amostras para obtenção de uma solução límpida.

As amostras de água (W-3) encontravam-se acondicionadas em três ampolas de vidro que foram analisadas separadamente, contendo cerca de 4 ml de água cada. A preparação das amostras para análise, consistiu em transferir quantitativamente o conteúdo da ampola para um copo de vidro e evaporar a solução à secura, retomando-se o resíduo em HCl diluído.

No processamento da amostra de filtro simulado de ar(Air-3) não se introduziu nenhuma modificação no procedimento descrito em III. 8, a não ser quanto ao papel de filtro utilizado na prova em branco, que foi da marca Schleicher e Schüll, n° 589-2, de mesma procedência que o da amostra.

Em todos os casos, foi sempre realizada uma prova em branco em paralelo.

Devido ao fato de se conhecer, de antemão, a composição das amostras, por se tratar de amostras padrão, não houve necessidade de aplicar os procedimentos de separação desenvolvidos para o tálio e bismuto, por ausência desses elementos nas amostras. Não foi necessário também verificar a presença de cádmio após a aplicação do método da ditizona, por este elemento se encontrar presente em concentração inferior a seu limite de tolerância no método (100 ug).

Os resultados obtidos nas análises, bem como os valores recomendados para comparação, estão na Tabela IV.1. Nesta Tabela, no caso das amostras de sangue e osso, os valores recomendados correspondem à média dos resultados obtidos por vários laboratórios, por diferentes técnicas(14). No caso das amostras de água e ar, dispõe-se apenas dos valores correspondentes ao intervalo de concentração dado no folheto de informações sobre a amostra fornecido pela AIEA.

Na determinação do desvio da média, levou-se em conta o erro existente no rendimento de recuperação do chumbo no processo, determinado previamente (Tabela III.9 no caso das amostras de ar e de sangue seco de animal e Tabela III. 8 no caso das amostras de água e de osso calcinado de animal) e também o erro de corrente da variação dos resultados entre as réplicas.

#### IV.2. APLICAÇÃO DO MÉTODO A AMOSTRAS DE AR

##### IV.2.1. Equipamentos Utilizados na Coleta das Amostras de Ar

Bomba de vácuo marca Brasil, de vazão de 3,0 m<sup>3</sup>/h.

Medidor de vazão (rotâmetro) da OMEL S/A.

Coletor de amostras "Aerosol Open Type" Filter Holder -  
- Millipore.

Máscara para gases com filtro de carvão, modelo E-900 ,  
marca **DrageT**.

TABELA IV.1. DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM AMOSTRAS PADRÃO DA AIEA

AMOSTRA	RESULTADOS					MÉDIA	VALOR RECOMENDADO
	1	2	3	4	5		
AR (Air-3)	7,1	5,8	6,1	5,5		6,1 + 0,7	-(2)
ÁGUA (W-3) (yg)	50,7 CD					50,7 + 1,9	_(2)
SANGUE (A-2) (ppm)	1,0	1,0	0,9	1,0	0,9	1,0 + 0,1	0,972 + 0,090
OSSE (A-3/1) (ppm)	5,9 -	6,0	5,6	5,5	6,3	5,8 + 0,4	6,75 + 1,0

(1) - As amostras de água foram enviadas em 3 ampolas de vidro que foram analisadas separadamente. Apresenta-se o valor da soma dos valores encontrados em cada ampola que foram: a) 16,1 + 0,8 yg; b) 34,6 + 1,7 yg; c) < 3,3 yg.

(2) - Intervalo de concentração de chumbo fornecido pela AIEA no folheto de informações sobre a amostra:  
Ar = 1 - 10 yg  
Água = 5 - 50 yg

## IV.2.2. Coleta do Material

Sendo o objetivo do trabalho estudar a aplicabilidade do método analítico desenvolvido na determinação de chumbo em amostras de ar, não houve a preocupação de determinar os diversos fatores que influem na coleta dos materiais presentes na atmosfera. Utilizou-se o processo de filtração, geralmente recomendado para a coleta deste tipo de materiais.

Tal processo consiste em succionar o ar através de um filtro, por meio de uma bomba, retendo-se as partículas de dimensões maiores que os poros do filtro.

Foi utilizada uma bomba de vácuo de vazão aproximada de 3,0 m<sup>3</sup>-Vh. Como a vazão da bomba variou com o tempo de coleta, devido à obstrução dos poros pelas partículas coletadas, a medida da vazão foi feita periodicamente, a cada duas horas, calculando-se a vazão média ao final da coleta.

Como filtro, utilizou-se o papel de filtro Millipore, tipo AA, de forma circular, com 17 mm de diâmetro, com diâmetro de poros de 0,8  $\mu$  + 0,05  $\mu$ , espessura de 150  $\mu$  + 10  $\mu$  e porosidade 82% (em volume).

O papel de filtro para coleta foi colocado sobre uma tela de aço inoxidável sendo a área filtrante de 9,6 cm<sup>2</sup>, aproximadamente, estando a tela presa a um coletor.

As amostras foram coletadas durante o dia, continuamente, das 8 às 17 horas e, para evitar contaminação das amostras durante o período que precedia a análise, os papéis de filtro foram dobrados ao meio, com o material retido voltado para dentro, e guardados em envelopes de polietileno, rotulados com a respectiva data de coleta.

Os locais de coleta foram dependências do IPEN, escolhidas de modo a se ter amostras representativas de ambientes considerados "normais", a saber, um dos laboratórios da Divisão de Radioquímica (TFR), e uma das janelas do 7º andar do prédio da Administração, e de ambientes de trabalho com chumbo, a Oficina Mecânica.

As amostras da Oficina Mecânica foram coletadas em duas posições (A e B), próximas ao forno de fundição de chumbo, conforme se vê na Figura IV.1. O volume de ar succionado em cada papel de filtro foi de cerca de 24 m<sup>3</sup> para a posição A (mais pró

