

INIS BR-243

BR8510238

to

BR8510268

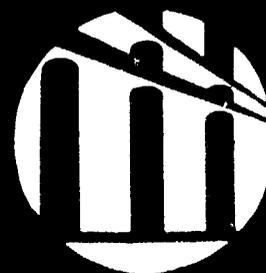
# 1º Encontro Nacional



## RESUMOS

Departamento de Química

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro



Temos a satisfação de apresentar os resumos dos trabalhos a serem mostrados em painéis no I ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA e III SIMPÓSIO DO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DA PUC/RJ.

Em 1981, na apresentação dos resumos dos trabalhos do II Simpósio do Departamento de Química da PUC/RJ, esperávamos "nos próximos anos transformar o Simpósio em um Congresso de Química Analítica". Na Reunião Anual da SBPC em julho deste ano, em Campinas, um grupo de químicos analíticos em uma reunião informal, decidiu apoiar a idéia de já em 1982 realizar o I Encontro Nacional de Química Analítica na PUC/RJ. Era opinião geral que a comunidade de químicos analíticos precisava urgentemente se conhecer, trocar idéias e identificar os problemas comuns.

Ficamos com o pesado encargo de em 4 meses organizar um primeiro encontro de dimensão nacional, sem nenhum recurso financeiro garantido. A primeira providência foi justamente solicitar recursos. Já havíamos, em junho, submetido um pedido de auxílio ao CNPq para realizar uma mesa-redonda sobre a química analítica durante o III Simpósio do Departamento de Química. Em agosto, recebíamos a resposta favorável do CNPq, bem como um cheque da Sra. Fritz Feigl. Depois viriam ainda apoios financeiros da FINEP e do CFQ. A VASP imprimiu o programa e forneceu os crachás. O Banco Itaú doou as pastas. A SBQ e a ABQ ajudaram na divulgação. A todos agradecemos.

Sendo um primeiro encontro, foi difícil imaginar o número de inscrições. Baseados nos números de resumos de química analítica nas reuniões anuais da SBPC, fizemos uma previsão otimista de 100 inscrições e cerca de 60 trabalhos. Hoje, distantes quinze dias do Encontro, há 167 pessoas e 136 trabalhos inscritos. Estamos agradavelmente surpresos e, diante desses números, pedimos desculpas antecipadas por problemas na organização. Por exemplo, apenas os 130 primeiros inscritos receberão pastas, apenas os 200 primeiros (se chegarmos até este número) receberão estes Resumos antes do Encontro.

Estão previstas duas mesas-redondas, uma sobre Pós-Graduação e outra sobre Graduação, 8 conferências, uma exibição de

vídeo cassete, exposição de instrumentos e livros, além da sessão de painéis. As conclusões do Encontro serão impressas em um documento que chamaremos de "Relatório do I Encontro Nacional de Química Analítica".

Queremos agradecer às funcionárias Maria Lígia Caraméz , Lícia Achcar Magalhães e Zélia Pereira de Albuquerque pelos serviços de secretaria.

Adilson José Curtius

Coordenador do I Encontro Nacional de Química Analítica

**COMISSÃO EXECUTIVA**

Adilson José Curtius, coordenador

Angela de Luca Rebelo

Antonio Horácio Miguel

**PATROCINADORES**

Regina Feigl

e

Associação Brasileira de Química

Banco Itaú S/A

Conselho Federal de Química

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e  
Tecnológico

Financiadora de Estudos e Projetos

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Sociedade Brasileira de Química

**I ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA**

*Dedicado à memória de FRITZ FEIGL*

**QUINTA-FEIRA, 18 de novembro**

**1. SESSÃO INAUGURAL**

09:00 horas, Auditório do RDC (PUC/RJ)

Abertura do I ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

Adilson J. Curtius (PUC/RJ), Coordenador do Encontro

Conferência: "A Vida e a Obra de Fritz Feigl"

Conferencista: Pe. Leopoldo Hainberger (PUC/RJ)

**2. MESA-REDONDA**

10:00 horas, Auditório do RDC (PUC/RJ)

PARTE I: PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ANALÍTICA

Coordenador: Angela de L. Rebello (PUC/RJ)

Participantes: Antônio C. Spínola Costa (UFBa)

Carol H. Collins (UNICAMP)

Clausius Lima (UnB)

Eduardo Neves (USP)

Norbert Miekeley (PUC/RJ)

Peregrino do Nascimento Neto (UFMG)

Temas a serem desenvolvidos: Linhas de pesquisa, corpo docente e discente, facilidades instrumentais, produção e problemas.

**3. CONFERÊNCIA**

14:00 horas, Auditório do RDC (PUC/RJ)

"A Importância da Química Analítica"

Conferencista: Paschoal Senise (USP)

Apresentador: Pe. Leopoldo Hainberger (PUC/RJ)

**4. MESA-REDONDA**

15:00 horas, Auditório do RDC (PUC/RJ)

**PARTE II: PROBLEMAS E PERSPECTIVAS DA QUÍMICA ANALÍTICA  
NO BRASIL**

Coordenador: Clausius Lima (UnB)

Participantes: Arlindo Rocha (FINEP)

Carlos P. Ferreira (CNEN)

Edgard P. de Cerqueira Netto (CENPES)

Eduardo M. Peixoto (FIOCRUZ)

Manoel M.M. Formiga (CNPq)

Pachoval Senise (USP)

Temas a serem abordados: Intercâmbios, confiabilidade e intercalibração, adequação das linhas de pesquisa, financiamento.

**SEXTA-FEIRA, 19 de novembro**

**1. MESA-REDONDA**

08:30 horas, Auditório do RDC (PUC/RJ)

**QUÍMICA ANALÍTICA NA GRADUAÇÃO: MELHORANDO OU PIORANDO?**

Coordenador: Antonio C. Spínola Costa (UFBa)

Expositor: Pércio Augusto M. Farias (PUC/RJ)

Participantes: Representantes de instituições de ensino superior e do MEC.

**2. CONFERÊNCIA**

10:30 horas, Auditório do RDC (PUC/RJ)

**"ICP/AES: Princípios, Aplicações e Tendências"**

Conferencista: Elías A.G. Zagatto (CENA)

Apresentador: Antônio H. Miguel (PUC/RJ)

**3. CONFERÊNCIA**

11:30 horas, Auditório do RDC (PUC/RJ)

"Química Analítica Nuclear: Desenvolvimentos e Perspectivas"

Conferencista: Norbert Miekeley (PUC/RJ)

Apresentador: Henrique Antonio de S. Andrade (PUC/RJ)

**4. SESSÃO DE PAINÉIS**

14:00 horas, Salão Prof. Cardoso (PUC/RJ)

Coordenador: Antonio H. Miguel (PUC/RJ)

**5. CONFERÊNCIA**

16:00 horas, Auditório do RDC (PUC/RJ)

"Colunas para Cromatografia em Fase Gasosa: Tecnologia Atual".

Conferencista: Romulo Ciola (USP)

Apresentador: Adilson J. Curtius (PUC/RJ)

**6. SESSÃO DE ENCERRAMENTO**

17:00 horas, Auditório do RDC (PUC/RJ)

Adilson J. Curtius (PUC/RJ)

**7. JANTAR DE CONFRATERNIZAÇÃO**

20:00 horas

Inscrições na Secretaria, Sala 573, Departamento de Química

**EXPOSIÇÃO DE INSTRUMENTOS**

Durante os dois dias da realização do Encontro, haverá uma exposição de instrumentos na Sala 672-A do Departamento de Química da PUC/RJ.

## I ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

## PROGRAMA PARALELO

18 DE NOVEMBRO

## 1. CONFERÊNCIA

15:00 horas, AQ-5 (Departamento de Química)

"Programas da FUNPEC"

Conferencista: Isaias Raw (FUNPEC)

Apresentador: Henrique Antonio de Salles Andrade (PUC/RJ)

## 2. CONFERÊNCIA

16:00 horas, AQ-5 (Departamento de Química)

"Química Analítica de Minérios"

Conferencista: José Clodoaldo Silva Cassa (UFBA)

Apresentador: Valdemar Rebelo Osório e Castro (PUC/RJ)

19 DE NOVEMBRO

## 3. CONFERÊNCIA

09:30 horas, AQ-5 (Departamento de Química)

"Cromatografia Líquida de Alta Pressão"

Conferencista: Klaus Fischkar (Institut für Chemie 3, KFA-  
Jülich, Alemanha)

Apresentador: Angela de Luca Rebello

## 4. VIDEO CASSETE

15:00 horas, AQ-5 (Departamento de Química)

"Eletrólise I e II"

Apresentador: Lectícia Tarquínio de Souza Parente (PUC/RJ)

ANÁLISE NÃO DESTRUTIVA DE TRAÇOS DE ELEMENTOS  
EM CARVÃO POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS DE RESSONÂNCIA

Luis Fernando Bellido Bernedo e Bartyra de C. Arezzo

Instituto de Engenharia Nuclear, Comissão Nacional de Energia Nuclear  
C.P. 2186 Rio de Janeiro 20001 RJ

Técnicas não destrutivas, que permitem determinar simultaneamente vários elementos a níveis de traços, são de grande utilidade quando se analisam amostras de matriz complexa, como a do carvão.

O carvão tem motivado várias pesquisas, para se estudar e conhecer os efeitos que são decorrentes de sua combustão e os conseqüentes danos no meio ambiente. Isto porque, o carvão é considerado uma fonte de poluição ambiental devido aos constituintes tóxicos inorgânicos que estão presentes em sua matriz.

A análise por ativação com nêutrons de ressonância ou epitérmicos (ENAA) oferece vantagens sobre a análise por ativação com nêutrons térmicos (INAA) porque como pode ser observado na tabela abaixo a maioria dos elementos de interesse possuem seções de choque de ressonância ( $\sigma_0$ ) maiores do que as respectivas seções de choque para nêutrons térmicos ( $\sigma_{th}$ ), favorecendo assim a determinação simultânea de vários elementos.

A técnica ENAA consiste em ativar as amostras com nêutrons de ressonância e medir a atividade dos radionuclídeos formados por espectrometria gama utilizando um detector Ge (Li) de alta resolução e um analisador multicanal de pulso. As irradiações se fazem em cilindros de cádmio, onde as amostras vão acompanhadas de monitores de irradiação e padrões NBS.

No presente trabalho, esta técnica está sendo empregada para determinar elementos em carvões minerais brasileiros. A análise dos espectros gama nos permite analisar pelo menos, 22 elementos: Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Zr, Sb, Cs, La, Sm, Eu, Tb, Hf, Ta, W e Yb.

Tabela 1  
Elementos Nucleares de Interesse em ENAA  
Núclídeos de  $T_{1/2} > 1$  s

Elemento	Nuclídeo	Abund. Isotópica (%)	Radionuclídeo	$T_{1/2}$	$\sigma_0$	$\sigma_{th}$	$\sigma_0/\sigma_{th}$
Cr	$^{52}\text{Cr}$	100	$^{56}\text{Cr}$	94 d	25	11	0,44
Cr	$^{50}\text{Cr}$	0,31	$^{51}\text{Cr}$	27,9 d	18,0	8,5	0,53
Fe	$^{56}\text{Fe}$	0,31	$^{59}\text{Fe}$	41,1 d	1,14	1,2	1,1
Co	$^{59}\text{Co}$	100	$^{60}\text{Co}$	5,3 a	37,5	75,0	2,0
Ni	$^{58}\text{Ni}$	67,88	$^{63}\text{Ni}$ (*)	71 d	-	-	-
Zn	$^{66}\text{Zn}$	49,89	$^{65}\text{Zn}$	245 d	0,82	1,6	2,0
As	$^{75}\text{As}$	100	$^{76}\text{As}$	25,9 h	4,4	63	14
Se	$^{78}\text{Se}$	0,87	$^{77}\text{Se}$	120 d	56	500	9,1
Br	$^{81}\text{Br}$	49,96	$^{82}\text{Br}$	15,9 h	3,0	50	17
Rb	$^{85}\text{Rb}$	72,15	$^{86}\text{Rb}$	18,7 d	0,45	7	16
Sr	$^{87}\text{Sr}$	0,7	$^{89}\text{Sr}$	50,5 d	0,57	7,5	13
Zr	$^{90}\text{Zr}$	51,9	$^{91}\text{Zr}$	65 d	0,075	0,33	5,1
Mo	$^{98}\text{Mo}$	13,78	$^{99}\text{Mo}$	66,1 h	0,14	7,5	54
Sb	$^{121}\text{Sb}$	57,36	$^{122}\text{Sb}$	3,7 d	0,2	180	29
	$^{123}\text{Sb}$	42,64	$^{124}\text{Sb}$	60,2 d	0,6	120	30
			$^{125}\text{Sb}$	448 d	0,4	10	14
Bi	$^{209}\text{Bi}$	0,107	$^{210}\text{Bi}$	5,01 d	11	170	15
La	$^{139}\text{La}$	0,093	$^{140}\text{La}$	1,17 d	3,5	11	1,1
Ce	$^{140}\text{Ce}$	0,26	$^{141}\text{Ce}$	32,8 d	0,13	0,49	0,34
Nd	$^{142}\text{Nd}$	17,1	$^{143}\text{Nd}$	1,21 a	1,1	1,8	1,6
Sm	$^{147}\text{Sm}$	26,72	$^{148}\text{Sm}$	46,8 a	250	2300	14
Eu	$^{151}\text{Eu}$	47,82	$^{152}\text{Eu}$	11,9 a	1300	7500	1,3
Tb	$^{159}\text{Tb}$	100	$^{160}\text{Tb}$	2,32 a	75	600	10
Tm	$^{169}\text{Tm}$	100	$^{170}\text{Tm}$	129 d	105	1720	16
Yb	$^{174}\text{Yb}$	31,3	$^{175}\text{Yb}$	32 d	320	25000	7,8
Lu	$^{175}\text{Lu}$	100	$^{176}\text{Lu}$	37,8 a	2050	630	0,23
Hf	$^{177}\text{Hf}$	36,16	$^{178}\text{Hf}$	4,83 a	12,6	28	2,2
Ta	$^{181}\text{Ta}$	100	$^{182}\text{Ta}$	115 d	72	700	32
W	$^{186}\text{W}$	28,4	$^{187}\text{W}$	23,8 d	10	62	3,1

(\*)  $^{63}\text{Ni}$  produzido por captura de nêutrons em  $^{62}\text{Ni}$ .

## CONTRIBUIÇÃO À SÍNTESE DO o-NITROFENOL PARA FINS QUANTITATIVOS.

Delmo Santiago Vaitsman, Leopoldo Hainberger.

Departamento de Química da PUC/RJ.

Em soluções fracamente ácidas, o o-NF, forma complexos interinos com vários metais pesados, sendo potencialmente viável sua aplicação na análise quantitativa. Entretanto, a falta de informações seguras nos levou a reestabelecer as condições para a síntese a partir do complexo vermelho cobre-o-NF. Foram estudados a influência do tipo de sal de cobre (II), temperatura e concentração de  $H_2O_2$  na formação do citado complexo bem como o efeito da acidez, do tempo de agitação e de diferentes solventes na extração do o-NF.

Verificou-se que o rendimento do solvente extrator aumenta na seguinte ordem:  $CHCl_3 > C_6H_6 > C_6H_5CH_3 > p\text{-xileno} > CCl_4 > \text{querozene} > \text{éter de petróleo} > C_{10}H_8 > C_6H_{12} > C_5H_{12} > C_6H_{14} > C_7H_{16}$ . Portanto para a síntese do o-NF sugerimos o seguinte procedimento:

1. Dissolver 1g de  $C_6H_5OH$  em 100 ml de água deionizada. Juntar 2,7g de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  e após dissolução 0,7g de  $NH_2OH \cdot HCl$ .
2. Com agitação, adicionar 3,5 ml de  $H_2O_2$  a 35, 12%. Observar o início da mudança de cor para vermelho.
3. Colocar a 5°C por um período mínimo de 24 horas, até no máximo, 14 dias. Observar a intensificação da coloração.
4. Filtrar o complexo de cor vermelha ainda gelado usando vácuo e papel S&S nº 589, faixa azul.
5. Medir 100 ml do filtrado gelado e acidular com 30 ml de HCl-6N.
6. Extrair o o-NF livre com 20 ml do solvente desejado, e, lavar o extrato orgânico com duas porções de 5 ml cada de água deionizada gelada.
7. Juntar cerca de 1 g de  $Na_2SO_4$  e manter em refrigerador.

Verificou-se que a estabilidade do o-NF em benzeno e/ou tolueno à luz ambiente, U.V. e com o tempo é superior à solução em éter de petróleo tradicionalmente usado. (IQ-UFRJ).

Judith Feleman, J.J.R.Fraústo da Silva  
 Departamento de Química da PUC/RJ

A partir de 1970, o vanádio foi reconhecido como elemento es  
sencial, pelo menos para o desenvolvimento de animais de labora-  
 tório; sua deficiência causa redução do crescimento, alterações  
 na capacidade reprodutora, células sanguíneas alteradas, como  
 também os níveis de colesterol, alterações no metabolismo de te-  
 cid<sup>o</sup>s duros e outras anormalidades.

A base biológica para a ocorrência destes efeitos ainda é des  
 conhecida e o esclarecimento destes problemas requer um melhor co  
 nhecimento da química dos equilíbrios de complexos de vanádio em  
 soluções aquosas, principalmente no caso de complexos formados  
 por aminoácidos e ácidos poliaminocarboxílicos.

A "Amavadina", composto natural que ocorre no cogumelo "Ama  
nita muscaria", parece ser um complexo do ligante ácido N-hidro-  
 xiimino-di- $\alpha$ -propiônico com o íon  $VO^{2+}$ . Procurando contribuir pa-  
 ra o esclarecimento desta seleção natural, foram então, determi-  
 nados os parâmetros termodinâmicos e as contribuições devidas às  
 interações eletrostáticas e covalentes para os valores de  $\Delta H^{\circ}$ ,  
 em ligantes sintetizados por nós e derivados do ácido iminodiacé-  
 tico, nos quais foram feitas substituições deliberadas de hidro-  
 xila e metilas até se chegar ao próprio ligante natural.

Os resultados obtidos, complementam uma série de valores já  
 calculados para reações de complexação do íon  $VO^{2+}$  com ácidos polia-  
 minocarboxílicos e podem ser vistos na tabela abaixo.

Parâmetros termodinâmicos ( $\Delta H^{\circ}$  e  $\Delta S^{\circ}$ ) e contribuição para a vari-  
 ação de entalpia nas reações de complexação do íon oxovanádio(IV)  
 com ácidos poliaminocarboxílicos derivados do ácido iminodiacéti-  
 co.

LIGANTE	$\Delta H^{\circ}$ Kcal/mol	$\Delta S^{\circ}$ cal/K mol	$\Delta H_e$ Kcal/mol	$\Delta H_c$ Kcal/mol
Ac. iminodiacético	-3,4	+33	+3,0	-6,4
Ac. iminodiapropiônico	-4,8	+28	+2,8	-7,6
Ac. N-hidroxiiminodiacético	-3,0	+23	+2,5	-5,5
Ac. N-hidroxiiminodiapropiônico	-2,8	+20	+2,2	-5,0

ESTUDO DE METAIS TRAÇO NOS EVAPORITOS  
DE SERGIPE

\* Leda Lima Andrade

RESUMO

A partir de amostras de sais sódicos, potássicos e magnesianos fornecidas pela Petrobrás Mineração S.A., procura-se estudar os metais traço nos evaporitos sergipanos, fornecendo dados para que se defina o processo de industrialização mais adequado desses sais.

As análises espectrográficas semi-quantitativas acusaram grande quantidade de metais pesados, os quais só podem estar presentes nas salmouras de alimentação das células eletrolíticas em níveis baixos de ppm.

Por outro lado, o resíduo resultante da decantação dessas salmouras poderá causar sérios danos se lançados ao meio ambiente sem as devidas precauções.

Departamento de Química da  
Universidade Federal de Sergipe  
Campus Universitário  
49.000 Aracaju- Sergipe

DETERMINAÇÃO DE  $\text{Cu}^{1+}$  POR ESPECTROFOTOMETRIA A.M. EM PRODUTOS DE  
FLOTAÇÃO DO MINÉRIO SULFETADO DE CARAJÁS - PA, BRASIL

\* Ivonete Pedroso Arraes - CPRM/CETEM    \*\* Leda Lima Andrade-UFS

Nas análises químicas dos laboratórios de con  
trole de qualidade, os teores de  $\text{Cu}^{1+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  das amostras, são  
geralmente expressos em "cobre total", obtido após uma redução  
de  $\text{Cu}^{2+}$  ou uma oxidação de  $\text{Cu}^{1+}$ .

O método proposto é uma determinação espectro  
fotométrica A.M. de  $\text{Cu}^{1+}$  em presença de  $\text{Cu}^{2+}$ , mediante complexa  
ção com batocuproína e extração com clorofórmio.

Foi traçada uma curva de calibração, com va  
lores que variaram de 1 a 9  $\mu\text{g}$  de  $\text{Cu}^{1+}$ .

Este método foi aplicado em amostras de pré-  
concentrado e concentrado de Flotação dos sulfetados de Carajás,  
após digestão com ácido fluorídrico e ácido clorídrico, para de  
terminação de  $\text{Cu}^{1+}$ .

A determinação de  $\text{Cu}^{1+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  tem ampla apli  
cação na indicação das espécies mineralógicas cupríferas em um  
minério, assim como na informação dos compostos de cobre carrea  
dos em solos e sedimentos.

\* Centro de Tecnologia Mineral  
Rua 4, Quadra D - C. Universitária  
21.910 - Rio de Janeiro - RJ

\*\* Depto de Química da UFS  
da Universidade Federal de  
Sergipe  
Campus Universitário  
49.000 - Aracaju - Sergipe

**TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE Cu(II) COM  $\alpha$ -BENZOINOXIMA**

Maria de Lourdes Botelho Trino e Antonio Celso Spinola Costa  
Departamento de Química Analítica. Instituto de Química da  
Universidade Federal da Bahia.

Estudou-se, neste trabalho, o emprego da  $\alpha$ -benzoinoxima como reagente volumétrico para cobre (II). O sensor utilizado para a detecção do ponto final foi um eletrodo íon seletivo de Cu (II).

A titulação é possível numa faixa de pH de 7 a 11, obtendo-se melhores inflexões acima de pH7.

A presença de amônia é necessária dentro de certos limites de concentração, variáveis com as condições da titulação.

Um estudo de reprodutibilidade ao nível  $10^{-2}M$  para três pH's: 7,9 e 11, permitiu determinar os seguintes valores para o desvio padrão, respectivamente:  $5,00 \times 10^{-2}ml$ ,  $4,72 \times 10^{-2}ml$  e  $5,54 \times 10^{-2}ml$ .

A reação é estequiométrica e possível de se efetuar numa faixa de concentração de  $10^{-2}M$  a  $10^{-3}M$ .

Solventes orgânicos como álcool ou acetona podem estar presentes numa proporção de até 30% do volume total de solução a titular conseguindo-se, também bons resultados em meio apenas aquoso.

Soluções  $10^{-2}M$  do reagente em isopropanol são estáveis por, pelo menos, trinta dias.

Pb, Bi, Fe, Se, Cr e Mo interferem na titulação, assim como acetato, citrato e tartarato. A presença de Cd, Zn, Mg, Ca, Sr e W é admitida em concentrações pelo menos cinco vezes superiores às do íon cobre.

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO FERRO III COM O SALICILALDEIDO: Pércio Augusto Mardini Farias e Pe. Leopoldo Hainberger S.J. (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro).

Um novo método espectrofotométrico foi desenvolvido para determinar ferro III, baseado na reação com salicilaldeido, em meio de ácido clorídrico, resultando uma coloração vinho.

A lei de Lambert-Beer é obedecida entre 0,2 e 10  $\mu\text{g Fe}^{+3}/\text{ml}$ .  
 Procedimento: Em balão volumétrico de 10 ml coloca-se 1 ml de ácido clorídrico 0,22N contendo 2 a 100  $\mu\text{g/ml}$  de ferro III. Adiciona-se 2,0 ml de salicilaldeido concentrado e 7,0 ml de álcool etílico a 95%. Agita-se e mede-se a absorbância num espectrofotômetro à 515 nm utilizando cubetas de 1 cm de espessura, contra um branco. O complexo apresenta grande estabilidade.

Estudou-se os cátions,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Sn}^{+2}$ ,  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mo}^{+6}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Be}^{+2}$ ,  $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{V}^{+5}$ ,  $\text{Y}^{+3}$ ,  $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{Ti}^{+4}$  e  $\text{Th}^{+4}$ , quanto as suas possíveis interferências no método proposto. Destes, o  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Sn}^{+2}$ ,  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Be}^{+2}$ ,  $\text{V}^{+5}$  e  $\text{Ti}^{+4}$ , causam um erro superior a 10% quando presentes na concentração de 500ppm. Na presença de apenas 50 ppm nenhum desses elementos interfere com exceção de  $\text{Ti}^{+4}$  e do  $\text{V}^{+5}$ . Estes ions podem estar presentes na concentração de 5 resp. 0,5 ppm. Além disso estudou-se o mascaramento do interferente vanádio pelo peróxido de hidrogênio. ( PUC/RJ , FINEP e CNPq )

DETECÇÃO DE TRAÇOS DE COBALTO(II) EM SAIS DE NÍQUEL(II), EM MEIO AZOTETO.

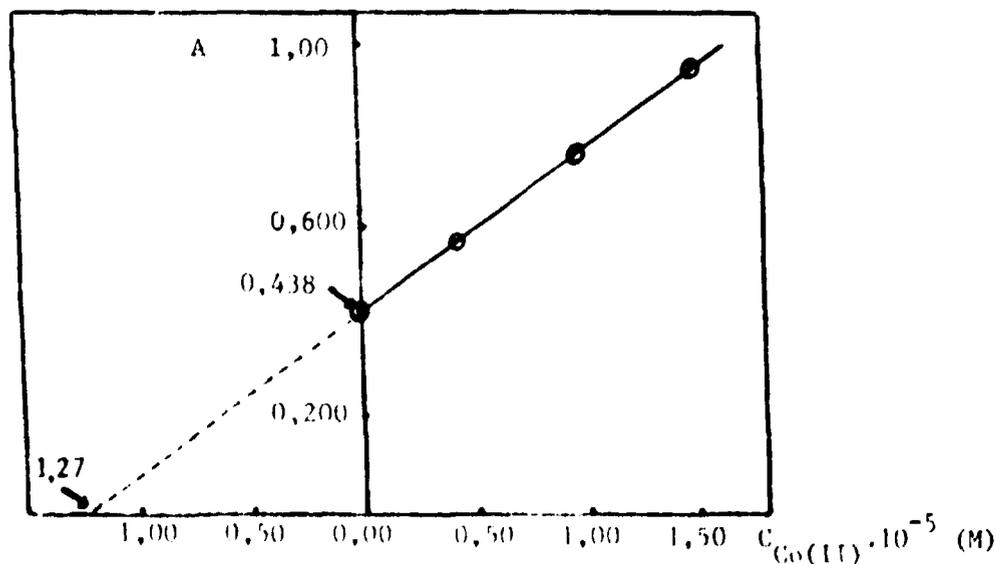
Eduardo Almeida Neves e Thais Vitória da Silva

Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Cx. Postal -  
20.780 - São Paulo

Realizaram-se determinações espectrofotométricas de cobalto em sais de níquel (perclorato, nitrato, sulfato, cloreto) em tampões 3,0 M  $\text{N}_3^-/\text{HN}_3$  após a adição de 10 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a 365-353 nm. Este processo está baseado nas diferenças espectrais apresentadas após a oxidação de cobalto(II) a (III) pelo peróxido de hidrogênio. Em concentrações superiores a 0,5 M de  $\text{NaN}_3$  os íons cobaltosos são facilmente oxidados pelo oxigênio, ocorrendo a estabilização da forma oxidada. Visto que níquel(II) é de difícil oxidação, as diferenças espectrais entre ambos, neste meio, permitiram a detecção de cobalto em excesso deste último.

