

# D.2.1

## Química Analítica

01-D.2.1

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE ÍONS SULFATOS EM AMOSTRAS DE ÁGUAS Maria Isabel Vallilo ( Instituto Adolfo Lutz - São Paulo) e Elisabeth de Oliveira (Instituto de Química da Universidade de São Paulo)

Um dos elementos mais largamente distribuído na natureza é o enxofre na forma de sulfato. Vários métodos têm sido citados na literatura para a determinação de sulfato em águas. O presente trabalho propõe um método simples e com sensibilidade adequada para determinação espectrofotométrica na região do visível de íons sulfatos em amostras de água, baseado na diminuição de absorção de íons ferro (III), pela complexação com íons sulfato. Esta diminuição de absorção é decorrente da formação dos complexos  $\text{FeSO}_4^+$  e  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$  incolores, e mostrou-se ser diretamente proporcional à concentração de íons sulfato adicionados na faixa de 0 a 3,0 mg/ml. Utilizando-se amostras sintéticas de água estudou-se a recuperação e possíveis interferentes, a recuperação foi entre 95-100% e  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na concentração de 250 mg/l não interferem. Os resultados obtidos para amostras de poço coletadas por técnicos especializados e da rede de abastecimento estão dentro do limite permitido por lei que é de 0,25 mg/ml. Para amostras de rio e mar, nossos valores de 0,52 mg/ml e 2,32 mg/ml respectivamente, estão de acordo com dados apresentados na literatura: rios (0,015-1,80 mg/ml) e mar (2,68 mg/ml).

02-D.2.1

EMPREGO DA ENTALPIA DE DILUIÇÃO NA DETERMINAÇÃO DA PORCENTAGEM DE ETANOL EM AGUARDENTE DE CANA E ALCOOL COMBUSTÍVEL HIDRATADO. Francisco Gurgel de Azevedo, Glícia Maria Galvão Damasceno e Maria do Socorro Medeiros Cabral ( Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte ).

O sistema etanol-água está sendo estudado através de medidas de variação de entalpia de diluição. Como aplicação deste estudo, a porcentagem de etanol em álcool combustível hidratado ou aguardente de cana pode ser determinada. As medidas são efetuadas empregando-se um titulador termométrico geminado, que inclui uma bureta de vazão constante, dois frascos de Dewar, dois termistores, dois agitadores magnéticos, uma ponte de Wheatstone e um registrador potenciométrico. Em um dos frascos de Dewar adiciona-se o material a ser analisado, enquanto o outro funciona como referência. O experimento consiste em adicionar 2,00 ml da amostra em 50,00 ml de água, obtendo-se registro gráfico da diferença de potencial que ocorre devido à variação de temperatura quando da formação da solução. Experimentos envolvendo soluções aquosas de etanol numa grande faixa de concentrações permitem ajustar equação que relaciona concentração com diferença de potencial. Assim, o valor de diferença de potencial obtido num determinado experimento pode ser relacionado com a porcentagem (em massa ou em volume) de etanol contida na amostra. Os resultados experimentais envolvendo seis amostras, apresentam reprodutibilidade, em termos de estimativa do desvio padrão, da ordem de 0,1%. O tempo para a obtenção de um sinal de diferença de potencial (tempo de resposta) é menor que 1 min. CNPq/PADCT.

03-D.2.1

"ESTUDO DA DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO EM MATERIAIS GEOLÓGICOS PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO". Elizabeth Mizue Miura e Mitiko Saiki (Divisão de Radioquímica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP).

As determinações de molibdênio fornecem informações de grande interesse na geoquímica, na agricultura bem como na exploração de seus minérios. No presente trabalho, estudou-se a determinação de Mo pelo método de análise por ativação visto que esse método não tem sido utilizado rotineiramente na análise desse elemento em materiais geológicos devido ao problema de interferências. O estudo foi realizado efetuando-se irradiações com nêutrons térmicos e epitérmicos no reator IEA-R1 e medindo-se a atividade do  $^{99}\text{Mo}$  no detector de Ge(Li) ligado a um multianalisador de raios gama de

4096 canais. Para separar Mo dos elementos interferentes como U, Na, Fe e lantanídeos foi utilizada uma coluna de resina aniónica. Foram examinadas as condições adequadas para esta separação, obtendo-se para pH = 2,0 em meio clorato uma recuperação de (93±3)% de Mo e praticamente todo U passa para efluente. Na análise de Mo em amostras contendo interferentes  $^{59}\text{Fe}$  e  $^{141}\text{Ce}$  obteve-se uma precisão de 4,8% e um erro relativo de 2,6%. No exame da interferência de U foi verificado que na irradiação com nêutrons térmicos, 1 µg de U produz, por fissão, a mesma atividade produzida por 0,84 µg de Mo. Na irradiação com nêutrons epitérmicos esse valor passa para 0,038 µg de Mo. Concluiu-se que é possível determinar Mo na presença de U pelo método puramente instrumental de ativação fazendo-se correção devida à fissão de  $^{235}\text{U}$ , porém, a possibilidade desta determinação depende da relação entre os teores de Mo e U. Os interferentes na análise de Mo em materiais geológicos foram eliminados por meio da ativação com nêutrons epitérmicos e ainda com separação química. O método desenvolvido está sendo aplicado na análise de rocha uranífera de Poços de Caldas-MG. A sensibilidade do método para determinação quantitativa de Mo, na ausência de interferentes é de  $1,4 \times 10^{-2}$  µg.

