

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SECRETARIA DA CULTURA, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**USO DE TRAÇADORES RADIOATIVOS EM REAÇÕES
QUÍMICAS - DESLOCAMENTO DE COMPLEXOS ZINCO-NÍQUEL COM
DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE NÍQUEL**

Barbara Paci

**Dissertação apresentada ao Instituto de
Energia Atômica como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
"Mestre - Área Tecnologia Nuclear".**

Orientador: Mitko Salki

**São Paulo
1978**

USO DE TRAÇADORES RADIOATIVOS EM REAÇÕES QUÍMICAS — DESLOCAMENTO DE
COMPLEXOS ZINCO-NIQUEL COM DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE NIQUEL



BARBARA PACI

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Clotilde Paci, cujo exemplo e dedicação tornaram possível realizar este trabalho, desejo expressar o meu enternecido reconhecimento e profunda gratidão.

Agradeço também:

Ao Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Superintendente do Instituto de Energia Atômica, pela oportunidade concedida de estagiar junto à Divisão de Radioquímica.

Ao Prof. Dr. Fausto Walter de Lima, Gerente da Diretoria Executiva I do Instituto de Energia Atômica, pelas sugestões e colaboração.

À Dra. Mitiko Saiki, esclarecida orientadora desta dissertação, pelo interesse e compreensão constantemente demonstrados.

Ao caro Prof. Max Gevertz a quem devo os conhecimentos básicos da minha formação de Química.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho e em particular à Lastri S.A., Indústrias de Artes Gráficas, pelo esmerado trabalho de impressão.

SUMÁRIO

No presente trabalho, estuda-se um método de determinação de pequenas quantidades de níquel, utilizando reagente radioativo como traçador.

Investiga-se uma aplicação analítica da reação de deslocamento entre o níquel e o etilenodiaminotetraacetato de zinco (Zn-EDTA) marcado com zinco-65.

Este método baseia-se na extração do zinco radioativo, deslocado pelo níquel do seu quelato Zn-EDTA, com ditizona em tetracloreto de carbono e posterior medida da atividade de uma alíquota da solução orgânica.

Demonstra-se que o método é bastante sensível e o níquel pode ser medido em concentrações da ordem de 0,1 micrograma por ml ou até inferiores, dependendo da atividade específica do reagente radioativo utilizado.

Determinam-se a exatidão e a precisão do método.

Faz-se também um estudo sobre o problema de interferências, procurando eliminá-las através da utilização de agentes mascarantes ou por meio de uma separação prévia do níquel dos demais elementos interferentes.

SUMMARY

In the present research a method of determination of small quantities of nickel is studied, by means of using radioactive tracers.

An analytical application of the displacement reaction between nickel and zinc ethylenediaminetetraacetate labeled with zinc-65 is pursued.

This method is based on the extraction of radioactive zinc displaced by nickel from the zinc chelate, into a dithizone-carbon tetrachloride solution and the subsequent measurement of the activity of an aliquot of the extract.

It can be shown that the method is very sensitive and nickel can be measured in concentrations as small as 0,1 $\mu\text{g/ml}$ or even less, depending on the specific activity of the radioreagent used.

The precision and the accuracy of the method are determined.

It is also investigated the problem of interferences, trying to eliminate them by using masking agents or by means of a previous separation between nickel and other interfering metals.

INDICE

	pág.
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SÔBRE O MÉTODO DE ANÁLISE EMPREGADO	8
II.1 - Reações Químicas.....	8
II.2 - Uso do Reagente Radioativo na Determinação de Níquel.....	9
II.3 - Considerações sôbre a Formação de Complexos e a Reação de Deslocamento	
II.3.1 - Efeito do pH na Formação de Complexos.....	11
II.3.2 - Cinética da Reação de Deslocamento (Ni-ZnEDTA)	12
II.3.3 - Ordem de Complexação dos Metais como EDTA.....	14
II.4 - Separação do Zinco pela Técnica de Extração com Solventes	16
II.4.1 - Cinética da Extração do Dítizonato de Zinco	18
CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL	
III.1 - Reagentes e Equipamentos	
III.1.1 - Reagentes	22
III.1.2 - Equipamentos	23
III.2 - Preparo das Soluções	24
III.2.1 - Solução Padrão de Etilenodiaminotetraacetato Disódico (Na ₂ EDTA)	24
III.2.2 - Solução tampão de Ácido Acético e Acetato de Sódio.....	24
III.2.3 - Solução de Sulfato de Níquel	24
III.2.4 - Solução de Zinco Radioativo.....	25
III.2.4.1 - Irradiação.....	25
III.2.4.2 - Dissolução	26
III.2.4.3 - Padronização	26

	pág.
III.2.5 - Solução de Reagente Radioativo (Zn-EDTA)	27
III.3 - Ensaio Preliminares	27
III.3.1 - Irradiação de Zinco	27
III.3.2 - Porcentagem de Extração do Zinco em Função da Relação das Concentrações de Dítizona e Zinco.....	30
III.3.3 - Influência da Variação do pH da Fase Aquosa na Extração do Zinco	32
III.3.4 - Verificação da Possibilidade de Extração do Complexo Zn-EDTA com Dítizona-Tetra Cloreto de Carbono.....	34
III.3.5 - Estudo da Influência do Tempo de Agitação na Reação de Deslo- camento do Zinco	35
III.3.6 - Estudo da Influência da Temperatura no Rendimento da Reação de Deslocamento	38
III.3.7 - Influência do pH na Atividade do Zinco Deslocado e na Atividade da Prova em Branco.	38
III.3.8 - Escolha do Tempo de Agitação Necessário para a Extração Com- pleta do Dítizonato de Zinco.....	40
III.3.9 - Rendimento da Reação de Deslocamento em Função da Relação entre as Concentrações de Zn-EDTA e Níquel.....	42
III.4 - Procedimento Experimental Adotado	44
III.4.1 - Procedimento Experimental para o Deslocamento do Zinco pelo Níquel	44
III.4.2 - Procedimento Experimental para a Determinação do Zinco Deslo- cado	44
III.5 - Obtenção da Curva Padrão	46
III.6 - Determinação da Precisão e da Exatidão do Método.....	54
III.6.1 - Desvio Padrão	54

	pág.
III.6.2 - Desvio Padrão da Média.....	54
III.6.3 - Desvio Padrão Relativo.....	54
CAPÍTULO IV - ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS	57
IV.1 - Aplicação do Método na Presença de Metais Interferentes.....	58
IV.2 - Equipamentos, Reagentes e Soluções	59
IV.2.1 - Reagentes Utilizados no Preparo das Soluções de Metais Interferentes	59
IV.2.2 - Reagentes utilizados no Preparo das Soluções de Agentes Mascarantes	59
IV.2.3 - Reagentes Utilizados na Separação Analítica do Níquel	60
IV.3 - Estudo da Aplicação do Método na Presença de Interferentes e de Agentes Mascarantes.....	60
IV.4 - Estudo da Aplicação do Método após a Separação Prévia do Níquel..	63
CAPÍTULO V - Discussão e Conclusões	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

INTRODUÇÃO

O presente trabalho objetiva estudar uma aplicação analítica da reação de deslocamento de complexos, na determinação de traços de níquel, usando reagente radioativo.

A idéia deste trabalho surgiu devido à necessidade de se determinar níquel em quantidades correspondentes ao nível de traços, pois este elemento de transição aparece frequentemente como impureza em muitos materiais de interesse como ligas, aços, metais de alta pureza, petróleo e também em produtos alimentícios. (1-4)

A determinação de níquel e vanádio contidos nos petróleos é muito importante porque a proporção mútua desses dois elementos, nos óleos crus, difere de acordo com a fonte geológica do petróleo. (3) Esta determinação pode, portanto, dar uma informação valiosa para a identificação e o estudo da gênese do petróleo.

Um outro exemplo da importância da determinação de níquel está ligado às ervas em fermentação responsáveis pela produção em larga escala de cerveja. Traços de níquel provenientes dos recipientes podem provocar efeitos tóxicos sobre as leveduras, abaixando o rendimento da fermentação. (4)

O níquel pode estar presente como impureza, também em muitos materiais nucleares e sua determinação nesses casos pode ser de utilidade no desenvolvimento da tecnologia nuclear.

As amostras de urânio, incluindo o urânio metálico e outros compostos de urânio como nitrato de uranilo e diuranato de sódio, de diferentes graus de pureza, apresentam como impureza, ao nível de traços, o níquel.

Abdel-Rassoul e colaboradores (5) aplicam o método de análise por ativação com separação química para a determinação de níquel em diferentes amostras de

urânio. O esquema analítico desenvolvido por estes autores baseia-se na separação do urânio pela cromatografia de papel e posterior determinação do elemento níquel na porção irradiada que constitui o resíduo, por meio de uma simples operação radioquímica.

A técnica de análise por ativação instrumental, porém, não é usada com frequência para análises de níquel em urânio, devido ao alto nível de radioatividade causada pelos radionuclídeos produtos de fissão e pelo ^{239}Np formado nas amostras irradiadas. Além disso a atividade induzida nas impurezas presentes é muito baixa quando comparada com as demais atividades provenientes da amostra.

A análise do níquel-63 produzido em reatores nucleares pela ativação do níquel-62, estável, presente na estrutura do aço também merece uma atenção especial. Este radionuclídeo aparece nas vizinhanças das estações nucleares como produto de corrosão e pode se concentrar em sistemas biológicos. Além disso, como esse nuclídeo apresenta uma meia vida longa de 92 anos, sua determinação é muito importante como parte do programa regular de monitoração.

Devido às propriedades nucleares (emite somente raios beta de baixa energia) a medida do níquel-63 requer uma técnica especial.

Bhat e colaboradores⁽⁶⁾ separam o níquel-63 de outros radionuclídeos em amostras ambientais contendo vários produtos de fissão e de ativação. O método utilizado envolve uma troca iônica, a precipitação do níquel na forma complexa de níquel-dimetilglioxima e a medida do níquel-63 pela técnica de contagem de cintilação em gel.

Por outro lado a maioria dos métodos analíticos utilizados para a determinação de traços de níquel não conduz a resultados satisfatórios quando se deseja uma alta sensibilidade. Neste particular a técnica espectrofotométrica, largamente empregada

para análises microquímicas de níquel deixa bastante a desejar no que diz respeito à sensibilidade (cerca de 5 microgramas⁽⁷⁾).

O método de análise por ativação, comumente usado nos laboratórios de Radioquímica, infelizmente, também não apresenta vantagens na determinação deste elemento em particular, devido às características nucleares dos isótopos de níquel, que se ativam muito pouco com a irradiação com neutrons.

Um método de análise, que utilizasse um reagente radioativo, seria capaz de fornecer resultados altamente sensíveis para a determinação de traços de níquel.

O trabalho que serviu de base para o estudo deste método de análise foi o de German e colaboradores.⁽⁸⁾ O método consiste na medida da atividade do zinco deslocado do complexo etilenodiaminotetraacetato de zinco (Zn-EDTA), marcado com zinco-65, pelo níquel. O zinco deslocado é separado do zinco que se acha na forma complexa (Zn-EDTA) pela extração com solução de ditizona em tetracloreto de carbono. A radioatividade do zinco deslocado é então proporcional à concentração do níquel contido na amostra.

Uma vez que a aplicação deste método depende do rendimento da reação de deslocamento e da separação do zinco deslocado, foi necessário realizar uma série de ensaios preliminares. O objetivo desses ensaios foi verificar as condições experimentais favoráveis ao desenvolvimento do método analítico proposto.

Nas amostras a serem analisadas o níquel se encontra como impureza em quantidades da ordem de microgramas, sujeito portanto à ação interferente por parte dos outros metais presentes em macroquantidades.

Tornou-se necessário estudar estas interferências e procurar a sua eliminação completa a fim de que o método pudesse ser aplicado, por meio de adição de

adequados agentes mascarantes ou pela prévia separação do níquel dos demais elementos presentes na amostra.

Os métodos que empregam reagentes radioativos para a determinação de pequenas quantidades de elementos já tem sido propostos e estudados por vários pesquisadores. Em particular Moore⁽⁹⁾ e Menon e Kenney⁽¹⁰⁾ demonstraram que esses métodos apresentam alta sensibilidade, além de serem de execução bastante simples em relação a outros processos analíticos.

Assim é que Curry e Menon⁽¹¹⁾ determinaram traços de mercúrio usando como reagente radioativo o ditizonato de zinco marcado com zinco-65. Por meio deste método quantidades da ordem de 0,2 microgramas de mercúrio foram determinadas e as possíveis interferências de alguns metais foram eliminadas por simples processo de separação.

Menon⁽¹²⁾ desenvolveu também um método para determinação de traços de boro, usando como reagente radioativo o fluoreto de hidrogênio marcado com fluor-18. O método baseia-se na reação do ácido bórico com o fluoreto de hidrogênio e na medida da atividade do produto obtido HB^*F_4 . Para tanto o composto formado é isolado por complexação com azul de metileno e posterior extração com 1,2 dicloroetano. A atividade do fluor-18 presente em uma alíquota da solução orgânica é proporcional à quantidade de boro presente na amostra. Com esta técnica podem ser medidas quantidades de boro inferiores a 1 μg e uma quantidade de 0,1 μg de boro pode ser medida com uma precisão de aproximadamente 5%.