A 353 nm, para amostras de 0,01 M de Ni(II), adições do padrão Co(II), em 3,0 M de  $\text{NaN}_3$ , 0,1 M de  $\text{HClO}_4$  e 10 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  revelaram concentrações de Co(III) de  $1,8 \cdot 10^{-5}$  a  $1,3 \cdot 10^{-5}$  M, para os diferentes sais utilizados (fig. abaixo). Todos os reagentes empregados eram de pureza analítica, um dos quais "livre de cobalto".

Medidas potenciométricas permitiram estimar a constante global de formação das espécies  $\text{Co}(\text{N}_3)_6^{3-}$  como sendo da ordem de  $10^{16}$   $\text{M}^{-6}$ , em força iônica constante, 2,0 M, mantida com  $\text{NaClO}_4$  a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$



Determinação do conteúdo de cobalto em 0,01 M de níquel(II) pelo processo de adição de padrão

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA  
SERVIÇO NACIONAL DE LEVANTAMENTO E CONSERVAÇÃO DE SOLOS - SNLCS

ALUMÍNIO EXTRAÍVEL EM SOLOS. DETERMINAÇÃO  
ESPECTROFOTOMÉTRICA PELO ALARANJADO  
DE XILENOL

Ruth Andrade Leal Johas  
Pesquisadora do SNLCS

Maria Amélia de Moraes Duriez  
Pesquisadora do SNLCS

**RESUMO** - Foi estudado um método para determinar por espectrofotometria, o alumínio trocável em solos. Utilizou-se como reagente o alaranjado de xilenol que forma complexo corado com o alumínio, em presença de solução de acetato de sódio tamponado a  $\text{pH} = 3,4$ . Foram mantidas as condições estabelecidas no método original, introduzindo-se algumas modificações com a finalidade de melhor atender às necessidades do trabalho e garantir a precisão e sensibilidade do método. Concluiu-se que, o método testado em diferentes amostras de solos, mostrou-se de simples execução, ótima reprodutibilidade e sensibilidade.

**DOSAGEM DE CROMO EM SEUS MINÉRIOS POR ESPECTROFOTOMETRIA,****Jailson Bittencourt de Andrade e Antonio Celso Spinola Costa****( Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia )**

A dosagem de cromo em seus minérios é feita tradicionalmente através de determinação volumétrica realizada após decomposição da amostra por fusão alcalina oxidante. No presente trabalho os autores desenvolvem uma nova metodologia, decompondo o minério por tratamento com ácido fosfórico e permanganato de potássio e determinando o cromo na solução resultante após redução a cromo (III) , pela adição de hidrato de hidrazina, por espectrofotometria diferencial.

A curva de calibração para concentrações de cromo(III) variando de 0,630 mg/mL a 1,100 mg/mL corresponde à equação  $A = 7,4511 C - 0,9264$  para medidas de absorbância realizadas em 625 nm com cubas de 40,0 mm de espessura.

Cinco determinações em replicata efetuadas sobre uma amostra padrão B.C.S. nº 308 do "Bureau of Analysed Samples" deram uma média de 41,60 % de  $Cr_2O_3$  e um desvio padrão de 0,231 % para um valor médio do certificado de 41,5 % resultante de sete determinações com um desvio padrão de 0,18 % . Uma comparação entre as duas séries de resultados demonstrou que em nível de 95 % de confiança não há diferença significativa de exatidão ou de precisão entre o método proposto e os métodos tradicionais usados na certificação.

Várias amostras de procedência local também foram analisadas com bons resultados.

DESENVOLVIMENTO DAS EXPRESSÕES MATEMÁTICAS PARA O CÁLCULO DO  
pH NAS TITULAÇÕES DE MISTURAS DE ÁCIDOS COM BASE FORTE.

Antonio Celso Spinola Costa

Departamento de Química Analítica. Instituto de Química  
Universidade Federal da Bahia.

Nos cursos de graduação e pós-graduação em Química Analítica são apresentadas as expressões que permitem o cálculo da concentração do íon  $H^+$ , e conseqüentemente do pH, em diferentes situações. Entretanto expressões mais gerais, que correspondam a situações encontradas na prática com razoável frequência, são omitidas, sendo pouco encontradas até na literatura especializada.

No presente trabalho foram deduzidas a expressão geral e suas formas simplificadas para a titulação de misturas de ácidos com uma solução padrão de base forte.

Convencionando como  $C_{oi}$  as concentrações analíticas iniciais dos ácidos, (variando de  $i = 1$  até  $i = n$ ),  $V_0$  o volume inicial,  $C$  e  $V$ , respectivamente concentração e volume da base forte, e chamando  $\alpha_{Ai}$  a fração dissociada de cada ácido obtemos a expressão geral:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_{Ai} C_{oi} - |H^+| + |OH^-|}{C + |H^+| - |OH^-|} \cdot V_0$$

A partir desta expressão, que ao ser desenvolvida será de grau  $n+2$  em  $H^+$  e de primeiro grau em  $V$ , será possível calcular o traçado da curva de titulação, com facilidade, arbitrando-se valores para  $|H^+|$  e encontrando-se os valores de  $V$ .

Formas mais simples da expressão são obtidas para pH menor que 6 ou maior que 8 e para situações onde o sistema é formado apenas por um ácido forte e um ácido fraco e apenas por dois ácidos fracos.

São discutidas também, a partir das várias situações, as condições para que se possam titular sucessivamente um ácido forte e um ácido fraco ou dois ácidos fracos, bem como as várias expressões para o cálculo dos pH nos pontos de equivalência.

USO DE SELENETOS-ÁCIDOS NA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE  $\text{Pd}^{2+}$ . Luiz R.M. Pitombo (Instituto de Química - USP) e Ermelindo Flumignan (Universidade Federal de Mato Grosso).

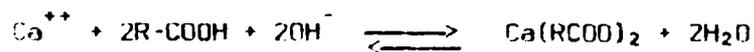
Continuando o estudo sistemático sobre a potencialidade analítica de tio, seleno e teluroeteres, foram sintetizados os ácidos, seleno-diglicólico ( $\text{H}_2\text{SeG}$ ), etilselenoglicólico (HESeG) e etileno-bis-selenoglicólico ( $\text{H}_2\text{E}\beta\text{SeG}$ ), objetivando a verificação das possíveis aplicações analíticas dos mesmos, em solução aquosa. Estudos preliminares dos referidos ácidos, apresentaram certa seletividade em relação ao  $\text{Pd}^{2+}$ . As características espectrais demonstraram que os 3 ligantes são viáveis para determinar o referido metal, mas o ácido etileno-bis-selenoglicólico por apresentar absorvidade molar maior foi escolhido para estudo analítico mais completo. Constatou-se através de titulação condutométrica e do método da razão molar que o ácido etileno-bis-selenoglicólico ( $\text{H}_2\text{E}\beta\text{SeG}$ ), forma com o  $\text{Pd}^{2+}$  2 espécies, 1:1 e 2:1 (L:M). O sistema estudado (espécie 2:1) obedece a Lei de Beer no intervalo de 0,25 a 3,50  $\mu\text{g/ml}$ . A determinação de 1,00 a 2,50  $\mu\text{g/ml}$  de  $\text{Pd}^{2+}$  pode ser efetuada na presença de 500  $\mu\text{g/ml}$  dos seguintes íons:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ir}^{4+}$ ;  $\text{Au}^{3+}$  (na presença de ácido ascórbico),  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  (na presença de sulfito),  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (na presença de fluoreto),  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{HPO}_4^{--}$ ,  $\text{HAsO}_4^{--}$ ,  $\text{F}^-$ . As mesmas quantidades de  $\text{Pd}^{2+}$  podem ser determinadas na presença de 300  $\mu\text{g/ml}$  de  $\text{NO}_3^-$  e 4  $\mu\text{g/ml}$  de  $\text{Pt}^{4+}$ . São interferentes os seguintes íons:  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$  e  $\text{Os}^{4+}$ .

(Apresentado na 33<sup>a</sup> Reunião Anual da SBPC - 1981).

TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS DE ÁCIDOS GRAXOS. Eduardo F.A. Neves (Grupo de Química Analítica do Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos e Instituto de Química, Universidade de São Paulo), Milton D. Capelato, Orlando Fatibello Filho e Wanda Maria Carvalho (Grupo de Química Analítica do Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos).

Ácidos graxos como o oleico e esteárico são pouco solúveis n'água e deveriam ter constante de ionização da ordem  $10^{-5}M$ , em analogia ao ácido acético. Em mistura com etanol a 50% v/v e outros solventes, sua solubilidade é aumentada e permite a titulação com hidróxido de sódio, para quantidades da ordem de 2 miliequivalentes. A detecção do ponto final é feita potenciométricamente. Um programa para calculadora permite calcular pelo método da 2ª derivada o ponto de equivalência dispensando-se o processo gráfico.

O eletrodo de vidro deve ser condicionado para o meio etanol-água onde a escala de pH se acha deslocada em relação ao meio aquoso. Assim, pode-se medir a resposta potenciométrica em variações de mV ou de um pH condicional. A adição de íons cálcio em excesso aumenta o salto potenciométrico por favorecer a seguinte reação global.



Entretanto os resultados são algo mais baixos possivelmente por oclusão ou forte adsorção do ácido graxo no sabão de cálcio que se forma durante a titulação.

Estas mesmas titulações estão sendo realizadas em etanol-água a 50% v/v empregando um eletrodo de  $PbO_2$  eletrodepositado em Pt em lugar do eletrodo indicador de vidro, obtendo-se resultados satisfatórios.

PAINEL: A QUÍMICA ANALÍTICA NA PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DE PRO-  
CESSOS QUÍMICOS INDUSTRIAIS

Luiz Shizuo Harayaskiki - OXITENO S/A. IND. E COMÉRCIO

1. IMPORTÂNCIA

A Química Analítica é uma das especialidades necessárias para levar a bom termo as atividades da Pesquisa e Desenvolvimento de processos químicos industriais, onde ela tem um lugar definido e destacado.

2. ATIVIDADES ANALÍTICAS

2.1. Apoio Analítico às Unidades Experimentais

Para as fases da pesquisa exploratória da química do processo, da pesquisa exploratória do processo (reações e separações) e da prova do processo, o apoio analítico se traduz por quatro tipos de métodos analíticos:

- a) Método Analítico para a caracterização dos constituintes formados nas diversas operações envolvidas no processo.
- b) Método Analítico para o monitoramento das unidades experimentais
- c) Método Analítico para a verificação do balanço material das unidades experimentais
- d) Método Analítico para o controle das matérias primas e dos produtos prontos.

2.2. Elaboração do Manual de Análises

Ela requer quatro etapas:

- a) Definição das análises
- b) Definição dos métodos analíticos
- c) Normalização dos métodos analíticos
- d) Emissão do manual de análises integrado aos Dados Básicos do Processo.

3. PLANEJAMENTO DO APOIO ANALÍTICO ÀS UNIDADES EXPERIMENTAIS

3.1. Requisitos para o Planejamento

Tendo ficado claro o objetivo do apoio analítico às unidades experimentais, o planejamento deve incluir os aspectos seguintes referentes:

- a) Ao experimento propriamente dito
- b) Às amostras
- c) Às análises

3.2. Automatização Analítica

Para minimizar o problema da saturação das análises no laboratório, duas soluções são propostas:

- a) Automatização dos equipamentos analíticos do laboratório
- b) Colocação dos equipamentos analíticos em linha na unidade experimental.

4. DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO ANALÍTICO

É conveniente seguir um fluxo determinado, conforme os constituintes sejam conhecidos ou desconhecidos.

5. TERMINOLOGIA DE QUÍMICA ANALÍTICA

É importante esclarecer previamente ao solicitante dos experimentos a terminologia referente ao método analítico e aos resultados analíticos.

## ELETRODO DE ENZIMA PARA DETERMINAÇÃO DE NITRITO.

Graciliano O. Neto e Silviany D. Gonçalves  
Instituto de Química - USP

Este estudo visa desenvolver um eletrodo seletivo para nitrito, utilizando a enzima nitrito redutase, contida na bactéria *Azotobacter chroococcum*.

Esta determinação está dentro de um plano amplo de estudo de oxianions e amino ácidos, empregando eletrodos de enzima.

A nitrito redutase efetua a redução de  $\text{NO}_2^-$  em amônia na presença de NADH, segundo a reação (1).



A amônia liberada é monitorada por um eletrodo seletivo, construído nos nossos laboratórios.

A bactéria é cultivada em agar 2% e em fermentadores. Sua utilização na montagem do eletrodo é feita de duas maneiras 1<sup>a</sup> usando-se diretamente a imobilização em agar e 2<sup>a</sup> imobilizando as células com glutaraldeído. O máximo de atividade é encontrado com tampão 0,1 M fosfato e pH 8,0-8,5.

Testes preliminares, mostraram a possibilidade de determinação de  $\text{NO}_2^-$  na faixa de  $1 \times 10^{-2}$  M -  $5 \times 10^{-5}$  M.

(1) J.M. Vega - Biochem. J. 133, 701, 1973.

(Trabalho subvencionado pela FAPESP, CNPq).

Título: "ESTUDOS POTENCIOMÉTRICOS COM ELETRODOS ION SELETIVOS DE MEMBRANA SÓLIDA DE  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$ ".

Graciliano O. Neto, Silvia Helena P. Serrano, Hideko Yamanaka, Dalton Nivoloni.

Instituto de Química USP

Eletrodos de  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$  foram utilizados na determinação analítica da espécie  $\text{Cu(II)}$ . O material eletroativo, foi obtido de duas maneiras distintas: a) usual, pelo borbulhamento de  $\text{H}_2\text{S}$  à uma solução contendo  $\text{AgNO}_3$  0,1 M,  $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  0,05 M em meio  $\text{HClO}_4$   $10^{-2}$  M (1,2). b) Adição de solução saturada de tiouréia, à uma solução contendo  $\text{AgNO}_3$  0,1 M,  $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  0,05 M em  $\text{NH}_4\text{OH}$  6 N (3).

Os respectivos precipitados foram lavados e secos a  $120^\circ\text{C}$ .

Para prensagem das pastilhas, foi utilizado uma prensa Perkin Elmer para trabalhos espectroscópicos comuns. A pressão utilizada foi de 20.000 libras e o tempo de prensagem de 1 hora. O contacto elétrico, foi efetuado soldando-se um fio de prata à membrana, previamente prensada com cobre em pó.

As medidas potenciométricas foram efetuadas de maneira convencional, utilizando-se como eletrodo de referência, um ECS com ponte de nitrato de potássio e um voltímetro de alta impedância de entrada.

Os parâmetros analíticos de maior relevância foram: Limite de Detecção:  $1,00 \times 10^{-6}$  M - Limite Nernstiano:  $3,00 \times 10^{-6}$  M e  $29,7$  mV/p $\text{Cu}$  e  $1,00 \times 10^{-6}$  M,  $3,00 \times 10^{-6}$  M e  $29,2$  mV/p $\text{Cu}$  para os eletrodos obtidos com tiouréia e  $\text{H}_2\text{S}$  respectivamente.

Ambos foram utilizados em titulações potenciométricas de  $\text{Cu(II)}$  com EDTA, bem como na determinação de  $\text{Cu(II)}$  em aguardentes utilizando-se o método da adição de padrão, com resultados satisfatórios.

Referências Bibliográficas:

1. Heijne, G.J.M. e Linden, W.F. Van Der. Anal. Chim. Acta 89 (1977) 287-296.
2. Heijne, G.J.M. e Linden, W.F. Van Der. Anal. Chim. Acta 93 (1977) 99-110.
3. A. Abrão. Tese de doutoramento 1971 - Instituto de Química - USP.
4. M.J. Smith e S.E. Manahan; Anal. Chem. 45, 836, 1973.

(Trabalho subvencionado pela FAPESP, CNPq).

Instituição: Universidade de São Paulo  
Instituto de Química São Paulo  
Dep. Química Fundamental - área Química Analítica

Pesquisadores: Roberto Tokoro - Instituto de Química da USP - Caixa Postal 20.780, São Paulo, Brasil.  
Janet Osteryoung - State University of New York at Buffalo, Buffalo, 14214, U.S.A.

Título: Estudo do mecanismo de redução do 1,2. dibromo etano por polarografia de pulso reversa (PPR).

Resumo: A redução eletroquímica do 1,2 dibromoetano (EDB), em solução aquosa, foi estudada utilizando-se a polarografia DC, pulso normal, pulso reversa e coulometria. O mecanismo da redução envolve uma etapa de transferência lenta, irreversível, ( $k = 2,8 \times 10^{-4}$  cm/s,  $\alpha = 0,24$  e  $n = 1$ ) seguida por uma reação química irreversível fornecendo um radical. A solubilidade do EDB encontrada foi de 0,2 mg/g H<sub>2</sub>O. EDB pode ser diretamente determinado através da corrente de redução limite ou indiretamente a partir da corrente limite da oxidação anódica do mercúrio devido à presença do produto da reação, qual seja o brometo. A detecção limite do EDB é cerca de 1 µM.

Instituição Universidade de São Paulo  
 Instituto de Química de São Paulo  
 Dep. de Química Fundamental - área de Química Analítica.

Pesquisadores Elisabeth de Oliveira e Roberto Tokoro  
 Instituto de Química da USP B-2-S  
 C. Postal 20.780 São Paulo - Brasil

Título "Avaliação de erro em análise instrumental".

Resumo

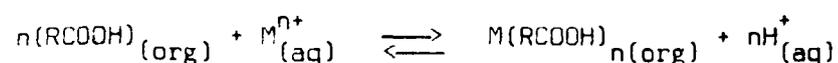
Com o intuito de tentar contribuir para a melhoria do ensino da Química no Brasil, foi publicado no Suplemento de Ciência e Cultura, vol. 33, nº 7, p. 124 (32-B.6) 1981 sob o título de "Dificuldades encontradas no ensino de Química" temas abordando quatro aspectos: a) Conceito químico versus expressão matemática do pH; b) Visual da representação da equação de equilíbrios de eletrólitos fracos; c) Aspectos qualitativos e quantitativos dos equilíbrios polipróticos; d) Terminologia não apropriada para a designação de um fenômeno químico. Outro ponto detectado como "dificuldade" no ensino e aprendizado de Química, com proposta tentativa para sanar tal "dificuldade", foi publicado nos resumos do 1º Encontro Nacional de Ensino de Química (SBQ-Unicamp Campinas SP julho 1982) com o título: (e) "Reação de oxido-redução e a convenção de sinal do potencial".

Dentro desta linha de pensamento, mais um ponto detectado como "dificuldade" está sendo tratado debaixo do título epigrafado (f). Conforme Sandell (1) na determinação de qualquer grandeza, inclusive os dados analíticos, envolve três componentes: a) o sistema no qual a medida está sendo feita (metodologia), b) o instrumento de medida e c) o observador. A repetição de uma medida por um observador através de um instrumento conduz a valores diferentes. A razão deste fato reside no aparecimento do chamado erro indeterminado ou desvio. Assunto tratado pela estatística. Os erros determinados conforme a sua origem podem ser classificados em: de método, de operador e de instrumento. Existem maneiras para se detectar o aparecimento desses erros. Atenção especial foi dado ao erro de instrumento e como evitá-lo para não afetar o dado analítico final.

EXTRAÇÃO DE CÁTIONS METÁLICOS COM ÁCIDOS GRAXOS INDUSTRIAIS. Orlando Fattibello Filho (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos) e Eduardo Fausto de Almeida Neves (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos - Instituto de Química, Universidade de São Paulo).

Iniciou-se amplo estudo sistemático de extração por solventes de íons metálicos com ácidos graxos, visando o aproveitamento de matérias primas nacionais, com finalidades analíticas e eventualmente industriais.

Chegaram-se as constantes de equilíbrio condicionais referentes ao seguinte equilíbrio de extração:



para diversos cátions monovalentes, divalentes, extraídos com ácido oleico a 50% v/v em tolueno, medindo-se a concentração dos íons  $\text{H}_{(\text{aq})}^{+}$  no equilíbrio, a 25°C. Outros estudos paralelos estão sendo desenvolvidos, determinando-se as razões de distribuição e também a percentagem de extração em diversos valores de pH. Há alta extratibilidade de  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$  e  $\text{UO}_{2(\text{aq})}^{++}$ .

O aumento de pH resultante da adição de amônia é um procedimento potencialmente interessante por favorecer a extratibilidade de muitos cátions metálicos, inclusive os alcalinos.

Outros fatores serão considerados, como por exemplo, uso de diversos solventes, ácidos graxos diversos (particularmente o ricinoleico), agentes mascarantes.

(UNICAMP, UNICEL)

DETERMINAÇÃO DE PIGMENTOS DO FITOPLANCTON POR CROMATOGRAFIA  
LÍQUIDA DE ALTA PERFORMANCE (HPLC)

- \* Autores: Professor J.P.Riley - Departamento de Oceanografia da  
Universidade de Liverpool  
Dr. José Oscar N.Reis-Instituto de Química da Universidade  
Federal da Bahia.

**RESUMO** - Amostras de fitoplancton foram coletadas em águas doce e salgada e seu conteúdo de clorofilas determinado por Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC). Os resultados obtidos foram comparados com os de dois métodos policromáticos. A cromatografia dos extratos foi realizada em uma coluna de 30cm x 4.5mm d.i., empacotada com PARTISIL 10 e detecção em 440nm. A eluição controlada foi feita, primeiro, com uma fase móvel contendo uma mistura de éter de petróleo (60-80°C), acetona, dimetilsulfóxido e dietilamina ... (75:23,25:1,5:0,25 por vol.) e, quando necessário, com uma segunda mistura, mais polar, para eluir clorofila c e "phaeophorbide a". Esta fase foi também usada para limpar, periodicamente, a coluna.

Os resultados obtidos no estudo comparativo mostraram que a clorofila a foi sempre superestimada por ambos os métodos policromáticos em relação ao método de HPLC. Os primeiros não levam em conta os produtos de degradação da clorofila, que são todos medidos como clorofila a. Se isômeros da clorofila a estiverem presentes numa amostra, eles também serão medidos como clorofila a pelos métodos policromáticos. Com amostras contendo misturas simples de clorofilas, as concentrações de clorofila a estimadas pelos métodos policromáticos estavam razoavelmente de acordo com o total clorofila a + produtos de degradação da clorofila medidos por HPLC; entretanto, em amostras contendo uma mistura mais complexa de clorofilas, os resultados obtidos para clorofila a com os métodos policromáticos eram sempre bem maiores que aqueles obtidos por HPLC. Os resultados obtidos para as clorofilas b e c foram muito discrepantes. Valores negativos para esses pigmentos foram encontrados pelos métodos policromáticos em algumas amostras. Algumas vezes, concentrações significativas das clorofilas b e c foram encontrados em amostras nas quais esses pigmentos não haviam sido detectados por HPLC.

ANÁLISE SIMULTÂNEA DE VITAMINAS LIPOSSOLÚVEIS EM MEDICAMENTOS POR CROMATO  
GRAFIA LÍQUIDA DE ALTO DESEMPENHO

MARIA INÊS ROCHA MIRITELLO SANTORO\*, JOÃO FERNANDES MAGALHÃES\* e ERIKA  
ROSA MARIA HACKMANT\*.

\* Departamento de Farmácia - Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Univer  
sidade de São Paulo - São Paulo - Brasil.

Se podemos medir o valor de uma técnica pelo número de trabalhos ci  
entíficos publicados, pelo número de revistas especializadas e pela quan  
tidade de simpósios e reuniões científicas sobre o assunto, podemos afir  
mar que os processos cromatográficos são as técnicas analíticas mais im  
portantes da atualidade.

Considerando a grande variação nas doses terapêuticas dos medica  
mentos contendo vitaminas lipossolúveis, foi realizado um levantamento que  
abrangeu cerca de 60% dos produtos comercializados no Brasil. O objetivo  
foi o de verificar os níveis destas vitaminas para compará-los com aque  
les que são recomendados e aceitos como exigências mínimas diárias para  
a manutenção das funções normais do organismo. Concluímos que 50% dos pro  
dutos contêm doses excessivas, incompatíveis com as necessidades clíni  
cas. Seria, portanto, oportuno disciplinar melhor a formulação destes  
medicamentos.

Estudamos exaustivamente a extração das vitaminas A e D com o obje  
tivo de selecionarmos um processo que se adaptasse melhor ao doseamento  
destas substâncias nos diversos tipos de formulações farmacêuticas.

As vitaminas A e D foram analisadas simultaneamente em várias pre  
parações farmacêuticas. As amostras foram saponificadas com hidróxido de  
potássio em isopropanol - água, empregando hidroquinona como antioxidante  
e extraídas com éter - éter de petróleo (1 + 1). Após a evaporação do sol  
vente, os resíduos foram dissolvidos em isopropanol. As vitaminas nestas  
soluções foram determinadas por cromatografia líquida de alto desempenho,  
empregando-se uma coluna de fase reversa, metanol - água como fase móvel  
e detecção a 254 nm. A reprodutibilidade do método, usando-se padrões ex  
ternos, foi de 1.6 - 2.5% e 1.2 - 3.3% para as vitaminas A e D respecti  
vamente.

ANÁLISE DO CLOROFÓRMIO E DO TETRACLOROETO DE CARBONO POR CROMATOGRÁFIA  
GASOSA E ESPECTROFOTOMETRIA NO INFRAVERMELHO

MARIA INÊS ROCHA MIRIPELLO SANTORO\*, GEORGE SCHWARTZMAN\*\* e VIVIAN GRAY\*\*

\* Departamento de Farmácia - Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo - São Paulo - Brasil.

\*\* Drug Research and Testing Laboratory - United States Pharmacopeia - Maryland - U.S.A.

A pesquisa foi efetuada com o objetivo de serem estabelecidos métodos adequados para a análise do clorofórmio e do tetracloreto de carbono por cromatografia gasosa e espectrofotometria no infravermelho.

Na cromatografia gasosa, empregou-se, em ambos os casos, cloreto de metileno como padrão interno, um detector de condutividade térmica e uma coluna de vidro (1,8 m de comprimento x 4,0 mm de diâmetro) de Porapak R (100 - 120 mesh). A temperatura da coluna foi mantida a 180°C e as do injetor e do detector a 200°C. Foi empregado hélio como gás de arraste a um fluxo de 35,0 ml/min.

No caso da espectrofotometria no infravermelho, a técnica recomendada foi a que emprega uma cela de gás de 10,0 cm, na qual são introduzidos os vapores de clorofórmio ou de tetracloreto de carbono, antes da inserção no espectrofotômetro. Os espectros assim obtidos foram satisfatórios e característicos tanto para o clorofórmio como para o tetracloreto de carbono.

Os procedimentos descritos na presente pesquisa são simples e de rápida execução. O método cromatográfico indicado pode ser usado para a análise quantitativa do clorofórmio e do tetracloreto de carbono. A técnica no infravermelho, sugerida para testes de identificação do clorofórmio e do tetracloreto de carbono é rápida, eficiente e segura.

## METODOLOGIA ANALÍTICA NO CONTROLE DE QUALIDADE DE MEDICAMENTOS

JOÃO FERNANDES MAGALHÃES\*, MARIA INÊS ROCHA MIRABELLO SANTORO\*, ERIKA ROSA MARIA HACKMANT\* e JORGE LUIZ SEFERIN MARLINS\*

\* Departamento de Farmácia - Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo - São Paulo - Brasil.

