

## OBTENÇÃO DE REAGENTES ULTRAPUROS ATRAVÉS DA DESTILAÇÃO POR SUB-EBULIÇÃO

Marly Babinski, Maria Inês Costa Cantagalo, Sundaram S. Iyer

*Departamento de Processos Especiais  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
IPEN/CNEN-SP - Cidade Universitária - São Paulo - SP*

Recebido em 05/05/89

## ABSTRACT

In order to carry out lead isotope analysis in geological materials an ultraclean laboratory was mounted and reagents were distilled by sub-boiling technique. The concentrations of lead in the purified reagents were determined by anodic stripping voltammetry and the lead levels are compared with the commercial suprapur and analytical grade reagents showing the great advantage of the sub-boiling technique.

## INTRODUÇÃO

A necessidade de medidas precisas de elementos traços tem aumentado consideravelmente devido a sua aplicação prática em vários campos, tais como: caracterização de materiais ultrapuros para alta tecnologia, limite de tolerância de poluentes, análises de materiais geológicos terrestres e extraterrestres, toxicidade de metais pesados, etc.

Um grande desafio para os químicos analíticos no desenvolvimento de técnicas de análise qualitativa e/ou quantitativa, em limites de detecção muito baixos, é evitar a contaminação das amostras e isso depende também da qualidade dos reagentes analíticos e do ambiente onde os procedimentos químicos são realizados.

Um dos procedimentos químicos, onde o fator contaminação influencia grandemente, é aquele empregado na determinação da abundância isotópica de Pb em rochas. Para tal estudo foi montado no IPEN um laboratório limpo-classe 100<sup>1</sup> que se caracteriza por ser um local onde a contaminação atmosférica é reduzida através do emprego de filtros absolutos de ar, e mantendo pressão positiva no local. Neste laboratório foram preparadas tanto as amostras de rocha, como também foi realizada a destilação de ácidos e água.

Para a obtenção de ácidos e água de alta pureza foi empregada a técnica de destilação por sub-ebulição. Esta técnica se caracteriza pela evaporação quiescente do líquido a ser destilado, e foi primeiramente descrita por pesquisadores do National Bureau of Standards nos Estados Unidos<sup>2</sup>. A eficiência da técnica está no fato de que não havendo ebulição, não há formação de bolhas as quais poderiam, durante sua ruptura, arrastar partículas na corrente de vapor, o que acarretaria contaminação do líquido destilado<sup>2</sup>.

Os ácidos nítrico e clorídrico e a água foram purificados em um destilador de quartzo, sendo que o aquecimento do

mesmo é feito através de resistências elétricas revestidas por tubos de quartzo, e situadas dentro do destilador, em um nível superior em relação ao líquido a ser purificado. Os ácidos clorídrico e nítrico com concentração de 10N e 14N, respectivamente, foram os utilizados na destilação. O ácido clorídrico foi diluído a 10N para evitar a formação de bolhas dentro do destilador. As temperaturas de destilação para HCl e HNO<sub>3</sub> foram 60°C e 40°C e a produção diária de ácido destilado é de 300 e 150 ml, respectivamente.

A destilação de água é feita em destilador de quartzo a uma temperatura de ~ 70°C, após a sua deionização através de coluna de troca iônica com resinas aniônica e catiônica, como sugerido por Murphy<sup>3</sup>. A produção diária é cerca de 1000 ml.

A destilação de ácido fluorídrico é feita com o emprego de dois frascos de PTFE conectados, em alto ângulo, por um bloco de PTFE como sugerido por Mattinson<sup>4</sup>. Uma lâmpada fornece calor para uma lenta evaporação, sem ebulição, no frasco alimentador. O vapor condensa num frasco receptor que é resfriado com gelo. O produto inicial para a destilação é o HF PA 42% Merck e a produção diária é de 15 ml.

Para a purificação de ácido bromídrico a técnica empregada foi de troca iônica. Utilizou-se HBr PA 48% marca QM, com 2,0 ppm de Pb. O ácido foi diluído a uma concentração de 1M e a solução foi purificada em uma coluna de quartzo contendo 7 ml de resina aniônica AG 1-X8, 200-400 mesh. A produção diária é de 50 ml de HBr 1M.