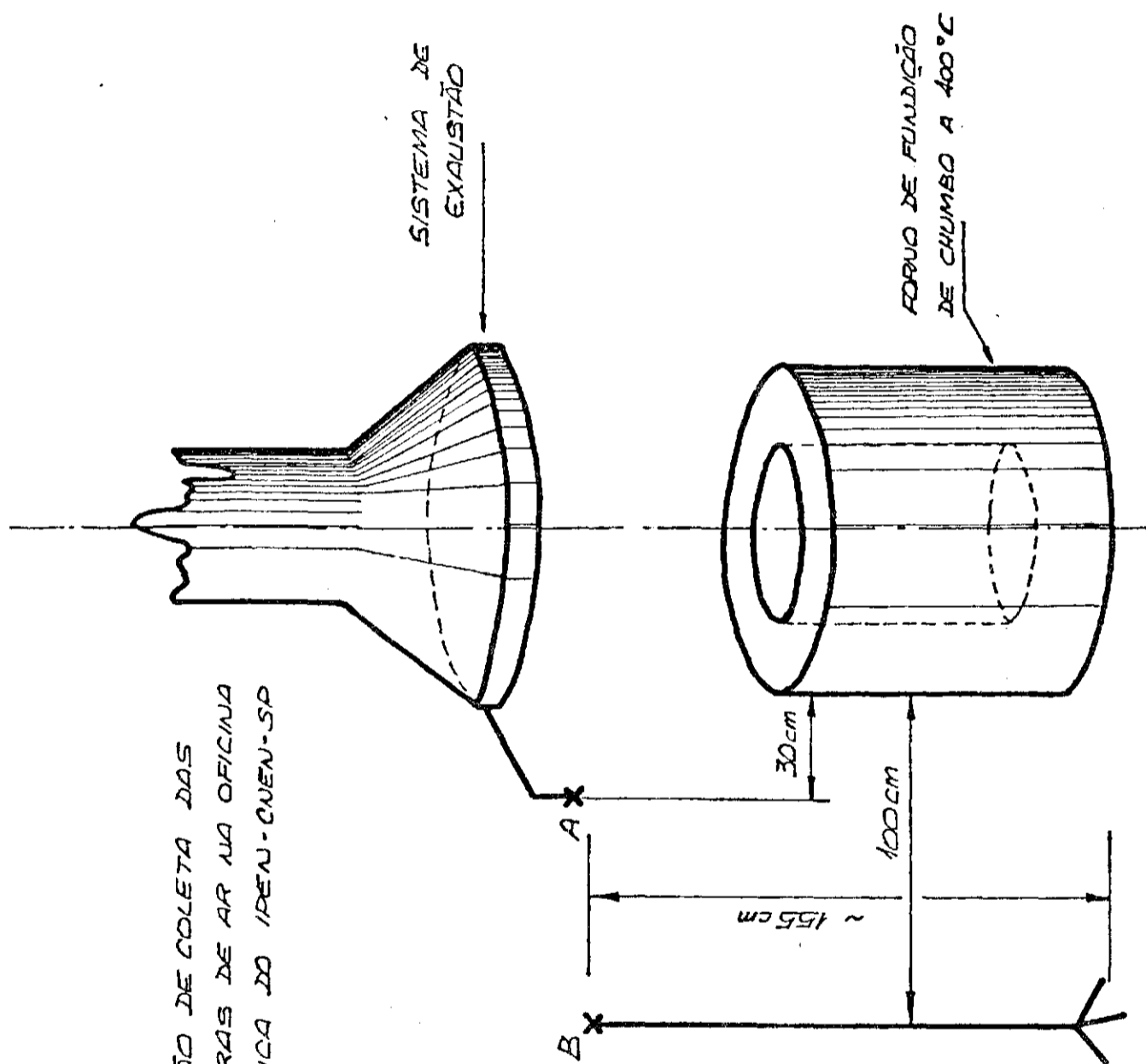


FIGURA II.1 - POSIÇÃO DE COLETA DAS AMOSTRAS DE AR NA OFICINA MECÂNICA DO IPEN-CNEN-SP

xima do forno) e de cerca de 45 m<sup>3</sup> para a posição B (mais afastada do forno). Na posição A, realizou-se também uma coleta com máscara para gases, utilizando uma máscara de filtro de carvão que foi instalada na linha de sucção, antes do coletor. A coleta foi realizada durante o mês de janeiro de 1982.

O volume de ar succionado em cada papel de filtro para as amostras coletadas numa das janelas do 1º andar (face nordeste) do prédio da Administração, em novembro de 1970 e para as amostras coletadas na janela de um dos laboratórios da Divisão de Radioquímica (TFR), no período de 28/09/81 a 27/11/81, foi de cerca de 35 m<sup>3</sup> e 150 m<sup>3</sup>, respectivamente.

#### IV.2.3. Aplicação do Método a Amostras de Ar Coletadas no IPEN-CNEN/SP, em Ambiente de Trabalho com Chumbo (Oficina Mecânica)

O procedimento experimental adotado nas análises foi idêntico ao descrito em III.8.

Utilizando-se o método descrito em III.6.1, verificou-se a ausência de cádmio nas amostras analisadas, após a separação dos interferentes com a ditizona, não sendo necessário, portanto, o uso de agente mascarante (DDC) na aplicação do método de radiorreagente.

Como foi notada a presença de partículas de carvão no papel de filtro utilizado na coleta com máscara para gases, foi necessário verificar se havia chumbo no carvão do filtro. Analisou-se o carvão e observou-se a ausência de chumbo em concentração maior que 1 ug/mg de carvão.

Para verificar se era mantida a relação linear entre a atividade do cobalto deslocado e a concentração de chumbo também nas amostras analisadas, relação esta anteriormente verificada na determinação de chumbo livre de interferentes (II.6), o procedimento de separação do chumbo pelo método da ditizona e o método de radiorreagente foram aplicados a alíquotas crescentes da solução resultante da dissolução de uma das amostras de ar coletadas. Os resultados obtidos neste estudo estão na Tabela IV.2, onde se encontram também os parâmetros da curva obtida, calculados por meio de um programa de regressão linear. Pode-se observar que o coeficiente de correlação obtido está muito próximo à unidade, mostrando que existe uma proporcionalidade entre a atividade do cobalto deslocado e a concentração de chumbo

TABELA IV.2. VARIACÃO DA ATIVIDADE DO COBALTO DESLOCADO EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE CHUMBO EM UMA AMOSTRA DE AR COLETADA NA POSIÇÃO A, NA OFICINA MECÂNICA DO TPEN.

ATIVIDADE DO Co DESLOCADO (cpm)	QUANTIDADE DE CHUMBO (yg)
773	1,9
1246	3,8
1558	4,8
4033	9,6
11069	19,1
16935	28,7
21165	38,3

Atividade específica do radiorreagente =  $6,6 \times 10^6$  cpm/M

Coeficiente angular (b) = 593,959  $\theta_0$  = 20,3853

Ordenada na origem (a) = -902,462  $a_0$  = 406,890

Coeficiente de correlação (c) = 0,99707

nas amostras analisadas. Além disso, o teste "t" de Student, aplicado ao valor obtido para a ordenada na origem  $C^0$ , indicou que esse valor pode ser considerado igual a zero num nível de confiança de 0,95, mostrando que o método não é afetado de erro sistemático.

Os resultados obtidos nas análises estão na Tabela IV.3, onde a concentração de chumbo determinada corresponde à média de duas ou três determinações, calculada levando-se em conta a porcentagem de recuperação de chumbo no processo e seu respectivo desvio padrão (Tabela III.9).

Observando-se a Tabela IV.3, nota-se uma certa variação entre as concentrações de chumbo encontradas para amostras coletadas na mesma posição. Deve-se lembrar, porém, que essas amostras foram coletadas em dias diferentes, sendo diferentes, também, as condições de trabalho na Oficina Mecânica, isto é, se a coleta foi feita durante a fusão do chumbo, se a exaustão estava ligada ou não, etc. Como não houve a preocupação de estudar os vários fatores que influem na coleta do material, as condições específicas de coleta de cada amostra não são citadas na Tabela.