A produção industrial de medicamentos exige um eficiente sistema de Controle de Qualidade, que possibilite a verificação das características projetadas para as matérias primas, produtos intermediários, materiais de acondicionamento e de embalagem e produtos terminados.

Por esta razão, no Controle de Qualidade de Medicamentos, cresce a importância do emprego de métodos espectrofotométricos e cromatográficos. Devido as características das amostras, estes métodos são os únicos que podem resolver a maior parte dos problemas analíticos.

Outro aspecto a destacar refere-se à estabilidade dos medicamentos. Nas regiões de clima tropical, o Controle de Qualidade tem como objetivo, pesquisar e padronizar métodos analíticos que detectem e determinem eventuais produtos de alteração dos princípios ativos contidos nos medicamentos.

Os autores vem pesquisado métodos químicos e físico-químicos, em preparações farmacêuticas, para atender às principais exigências analíticas de Controle de Qualidade de Medicamentos. Dentre os trabalhos em andamento e recentemente publicados destacam-se: doseamento do fósforo em reidratantes; análise da bromexina; determinação espectrofotométrica do nifedipam; doseamento do benciclan; métodos de extração das vitaminas A e D; estudo de métodos para detecção de produtos de degradação de fármacos; absorção e excreção urinária do trimetoprim e sulfametoxazol; doseamento da dipirona; doseamento do ácido acetilsalicílico; estudo da estabilidade da coenzima B<sub>12</sub>; determinação simultânea das vitaminas A e D por HPLC; análise da imipramina; estabilidade da glicose em sais de reidratação e estudos da estabilidade da vitamina D por HPLC.

SÍNTESE DO TRICLORO FENIL AZOXINA E SUA APLICAÇÃO COMO  
REAGENTE ESPECTROFOTOMÉTRICO

A.C.S.Costa (Departamento de Química Analítica - Universidade Federal da Bahia)

L.A.C.Sobral (Departamento de Química - Universidade Federal de Sergipe)

O reagente foi sintetizado pela primeira vez, verificando-se a possibilidade de sua aplicação como reagente espectrofotométrico. Estudos foram efetuados a partir do ácido 8 - hidroxiquinolina - 5 sulfônico e a Triclorofenilina obtendo-se um composto facilmente solúvel em amônia diluída, apresentando uma coloração amarela intensa, reagindo com a prata e formando um complexo de coloração vermelha intensa num intervalo de pH entre 3,5 e 4,5. Obedece a Lei de Beer uma faixa de concentração de 0,1 a 0,6 mg Ag (I) podendo portanto ser utilizado como reagente espectrofotométrico, absorvendo uma faixa de 500 a 560 mμ. O valor do  $pK_2$  do reagente 6,50.

TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA LISOZIMA DESNATURADA EM SOLUÇÃO  
CONCENTRADA DE CLORIDRATO DE GUANIDINA

J.P. Hora Alves (Departamento de Química - Universidade Federal de Sergipe)

D.E.S. Godinho e L.M. Aleixo (Instituto de Química - UNICAMP)

Os resultados da linearização da curva de titulação potenciométrica da lisozima, em forma iônica 0,10 e 1,0 M, mostraram um total de 3 grupos amino tituláveis naquelas condições (Godinho, Aleixo e Hora Alves, Anal. Biochem., 123, 244, 1982). De acordo com a sequência de aminoácido, esta proteína contém 6 grupos amino (Canfield, J. Biol., 238, 2698, 1963). A diferença entre os resultados da titulação e a sequência de aminoácidos, pode ser explicada com base na existência de regiões hidrofóbicas, contendo os grupos amino não titulados. A importância da titulação desta proteína, em solução de cloridrato de guanidina (Gu H Cl) é que neste meio ela sofre uma perda substancial da estrutura nativa, tornando possível a titulação total dos grupos amino.

Neste trabalho determinamos os parâmetros necessários para o uso de solução concentrada de cloridrato de guanidina como meio titulante ácido-base e a estequiometria e pKa dos grupos tituláveis da lisozima desnaturada em Gu H Cl 6M. Pela Linearização da curva de titulação potenciométrica os seguintes resultados foram obtidos:  $3,83 \pm 0,19$  grupos carboxílicos com pKa  $4,08 \pm 0,02$ ,  $8,52 \pm 0,11$  grupos com pKa  $5,23 \pm 0,03$  correspondentes a 1 imidazol e 7,52 carboxílicos,  $1,26 \pm 0,09$   $\alpha$  - amino com pKa  $7,98 \pm 0,07$  e  $7,71 \pm 0,16$   $\epsilon$  - amino + fenol com pKa  $10,51 \pm 0,02$ .

( PNUD, CAPES - PICO )

TITULAÇÃO VISUAL DE  $\text{SO}_4^{=}$  COM SOLUÇÃO PADRÃO DE CHUMBO EM MEIO SEMI-AQUOSO.

Ana Maria Pinto dos Santos, Antonio Celso Spinola Costa  
Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, Departamento de Química Analítica.

Foi feito um estudo sobre volumetria de precipitação do  $\text{Pb}^{++}$ . O  $\text{Pb}^{++}$  foi titulado com uma solução padrão de sulfato, usando para determinação do ponto final indicadores metalocrômicos. Dos indicadores metalocrômicos estudados de acordo com as suas viragens, faixa de pH; o PAR apresentou-se mais sensível, em seguida difenilcarbazona. O TAR foi regular, e com Alizarin complexan foi impraticável.

Devido ao fenômeno de adsorção do complexo metal-indicador foi estudado os agentes tensoativos que tem a finalidade de dispersar o precipitado eliminando esta adsorção.

Dos 9 agentes tensoativos estudados; DODECIL (Dodecylsulfate sodium), TEPICITOL-NPX (1:10:5 nonylphenol, ethylene oxide condensate), NONIL (nonil-fenol polietilenoglicol), Brij-35 (Polyoxyethylenlau - ryether Detergenz), apresentaram bons resultados. Em todas as titulações foi usado o Tergital-NPX por dispersar melhor o precipitado.

Como o  $\text{PbSO}_4$  tem uma solubilidade relativamente alta em meio aquoso na ordem de  $10^{-4}$  moles/l e este torna-se impraticável para titulações em soluções diluídas, faz-se necessário então a adição de um solvente orgânico miscível para diminuir a solubilidade.

Dos solventes orgânicos estudados, acetona e acetonitrila, mostraram-se bastante satisfatório na faixa de concentração 45% - 80%. Utilizando-se a concentração do solvente superior a 80% ocorreu turvação desaparecendo logo em seguida com ajuste de pH na faixa desejada.

Foi feito também estudo do pH encontrando-se valores ótimos na faixa de pH de 4,5 - 5,5.

A otimização do método foi feita com técnica de experimento estatístico; planejamento fatorial.

Estudo de alguns ânions e cations como interferentes foram também realizados.

## VARIÁVEIS NA ANÁLISE DE Cd e Pb EM AMOSTRAS DE CABELO

Cristina Coelho Raymundo, Tania Mascarenhas Tavares  
 Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia,  
 Departamento de Química Analítica.

O trabalho visou um estudo do efeito do pré-tratamento de amostras de cabelo humano para a análise de Cd e Pb e foi dividido em itens que foram seguidos para os dois metais estudados:

1) Desenvolvimento da metodologia Analítica, onde foram determinadas as características do método.

2) Reprodutibilidade das amostras de cabelo, analisando-se porções situadas à mesma distância do couro cabeludo.

3) Variação da concentração dos metais ao longo dos fios, analisando-se porções situadas à distâncias crescentes em relação ao couro cabeludo.

4) Efeito da lavagem das amostras usando-se diferentes soluções sobre a concentração do metal presente; foram usadas: HCl 0,1N, NaOH 0,1N, EDTA 0,05M em meio ácido, neutro e básico, Solução à 10% de Extran, meio ácido, neutro e básico, shampoo neutro, etanol, acetona, além de lavagem usando-se o método de Ultra Som.

5) Efeito da Estocagem da amostra sobre a concentração do metal.

Foram selecionadas amostras de doadores que não submetiam o cabelo a nenhum tipo de tratamento especial.

As determinações de Cd e Pb foram feitas por Absorção Atômica sem chama, usando-se Forno de Grafite, seguindo-se as condições instrumentais especificadas no Catálogo do aparelho.

Analisando-se os resultados obtidos após serem determinadas as características do método, observou-se que:

- A variação da concentração dos metais ao longo dos fios de cabelo apresentou uma leve tendência ao aumento, com o aumento da distância do couro cabeludo para a análise do Cd enquanto para o Pb o mesmo padrão de variação não ocorreu.

- Em relação ao efeito da lavagem das amostras, soluções de HCl, 0,1N EDTA 0,05M meio básico e solução à 10% de Extran alcalino, apresentaram resultados significativamente diferentes de amostras não tratadas na análise do Cd enquanto que na de Pb apenas HCl 0,1N diferiu significativamente.

- No estudo do efeito da estocagem das amostras sobre a concentração dos dois metais, nenhuma variação significativa foi observada após 3 meses de estocagem.

**Título:** EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR FASE ÚNICA (FU). ESTUDO DA TÉCNICA DE BLOQUEIO COM O EMPREGO DE NI NA SEPARAÇÃO DE Cu e Co COM TENOILTRIFLUOROACETONA E ÁGUA-ETANOL-METIL-ISOBUTILCETONA.

**Autores:** EPIGENIA AMORIM e WALTER MARTINS

**Instituição:** UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Estudou-se no presente trabalho a técnica de bloqueio na extração por Fase Única, que emprega o fenômeno da separação de fases (pela adição de água), a partir de uma solução em uma só fase líquida (v/v 4/10/15: água/metilisobutilcetona/etanol).

A Fase Única permite efetuar-se extrações com quantidades subestequiométricas do quelante e na presença de dois íons metálicos, um desses é preferencialmente extraído de acordo com as constantes de formação íon metálico-quelante. A adição de um terceiro íon metálico, que tenha sua constante de formação intermediária entre as constantes de Cu e Co (ou apenas próxima à de Cu, mas suficientemente afastada de Co), pode na solução FU consumir uma quantidade suficiente de tenoiltrifluoroacetona (TTA) disponível ao Co.

Os resultados obtidos utilizando esta técnica, nos mostram que Cu é extraído quantitativamente, Co permanece por completo na Fase "aquosa" e Ni é extraído cerca de 50%.

Esses resultados demonstram a viabilidade da técnica de bloqueio.

ESTUDO DO ISOLAMENTO DA FOSFOGLUCOMUTASE DE PESCADA CONGELADA:  
RESULTADOS PRELIMINARES

Autores: Radier Mário Silveira de Araújo e Valdemar Rebelo Osório  
e Castro (Departamento de Química da PUC/RJ)

A Fosfoglucomutase cataliza a transformação de Glicose - 1 - Fosfato em Glicose - 6 - Fosfato na presença de  $Mg^{2+}$ . O estudo dessa enzima é importante por permitir um conhecimento mais profundo do metabolismo de carboidratos.

No presente trabalho estuda-se o isolamento desta enzima a partir do músculo de pescada congelada. As condições do isolamento e do teste de atividade foram estudadas por meio de métodos adequados.

Adaptou-se o método colorimétrico de dosagem de fósforo inorgânico de Fiske e Subarow às condições de análise do meio de ensaio da enzima. Estudaram-se as interferências do  $Mg SO_4$ , da cisteína e do  $H_2SO_4$ . Concluiu-se não haver interferências por parte do  $Mg SO_4$  e da cisteína nas concentrações usadas. Já o  $H_2SO_4$ , na concentração utilizada, deprime a côr do complexo; o tampão fosfato do meio enzimático aumenta a côr numa extensão muito severa o que obrigou ao uso de tampão TRIS-HCl 10 m M, pH7,5 que não tem efeito sobre a côr. Para minimizar o efeito do  $H_2SO_4$  foi feita uma neutralização com NaOH.

Estabeleceu-se, então, um procedimento adequado para o teste de atividade da enzima, que baseia-se na dosagem do fósforo inorgânico obtido por hidrólise ácida da glicose-1-fosfato remanescente, após 5 minutos de reação enzimática. A cinética de hidrólise da glicose-1-fosfato por  $H_2SO_4$  5 N foi também estudada, tendo sido estabelecido o tempo de 2 minutos, como suficiente para hidrolisar completamente a glicose-1-fosfato.

Estudou-se, então, os vários passos do processo de isolamento por meio de testes de atividade da enzima em cada fração, de dosagem de proteínas nessas frações e de eletroforese em gel de poliacrilamida. No passo de aquecimento estudou-se o efeito da temperatura na precipitação de proteínas e na atividade enzimática pelos métodos acima descritos. Verificou-se que a temperatura ideal de precipitação situa-se em torno de 60° C.

Presentemente, prossegue-se na purificação da fosfoglucomutase, para estudar-se, em seguida, o efeito da íons metálicos na atividade e na capacidade de ligação (quantidade e grupos envolvidos) dessa enzima (CNPq, FINEP).

DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO COMPLEXO DE PRATA COM DIFENILTIOCARBAZONA POR ABSORÇÃO ATÔMICA.

Ana Maria T.C.Horta (Instituto de Química, UFRJ)

Adilson José Curtius (Departamento de Química, PUC/RJ)

O método da razão molar usando espectrofotometria de absorção molecular nem sempre fornece resultados satisfatórios, especialmente quando os compostos formados não apresentam bandas de absorção molecular na região do UV próximo ou do visível. Usando-se a técnica da absorção atômica para determinação do íon central, fez-se uma adaptação do método clássico.

Soluções de difeniltiocarbazona (ditizona) em tetracloreto de carbono foram preparadas em concentrações iguais a 1,2,3,4 e  $5 \times 10^{-5}$  M. Agitaram-se, durante um minuto, 10 ml de cada uma dessas soluções com 10 ml de solução contendo  $2,4 \times 10^{-5}$  M de prata, em pH igual a 5,0. As absorvâncias de prata foram lidas na fase aquosa, após separação das fases. Não foram feitas leituras na fase orgânica, uma vez que o tetracloreto de carbono não é um solvente adequado para chamas. As concentrações de prata foram, então, determinadas com base numa curva de calibração, obtida nas mesmas condições instrumentais, chama ar-acetileno, a 328,1 nm, com soluções aquosas de 1 a  $4 \times 10^{-5}$  M de prata, em pH igual a 5,0. Num gráfico de concentração de prata remanescente na fase aquosa versus concentração de ditizona, obteve-se uma linha reta decrescente, cuja extrapolação levou a um valor de  $2,4 \times 10^{-5}$  M de ditizona para concentração de prata zero. Conclui-se, assim que as quantidades de prata e de ditizona necessárias para formar o complexo são iguais. Para confirmar o método proposto foram realizadas leituras de absorvância molecular na fase orgânica a 620 nm. Uma curva de calibração para ditizona, tendo  $\text{CCl}_4$  como solução de referência, foi preparada e, lidas as absorvâncias da fase orgânica, após as extrações, os resultados mostraram que ditizona livre foi detectada para concentrações iniciais superiores a  $2,4 \times 10^{-5}$  M, obtendo-se valores crescentes e iguais às concentrações iniciais diminuídas de  $2,4 \times 10^{-5}$  M.

Assim a razão 1:1 entre prata e ditizona é novamente verificada pelo método clássico, mostrando a validade do uso de absorção atômica na determinação da composição de complexos. (apresentado no XXIII Congresso Brasileiro de Química, 1982) (CNPq, FINEP).

DIF. HENSIS OBJETIVOS DE UM CURSO BÁSICO DE QUÍMICA ANALÍTICA  
NA UNIVERSIDADE

Ana Maria T.C. Morta (Instituto de Química, UFPA)

Frequentemente, num curso superior, diferentes professores de uma mesma disciplina podem dar enfoques bastante diferentes, em nome de uma "liberdade de ação" mal interpretada, vindo a comprometer a formação de profissionais. Isto ocorre porque não é usual a determinação de objetivos de disciplinas. Na área de Química Analítica, pode-se ter como um dos objetivos o desenvolvimento de habilidades operacionais - ensinar "como fazer". Uma outra meta é a de desenvolver a capacidade de interpretação e crítica - ensinar a "porque fazer". Nenhum dos dois objetivos deve ser subestimado. Exemplos são encontrados no ensino de Análise Qualitativa e Quantitativa. Os estudantes podem executar uma marcha de análise, reconhecendo elementos, sendo capazes de escrever as reações que ocorrer, seguindo procedimentos recomendados. Isto, porém, poderá significar / apenas memorização. Já, se a execução de uma análise for feita após conhecimentos adquiridos de equilíbrio químico - solubilidade, complexação, acidez e oxi-redução, as interferências ou resultados negativos poderão ser compreendidos e discutidos. Assim, por exemplo, o ajuste de pH para separar em grupos os sulfetos pouco solúveis ou separar aníons do grupo bário-cálcio, pode ser explorado, dentro destes objetivos, em Análise Qualitativa. Que reações utilizar em Análise Quantitativa ou a escolha de indicadores adequados também devem ser estimulados no aluno. Outras opções de procedimentos serão aplicadas, contribuindo para o desenvolvimento da crítica e do poder de decisão que devem acompanhar os conhecimentos e habilidades de um químico analista de nível superior.

ESTUDOS SOBRE A APLICABILIDADE DO INDOL NA DETERMINAÇÃO DE NITRITOS POR ESPECTROFOTOMETRIA

Carmela Martire, Vera Luzia Rodrigues de Matos, Henrique Antonio de Salles Andrade, Leopoldo Hainberger

Departamento de Química da PUC/RJ

Com base num teste qualitativo para nitritos, está sendo feito um trabalho para aplicar esta reação em um método quantitativo espectrofotométrico.

A pesquisa encontra-se ainda em fase inicial, mas os resultados já obtidos indicam-no como promissor.

Observa-se que depois de ter acrescentado à amostra uma solução de indol em etanol e ácido sulfúrico 1:2, estabelece-se uma absorvância com pico à 390 nm. É de se notar que inicialmente deve-se formar ainda outro complexo, como indicam os espectros obtidos. Com o passar do tempo, somente o pico à 390 nm é detectável.

Nessas condições foi levantada uma curva de calibração, demonstrando que a lei de Lambert-Beer é seguida no intervalo entre 0,25 e 1,5 ppm.

O complexo de cor amarelada forma-se aos 30 minutos e é estável pelo menos durante mais 60 minutos.

A sensibilidade provavelmente poderá ainda, ser melhorada. Observou-se que 100 ppm de nitrato não interferem.

COMPLEXOS DE COBRE(II) COM ÁCIDOS POLIAMINOCARBOXÍLICOS - REAÇÕES ANÔMALAS.

Nádia S.Schneider Viaro, J.J.R.Fraústo da Silva  
Departamento de Química da PUC/RJ

Ao se fazer titulação potenciométrica de complexo de cobre (II) com o ligando ácido NN hidrazino diacético, observou-se que, quando a titulação era feita lentamente, o consumo de base titulante era de 1,5 equivalentes, o que levou a se suspeitar de que havia a formação de um complexo polinuclear de cobre(II) (caso não habitual com este tipo de ligando). Foi assim que se resolveu investigar o comportamento anômalo deste ligando.

Fizeram-se titulações potenciométricas rápida e lentamente, à temperatura ambiente e a temperaturas elevadas, as quais mostraram que, em condição rápida e em temperatura ambiente, se forma um complexo normal ML.

Observou-se, que os produtos formados, inicialmente, apresentavam cor azul, evoluindo para verde e, mais tarde, para amarelo com depósito de produto castanho e formação de película metálica. De acordo com as condições de luminosidade e exposição ao ar, esta evolução se dava mais ou menos lentamente. Desta forma, resolveu fazer-se um estudo espectrofotométrico da reação.

Verificou-se, então, espectrofotometricamente, que no instante em que se mistura cobre(II) e o referido ligando já havia a formação de 2 substâncias:  $\lambda_1 \approx 690\text{nm}$  e  $\lambda_2 \approx 290\text{nm}$ , sendo que a 2a. apresentava uma absorvidade molar cerca de 30 vezes maior do que a 1a.

A formação de depósito castanho e metálico, as observações anteriores e o tipo de ligando (derivado da hidrazina) levaram a se supor que se daria uma reação de oxidação do ligando pelo cobre(II), levando a formação de uma hidrazona que possivelmente se transforme em azo composto (reação de Wolff Kishner), pois as hidrazonas, em meio ácido apresentam um comprimento de onda de máxima absorção na região 270-290nm e os azo derivados são amarelos com comprimento de onda de máxima absorção a 340nm e outro mais intenso a 250nm.

ALGUNS ASPECTOS ENVOLVIDOS NA ELETROSSÍNTESE DO TETRAALILESTANHO. *Milton Duffles Capelato* (Grupo de Química Analítica, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos).

Embora uma série de métodos químicos de preparação de compostos organometálicos de estanho tem sido empregada há vários anos, apenas recentemente os métodos eletrolíticos de síntese vem despertando interesse, uma vez que através do ajuste adequado dos parâmetros envolvidos no processo eletrossintético, é possível obter rendimentos elevados e um alto grau de seletividade.

Os compostos alílicos de estanho encontram vários campos de aplicações, e até o presente momento a preparação eletroquímica dessa classe de compostos de estanho não foi devidamente abordada. Dado o baixo índice de toxicidade da maioria dos compostos orgânicos de estanho, e a possibilidade de utilizá-los com eficiência e economia como uma alternativa na substituição dos compostos de mercúrio, o presente estudo pretende estabelecer uma sistemática de investigações dos processos de síntese eletroquímica de compostos orgânicos de estanho. O composto de interesse escolhido foi o tetraalilestanho, uma vez que o mesmo possui diversas aplicações como matéria prima para a preparação de outros compostos.

A redução eletroquímica de halêtos de alquila sobre catodos de estanho conduz à formação de radicais adsorvidos na superfície do metal promovendo a formação da ligação C-Sn e a conseqüente formação do organometálico de estanho. Mediante a análise dos efeitos dos diversos parâmetros envolvidos no processo eletrossintético sobre o rendimento e a distribuição dos produtos, é possível fixar condições que permitem a otimização do processo eletrossintético.

A maioria das eletrólises à potencial controlado de soluções do brometo de alila (RBr) em acetonitrila conduziu à formação de três produtos principais: tetraalilestanho ( $R_4Sn$ ), 1,5-hexadieno (R-R) e o propeno (RH). Os rendimentos coulômbicos estão diretamente relacionados com o potencial do eletrodo, natureza do solvente, tipo e concentração do eletrólito de suporte e a concentração do halêto. Com base nos resultados obtidos e mediante a fixação adequada dos parâmetros experimentais, é possível obter rendimentos coulômbicos da ordem de 100%.

APLICAÇÕES ANALÍTICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS. *Maria Regina Martins e Milton Duffles Capelato* (Grupo de Química Analítica, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos).

A resistência à corrosão característica dos aços inoxidáveis está intimamente relacionada com a formação de uma película de óxido aderente na superfície do aço, dando origem a uma semi-célula redox do tipo Metal/Óxido cujo potencial depende do pH do meio. O crescimento do filme de passivação pode ser induzido através do contato do metal com um meio corrosivo ou mediante a polarização anódica galvanostática ou potenciostática em um eletrólito apropriado.

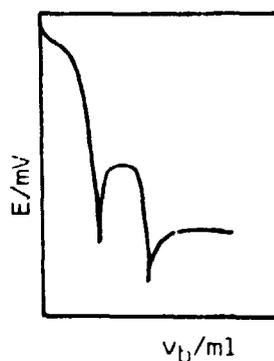
Utilizando-se o aço 316 (Villares) como eletrodo indicador e um eletrodo de referência do tipo Ag/AgCl, foi observada a resposta potenciométrica do aço como indicador de íons  $H_3O^+$  em soluções-tampão McIlvaine com força iônica constante cobrindo o intervalo de pH de 1 a 12 a  $25^\circ C$ . Para cada pH foi medido o potencial de repouso ( $E_r$ ) em função do tempo o qual depende da história prévia do eletrodo e das condições hidrodinâmicas da solução de trabalho.

A relação  $E_r$ -pH é representada por vários segmentos lineares revelando que as características redox e o comportamento da película de óxido dependem do pH do meio.

Salto potenciométricos bem definidos foram observados na região do ponto de equivalência durante a neutralização dos ácidos clorídrico, acético, sulfúrico, fosfórico, oxálico, benzóico e outros. A figura ilustra a curva de neutralização de uma solução de  $H_3PO_4$  com NaOH.

Como eletrodo indicador em titulações de oxi-redução envolvendo os sistemas  $KMnO_4/H_2C_2O_4$ ,  $K_2Cr_2O_7/Fe(II)$ ,  $K_2Cr_2O_7/Na_2S_2O_5$  e outros sistemas redox de interesse analítico, foram observados saltos potenciométricos bem definidos.

Os elementos de liga que compoem os aços inoxidáveis tais como o molibdênio, cromo, nióbio, níquel, e outros metais, tem um papel preponderante no comportamento potenciométrico dos aços inoxidáveis e dependendo das condições podem ser empregados como eletrodos indicadores em uma série de reações químicas não somente em soluções aquosas como também em meios não-aquosos onde o eletrodo de vidro não é acessível.



UM INSTRUMENTO SIMPLES E BARATO PARA ENSAIOS ELETROFORÉTICOS EM GEL.

Valdemar Rebelo Osório e Castro.

(Depto. de Química da PUC/RJ)

A eletroforese em gel de poliacrilamida tem permitido contribuições valiosas no campo da Bioquímica, em particular para a separação e identificação de polipeptídios e polinucleo tídios. Com a introdução do detergente dodecilsulfato de sô dio, tem sido possível não só efetuar esses fracionamentos , mas também determinar o peso molecular dos vários componentes da mistura.

Dadas as dificuldades para adquirir um instrumento, para conduzir essa eletroforese, houve o interesse de produzi -lo na oficina do departamento de química, utilizando o poliacrílico como material.

Básicamente é constituído de 2 recipientes, quadrangulares, justapostos, cada um dos quais tem capacidade para 1 L de tampão. Um deles ( o recipiente de baixo) contém, solidário, o respectivo eletrodo, e o outro (que se lhe justapõe) mantém, verticalmente, os 8 tubos da eletroforese. A tampa, contêndo o outro eletrodo, fecha o recipiente superior, contactando com o tampão. Os eletrodos utilizados são de aço (corda de violão) ao invés dos convencionais de platina.

Obviamente, este sistema é extremamente barato, tem vanta gens técnicas operacionais sobre o importado e dado o seu preço, vai permitir, também, ser acessível aos alunos de gra uação da cadeira de Bioquímica, na separação de misturas de proteínas musculares (FINEP).

Agradecimento: A habilidade e boa vontade do técnico do de partamento, Sr. Waldenor B. Farias, foram decisivas no fabrico deste instrumento.

## MODIFICAÇÃO DE PROTEÍNAS DE ERITRÓCITOS PELO GLUTARALDEIDO

V.R.Osório e Castro

Departamento de Química da PUC/RJ.

Eritrócitos humanos foram tratados com glutaraldeído em diversas concentrações e em pH 6,0, 7,2 e 8,0. O efeito desse reagente foi observado através da resistência à hemólise osmótica dos eritrócitos e pelo comportamento eletroforético dos polipeptídeos da membrana e da própria hemoglobina, em gel de poliacrilamida contendo dodecilsulfato de sódio.

Os glóbulos vermelhos adquirem resistência crescente à hemólise osmótica em função direta do pH e do tempo de incubação. Certas bandas, correspondentes aos polipeptídeos da membrana, diminuem de intensidade no perfil eletroforético, enquanto que novas bandas se intensificam. A hemoglobina, revela também alterações no esquema eletroforético, apresentando componentes de maior peso molecular à medida que o pH do meio aumenta de 6,0 até 8,0.