Menon⁽¹³⁾ apresentou um novo método para a determinação de traços de bismuto. Para desenvolver o método baseou-se no trabalho de Lisicki e Boltz⁽¹⁴⁾, segundo o qual a adição de uma solução ácida de bismuto a um excesso de iodeto solúvel produz o ácido tetraiodobismútico que é extraído com alcoóis ou esteres. O fon

bismuto é transformado no ácido tetraiodo bismútico radioativo pelo tratamento com excesso de iodeto marcado com iodo-131. O produto formado é extraído com acetato de n-butila. A concentração de bismuto presente na amostra é determinada pela medida da atividade de uma alíquota da fase orgânica. A relação entre a atividade do produto da reação e a concentração de bismuto é linear num intervalo de 1 a 25 μg de bismuto. A sensibilidade obtida por este método é da ordem de 0,04 μg de bismuto por ml de solução.

Um estudo para a determinação de traços de fósforo foi feito por Kenney e Menon⁽¹⁰⁾. Esses autores utilizaram molibdato de sódio marcado com molibdênio-99 como reagente radioativo. O íon fosfato reage com o molibdato de sódio dando o ácido fosfomolibdico que é extraído com uma mistura de 1 butanol e clorofórmio. A concentração de fósforo presente na amostra, também neste caso é determinada medindo a atividade de uma alíquota da fase orgânica.

Moore⁽⁹⁾ estudou um método rápido e bastante simples para a determinação de fluor. Neste caso o tântalo-182 foi usado como reagente radioativo. Em condições altamente seletivas o tântalo-182 é extraído na forma de fluoreto de uma solução de ácido sulfúrico 6,5M com diisobutilcetona. A radioatividade do tântalo-182 extraído na fase orgânica é proporcional à concentração do íon fluoreto. A radioatividade obtida variou linearmente com a concentração de fluor num intervalo de concentração de fluor de 400 μg a 840 μg . Abaixo de 400 μg não foi verificada esta linearidade, mas o método pode ser usado abaixo desta concentração devido à boa reprodutibilidade e à alta sensibilidade, que foi de aproximadamente 40 μg de fluor.

Com relação à determinação de níquel existe um grande número de técnicas adequadas, apesar do método espectrofotométrico ser o de maior aplicação especialmente quando este elemento se acha em baixas concentrações. As dioximas são os reagentes preferidos para a determinação colorimétrica do níquel pois elas reagem

com esse metal de maneira bastante seletiva. O composto formado entre o níquel(II) e a oxima pode ser extraído com um solvente orgânico imiscível adequado e a absorvância é determinada no extrato, no espectrofotometro, na região do visível e do ultravioleta próximo.

Uma outra técnica bastante utilizada para a análise do níquel presente em amostras em micro e macroconcentrações é a técnica gravimétrica ⁽¹⁵⁾. Um exemplo é a formação de um precipitado vermelho, que ocorre quando uma solução alcoólica de α -benzil dioxima é misturada com uma solução amoniacal de níquel. A reação de níquel com α -benzil dioxima é muito mais característica e sensível do que com a dimetilglioxima. Num volume de 5 ml, uma parte de níquel em 2000000 de partes de água pode ser detectada. Uma parte de níquel por milhão de água, causa a formação do precipitado, enquanto que a precipitação não ocorre com a dimetilglioxima nas mesmas condições experimentais.

O método volumétrico é também utilizado na determinação de níquel em ligas. Um método apresentado por Scott ⁽¹⁵⁾ consiste em uma pequena modificação no método da dimetilglioxima. Após a precipitação do complexo, o precipitado é dissolvido em ácido sulfúrico e o excesso deste ácido é titulado com solução padrão de hidróxido de potássio.

Um outro método volumétrico bastante rápido e exato é o de cianeto de potássio ⁽¹⁵⁾ aplicado na determinação de níquel presente em aços. O método baseia-se na reação entre o níquel e o cianeto de potássio usando como indicador o iodeto de prata.

No presente trabalho, após a verificação das condições experimentais adequadas por meio de ensaios preliminares, foram executados os experimentos para a elaboração da curva padrão (atividade do zinco deslocado em função da concentração de níquel) e para o estudo da exatidão e da precisão do método. Os resultados obtidos

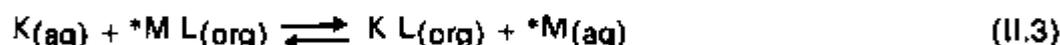
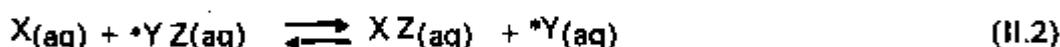
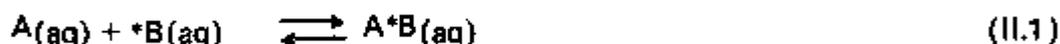
nestes experimentos bem como no estudo das interferências serão discutidos no Capítulo referente à Discussão e Conclusões.

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE O MÉTODO DE ANÁLISE EMPREGADO

No presente Capítulo serão feitas algumas considerações teóricas sobre os métodos em que se empregam reagentes radioativos em análise química, bem como sobre a influência de certos fatores na aplicação do método considerado.

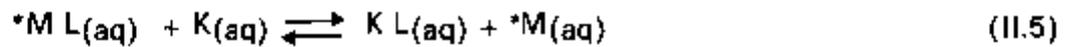
II.1 Reações Químicas

As reações químicas envolvidas em análises que utilizam reagentes radioativos são geralmente de três tipos, a saber:



onde A, X e K são os elementos a serem analisados, que podem estar na forma iônica ou na forma de compostos; *B , *YZ e *ML são os reagentes radioativos convenientes e os índices aq e org representam respectivamente os compostos nas soluções aquosa e orgânica. Por conveniência, a carga das espécies iônicas foi omitida.

Os equilíbrios representados pelas reações (II.1) e (II.2) ocorrem totalmente na fase aquosa. Na equação (II.1) o elemento em estudo é determinado pela formação de um composto entre o reagente radioativo e o elemento, enquanto que na equação (II.2) o elemento é determinado pela medida da quantidade de reagente radioativo deslocado. A equação (II.3) representa uma reação final que engloba as seguintes reações intermediárias:



Os equilíbrios representados pelas equações (11.4) e (11.6) se referem, respectivamente, à distribuição do reagente radioativo e do composto formado entre as fases orgânica e aquosa. A equação (11.5) representa a reação de deslocamento e a concentração do elemento K a ser analisado é determinada pela medida da quantidade de *M presente na fase aquosa.

Portanto, estas reações químicas indicam que os métodos que empregam reagentes radioativos como um meio analítico básico, podem ser aplicados somente quando o elemento a ser analisado reagir completamente com o composto radioativo, dando um produto de reação radioativo passível de ser isolado. O reagente ativo deve estar presente sempre em excesso na solução, para que a reação seja completa.

O sucesso na aplicação deste método depende do rendimento da reação entre os dois componentes, do processo de separação do produto ativo da reação e do nível de radioatividade deste elemento isolado.

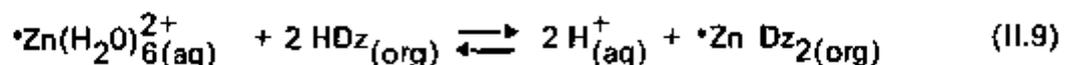
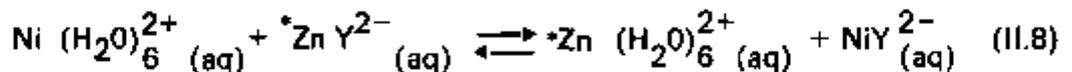
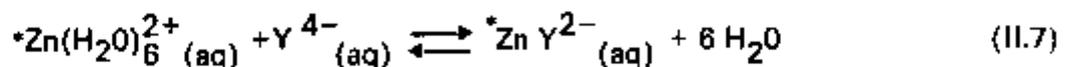
11.2 Uso do Reagente Radioativo na Determinação de Níquel

Serão apresentadas nesta parte do trabalho algumas considerações teóricas relativas à determinação do níquel pelo método em questão.

Este método foi desenvolvido por German e colaboradores (8) e consiste na determinação do níquel pela medida do radioisótopo zinco-65 deslocado do quelato Zn-EDTA pelo níquel.

O zinco deslocado é separado pelo processo de extração, usando solução de ditizona em tetracloreto de carbono.

As reações químicas envolvidas nesta determinação podem ser representadas pelas seguintes equações:



onde:

Y^{4-} representa o íon etilenodiaminotetraacetato

HDz representa a ditizona

e os índices aq e org indicam, respectivamente, os compostos presentes nas fases aquosa e orgânica.

O equilíbrio representado pela equação (II.7) se refere ao preparo do reagente radioativo; na equação (II.8) temos representada a reação de deslocamento do zinco radioativo pelo níquel e finalmente na equação (II.9), a reação concernente à extração do zinco pela solução de ditizona em tetracloreto de carbono.

A reação de deslocamento representada na equação (II.8) pode ser usada para a determinação do níquel, pois a constante de formação do complexo Zn-EDTA

($\log K_f = 16,50$)⁽¹⁶⁾ é cerca de 100 vezes menor do que a constante de formação

do complexo Ni-EDTA ($\log K_f = 18,62$).⁽¹⁶⁾

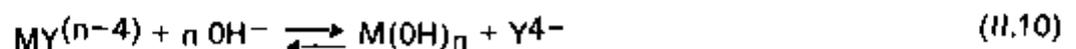
II.3 Considerações sobre a Formação de Complexos e a Reação de Deslocamento

II.3.1 Efeito do pH na Formação de Complexos

A eficiência de formação de um complexo de EDTA com um íon metálico, depende, entre outros fatores, do pH da solução. Quando o pH é baixo, a quantidade de íons de hidrogênio presente é relevante. Nestas condições ocorre uma verdadeira competição entre o íon hidrogênio e o íon metálico na formação do composto com o EDTA. No limite, a concentração do íon etilenodiaminotetraacetato pode se tornar tão baixa devido à sua protonação, que praticamente não se verifica a formação do complexo metálico.

Na prática é bastante comum, quando se trabalha com EDTA, utilizar soluções tampão adequadas que evitam que o pH da solução seja alterado, facilitando assim o desenvolvimento do processo.

Por outro lado, um aumento no valor do pH de uma solução pode ocasionar a formação de hidróxidos de metais pouco solúveis. A hidrólise de um metal qualquer que se acha presente em uma solução na forma complexa, pode ser esquematizada pela seguinte reação:



a constante de hidrólise da reação (II.10) é definida por:

$$K_h = \frac{[M(OH)_n] \cdot [Y^{4-}]}{[MY^{(n-4)}] \cdot [OH^-]^n} \quad (II.11)$$

Por sua vez esta constante de hidrólise, K_h , pode ser relacionada com a cons-

tante de formação do complexo, K_f , e com o produto de solubilidade, K_s , pela expressão:

(16)
são:

$$K_h = \frac{1}{K_f \cdot K_s} \quad (11.12)$$

Conclui-se que, conhecendo o valor da constante de formação e do produto de solubilidade de um complexo metálico, pode-se facilmente, pela equação (11.12), obter o valor da constante de hidrólise. Este valor numérico da constante de hidrólise dará uma idéia a respeito da ocorrência da reação de hidrólise do metal.

11.3.2 Cinética da Reação de Deslocamento (Ni-ZnEDTA)

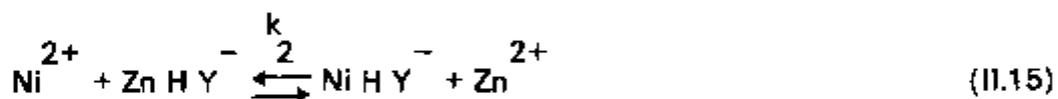
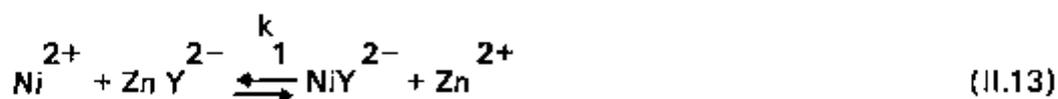
Recentemente os estudos da cinética de formação de complexos tem despertado grande interesse na química analítica.

Alimarin ^(17) apresenta uma extensa bibliografia de trabalhos publicados no campo da cinética de formação de complexos metálicos. Nesses artigos faz também uma discussão a respeito da formação de complexos lábeis e inertes, bem como a respeito da aplicação da cinética da reação de deslocamento em uma separação analítica de elementos.

A cinética da reação de deslocamento entre o níquel e o etilenodiaminotetracetato de zinco (Zn-EDTA) é estudada no trabalho de Hamilton e Menon ^(18), aplicando a técnica radiométrica. Esses autores verificaram que a reação de deslocamento entre o níquel e o Zn-EDTA é de primeira ordem com relação à concentração de níquel e de primeira ordem com relação à concentração de Zn-EDTA. Além disso constataram que a constante de velocidade da reação (equação 11.8) é diretamente proporcional à concentração do íon hidrogênio e inversamente proporcional à concentração de zinco.

A constante de velocidade da reação inversa foi determinada pela técnica espectrofotométrica por Margerum e Bydalek ⁽¹⁹⁾. O valor desta constante de velocidade se revelou muito pequeno quando comparado ao da constante de velocidade da reação direta.