#### IV.2.4. Aplicação do Método a Amostras de Ar Coletadas no IPEN-CNEN/SP (Ambiente Normal)

Adotou-se o procedimento experimental descrito em III.8. Para obter a dissolução total das amostras coletadas na janela de um dos laboratórios da TFR, foi necessário o uso de ácido fluorídrico, devido à presença de silicatos. Verificou-se previamente que este procedimento não alterou os parâmetros já determinados para o método.

Verificou-se a ausência de cádmio nas amostras analisadas, utilizando-se os testes descritos em III.6.1.

Obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela IV.4, onde foi considerado, no cálculo dos erros, apenas o desvio determinado para o rendimento de recuperação do chumbo (Tabela III.9), por ter sido realizada apenas uma análise de cada amostra.

A Tabela IV.4 mostra resultados muito diferentes para a concentração de chumbo no ar entre as amostras 4,5 e 6. Essa diferença pode ser atribuída ao fato de essas amostras terem sido coletadas em períodos diferentes e, portanto, em condições cli\_



TABELA IV.3. DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM AMOSTRAS DE AR COLETADAS PRÓXIMO AO FORNO DE FUNDIÇÃO DE CHUMBO DO IPEN

POSIÇÃO DE COLETA DA AMOSTRA	VOLUME DE AR SUCCTONADO .....(m <sup>3</sup> ) .....	[Pb] DETERMINADA (yg/m <sup>3</sup> DE AR)
	27,39.	3,1 + 0,2
CU	26,6.0.	2,8: ±. 0,1
	26,27	2,3 + 0,4
	,24,79	.3,7 ±. 0,3
com mascara	41,78	0,72+ 0,08
B (2)	4.1,4.5.	3,9 + 0,1
	4.3 ,6.4.	.1,2. ±. 0,3

(1) mais próxima do forno

(2) mais afastada do forno

TABELA IV. 4. APLICAÇÃO DO MÉTODO NA DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM AMOSTRAS DE AR COLETADAS NO IPENÇAMBIENTE NORMAL)

AMOSTRA	LOCAL DA COLETA	[Pb] DETERMINADA (ug/m <sup>3</sup> DE AR)
1	Janela do Bloco A (7º andar)	0,79 + 0,03
2		0,78 + 0,03
3		0,88 + 0,03
4	Janela do Laboratório da TFR	0,10 + 0,01
5		0,025 + 0,001
6		6,4 + 0,2(*)

valor dado em ng/m de ar

máticas diferentes. Por exemplo, a amostra 6, que apresentou a menor concentração de chumbo encontrada, foi coletada no mês de novembro de 1981, durante um período muito chuvoso, o que poderia justificar o resultado.

#### IV.3. APLICAÇÃO DO MÉTODO A AMOSTRAS DE GASOLINA

Na data em que foram realizadas as análises (outubro-82), a gasolina comercializada não continha chumbo tetraetila, adicionado como antidetonante, devido à adição de álcool anidro em seu lugar. Existem, porém, projetos governamentais, a curto prazo, de voltar a se introduzir chumbo tetraetila na gasolina para manter a sua qualidade em 80 octanas, no caso de falta de álcool anidro suficiente para suprir o mercado. Em vista disso, resolveu-se aplicar o método na análise de chumbo na gasolina.

Como não se dispunha, comercialmente de gasolina contendo chumbo, analisaram-se amostras de gasolina azul e gasolina amarela, cedidas pela Petrobrás e pelo Departamento de Engenharia Química do IPEN, respectivamente,

No caso da amostra de gasolina azul, se possuía informações apenas sobre seu conteúdo aproximado em chumbo. Quanto às amostras de gasolina amarela, que estavam estocadas há tempo, não se tinha idéia sobre sua concentração em chumbo. Não foi possível, portanto, verificar a exatidão do método nesse tipo de análise, podendo-se testar, apenas, sua precisão.

##### IV.3.1. Reagentes Utilizados

Os reagentes de grau analítico utilizados, além dos já citados nos Capítulos II e III foram:

Iodeto de potássio  
Iodato de potássio  
Sulfito de sódio anidro  
Água oxigenada 100 volumes

##### IV.3.2. Preparo das Soluções Utilizadas na Análise da Gasolina

###### a) Solução de ditizona (60 mg/l)

Dissolveram-se 60 mg de ditizona em 1,0 l de cloroformo e agitou-se vigorosamente até dissolução total da ditizona. A solução foi guardada em refrigerador, tra

zendo-a à temperatura ambiente antes da sua utilização. A solução assim preparada é estável por quatro semanas.

b) Solução de sulfito-cianeto

Dissolveram-se 62,5 g de sulfito de sódio anidro em cerca de 400 ml de água. A solução foi purificada em relação ao chumbo por extrações sucessivas com pequenas porções de solução de ditizona até que a coloração verde da ditizona permanecesse constante. Para eliminar a ditizona dissolvida na solução de sulfito de sódio, lavou-se a solução com clorofórmio até a solução aquosa ficar incolor. A solução aquosa foi transferida para um balão volumétrico de 500 ml e adicionaram-se 6,25 g de cianeto de potássio, com agitação, até dissolução completa do sal. Em seguida, completou-se o volume para 500 ml.

c) Solução tampão

A 10 ml de solução de citrato de amônio (501) adicionaram-se 200 ml da solução de sulfito-cianeto, 175ml de hidróxido de amônio concentrado e elevou-se o volume a 500 ml com água. A solução foi guardada em geladeira, tendo-se o cuidado de trazê-la à temperatura ambiente antes de utilizá-la.

d) Solução de iodeto de potássio, utilizada para preparação da Solução de monodoretó de iodo<sup>2</sup>

Dissolveram-se 125 g de iodeto de potássio em cerca de 250 ml de água e tornou-se o meio alcalino por adição de hidróxido de amônio. Removeu-se o chumbo por extração com porções de 20 ml de solução de ditizona até que a cor verde da ditizona permanecesse inalterada. Após separação da fase orgânica, tornou-se a solução levemente ácida por adição de ácido nítrico 1:1 e lavou-se com clorofórmio para remover a ditizona dissolvida. A fase aquosa foi transferida para um balão volumétrico e elevou-se o volume a 500 ml com água.

e) Solução de monocloreto de iodo 1,0M<sup>2</sup>

Adicionaram-se 445 ml de solução de iodeto de potássio a 445 ml de ácido clorídrico concentrado. Adicionou-

-se, a seguir, 75 g de iodato de potássio, lentamente, sob resfriamento, agitando-se a solução, até que todo o iodo livre formado estivesse dissolvido, para dar uma solução clara de coloração vermelho-alaranjado. Após a solução retornar à temperatura ambiente, diluiu-se a 1,0 l com água e guardou-se em frasco de vidro escuro.

Solução saturada de sulfito de sódio

Dissolveu-se aproximadamente 50 g de sulfito de sódio anidro em 50 ml de água. Removeu-se o chumbo da solução conforme descrição no item d.

g) Solução oxidante

Diluiu-se 1,0 ml de HNO<sup>3</sup> concentrado e 3,4 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 vol) em 100 ml com água.