04-D.2.1 "ANÁLISE DE IMPUREZAS AO NÍVEL DE TRAÇOS EM MATRIZES DE NIÓBIO METÁLICO PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS INSTRUMENTAL". Deborah Inês Teixeira Fávoro, Marina Beatriz Agostini Vasconcellos e Claudio Santos (Divisão de Radioquímica - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Sao Paulo; Instituto de Física da UNICAMP).

O interesse na obtenção de nióbio de alta pureza tem aumentado em consequência da necessidade deste material nas tecnologias de vácuo e de altas temperaturas, e do grande potencial no campo da energia atômica. O Brasil possui as maiores reservas mundiais de nióbio, sendo ele extraído de pirocloros e purificado em várias etapas até se chegar ao nióbio eletrolítico. Após a purificação, é importante que se disponha de procedimentos adequados para a análise das impurezas presentes no nióbio metálico, principalmente impurezas de tântalo e tungstênio. Isso nem sempre é fácil, devido aos baixos teores encontrados, que podem estar abaixo dos limites de detecção da maioria dos métodos analíticos. Estabeleceu-se, no presente trabalho, um método de análise de impurezas, a níveis de partes por milhão, em amostras de nióbio eletrolítico e não eletrolítico, utilizando-se o método de análise por ativação com nêutrons seguido de espectrometria  $\gamma$  de alta resolução. Determinam-se os elementos Al, Na, Mn, Cl e In a níveis de ppm e Y ao nível de porcentagem, não destrutivamente, após irradiações curtas, de 1 a 20 minutos, das amostras sob um fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{11}$  nêutrons  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP e medindo-se a atividade de seus respectivos radioisótopos por espectrometria  $\gamma$ , usando um detector de Ge(Li), acoplado a um analisador de 4096 canais. Sob um fluxo de  $10^{12}$  nêutrons  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  e com um tempo de irradiação de 8 horas, determinam-se os elementos Ta, Cr e W, a níveis de ppm.

05-D.2.1 "DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO E SELÊNIO EM AMOSTRAS DE ALIMENTOS PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS". Vera Akiko Maihara e Marina Beatriz Agostini Vasconcellos (Divisão de Radioquímica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Sao Paulo)

O presente trabalho faz parte de um projeto financiado pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), dentro de um programa coordenado de pesquisas sobre aplicações de técnicas nucleares para a análise de elementos tóxicos em alimentos. Esse programa tem como objetivo obter dados dos níveis dos elementos potencialmente tóxicos presentes nos alimentos mais consumidos em diversos países. Como primeira parte desse trabalho é aplicado o método de análise por ativação com nêutrons para determinar as concentrações dos elementos mercúrio e selênio em padrões biológicos (Bovine Liver e Bowen's kale). Como esses elementos estão presentes a níveis extremamente baixos nesse tipo de matriz, é necessário fazer uso de um processo de separação radioquímica, devido às altas atividades de alguns radioisótopos interferentes que se formam a partir dos elementos constituintes da amostra. O procedimento de separação química utilizado é baseado na digestão da amostra irradiada em mistura de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  130 vol., em sistema fechado. Após destilação dos brometos de selênio e mercúrio, o selênio é precipitado sob a forma elementar e o mercúrio como sulfeto, a partir da solução já isenta de selênio. Obteve-se rendimentos de separação médios de 97,3%, quando se usou o pico de 279 keV do  $^{203}\text{Hg}$  e 97,1%, usando o pico de 77 keV do  $^{197}\text{Hg}$ . Para o selênio, o rendimento médio foi de 99,5%, medindo o pico de 279 keV do  $^{75}\text{Se}$ . Foram realizadas 4 análises do padrão Bovine Liver utilizando esse processo de separação. As concentrações de Se obtidas foram da ordem de (0,60 a 0,77) µg/g, que estão próximos do valor certificado (0,71 µg/g). (AIEA).

06-D.2.1 "ESTUDO DE UM MÉTODO DE SEPARAÇÃO RADIOQUÍMICA PARA A DETERMINAÇÃO DE IRÍDIO EM MATERIAL GEOLÓGICO". Maria José Aguirre Armelin, Marina Beatriz Agostini Vasconcellos, Enio Bueno Pereira e Francisco Sircilli Neto. (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN-CNEN/SP; INPE - Sao José dos Campos).

A existência de concentrações anômalas de elementos do grupo da platina, principalmente irídio, em certas regiões da Terra, pode contribuir para confirmar a hipótese do impacto de asteroide sobre a Terra, que teria como consequência a extinção em massa, principalmente dos grandes répteis como os dinossauros. Um dos métodos mais adequados para a determinação de irídio é a análise por ativação com nêutrons, visto que o irídio tem uma alta seção de choque de ativação para nêutrons térmicos. Dando continuação ao trabalho desenvolvido por Sircilli Neto, Pereira e Vasconcellos, estudou-se um procedimento de separação radioquímica para a determinação de irídio em rochas sedimentares porque nessas rochas, os picos correspondentes ao irídio eram mascarados pelos picos dos ou-