O mecanismo da reação de deslocamento entre o níquel e o Zn-EDTA proposto por Hamilton e Menon ⁽¹⁸⁾ após estes estudos é o seguinte:



sendo k_1 , k_2 e k_3 as constantes de velocidade das reações representadas pela equações (II.13), (II.15) e (II.17).

Os valores de k determinados por esses autores obedecem à seguinte ordem

$$k_2 > k_3 > k_1$$

II.3.3 Ordem de Complexação dos Metais com EDTA

A ordem de complexação dos íons metálicos é determinada pelos valores das constantes de formação dos respectivos complexos.

Dessa forma o níquel e o zinco presentes na fase aquosa, nas formas de Ni-EDTA e Zn-EDTA não complexarão com a ditizona (Dz) porque as constantes de formação de Ni Dz₂ (log kf = 5,83)⁽²⁰⁾ e de Zn Dz₂ (logkf = 6,18)⁽²⁰⁾ são menores que as constantes de formação de Ni-EDTA e Zn-EDTA.

Entretanto outros metais que apresentam constantes de formação com EDTA maiores ou da mesma ordem de grandeza da constante de formação do Zn-EDTA podem deslocar o zinco do seu complexo, interferindo no método de análise.

Na Tabela II.1 estão os valores das constantes de formação com EDTA dos íons metálicos que serão investigados no presente trabalho, no estudo de interferências.

Capítulo II

TABELA II.1

Constantes de formação dos complexos de EDTA^(16,21)

Cation metálico	log Kf
ferro (III)	25,10
cromo (III)	23,00
cobre (II)	18,80
níquel (II)	18,62
cádmio (II)	16,50
zinco (II)	16,50
cobalto (II)	16,31
alumínio (III)	16,13
lantânio (III)	15,50
manganês (II)	14,04
magnésio (II)	8,69

Os valores destas constantes foram determinados a 20°C em uma solução de força iônica 0,1M (KNO₃).

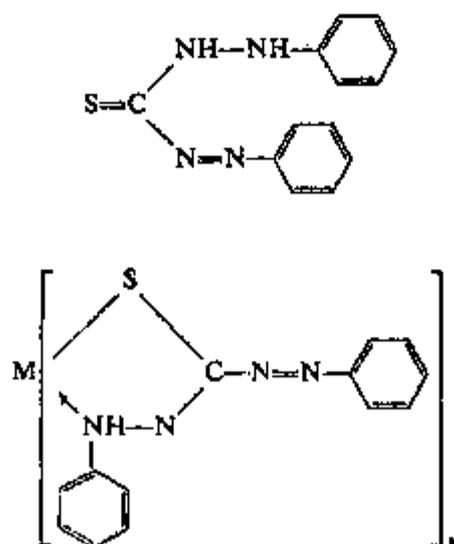
Convém lembrar que na prática nem sempre a ordem de complexação obedece aos valores das constantes de formação, porque esta ordem depende também de outros fatores como o pH ou a natureza do meio em questão. Por exemplo, em uma solução básica a eficiência de complexação do níquel pelo EDTA é maior que a do ferro (III), apesar da constante de formação do complexo com o ferro (III) ser maior que a com o níquel. Isto se deve ao fato do ferro (III) sofrer hidrólise em pHs elevados.

II.4 Separação do Zinco pela Técnica de Extração com Solventes

A fim de que a técnica de extração com solventes possa ser utilizada com bom êxito, é necessário que o solvente orgânico separe completamente o zinco deslocado do Zn-EDTA. Em outras palavras, o zinco deslocado deve ser extraído completamente para a fase orgânica e o Zn-EDTA deve permanecer na fase aquosa.

O complexante usado para esta separação foi a difeniltiocarbazona, mais conhecida como ditizona e o diluente empregado foi o tetracloreto de carbono.

As estruturas da ditizona e do ditizonato de um metal qualquer M são as seguintes:



A ditizona é um pó preto azulado, cristalino, de peso molecular 256,3, pouco solúvel em água ($2,5 \cdot 10^{-7} \text{M}$)⁽²²⁾ e em ácidos minerais. A sua solubilidade em solventes orgânicos é de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ⁽²²⁾ em tetracloreto de carbono e $6,8 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ⁽²²⁾ em clorofórmio.

A constante de distribuição da ditizona entre tetracloreto de carbono e água é alta: $1,1 \cdot 10^4$ ⁽²²⁾

Em soluções aquosas a ditizona se comporta como um ácido monobásico com constante de dissociação igual a $2,8 \cdot 10^{-5}$ ⁽²²⁾. O segundo hidrogênio da molécula só é removido em soluções de pHs maiores que 12.

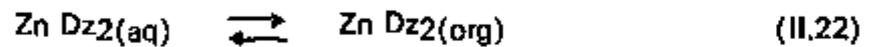
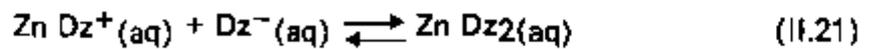
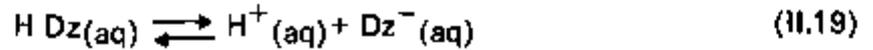
Como todos os processos de extração de complexos, vários fatores influem na extração do ditizonato de zinco. A porcentagem de extração do zinco, que representa a quantidade total do metal presente na fase orgânica depende, principalmente, da temperatura, concentração e natureza do metal, do agente complexante, do solvente orgânico, da composição da fase aquosa e de outros fatores que no momento não precisam ser considerados.

Por outro lado, outro fator bastante importante que deve ser considerado refere-se à cinética da extração do zinco pela solução de ditizona em tetracloreto de carbono.

II.4.1. Cinética da Extração do Ditizonato de Zinco

O estudo da cinética da extração do ditizonato de zinco pelo tetracloreto de carbono é abordado no trabalho de Honaker e Freiser. (23)

As etapas envolvidas na extração de zinco pela solução de ditizona em tetracloreto de carbono podem ser representadas pelas seguintes equações:



A expressão empregada no estudo da velocidade da extração foi:

$$\frac{-d[\text{Zn}^{2+}]}{dt} = k[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Dz}^-] = \frac{k'[\text{Zn}^{2+}][\text{H Dz}]_{\text{org}}}{[\text{H}^+]} \quad (\text{II.23})$$

onde:

t é o tempo

$\frac{-d[\text{Zn}^{2+}]}{dt}$ é a velocidade de extração

k é a constante de velocidade

$$k' = \frac{k \cdot K_a}{K_{Dr}}$$

K_a é a constante de dissociação da ditizona

K_{Dr} é a constante de distribuição da ditizona, $K_{Dr} = \frac{[\text{H Dz}]_{\text{org}}}{[\text{H Dz}]_{\text{aq}}}$

Os resultados obtidos por Honaker e Freiser mostram que a velocidade de extração do ditizonato de zinco obedece à equação (II.23). Isto é, a velocidade de

extração é diretamente proporcional à concentração da ditizona e do zinco (reação de primeira ordem com relação à concentração de ditizona e de zinco) e inversamente proporcional à concentração do íon hidrogênio (reação de primeira ordem inversa). De acordo com os resultados experimentais obtidos estes autores concluíram que os equilíbrios representados pelas equações (II.18) e (II.22) não podem ser considerados como a etapa determinante na velocidade da reação pois ambos não dependem do pH.

Além disso o equilíbrio da distribuição da ditizona entre tetracloreto de carbono e água, representada pela equação (II.18), é alcançado num tempo consideravelmente menor que o tempo necessário para o equilíbrio da extração do ditizonato de zinco. O equilíbrio representado pela equação (II.19), da dissociação da ditizona, também não seria a etapa determinante na velocidade de extração porque foi verificado que a extração de ditizonato de outros metais como mercúrio e prata ocorrem mais rapidamente do que a extração do ditizonato de zinco. Além disso, a dependência de primeira ordem da velocidade de extração com relação à concentração de zinco não seria explicada.

Se a etapa representada pela equação (II.22) fosse determinante no controle da velocidade de extração, uma dependência de segunda ordem com relação à concentração de ditizona deveria ser observada. Os dados obtidos, entretanto, mostraram uma dependência de primeira ordem com relação à concentração de ditizona.

Resta somente o equilíbrio representado pela equação (II.20) que nos fornece uma equação cinética de primeira ordem com relação à concentração do zinco e da ditizona e primeira ordem inversa com relação à concentração do íon hidrogênio. Esta equação cinética é perfeitamente concordante com os resultados experimentais obtidos.

A velocidade de extração do ditizonato de zinco é portanto uma resultante do equilíbrio representado pela equação (II.20). Como explicação Honaker e Freiser propuseram o seguinte mecanismo para a extração do complexo:

O íon zinco existe inicialmente em solução aquosa na forma de um aquo-complexo de configuração octaédrica. O ataque do primeiro íon ditizonato provoca a perda de duas moléculas de água. A primeira molécula de água é perdida pelo ataque deste íon, por meio de uma ligação enxofre-metal. A perda da segunda molécula de água ocorre por meio da ligação de um outro grupo do mesmo íon.

O primeiro ligante exerce então um efeito de "enfraquecer a ligação" nas duas moléculas de água que estão na posição trans. Essas moléculas são perdidas e o complexo diaquo-monoditizonato de zinco se rearranja adquirindo uma configuração tetraédrica. As duas últimas moléculas de água são perdidas pelo ataque de um segundo íon ditizonato.

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 Reagentes e Equipamentos

III.1.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho são de grau analítico, procedentes de firmas tradicionais neste comércio, como Carlo Erba, Merck, Baker, etc.

Os reagentes empregados foram:

Zinco metálico em pó

Sulfato de Níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Níquel metálico

Etilenodiaminotetraacetato disódico (Na_2EDTA)

Ácido acético e acetato de sódio para preparo da solução tampão

Ditizona

Tetracloroeto de carbono

Ácido sulfúrico concentrado

Ácido clorídrico concentrado

Hidróxido de sódio

Hidróxido de amônio

Cloreto de amônio

Sulfato de zinco

Indicadores: vermelho de metila e negro de eriocromo T para padronização das soluções

Biftalato de potássio e dihidrogenofosfato de potássio para o preparo das soluções tampão para a calibração do pHmetro.

III.1.2. Equipamentos

Os aparelhos utilizados para medida das atividades do zinco deslocado foram espectrômetros de raios gama mono e multicanal, ambos acoplados com cristal de iodeto de sódio ativado com tálio.

a) Espectrômetro de raios gama monocanal, da Nuclear Chicago, modelo 8775 acoplado a um cristal de iodeto de sódio e tálio, tipo "poço", de 5,1 centímetros por 4,5 centímetros.

b) Espectrômetro de raios gama, de 400 canais, da "Technical Measurements Corp." (TMC), modelo 404-6 acoplado a um cristal de iodeto de sódio e tálio, tipo "poço", de 7,5 centímetros por 7,5 centímetros.

A verificação das eventuais impurezas existentes na amostra de zinco em pó irradiada, ou de possíveis contaminações durante seu manuseio antes da irradiação foi feita com o auxílio de um detetor de germânio-lítio "Ortec", de 27 centímetros cúbicos, modelo n.º 8001-0424 série n.º 11-699, acoplado a um analisador de 4096 canais da "Nuclear Chicago". A resolução do detetor de Ge-Li, determinada no pico de 1332,5 keV do cobalto-60, foi de 3,8 keV.

Outros equipamentos utilizados foram:

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

Centrífuga da "International Centrifuge Universal", modelo UV

Agitador mecânico linear com temperatura e frequência de agitação reguláveis. Para provocar a agitação, os frascos percorrem uma distância de 4 centímetros.

Destilador de quartzo para água.

Funis de separação com capacidade para 50 ml e 15 ml, ambos com rolhas esmerilhadas.

III.2. Preparo das Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água previamente desionizada e destilada em um destilador de quartzo, para evitar principalmente a formação de bolores nas soluções estoques preparadas.

III.2.1 Solução Padrão de Etilenodiaminotetraacetato Disódico

Antes de se efetuar a pesagem, o sal etilenodiaminotetraacetato disódico foi secado numa estufa à temperatura inferior a 80°C durante quatro dias, a fim de se obter este sal na forma dihidratado. A dissolução e a diluição do Na₂ EDTA foram feitas com água destilada e a solução foi guardada em frasco de polietileno.

III.2.2 Solução Tampão de Acido Acético e Acetato de Sódio de pH igual a 4,70

A solução tampão foi obtida pela adição de volumes iguais de solução de ácido acético de concentração 10⁻¹M e de acetato de sódio de concentração 10⁻¹M. O pH da mistura obtida foi de 4,70.

III.2.3 Solução de Sulfato de níquel

A solução de sulfato de níquel de concentração da ordem de 10⁻²M foi obtida pela dissolução do sal sulfato de níquel (NiSO₄.7H₂O) com água ou pela dissolução de níquel metálico com ácido sulfúrico. A determinação do título desta solução foi feita pelo método da titulação de retorno, usando solução padrão de EDTA e solução de negro de eriocromo T como indicador. Este método é apresentado por Ohlweiler⁽²⁴⁾. A 20 ml de uma solução de sulfato de níquel de concentração

$10^{-2}M$, ligeiramente ácida, adiciona-se um pequeno excesso de solução padrão de etilenodiaminotetraacetato disódico e depois neutraliza-se com hidróxido de sódio (1M), usando como indicador vermelho de metila. A mudança de cor da solução deve ocorrer do vermelho para o amarelo num pH compreendido entre 4,4 e 6,2. A solução é diluída a 50 ml e adicionam-se então 2 ml de solução tampão hidróxido de amônio e cloreto de amônio (pH igual a 10) e algumas gotas de indicador negro de eriocromo T. A solução tampão de hidróxido de amônio-cloreto de amônio é preparada dissolvendo 70 gramas de cloreto de amônio em 570 ml de hidróxido de amônio e depois diluindo a mistura a 1 litro com água destilada. Finalmente o excesso de EDTA é titulado com solução padrão de sulfato de zinco não radioativo até mudança da cor azul para a vermelha.