IV.3.3. Tratamento das Amostras de Gasolina

Foram analisadas três amostras de gasolina amarela (A, B e C) e uma amostra de gasolina azul. A reprodutibilidade do método foi testada fazendo-se análises, com réplicas, da amostra de gasolina azul e de uma das amostras de gasolina amarela (amostra C).

O procedimento experimental adotado consistiu em associar o método de radiorreagente ao método adotado pela "American Society for Testing and Materials" (ASTM) C 2) para análises de chumbo em gasolina, numa concentração de 0,26 µg/ml a 26 µg/ml.

O tratamento das amostras consistiu inicialmente em levar o chumbo para uma solução aquosa, adicionando-se um volume adequado da amostra a ser analisada a 10,0 ml de solução de monoclreto de iodo 1,0M, em funil de separação. Nos casos em que se trabalhou com volumes de amostra inferiores a 25 ml, adicionou-se também 25 ml de éter de petróleo. Paralelamente, realizou-se uma prova em branco com o mesmo volume de diluente. A mistura foi agitada durante três minutos e após separação das fases, por decantação, transferiu-se a fase aquosa contendo chumbo para erlenmeyer e aqueceu-se à fervura por um minuto, para completar a decomposição do chumbo tetraetila. Após a solução retornar à temperatura ambiente, adicionou-se solução saturada de sulfito de sódio, gota a gota, até que todo o iodo precipitado tivesse dissolvido e a solução ficasse incolor. Tor-

nou-se a solução levemente alcalina, por adição de hidróxido de amônio e transferiu-se a solução quantitativamente para um funil de separação.

A seguir, para a separação dos interferentes, adicionaram-se 50 ml de solução tampão e 10 ml de solução de ditizona. Agitou-se manualmente por 30 segundos e, após separação das fases por decantação, transferiu-se a fase orgânica para outro funil de separação, repetindo-se a extração da solução aquosa com novos 10 ml da solução de ditizona. As fases orgânicas reunidas foram agitadas com duas porções de 5 ml da solução oxidante. As fases orgânicas foram desprezadas e o método de radiorreagente foi aplicado à solução aquosa resultante do processo, após evaporação à secura e retomada do resíduo em água.

Os resultados obtidos estão na Tabela IV.5, onde se pode ver que o método pôde ser aplicado com boa precisão, também nesse tipo de matriz. Os erros apresentados na Tabela, como desvio da média, se devem somente ao desvio entre os valores obtidos nas réplicas.

TABELA IV.5. ANALISE DE CHUMBO EM GASOLINA PELO MÉTODO DE RADIORREAGENTE

AMOSTRA DE GASOLINA		[Pb] (mg/l)					[Pb] DET. (mg/ml)
		1	2	3	4	5	
AZUL		436	413	489	441		445 + 32
á	A	1,98					1,98
	B	1,85					1,85
	C	57,2	56 ,4	48,8	61,6	56 ,8	56,2 + 4,6

## CAPITULO V

### DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que é possível utilizar a reação de deslocamento entre o chumbo e o cobalto do complexo  $\text{Co}^{\ast}\text{-EDTA}$  para a determinação de traços de chumbo em vários tipos de materiais.

Inicialmente, verificou-se que há extração completa do cobalto com solução de tetraciclina em álcool benzílico no intervalo de pH de 4,50 a 5,20, não havendo extração do cobalto pelo álcool benzílico isento de TC nestas condições (Figura II.1).

Foi verificado também que o álcool benzílico puro não extrai o complexo  $\text{Co}^{\ast}\text{-EDTA}$  (Tabela II,1). Isto significa que a separação entre o cobalto livre e o cobalto presente na forma de  $\text{Co}^{\ast}\text{-EDTA}$ , por meio da técnica de extração com solventes, usando solução de tetraciclina em álcool benzílico como agente extrator, foi plenamente satisfatória.

O rendimento da reação de deslocamento em pH igual a 4,6, que foi o valor de pH adotado no trabalho, foi bastante alto, da ordem de 99%, conforme se pode ver pelos resultados da Tabela II.2.

A escolha da tetraciclina como agente complexante para a separação do cobalto deslocado foi também bastante adequada, devido ao fato de a cinética de extração do complexo formado entre o cobalto e a TC ser rápida, o que já não ocorre, por exemplo, na extração com a ditizona, que requer mais de uma hora de agitação para extrair completamente o cobalto, em pH igual a 4,9(39). Além disso, o fato de o pH igual a 4,6, onde ocorre a extração completa do cobalto (Figura II.1) ser igual ao pH onde o rendimento da reação de deslocamento é máximo (Tabela II.2), permitiu eliminar uma etapa de ajuste de pH da solução radioativa na extração do cobalto deslocado, facilitando sobre maneira o trabalho experimental.

Os experimentos realizados com o objetivo de escolher a concentração de radiorreagente mais adequada para o método (Tabela II.3) mostraram que concentrações de  $\text{Co}^{\ast}\text{-EDTA}$  entre



$1,0 \times 10^{-2}M$  e  $5,0 \times 10^{-3}M$  são apropriadas para a ocorrência completa da reação de deslocamento, mantendo-se constantes as condições estabelecidas para as outras variáveis. A concentração de  $Co^{2+}$ -EDTA de  $1,0 \times 10^{-2}M$  não se mostrou conveniente, devido ao baixo rendimento da reação de deslocamento obtido nos ensaios realizados, mesmo com um aumento no tempo de agitação para a reação (Tabela II.4).

Quanto aos resultados obtidos para a construção da curva padrão, atividade do cobalto deslocado em função da massa de chumbo, apresentados na Tabela II.5 e na Figura II.2, foi visto que, dentro do intervalo de massas de 2,6 a 155,0 yg de chumbo, os pontos determinam uma reta, isto é, existe uma proporcionalidade entre a massa de chumbo e a atividade do cobalto deslocado. Os testes estatísticos aplicados aos resultados da Tabela II.5 mostraram também que o método não é afetado de erro sistemático, visto que o valor da ordenada na origem pode ser considerado igual a zero num nível de confiança de 0,90. Na Figura II.2, pode-se ver que quantidades da ordem de 2,5 yg podem ser determinadas utilizando uma solução de radiorreagente de atividade específica igual a  $3,4 \times 10^4$  cpm/M. A utilização de uma solução de radiorreagente de atividade específica maior pode levar à determinação de quantidades menores de chumbo. Entretanto, deve-se lembrar aqui o problema da contaminação da amostra durante o seu processamento, que pode elevar a atividade da prova em branco a ponto de afetar o limite de detecção do método. Este assunto será retomado mais adiante, neste Capítulo.

Os experimentos relativos à determinação da precisão e exatidão do método, descritos no item II.7, mostraram que, na determinação de uma massa de cerca de 10 yg de chumbo, obteve-se um erro relativo inferior a 10%, demonstrando uma boa precisão dos resultados, considerando-se que se trata de análise de traços. No que diz respeito à exatidão do método, um erro médio percentual da ordem de 3,51 é aceitável na análise de microquantidades, sendo satisfatório para o objetivo do trabalho.