Os resultados sugerem, que alguns polipeptídeos da membrana são ligados entre si pelo reagente, devendo situar-se, portanto, em estreita proximidade e que a hemoglobina deve permitir também ligações entre suas subunidades. Tais enlaces poderiam explicar a resistência à hemólise osmótica das células glutarizadas. (FINEP)

Este trabalho foi apresentado na 34a. Reunião Anual da SBPC, Campinas, SP, julho/1982.

## RESULTADOS PRELIMINARES SOBRE A ASSIMILAÇÃO DE Th - 232 EM PLANTAS DA FAMÍLIA MELASTOMATACEAE DO "MORRO DO FERRO" (MG).

N. Miekeley, R.M. Dotto e M.G. Vale  
Departamento de Química da PUC/RJ.

Informações sobre o comportamento bio-geoquímico de elementos transurânicos tais como Np, Pu, Am e Cm são de extrema importância para avaliar os riscos envolvidos na produção e na possível liberação destes actinídeos para o meio ambiente. Baseado nas semelhanças químicas entre tório e alguns dos elementos do grupo das terras raras com Pu(IV) e actinídeos trivalentes, foi proposta a utilização do depósito torífero "Morro do Ferro" (MG) como um análogo químico. A retenção geoquímica e especialmente a assimilação de radionuclídeos pelas plantas são fortemente influenciados pela habilidade dos mesmos de formar espécies estáveis em soluções ambientais. Com a finalidade de estudar a disponibilidade biológica de Th foram medidos os níveis de concentração deste elemento em amostras de águas, solos e plantas características da região. Como técnicas analíticas principais foram utilizadas a espectroscopia -  $\alpha$  e  $\gamma$ . Os níveis de concentração de Th-232 (dissolvido) nas águas variam entre 0,07  $\mu\text{g}/\text{l}$  (riacho que recebe a água de drenagem do depósito) e 23  $\mu\text{g}/\text{l}$  (água de percolação da galeria experimental). Observou-se a presença de compostos húmicos nas águas que apresentaram as maiores concentrações de Th-232 e verificou-se a associação química do elemento com estes compostos. Plantas da família MELASTOMATACEAE, colhidas em lugares de maior concentração de tório nas águas e nos solos (0,5 - 1,7%) mostraram concentrações entre 5 e 20  $\mu\text{g}$  de Th-232 por grama de folha seca, aproximadamente. Plantas da mesma família colhidas em lugares de baixa concentração de Th nos solos (40-60 ppm) e nas águas (0,2  $\mu\text{g}/\text{l}$ ) apresentaram concentrações significativamente menores (0,5 - 1  $\mu\text{g}$  de Th-232 por grama de folha seca). Embora tais dados devam ser considerados como preliminares devido ao reduzido número de análises, parece existir uma correlação entre Th (dissolvido) e os níveis de concentração deste elemento encontrados nas plantas. Compostos húmicos parecem ter uma função importante na solubilização de tório e na transferência deste elemento para as plantas. Os níveis de concentração de Th encontrados indicam que em situações especiais a disponibilidade biológica de plutônio - o seu análogo químico - pode ser relativamente alta.

ELETRODO DE REFERÊNCIA PARA MEIO ALCALINO

A. Espinola\*, J.P. de Souza\*\* e L.A.M. Pontes

A necessidade de empregar eletrodo de referência em meio fortemente alcalino, em medidas diretas de potencial e em estudos de eletroquímica interfacial, levou-nos a empregar eletrodos de mercúrio-óxido mercúrio, a fim de eliminar a ponte salina requerida no caso de eletrodo como o de calomelano e outros comuns.

Diversos autores propõem, na literatura, o uso de diferentes hidróxidos como eletrólito: hidróxido de cálcio ou de bário saturados e hidróxido de potássio 1 molal. Não foram, no entanto, encontradas referências específicas à conformação e estrutura desses eletrodos.

Nossos eletrodos, inicialmente manufaturados com estrutura e dimensões semelhantes à dos eletrodos de calomelano comerciais e com hidróxido de cálcio saturado apresentaram uma decadência do valor de potencial e, em alguns casos, uma crescente resistência até valores altíssimos que impediram a tomada de medidas.

Interpretando este comportamento como o resultado do ataque do vidro pelo alcali, com conseqüente queda da condutividade da solução eletrolítica, bem como um efeito de bloqueio da junção líquida, procuramos eliminar o vidro estrutural substituindo-o por polipropileno e, adicionalmente, demos ao eletrodo uma configuração totalmente nova.

Resultou um eletrodo de grande estabilidade, que temos monitorado durante vários meses, aliada à fácil manipulação.

---

\* Instituto de Química e COPPE/UFRJ

\*\* COPPE/UFRJ

ESTUDO DE ALGUNS SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS NATURAIS PARA USO COMO INDICADORES ACIDO-BASE. Roberto Santos Barbiéri, Francisco Sérgio Silva de Oliveira, José Cláudio Araújo e Isabela Maria Durães Barbiéri (Departamento de Química da Faculdade de Engenharia Mecânica de Varginha - FEMVA)

Com o uso do aparelho de Soxhlet foram feitas extrações com álcool etílico, éter etílico, benzeno e clorofórmio de pétalas de flores e frutos de plantas comuns de jardim. Observou-se que, em todos os casos estudados os extratos a serem extraídos com álcool etílico, pelo que, na continuidade do trabalho, só serão empregados extratos alcoólicos. Após concentração, as soluções foram testadas como indicadores ácido-base e, finalmente, para todos os extratos alcoólicos, os resultados foram positivos.

Das observações qualitativas das cores em meios ácido e básico, foram selecionadas aquelas substâncias, que apresentavam a mais nítida variação de coloração, para as quais foram determinadas, potenciometricamente, as curvas de variação de cor.

Propõe-se, na continuação do trabalho, estabelecer um conjunto de extratos que possam ser utilizados para cobrir toda a faixa de pH, bem como o estabelecimento de extratos equivalentes de tal forma que, em qualquer época do ano e de qualquer local possível encontrar flores e/ou frutos para isto. Assim, um laboratório químico não especializado, como é o caso dos laboratórios de maioria das escolas de 2º grau e algumas de 3º grau, poderão contar com indicadores substitutivos àqueles relatados na literatura.

(FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA - VARGINHA - FEMVA)

Título: Determinação de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{224}\text{Ra}$  em Efluentes Líquidos Através da Espectrometria Alfa de Cintilação Líquida .

O trabalho desenvolvido tem como objetivo a determinação de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{224}\text{Ra}$  em efluentes líquidos provenientes de regiões de mineração de urânio pela espectrometria alfa de cintilação líquida .

Devido à baixa resolução do detetor de cintilação líquida foram feitos estudos de eliminação de interferentes como isótopos de polônio, bismuto, chumbo, urânio e tório utilizando-se técnicas de extração com solventes e de coprecipitação. / Após a separação radioquímica dos isótopos de rádio preparou-se o coquetel misturando-se a amostra com Instagel • contando-se em um detetor de cintilação líquida.

É possível realizar medidas de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{224}\text{Ra}$  em amostras ambientais e de rejeitos com matrizes relativamente complexas em um período de 24 horas com uma atividade mínima detetável de 0,0061 Bk/l (0,16 pCi/l) para um litro de amostra e tempo de contagem de 16 horas.

Analisaram-se amostras de efluentes líquidos coletadas em região de mineração de urânio pela espectrometria alfa de cintilação líquida e pelo método de emissão do radônio, cujos resultados são concordantes dentro do erro experimental.

Emilio Carlos Bassinello Hespanhol IRD/CNEN

Título : Determinação de  $^{210}\text{Po}$  em Amostras Ambientais (Biológicas em Alimentos). ✓

Foram feitos estudos com objetivo de otimizar um método de determinação de  $^{210}\text{Po}$  em efluentes líquidos e em amostras de alimentos através da deposição eletrolítica deste elemento em disco metálico, sem a necessidade de se aplicar corrente elétrica externa.

Foram realizados estudos sobre o rendimento de deposição do  $^{210}\text{Po}$  em diferentes discos metálicos e em função dos parâmetros : massa de bismuto, massa de ácido ascórbico, acidez, temperatura, tempo de deposição e velocidade de agitação. Verificou-se, ainda, a influência de espécies químicas como  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre o rendimento de deposição do  $^{210}\text{Po}$  em disco de cobre.

Ensaaiaram-se técnicas de separação de  $^{208}\text{Po}$  de alvo de bismuto irradiado com prótons para obtenção de um traçador de  $^{208}\text{Po}$ , o qual foi utilizado na determinação correta do rendimento de deposição do  $^{210}\text{Po}$  através da espectrometria alfa com detetor de barreira de superfície. Foram feitos também estudos sobre a interferência espectral de radionuclídeos emissores alfa na medida do  $^{210}\text{Po}$  pela presente técnica.

Emilio Carlos Bassinello Hespagnol IRD/CNEN

## EFEITO DE METAIS PESADOS NA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA.

A.L.R.Dasilva Villaronga, V.R.Osório e Castro e A.M.B.  
Bittencourt.

Departamento de Química da PUC/RJ

Os ions divalentes Fe,Cu,Mn,Zn,Co e Ni, foram testados na fermentação alcoólica utilizando dois meios diferentes: um meio simples constituído de açúcar comum e extrato de leveduras e o outro, formado de melaço de cana, equivalente em sacarose ao meio anterior, associado também com extrato de levedura. A fermentação, conduzida em pequenos fermentômetros com leveduras Fleischman, era controlada pela determinação gravimétrica do CO<sub>2</sub> liberado, durante o processo, para a atmosfera. Verificou-se que à temperatura de 22°C e utilizando o meio sintético, Ni e Cu na concentração de 0,67 mM, inibem a fermentação alcoólica em 23%, ao fim de 7h, enquanto que Fe,Mn, Zn e Co não a alteram significativamente. Contudo, com o aumento da concentração, o efeito inibitório cresce progressivamente, atingindo para 6,7 mM, respectivamente, os valores de 12,3%, 71,3%, 96,2% e 94,5% para o Mn, Ni, Fe e Cu. O Co mantém-se indiferente. No melaço de cana diluído, o comportamento dos mesmos ions foi diverso. Assim, neste meio e à temperatura de 29°C, só o Cu age como inibidor, de modo semelhante ao que ocorre no meio sintético. Ni e Fe, mesmo na concentração de 6,7 mM, não afectam o processo fermentativo, sugerindo existir, entre os constituintes do melaço, bloqueadores químicos da ação desses ions. (FINEP, CNPq, PUC)

Este trabalho foi apresentado na 34a. Reunião Anual da SBPC, Campinas, SP, julho/1982.

DETERMINAÇÃO DE ACTINÍDIOS E DO PRODUTO DE FISSÃO NEODÍMIO  
EM COMBUSTÍVEIS NUCLEARES IRRADIADOS

Jorge Eduardo de Souza Sarkis e Cláudio Rodrigues

A crescente utilização de reatores nucleares de potência para geração de energia elétrica tem como consequência um correspondente crescimento nas atividades de processamento, fabricação e reaproveitamento dos materiais combustíveis nucleares. No desenvolvimento dessas atividades, dos aspectos de segurança peculiares às instalações nucleares, a caracterização e controle de qualidade dos materiais envolvidos representam um papel de significativa importância quer na avaliação do desempenho do combustível, quer no controle do material físsil e fértil presente fornecendo informações fundamentais para o gerenciamento do material combustível nuclear.

No presente trabalho é descrito um esquema analítico para separação de urânio, plutônio e do produto de fissão neodímio pela técnica de troca iônica, em amostras de combustíveis nucleares irradiados e a determinação das respectivas concentrações pela técnica de espectrometria de massa diluição isotópica, utilizando-se de soluções traçadoras enriquecidas nos nuclídeos  $^{235}\text{U}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  e  $^{150}\text{Nd}$ .

A amostra utilizada foi de  $\text{UO}_2$  irradiada (21GWd/tonn) e o esquema de separação consistiu em:

- A- Remoção do neodímio dos demais produtos de fissão.
- B- Remoção do excesso de urânio.
- C- Purificação e separação das frações contendo urânio e plutônio.
- D- Separação do neodímio dos demais produtos de fissão.

Após etapas de redução oxidação com  $\text{NH}_2\text{OH} \times \text{HCl}$  2M e  $\text{HNO}_3$  8M respectivamente, a fim de obter-se uma identidade química entre os isótopos de urânio ( $\text{U}^{+6}$ ), plutônio ( $\text{Pu}^{+4}$ ) e neodímio ( $\text{Nd}^{+3}$ ), urânio e plutônio foram separados dos produtos de fissão eluindo-se a solução amostra em  $\text{HNO}_3$  8M, através de resina aniônica forte Bio-Rad Ag 1 x 8 200-400 mesh, condicionada em  $\text{HNO}_3$  8M. O urânio em excesso e os produtos de fissão foram eliminados através de sucessivas lavagens da resina com  $\text{HNO}_3$  8M recolhendo-se uma das frações de lavagem para sua análise isotópica por espectrometria de massa. A fração contendo plutônio foi obtida pela passagem na resina de  $\text{HNO}_3$  0.35M desprezando-se as primeiras frações de lavagem.

O método baseia-se no fato de que em solução moderada de  $\text{HNO}_3$  os nitratos complexos de plutônio tetravalente ( $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^2$ ) são muito mais fortemente absorvidos por resinas aniônicas fortes do que os nitratos complexos de urânio hexavalente ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_6^2$ ,  $(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_5^-)$ , enquanto que outros íons metálicos, i.e., produtos de fissão, permanecem na forma catiônica sem serem absorvidos.

A separação do neodímio da fração contendo os produtos de fissão foi obtida através de resina catiônica forte Dowex-50W, em meio amoniacal utilizando-se do ácido alfa-hidroxi-isoburítico ( $\alpha$ -HIBA) como agente complexante e o nuclídeo  $^{241}\text{Am}$  como monitor da eluição do neodímio pela coluna.

## EXTRAÇÃO E ANÁLISE DOS FOSFOGLICERÍDIOS DE MEMBRANAS DE ERI- TRÓCITOS HUMANOS TRATADOS POR GLUTARALDEÍDO.

Maise dos Santos Silveira, Valdemar Rebelo Osório e Castro.  
(Depto. de Química da PUC/RJ)

O glutaldeído permite preparar hemácias com um dado grau de resistência à hemólise osmótica, controlando adequadamente a sua concentração, o pH, a temperatura e o tempo de incubação. Tais eritrócitos parecem dever essa resistência à introdução de ligações cruzadas entre proteínas da membrana e entre as moléculas de hemoglobina do interior do glóbulo.

Neste trabalho, procurou-se verificar o estado dos fosfolipídios da membrana modificada pelo glutaraldeído. Foi aplicado um sistema simples para a extração quantitativa dessas estruturas e usada a técnica da cromatografia em camada delgada de sílica gel, para a separação dos vários aminosfosfolipídios, cuja quantidade foi determinada pela reação com a ninidrina e pela análise do fosfato inorgânico após digestão com ácido perclórico.

As membranas obtidas por choque osmótico a pH = 8,0 (G. Fairbanks, T.L. Steck and D.F. Wallac<sup>R</sup>. Biochemistry (1971) 10(13) 2606-2617) mostraram por tratamento com glutaraldeído até 0,8mM a pH = 7,0, que a fosfatidiletanolamina reage rapidamente, ao passo que a fosfatidil serina também sofre modificação, mas mais lentamente. Parece não ter havido ligação de aminofosfolipídeos a proteínas da membrana, em virtude de não ter aumentado o fosfato do sedimento protéico, relativamente ao controle.

Os resultados sugerem que o glutaraldeído tem acesso livre às duas faces da membrana, o que não é de surpreender em se tratando de uma molécula neutra. Provavelmente, a sua dimensão torna-o incapaz de se introduzir na bicamada lipídica entre as proteínas e eventuais aminofosfolipídios do microambiente vizinho e estabelecer elos de ligação. Ao contrário, indicações preliminares, levam a sugerir que fosfolipídios normalmente situados nesse microambiente, são removidos pela ação do aldeído (CNPq e FINEP).

Agradecimentos: Os autores agradecem às estagiárias do laboratório, Rosana Alves da Silva e Denise Caldas Gonçalves, pela boa assistência técnica na preparação das membranas biológicas.

DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO COM CUPFERRON PELA CATÁLISE DE  
DECOMPOSIÇÃO DO HEXACIANO FERRATO(II).

Rivaldo A. Rodrigues e Leopoldo Hainberger  
Departamento de Química da PUC/RJ

O complexo vermelho-violeta, formado entre o Cupferron (sal de amônio do N-nitrosifenil-hidroxilamina) e o íon pentacianoaquoferrato(II) que se produz a partir da decomposição catalítica do hexaciano ferrato(II), foi usado na determinação espectrofotométrica de mercúrio. Foram estabelecidas as condições experimentais que melhor possibilitassem a formação desse complexo: tampão  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$  0,2 M pH = 4,99, Cupferron =  $9,6 \times 10^{-4}$  M em água,  $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  =  $5,44 \times 10^{-4}$  M, relação acetona:água = 4:6, aquecimento a  $50^\circ\text{C}$  durante 60 minutos, resfriamento em banho de gelo e leituras de absorvância a 540 nm. A lei de Lambert-Beer é obedecida no intervalo de concentração de 15 a 180 ppb de  $\text{Hg}^{+2}$ . O erro relativo do método situa-se em torno de  $\pm 2,8\%$ . Estudou-se a influência de 30 cátions e 18 ânions, determinando-se a proporção máxima com que cada um deles pode estar presente sem provocar interferência na reação ou um erro significativo. (CNPq, FINEP e UFRPe).

"Uma dúvida didática: o diagrama de Pourbaix para o cobre em presença de cloreto".

Daniel Rodrigues de Moura

Deptº de Química - ICEx-UFMG

Belo Horizonte.

O diagrama de Pourbaix, para os sistemas óxido-redutores do cobre em presença de cloreto e em meio aquoso, apresentado pelo Professor Gaston Charlot em sua obra "Chimie Analytique Générale, volume I, soluções aquosas e não aquosas, pag. 116, Masson e Cia., Paris, 1967", suscitou-nos uma série de dúvidas, que gostaríamos de esclarecer através de trocas de idéias com nossos pares de outros estados.

No painel serão colocados o diagrama e os pontos de dúvida.

ANÁLISE DOS CONSTITUINTES DO PIROLISADO DO ÓLEO FIXO DA JOANNESIA PRINCEPS VELL. E DETERMINAÇÃO DE SUAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

Alaíde Braga de Oliveira, Fernando Carazza, Marília Ottoni da Silva Pereira (ICEX-UFMG).

Odette Vieira Gonçalves de Souza, Sadi Leite Ribeiro Filho (EEUFMG)

Buscando alternativas para combustíveis de motores do ciclo Diesel, efetuou-se a pirólise, em presença de hidróxido de cálcio<sup>1,2</sup>, do óleo das sementes da Joannesia princeps Vell. (Euphorbia ceae), planta conhecida popularmente como boleira ou cotieira. A análise da gasolina vegetal<sup>3</sup> obtida, foi realizada com o auxílio de um sistema CGL/EM/computador modelo Finnigan 1020. A identificação de alguns constituintes foi realizada automaticamente por computador, usando-se o sistema "Library search" associado à análise interpretativa dos padrões de fragmentação. Esta análise revelou a presença de cinquenta e sete constituintes compreendendo compostos alifáticos e aromáticos, estes últimos numa concentração de aproximadamente 4%. Realizou-se ainda a determinação das características físico-químicas da gasolina vegetal<sup>3</sup> que, comparadas àquelas estabelecidas pelo Conselho Nacional de Petróleo para o óleo Diesel, mostraram-se bastante semelhantes.

1. Nanavati, D.D., Journal of Scientific and Industrial Research 35, 163 (1976).
2. Craveiro, A.A., Matos, F.J.A., Alencar, J.W., Silveira, F.R., Energia Fontes Alternativas 3, 49 (1981).
3. OTTO, R.B., Boletim do Instituto de Óleos 3, 91 (1945)

MIC/STI

CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

Godfrey H. Deane, Arthur de Lemos Scofield - PETROBRÁS/  
CENPES

Descreve-se o estágio de desenvolvimento da cromatografia líquida de alta eficiência na PETROBRÁS.

São apresentadas as técnicas de síntese de fases estacionárias quimicamente ligadas, bem como os procedimentos de preparo de colunas de alta eficiência. Seguem-se exemplos de aplicação.

DETERMINAÇÃO COULOMETRICA DE  $SO_2$  EM GASES - UM APERFEIÇOAMENTO NO MÉTODO DE WEST-GAEKE. Renate Mader e Sérgio Massaro (Instituto de Química - USP).

A análise de dióxido de enxofre desenvolvida por West e Gaeke há mais de duas décadas é hoje amplamente utilizada, sendo considerada por várias agências de controle de poluição atmosférica como "método de referência". Apesar de vários aperfeiçoamentos sugeridos desde então, a dosagem espectrofotométrica apresenta problemas devido à dificuldade em se obter um dos reagentes (pararosanilina) puro e ao lento desenvolvimento e instabilidade da coloração obtida. Por outro lado é amplamente conhecida a eficiência da solução absorvente (tetracloromercurato) e a inércia, frente a oxidantes fortes, do sulfito complexo formado. Paradoxalmente verificamos que este complexo é facilmente atacado por soluções de iodo, certamente devido a grande estabilidade do iodomercurato que concomitantemente surge nesta reação. Com base neste fato desenvolvemos método de titulação por iodo visando substituir a tradicional determinação espectrofotométrica do sulfito ligado ao mercúrio. Devido aos baixos teores que carecem ser determinados, o titulante foi gerado coulometricamente em soluções neutras de iodeto alcalino; estudou-se a localização do ponto final por biamperometria, espectrofotometria e potenciometria. Com corrente de 3 mA gastam-se tempos próximos de um minuto para titular teores de  $10^{-6}$  moles de dióxido de enxofre. A simplicidade dos reagentes empregados e a sensibilidade compatível com aquelas das metodologias correntemente utilizadas na determinação deste poluente parecem colocar esta titulação como uma alternativa vantajosa frente a espectrofotometria no processo de análise de West-Gaeke.

## SEPARAÇÕES E DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS LIGADAS À INDÚSTRIA DO SAL.

Eduardo Almeida Neves - Inst. de Química da USP

Luiz Antonio de Azevedo - Dep. de Química da UFRN

Instituto de Química da USP - Caixa Postal 20.780 - São Paulo

A indústria do sal é de considerável importância econômica para o Estado do Rio Grande do Norte. O presente trabalho (fins de doutoramento) se refere inicialmente aos seguintes problemas de Química Analítica ligados a problemas do sal:

1 - Purificação do sal marinho tipo refinado extra, para obtenção de cloreto de sódio para análise, em substituição ao produto importado. A base do processo está no fato de que sais de potássio e magnésio apresentam solubilidade muito mais elevada em etanol do que o cloreto de sódio. Em duas precipitações consecutivas já se conseguiu um produto de baixa higroscopicidade, comparável ao cloreto de sódio p.a. seco a  $230^{\circ}\text{C}$ , conforme titulações potenciométricas, argentimétricas.

2 - Desenvolvimento de método rápido para determinação de sulfato em concentrados de água do mar (águas-mães das salinas), em substituição ao método gravimétrico clássico. Devido a alta concentração dessas soluções, cerca de  $0,3\text{ M}$  em sulfato, é possível uma titulação potenciométrica com íons  $\text{Pb}^{++}$  com eletrodo seletivo, e titulação amperométrica indireta pela adição de íons bário e cromato.

3 - Diminuição do teor de sódio em águas-mães das salinas, por tratamento com etanol, afim de precipitar parte do cloreto de sódio. Obtem-se um concentrado rico em potássio e magnésio, tendo ainda microelementos normais em água do mar. O produto se prestaria ao uso de fertilizantes, desde que fosse economicamente viável, com recuperação parcial do solvente.

4 - Problemas de medidas de pH em soluções de alta força iônica. A finalidade é determinar a reserva alcalina dessas soluções de águas-mães, onde espécies como  $\text{MgOH}^{+}$  e  $\text{HCO}_3^{-}$  podem coexistir. A base do processo está na calibração do eletrodo de vidro com solução de concentração hidrogênioônica em "água-mães sintética", afim de contornar os problemas de coeficiente de atividade desenvolvida para o íon  $\text{H}^{+}$  nesse meio. Microtitulações com ácidos fortes seriam feitas nas mesmas condições.

ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE COMPOSTOS CARBONILADOS EM AEROSSÓIS  
E GASES SOB FORMA DE 2,4-DINITROFENIL-HIDRAZONAS

Jari N. Cardoso, Ricardo B. de Alencastro, e Leonice B. Coelho  
Instituto de Química, UFRJ

Antonio H. Miguel, e Manuel C. Carneiro  
Departamento de Química da PUC/RJ

A substituição de derivados do petróleo por álcoois como combustíveis em motores libera no meio-ambiente maiores quantidades de cetonas e aldeídos, estes últimos de especial interesse por sua toxidez e reatividade fotoquímica na atmosfera. Existe assim a necessidade de um método analítico rápido, sensível e capaz de determinar individualmente os componentes das complexas misturas formadas na combustão ou isolamento da atmosfera. Discute-se neste trabalho a utilização da cromatografia líquida de gás e de alta-resolução para análise das 2,4-dinitrofenil-hidrazonas derivadas dos aldeídos e cetonas presentes em aerossóis e gases:

TÍTULO : "ALGUMAS CONSIDERAÇÕES QUALITATIVAS EM TORNO DE PROBLEMAS QUÍMICOS DOS MERCAPTO-CORANTES"

AUTORES : ROSEIRA A.M. , CUNHA J.J. , GUERRA J.L.R.

INSTITUIÇÃO : CENTRO DE TECNOLOGIA DA INDÚSTRIA QUÍMICA E TÊXTIL - SENAI  
NÚCLEO DE PESQUISA APLICADA - RUA DR. MANOEL COTRIM 195  
RIACHUELO - RIO DE JANEIRO

RESUMO : AO SE ESTUDAR A ESTRUTURA DOS MERCAPTO-CORANTES, SE OBSERVA COMO RELEVANTES A SUA COMPLEXIDADE MOLECULAR. EM UM TRABALHO ANTERIOR (1), MOSTRAMOS QUE ESTES CORANTES SÃO MISTURAS OBTIDAS POR UMA REACÇÃO DE TIONACÇÃO.

CONSIDERAMOS O FATOS QUE NESTES CROMATOGRAMAS EXISTE UM COMPONENTE PRINCIPAL E QUE O MESMO, É O PRODUTO BÁSICO DA REACÇÃO .

APÓS VÁRIOS CORANTES TEREM SIDO ANALISADOS SOB O PONTO DE VISTA QUALITATIVO DE SEUS PROVÁVEIS MODELOS MOLECULARES, SE ESTABELECE UMA RELAÇÃO ENTRE AS POSSÍVEIS FORMAS CIS E TRANS, ASSIM COMO CONCEITOS DE PLANAPIDADE E O SEU COMPORTAMENTO TINTORIAL EM FUNÇÃO DAS FIBRAS CELULÓSICAS .