III.2.4 Solução de Zinco Radioativo

III.2.4.1 Irradiação

A solução de zinco radioativo foi preparada dissolvendo o zinco em pó irradiado no reator do Instituto de Energia Atômica na posição 34B do caroço do reator, onde o fluxo de neutrons é da ordem de 10^{13} neutrons por centímetro quadrado por segundo.

Para isso cerca de 325 miligramas de zinco em pó foram envolvidos em um invólucro de papel alumínio limpo e depois acondicionados num recipiente de irradiação de alumínio, com tampa rosqueada e dimensões de 27 milímetros de comprimento e 20 milímetros de diâmetro.

O tempo de irradiação necessário foi de cerca de 400 horas com 8 horas de irradiação por dia.

III.2.4.2 Dissolução

Após um tempo de resfriamento de cerca de duas semanas, o zinco irradiado foi transferido para um bequer. Este tempo de resfriamento foi necessário para evitar a exposição do operador a alta dose de radiação, proveniente da ativação dos elementos do invólucro e recipiente de alumínio.

O zinco radioativo obtido foi então dissolvido pela adição de algumas gotas de ácido sulfúrico 98% e água. A mistura foi aquecida em uma chapa elétrica até a dissolução completa do zinco. Após a dissolução a solução foi aquecida, até a secar, para a eliminação do ácido sulfúrico em excesso. O resíduo obtido, constituído de sulfato de zinco, foi dissolvido com água a quente e depois diluído perfazendo uma solução de concentração da ordem de 0,05 a 0,1 M em zinco.

III.2.4.3 Padronização

A padronização da solução de zinco radioativo foi feita pelo método das titulações descrito por Ohlweiler ⁽²⁴⁾.

Este método consiste na titulação direta da solução de zinco, depois de convenientemente tamponado o meio ao pH desejado, com solução padrão de etilendiaminotetraacetato disódico. Para isso a solução ácida, contendo cerca de 65 miligramas de zinco, deve ser neutralizada pela adição de gotas de hidróxido de sódio 1M, usando, como indicador, vermelho de metila. A solução ácida, inicialmente de coloração vermelha, torna-se amarela. Em seguida, adiciona-se à solução 1 ml da solução tampão de cloreto de amônio e hidróxido de amônio (cujo pH é regulado por volta de 10) e gotas da solução de indicador negro de eriocromo T.

Titula-se com solução padrão de etilendiaminotetraacetato disódico 0,01 M

até mudança de coloração da solução, de vermelho para azul. A titulação deve ser efetuada a 60°C ou lentamente perto do ponto final, pois a velocidade da reação com o complexo zinco-negro de eriocromo T é lenta à temperatura ambiente, perto do ponto de viragem.

III.2.5 Solução de Reagente Radiativo (Zn-EDTA)

A solução reagente de zinco radioativo foi preparada adicionando à solução padronizada de sulfato de zinco marcado com zinco-65, 10 ml de solução tampão de ácido acético e acetato de sódio (pH igual a 4,70) e 10 ml da solução de Na₂-EDTA de concentração da ordem de $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$. Esta mistura depois de diluída a 50 ml apresentou pH igual a 4,70 e concentração entre 10^{-2}M e 10^{-3}M em zinco.

Para prevenir que o níquel a ser adicionado posteriormente reaja com o EDTA, sem deslocar o zinco do complexo Zn-EDTA, a quantidade do zinco adicionado para o preparo da solução reagente foi sempre maior que a quantidade de EDTA. A contribuição devida a este pequeno excesso de zinco foi eliminada realizando provas em branco, executadas nas mesmas condições experimentais mas sem a adição de níquel.

III.3 Ensaios Preliminares

Com o objetivo de estabelecer as condições ideais para esta determinação de níquel, foram executados ensaios preliminares.

III.3.1. Irradiação do Zinco

Este ensaio teve como finalidade obter uma solução de zinco radioativo com alta atividade específica, adequada para determinação de baixas concentrações de níquel.

Para isto irradiaram-se inicialmente, na posição 34B do caroço do reator atômico, 3,285 gramas de zinco em pó por 16 horas (8 horas por dia). A atividade específica deste zinco, após um tempo de resfriamento de duas semanas, medida no analisador monocanal "Nuclear Chicago", foi da ordem de 10^4 cpm por milimol. Essa atividade resultou muito baixa para a determinação de pequenas concentrações de níquel.

O tempo de irradiação necessário para obter uma atividade específica do zinco radioativo da ordem de 10^8 cpm por milimol, requerida para a determinação do níquel da ordem de 10^{-5} M, foi de aproximadamente 400 horas com 8 horas de irradiação diária.

A irradiação contínua por um tempo de 16 horas diárias não foi adequada, porque o papel alumínio que envolve o zinco se funde, dificultando a remoção do zinco após a irradiação.

Depois da irradiação foi verificado também se a solução de zinco radioativo apresentava atividade devida às impurezas dos radioisótopos de outros elementos decorrentes do manuseio anterior à irradiação, inerentes ao produto comercial propriamente dito ou, ainda, de outros radioisótopos de zinco além do zinco-65.

O radioisótopo de interesse para o presente trabalho foi o zinco-65 de meia vida relativamente longa ($T_{1/2}$ igual a 245 dias). Esta análise foi efetuada fazendo contagens de uma solução de zinco radioativo num analisador multicanal acoplado a um cristal de Ge-Li.

O espectro de raios gama da solução de zinco obtido, apresentado na Figura III.1 confirmou a pureza do material usado e a não interferência de outros radioisótopos do zinco além do zinco-65. Os outros radioisótopos de zinco que apresentam meias vidas curtas, são:

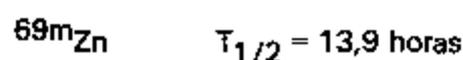
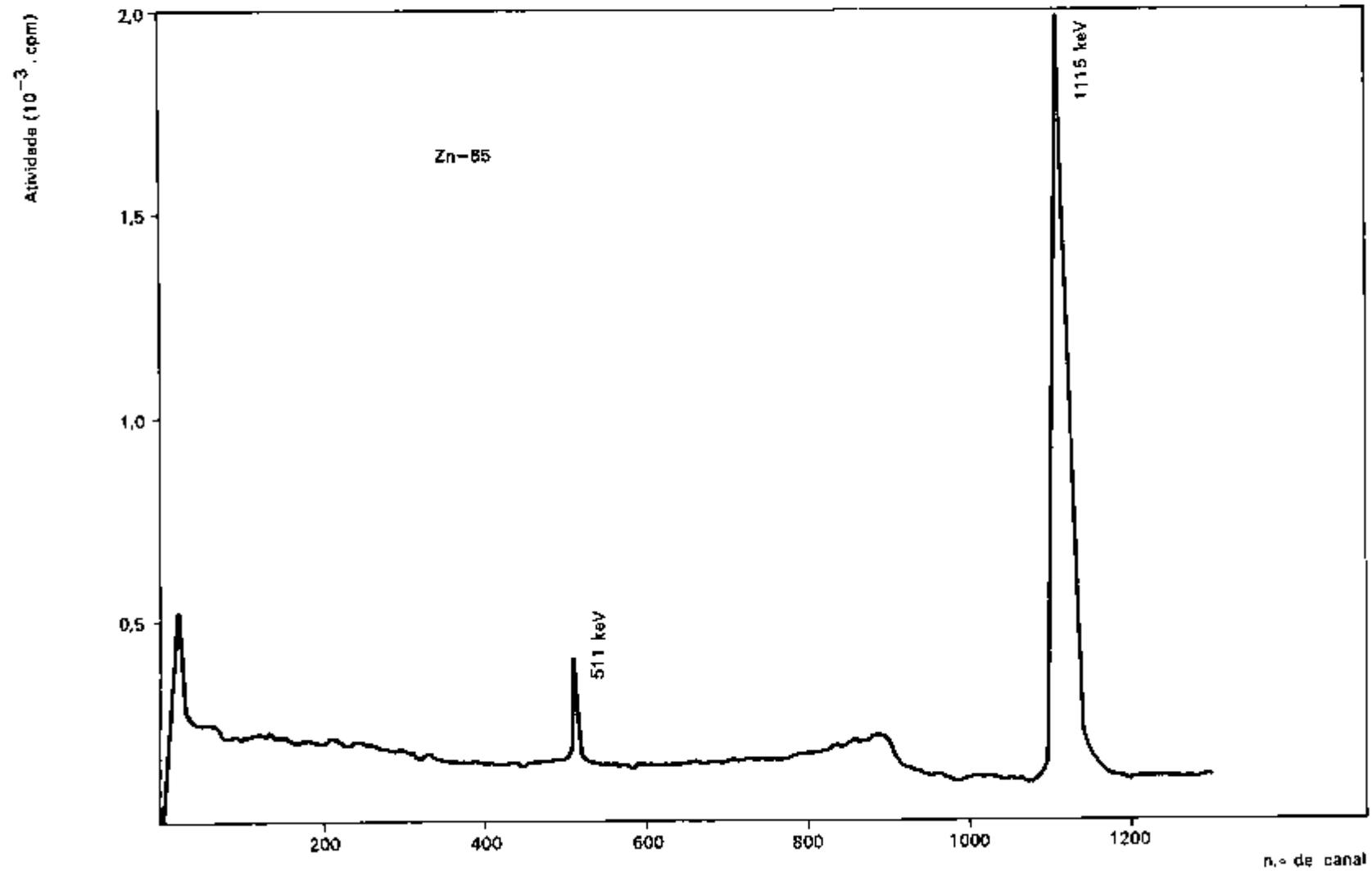


FIGURA III.1
Espectro de Raios Gama da Solução de Zinco Radioativo



^{69}Zn	$T_{1/2} = 55 \text{ min}$
^{71}Zn	$T_{1/2} = 4,1 \text{ horas}$
^{71}Zn	$T_{1/2} = 2,2 \text{ min}^{(25)}$

III.3.2 Porcentagem de Extração do Zinco em Função da Relação das Concentrações de Ditizona e Zinco

Inicialmente foi feito um estudo para a escolha das melhores condições de trabalho quanto a vários fatores que influem na reação de deslocamento e na extração.

A finalidade deste ensaio foi verificar qual a relação entre a concentração de ditizona e a concentração de zinco, adequada para a completa extração do zinco. A concentração do zinco não deve ser muito alta, uma vez que não se podem preparar soluções de ditizona em tetracloreto de carbono de concentrações maiores que $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. A solubilidade da ditizona em tetracloreto de carbono é de 0,5 miligramas por ml.
(22)

Os resultados deste estudo se acham na Tabela III.1

TABELA III.1

Porcentagem de Extração do Zinco (%E) em Função da Relação das Concentrações (C) de Ditizona e de Zinco.

$C_{\text{ditizona}}/C_{\text{zinco}}$	%E
2	12
4	83
6	90
8	94
12	99
20	100

Condições Experimentais:

pH da fase aquosa = 4,70

Tempo de agitação durante a extração = 2 min

Concentração da ditizona = $2 \cdot 10^{-4}M$ a $10^{-3}M$

Concentração de zinco = $5 \cdot 10^{-5}M$ a $2 \cdot 10^{-4}M$

III.3.3 Influência da Variação do pH da Fase Aquosa na Extração do Zinco

A fim de escolher o intervalo de pH favorável para a completa extração do zinco, foram executados os experimentos da determinação das porcentagens de extração de zinco em função do pH.

Para isso foram executadas as extrações com soluções de fase aquosa contendo zinco radioativo e solução tampão (ácido acético e acetato de sódio) de diferentes pHs. O acerto de pH destas soluções foi feito com a adição de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio diluídos.

Na Tabela III.2 estão os resultados das porcentagens de extração (%E) em função do pH, que mostram que no intervalo de pH de 3,30 a 5,30 a extração é completa.

TABELA III.2

Porcentagem de Extração do Zinco (%E) em Função do pH da Fase Aquosa

pH	%E
2,90	93,9
3,35	99,4
4,00	99,7
4,15	99,9
4,60	99,9
4,90	99,8
5,25	99,8

Condições Experimentais :

Concentração de zinco = $9,9 \cdot 10^{-5} \text{M}$

Concentração de ditizona = 10^{-3}M

Tempo de agitação durante a extração = 2 min

III.3.4 Verificação da Possibilidade de Extração do Complexo Zn-EDTA com Dítizona-Tetracloroeto de Carbono

O objetivo deste ensaio foi comprovar experimentalmente que o complexo Zn-EDTA é bastante estável e solúvel na fase aquosa e não é extraído pela solução de dítizona em tetracloroeto de carbono.