No Capítulo III encontram-se os resultados do estudo sobre o problema das interferências no método.

O método foi aplicado na presença de vários elementos que costumam acompanhar o chumbo em amostras de ar e amostras biológicas e que possuem constante de formação do complexo com

o EDTA da mesma ordem de grandeza ou maiores que a do complexo Co-EDTA. Os resultados da Tabela III.1 mostraram que, conforme esperado, com algumas exceções, os elementos que possuem constante de formação do complexo com EDTA maior que a do Co-EDTA interferem no método.

Apresentou comportamento anômalo o manganês (II), que não deveria interferir no método, já que sua constante de formação do complexo com EDTA ( $\log K = 13,8(41)$ ) é cerca de cem vezes menor que a do complexo Co-EDTA ( $\log K = 16,31(41)$ ). Provavelmente, deve ocorrer uma oxidação do Mn(II) a Mn(III), já que o complexo formado entre o Mn(III) e o EDTA possui uma constante de formação de  $\log K = 24,8(42)$ , maior, portanto, que a do complexo Co-EDTA, justificando a interferência. Isto pode ser confirmado pelo fato de se recomendar o uso de um agente redutor como ácido ascórbico ou hidroxilamina, na titulação complexométrica do manganês(II) com EDTA<sup>(22)</sup>.

O crômio(III) e o mercúrio(II) não constituíram interferência, apesar de terem constantes de formação do complexo com EDTA bem mais altas que a do cobalto. No caso do crômio, este resultado pode ser atribuído ao fato de o íon crômio(III) hidratado reagir lentamente com o EDTA, em solução levemente ácida<sup>(22)</sup>. Já para o mercúrio, o resultado obtido se deve, provavelmente, à facilidade com que este elemento forma espécies hidrolizadas, fazendo com que sua constante de formação condicional com EDTA não seja alta<sup>(22)</sup>.

Pelos resultados deste estudo, ficou evidente a necessidade de eliminar as interferências antes da aplicação do método de radiorreagente, para não chegar a resultados falsos na análise.

Inicialmente, pensou-se em utilizar a TC para a separação dos interferentes. Foi feito, então, um estudo do comportamento dos elementos Fe, V, Th, Sc, La e Yb na extração com solução de tetraciclina em álcool benzílico em função do pH. Os resultados obtidos estão na Figura III.1, onde se pode ver que, com exceção do lantânio, os elementos estudados são extraídos de maneira praticamente completa para a fase orgânica, em pH igual a 2,5. Esse fato fez com que fosse possível eliminar a interferência desses elementos por meio de uma extração prévia da solução contendo chumbo e os elementos interferentes, em pH 2,5, de modo que os elementos interferentes passassem para a fase or

orgânica e o chumbo permanecesse na fase aquosa (Tabela III.5). Os resultados da Tabela III.5 mostraram que a TC pode ser usada na separação de vanádio, tório, escândio e ferro, para a concentração estudada. Já para o itêrbio e o lantânio, esse método não é mais satisfatório para uma concentração do elemento interferente da ordem de 1,0 mg/ml. No caso do lantânio, este fato já era previsto, devido a este elemento apresentar uma porcentagem de extração com solução de tetraciclina em álcool benzílico de cerca de 50%, em pH 2,5 (Figura III.1).

Pode-se concluir, portanto, que este método de separação pode ser aplicado para a eliminação da interferência dos elementos vanádio, tório, ferro, escândio, lantânio e itêrbio, conforme a concentração com que estes elementos estiverem presentes na amostra. Porém, a possibilidade de eliminar outros interferentes, tais como  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  por meio de uma única operação de extração, usando solução de TC em álcool benzílico, é muito remota, uma vez que esses elementos apresentam curvas de extração em função do pH bastante próximas à do chumbo(38). Uma possibilidade de separação desses elementos ainda com a TC seria uma segunda extração da fase aquosa obtida, em pH igual a 6,0, na presença de cianeto como agente mascarante para a reação dos interferentes com a TC. Assim, o chumbo passaria para a fase orgânica e os elementos interferentes deveriam permanecer na fase aquosa. Essa possibilidade, porém, não foi investigada pelo fato de não ser conveniente o trabalho rotineiro com cianeto em soluções levemente ácidas.

O método que se mostrou conveniente para a eliminação da grande maioria dos interferentes, e que foi adotado nas aplicações analíticas deste trabalho, foi o da ditizona.

Os resultados obtidos na utilização da ditizona para a eliminação das interferências (Tabela III.6) mostraram que se consegue determinar chumbo na presença de ferro, cobre, níquel, zinco, cobalto, manganês e alumínio quando cada um desses elementos se encontra numa quantidade da ordem de 500 yg e na presença de uma mistura de vanádio, tório, escândio, itêrbio e lantânio, quando cada um desses elementos se encontra presente numa quantidade da ordem de 50 yg. Para o cádmio, notou-se que, nas condições estudadas, a determinação de chumbo pôde ser feita em presença de uma massa de cádmio de cerca de 100 yg. Para quanti\_

dades maiores, começou a haver extração do cádmio pela ditizona, juntamente com o chumbo. Isso se deve ao fato de, nessas condições, não haver cianeto suficiente para mascarar todo o cádmio. Não foi possível, porém, aumentar a concentração de cianeto para resolver este problema pois, nesse caso, começou a haver uma diminuição na extração do chumbo pela ditizona, devido à complexação do chumbo pelo cianeto.

A técnica de análise por ativação com nêutrons foi adequada para detectar a presença do cádmio após a eliminação dos interferentes e sua interferência pôde ser eliminada pelo uso de dietilditiocarbamato de sódio como agente mascarante (item III.6.1).

Estudou-se também a eliminação da interferência dos elementos tâlio e bismuto, que acompanham o chumbo na extração com ditizona (III.6.1). Apesar de esses elementos não existirem, normalmente, no ar atmosférico e em amostras biológicas, propôs-se um método capaz de eliminar sua interferência no caso de análise de materiais que contenham esses elementos. O mesmo pode ser dito em relação ao estanho, cuja interferência na extração do chumbo com ditizona pôde ser eliminada pelo uso de tartarato duplo de sódio e potássio como agente mascarante (item III.6.2).

A interferência de fosfatos de cálcio e magnésio foi evitada pela técnica de troca iônica, aplicada antes da eliminação das outras interferências com a ditizona (Tabela III.8). Obteve-se, nesse procedimento, uma recuperação satisfatória e reproduzível de  $79,9 \pm 3,8\%$ , valor esse utilizado no cálculo da concentração de chumbo na análise de amostras contendo fosfatos de cálcio e magnésio, como osso e água.

O rendimento e a reprodutibilidade obtidos na determinação de chumbo na presença de interferentes (Tabela III.9) podem ser considerados bons, levando-se em conta que o processamento de uma amostra envolve sua destruição química, a eliminação das interferências com ditizona e a aplicação do método de radiorreagente.