Os reagentes purificados são coletados em frascos plásticos (polietileno ou PTFE) previamente descontaminados por digestão ácida, como sugerido por Moody e Lindstrom<sup>5</sup> e Little e Brooks<sup>6</sup>. Para uma melhor conservação dos produtos, estes devem ser estocados em refrigeradores<sup>7</sup>.

A análise dos reagentes purificados foi efetuada por voltametria de redissolução anódica com eletrodo de gota pendente de mercúrio<sup>8</sup> em eletrólito composto de uma solução de KCl 0,1M preparada com reagente PA Merck e água deionizada e destilada por sub-ebulição. O teor de Pb foi determinado pelo método de adição de padrão, sendo a solução de chumbo (1,71 g/l) obtida a partir de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> PA Merck dissolvido em água deionizada e destilada por sub-ebulição e posteriormente padronizada. Tanto o eletrólito como a solução padrão foram estocados em frascos de polietileno previamente tratados.

Os voltamogramas foram obtidos com o polarógrafo PAR 174A e um sistema de três eletrodos. O potencial de

eletrodeposição escolhido foi de  $-0,6V \times ECS$ , sendo o tempo de eletrodeposição de 10 min. e posterior varredura de potencial com velocidade de  $10mV/s$  em direção a potenciais mais positivos.

Para as análises foram evaporados, em béqueres de PTFE, volumes de 200 ml (para os ácidos) e 1000 ml (para a água), e os resíduos foram dissolvidos com 15 ml de eletrólito e levados à célula polarográfica para registro do voltamograma. A precisão estimada na determinação de Pb nas amostras ( $\pm 14\%$ ) foi obtida a partir dos resultados das análises do conteúdo de Pb no eletrólito. Informações contidas na literatura<sup>9</sup> sugerem que a perda de Pb durante o processo de evaporação acima citado é pequena, situando-se no limite de precisão da análise.

Na tabela I são apresentados os resultados das determi-

TABELA I – Teor de Pb (ppb) nos reagentes purificados pela técnica de sub-ebulição e nos comerciais grau suprapur (SP) e analítico (PA), marca MERCK (com exceção do HBr PA).

REA- GENTE	DESTILAÇÃO SUB-EBULIÇÃO	COMERCIAL	
		SP	PA
HNO <sub>3</sub>	0,10	5,0	10,0
HF	0,32	10,0	50,0
HCl	0,41*	5,0	20,0
HBr	0,10*	5,0	2.000,0
H <sub>2</sub> O	0,02	---	---

\* teores determinados em HCl e HBr 1M; os demais teores são de ácidos concentrados.

nações de Pb nos reagentes purificados por sub-ebulição e troca iônica juntamente com as especificações dos reagentes disponíveis no mercado, tanto os de grau analítico (PA), como os de alta pureza suprapur (SP), Merck.

Pelo exposto na tabela I pode-se concluir que os ácidos e água destilados pela técnica de sub-ebulição mostram teores bastante baixos em relação aos mesmos produtos comerciais, o que prova a eficiência da técnica empregada.

Resultados mais precisos também foram obtidos, quando se empregaram estes reagentes purificados, em análises isotópicas de Pb em rochas para estudos geocronológicos<sup>10</sup>.

## REFERÊNCIAS

- 1 Federal Standards, Estados Unidos, Fed. Std. nº 209B, 1973.
- 2 Kuehner, E.C.; Alvarez, R.; Paulsen, P.J.; Murphy, T.S.; *Anal. Chem.* (1972) 44, 2050.
- 3 Murphy, T.J.; *NBS special publication* (1976) 422, 509.
- 4 Mattinson, J.M.; *Anal. Chem.* (1972) 44, 1715.
- 5 Moody, J.R.; Lindstrom, R.M.; *Anal. Chem.* (1977) 49, 2264.
- 6 Little, K.; Brooks, J.D.; *Anal. Chem.* (1974) 46, 1343.
- 7 Mitchell, J.W.; *J. Radioanal. Chem.* (1982) 69, 47.
- 8 Gillain, G.; Duyckaerts, G.; *Anal. Chem. Acta.* (1979) 106, 23.
- 9 Marrison, G.H. (Ed.) "Trace Analysis Physical Methods", John Wiley & Sons, New York (1965) p. 118-121.
- 10 Babinski, M.; Dissertação de Mestrado, IPEN, 1988.