De fato, o experimento executado com a solução aquosa contendo Zn-EDTA e zinco livre, mostrou que este complexo permanece na fase aquosa e não é extraído pela solução de dítizona em tetracloroeto de carbono. O valor da atividade de uma alíquota da fase orgânica devido ao zinco livre extraído, obtida experimentalmente (15890 cpm) coincidiu dentro dos erros experimentais de contagem com o valor determinado por meio de cálculos (15778 cpm), a partir das quantidades dos reagentes e da atividade específica do zinco radioativo utilizados.

III.3.5 Estudo da Influência do Tempo de Agitação na Reação de Deslocamento do Zinco

Foi extremamente importante fazer um estudo para a escolha do tempo de agitação necessário para que a reação de deslocamento do zinco do complexo Zn-EDTA pelo níquel seja completa, ou pelo menos constante, uma vez que a concentração do níquel é determinada medindo-se a concentração do zinco deslocado.

Este estudo foi realizado determinando-se a atividade do zinco deslocado para vários valores de tempo de agitação, mantendo-se as demais condições experimentais como temperatura, concentração dos reagentes, frequência de agitação e percurso de agitação inalteradas.

Na Tabela III.3 acham-se os resultados obtidos no estudo da influência do tempo de agitação na reação de deslocamento.

Colocando os valores numéricos da Tabela III.3 em um gráfico, obtemos a curva da Figura III.2.

TABELA III.3

Resultados da Atividade do Zinco Deslocado em Função do Tempo de Agitação na Reação de Deslocamento

Tempo de Agitação (min)	Atividade do Zn Deslocado (cpm)
0	1258
10	2436
20	4722
30	3882
40	4522
50	4154

Condições experimentais :

Concentração de níquel = $1,4 \cdot 10^{-5} M$

Concentração Zn-EDTA/concentração Ni = 51

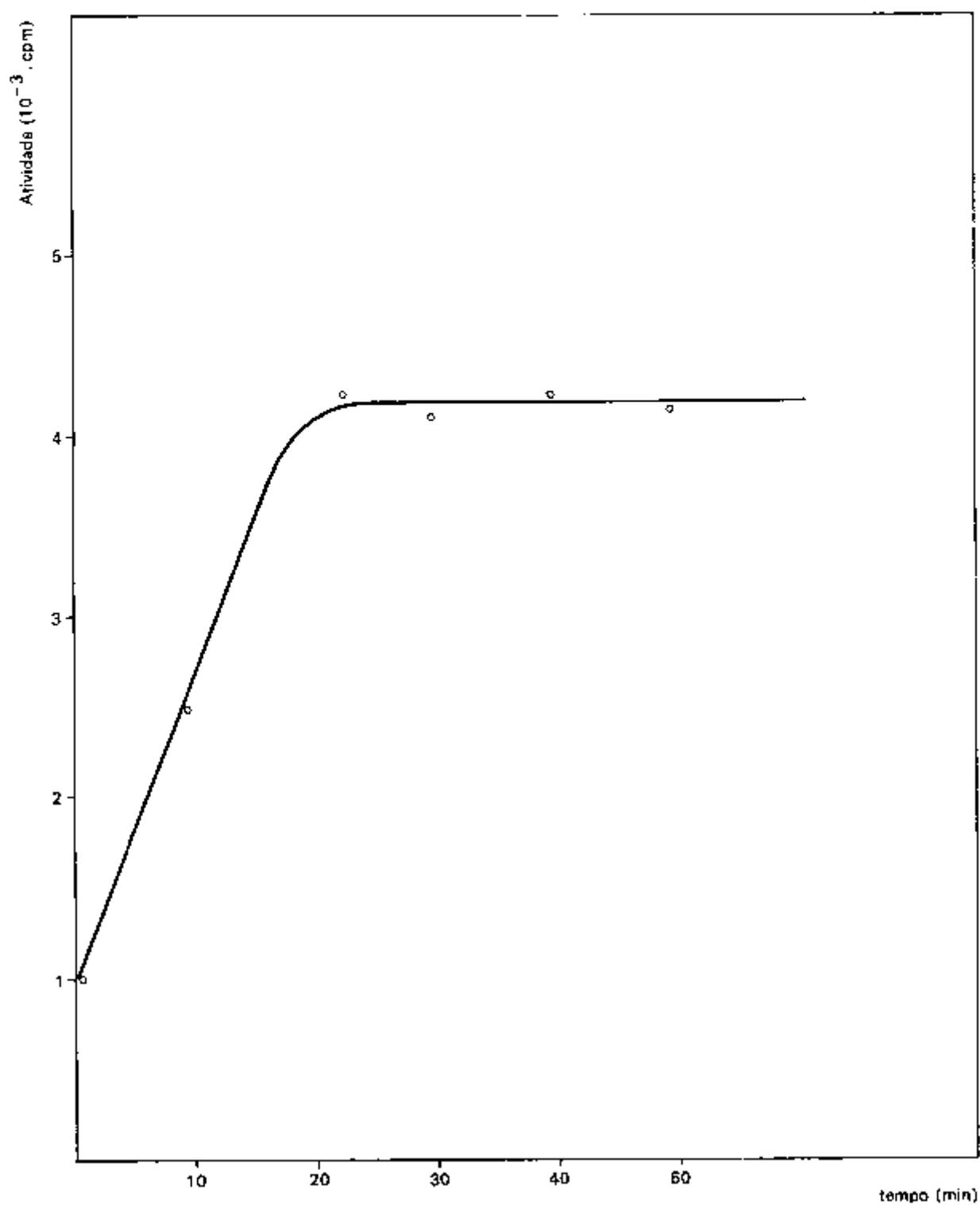
Temperatura durante a reação de deslocamento = 40°C

Frequência de agitação durante a reação de deslocamento = 90 agitações/min

pH da fase aquosa = 4,70

Tempo de agitação durante a extração = 2 min

FIGURA III.2
Gráfico da Atividade do Zinco Deslocado em Função do
Tempo de Agitação



III.3.6 Estudo da Influência da Temperatura no Rendimento da Reação de Deslocamento do Zinco

Outro fator examinado na escolha das condições experimentais adequadas para a reação de deslocamento do zinco pelo níquel no complexo Zn-EDTA, foi a temperatura.

Os resultados deste estudo obtidos por German e colaboradores ^(8), indicam um rendimento da reação de 68% à temperatura de 26°C e de 82% a 45°C. No presente trabalho verificou-se um rendimento da reação de deslocamento de 53% a 24°C e de 93% a 40°C. Foi então escolhida a temperatura de 40°C para a realização da experiência.

III.3.7 Influência do pH na Atividade do Zinco Deslocado e na Atividade da Prova em Branco

Como a reação de complexação do níquel com o EDTA, bem como a extração do complexo ditizonato de zinco dependem do pH, tornou-se necessário estudar o efeito deste pH na atividade do zinco deslocado.

Este estudo foi realizado variando-se apenas o valor do pH da fase aquosa e mantendo-se constantes as demais condições experimentais, na análise do padrão de níquel e da prova em branco.

Na Tabela III.4 se acham os resultados das atividades do zinco deslocado para a análise do padrão de níquel e do zinco em excesso para a análise da prova em branco, em função do pH.

Os resultados da Tabela III.4 mostraram que a atividade do zinco extraído é máxima no intervalo de pH de 4,50 a 4,80 e para estes valores de pH o rendimento da reação foi de 100%.

TABELA III.4

Resultados da Atividade do Zinco Deslocado e da Atividade da Prova em Branco em Função do pH

pH	Atividade da Prova em Branco (cpm)	Atividade do Zinco Deslocado (cpm)
3,70	14064	—*
4,30	11156	2176
4,50	7845	3798
4,80	9181	3738
5,30	8670	1732
5,40	7002	1891
5,90	7224	829

— *indica que a medida da atividade da prova em branco coincidiu com a do padrão de níquel, dentro dos erros experimentais de contagem.

Condições experimentais :

Concentração de zinco = $6,4 \cdot 10^{-4} \text{M}$

Concentração de EDTA = $6,1 \cdot 10^{-4} \text{M}$

Concentração de níquel = $1,1 \cdot 10^{-5} \text{M}$

Concentração de ditizona = $9,7 \cdot 10^{-4} \text{M}$

Tempo de agitação durante a reação de deslocamento = 30 min a 40°C

Tempo de agitação durante a extração = 2 min

III.3.8 Escolha do Tempo de Agitação Necessário para a Extração completa do Ditizonato de Zinco

Foi feito um estudo para a escolha do tempo de agitação necessário para se atingir a extração completa do ditizonato de zinco. A extração foi efetuada em temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), sendo o pH da fase aquosa sempre igual a 4,70.

Os resultados das cortagens de uma alíquota de 1 ml da solução que constitui a fase orgânica e os respectivos valores do tempo de agitação são encontrados na Tabela III.5.

Conclui-se, pela análise dos dados da Tabela III.5, que não ocorreu variação na atividade do zinco extraído para diferentes valores de tempo de agitação. Portanto foi escolhido o tempo de agitação de 2 min, sendo este tempo suficiente para a extração.

TABELA III.5

Resultados da Atividade do Zinco Extraído em Função do Tempo de Agitação

Tempo de agitação (min)	Atividade do zinco extraído pela fase orgânica (cpm)
2	14442
5	14137
10	14162
15	14368

Condições experimentais :

Concentração da ditizona = $10^{-3}M$

Concentração do Zn-EDTA = $9,5 \cdot 10^{-4}M$

Concentração de zinco = $9,8 \cdot 10^{-4}M$

III.3.9 Rendimento da Reação de Deslocamento em Função da Relação entre as Concentrações de Zn-EDTA e Níquel

Adotando as condições experimentais em que a extração do zinco com diti-zona em tetracloreto de carbono foi completa e conhecendo a concentração do níquel utilizado em cada experimento, foi possível determinar o rendimento da reação de deslocamento. Estas condições experimentais adequadas para a completa extração do zinco deslocado já foram examinadas e apresentadas no decorrer deste Capítulo.

Estas experiências foram então realizadas variando a relação entre as concentrações do níquel e do complexo Zn-EDTA e calculando em cada caso o rendimento da reação de deslocamento. Os resultados encontrados se acham na Tabela III.6.

Conclui-se que apesar da constante de formação do complexo Ni-EDTA ser muito maior do que a constante de formação do complexo Zn-EDTA, o rendimento da reação de deslocamento do zinco pelo níquel é baixo quando a relação concentração de Zn-EDTA para concentração de níquel é 2:1. Entretanto, verificou-se que aumentando esta relação, podem-se obter rendimentos melhores.

TABELA III.6

Rendimento da Rea o de Deslocamento em Fun o da Rela o Concentra o de Zn-EDTA e Concentra o de Níquel

$C_{\text{Zn-EDTA}}/C_{\text{Ni}}$	Rendimento da Rea�o (%)
2	41
22	54
30	73
46	82
54	97
108	97
185	101
366	100

Condi es experimentais :

pH da fase aquosa = 4,70

Tempo de agita o durante a rea o de deslocamento = 30 min a 40 C

Tempo de agita o durante a extra o = 2 min

Concentra o da ditizona = $10^{-3}M$

III.4 Procedimento Experimental Adotado

III.4.1 Procedimento Experimental para o Deslocamento do Zinco pelo Níquel

Em um funil de separa o foi preparada uma soluço contendo 1 ml da soluço de reagente radioativo Zn-EDTA, 2 ml de soluço tampão de ácido acético e acetato de sódio (pH igual a 4,70) e um volume conhecido da soluço contendo níquel. A mistura foi acrescentado um volume conhecido de água, perfazendo no total, 5 ou 10 ml de soluço. Nesta etapa do processo, tomou-se sempre o cuidado de acrescentar o reagente radioativo Zn-EDTA em concentra o superior a 50 vezes a concentra o do níquel.

Em seguida, o funil de separa o foi fixado em um termostato a 40 C, com agita o mecânica de 30 min, a fim de proporcionar o deslocamento do zinco do complexo Zn-EDTA pelo níquel. A frequência de agita o deste termostato foi controlada para 90 agita es por minuto.

Simultaneamente foi realizado um experimento para a prova em branco, nas mesmas condi es experimentais, mas sem a adi o da soluço de níquel. Desta maneira foi possível determinar a atividade devida ao zinco em excesso, adicionado no preparo da soluço de reagente radioativo.

III.4.2 Procedimento Experimental para a Determina o do Zinco Deslocado

A próxima etapa do método consistiu em determinar a concentra o do zinco deslocado. Para tanto, os funis de separa o, após a rea o de deslocamento completo do zinco pelo níquel, foram retirados do termostato e colocados em repouso até a temperatura da soluço se igualar   temperatura ambiente ( 25. C).

Em seguida o zinco deslocado e o zinco em excesso presente na soluço

aquosa foram extraídos com 5 ou 10 ml de solução de ditizona em tetracloreto de carbono. A concentração da ditizona em tetracloreto de carbono utilizada foi da ordem de 10^{-3} M. A agitação durante a extração foi feita manualmente, por 2 min, tempo este suficiente para extrair todo o zinco na forma de ditizonato de zinco. Após a extração completa do zinco, os funis de separação foram deixados em repouso para conseguir uma separação total entre a fase orgânica e a fase aquosa.