O valor médio da quantidade de chumbo introduzida no processamento de uma amostra, calculado para uma série de "provas em branco", foi de  $4,6 \pm 1,1$  yg (Tabela III.10). Deve-se ressaltar que foi verificada a ausência de chumbo no papel Millipore utilizado nas provas em branco, demonstrando que a contaminação verificada é devida aos reagentes utilizados no processamento.

Outros pesquisadores, como Geladi e Adams (H), que determinaram chumbo pela técnica de espectrometria de absorção atômica, também encontraram um valor de 71 ng de chumbo na análise de 10 cm<sup>2</sup> de papel de filtro dissolvido com ácidos nítrico e perclórico de grau analítico. Já Bogen e Kleinman (C<sup>5</sup>), na análise de chumbo em alimentos, verificaram a introdução de 20 + 5 µg de chumbo pelos reagentes.

No presente trabalho, a contaminação durante o processamento da amostra, foi muito significativa, apesar de terem sido tomadas precauções na limpeza de materiais de vidraria e de se ter utilizado reagentes de grau analítico e algumas soluções previamente purificadas em relação ao seu teor em chumbo. Como observou Kosta (C1?), a contaminação da amostra, entendida como o aumento na quantidade ou concentração medida de um componente, resultante de sua introdução em várias etapas do procedimento analítico por fontes outras que não a amostra, afeta, em geral, os métodos de análise de traços de elementos, sendo a limitação predominante em todas as técnicas de análises de traços de elementos, com exceção da análise por ativação e de técnicas que empregam traçadores radioativos. Essa contaminação pode variar de dezenas a centenas de microgramas por quilograma de material, de acordo com o elemento e a matriz. Sobre a contaminação de chumbo, Kostad (C2?) afirma que esse elemento se encontra no grupo de elementos difíceis de controlar em laboratório e que ocorrem em "altas" concentrações em ambientes normais e de trabalho.

O método desenvolvido, no presente trabalho, requer que a amostra seja submetida a um processamento que envolve a sua dissolução e a separação dos interferentes, não se podendo evitar que haja introdução de chumbo pelos reagentes e materiais de laboratório utilizados nesses processos.

O limite de detecção do método, determinado conforme apresentado em III.9, foi de 3,3 µg de chumbo, maior que o obtido por outras técnicas de análise de chumbo, como no trabalho de De Jonghe e Adams (9) que, utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, obtiveram um limite de detecção de 10 ng para o chumbo. Entretanto, este limite foi satisfatório para os objetivos do trabalho, uma vez que foram analisadas amostras contendo quantidades superiores a esse valor.

Preferiu-se apresentar o limite de detecção em termos ab

solutos e não em termos de concentração, por representar melhor o método e por independer de parâmetros característicos da amostra, como por exemplo, condições de coleta, no caso de amostras de ar.

O limite de detecção do método desenvolvido esta ligado a dois fatores, sendo um a atividade específica do radiorreagente e o outro a atividade da prova em branco. Aumentando-se a atividade específica do radiorreagente, pode-se diminuir o limite de detecção. Isto pode ser alcançado por um aumento no tempo de irradiação do cobalto ou da quantidade de cobalto marcado adicionado na preparação da solução de radiorreagente. No caso de se trabalhar com soluções de radiorreagente de alta atividade específica, há o problema da radiação a que se expõe o operador, mas isto poderia ser solucionado trabalhando-se com controle remoto. A atividade da prova em branco é o fator primordial a ser considerado no limite de detecção do método em questão, uma vez que essa atividade depende da quantidade do cobalto em excesso na solução de radiorreagente e também da contaminação da amostra pelo chumbo dos reagentes que, conforme foi visto, desempenhou papel significativo nas análises realizadas.

Os resultados obtidos nas análises das amostras padrão da AIEA (Tabela IV.1) foram, em geral, concordantes com os valores fornecidos pela AIEA, sendo comparáveis aos obtidos por outras técnicas de análise de chumbo.

O método se mostrou adequado para a análise de chumbo em materiais biológicos como sangue e osso. O erro relativo obtido nas análises de sangue e osso foi de 10% e 6,91, respectivamente, demonstrando boa precisão nos resultados. Pelo teste de comparação de duas médias pelo critério tC o. verificou-se que, num nível de confiança de 0,90, os resultados obtidos podem ser considerados iguais aos valores recomendados, o que mostra a exatidão do método.

Não se pôde testar a exatidão do método nas análises das amostras de ar (Air-3) e de água (W-3), por não se ter acesso ao relatório final da Agência Internacional de Energia Atômica, AIEA, sobre os valores encontrados por outras técnicas, em outros laboratórios, porém os resultados obtidos estão dentro do intervalo de concentração de chumbo apresentado no folheto de informações da AIEA sobre as amostras. Os resultados obtidos para as amostras de ar (Air-3) mostraram um erro relativo da ordem de 10%, indicando uma boa precisão.

O método foi satisfatoriamente empregado na análise de chumbo em particulados do ar, não tendo sido encontrados problemas no processamento das amostras. Além disso, verificou-se a proporcionalidade existente entre a atividade do cobalto deslocado e a concentração de chumbo, bem como a ausência de erro sistemático, na aplicação do método às amostras de ar coletada na Oficina Mecânica do IPEN-CNEN/SP, conforme foi visto pelos testes estatísticos aplicados aos resultados da Tabela IV.2.

Comparando-se os resultados obtidos nas análises das amostras de ar coletadas próximo ao forno de chumbo do IPEN-CNEN/SP (Tabela IV.3), com os valores de Concentração Máxima Permissível (CMP), de acordo com Truhaut (46), verifica-se que as concentrações de chumbo obtidas estão abaixo dos valores relacionados como CMP. Para o chumbo, o valor de CMP adotado na União Soviética é de  $10 \text{ yg/m}^3$  de ar e nos Estados Unidos é de  $200 \text{ yg/m}^3$  de ar.

Os resultados da Tabela IV.3 mostram, também, que a máscara de carvão é bastante eficiente na retenção de particulados de chumbo.

Quanto às concentrações de chumbo no ar encontradas nas amostras coletadas em áreas normais de circulação do IPEN-CNEN/SP (Tabela IV.4), pode-se dizer que estão bem abaixo das consideradas como permissíveis para a população em geral, que são, segundo Truhaut (45), de  $10 \text{ yg/m}^3$ , nos Estados Unidos e de  $2,4 \text{ yg/m}^3$ , na União Soviética. Além disso, nota-se uma diminuição acentuada na concentração de chumbo no ar entre 1970 e 1981. Esta diminuição pode ser atribuída à substituição do chumbo tetraetila, adicionado à gasolina, pelo álcool anidro, no período em que foram coletadas as amostras, em 1981.

Comparando-se os resultados das Tabelas IV.3 e IV.4, vê-se que a concentração de chumbo encontrada em ambientes de trabalho com chumbo é bastante superior ao valor encontrado em ambientes normais. Deve-se lembrar, porém, que a coleta em ambientes normais foi realizada no IPEN-CNEN/SP, que se encontra numa região afastada de áreas industriais, o que contribui para acentuar essa diferença.