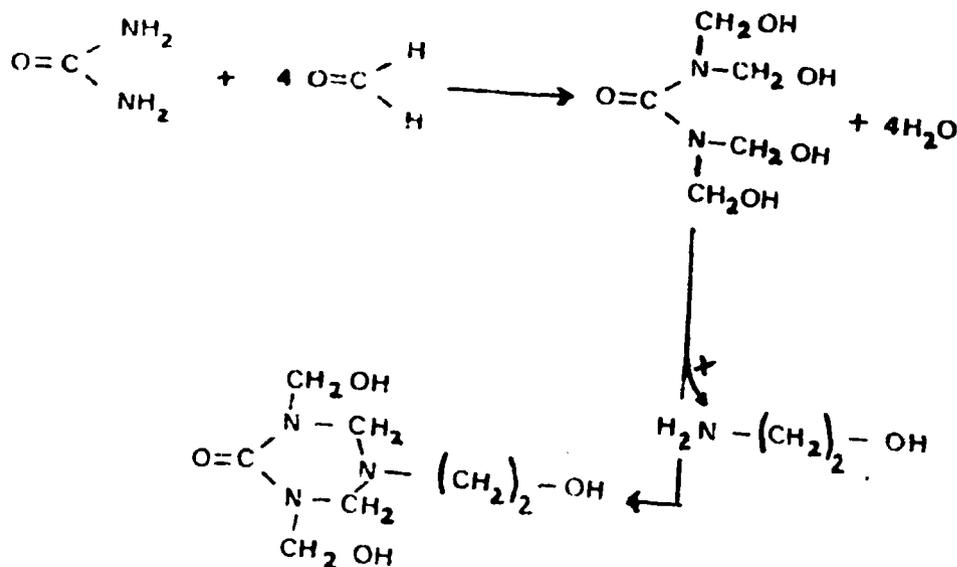
(1) ROSEIRA A.M., CUNHA J.J., GUERRA J.L., SÍNTESE, 2 MERCK/82 .

TÍTULO: "ESTUDO SOBRE OS POLÍMEROS DO TIPO TRIAZONA (DIMETILOL-  
HIDROXIETIL-TRIAZONA )

AUTORES : ROSEIRA A.N., CUNHA J.J., GUERRA J.R.R.

INSTITUIÇÃO : CENTRO DE TECNOLOGIA DA INDÚSTRIA QUÍMICA E TÊXTIL SENAI  
NÚCLEO DE PESQUISA APLICADA - RUA DR. MANOEL COTRIM 195 RJ

RESUMO : O PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DO MONÔMERO PODE SER RESUMIDO PE  
LA SEGUINTE REAÇÃO :



OBSERVAMOS DURANTE A PARTE EXPERIMENTAL DESTA TRABALHO, QUE ESTA REAÇÃO NÃO É DIRIGIDA SOMENTE NO SENTIDO DE SE OBTENIR UMA ALTA / PORCENTAGEM DO DERIVADO DIMETILOL-HIDROXIETIL-TRIAZONA. EM VISTA DISTO, UTILIZAMOS A CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA PERFORMANCE PARA ESTUDAR ESTE FATO E CONSEGUIMOS SEPARAR SEIS COMPONENTES DEFINIDOS: COMPARANDO-SE OS RESULTADOS OBTIDOS POR NÓS, USANDO DO HPLC, CONSEGUIMOS DEMONSTRAR A ALTA EFICIÊNCIA DESTA TÉCNICA E A TLC USADA POR BROWN (1) E, B. E D. (2) NA SEPARAÇÃO DOS COMPOSTOS FORMADOS DURANTE A REAÇÃO DE PREPARAÇÃO DESSAS RESINAS. USAMOS UMA COLUNA AQUAPORE OH-100 E UM APARELHO DO TIPO C.G. MODELO 480 - C .

(1) I. BROWN, J.C., J.S.D.C., 80(1964) 185.

(2) N. BUCHSBAUM, A. DAYTNER, J.S.D.C., 18 JANUARY (1966).

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS EM LEITE POR ABSORÇÃO E EMISSÃO ATÔMICAS COM CHAMA E COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA.

Silvana do Couto Jacob, Adilson José Curtius  
Departamento de Química da PUC/RJ

O desenvolvimento de novas técnicas analíticas tem permitido a determinação de elementos-traço em diferentes materiais em concentrações muito baixas. Alguns elementos, em determinados limites de concentrações são essenciais para o desenvolvimento das plantas e dos animais desempenhando um papel importante nos processos bioquímicos. O leite, geralmente, constitui o principal alimento das crianças. A atividade industrial e o uso de produtos químicos na agricultura e nas rações animais, tem introduzido contaminações nos alimentos. É importante verificar se a alimentação infantil contém os elementos essenciais nas concentrações recomendadas.

O leite constitui uma matriz muito complexa, podendo apresentar interferências físicas ou químicas nos métodos analíticos, se usado sem um pré-tratamento. Por outro lado, a destruição da matriz é um processo demorado e sujeito a contaminações. Neste trabalho foi estudada a possibilidade de se determinar os elementos-traço diretamente no leite, sem destruição da matriz, usando-se atomização na chama (Na, K, Mg, Ca e Zn) e no forno de grafite (Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Fe e Mn). Para o forno de grafite foram estudadas as condições ótimas de operação através de curvas de decomposição e atomização, tendo em vista tratar-se de uma matriz singular. Os resultados para todos os elementos estudados obtidos usando-se uma curva de calibração em água deionizada não mostraram diferenças significativas daqueles obtidos pelo método da adição de padrões, demonstrando a ausência de interferentes e a validade do método. (FINEP, CNPq).

Equilíbrios secundários em cromatografia líquida em fase reversa de azaarenos. I - Complexos hidrofílicos com prótons e íons metálicos.

L. A. d'Avila

Instituto de Química da UFRJ - Ilha do Fundão 21910 - RJ e Grupo Química Industrial Ltda - R. Jacurutã 826 - 21020 - RJ.

H. Colin e G. Guiochon

Laboratoire CAP - Ecole Polytechnique - Route de Saclay  
91128 - Palaiseau Cedex - France

A possibilidade de formação de complexos entre azaarenos (hidrocarbonetos poliaromáticos contendo um átomo de nitrogênio) e certos íons metálicos, pode ser usada para controlar a retenção e a seletividade em cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) em fase reversa.

Desde que não haja interações específicas entre os cátions e a fase estacionária, adição de tais íons à fase móvel resulta na formação de complexos hidrofílicos entre estes e os azaarenos, com conseqüente diminuição do fator de capacidade ( $k'$ ) destes últimos. A intensidade do decréscimo está relacionada com a natureza e concentração dos cátions assim como com a configuração eletrônica e estérica do átomo de nitrogênio. A retenção pode também ser modificada pela variação de pH. Prótons causam as maiores variações na retenção absoluta mas não podem ser usados para controle de seletividade desde que, em faixa de pH intermediários, a simetria dos picos é muito ruim. Sais metálicos produzem menores variações de retenção mas maiores variações de seletividade com picos simétricos.

Simulações por computador das relações entre fatores de capacidade, seletividade, fatores de aceleração e concentração dos íons na fase móvel utilizando os valores experimentais e as constantes de complexação da literatura, mostram correlações muito boas com os dados experimentais.

Equilíbrios secundários em cromatografia líquida em fase reversa de azaarenos. II - Complexos hidrofóbicos com  $Ag^+$  e aminas alifáticas

L.A. d'Avila

Instituto de Química da UFRJ - Ilha do Fundão - 21910 - RJ e Grupo Química Industrial Ltda - R. Jucurutã 826 - 21020 - RJ

H. Colin e G. Guiochon

Laboratoire CAP - Ecole Polytechnique - Route de Saclay 91128  
Palaiseau Cedex - France

A análise dos azaarenos é um problema analítico importante já que eles estão presentes em frações pesadas de petróleo, em xistos, carvões, sedimentos recentes e em várias fontes de poluição como na fumaça de cigarros, na descarga de automóveis. Eles têm atividade mutagênica e carcinogênica, são venenos de catalisadores além de serem parcialmente responsáveis pela instabilidade de alguns combustíveis durante a estocagem.

Adição de cátions metálicos ( $Ag^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$ .....) à fase móvel (1) pode ser usada para controlar a retenção absoluta e relativa em cromatografia líquida de alta pressão (HPLC), em fase reversa, dos azaarenos. Com a formação de complexos hidrofílicos, os fatores de capacidade diminuem tornando possível o ajuste de seletividade entre isômeros de posição (diferentes impedimentos estéricos do átomo de nitrogênio).

Adição de aminas terciárias (trimetil, trietil, tripropil), que formam complexos com os íons  $Ag^+$  na fase móvel, aumentam seletivamente os fatores de capacidade dos azaarenos. Estes complexos são dinamicamente adsorvidos pela fase estacionária tornando possível um processo de troca de ligante entre os azaarenos e os constituintes fase móvel. Uma variação considerável nos fatores de capacidade e seletividade pode assim ser alcançada.

(1) Secondary equilibria in reversed phase chromatography of azaarenes-hydrophilic complexes with protons and metallic ions

L.A. d'Avila, H. Colin and G. Guiochon - to be published

DETERMINAÇÃO DE METAIS EM ALGAS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE  
ABSORÇÃO E EMISSÃO ATÔMICAS.

Andréa Luiza Moraes Geyer  
Josino Costa Moreira  
Adilson José Curtius  
Departamento de Química da PUC/RJ

Certos metais desempenham um papel importante nos processos bioquímicos responsáveis pelo desenvolvimento das algas. Por outro lado, o conteúdo desses elementos nas algas deve refletir a composição do meio em que ela está se desenvolvendo. Sendo assim, a determinação de metais em algas pode ser utilizada para controlar a qualidade química da água, eventualmente alterada, pela atividade humana. Além disso algas tem sido usadas como alimento e também como fonte de agar, alginatos e outras substâncias que são utilizadas na indústria alimentícia e farmacêutica.

Neste trabalho foram determinados os metais: Zn, Mg, Fe, Cu, Na, Ca, Co e K, e B por absorção e emissão atômicas na chama, após digestão ácida, incineração das amostras e dissolução das cinzas em solução ácida. O método foi controlado, analisando-se o padrão da Orchard Leaves da NBS, não tendo sido verificadas perdas ou contaminações. A alga PTEROCLADIA CAPILLACEA foi coletada em diferentes pontos da região de Arraial do Cabo, Rio de Janeiro.

Os resultados mostraram que os metais Zn e Co são encontrados em níveis semelhantes nos dois pontos de coleta; Mg, B, Fe e Cu apresentaram concentrações mais elevadas na Prainha, possivelmente devido a ação direta do homem; enquanto que Na, Ca e K apresentaram teores maiores no Saco do Inglês, local sujeito ao fenômeno de ressurgência, pelo qual águas profundas, mais ricas em nutrientes, sobem à superfície.

Comparações sazonais também foram consideradas; sinais de variações foram detectadas para Ca, Mg, Zn, B, Fe, Cu, Na e K em um mesmo ponto de coleta. (FINEP, CNPq)

DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE COBALTO EM FÍGADO BOVINO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE.

Maria Luiza Braquãça Tristão - Departamento de Química da PUC/RJ.

Shella da Silva Moraes - UPPA - EMBRAPA/RJ

O cobalto é um elemento indispensável para os ruminantes devido à sua importância na síntese da vitamina B<sub>12</sub>. Entre os tecidos em que o cobalto se encontra em maior concentração, o fígado é o mais sensível às variações desse elemento na nutrição do animal, portanto, ele é considerado um ótimo indicador da deficiência desse micronutriente.

A maioria das técnicas de determinação de cobalto por absorção atômica, em diferentes matrizes, envolve extrações com solventes orgânicos. O método colorimétrico requer muito tempo e manuseio. A espectrometria de absorção atômica sem chama em forno de grafite, por sua vez, possibilita uma boa reprodutibilidade e sensibilidade na determinação de metais traços.

Neste trabalho foi utilizado um espectrofotometro da Varian Techtron modelo AA6 equipado com um forno de grafite CRA-90; corretor de fundo modelo BC-6 e um pipetador automático ASD-53.

Foi feita a adição direta de amostras na cubeta após a abertura das mesmas por via seca ou por via úmida. Para testar o método foram feitas análises do padrão NBS-1577, "Bovine Liver". Foram, também, selecionados para análise amostras de fígados bovinos considerados normais e deficientes com relação a um exame clínico geral e anatomo-patológico. As determinações foram feitas em duplicata.

Os teores de cobalto encontrados na análise do padrão NBS a partir da abertura por via úmida foi 0,24µg/g (com base na matéria seca) com um desvio padrão de  $\pm 0,03$ , para seis determinações, o que concorda com o valor de referencia, entre 0,18 e 0,21µg/g. Os resultados obtidos a partir da abertura por via seca discordaram do valor tabelado. Para a análise das amostras de fígado bovino verificou-se que os resultados obtidos pelo método de abertura por via úmida foram repetitivos independente do "grau" de deficiência do animal. Com base nesses resultados concluiu-se que a determinação do cobalto por espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafite pode ser feita a partir de uma leitura direta, após a digestão da amostra em uma mistura de ácidos.

O método mostrou-se bastante sensível quando aplicado no diagnóstico da deficiência de cobalto em bovinos de algumas regiões do estado de Mato Grosso. (FINEP, EMBRAPA).

DESMENSIONAMENTO DE UMA COLUNA DE EXTRAÇÃO EM CONTRA-CORRENTE DE  $\text{CO}_2$  CONTIDO NUMA MISTURA GASOSA.

R. de Andrade Lima , A. Rebello, K. Wagener  
Departamento de Química da PUC/RJ.

No cultivo intensivo de algas em tanques (MCT), a energia dispendida no bombeamento da água do mar, meio de cultura e fonte de carbono, está ligada às necessidades e disponibilidade deste elemento. Se as algas são utilizadas como fonte energética (Bio gás acionando motor de combustão) parte do carbono nelas contido pode ser reciclado aos tanques de cultivo, a partir do gás de combustão. Para isto é necessário extrair o  $\text{CO}_2$  deste gás, o que pode ser realizado utilizando a água do mar de alto pH que sai dos tanques de cultivo.

De acordo com as relações básicas de equilíbrio entre P (ppm de  $\text{CO}_2$  na atmosfera presente),  $\text{CO}_2$  total dissolvido (ml  $\text{CO}_2$ /l de água do mar) e pH (água do mar) fornecida por Rebello e Moreira (1979) montou-se um sistema de extração contra-corrente em escala de bancada.

O trabalho trata do dimensionamento ótimo de uma coluna de extração sob as condições de vazão, determinadas por cálculos de renovação da água do mar necessária nos tanques de cultivo de al - gas realizados por Wagener (1982). Este dimensionamento também visa a maior recuperação possível de carbono pelo extrator, de modo a se fechar o ciclo do mesmo.

Para a coluna de recheio (anéis de Rasching) utilizada simulou se na fase gasosa uma mistura ar +  $\text{CO}_2$  (15%(V/V)  $\text{CO}_2$ ) e, para a fase líquida água do mar alcalinizada até ~9,2 obtendo-se como resultados preliminares rendimentos de até 90% na extração.

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo dos compostos ácido 7-(4-hidroxi-3-carboxifenilazo)-8-quinolinol-5-sulfônico e 5-(4-hidroxi-3-carboxifenilazo)-8-quinolinol como indicadores metalocrômicos na titulação do Cu(II).

AUTORES: Fernando Mendes Alves e  
Antonio Celso Spínola Costa

### R E S U M O

Os compostos foram sintetizados através da diazotação do ácido 4-amino-salicílico em meio ácido clorídrico e seguida de acoplamento em solução de Na<sup>2</sup>CO<sub>3</sub> com o ácido 8-quinolinol-5-sulfônico ou com o 8-quinolinol.

Os compostos foram testados como indicadores metalocrômicos na titulação do Cu(II) com EDTA e CDTA.

As titulações foram feitas em pH 4-5 para o ácido 7-(4-hidroxi-3-carboxifenilazo)-8-quinolinol-5-sulfônico e em pH 8-9 para o 5-(4-hidroxi-3-carboxifenilazo)-8-quinolinol em presença de 50% de acetona.

A exatidão e precisão foram estudados e os resultados análogos aos obtidos com naftilazoxima ou SNAZOXS.

Interferiram, quando da utilização do ácido 7-(4-hidroxi-3-carboxifenilazo)-8-quinolinol-5-sulfônico; Cr(III), Mn(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Fe(III), Bi(III), Pb(II), Sb(III). Não interferiram: Mg(II), Ca(II), Ba(II), Sr(II), Ag(I), La(III), Sb(V).

Para o 5-(4-hidroxi-3-carboxifenilazo)-8-quinolinol interferiram: Mg(II), Ca(II), Cr(III), Mn(II), Zn(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), La(III), Fe(III), Bi(III), Pb(II), Sn(IV), Sb(III), Sb(V) e Hg(II). Em grande quantidade somente Ag(I) não interfere: Em pequenas quantidades, não interferiram: Al(III), Ba(II), Sr(II).

"ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS DE ALUMÍNIO E FOSFATO NA MEDIDA DE ESTRÔNCIO EM ALGAS MARINHAS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA".

M.E.C.M. Vianna, H.L.P. de Azevedo, D.B. da R. Monteiro, H.M. Fernandes.  
IRD/CNEN

Em nosso Laboratório, está sendo desenvolvido um estudo de seleção de bioindicadores de poluição radioativa, no qual se fez necessário as determinações de estrôncio em algas marinhas.

A análise deste elemento por espectrofotometria de absorção atômica pode ser sensivelmente comprometida pela presença de elementos interferentes da matriz bem como aqueles introduzidos possivelmente durante os procedimentos de coleta ou preparação das amostras. Entre estes, os mais importantes citados na literatura, são o fósforo e o alumínio.

Baseados neste fato foi realizado um pequeno estudo destes interferentes buscando eliminar seus efeitos através de uma escolha adequada de chama e sua composição bem como da otimização da altura do queimador e da adição de agentes supressores de interferências.

A chama escolhida foi a óxido nitroso-acetileno e levando-se em consideração o levantamento feito das concentrações de fosfato, alumínio, sódio e potássio nas algas de interesse, investigou-se:

- A concentração ótima de sódio para supressão de ionização em três composições (oxidante, estequiométrica redutora) e em diferentes zonas de observação na chama.
- As interferências do fósforo e do alumínio conjugadas e isoladamente, assim como a supressão das mesmas através da adição de cloretos de cálcio (2500 e 5000 ppm) e lantânio (2000, 5000 e 10 000 ppm), nas condições citadas anteriormente.

Os resultados obtidos mostraram que na chama oxidonitroso-acetileno:

- Obtem-se um patamar significativo na faixa de concentração de sódio entre 1000 e 2000 ppm.
- O fósforo na faixa de concentração investigada (1 à 50 ppm), não interfere em nenhuma composição e altura de observação de chama testadas.
- O alumínio (faixa de 0,5 à 15 ppm) causa uma deterioração apreciável no sinal.
- A ação combinada no fósforo e alumínio mostrou uma diminuição da interferência, em relação aquela causada somente pelo alumínio.
- A supressão da interferência do alumínio pelo lantânio na concentração de 2000 ppm foi pouco significativa mas satisfatória na concentração de 10000 ppm. No entanto, com uma concentração de 5000 ppm de cálcio alcançou-se uma recuperação completa do sinal com boa sensibilidade na medida.

A aplicação do estudo realizado nas amostras de algas comprovou, através da comparação dos resultados de concentração de estrôncio obtidos pela curva de adição de padrão com os obtidos pela curva de calibração, que a otimização estabelecida elimina completamente a interferência dos elementos tanto na matriz, como aqueles introduzidos durante o procedimento de preparo da amostra.

ANÁLISE DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS EM PRODUTOS LÁCTEOS. José Luiz Monfardini; Maria Lúcia Ribeiro; Aerovaldo Del'Acqua e Lígia Maria Vettorato Trevisan. (Instituto de Química - UNESP - Araraquara).

O estabelecimento de métodos rápidos e de baixo custo para análise de resíduos de pesticidas organoclorados em leite por cromatografia gasosa tem sido proposto por nosso laboratório. Dentro desta linha temos desenvolvido adaptações de métodos da literatura para as nossas condições. O presente trabalho refere-se à análise de resíduos de pesticidas organoclorados em creme de leite. Determinou-se inicialmente os teores de gordura do produto, usando o método modificado do lactobutirômetro de Gerber. Com base no teor de gordura encontrado, o creme de leite foi diluído a 20% (p/v) para se obter um valor de gordura que possibilitasse a aplicação do método adaptado em nosso laboratório para leite (1).

A viabilidade da aplicação desse método para creme de leite foi estudada, efetuando-se análises de recuperação pela adição às amostras de uma solução padrão de pesticidas em concentração equivalente a 250 ppm (mg/kg) para  $\alpha$  e  $\gamma$ -BHC e 500 ppm para p,p'-DDE e o,p'-DDT (em termos de gordura). Com os resultados destes estudos preliminares o método foi ajustado até obter recuperação mínima de 70%. Foram encontrados resíduos dos seguintes pesticidas organoclorados:  $\alpha$  e  $\gamma$ -BHC, p,p'-DDE, heptacloro e heptacloro epóxido em todas as amostras analisadas. Os resultados quantitativos médios obtidos foram: 0,03 ppm para  $\alpha$ -BHC e 0,06 ppm para p,p'-DDE. Os níveis dos demais pesticidas detectados estão abaixo de 0,01 ppm (limite do método) e foram considerados traços. Todos esses valores estão expressos em termos de gordura do produto e indicam que para o BHC os limites estão inferiores aos permitidos pela legislação brasileira (0,1 ppm) e para p,p'-DDE acima dos valores permitidos (0,05 ppm).

(1) Suplemento de Ciência e Cultura, vol. 33, nº 7, 1981, 17-  
-D.2.1., Soc. Bras. para o Progresso da Ciência.

DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS ORGANOCORADOS EM RAÇÃO PARA AVES. Jorge Mauricio David<sup>\*</sup>; Aerovaldo Del'Acqua; Maria Lúcia Ribeiro e Lígia Maria Vettorato Trevisan. (Instituto de Química - UNESP - Araraquara).

A determinação de resíduos de pesticidas organoclorados em ração de galinha poedeira é importante, pois, o ovo e a carne desta ave são alimentos frequentes na dieta brasileira. Este estudo é realizado por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons, obedecendo ao seguinte esquema: 1) extração de gordura de ração com éter de petróleo; 2) extração dos pesticidas da gordura, pela adaptação dos métodos descritos por Veierov (1 e 2), para leite e manteiga respectivamente. A análise dos resultados indica que os métodos de extração testados são eficientes uma vez que os valores de gordura residual estão coerentes com os da literatura. Os resultados qualitativos e quantitativos obtidos pela aplicação dos 2 métodos foram bastante homogêneos. Nas amostras analisadas foi detectada a presença de HCB,  $\alpha$ -BHC,  $\gamma$ -BHC,  $\beta$ -BHC, heptacloro, aldrin, o,p'-DDE e p,p'-DDE. Os valores médios calculados em termos de gordura foram: 0,14 mg/kg (ppm) para BHC total; 0,02 mg/kg (ppm) para aldrin; 0,02 mg/kg (ppm) para heptacloro; 0,05 ppm para p,p'-DDE. Os níveis dos demais pesticidas determinados foram considerados traços por serem inferiores a 0,01 ppm.

Com o objetivo de conhecer a eficiência dos métodos de extração, purificação e quantificação selecionados, foram efetuadas análises de recuperação usando solução padrão de concentração 0,4 ppm (em termos de gordura) para  $\alpha$  e  $\gamma$ -BHC e 0,8 ppm (em termos de gordura) para p,p'-DDE e o,p'-DDT, obtendo-se recuperação mínima de 75%.

(1) Veierov, D. e Aharonson, N. - J.Assoc.Off.Anal.Chem., 63, 1980, 532-535.

(2) Veierov, D. e Aharonson, N. - J.Assoc.Off.Anal.Chem., 61(2) 1978, 253-260.

\* Bolsista do CNPq.

SEPARAÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOCORADOS POR CROMATOGRÁFIA EM CAMADA DELGADA. Mary Rosa Rodrigues de Marchi, Aerovaldo Del'Acqua, Lígia Maria Vettorato Trevisan e Maria Lúcia Ribeiro (Instituto de Química - UNESP - Araraquara).

Pesticidas organoclorados podem ser separados por CCD em placas de silicagel impregnadas com  $\text{AgNO}_3$  (1). Tal método se presta a trabalhos de seleção de amostra contaminadas com concentração de resíduos acima dos limites máximos permitidos.

O presente trabalho mostra a aplicação para pesticidas organoclorados, da técnica descrita por Moosmann (2), que permite a aplicação de volumes de soluções cerca de 1000 vezes maiores que aqueles normalmente usados em CCD.

A grande vantagem desta adaptação é que permite a análise direta de soluções consideravelmente mais diluídas, a técnica apresenta-se como alternativa econômica às placas do tipo "zona de concentração". Por este sistema foi possível aplicar diretamente na placa 10 ml de soluções dos pesticidas cujos resíduos são mais frequentes em alimentos. Os limites de detecção alcançados foram:

aldrin	0,5	µg
α-BHC	0,5	µg
p,p'-DDE	0,05	µg
lindano	0,5	µg

(1) Suplemento de Ciência e Cultura, 33, 7, 328.

(2) Journal Chromatography 209, (1981) 84-86.

INTERAÇÃO DE ÍONS LANTANÍDIOS COM O 4-DIMETILAMINOBENZALPIRUVATO (4-DMBP), EQUILÍBRIOS EM SOLUÇÃO AQUOSA. Lucila L. de Campos, Cristo B. Melios, Joaquim T.S. Campos, João O. Tognolli e Manuel Molina (Instituto de Química-UNESP, Araraquara, S.P.).

Dando seqüência ao estudo de sistemas binários envolvendo íons metálicos e ácidos benzalpirúvicos [Melios *et al.*, *Ciênc. e Cult.*(Supl.), 33(7), 327(1981); 34(7), 386 (1982)] investigou-se espectrofotometricamente a estabilidade dos sistemas  $L_n(C10_4)_3$ -4-DMBP ( $L_n = La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}$ ), a 25°C e força iônica 0,500M (NaClO<sub>4</sub>). As constantes de estabilidade das espécies 1:1 ( $\beta_1$ ) e respectivas absorvidades molares ( $\epsilon_1$ ) foram determinadas aplicando-se procedimento anteriormente descrito (Molina *et al.*, *Eclét. Quím.*, 1, 129, 1976). As condições experimentais fixadas, *i.e.*, intervalo espectral, concentrações totais em íon metálico ( $C_M$ ) e ligante ( $C_L$ ), bem como os resultados obtidos acham-se resumidos na tabela abaixo.

Íon	$C_L$ (mM)	$C_M$ (mM)	int. $\lambda$ (nm)	$\lambda_{m\acute{a}x}$	$\epsilon_1$ máx. $10^{-4}$	$\log \beta_1^{\pm\sigma}$
La <sup>3+</sup>	0,050	2,50-40,0	480-550	500	3,85	1,855 <sup>±</sup> 0,005
Ce <sup>3+</sup>	0,046	2,50-40,0	480-550	500-504	3,95(500)	2,073 <sup>±</sup> 0,006
Pr <sup>3+</sup>	0,033	1,75-7,01	480-560	500-505	4,04(505)	2,173 <sup>±</sup> 0,004
Nd <sup>3+</sup>	0,032	1,75-21,0	480-560	504-508	4,04(505)	2,249 <sup>±</sup> 0,006
Sm <sup>3+</sup>	0,033	1,75-21,0	480-560	504-508	4,08(505)	2,313 <sup>±</sup> 0,003

Constata-se correlações entre os valores de  $\beta_1$ ,  $\lambda_{m\acute{a}x}$  e  $\epsilon_1$  máx associados aos cinco sistemas. A ordem de estabilidade encontrada não coincide com a registrada para sistemas que incorporam esses mesmos íons metálicos e o piruvato ( $Pr^{3+} > Ce^{3+} > Sm^{3+} > Nd^{3+} > La^{3+}$ ; Choppin *et al.*, *Inorg. Chem.*, 19, 1889, 1980) concordando, porém, com a constatada para vários outros ácidos carboxílicos, por ex., acetato e glicolato. Comparar-se-ão os resultados presentemente obtidos com os associados a sistemas análogos, investigados neste laboratório (CNPq e FAPESP).