Foram tomadas então alíquotas de 1 ml da solução de cada fase orgânica e transferidas para pequenos tubos de vidro com rolha esmerilhada, que por sua vez foram colocados em tubos de contagem de polietileno, perfeitamente ajustáveis dentro do poço do contador. Não se efetuou a transferência direta da alíquota para o tubo de contagem de polietileno, para evitar o vazamento do material radioativo que pode ocorrer pela dissolução do material do tubo em tetracloreto de carbono.

Foi realizada também a medida do pH da fase aquosa após a extração.

As contagens foram efetuadas nos analisadores de raios gama, acoplados a um detetor de NaI (TI), medindo a atividade do zinco-65 pelo fotopico de 1,115 MeV no multianalisador ou pela contagem total da atividade no analisador monocanal.

Foi realizada a correção devida à radiação de fundo, "background", e o tempo de contagem de cada amostra foi de 4 ou 10 minutos dependendo, respectivamente, da maior ou menor atividade da amostra.

Quando foi necessário fazer cálculos usando valores de duas contagens efetuadas em épocas diferentes, realizou-se a correção devida ao tempo de decaimento.

Para o cálculo do rendimento da reação de deslocamento e da extração, foi feita uma medida da atividade de uma alíquota da solução de zinco radioativo padronizada. A medida desta atividade foi realizada no mesmo aparelho usado para a contagem do zinco deslocado, obedecendo à mesma geometria de contagem e tomando

o cuidado de não contar soluções de alta atividade, devido ao problema do tempo morto. Este problema foi eliminado fazendo diluições convenientes da solução padrão de zinco radioativo.

A atividade do zinco deslocado pelo níquel foi determinada subtraindo da atividade encontrada na amostra analisada, a atividade decorrente da prova em branco

III.5 Obtenção da Curva Padrão

Quando se desejam analisar amostras com diferentes concentrações do elemento a ser pesquisado, costuma-se construir uma curva padrão, usando uma série de amostras artificiais de massas perfeitamente conhecidas, que abranjam uma determinada faixa de interesse.

Esta curva padrão, para o método de análise em estudo, consiste em relacionar a atividade do zinco deslocado com a concentração de níquel.

Para construir esta curva padrão foram efetuados vários experimentos com diferentes concentrações de níquel pela adição, com o auxílio de micropipetas, de volumes diferentes da solução padrão de níquel, em cada funil de separação. As concentrações desta soluções padrão de níquel variaram de 10^{-5} a 10^{-4} M em níquel.

Os resultados numéricos obtidos para o traçado da curva padrão se encontram nas Tabelas III.7 e III.8 e os Gráficos respectivos nas Figuras III.3 e III.4.

Com os dados constantes da Tabela III.7 e da Tabela III.8 foi determinada em cada caso, pelo método de mínimos quadrados ^(26), o coeficiente angular da curva de calibração (a) e o valor da ordenada na origem (b) com seus respectivos desvios padrão (\sqrt{a} , \sqrt{b}), bem como o coeficiente de correlação (c). Estes resultados também podem ser encontrados na Tabela III.7 e na Tabela III.8.

Os valores dos coeficientes de correlação obtidos estão muito próximos da unidade, o que indica que existe uma boa correlação linear entre a atividade do zinco deslocado e a concentração do níquel, no intervalo de concentração utilizado.

TABELA III.7

Resultados da Atividade do Zinco Deslocado em Função da Concentração de Níquel

Concentração de níquel ($\mu\text{g/ml}$)	Atividade do Zinco Deslocado (cpm)
0,12	763
0,23	1298
0,35	1583
0,47	1823
0,59	2491
0,70	3150
0,85	3760
0,94	4108

$$a = 4117,57 \quad b = 184,026 \quad c = 0,9927$$

$$\sqrt{a} = 204,57$$

$$\sqrt{b} = 122,17$$

Condições experimentais :

pH da fase aquosa = 4,70

Concentração de Zn-EDTA = $7,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$

Concentração da ditizona = $9,7 \cdot 10^{-4} \text{M}$

Tempo de agitação durante a reação de deslocamento = 30 min a 40°C

Frequência de agitação = 90 agitações/min

Tempo de agitação durante a extração = 2 min

Volume da fase aquosa = volume da fase orgânica = 10 ml

Atividade específica do zinco radioativo = $3,1 \cdot 10^8$ cpm/mmol

TABELA III.8

Resultados da Atividade do Zinco Deslocado em função da Concentração de Níquel

Concentração de Níquel ($\mu\text{g/ml}$)	Atividade do Zinco Deslocado (cpm)
0,05	417
0,11	870
0,21	1571
0,54	4213
0,54	4258
1,08	8410
2,70	20156
2,70	20484
5,39	40973
8,09	62747

$$a = 7708,69 \quad b = - 85,457 \quad c = 0,9998$$

$$\sqrt{a} = 44,1797$$

$$\sqrt{b} = 147,001$$

Condições experimentais:

pH da fase aquosa = 4,70

Concentração de Zn-EDTA = $5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$

Concentração da ditizona = 10^{-3}M

Tempo de agitação durante a reação de deslocamento = 30 min a 40°C

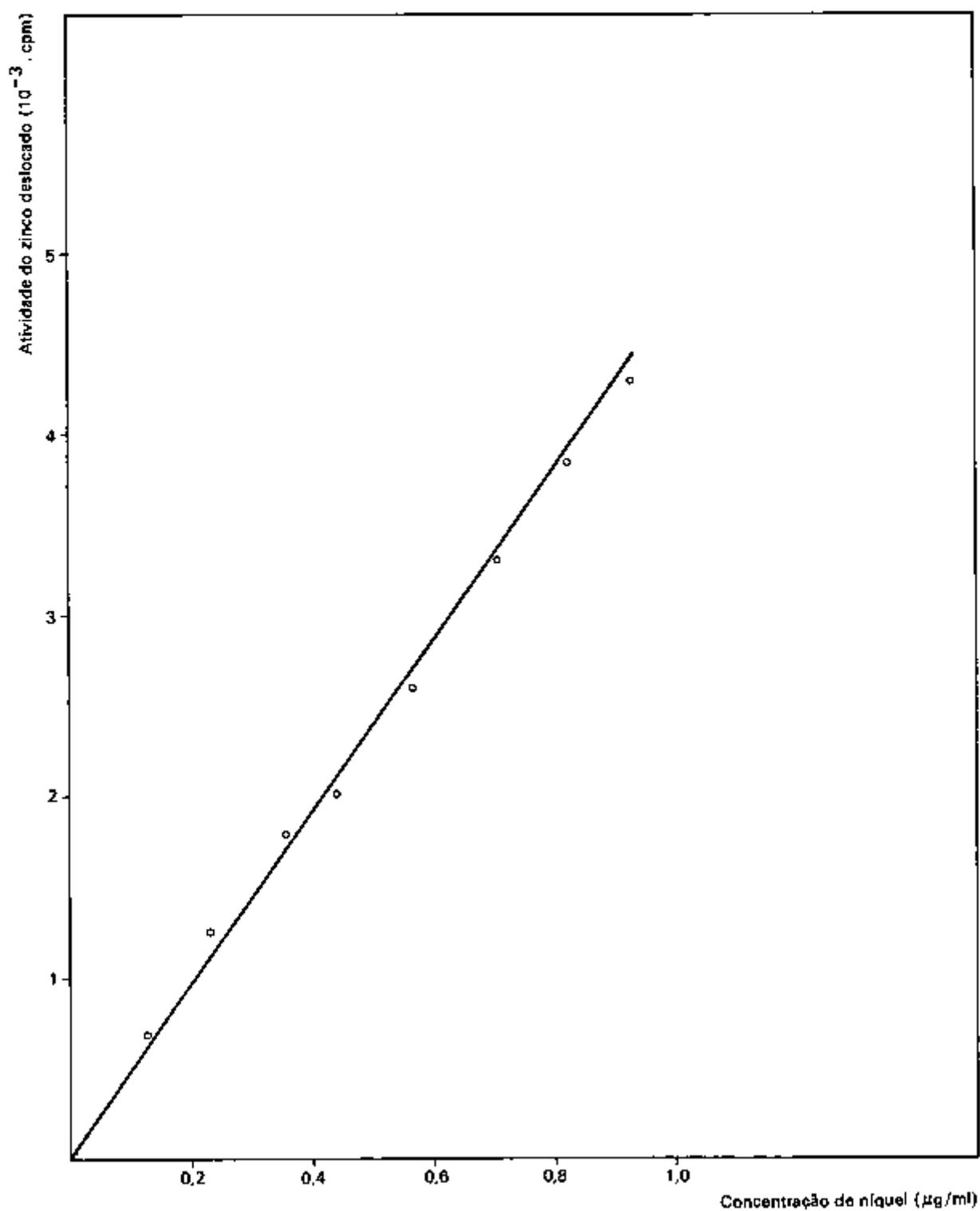
Frequência de agitação = 90 agitações/min

Tempo de agitação durante a extração = 2 min

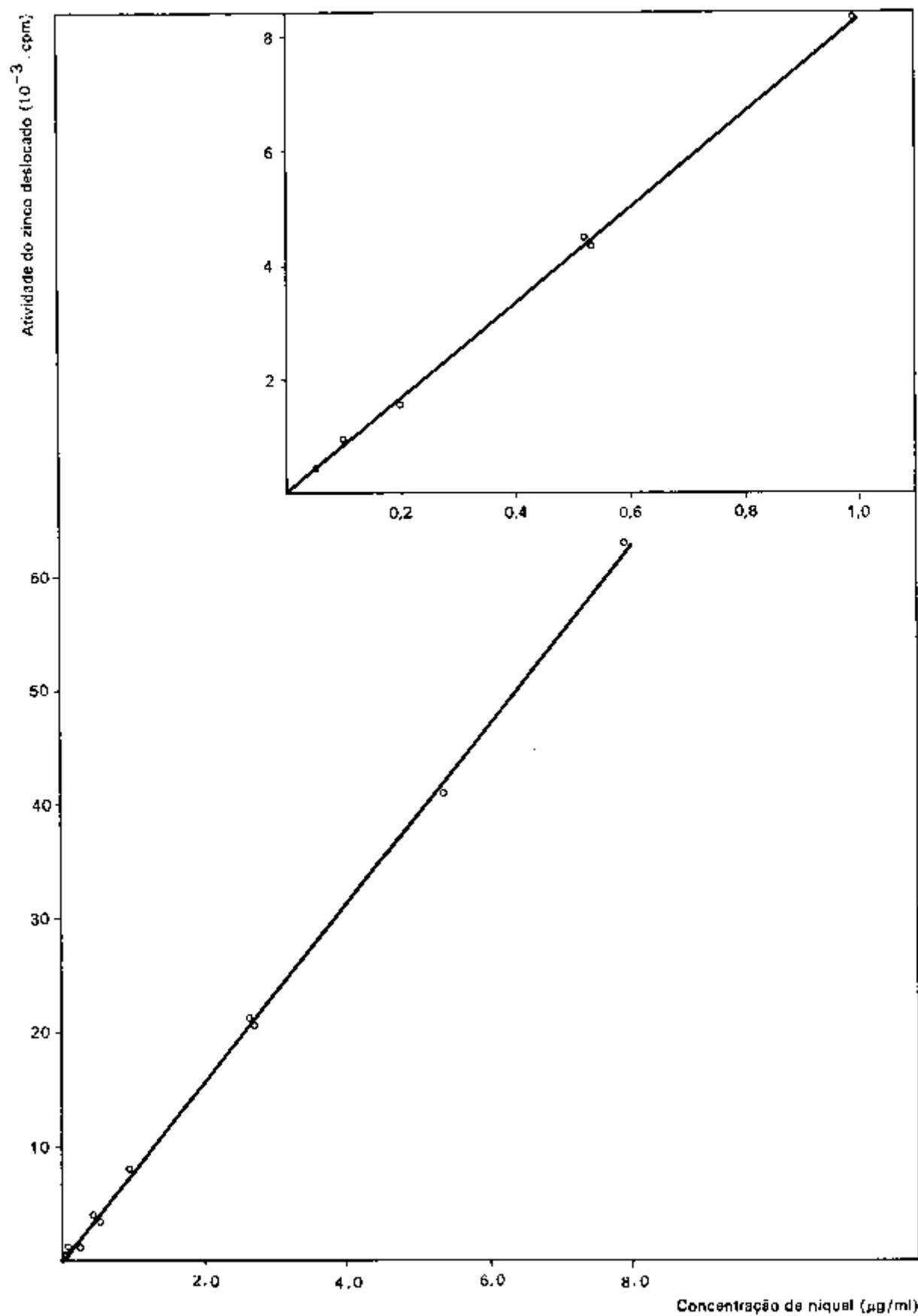
Volume da fase aquosa = volume da fase orgânica = 5 ml

Atividade específica do zinco radioativo = $4,6 \cdot 10^8$ cpm/mmol

FIGURA III.3
Curva Padrão : Atividade do Zinco Deslocado
em Função da Concentração de Níquel.



Curva Padrão : Atividade do Zinco Deslocado em Função da Concentração de Níquel.