Aplicou-se o método desenvolvido também na análise de chumbo em gasolina. Os resultados da Tabela IV.5 mostram a reprodutibilidade do método também neste tipo de amostra, já que

o erro relativo encontrado na análise da amostra C, por exemplo, foi de cerca de 8%. Este fato demonstra a possibilidade de aplicação do método na determinação de chumbo também na forma de vapores orgânicos do ar, coletados em solução de monocloreto de iodo, como nos trabalhos de De Jonghe e Adams (9) e de Moss e Browet (10). Após a coleta, o procedimento de análise seria semelhante ao utilizado nas amostras de gasolina.

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o método de radiorreagente proposto pode ser aplicado com sucesso na análise de traços de chumbo em materiais diversos. A técnica utilizada pode ser considerada simples, no sentido em que não requer aparelhagem cara ou complicada e nem reagentes especiais, com exceção do cobalto radioativo.

A meia vida do  $^{60}\text{Co}$ , utilizado na marcação do radiorreagente, é longa (5,3 a) e a solução de radiorreagente, uma vez preparada, pode ser utilizada como "reagente de prateleira", não havendo necessidade de um reator próximo ao laboratório. Deve-se lembrar que foi verificado não haver decomposição da solução de radiorreagente por um período de armazenamento de até seis meses. Sendo assim, são necessários apenas os materiais comuns normalmente utilizados em laboratório e um detector de cintilação de  $\text{NaI}(\text{Tl})$ , acoplado a um analisador monocanal, para a realização das análises. Quanto à radioatividade a que se expõe o operador, está dentro dos limites permissíveis para o trabalho com substâncias radioativas.

Para concluir, pode-se dizer que o método de determinação de chumbo proposto no presente trabalho apresenta algumas restrições quanto à sensibilidade, tendo, por outro lado, mostrado conveniente para a análise de chumbo em vários tipos de matrizes, com boa precisão e exatidão, apresentando potencialidades para uso em análises de rotina. Deve-se ressaltar, também, que o seu mérito reside no fato de ter preenchido um espaço vazio existente em relação à determinação de chumbo em laboratórios comuns de radioquímica, devido à dificuldade de ativação desse elemento, sendo uma alternativa para a análise de traços de chumbo, por um método radiométrico que não envolve a sua ativação.



## APÊNDICE I

CONSTANTES DE FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS COM EDTA

n Metálico	Temp. (°C)	Meio (M)	log K
Tl <sup>+</sup>	20	0,1 (KNO <sub>3</sub> )	6,53
Ba <sup>2+</sup>	25	0,1 (NaClO <sub>4</sub> )	7,9
Sr <sup>2+</sup>	25	0,1 (NaClO <sub>4</sub> )	8,7
M <sub>2</sub> <sup>+</sup>	25	0,1 (NaClO <sub>4</sub> )	8,9
Ca <sup>2+</sup>	25	0,1 (NaClO <sub>4</sub> )	10,7
Mn <sup>2+</sup>	25	0,1 (NaClO <sub>4</sub> )	13,8
La <sup>3+</sup>	20	0,1 (KNO <sub>3</sub> )	15,5
Al <sup>3+</sup>	25	0,2 (NaClO <sub>4</sub> )	16,01
Co <sup>2+</sup>	20	0,1 (KNO <sub>3</sub> )	16,31
Cd <sup>2+</sup>	25	0,1 (NaClO <sub>4</sub> )	16,4
Zn <sup>2+</sup>	25	0,1 (NaClO <sub>4</sub> )	16,4
Pb <sup>2+</sup>	20	0,1 (KNO <sub>3</sub> )	18,04
V <sup>5+</sup>	25	0,1 (NaClO <sub>4</sub> )	18,05
Sn <sup>2+</sup>	20	0,1 (NaClO <sub>4</sub> )	18,3
U <sup>2+</sup>	20	0,1 (KNO <sub>3</sub> )	18,62
Cu <sup>2+</sup>	20	0,1 (KNO <sub>3</sub> )	18,80
Yb <sup>3+</sup>	20	0,1 (KNO <sub>3</sub> )	19,51
Hg <sup>2+</sup>	25	0,1 (NaClO <sub>4</sub> )	22,1
Cr <sup>3+</sup>	20	0,1 (KCl)	23,4
Mn <sup>3+</sup>	25	0,2 (NaClO <sub>4</sub> )	24,8
Sc <sup>3+</sup>	20	0,1 (NaClO <sub>4</sub> )	25,05
Fe <sup>3+</sup>	20	0,1 (NaClO <sub>4</sub> )	25,1
Th <sup>4+</sup>	20	0,1 (NaClO <sub>4</sub> )	25,3
Bi <sup>3+</sup>	20	0,1 (NaClO <sub>4</sub> )	27,4
U <sup>3+</sup>		1 (NaClO <sub>4</sub> )	37,8

Tabela apresentada em ordem crescente das constantes de formação

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRÃO, A. Chromatographic separation and concentration of thorium and rare earths from uranium using alumina-hydrofluoric acid. Preparation of carrier-free radiothorium and contribution to the fission rare earths. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, junho, 1970. (IEA-Pub-217).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for trace amounts of lead in gasoline. Oct. 1972. (ASTM-D-3116-72). In: 1980 ANNUAL book of ASTM Standards. Part 25: Petroleum products and lubricants (III): D 2981-latest; aerospace materials; catalysts, p. 33-7.
- ARAS, N.K.; ZOLLER, W.H.; GORDON, G.E.; LUTZ, G.J. Instrumental photon activation analysis of atmospheric particulated material. Anal. Chem., 45(8): 1481-90, 1973.
- ATALLA, L.T. Interpretação quantitativa de resultados experimentais. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, maio, 1978. (IEA-INF-60).
- BOGEN, D.C. & KLEINMAN, M.T. Improved determination of micrograms amounts of lead in food with a radioactive tracer. Analyst, 92:611-3, 1967.
- CHATTOPADHYAY, A. & JERVIS, R.E. Determination of nanogram quantities of lead by photon activation analysis. Radiochem. Radioanal. Lett., 11(6):331-41, 1972.
- CHRINDHADE, V.K.; JOGLEKAR, A.G.; BHORASKAR, U.N.; GUNALE, V.R. Estimation of bioaccumulation of lead in the aquatic plants using 14 MeV neutron activation analysis. Radiochem. Radioanal. Lett., 49(5):287-92, 1981.
- CURRY, J. & MENON, M.P. Determination of traces of mercury using radioactive zinc dithizonate as a reagent. J. Radioanal. Chem., 34:319-27, 1976.