SISTEMAS TERNÁRIOS ENVOLVENDO COBRE(II), LIGANTES NITROGENADOS E BENZALPIRUVATOS. CONSTANTES DE FORMAÇÃO. Vera R. Torres, Lucila L. de Campos, Cristo B. Melios, João O. Tognolli, Joaquim T. S. Campos e Manuel Molina (Instituto de Química-UNESP, Araraquara, S.P.)

Foram abordados, em caráter preliminar, os sistemas ternários  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{A-L}^-$ , onde  $\text{A} = 2,2'$  dipiridila (dipy), etilenodiamina (en) e glicina (gly) e  $\text{L}^- = 4$ -dimetilaminobenzalpiruvato (4-DMBP) e 2-cloro-4-dimetilaminobenzalpiruvato (2Cl-4-DMBP), em meio aquoso, a  $25^\circ\text{C}$  e força iônica  $0,500\text{M}$  ( $\text{NaClO}_4$ ). As constantes  $\beta_1$  e  $K_{11}$  associadas, respectivamente, aos equilíbrios:  $\text{Cu} + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{CuL}$  e  $\text{CuA} + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{CuAL}$ , foram determinadas empregando-se os métodos espectrofotométricos descritos por Peters (Tese de Doutorado, IQUSP, 1980, pp. 114-175). Os resultados obtidos encontram-se na tabela abaixo:

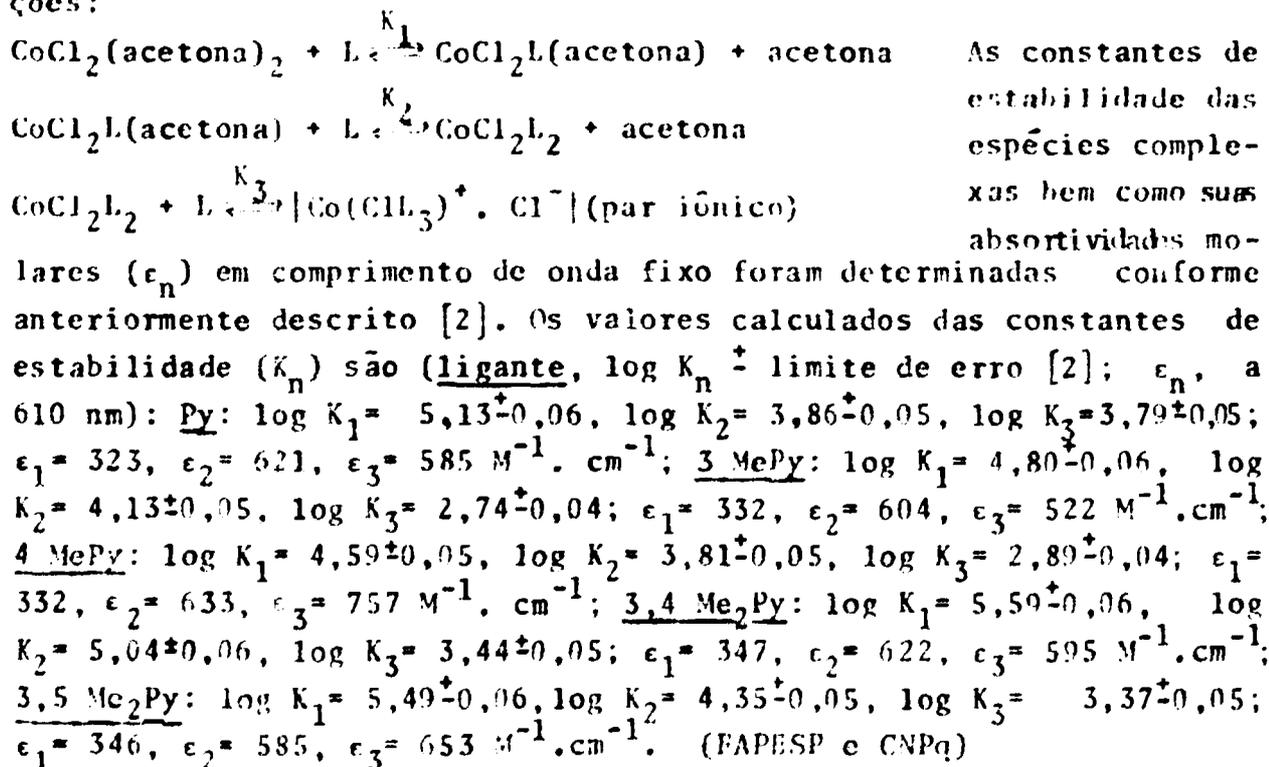
Ácido de Lewis	4-DMBP (pKa= 3,79)		2Cl-4-DMBP (pKa= 3,08)	
	$\log K_{11} (\log \beta_1)$	$\Delta \log K$	$\log K_{11} (\log \beta_1)$	$\Delta \log K$
$\text{Cu}^{2+}$	2,24	-	1,96	-
$\text{Cu}(\text{dipy})^{2+}$	2,48	+0,24	2,13	+0,17
$\text{Cu}(\text{en})^{2+}$	1,61	-0,63	1,26	-0,70
$\text{Cu}(\text{gly})^+$	1,41	-0,84	1,08	-0,88

onde  $\Delta \log K = \log K_{11} - \log \beta_1$ . A constatação de  $\Delta \log K > 0$  para os sistemas que envolvem a dipy concorda com resultados obtidos para sistemas análogos. Verifica-se que a decomposição de ambos os derivados do benzalpiruvato é catalizada pelos ácidos de Lewis considerados, observando-se a sequência:  $\text{Cu}(\text{dipy})^{2+} \gg \text{Cu}(\text{en})^{2+} > \text{Cu}(\text{gly})^+ > \text{Cu}^{2+}$ , o que sugere íntima relação entre atividade catalítica e estabilidade termodinâmica dos complexos mistos formados (CNPq e FAPESP).

EQUILÍBRIOS EM MEIO ACETÔNICO. X. COMPLEXOS DE CLORETO DE COBALTO (II) COM PIRIDINA E ALGUNS DE SEUS HOMÓLOGOS.

M. Molina, M. de Moraes, C. Melios e J.O. Tognolli (Departamento de Química Analítica, Instituto de Química-UNESP, Araraquara, S.P.)

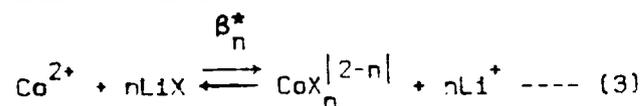
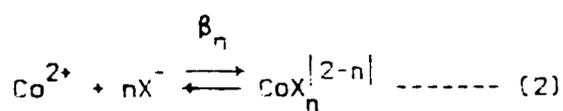
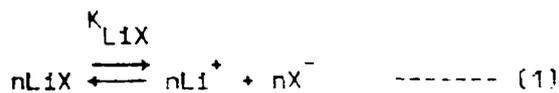
Em comunicação anterior tratou-se de espécies complexas formadas em sistemas binários compreendendo  $\text{CoCl}_2$  e pirazol (Pz), 3,5-dimetilpirazol (3,5-Me<sub>2</sub>Pz) e 3,5-dimetil-1-fenilpirazol (3,5-Me<sub>2</sub>-1PhPz), em meio acetônico (contendo menos que 0,2% em água) a  $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$  [1]. O trabalho foi agora estendido a outros sistemas  $\text{CoCl}_2$ -L, onde L= piridina (Py), 3-metilpiridina (3MePy), 4-metilpiridina (4MePy), 3,4-dimetilpiridina (3,4Me<sub>2</sub>Py) e 3,5-dimetilpiridina (3,5Me<sub>2</sub>Py) no referido solvente e temperatura. Medidas de condutância de soluções do  $\text{CoCl}_2$  e misturas  $\text{CoCl}_2$ -L mostram que o sal metálico e as espécies complexas formadas em solução são praticamente não dissociadas. O conjunto de evidências experimentais indicam que três espécies mononucleares são formadas em cada sistema; os equilíbrios envolvidos podem, muito provavelmente, ser representados pelas equações:



REFERÊNCIAS:

- 1) M. Molina, M. de Moraes, C. Melios e J.O. Tognolli, Inorg. Chim. Acta, 40(2), X60 (1980).
- 2) a) M. Molina, C. Melios, A.C. Massabni e T. Takaki, J.Coord.Chem., 7, 133 (1978);  
b) M. Molina, Tese de Livre-Docência, UNESP, Araraquara(SP), 1980.

Estudos de sistemas envolvendo  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  e  $\text{LiX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ ) foram realizados em meio acetônico a  $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$ , em 4 forças iônicas (I) ajustadas com  $\text{LiClO}_4$ . As medidas de condutância indicaram que o  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  e  $\text{LiClO}_4$  são eletrólitos fortes e os haletos de lítio fracos, em meio acetônico. Os equilíbrios propostos são os seguintes:



onde  $K_{\text{LiX}} = \beta_{\text{LiX}}^{-1}$

$\beta_{\text{LiX}}$  = constante de formação do par iônico  $\text{LiX}$  ( $2,95 \times 10^5$  e  $4,68 \times 10^3$  para o  $\text{LiCl}$  e  $\text{LiBr}$ , respectivamente, em  $I = 0$  [2]). As

constantes de estabilidade acumulativa ( $\beta_n^*$ ) foram determinadas combinando-se o método

espectrofotométrico das soluções correspondentes com o das extrapolações das funções de Fronaeus [3] e através do método dos mínimos quadrados às funções de Fronaeus niveladas [4]. (Tabela 1)

Tabela 1: Constantes de estabilidade dos sistemas  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{LiX}$  em diferentes forças iônicas.

I(M)	$\log \beta_n^*$								$\log \beta_n^T$		$\log \beta_n$	
	0.100		0.070		0.045		0.020		→ 0		0	
n	Cl	Br	Cl	Br	Cl	Br	Cl	Br	Cl	Br	Cl	Br
1	4.91	5.06	5.01	5.12	5.10	5.18	5.22	5.25	5.40	5.40	10.9	9.07
2	8.60	9.81	9.80	9.91	9.98	10.1	10.2	10.2	10.7	10.6	21.7	17.9
3	13.2	14.3	13.4	14.4	13.6	14.6	13.8	14.7	14.3	15.1	30.7	25.9
4	18.7	19.2	19.1	19.4	19.5	19.7	20.0	19.9	21.0	20.7	42.8	35.3

As constantes termodinâmicas ( $\beta_n^T$ ) foram obtidas por extrapolação dos gráficos  $\log \beta_n^*$  vs  $\sqrt{I}$ . Através dos equilíbrios (1)-(3) se deduz a relação  $\beta_n^T = \beta_n^* \cdot \beta_{\text{LiX}}^n$ . Os valores  $\beta_n^T$  e  $\log \beta_n$  constam na Tab. 1. Em ambos os sistemas há indícios de mudança de configuração durante a formação das diferentes espécies [5]. (FAPESP/CNPq).

Referências:

- 1). H.Yamanaka, Dissertação de Mestrado, UNESP, Araraquara (1981)
- 2). P.Beronius et al., Acta Chem. Scand., 23, 1175 (1969); 24, 1175 (1970)
- 3). a) M.Molina, C.Melios, A.C.Massabni and T.Takaki, J.Coord.Chem., 7, 133 (1978);  
b) M.Molina, Tese de Livre Docência, UNESP, Araraquara (1980).
- 4). E.F.A.Neves, N.C.Milchen, I.G.R.Gutz and P.G.Tavares, An. II Simp. Brasil.Eletroquim.

ESTUDO POLAROGRAFICO DE ÁCIDOS BENZALPIRUVICOS. I. ÁCIDO 2-CLORO-4-DIMETILAMINOBENZALPIRUVICO. Renato E.O. Diniz, João Olímpio Tognolli, Cristo B. Melios e Manuel Molina (Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, S.P.).

A polarografia de  $\alpha$ -cetoácidos e a interpretação das suas ondas de redução foi responsável por um significativo número de estudos centralizados principalmente no ácido pirúvico.

No entanto, os  $\alpha$ -cetoácidos- $\beta$ -insaturados (i.é.: ácido benzalpirúvico e seus derivados) não foram investigados polarograficamente apesar de sua importância analítica (Melios et al, Ecl. Quim. 6:51) e de serem eletroativos.

Num estágio inicial da investigação foram realizados polarogramas do ácido 2cloro-4-dimetilaminobenzalpirúvico (2Cl-4-DMBP) em meio de perclorato de sódio 0,5 M e com variação de pH, utilizando um eletrodo de referência de calomelano saturado em cloreto de sódio, a 25° C. Sistemas  $Mn^{+}$ -2Cl-4-DMBP ( $Mn^{+} = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}$  e  $Al^{3+}$ ) tem sido investigados espectrofotometricamente neste laboratório à mesma força iônica e temperatura. Constatou-se que o 2Cl-4-DMBP em meio ácido (pH=2,52) apresentava 3 ondas polarográficas (potenciais de meia onda: -263, -440 e -1400 mV), enquanto em meio neutro (pH=6,51) verificava-se a existência de 2 ondas polarográficas (potencial de meia onda: - 965 e -1424 mV).

Este comportamento polarográfico assemelha-se ao do ácido pirúvico onde a onda polarográfica de potencial mais positivo é significativamente sensível a variações de pH, enquanto a onda de potencial mais negativo é praticamente independente do pH e tem uma configuração irregular.

A variação das ondas polarograficas em função do pH pode ser atribuída a alteração da proporção entre as espécies do ácido e do seu respectivo anion em solução, enquanto a região alcalina seria perturbada pelo aparecimento progressivo de uma forma enólica.

FAPESP, CNPq.

UM CURSO DE APLICAÇÃO DE MÉTODOS DE ANÁLISE QUÍMICA. João Olímpio Tognolli (Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, S.P.).

A química analítica, e especialmente a análise instrumental tem apresentado uma significativa evolução nos últimos anos com o aparecimento de novos métodos de análise. Deste modo a disciplina de química analítica instrumental visa o estudo sistemático dos métodos de análise abordando: princípios, instrumentação e aspectos qualitativos e quantitativos. Esta sistemática esta contida em inúmeros livros textos, e é também a adotada em Araraquara.

Uma complementação da formação analítica dos nossos alunos foi atingida em duas oportunidades com a disciplina optativa "Aplicação de métodos de análise química", cujos objetivos eram:

1. Apresentar uma visão global e seleção dos métodos instrumentais de análise para a solução de problemas analíticos;
2. Apresentar os fundamentos e aplicações de métodos instrumentais de análise modernos não contidos nos programas convencionais de química analítica instrumental.

A ementa da disciplina optativa "Aplicação de métodos de análise química" apresenta os seguintes tópicos: métodos analíticos, problemas de análise, literatura sobre análise química, separações e análises químicas (sólidos, líquidos, gases, elementos, grupos funcionais, etc), e novos métodos instrumentais de análise química.

Para o desenvolvimento desta disciplina, com duração de 60 horas, foram utilizados preferencialmente os artigos da revista Analytical Chemistry contidos nas seções: "Analytical Approach", "Instrumentation", e "Report", através de aulas expositivas e seminários desenvolvidos pelos alunos.

A receptividade para esta disciplina por parte dos alunos foi significativa e o êxito deveu-se ao conhecimento prévio dos métodos instrumentais adquiridos nas disciplinas: Química Analítica Instrumental I e II e Química Analítica Orgânica.

## DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO EM PERFIS DE SOLOS DE SANTA CATARINA. X

Pedro A. J. Pradez<sup>1</sup>, Ricardo E. Santelli<sup>2</sup> e Adilson J. Curtius<sup>1</sup>.

A ocorrência de molibdênio em solos tem-se mostrado de grande importância para a agricultura, visto ser, essencial para plantas, desempenhando funções no ciclo do nitrogênio e na fixação simbiótica de nitrogênio.

Pretendeu este trabalho otimizar um método para a dosagem de molibdênio em solos por espectrofotometria de absorção atômica, tendo sido escolhido a extração do complexo molibdênio-tiocianato por MIRK, sendo a fase orgânica aspirada diretamente para o queimador com chama de  $N_2O-C_2H_2$ . Padrões e branco foram confeccionados usando-se as mesmas condições.

Estudou-se a distribuição de Mo em três perfis de solos desenvolvidos sobre granito, basalto e traquito.

Os perfis granítico e alcalino mostraram-se bastante homogêneos embora com teores distintos de Mo: o primeiro com teor médio de 3,9 ppm está acima da média de 2,5 ppm citada na literatura, enquanto que o segundo, com teor médio de 0,9 ppm pode ser considerado como deficiente.

O perfil basáltico apresenta valores alternados ao longo do perfil.

A distribuição de Mo no perfil granítico mostra claramente um enriquecimento nos horizontes B e cálculos isoalumínicos mostram que o seu conteúdo é governado pela presença de  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$  ( $r=0,80$ ). Nos horizontes superficiais A, a matéria orgânica passa a ser responsável pela sua distribuição isoalumínica ( $r=0,88$ ).

Para o perfil alcalino a correlação com  $Fe_2O_3 + Al_2O_3$  é inversa ( $r=-0,60$ ).

Também pode-se observar um maior conteúdo médio de Mo em função do pH mais ácido e maior teor de argila. (FINEP, CNPq).

(1) Departamento de Química da PUC/RJ

(2) Programa de Geoquímica da UFF.

O desenvolvimento do ensino de Química Analítica no curso de Química da Universidade de São Paulo.

Neves, E. F. A.; Oliveira, J. K.; Sant'Agostino, L. R.  
Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

As diversas fases pelas quais passou o curso de Química, especificamente a Química Analítica desde sua implantação até hoje, as causas e conseqüências dessas modificações, constituem objeto deste trabalho.

Como parte introdutória, fêz-se necessário uma pequena introdução histórica, para que se pudesse localizar no tempo e no espaço, o início das atividades da então Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, especificamente, o Curso de Ciências Químicas. Esboçou-se então, um retrato do rumo tomado pelo curso, a filosofia adotada, os moldes implantados e seguidos pelo seu criador, Heinrich Rheinboldt, que, "cientista completo, não podia deixar de ocupar-se com carinho dos assuntos didáticos".

Estudou-se programas, metodologia de ensino utilizado em cada época e sua influência na formação de profissionais, alterações curriculares geradas pela variação do número de informações contidas nesses programas.

Os estudos sobre o desenvolvimento da Q. A. foram fundamentados em dados coletados principalmente, através de depoimentos de ex-alunos, professores e ex-professores do Curso de Química USP. Assim sendo, os dados de que se dispõe são fruto da vivência, das opiniões e emoções das pessoas entrevistadas.

Portanto, este trabalho não deve ser encarado como algo definitivo, pronto, acabado, pois existem muitos outros aspectos a serem abordados e assim, novas conclusões deles podem ser tiradas.

X

UM MÉTODO FOTOMÉTRICO DE ANÁLISE DE TIOÉTERES PRESENTES NO AR POR COMPLEXAÇÃO COM PALÁDIO(II).

Luiz R.M. Pitombo, Sérgio Massaro, Arnaldo A. Cardoso, Iracema Fagá (Instituto de Química, Universidade de São Paulo).

As informações quantitativas disponíveis sobre concentração, transformação e distribuição dos diversos compostos de enxofre na atmosfera são ainda insuficientes para evitar grandes controvérsias quanto ao estoque deste elemento na atmosfera. Aos tioéteres, em especial o sulfeto de dimetila, composto volátil, conhecido produto de atividade microbiana, tem-se atribuído importante participação na transferência de enxofre do mar, através do ar, para o continente. A determinação destes compostos na atmosfera torna-se assim fundamental para uma melhor compreensão do ciclo natural do enxofre. No método que estudamos, o tioéter é coletado em solução clorídrica de Pd(II). O complexo formado é extraído em benzeno, e sua concentração na fase orgânica medida espectrofotometricamente. Para o estudo da eficiência de coleta em função das concentrações de Pd II e Cl<sup>-</sup> na solução coletora e dos teores de tioéter no ar, empregou-se uma bomba de vácuo e um orifício crítico para garantir um fluxo de ar constante, coletado do ambiente, filtrado em acetato de chumbo, carvão ativo e lã de vidro e em seguida passando através de uma câmara de evaporação para atingir dois borbulhadores montados em série. Volumes conhecidos de soluções benzênicas de tioéter de concentração conhecida foram colocados para evaporar na câmara e serem recolhidos nos borbulhadores contendo solução aquosa de Pd II. Verificou-se que em solução contendo 2,4 mg de PdII/ml e 0,1 M em HCl, para teores de tioéter no ar entre 50 e 300 ppb, a eficiência de coleta é de aproximadamente 95%.

(Trabalho subvencionado pela CAPES, CNPq).

## TUBOS CAPILARES PARA PADRONIZAÇÃO DINÂMICA DE AMOSTRAS GASOSAS.

Cardoso, A.A.; Fagã, I; Massaro, S.; Pitombo, L.R.M. (I-Q.USP).

Métodos analíticos para contaminantes atmosféricos ficam muitas vezes limitados pelas dificuldades em se obter condições de padronização similares àquelas em que é efetuada a análise. Frequentemente é desejável dispor de atmosferas dinâmicas com teores conhecidos, e geralmente pequenos, dos componentes que se deseja analisar. Tubos de permeação têm sido largamente empregados para esta finalidade, com as desvantagens de serem caros ou de difícil construção. Pode-se, em alguns casos, substituir com vantagens, tubos de permeação por tubos de difusão. Neste trabalho que desenvolvemos, são usados tubos de vidro com saída capilar de geometria conhecida, por onde difundem os vapores que contaminam um fluxo de ar, previamente limpo e seco, nitrogênio ou outro gás. Um estudo preliminar das variáveis que afetam a velocidade de difusão foi executado através de cromatografia gasosa. Tal estudo poderia ser complementado utilizando recursos mais sofisticados desta técnica. Porém existem alternativas mais simples, como por exemplo, a calibração gravimétrica do capilar. Outra possibilidade seria determinar a massa dos vapores retidos num leito de material adsorvente, e é neste sentido que estamos desenvolvendo nosso trabalho.

(Este trabalho foi realizado com o apoio da Instrumentos Científicos C.G. Ltda., CAPES, CNPq).

Reduções e Preliminares (1978-1982) do ESTUDO INTERLABORATORIAL DAS ROCHAS BASALTO (BS-1) E GRANITO (GB-1) do Departamento de Geoquímica do Instituto de Geociências da UFPA. Elementos Principais.

Autores:

Prof. Dr. A. S. F. de Azevedo da UFPA, e CEPED-Centro de Pesquisas e Desenvolvimento

### RESUMO

Desde a 1978 o Departamento de Geoquímica do Instituto de Geociências da UFPA, preparou e distribuiu para diversos laboratórios nacionais e estrangeiros uma amostra de Basalto (BS-1) e outra de Granito (GB-1) para servir-lhe como padrões após estudo colaborativo, com o objetivo de obter as primeiras rochas de referência brasileiras.

Para as análises preliminares para elementos principais e alguns menores ( $CaO$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$  e  $P_2O_5$ ) obtiveram-se resultados satisfatórios por métodos de problema, os quais usaram diversos procedimentos analíticos, tais como: Métodos Clássicos, Fluorescência de Raios-X, Espectrofotometria de Absorção Atômica e Espectrometria de Difusão por Membrana, não diferenciando os resultados.

Até o presente, resultados satisfatórios foram obtidos para  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  total,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $Na_2O$ ,  $V_2O_5$  e  $Cr_2O_3$  mas, para  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $P_2O_5$  apareceram algumas variações de modo que também é possível obter resultados prováveis da para óxidos.

Com este trabalho, a comunidade científica brasileira, poderá estabelecer valores presentes ou recomendados para todos os elementos de modo a tornar essas rochas verdadeiros padrões geoquímicos nacionais.

MEASUREMENTS OF OXYGEN PRODUCED IN PHOTOCHEMICAL SYSTEMS

Nilton Carniéri

Universidade Federal de Viçosa.

There is a variety of methods for  $O_2$  determinations; these are normally based upon the paramagnetic property of  $O_2$ , its capacity for reacting quantitatively with reduced dyes, metallic ions or complexes to give colour changes or in electrochemical reactions with aqueous electrolytes. Some of the methods necessitate removal of the sample from the system with a carrier gas and subsequent evaluation of  $O_2$  in the gaseous mixture and others allow measurement "in situ". Each method has advantages and disadvantages in relation to each other and the selection of the most suitable method for a particular problem of dissolved  $O_2$  determination must be made after careful study of the following variables:

a) selectivity and sensitivity of the method; b) reproducibility and time of response; c) ease of operation; d) range of  $O_2$  concentration detectable; e) long-term, continuous monitoring of dissolved  $O_2$ .

A survey of the main  $O_2$  determination methods on the basis of sensitivity and simplicity of operation indicate that most suitable  $O_2$  determination methods are electrolysis (M.P.D), gas chromatography, chemical trapping and fuel cell. The results of our tests on those methods indicate that there is no single  $O_2$  determination method that can be used with complete confidence unless very high concentration of  $O_2$  are being analysed. A combination of methods is, in our opinion, the best answer and we recommend the M.P.D. associate with G.C..

IDENTIFICAÇÃO CONJUNTA DE ENXOFRE, SELÊNIO E FÓSFORO EM COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS E EM SEUS COMPLEXOS METÁLICOS E SUA APLICAÇÃO NA REACÇÃO ENTRE FOSFINAS E SEUS SELCOGENETOS; Joaquim Theodoro de F. dos Santos, Soraire Salgado Siqueira e Dêa Marina Lutz (Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - Araraquara - SP)

As fosfinas,  $R_3P$ , os óxidos de fosfinas,  $R_3P_2O$ , os sulfetos de fosfinas,  $R_3PS$ , e os selenetos de fosfinas,  $R_3PSe$ , são muito empregados na química de coordenação como ligantes e também apresentam uma considerável aplicação prática por exemplo como catalisadores industriais. Por este motivo é interessante dispor-se de métodos que permitam uma diferenciação rápida e sensível destes derivados orgânicos de fósforo. A análise de toque é muito adequada para esta finalidade.

Assim, diferencia-se as fosfinas dos seus selco-  
genetos pelas reações com anidrido nítrico (L.I. 5µg) e com dissul-  
feto de carbono (L.I. 100µg).

Diferenciam-se os selenetos de fosfinas dos sel-  
co-  
genetos e das próprias fosfinas pela redução a selênio e  
lentamente com ácido ascórbico após a mineralização com  $HClO_4$  (L.I.  
10 µg).

Diferenciam-se os sulfetos e os selenetos de fos-  
fina das próprias fosfinas e de seus óxidos pela formação de cris-  
tais listos de sulfato (selenato) de bário com permanganato de po-  
tássio após a mineralização do composto orgânico com  $HClO_4$  (L.I. 5µg).

Estamos presentemente examinando a aplicação dos  
testes na identificação dos compostos organometálicos dos ou-  
tros elementos do Grupo VA (As, Sb, Bi).

Os limites de identificação encontrados, indica-  
dos acima, referem-se ao trifenilderivado exceto no caso da reação  
com  $H_2O_2$ , que se refere ao tri-butilderivado.

MÉTODO CATALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE COBRE EM ÁLCOOL CARBURANTE. (Ienzi, E. e Galli, D. - Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá).