III.6 Determinação da Precisão e Exatidão do Método

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

III.6.1 Desvio Padrão

O desvio padrão foi calculado através da fórmula

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

onde temos:

x_i - valores experimentais

\bar{x} - valor da média

n - número de determinações

III.6.2 Desvio Padrão da Média

O desvio padrão da média foi calculado aplicando a fórmula

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

III.6.3 Desvio Padrão Relativo

O desvio padrão relativo foi calculado pela expressão

$$S_{rel} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$$

Para se ter uma idéia da exatidão dos resultados obtidos, calculou-se o erro relativo pela fórmula

$$\text{erro relativo} = \frac{\bar{x} - \mu}{\bar{x}} \cdot 100$$

onde μ é o valor real da grandeza. O valor de μ é conhecido quando se conhece a massa de níquel utilizada.

Este estudo foi realizado para os resultados obtidos com tres concentrações de níquel a saber: $4,6 \cdot 10^{-6} \text{M}$; $1,3 \cdot 10^{-5} \text{M}$; $3,6 \cdot 10^{-5} \text{M}$ e para os resultados obtidos nas provas em branco.

Na Tabela III.9 se encontram os resultados obtidos.

TABELA III.9

Estudo da Precisão e Exatidão do Método

Atividade do zinco deslocado (cpm) $CN_i = 4,6 \cdot 10^{-6} M$	Atividade do zinco deslocado (cpm) $CN_i = 1,3 \cdot 10^{-5} M$	Atividade do zinco deslocado (cpm) $CN_i = 3,6 \cdot 10^{-5} M$	Atividade da prova em branco (cpm)
1958	4274	14143	20534
1845	3844	14083	20395
1852	3482	13918	19076
1804	3882	14147	20368
		13660	
$n = 4$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 4$
$\bar{x} = 1865$	$\bar{x} = 3870$	$\bar{x} = 13990$	$\bar{x}_B = 20093$
$s = 66$	$s = 324$	$s = 207$	$s = 682$
$s_{\bar{x}} = 33$	$s_{\bar{x}} = 162$	$s_{\bar{x}} = 92$	$s_{\bar{x}_B} = 341$
$S_{rel} = 3,5\%$	$S_{rel} = 8,0\%$	$S_{rel} = 1,5\%$	$S_{rel} = 3,4\%$
$erro_{rel} = 1,0\%$	$erro_{rel} = 2,1\%$	$erro_{rel} = 5,8\%$	

ESTUDO DE INTERFERÊNCIAS

Um dos problemas bastante graves que surge na aplicação do método estudado é o de interferências. Essas interferências são devidas à presença de outros metais nas amostras que se desejam analisar.

Esses metais complexam com o EDTA, deslocando o zinco do seu complexo Zn-EDTA ou, quando presentes em altas concentrações, interferem na extração completa do zinco deslocado. A solução de ditizona em tetracloreto de carbono pode extrair preferencialmente o metal interferente, em lugar do zinco deslocado, todas as vezes que este interferente formar com a ditizona um complexo com constante de extração maior que a do ditizonato de zinco.

No presente trabalho foi realizado um estudo sobre a possibilidade de analisar o níquel em presença desses elementos interferentes por dois métodos, a saber:

- usando agentes mascarantes
- por separação prévia do níquel dos demais elementos interferentes.

O primeiro método, em que se utilizam agentes mascarantes, consistiu em escolher um reagente conveniente que evita a reação do metal interferente com o reagente radioativo Zn-EDTA. O agente mascarante adicionado pode agir no metal interferente de várias maneiras, sendo as mais comuns pela formação de complexos bastante estáveis ou pela mudança no estado de oxidação do elemento interferente.

Portanto os mascarantes a serem utilizados no presente trabalho devem apresentar constantes de formação com os metais interferentes, maiores que as constantes de formação desses últimos com o EDTA, ou devem ocasionar a mudança de valência do metal, de modo a evitar a complexação com EDTA.

Por outro lado, o agente mascarante não deve reagir com o níquel presente e tampouco com o zinco deslocado.

O segundo método examinado consistiu em efetuar uma separação química prévia entre o níquel e os demais elementos presentes na amostra. Foi utilizado um processo analítico capaz de fornecer no final da separação o níquel em uma forma química adequada (ion Ni^{2+}), para o prosseguimento do método.

O método de separação que se adotou, foi apresentado por Sandell ⁽⁷⁾; o procedimento experimental se acha descrito no item IV.4 deste Capítulo.

Este método analítico deve ser tal que as perdas de níquel durante o processamento sejam mínimas, a fim de proporcionar bom rendimento na separação e subsequente determinação satisfatória do níquel. Além disso os reagentes utilizados na separação prévia devem ser isentos de qualquer impureza de níquel.

IV.1 Aplicação do Método na Presença de Metais Interferentes

Como o estudo da interferência de todos os metais existentes seria bastante moroso, foram escolhidos no presente trabalho alguns elementos que aparecem com maior frequência em análises de amostras que contem níquel.

O critério de escolha levou em conta também a constante de formação do complexo formado entre o elemento interferente e o EDTA, isto é, foram escolhidos os metais com valores de constante de formação da mesma ordem de grandeza ou maiores que a do complexo Zn-EDTA. Os valores para as constantes de formação dos complexos desses metais com EDTA são encontrados no Capítulo II, item II.3.3, do presente trabalho.

IV.2 Equipamentos, Reagentes e Soluções

Os equipamentos usados para este estudo foram os mesmos já descritos no Capítulo III, item III.1.2.

Os reagentes de grau analítico utilizados, além dos já citados no Capítulo III, item III.1.1 foram os seguintes:

IV.2.1 Reagentes Utilizados no Preparo das Soluções de Metais Interferentes

Sulfato de magnésio
Sulfato de manganês
Nitrato de cobalto (II)
Cloreto de cobre (II)
Cloreto de cádmio
Estanho metálico
Sulfato de alumínio
Cloreto de cromo (III)
Nitrato de ferro (III)
Óxido de lantânio

IV.2.2 Reagentes Utilizados no Preparo das Soluções de Agentes Mascarantes

Ácido ascórbico
Fluoreto de sódio
Tartarato duplo de sódio e potássio
Tiouréia

IV.2.3 Reagentes Utilizados na Separação Analítica do Níquel

Citrato de sódio
Clorofórmio
Dimetilglioxima
Etanol

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

Foram dissolvidos em água os seguintes sais: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; obtendo-se soluções de concentração final de 1 mg do metal por ml de solução.

As soluções de lantânio e de estanho foram preparadas dissolvendo o óxido de lantânio e o estanho metálico com gotas de ácido clorídrico 37% sob aquecimento e depois diluindo com água destilada. Foram obtidas soluções de concentração 0,03 mg de lantânio por ml de solução e 6,0 mg de estanho por ml de solução respectivamente.

IV.3 Estudo da Aplicação do Método na Presença de Interferentes e de Agentes Mascarantes

Os experimentos para este estudo foram realizados praticamente de maneira análoga à descrita no Capítulo III, item III.4. A pequena modificação efetuada foi o emprego de soluções padrão de níquel contendo os vários metais interferentes e a adição de agentes mascarantes no início do processamento.

Os metais interferentes estudados foram: Mg^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} e La^{3+}

Para a análise do níquel em presença do cátion Mg^{2+} , não foi utilizado nenhum agente mascarante, mas para o caso de amostras contendo os cátions Al^{3+} , Fe^{3+} e La^{3+} , foi usado como agente mascarante o fluoreto de sódio. Os agentes mascarantes tiouréia, tartarato duplo de sódio e potássio e ácido ascórbico foram utilizados, respectivamente, na determinação do níquel na presença dos cátions Cu^{2+} , Sn^{2+} e Cr^{3+} .

Estes agentes mascarantes foram utilizados também por German e colaboradores (8) no seu trabalho de determinação de níquel pelo método em estudo.

Na Tabela IV.1 se encontram os resultados dos experimentos efetuados na presença de elementos interferentes e também os resultados obtidos para as mesmas determinações na presença de agentes mascarantes.

TABELA IV.1

Resultados das Atividades do Zinco Deslocado na Presença de Elementos Interferentes e Agentes Mascaramentes

Massa do interferente	Massa do mascarante	Atividade *A(cpm)	Atividade **B(cpm)
—	—	4859	—
1 mg de Mg ²⁺	—	5411	—
1 mg de Cu ²⁺	100 mg tiouréia	20343	10029
0,6 mg de Sn ²⁺	102 mg tartarato de sódio e potássio	750	5136
1 mg de Al ³⁺	50 mg fluoreto de sódio	80817	4982
1 mg de Cr ³⁺	100 mg ácido ascórbico	15177	11337
1 mg de Fe ³⁺	4,5 mg fluoreto de sódio	105755	164368
0,03 mg de La ³⁺	0,91 mg fluoreto de sódio	27549	7017

*A = atividade do zinco deslocado, sem o uso de agente mascarante

**B = atividade do zinco deslocado, com o uso de agente mascarante

Condições Experimentais :

Concentração do Zn-EDTA = $9,5 \cdot 10^{-4} M$

Concentração do níquel = $1,6 \cdot 10^{-5} M$

Concentração da ditizona = $10^{-3} M$

pH da fase aquosa = 4,70

Volume da fase aquosa = Volume da fase orgânica = 5 ml

Atividade específica do reagente radioativo = $3,3 \cdot 10^8$ cpm/mmol

IV.4 Estudo da Aplicação do Método após a Separação Prévia do Níquel

Como a determinação direta do níquel na presença de elementos interferentes, usando agentes mascarantes não conduziu a bons resultados, tentou-se uma separação prévia entre o níquel e os demais metais presentes na amostra, antes da reação com o quelato de zinco.

O procedimento experimental utilizado para essa separação foi o seguinte:

Para cada interferente estudado, prepararam-se cerca de 10 ml de uma solução contendo níquel (de concentração da ordem de $10^{-5}M$) e 0,03 mg a 1 mg do metal interferente. A esta solução foi adicionada solução de hidróxido de amônio concentrado em excesso. Desta maneira os hidróxidos dos metais interferentes que são insolúveis foram precipitados.

O precipitado obtido foi separado por centrifugação de cerca de 10 minutos e posterior filtração usando papel de filtro Whatman n.º 42. O filtrado foi colhido num tubo de ensaio de 40 ml. O precipitado obtido foi lavado com solução de hidróxido de amônio 0,5M e esta água de lavagem foi misturada com o filtrado inicial.

Acidulou-se o filtrado e adicionaram-se 5 ml de citrato de sódio 10%. A solução obtida foi a seguir neutralizada com solução de hidróxido de amônio concentrado, obtendo-se no final uma solução de pH maior que 7,5.

Esta solução foi misturada com 2 ml de solução de dimetilgloxima em etanol 1% e transferida para um funil de separação. Após a mistura das soluções foi feita a extração com duas porções de 3 ml de clorofórmio, com agitação de 30 segundos para cada adição de clorofórmio.

Para eliminar o cobalto e o cobre, a solução orgânica resultante foi lavada duas vezes com 5 ml de hidróxido de amônio 0,5M. Para obter o níquel no seu estado iônico livre (Ni^{2+}) foi feita uma nova extração, pela agitação de um minuto do extrato

orgânico com 5 ml de ácido clorídrico 6 M. A solução clorídrica contendo o níquel foi aquecida até secura para eliminar o ácido em excesso e depois dissolvida em 10 ml ou 25 ml de água destilada.

As amostras obtidas desta maneira foram então usadas para a reação de deslocamento com o quelato de zinco radioativo. O procedimento subsequente foi idêntico ao que se acha descrito no Capítulo III, item III.4.

Os resultados encontrados se acham na Tabela IV.2.

Nesta Tabela, que traz os resultados da determinação do níquel após a separação prévia dos elementos interferentes, o valor da primeira linha 3,76 μg é a massa do padrão de níquel utilizado em todos os experimentos.

TABELA IV.2

Resultados da Determinação do Níquel após Separação Química dos Elementos Interferentes

Massa do interferente	Massa do níquel determinado (μg)
—	3,77
1 mg de Mg^{2+}	3,66
1 mg de Mn^{2+}	2,99
1 mg de Co^{2+}	2,73
1 mg de Cu^{2+}	4,37
1 mg de Cd^{2+}	3,57
0,6 mg de Sn^{2+}	3,69
1 mg de Cr^{3+}	3,52
1 mg de Fe^{3+}	3,13
0,03 mg de La^{3+}	3,69

Condições experimentais :

Concentração do zinco-EDTA = $9,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$

Concentração de níquel = $1,3 \times 10^{-5} \text{M}$

Concentração da ditizona = 10^{-3}M

pH da fase aquosa = 4,70

Volume da fase aquosa = volume da fase orgânica = 5 ml

Atividade específica do reagente radioativo = $3,1 \cdot 10^8$ cpm/mmol

A discussão sobre os resultados obtidos nas Tabelas IV.1 e IV.2 será feita no **Capítulo V.**

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que, o uso de traçadores radioativos permite estudar uma aplicação analítica da reação de deslocamento entre o níquel e o zinco do complexo Zn-EDTA, para a determinação do níquel.

Inicialmente foi verificado que para a extração completa do zinco com solução de ditizona em tetracloreto de carbono é necessário que a concentração de ditizona seja pelo menos dez vezes maior que a concentração de zinco presente na fase aquosa. Observando os resultados da Tabela III.1, verifica-se que a extração do zinco, em solução de pH igual a 4,70 não é completa quando a relação entre as concentrações de ditizona e de zinco é baixa. Conclui-se que para a completa extração do zinco não se pode trabalhar com soluções de altas concentrações de zinco uma vez que a solubilidade da ditizona em tetracloreto de carbono é de $2,5 \times 10^{-3}$ M.