- DE JONGHE, W. & ADAMS, F. The determination of organic and inorganic lead compounds in urban air by atomic-absorption spectrometry with electrothermal atomization. Anal. Chim. Acta, 108:21-30, 1979.
- FILBY, R.H.; SHAH, K.R.; DAVIS, A.I. Determination of lead by fast neutron inelastic scattering induced  $^{210}\text{Pb}$ . Radiochem. Radioanal. Lett., 5(1-2):9-18, 1970.
- GELADI, P. & ADAMS, F. The determination of cadmium, copper, iron, lead and zinc in aerosols by atomic-absorption spectrometry. Anal. Chem. Acta, 96:229-41, 1978.
- GERMAN, R.A.; HAMILTON, D.L.; MENON, M.P. Radioactive-tracer displacement method for the determination of small quantities of nickel. Anal. Chem., 47 (4):658-61, 1975.
- GILLESPIE Jr., A.S. & RICHTER, H.G. Radio-release determination of vanadium in water. Anal. Chem., 36(13):2473-4, 1964.
- GORSKI, L. ; HEINONEN, J.; SUSCHNY, O. Final report on the intercomparison of trace multielement analysis in dried animal whole blood (A-2), calcinated animal bone (A-3/1) powdered milk (A-8), wheat flour (V-2/1) and dried potatoes (V/4). Vienna, IAEA, Jul. 1974. (IAEA/RL/25) .
- JOHNSON, E.I. & POLHILL, R.D.A. The use of an anion-exchange resin in the determination of traces of lead in food. Analyst , 82:238-41, 1957.
- KENNEY, J.E. & MENON, M.P. Determination of traces of phosphorus by a radiomolybdenum method. Anal. Chem., 44(12):2093-5, 1972.
- KOSTA, L. Contamination as a limiting parameter in trace analysis. Talanta, 29:985-92, 1982.

- LANGE, N.A. Handbook of chemistry. New York, McGraw Hill, 1961. p.951-2.
- LUKE, C.L.; KOMETANI, T.Y.; KESSLER, J.E.; LOOMIS, T.C.; BOVE, J.L.; NATHANSON, B. X-ray spectrometric analysis of air pollution dust. Environ. Sci. Technol., 6(13): 1105-9, 1972.
- LUKENS, H.R. A neutron activation analysis method for the determination of Be, Li, B, F and Pb. J. Radioanal. Chem., 1:349-54, 1968.
- MAZZILLI, B.P. Comunicação pessoal.
- MENON, M.P. A radioreagent method of analysis of boron in a sub-microgram range. J. Radioanal. Chem., 14:63-70, 1973.
- MENON, M.P. Radioreagent methods of chemical analysis. J. Radioanal. Chem., 43:309-19, 1978.
- MORRISON, G.H. & POTTER, N.M. Multielement neutron activation analysis of biological material using chemical group separation and high resolution gamma spectrometry. Anal. Chem., 44 (4):839-42, 1972.
- MOSS, R. & BROWETT, E.V. Determination of tetra-alkyl lead vapour and inorganic lead dust in air. Analyst, 91:428-38, 1966.
- NADKARMI, R.A. & MORRISON, G.H. Multielement instrumental neutron activation analysis of biological material. Anal. Chem., 45 (11):1957-60, 1973.
- NETTO, P.A.; ORSINI, C.Q.; TABACNIKS, M.H.; BOUERES, L.C.; LESLIE, A. Características dos aerossóis atmosféricos natural e de queimadas da bacia amazônica. An. Acad. Bras. Cienc, 54 (2) :299-314, 1982.

- OLHWEILER, O.A. Química analítica quantitativa. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1974. v.2 p. 442.
- ORSINI, C.M.Q. & BOUERES, L.C.S. Investigation on trace elements of the atmospheric aerosol of São Paulo, Brazil. In: INTERNATIONAL UNION OF AIR POLLUTION PREVENTION ASSOCIATION. Clean air: proceedings of the 5th congress, Buenos Aires, out. 1980. sem local, editor, 1982. v.1 p.247-55.
- ORSINI, C.M.Q.; NETTO, P.A.; TABACNIKS, M.H.; SOARES, V. L.; GERMANO, T.M. Avaliação preliminar da qualidade do ar em Cubatão. Relatório Final. São Paulo, Instituto de Física, jul. 1982. (experiência SEMA/IFUSP).
- PASSAGLIA, A.M. Estudo da determinação de vanádio em petróleo e produtos relacionados por análise por ativação. São Paulo, 1972. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, USP).
- PERRIN, D.D. Masking and demasking of chemical reactions. Theoretical aspects and practical applications. New York, Wiley-Interscience, 1970. p.65; 68; 76; 77.
- PILLAY, K.K.S. & THOMAS Jr., C.C. Determination of trace elements levels in atmospheric pollutants by neutron activation analysis. J. Radioanal. Chem., 7:107-118, 1974.
- RABEN, M.S. Microdetermination of iodine employing radioactive iodine. Anal. Chem., 22(3):480-2, 1950.
- RAO, V.R.S. & TATAIAH, G. Determination of mercury by replacement of thallium in thallium-204 labelled thallium (I) sulphide. Radiochem. Radioanal. Lett., 24(4):275-9, 1976.

- SACHAN, N.P. & GUPTA, CM. Electroanalytical studies of complexes of tetracyclines with Cd (II) Pb (II) and Cu (II) in aqueous medium. Talanta, 27:457-9, 1980.
- SAIKI, M. ; NASTASI, M.J.C.; LIMA, F.W. Use of tetracycline complexing agent in radiochemical separations. J. Radioanal. Chem., 64 (1-2):83-116, 1981.
- SAIKI, M. Comunicação pessoal.
- SANDELL, E.B. Colorimetric determination of traces of metals. 3.ed. New York, Interscience, 1959.
- SCHWARZENBACH, G. Complexometric titrations. New York, Interscience, 1957. p.79.
- SILLEN, L.G. & MARTELL, A.E. Stability constants of metal ion complexes. London, The Chemical Society, 1964. (Special publication, 17).
- SILLEN, L.G. & MARTELL, A.E. Stability constants of metal-ion complexes. London, The Chemical Society, 1971. (Suppl.,1). (Special publication, 25).
- STEINNES.E. Atmospheric deposition of heavy metals in Norway studied by the analysis of moss samples using neutron activation analysis and atomic absorption spectrometry. J. Radioanal. Chem., 58 (1-2):387-91, 1980.
- THAKER, N.D. & PATKAR, D.N. A radioreagent method for the determination of arsenic. Radiochem. Radioanal. Lett., 48(3-4):185-92, 1981.
- THAKER, N.D. & PATKAR, D.N. A radioreagent method for the determination of silicon. Radiochem. Radioanal. Lett., 51(3):161-9, 1982.

- TRUHAUT, R. **Le problème des seuils de nocivité et des limites tolérables pour les polluants de l'air des villes et des environnements industriels.** Pure Appl. Chem., 24:655-83, 1970.
- WELCHER, F.J. The analytical uses of ethylenediamine-tetracetic acid. Princeton, N.J., Van Nostrand, 1958. p.149; 189.
- WILLIAMSON, D.E. & EVERETT Jr., G.N. A proton nuclear magnetic resonance study of the site of metal binding in tetracycline. J. Am. Chem. Soc., 97 (9): 2397-405. 1975.
- WOOD, J.M. Les métaux toxiques dans l'environnement. La Recherche, 7(70):712-9, 1976.