Por outro lado, os resultados das porcentagens de extração do zinco em função do pH da fase aquosa, constantes na Tabela III.2, mostram que a extração com solução de ditizona em tetracloreto de carbono é completa no intervalo de pH de 3,30 a 5,30.

Como foi observado no Capítulo III, item III.3.4, a separação entre o zinco livre e o zinco presente na forma Zn-EDTA, pela técnica de extração com solução de ditizona em tetracloreto de carbono é satisfatória, pois o complexo Zn-EDTA permanece na fase aquosa enquanto que o zinco livre é totalmente extraído para a fase orgânica.

Com relação aos resultados da atividade do zinco deslocado obtidos para diferentes tempos de agitação (ver Tabela III.3 e Figura III.2) deve-se notar que, apesar desses experimentos terem sido executados à temperatura de 40°C, é necessária uma agitação de pelo menos 30 minutos para que a reação de deslocamento do zinco do Zn-EDTA pelo níquel seja completa.

O estudo da influência do tempo de agitação na extração (ver Tabela III.5) mostra que nas condições experimentais empregadas, dois minutos de agitação são suficientes para a extração total do zinco para a fase orgânica.

Como a reação de formação de complexos entre íons metálicos e agentes complexantes depende do pH, foi necessário realizar uma série de experimentos com diferentes valores de pH da fase aquosa. Conforme mostram os resultados da Tabela III.4, a atividade do zinco-65 nas provas em branco diminui com o pH, o que indica que a complexação do zinco com o EDTA é favorecida pela diminuição da acidez do meio. Por outro lado, os resultados referentes à atividade do zinco deslocado mostram que a faixa de pH conveniente para o completo deslocamento do zinco do quelato Zn-EDTA pelo níquel está situada no intervalo de pH de 4,5 a 4,8. Há portanto uma concordância entre os resultados obtidos no presente trabalho e os obtidos por German e colaboradores⁽⁸⁾.

Os experimentos relacionados com a determinação do rendimento da reação de deslocamento em função da relação entre as concentrações do reagente radioativo (Zn-EDTA) e do níquel (Tabela III.6) mostram que um aumento desta relação provoca um aumento no rendimento da reação. Assim sendo, foi escolhida em todos os experimentos uma concentração de Zn-EDTA no mínimo 50 vezes maior que a concentração de níquel.

Com relação ao estudo da influência da temperatura no rendimento da reação de deslocamento, cujos resultados se acham mencionados no Capítulo III, item III.6, deve-se salientar a diferença entre os resultados obtidos no presente trabalho e os resultados de German e colaboradores⁽⁸⁾. Esta discrepância pode ser atribuída a possíveis diferenças nas condições experimentais adotadas pelos dois autores.

Relativamente aos resultados obtidos para a construção da curva padrão: atividade do zinco deslocado em função da concentração de níquel (ver Tabelas III.7 e

III.8 e Figuras III.3 e III.4), conclui-se que quantidades da ordem de 0,1 microgramas de níquel podem ser determinadas pelo método proposto. Quantidades inferiores também podem ser determinadas por este método, bastando para isso a utilização do mesmo reagente radioativo com atividade específica maior. Nota-se aqui a grande vantagem de se trabalhar com traçadores radioativos, pois a sensibilidade pode ser aumentada pela simples irradiação do zinco numa posição do reator onde o fluxo de neutrons é mais alto. De qualquer maneira os resultados apresentados mostram a alta sensibilidade do método em estudo.

German e colaboradores⁽⁸⁾ afirmam que a sensibilidade do método é cerca de 10 vezes maior que a sensibilidade do método espectrofotométrico e talvez maior do que a sensibilidade normalmente obtida pela análise por ativação com neutrons.

A quantidade de níquel determinada em vários trabalhos que utilizam a técnica espectrofotométrica oscila ao redor de 5 microgramas⁽⁷⁾. Já no caso da determinação do níquel pela análise por ativação, Yule⁽²⁷⁾, irradiando 0,18 microgramas de níquel (num fluxo de neutrons térmicos de $4,3 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2 \text{ seg}$) durante 1 hora, obteve uma contagem de apenas 10 cpm. Essa medida de atividade do níquel-65 foi obtida pelo pico de 1,49 MeV, usando um multinanalizador de 400 canais, acoplado a um detetor de NaI(Tl) de 7,5 centímetros por 7,5 centímetros.

A linearidade do método pode ser constatada pela distribuição dos pontos experimentais cujos gráficos estão representados nas Figuras III.3 e III.4. Observa-se que a relação entre a atividade do zinco deslocado e a concentração de níquel é linear ao longo do intervalo considerado.

Para verificar se a ordenada da reta na origem (b), pode ser tomada como igual a zero, dentro de um certo nível de confiança, foram feitos os estudos do teste "t" de "Student"⁽²⁶⁾. Verifica-se através do teste, que dentro do nível de confiança

de 95%, o "b" pode ser considerado igual a zero. Isto indica que o método não apresenta um erro sistemático.

Pelos valores dos desvios padrões relativos apresentados na Tabela III.9, pode-se avaliar a precisão da análise e conseqüentemente a reprodutibilidade do método. Observa-se que o valor máximo encontrado para o desvio padrão relativo é de 8,0%, o que implica em uma boa precisão, considerando que se trata de análise de traços.

No que diz respeito à exatidão do método, medida através dos erros relativos (ver Tabela III.9), obtiveram-se sempre valores inferiores a 5,8%, o que é também perfeitamente aceitável, especialmente quando se trata de análises de micro quantidades.

Segundo Mc Farren e colaboradores⁽²⁸⁾, o erro total de um método analítico pode ser calculado pela seguinte expressão

$$\text{erro total} = \frac{d + 2s}{\mu} \cdot 100$$

em que:

d = valor absoluto do erro médio

s = desvio padrão

μ = valor real

O autor divide os métodos em três categorias:

excelentes - quando o erro total é de 25% ou menos

aceitáveis - quando o erro total é de 50% ou menos

inaceitáveis - quando o erro total é maior do que 50%.

Os valores do erro total determinados para cada uma das três concentrações de níquel ($4,6 \cdot 10^{-6} \text{M}$; $1,3 \cdot 10^{-5} \text{M}$ e $3,6 \cdot 10^{-5} \text{M}$) são respectivamente 8%, 15% e 8%.

Conclui-se que o método analítico é excelente para a determinação de traços de níquel, de acordo com o critério de Mc Farren.

No Capítulo IV foi feito um estudo sobre o problema de interferências. Na Tabela IV.1 se acham os resultados da análise do padrão de níquel contendo os seguintes íons metálicos interferentes: Mg^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} e La^{3+} . Os resultados obtidos para a atividade do zinco deslocado sem o uso de agentes mascarantes, demonstram que todos os elementos estudados interferem na determinação do níquel, com exceção do magnésio. Este último não interfere, pois a constante de formação do complexo Mg-EDTA ($\log K_f = 8,69$)⁽¹⁶⁾ é muito menor do que a constante de formação do complexo Zn-EDTA ($\log K_f = 16,50$)⁽¹⁶⁾. No caso do estanho verificou-se que na ausência de agente mascarante há formação de precipitado na solução aquosa devido à hidrólise do estanho.

Conclui-se que a atuação dos agentes mascarantes não é satisfatória no caso do íon de Fe^{3+} , mas para os demais elementos interferentes, a adição conveniente desses agentes pode eliminar o problema de interferências.

Na Tabela IV.2 se encontram os resultados da análise do padrão de níquel após a separação dos elementos interferentes. Resultados ligeiramente inferiores ao padrão são devidos provavelmente a perdas de níquel durante a separação química; resultados ligeiramente superiores são consequência da separação incompleta do elemento interferente.

Concluindo, pode-se afirmar que a técnica de separação prévia utilizada é bastante conveniente para a análise do níquel pelo método estudado.

Em resumo, os resultados obtidos neste trabalho demonstram que o método estudado pode ser aplicado satisfatoriamente na análise de traços de níquel mesmo em laboratórios que não dispõem de reatores nucleares, pois o fornecimento de traçador de zinco-65 (de meia vida longa) de alta atividade específica é suficiente para analisar um número muito grande de amostras contendo níquel.

- (1) COOPER, M.D. Spectrophotometric determination of nickel in aluminum alloys. *Anal. Chem.*, Washington D.C., **23**:880-3, 1951.
- (2) GREEN, T.E. Solvent extraction and spectrophotometric determination of nickel in high purity tungsten or tungsten trioxide. *Anal. Chem.*, Washington D.C., **37**:1595-6, 1965.
- (3) BRUNNOCK, J.V.; DUCKWORTH, D.F. & STEPHENS, G.C. Analysis of beach pollutants. *J. Inst. Petrol.*, London, **54**:310-3, 1968.
- (4) KENIGSBERG, M. & STONE, I. Determination of traces of nickel in malt beverages. *Anal. Chem.*, Washington D.C., **27**:1339-40, 1955.
- (5) ABDEL-RASSOUL, A.A. & WAHBA, S.S. Purity control of uranium by neutron activation assay. II-Determination of manganese, nickel and copper. *Talanta*, Pergamon Press Ltd, Northern Ireland, **13**:1061-7, 1966.
- (6) BHAT, I.S.; IYER, R.S. & CHANDRAMOULI, S. Method for separation and measurement of nickel-63 in environmental samples. *Anal. Chem.*, Washington D.C., **48**:224, 1976.
- (7) SANDELL, E.B. *Colorimetric determination of traces of metals*. 3.^o ed., New York, Interscience publishers Inc., 1959. v.3., p. 672-3.
- (8) GERMAN, R.A.; HAMILTON, D.L. & MENON, M.P. Radioactive-tracer displacement method for the determination of small quantities of nickel. *Anal. Chem.*, Washington D.C., **47**:658-61, 1975.
- (9) MOORE, F.L. Novel radiotracer method for fluoride determination. *Anal. Chem.*, Washington D.C., **35**:1032-4, 1963.

- (10) KENNEY, J.E. & MENON, M.P. Determination of traces of phosphorus by a radiomolybdenum method. **Anal. Chem.**, Washington D.C., **44**:2093-5, 1972.
- (11) CURRY, J. & MENON, M.P. Determination of traces of mercury using radioactive zinc dithizonate as a reagent. **J. Radioanal. Chem.**, Lausanne, **34**:319-27, 1976.
- (12) MENON, M.P. A radioreagent method of analysis of boron in sub-microgram range. **J. Radioanal. Chem.**, Lausanne, **14**:63-70, 1973.
- (13) MENON, M.P. A radioreagent method for the determination of traces of bismuth. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, **64**:151-5, 1973.
- (14) LISICKI, N.M. & BOLTZ, D.F. Ultraviolet spectrophotometric determination of bismuth by iodide and thiourea methods. **Anal. Chem.**, Washington D.C., **27**:1722-4, 1955.
- (15) SCOTT, W.W. **Standard methods of chemical analysis**. 5.th ed., New Jersey, D. Van Nostrand Company, Inc., 1939. v.1, p. 614-28.
- (16) WELCHER, F.J. **The analytical uses of ethylenediaminetetraacetic acid**. New Jersey, D. Van Nostrand Company, Inc., 1958. p. 6-9.
- (17) ALIMARIN, I.P. Kinetics of complex formation of metals with organic ligands in analytical chemistry. **Pure Appl. Chem.**, London, **34**:1-9, 1973.
- (18) HAMILTON, D.L. & MENON, M.P. A kinetic study of the displacement reaction between nickel (II) and zinc-ethylenediaminetetraacetate by a radiometric method. **J. Radioanal. Chem.**, Lausanne, **33**:163-73, 1976.
- (19) MARGERUM, D.W. & BYDALEK, T.J. Multidentate ligand kinetics. II-Zinc(II) and ethylenediaminetetraacetatonickelate (II) with copper (II) catalysis. **Inorg. Chem.**, Easton, **1**:852-6, 1962.

- (20) SILLÉN, L.G. & MARTELL, A.E. **Stability constants of metal-ion complexes**. 2.^o ed., London, Burlington House, 1971. p. 709.
- (21) FLASCHKA, H. **EDTA titrations, an introduction to theory and practice**. London, Pergamon Press, 1959. p. 22-6.
- (22) STARY, J. **The solvent extraction of metal chelates**. New York, Pergamon Press, 1964. p. 136-9.
- (23) HONAKER, C.B. & FREISER, H. Kinetics of extraction of zinc dithizonate. **J. Phys. Chem.**, Easton, **66**:127-30, 1962.
- (24) OHLWEILER, O.A. **Química analítica quantitativa.**, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 1974. v.2, p. 502-3.
- (25) ATALLA, L.T. **Dados nucleares de alguns radioisótopos úteis em espectrometria de raios gama e em análise por ativação**. Informações IEA n.^o 10, 1968.
- (26) NALIMOV, V.V. **The application of mathematical statistics to chemical analysis.**, Reading Mass., Addison-Wesley, 1963.
- (27) YULE, H.P. Experimental reactor thermal-neutron activation analysis sensitivities. **Anal. Chem.**, Washington D.C., **37**:129-32, 1965.
- (28) Mc FARREN, E.F.; LISHKA, R.J. & PARKER, J.H. Criterion for judging acceptability of analytical methods. **Anal. Chem.**, Washington D.C., **42**:358-65, 1970.