Este trabalho apresenta um estudo das variáveis, que influenciam no processo catalítico da oxidação da p-fenetidina na presença de peróxido de hidrogênio, cobre e álcool etílico, as quais foram relacionadas numa equação matemática e posteriormente otimizadas para se obterem as condições de trabalho da curva de calibração para um método espectrofotométrico de análise.

A solução amostra, que contém o catalisador cobre, foi preparada num balão volumétrico de 25 ml pela adição de: 2 ml de solução de cobre(II), na forma de sulfato de cobre, num valor de concentração contido no intervalo de 0,125 ppm a 1,50 ppm; 7,0 ml de álcool etílico p.a.; 2,0 ml de solução de cloreto de p-fenetidínio a 0,75 %; 2,0 ml de solução tampão de pH 3,6 preparada com ácido acético/acetato de sódio dando potência iônica de 0,05; 2,0 ml de solução de peróxido de hidrogênio a 7,2 % e o volume do balão completado a 25 ml com água destilada.

A solução branco foi preparada da mesma forma, porém, sem a solução do catalisador.

Num tempo máximo de 60 minutos da preparação foram transferidos 5 ml da mesma solução para um tubo de ensaio de 0,70 cm de diâmetro interno, 0,10 cm de espessura da parede e 15 cm de comprimento, que foi fechado com rolha de borracha. O sistema assim formado, tudo fechado contendo a respectiva solução, foi introduzido num banho termostático a 85°C. Após 5 minutos de aquecimento a reação foi paralisada por resfriamento num banho à temperatura ambiente. E, num tempo máximo de 2 horas foi feita a leitura espectrofotométrica em 495 nm.

Os resultados experimentais submetidos ao devido tratamento conduziram à equação de trabalho:  $A = 0,030 + 0,00392.C$ , onde: A = absorvância e C = concentração de cobre, que para o intervalo de 10 ppb a 120 ppb de cobre obedece à Lei de BEER, apresentando um coeficiente de correlação linear = 0,991; absorvância de molar =  $275.000 \times l / (\text{cm.moles})$  e uma sensibilidade segundo SANDERL = 7,83 ppb de cobre.

Foram estudados seus principais interferentes e respectivos mascarantes.

O método foi aplicado na determinação de cobre no álcool etílico anidro usado como combustível, mediante a introdução de 7,0 ml do mesmo, no lugar do álcool etílico p.a., na técnica de preparação da amostra, encontrando-se para o álcool analisado o teor de 46,3 ppb de cobre.

Contribuições para o aprimoramento do método de difusão do flúor.

Roque Tamburini Júnior (1)

Sérgio Miguel Zucass (2)

O antigo frasco de difusão de flúor proposto por ZUCAS e LAJULO (Rev. Fac. Farm. Bioquím. S. Paulo, 6 (1): 33-34, 1968) foi modificado permitindo maior rapidez no processo de difusão que de 23 hrs. passou a ser de 10 a 12 hrs.

O círculo de papel embebido em NaOH, usado no processo e empregado pelos autores citados apresentava interferência devido a certa quantidade de flúor presente no papel. A fim de evitar isto, foi utilizada uma tela de nylon bastante fina, o que reduziu a interferência mencionada.

Finalmente foi tentado a substituição do ácido fixo não volátil empregado no teste (HClO<sub>4</sub> - concentrado), pelo ácido sulfúrico ou ácido fosfórico. Foram obtidos resultados bons usando-se o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado.

Com a eliminação da interferência acima citada e pelo uso de espectrofotômetro de melhores recursos, conseguiu-se maior sensibilidade (0,5 ag) que a mencionada pelos autores acima citados.

(1) Prof. Assist. Dr. do Deptº de Bioquímica - I.B.B.M.A. - Botucatu

(2) Prof. Adjunto - Fac. Ciências Farmacêuticas - U.S.P.

I ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

TÍTULO: Determinação de Mercúrio pelo Método do Vapor Frio (VF) ,  
usando a Técnica de Injeção em Fluxo Contínuo (IFC)

AUTORES: J.C. DE ANDRADE, C.PASQUINI, N.BACCAN (INSTITUTO DE QUÍMICA- UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS) e J.C.VAN LOON (DEPARTMENT OF GEOLOGY-UNIVERSITY OF TORONTO-CANADA)

## RESUMO:

A determinação de traços de mercúrio é usualmente feita pelo método do vapor frio (VF) que é baseado na redução de íons mercúrio a mercúrio elementar. Em geral esta redução é feita com  $\text{SnCl}_2$  ou  $\text{NaBH}_4$ . Um gás carregador arrasta o  $\text{Hg}(0)$  formado para uma cela onde a absorção atômica do mercúrio é medida em 253.7nm.No entanto, somente alguns poucos procedimentos automáticos para a determinação de mercúrio pelo método VF encontram-se descritos na literatura, a grande maioria deles baseada no sistema de fluxo contínuo segmentado (Auto Analyser). Estudos efetuados em nosso laboratório mostram que o desempenho do método VF pode ser melhorado aplicando-se a técnica de IFC, principalmente no que se refere à velocidade analítica. Dois procedimentos básicos foram testados usando-se  $\text{NaBH}_4$  como redutor. No primeiro simplesmente adapta-se um modelo modificado do separador de fase usado no sistema de fluxo segmentado ao fluxo contínuo, enquanto que o segundo é baseado no desenvolvimento de um novo modelo de cela de absorção, que já contém um separador de fase líquido-gás. A separação do  $\text{Hg}(0)$  formado na reação de redução com o  $\text{NaBH}_4$  é feita através de uma membrana de PTFE. Usando-se o separador convencional obtém-se uma sensibilidade de 0,004U.A./ppb e um limite de detecção estimado de  $3\text{ng.ml}^{-1}$  (S/R=3), enquanto que o novo procedimento, usando-se um caminho óptico de 15 cm, obtém uma sensibilidade de 0.008 UA/ppb e um limite de detecção estimado de  $1,5\text{ ng.ml}^{-1}$  (S/R=3). Uma velocidade analítica de até 120 amostras por hora é possível.

II ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

**TÍTULO:** Determinação das Formas Inorgânicas de Cromo em Águas Naturais, por Injeção em Fluxo Contínuo. IFC: Estudo dos Parâmetros Envolvidos na Oxidação de Cr(III) em Linha

**AUTORES:** J.C. de ANDRADE, J.C. RECHA, G. PASQUINI e M. BACCAN (IQ-UNICAMP)

**RESUMO:**

O cromo pode existir em solução aquosa em pelo menos duas formas iônicas diferentes, Cr(III) e Cr(VI), e já está bem estabelecido que cada uma dessas formas tem propriedades toxicológicas diferentes. O Cr(III) é um elemento essencial, enquanto que o Cr(VI) é considerado carcinogênico [E.German, Toxic Metals and Their Analysis, Heyden & Son, Ltd., London, 1980, cap.10]. Do ponto de vista analítico, a determinação de Cr(III) quase nunca é feita diretamente, a menos que seja importante conhecer-se a concentração em estudos de toxicologia química. Assim, baseados no método modificado de determinação de Cr(VI) com o 2,4,6-triazida(DTA) por injeção em fluxo contínuo [J.C.Recha et. alii, Química e Indústria, supl., 34 (1982) 382] foram estudados os parâmetros envolvidos na oxidação de Cr(III) a Cr(VI) em linha, usando a técnica de IFC. Ainda que a oxidação de traços de Cr(III) seja muito difícil [W.Delschläger, Z.Anal.Chem. 271(1) (1973)] temos conseguido bons resultados em linha. Entre os vários oxidantes testados, o sulfato cálcico foi o que apresentou melhores resultados, permitindo a bobina de reação mais curta e em temperatura mais baixa (240°C). Os resultados obtidos mostram que a lei de Beer é obedecida entre zero e 2µg/ml de Cr(III), medidas como Cr(VI) com a DTA. A sensibilidade e o limite de detecção para o Cr(III) depende da diluição que a amostra sofre na linha. Para um fator de diluição de dois a sensibilidade do método é de 0,140.A./ppm [Cr(III)] e o limite de detecção estimado é de 20 ng.ml<sup>-1</sup> de Cr(III) com S/R=1. A velocidade analítica é de 120 amostras por hora.

Agradecimento: ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida a JCR.

I ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

TÍTULO: Influência do Complexante Trifluoroacetilacetona nas Es-  
pécies Formadas no Recuo do Trifluoroacetilacetato de  
Cromo(III)

AUTORES: MARIA CRISTINA A. DE SOUZA e CAROL H. COLLINS (INSTITUTO  
DE QUÍMICA - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS)

## RESUMO:

Com o intuito de estudar o comportamento dos átomos de recuo em trifluoroacetilacetato de cromo(III), o composto foi preparado, purificado e selado em ampolas de vidro à vácuo. As a mostras assim tratadas foram irradiadas com nêutrons no reator do IPEN. Para a separação das espécies de recuo foi aplicada a croma tografia líquida em coluna, usando como fase estacionária alumina ácida e fase móvel uma sequência de eluentes, conseguindo-se assim a separação de 6 espécies:  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{tfa})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{tfa})^{++}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  (monômetro, dímero e polímero).

Para o estudo do comportamento destas espécies com a adi ção de complexante na solução de dissolução, adicionou-se trifluo roacetilacetona ao clorofórmio antes da dissolução do trifluoroa- cetilacetato de cromo(III). Observou-se o comportamento com a variação da concentração dos complexantes assim como com o tempo de estocagem entre a dissolução e a análise cromatográfica. O que se verificou é que as reações que produzem  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  aumentaram com a concentração do complexante na solução dos cristais irradi- dos, e com o tempo de repouso entre a dissolução do sólido e a a- nálise destas soluções assim preparadas.

Estes resultados estão de acordo com os conseguidos para o acetilacetato de cromo(III) e hexafluoroacetilacetato de cromo(III). (FAPESP, CNPq)

I ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

TÍTULO: Testes de algumas Fases Estacionárias para Cromatografia Gasosa de Brometos de Alquila

AUTORES: A.L.P.VALENTE e C.H. COLLINS (INSTITUTO DE QUÍMICA - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS), H.M.McNAIR (VIRGINIA POLYTECHNIC INSTITUTE-BLACKSBURG,VA,24061,USA)

RESUMO:

Para estudos em projeto em Química Analítica será necessário desenvolver um método (qualitativo e quantitativo) em Cromatografia Gasosa, que seja adequado para a resolução de misturas de isômeros bromados derivados do metano e etano. Oito possíveis fases estacionárias foram testadas para a separação de amostras de padrões julgados compatíveis com tais misturas. Uma destas, 10%Apiezon L + 2% KOH sobre Chromosorb W HP, 100-120 mesh, usada em uma coluna de aço inoxidável de 1,6m x 1/8" DE, 3 mm DI, foi selecionada como a mais adequada e será utilizada para otimização do método para as misturas dos compostos bromados. A possibilidade de sucesso é boa porque observou-se que os padrões testados eluem da coluna na ordem dos seus pontos de ebulição, apesar de suas estruturas implicarem em polaridades diferentes. A detecção foi feita por ionização em Chama e a Cromatografia Gasosa com programação de temperatura. Os padrões foram identificados por "spiking".

Agradecimento - à PNUD/UNESCO pela bolsa de estudos concedida, que possibilitou este trabalho.

X

II ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

TÍTULO: Recozimento de Cristais de  $\text{Co(dipy)}_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Dopado com Radionicóbio; Influência de Água de Hidratação

AUTORES: MARIA IZABEL LICHTSCHIEDL MARETTI e CAROL HOLLINGWORTH COLLINS (INSTITUTO DE QUÍMICA-UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS)

RESUMO:

Existe já na literatura, um trabalho que realça a importância da água de hidratação no recozimento de cristais de  $\text{Co(dipy)}_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dopado com  $\text{Co(II)}$ . Em nossos trabalhos, verificamos que os cristais dopados têm seu recozimento diminuído, conforme aumenta-se a desidratação do complexo em função da umidade relativa ambiental. Assim, esses cristais chegaram ao ponto de aprisionar em um recozimento de cerca de 40% após duas horas, a  $150^\circ\text{C}$ , quando inicialmente este valor alcançava 90%. Para controlar este problema, antes de cada dopagem, faz-se necessário realizar as recristalizações em água, deixando os cristais crescendo em solução saturada. As análises cromatográficas (em coluna AG 101) após estes procedimentos, mostram um recozimento de 89,3%, nas mesmas condições,  $150^\circ\text{C}$ , por 2 horas. (FAPESP, CNPq)

I ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

TÍTULO: Presença de Espécies de Cr(III) Hidrolizada na Precipitação de  $PbCrO_4$ . A sua Influência no Método de Separação Cr(III)/Cr(VI)

AUTORES: KENNETH E. COLLINS e CAROL H. COLLINS (IQ-UNICAMP), ROSALINA G. do NASCIMENTO (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ) e ROBERT E. ACKERHALT (SUNYAB)

## RESUMO:

A pequena solubilidade do sal  $PbCrO_4$  em meio ácido 0,1M, permite o uso de um excesso de um dos reagentes ( $Pb^{2+}$  ou  $CrO_4^{2-}$ ) na precipitação quantitativa do outro. Assim é possível determinar chumbo tendo excesso de cromato ou determinar cromo tendo excesso de chumbo.

A literatura indica que Cr(III) presente dentro de uma solução de Cr(VI) usado em precipitação não entra no precipitado. Portanto, este método tem sido usado para a separação de  $^{51}Cr(III)$  de Cr(VI) ou  $^{51}Cr(VI)$  de  $^{51}Cr(III)$ , nos estudos envolvendo espécies e reações de cromo.

Nossas experiências preliminares indicam que o  $^{51}Cr(III)$ , inicialmente na forma  $^{51}Cr(H_2O)_6^{3+}$  em meio básico é incorporado ao precipitado. Portanto, a forma de  $^{51}Cr(III)$  que é afetada pelo meio básico, realmente afeta também a separação de  $^{51}Cr(III)$  de Cr(VI) e, conseqüentemente a separação Cr(III)/Cr(VI) descrita na literatura. (CAPES/PICD, CNPq)

II ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

TÍTULO: Co-precipitação com Lantânio para Produção de Cromo-51 X

AUTORES: YOSHIKAWA, O.A.E., MANFREDI, J.F., COLLINS, C.H. e  
COLLINS, K.E. (INSTITUTO DE QUÍMICA-UNICAMP)

## RESUMO:

Com o objetivo de obter-se  $^{51}\text{Cr(III)}$  com alta atividade específica, para ser utilizado como agente dopante, desenvolveu-se um método de separação do mesmo, a partir de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  irradiado, por co-precipitação com hidróxido de lantânio.

Os métodos tradicionais de separação por co-precipitação envolvem a utilização dos hidróxidos de Ferro ou Zinco; estes metais, contudo, apresentam caráter anfótero, o que dificulta a separação a nível de traços do produto, o que não ocorre com o lantânio. O método tem por princípio a co-precipitação do  $\text{Cr(III)}/\text{La(III)}$  em pH fortemente alcalino, permanecendo o  $\text{Cr(VI)}$  em solução. O precipitado pode ser separado por filtração em placa porosa ou papel, ou ainda, por centrifugação. O lixiviamento do precipitado em presença de água oxigenada permite a remoção do cromo na forma hexavalente. O cromo obtido pode ser reduzido à forma trivalente pela utilização de água oxigenada em meio fortemente ácido. O controle do produto final é realizado por cromatografia de troca iônica, sendo que os resultados obtidos são considerados satisfatórios. (CNPq)

I ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

TÍTULO: Influência da Trituração na Desmetalização da Ftalocianin  
na de Cobre

AUTORES: KENNETH E. COLLINS (IQ-UNICAMP), LUIZ FERNANDO L. GUIMAR  
RÃES (FFORP-USP), ISABEL C.S.F. JARDIM e CAROL H. COLLINS  
(IQ-UNICAMP)

RESUMO:

Vários radionuclídeos são facilmente extraídos de suas respectivas alfa-metaloftalocianinas irradiadas, mas a extração realizada com metaloftalocianinas na forma beta (que é a mais estável) só foi conseguida recentemente, quando foi introduzida a etapa de trituração entre a irradiação e a extração. Estudamos a desmetalização que a trituração pode provocar na beta-ftalocianina de cobre, para podermos evitar a presença de cobre inativo no cobre-64 extraído. Com isto, em princípio, podemos obter o cobre-64 com alta atividade específica.

Os resultados indicam, por um lado, que, durante os primeiros minutos de trituração, uma desmetalização ocorre, podendo diminuir significativamente a atividade específica do produto obtido. Por outro lado, um tempo mais longo de trituração aumenta o rendimento de extração, sem aumentar o grau de desmetalização observado. Os resultados indicam a necessidade de utilizar alvos altamente purificados. É provável que a trituração tenha dois efeitos: aumenta a facilidade de extração do metal livre da forma do alvo e ativa o processo de reincorporação do metal livre à forma molecular da ftalocianina. (CNPq, FAPESP)

ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

TÍTULO: Recozimento do Cromo-51 Dopado em  $K_2CrO_4$  por Diferentes Métodos

AUTORES: Dr. ANDRADE, J.C., YOSHIKAWA, O.A.E., COLLINS, C.H. e COLLINS, K.E. (INSTITUTO DE QUÍMICA - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS)

RESUMO:

O processo de dopagem consiste em introduzir concentrações controladas de um ou alguns tipos de impurezas no retículo cristalino de um sólido. Este trabalho tem como objetivo verificar o comportamento de  $^{51}Cr(III)$  dopado em  $K_2CrO_4$  através de diferentes métodos de dopagem; cocristalização, coprecipitação e superficial. As amostras dopadas sofreram recozimento térmico (isocrônico e isotérmico) e recozimento por radiação gama, e estes resultados foram comparados com os cristais irradiados com neutrons que também foram submetidos a recozimentos. Observou-se que os cristais dopados suficientemente mostram um recozimento térmico similar aos outros cristais, mas não sofreram recozimento por radiação gama, podendo-se supor que os mecanismos das reações de recozimento térmico e induzido por radiação do  $Cr(III)$  nos cristais dopados são diferentes. (CNPq)

ESTUDOS DAS CONSTANTES DE FORMAÇÃO DO ÁCIDO ISOTIOCIÂNICO E DOS COMPLEXOS DE TIOCIANATO DE URÂNIO.

Eduardo A. Neves, Lúcio Angnes, Gilberto O. Chierice, Ivano G.R. Gutz, Luiz H. Mazo.  
Instituto de Química da USP - Cx. Postal 20.780 - São Paulo, S.P.

Dentre as linhas de pesquisa desenvolvidas neste Instituto, a formação dos complexos de pseudo-haletos tem sido objeto de numerosos estudos.

As propriedades do  $\text{SCN}^-$  como complexante para o ion  $\text{UO}_2^{++}$ , são conhecidas de longa data. Visando determinar precisamente as constantes sucessivas destes complexos, estudou-se inicialmente a formação do HNCS nas mesmas condições que se ria posteriormente estudado o sistema  $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$ , que requer  $[\text{H}^+]$  moderada.

Tendo os complexos de tiocianato de mercúrio (II) uma elevada estabilidade de (1), o sistema  $\text{Hg}(\text{SCN})_x^{2-x}/\text{SCN}^-/\text{Hg}$  pode ser utilizado como indicador de  $[\text{SCN}^-]$  de equilíbrio, em processo indireto de estudo de formação de complexos.

A constante de formação do HNCS pode ser determinada pelo acompanhamento potenciométrico da perturbação do sistema pela presença do ion  $\text{H}^+$ . Inicialmente, considerou-se a existência somente da quarta espécie,  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ , para os cálculos. Mais tarde verificou-se a necessidade de considerar  $\text{Hg}(\text{SCN})_3^-$  e  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ .

Foi elaborado um programa de cálculos iterativos, onde é feito além do balanço de massas, a correção da variação do potencial de junção do sistema, e em tão calculado o valor da constante de formação, obtendo-se os seguintes valores de  $\beta$ , medidos a 25 °C, em força iônica 2,0 e 4,0 M, mantida com  $\text{NaClO}_4$ :

$$\beta_{\text{HNCS}} = 0,135 \quad (\mu = 2,0 \text{ M}) \quad ; \quad \beta_{\text{HNCS}} = 0,168 \quad (\mu = 4,0 \text{ M})$$

O sistema  $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$  foi também estudado pelo mesmo método. Complicações surgiram devido à proximidade dos potenciais dos sistemas  $\text{U(VI)}/\text{U(IV)}$  com os do  $\text{Hg(II)}/\text{Hg}$ , evidenciados por dados polarográficos (2). Contornou-se o problema usando concentração de  $\text{Hg(II)}$  da ordem de 20mM, bem superior ao normalmente usado, 1mM.

A determinação prévia de  $\beta_{\text{HNCS}}$ , possibilitou que neste estudo se trabalhasse em concentrações significativas de  $\text{H}^+$ , por ser possível calcular exatamente a concentração de tiocianato de equilíbrio antes da adição do metal, e com base na variação de E que ocorre depois da adição de  $\text{UO}_2^{++}$ , calcular o valor de  $\bar{n}$ .

Foi elaborado um programa de cálculos iterativos que realiza um balanço de massas, obtendo-se ao final de alguns ciclos os valores de  $[\text{HNCS}]$ ,  $[\text{UO}_2^{++}]$ ,  $[\text{SCN}^-]$  e  $[\text{H}^+]$ , onde é considerada inclusive a variação de concentração de tiocianato devido à pequena dissociação dos complexos de  $\text{Hg}(\text{SCN})_x^{2-x}$  e de HNCS devido à diluição. Dispondo dos valores acima, o valor de  $\bar{n}$  pode então ser calculado.

Uma série de medidas em concentrações variadas de tiocianato, possibilitou a obtenção da curva  $\bar{n}$  vs concentração de ligante livre, e por intermédio da integração e aplicação do método dos mínimos quadrados (3), foram obtidas as seguintes constantes sucessivas de formação:

$$\begin{array}{lll} \beta_1 = 11,3 \pm 0,04 & \beta_2 = 52,5 \pm 0,73 & \beta_3 = 66,7 \pm 3,97 \\ \beta_4 = 178 \pm 8,64 & \beta_5 = 44,0 \pm 7,70 & \beta_6 = 14,1 \pm 2,32 \end{array}$$

A maior incerteza observada nos valores da 5ª e 6ª espécies, deve-se ao fato de não ter sido possível atingir uma região de  $\bar{n}$  mais elevado, por se trabalhar em meio de força iônica 2,0 M.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1- Sillén, L. G. e Martell, A. E.; Stability constants of metal-ion complexes. The Chemical Society, London, 1964. (Special Publication - n° 17)
- 2- Chierice, G. O.; Potencialidades analíticas dos sistemas  $\text{UO}_2^{++}/\text{N}_3^-$  e  $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$ . Estudos de equilíbrios e novas idéias para tratamento de dados experimentais. Tese de doutoramento - Universidade de São Paulo - 1979.
- 3- Neves, E.A., Milcken, N.C., Gutz, I.G.R. e Tavares, R.G.; An. II Simp. Bras. Eletroq. Electroanal. São Paulo, 1980, pag. 152.

ESTUDO POLAROGRAFICO DO SISTEMA Sn(II)/Sn(Hg) EM DIMETILFORMAMIDA

Antonio Carlos Dias Angelo e Nelson Ramos Stradiotto  
 Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
 Universidade de São Paulo  
 Caixa Postal 759 - 14100 - Ribeirão Preto - São Paulo

O comportamento polarográfico de compostos de estanho (II) em meios não aquosos tem sido estudado por vários autores. Estes trabalhos mostram que o estanho (II) é reduzido reversivelmente a amalgama de estanho na maioria dos meios pesquisados. Em estudos anteriores foi mostrado que a cinética de transferência eletrônica do sistema Sn(II)/Sn(Hg) em acetonitrila e dimetilsulfóxido é dependente da natureza do solvente utilizado. Em prosseguimento, foi estudado o comportamento polarográfico deste sistema em meio de perclorato, utilizando como solvente aprótico N,N-Dimetilformamida (DMF).

Os estudos foram realizados utilizando-se soluções 1mM de  $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{DMF}$  em 0,1M de perclorato de tetraetilamonio (PTEA) em DMF. Os polarogramas foram registrados utilizando-se o aparelho Electroscan TM 30 da Beckman conectado à uma célula de três compartimentos, um dos quais contendo como eletrodo de referência um fio de prata imerso em uma solução 0,01M de  $\text{AgNO}_3$  em 0,1M de PTEA em DMF.

Os resultados obtidos mostram que o sistema Sn(II)/Sn(Hg) em DMF apresenta uma onda catódica irreversível de dois elétrons, com um potencial de meia onda de -1,490V vs  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , cuja corrente limite é controlada por processo difusional. Os parâmetros cinéticos da reação eletrodica foram determinados utilizando-se o método de Meites e Israel encontrando-se os valores de  $4,3 \times 10^{-11} \text{ cm s}^{-1}$  para a constante de velocidade e 0,15 para o coeficiente de transferência.

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM SOLUÇÕES ORGÂNICAS DO  
REPROCESSAMENTO POR EXPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA  
DE RAIOS-X USANDO "PADRÃO INSTRUMENTAL"

*Rosângela Zenaro e Alfredo V. Bellido*  
Instituto de Engenharia Nuclear / CNEN

Descreve-se um método de análise de urânio em soluções de TBP, 30% (v/v) - Titansolve BD no qual se faz uso do denominado "padrão instrumental". A técnica de preparação da amostra é a técnica Brodda especialmente idealizada para soluções radioativas de alta atividade e na qual usam-se só pequenos volumes de solução (50-100 µl) e obtêm-se amostras sem contaminação externa.

O "padrão instrumental" não é mais do que uma amostra de referência para comparação de contagens (amostra/padrão) medidas nas mesmas condições experimentais; deve conter o elemento a analisar e ser preparado da mesma maneira que as amostras a fim de eliminar os efeitos de matriz. Cuidado especial deve-se ter com a estabilidade do "padrão instrumental", porque servirá para corrigir as variações que possam ocorrer no equipamento, tais como oscilações de corrente, desgaste do tubo, etc. e nas condições de medida.

O método mostrou ser eficiente e além de rápido, simples e preciso. Pode ser usado para análise de soluções de concentração superior a 1 g U/l e com vantagem sobre o método do padrão interno de zircônio. Apresentam-se curvas de calibração e parâmetros das mesmas para faixas de concentrações entre 0,10 - 120 g U/l.

I ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

Departamento de Química da PUC/RJ

18 e 19 de novembro de 1982

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE RUTÊNIO  
EM MISTURAS ALCALINAS DE RUTENATO-PERRUTENATO

X

*Emidio A.L. Sampaio e Alfredo V. Bellido*  
Instituto de Engenharia Nuclear / CNEN

Medições espectrofotométricas no ponto isoabsortivo de soluções alcalinas de rutenato-perrutenato foram utilizadas para a determinação quantitativa de rutênio.

O método consiste em dissolver a amostra a ser analisada e a uma alíquota, contendo de 3 a 10 mg de Ru, adicionar 40 ml de KOH 2M e 5 ml de  $K_2S_2O_8$  a 5%. Ferve-se a solução até a mudança da cor laranja para amarelo, resfria-se rapidamente em banho de gelo e dilui-se a 100 ml com KOH 2M. As absorvâncias são lidas em 415 nm e a concentração é calculada com os parâmetros de uma curva de calibração previamente construída com soluções padronizadas de rutênio.

O método apresentou bons resultados podendo ser utilizado na determinação quantitativa de rutênio devido à simplicidade do tratamento químico assim como a rapidez de execução.

I ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA  
Departamento de Química da PUC/RJ  
18 e 19 de novembro de 1982

DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE IMPUREZAS EM HÉLIO POR  
CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

*Cosme T.L.Luz, Alfredo V.Bellido e Bartyra de C.Azezo*  
Instituto de Engenharia Nuclear / CNEN

A análise de misturas gasosas por cromatografia em fase gasosa, envolve uma série de fatores, tais como seleção apropriada da coluna ou colunas, temperatura de análise, natureza e vazão do gás de arraste, etc., sempre tendo em vista a composição da mistura gasosa a ser analisada. No presente trabalho pretende-se determinar traços de impurezas  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $Kr$  e  $Xe$ , na faixa de concentração de 2 a 10 ppm, em hélio utilizado para a formação de atmosfera inerte nas varetas dos elementos combustíveis.

A separação cromatográfica de misturas gasosas pode ser efetuada em colunas de polímeros porosos, peneiras moleculares e outros adsorventes sólidos. Entretanto, algumas dificuldades na análise podem surgir dependendo da presença de outras espécies na mistura, como a ocorrência simultânea de argônio e oxigênio. Neste caso, algumas técnicas especiais devem ser utilizadas afim de se efetuar a separação.

O sistema construído para a realização do trabalho proposto, utiliza duas colunas em um arranjo conhecido como "Series Across the Detector" (S.A.D.) e como fases estacionárias Porapak Q e peneira molecular 5A. Desse modo, a dupla  $CO_2 - H_2O(v)$  será analisada na coluna de Porapak Q e as demais espécies na coluna de peneira molecular. Entretanto, afim de evitar a rápida desativação da coluna de peneira molecular, é aconselhável o uso de uma válvula que permita o "by-pass" dessa coluna quando da eluição de  $CO_2$  e  $H_2O(v)$  na primeira coluna.

As colunas foram instaladas no forno de um cromatógrafo VARIAN 2700 e as amostras são introduzidas por meio de uma válvula de amostragem gasosa de 6 portas colocada no painel frontal do aparelho e onde também foi instalada a válvula de "by-pass". Para se assegurar a pureza do gás de arraste (argônio) intercalaram-se, na linha deste, dois "traps" em série, um com peneira molecular 5A e outro com sílica gel, refrigerados por nitrogênio líquido contido em frascos Dewar.

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE IMPUREZAS EM CARVÕES  
MINERAIS DO BRASIL POR ESPECTROGRAFIA ÓTICA DE EMISSÃO

*Almir Faria Clain e Alfredo V. Bellido*  
Instituto de Engenharia Nuclear / CNEN

Este trabalho foi realizado visando desenvolver uma técnica espectrográfica para determinar o maior número possível de elementos químicos microconstituintes dos carvões minerais do Brasil.

Os carvões foram reduzidos a cinza por calcinação a 400°C e as medições espectrográficas efetuaram-se num espectrógrafo de emissão, Jarrel-Ash, montagem tipo Ebert, de 3,4 m e a técnica experimental foi a da queima total da amostra. Como acessórios principais do espectrógrafo, usaram-se uma câmara de atmosfera inerte (para uma mistura gasosa de 20% oxigênio e 80% argônio) e um setor rotatório de sete escalões.

Foram obtidas curvas analíticas com padrões sintéticos, para os diversos elementos, na faixa de concentração de 10 a 1000 ppm e tanto os padrões quanto as cinzas das amostras de carvão foram diluídas com grafite espectrograficamente pura, na proporção de 1:1.

O método permite determinar os dezenove seguintes elementos: B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Sb, Sb, V, Y, Zn e Zr com um coeficiente de variação de 13%, como um valor médio, e uma sensibilidade tal que podem ser analisadas a grande maioria das impurezas presentes no carvão.

I ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA  
Departamento de Química da PUC/RJ  
18 e 19 de novembro de 1982

DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS POLINUCLEARES NO SISTEMA Ni(II)/N<sub>3</sub>.

Eduardo Almeida Neves e Maria Encarnación V. Suárez (Instituto de Química, Universidade de São Paulo).

A determinação das constantes de formação dos complexos Níquel(II)/Azoteto permite uma interpretação mais detalhada do comportamento eletroquímico do níquel(II), na presença de tampão azoteto/ácido azotídrico, onde foram evidenciadas duas ondas catalíticas.

Utilizou-se, num estudo inicial e mais completo, um método competitivo que permitiu acompanhar o consumo de íons azoteto pelo cátion metálico, através de medidas de pH em soluções tampão N<sub>3</sub>/HN<sub>3</sub> - antes e após a adição de metal. Fizeram-se titulações de níquel, em 11 concentrações diferentes variando de 5 a 115 mM, com azoteto numa faixa de 0,05 a 2,00 M e força iônica 2,00 M mantida com NaClO<sub>4</sub>, a 25,0°C.

As medidas realizadas permitiram a obtenção de valores de  $\bar{Z}$  (número médio de ligantes) que, em função da  $[N_3^-]$  livre, definiram diversas curvas; para as diferentes concentrações de metal, evidenciando a formação de espécies polinucleares.

A partir dos números médios de ligantes obtiveram-se os valores de  $F_{0,0}(X)$  para uma série de valores de  $[N_3^-]$  relativas a cada concentração de metal. Os valores de  $F_{0,0}(X)$  foram, a seguir, corrigidos através da variação de  $\bar{Z}$  para as diversas concentrações de metal e transformados em  $F_1^P(X)$ . Fazendo-se  $\lim F_1^P(X)$  obtiveram-se valores de  $F_1(X)$  relativos somente às espécies mononucleares e que foram tratados pelo método gráfico de Leden e por regressão cúbica ou parabólica. As constantes obtidas foram:

$$\beta_{1,1} = 5,85 \quad \beta_{1,2} = 10 \quad \beta_{1,3} = 27,6 \quad \beta_{1,4} = 526$$

Na obtenção dos valores de  $F_1(X)$  já se evidenciou a existência de espécies trinucleares, além das binucleares. A partir de  $F_1^P(X)$ , ou seja, valores relativos às espécies binucleares e trinucleares obtiveram-se, então, os valores das constantes de formação das espécies binucleares:

$$\begin{aligned} \beta_{2,1} &= 3,02 & \beta_{2,2} &= 23,0 & \beta_{2,3} &= 213 \\ \beta_{2,4} &= 6,9 \times 10^3 & \beta_{2,5} &= 1,3 \times 10^4 & \beta_{2,6} &= 4,1 \times 10^5 \end{aligned}$$

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE FERRO(III) ATRAVÉS DA REAÇÃO COM ÍONS AZOTETO, EM SOLUÇÕES CONTENDO TETRAHIDROFURANO. Rogéria Luca, José Eduardo Bevilacqua e José Fernando de Andrade (Departamento de Química - FFCLRPUSP) e Eduardo F. de Almeida Neves (Instituto de Química-USF).

Dentro de uma linha sistemática de pesquisa, envolvendo a reação de íons azoteto com cátions metálicos e visando, dentre outras coisas, o aproveitamento analítico dessas reações, desenvolveu-se recentemente um extenso estudo espectrofotométrico sobre o sistema ferro(III)/azoteto. Naquela oportunidade, ao se testar o efeito da presença de diferentes solventes orgânicos sobre o espectro desses complexos, ficou evidenciado um interessante fenômeno causado pelo tetrahidrofurano. Neste meio, as bandas de absorção do sistema (342 e 470 nm, em água) parecem se deslocar uma de encontro à outra, fundindo-se numa única (muito mais sensível), cujo máximo de absorção ocorre a cerca de 400 nm. O presente trabalho tem como principal objetivo o aproveitamento analítico do mencionado fenômeno. Para isso, estudaram-se alguns diferentes parâmetros envolvidos, procurando-se encontrar e reunir as melhores condições experimentais e, sobre essas, montar o método aqui proposto.

Estudos sobre a estabilidade das soluções e reprodutibilidade das leituras também foram feitos. Encontrou-se uma absorvidade molar ( $\epsilon_{400}$ ) de  $1,52 \cdot 10^4 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . O sistema obedece a lei de Beer e permite determinar ferro-III de 0,687 a 3,03 ppm, dentro da faixa ideal de trabalho (15 a 65  $\mu\text{T}$ ). Pela literatura mais direta, o método proposto se enquadra dentre os mais sensíveis. Realiza-se atualmente um estudo sobre possíveis íons interferentes. Até o presente já foram verificadas as seguintes espécies, numa concentração inicial com vezes superior a do metal de interesse: cloreto, fluoreto, sódio, nitrato, prata, acetato, sulfato, amônio, tartarato, cobre, oxalato, biftalato, iodato, nitrito, potássio, zinco, hidróxido, estanho(II), fosfato monoácido, brometo, antimônio - III, manganês(II), tetracionato, persulfato, chumbo, fosfato diácido, ácido ascórbico, EDTA(sal), tiocianato, lítio, citrato, perclorato, magnésio, estrôncio, alumínio, sulfito, bicarbonato, bissulfato, iodeto, bário, cálcio, peróxido, clorato, bromato, tiosulfato, pirofosfato, mercúrio(II), periodato e carbonato.

Todas as soluções foram preparadas em balões de 25 ml e lidas no Perkin Elmer - Coleman 575, em cubetas fechadas de 1,00 cm (quartzo).

Obs. : Trabalho apresentado parcialmente durante o 4º Encontro Regional de Química, 8-11/11/82, realizado em São Carlos - SP.

INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO ÁCIDO UTILIZADO SOBRE OS VALORES DE ABSORBÂNCIA DOS SISTEMAS FERRO(III)/AZOTETO E COBRE(II)/AZOTETO. Maria Regina Pereira e José Fernando de Andrade (FFCLRP-USP) e Eduardo F. Almeida Neves (Instituto de Química - USP).

Muitos estudos têm sido realizados, principalmente no setor de Química Analítica do IQUSP, objetivando a reação entre íons azoteto e vários cátions metálicos. A maioria teve caráter comparativo com outros haletos e pseudo-haletos (principalmente tiocianato), levando ao desenvolvimento de novos métodos analíticos, determinação de constantes, obtenção de dados termodinâmicos, etc..

Num trabalho recentemente desenvolvido, estudou-se a determinação individual de cobre(II), em presença de excesso de ferro(III), assim como, a determinação espectrofotométrica simultânea desses íons metálicos. Dentro desses estudos, realizados em meio aquoso-acetônico, foi preciso verificar qual dos ácidos fortes disponíveis (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HClO<sub>4</sub>) seria o mais indicado para a "acidificação" do sistema, ou seja, procurou-se estabelecer uma relação entre a estabilidade dos complexos de azoteto formados e a natureza do anion acompanhante adicionado.

Neste tópico, o trabalho foi dividido em duas partes: (a) fixou-se a concentração de cada anion, fazendo-se variar o teor do respectivo ácido e (b) fixou-se a concentração de cada ácido (acidez total), fazendo-se variar o teor de cada anion envolvido. Nos dois casos, a força iônica foi mantida constante. As leituras foram realizadas nos  $\lambda_{\text{máx}}$  de cada sistema (342 e 469 nm para ferro-III/azoteto e 417 nm para cobre-II/azoteto), através de um Perkin Elmer (modelo Coleman 575) em cubetas fechadas de 1,00 cm. O HClO<sub>4</sub> mostrou-se o mais indicado, acontecendo o inverso com o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O sistema cúprico sofre uma influência maior do íon sulfato. No ultravioleta, o cloreto interfere mais sobre o sistema férrico, comparado à região visível. O aumento das concentrações dos ácidos e dos respectivos sais pouco afeta as leituras, exceção feita ao par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Esses resultados concordam com os de outros estudos semelhantes da literatura, feitos com os sistemas ferro(III)/tiocianato e ferro(III)/azoteto (ambos, apenas em meio aquoso).

Este trabalho deixou, mais ou menos evidenciado, um possível método espectrofotométrico indireto para a determinação de íons sulfato, o que deverá ser testado numa próxima etapa.

DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA COBAL -  
TO (II)/ SCN<sup>-</sup>

Nina Coichev Ferreira Velloso, Eduardo Almeida Neves e Ivano Ge  
bhardt Rolf Gutz

Instituto de Química da Universidade de São Paulo

Cx. P. 20.780, São Paulo, SP

Dando continuidade ao trabalho anterior<sup>(1)</sup> no qual as constantes de equilíbrio do sistema Cobalto(II)/SCN<sup>-</sup> foram determinadas pelo método potenciométrico indireto, usando o sistema |Cd(SCN)<sub>i</sub>|<sup>2-i</sup>/Cd(Hg), de constantes de equilíbrio bem conhecidas, como indicador da concentração de ligante livre, foram realizadas medidas espectrofotométricas aplicando-se o método das soluções correspondentes<sup>(2)</sup>.

As medidas de absorvância foram realizadas em 515 nm e 615 nm, em quatro séries de soluções de força iônica 2 M ajustada com perclorato de sódio. Em cada série manteve-se fixa a concentração de perclorato de Cobalto(II) e variou-se a concentração de tiocianato de sódio no intervalo de 0 a 1,2 M. Mediram-se séries com as seguintes concentrações do íon Cobalto foram: 0,01; 0,02; 0,05 e 0,1 M. A Temperatura foi mantida constante a 25 °C.

As constantes de equilíbrio obtidas em 515 nm, onde as espécies octaédricas absorvem, foram:  $\beta_1 = 12,1 \text{ M}^{-1}$  e  $\beta_2 = 30,0 \text{ M}^{-2}$ . No comprimento de onda 615 nm, onde somente as espécies tetraédricas mais elevadas (número médio de ligantes maior) absorvem obtiveram-se as constantes:  $\beta_1 = 4,1 \text{ M}^{-1}$ ;  $\beta_2 = 5,2 \text{ M}^{-2}$ ;  $\beta_3 = 16,5 \text{ M}^{-3}$  e  $\beta_4 = 5,88 \text{ M}^{-4}$ .

As constantes de equilíbrio determinadas em 515 nm estão em concordância com as obtidas pelo método potenciométrico indireto. Os valores das constantes ainda são preliminares podendo haver certa contribuição das espécies tetraédricas / no comprimento de onda 515 nm.

Referências :

- 1 - Determinação das Constantes de Equilíbrio dos Sistemas Cadmio(II)/SCN<sup>-</sup> e Cobalto(II)/SCN<sup>-</sup> com eletrodo de amálgama-III  
Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica-1982.
- 2 - Bjerrum, J. (1944), Kgl.Dan.Vidensk.Selk.Mat-Fys.Medd.21, 4-

## COEFICIENTES DE DIFUSÃO INDIVIDUAIS DE ESPÉCIES COMPLEXAS EM EQUILÍBRIO

Ivano G.R. Gutz e Koshun Iha

Instituto de Química da Universidade de São Paulo

Cx. P. 20.780 - São Paulo - SP

Uma combinação de conhecimentos sobre os métodos de estudo de equilíbrio de complexos em solução com os de transporte difusional em técnicas eletroanalíticas, permitiu-nos propor<sup>(1)</sup> e aplicar<sup>(2)</sup> um método para a determinação dos coeficientes de difusão individuais das espécies complexas eletroativas em equilíbrio. A corrente de difusão  $I_d$  medida através de técnicas polarográficas relaciona-se com o coeficiente de difusão médio  $\bar{D}$  resultante da contribuição de cada uma das espécies presentes através da equação:

$$I_d = K \bar{D}^{1/2}$$

A equação deduzida que relaciona  $\bar{D}$  com os coeficientes de difusão individuais  $D_i$  e as constantes de estabilidade  $\beta_i$  de cada espécie, para determinada concentração de ligante livre de equilíbrio  $|X|$  é:

$$\bar{D} = \left( \sum_{i=0}^n D_i \beta_i |X|^i \right) / \left( \sum_{i=0}^n \beta_i |X|^i \right)$$

Os  $D_i$  são obtidos através de um sistema de equações com os valores de  $\bar{D}$  obtidos para diferentes valores de  $|X|$  e resolvido-o pelo método dos mínimos quadrados, após multiplicação de cada equação por um fator de ponderação.

Estudos por simulação com auxílio de programa de computador apropriado permitiram avaliar o método, determinar os parâmetros críticos, os limites de aplicação e a propagação de erros. Uma conclusão é a necessidade de alta precisão nas medidas de  $I_d$  (0,3% ou melhor) na menor concentração de íon metálico possível. Estabeleceram-se condições de trabalho que permitiram atingir a precisão pretendida através da polarografia de pulso normal em concentração de  $5 \times 10^{-4}$  M de íon metálico. O primeiro sistema real estudado foi o do Chumbo (II)/Acetato utilizando constantes de estabilidade da literatura.

Atualmente está em andamento a redeterminação precisa destas constantes e possibilidade de aplicação da cronocoulometria. A representação gráfica dos resultados pode ser feita convenientemente através do diagrama de distribuição do transporte / difusional.

Bibliografia: 1) Gutz, I. G.R.; Iha, K.; Neves, E.A. - An. III - Simp. Bras. Eletroquím. Eletroanal., S. Carlos, 1982, 289

2) Gutz, J.G.R.; Iha, K. - Idem, 355

ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE COMPLEXOS NA INTERFACE ELETRODO DE MERCÚRIO/  
SOLUÇÃO AQUOSA.

Eduardo A. Neves, Ivano G.R. Gutz, Lúcio Agnes, Maria Helena Martins.

Instituto de Química da USP - Cx. P. 20.780, São Paulo, S.P.

O estudo e a compreensão da dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/solução e dos fenômenos de adsorção que nela ocorrem são da maior importância em química eletroanalítica e em eletroquímica, devido à sua forte influência no mecanismo e na cinética dos processos de eletrodo.

O grupo de química eletroanalítica vem investigando sistematicamente a adsorção de cátions metálicos induzida por ânions e aminas (1). Pela técnica da cronocoulometria, favorável à determinação seletiva da adsorção de espécies eletroativas foram estudados os sistemas de cádmio(II)/dipiridina/ânions (2), cádmio(II)/piridina/cloreto (3), cádmio(II)/benzoato, zinco(II)/benzoato e cádmio(II)/trietanolamina (4).

Com o auxílio de um instrumento dotado de cronômetro digital e cristal piezoelétrico com o transdutor do destacamento de gotas de mercúrio (5), desenvolveu-se sistemática para o levantamento e a análise de curvas eletrocapilares, úteis no estudo de adsorção de espécies eletroativas. Montou-se uma célula eletroquímica termostaticada (inclusive a coluna de mercúrio) sobre mesa anti-vibração, estabeleceu-se procedimento para produção e silanização de tubos de "pyrex" com orifício capilar. Elaboraram-se programas de computador para a análise das curvas eletrocapilares através do procedimento dos polinômios móveis. As curvas são traçadas com o auxílio de um "plotter" acoplado ao computador de mesa.

Concluiu-se a implantação de sistema de medidas cronocoulométricas, centrado num computador de mesa HP 9825 associado a um voltímetro de leitura rápida HP 3837. Construiu-se uma interface que permite suficiente grau de controle sobre o instrumento multifuncional "Electrochemistry System 170" da PAR, apropriadamente modificado. Aperfeiçoou-se um eletrodo de gota pendente de mercúrio, automático, capaz de reprodutibilidade de área melhor que 0,1%. Elaboraram-se programas de aquisição de dados, análise por regressão e traçado gráfico de cronocoulogramas. Entre os recursos incluem-se correção de linha base somatória de experiências, rejeição de dados.

Estão sendo iniciados estudos de adsorção de cátions eletroativos na presença de inibidores de corrosão como etanolaminas e benzoato.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gutz, I.G.R., Neves, E.A., Anais Assoc. Bras. Quím., 1979, 1, 33.
2. Neves, E.A., Anson, F.C., J. Electroanal. Chem., 1973, 43, 71, 1976, 71, 181.
3. Neves, E.A., Gutz, I.G.R., Anais do I Simp. Bras. Eletroquím. Eletroanal., São Paulo, 1978, pg. 116.
4. Neves, E.A., Gutz, I.G.R., Anson, F.C., Anais II Simp. Bras. Eletroanal., São Paulo, 1980, pags., 209, 218 e 225.
5. Gutz, I.G.R., Anais II Simp. Bras. Eletroquím. Eletroanal. São Paulo, 1980, pag 105.

Supporte financeiro: FINEP, CNPq e FAPESP

DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE EQUILÍBRIO DE COMPLEXOS ASSISTIDA POR COMPUTADOR DE MESA.

Eduardo F.A. Neves e Ivano G.R. Gutz  
 Instituto de Química da Universidade de São Paulo  
 Cx. P. 20.780, São Paulo, SP

Dada a importância de equilíbrios químicos em Química Analítica nosso grupo de trabalho vem se dedicando também a este setor, estudando diversos sistemas, aperfeiçoando sistemáticas experimentais e testando novos processos de cálculo. Recente trabalho (1) mostra utilização de um fator peso para cada equação simultânea referente à bem conhecida função  $F_0(X)$  (2) (ou  $\alpha_0$ ) para cálculo matricial envolvendo processo de mínimos quadrados. O método é aplicável a complexos sucessivos labéis, em sistemas mononucleares, para espécies do tipo  $ML$ ,  $ML_2$ , ...,  $ML_n$  em que os valores de  $F_0(X)$  são provenientes de medidas potenciométricas diretas de íon metálico de equilíbrio. O referido fator peso mostrou-se essencial para a correta resolução do sistema por mínimos quadrados e consiste em nivelar as diversas equações a um mesmo valor da função  $F_0(X)$ , resultando simultâneo nivelamento do erro cometido nas medidas potenciométricas, considerado constante.

O procedimento de cálculo exigia, no mínimo, o uso de calculadoras programáveis como a HP-97 e era realizado em etapas, servindo-se de dois programas simplificados, com limitação para o número de espécies em equilíbrio.

Um recente desenvolvimento deste processo de cálculo foi possível com o auxílio de um computador de mesa HP-9825 para o qual foi feito um programa completo, com as seguintes disponibilidades:

1. Correção iterativa do ligante de equilíbrio a partir de constantes preliminares ou das constantes obtidas, a serem refinadas.
2. Possibilidade de variar o número de espécies complexas consideradas ( $1 < n < 10$ ) para escolher o melhor ajuste.
3. Cálculo dos desvios entre os dados experimentais e a curva calculada com as constantes obtidas, permitindo rejeição de pontos com erro accidental no refinamento das constantes.
4. Cálculo da incerteza associada a cada constante de estabilidade com base estatística.
5. Cálculo e traçado de curvas de formação e diagramas de distribuição das espécies.

Através deste programa, o processo de cálculo foi largamente testado não só com sistemas hipotéticos mas também com sistemas reais. Mostrou-se igual ou mesmo superior a sofisticados tratamentos apresentados na literatura, embora estes sejam mais genéricos.

O sucesso do método levou-nos a estendê-lo a sistemas envolvendo complexos mistos, do tipo  $MX_i Y_j$ . O programa de computador, de maior complexidade, será descrito oportunamente.

- REFERÊNCIAS: 1. Neves, E.A.; Milcken, N.C.; Gutz, I.G.R.; Tavares, R.G. - An. II Simp. Bras. Eletroq. Eletroanal., São Paulo, 1980, p. 152.
2. Rossotti, F.J.C.; Rossotti, H. - The Determination of Stability Constants Mc.Graw-Hill, New York, 1961.

**DETERMINAÇÃO DE ÍONS NITRITO POR VIA BIAMPEROMÉTRICA E POR POLAROGRAFIA DE PULSO.**

Jaim Lichtig e Maria Olímpia de O. Rezende  
Instituto de Química, Universidade de São Paulo

A busca de novos métodos sensíveis para a determinação de íons nitrito é fundamentalmente motivada pelos aspectos tóxicos do mesmo, tais como queda de pressão sanguínea, parada respiratória e como intermediário na produção de nitrosaminas. Os métodos para a determinação de íons nitrito por via espectrofotométrica têm o inconveniente do tempo de espera, relativamente longo, para as reações ocorrerem e da possível interferência de certos metais. Dentre os métodos eletrométricos poucos apresentam boa precisão.

Nesse trabalho, determinação de íons nitrito é efetuada por biamperometria, envolvendo a oxidação de íons iodeto pelos mesmos, em meio ácido. Dois eletrodos de platina de  $1 \text{ cm}^2$  cada são usados aplicando-se uma diferença de potencial de 30 mV entre os mesmos. Soluções de concentração conhecida de íons nitrito são adicionadas, conseguindo-se uma linearidade entre a corrente medida e a crescente concentração de nitrito em solução. Fe(III) e Cu(II) são mascarados com EDTA e se consegue determinar nitrito em águas naturais em poucos minutos. Limite de determinação,  $10 \text{ ppb} \pm 10\%$ . Resultados de amostras naturais fornecidas pela CETESB mostraram concordância com os obtidos pelo método espectrofotométrico.

Medidas amperométricas, assim como por polarografia de pulso diferencial mostram a possibilidade de se determinar nitrito por oxidação anódica em 1,1 V vs. Ag/AgCl. Esses estudos encontram-se em andamento.

(Maria Olímpia Rezende é bolsista da FAPESP)

DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE IONS BROMATO E BROMETO EM FARINHAS E PÃES ATRAVÉS DE BIAMPEROMETRIA

Jaim Lichtig, José Pedro Serra Valente(CNPq) e Dimas Morozin Zaia(FAPESP).

Instituto de Química, Universidade de S.Paulo

A adição de agentes oxidantes em farinha para panificação, como o bromato de potássio, é proibida pela legislação sanitária e constitui crime contra a saúde pública. Presentemente, a presença de agentes oxidantes é detetada e determinada pela reação ou com benzidina ou iodeto. Bromato pode ser determinado após separação por cromatografia de papel.

O presente trabalho visa determinar traços de bromato e brometo (este proveniente da decomposição de bromato) em farinha e pães por biamperometria, com adição de padrão. Para a determinação de ions bromato, após tratamento da farinha com NaOH, o extrato aquoso é submetido a extrações com n-hexano, a fim de se separar os componentes orgânicos. À solução aquosa, mergulham-se dois eletrodos de platina, adiciona-se  $H_2SO_4$ , ions iodeto em excesso e se aplica 100 mV entre os eletrodos. A corrente proveniente do par  $I_2/I^-$  é lida. Adições sucessivas de volumes conhecidos de solução de ions bromato dão o ensejo de se determinar a concentração de ions bromato na solução (farinha). Conseguem-se o limite de determinação de 10 ppb  $\pm$  10%.

A determinação de ions brometo está em andamento e deverá ser efetuada de duas maneiras: a) por medida direta com eletrodo seletivo; b) por oxidação de ions brometo a bromato e análise de ions bromato por biamperometria.

O USO DA POLAROGRAFIA DE PULSO DIFERENCIAL NA DETERMINAÇÃO DE COMPONENTES EM UMA MISTURA DE EXTRATOS DE PLANTAS;

Jaim Lichtig e Gilberto R. Biancalana  
Instituto de Química, Universidade de S. Paulo

O produto homeopático objeto deste estudo contém diluições de tinturas-mãe de cinco plantas, cujas características são:

*Bryonia alba*, L. - usada no combate a infecções pulmonares;

*Ceanothus americanus* - usada no combate a doenças de fígado e baço.

*Pedophyllum peltatum* - usada como laxativo e purgativo.

*Citrullus colocynthis* - usado como colagego

*Berberis vulgaris* - usada no combate a molestias de fígado e baço.

O produto analisado é encontrado no comércio sob a forma de glóbulos, contendo na sua fórmula uma mistura equimolecular de diluições  $D_1$ , dosados a 0,001 ml/glóbulo, das cinco tinturas-mãe citadas acima.

Um estudo sistemático das tinturas-mãe em pH 4,7; 6,7 e 9,18 foi efetuado por via polarográfica com pulso diferencial, usando-se pulso de 50 mV, constatando-se que é possível a determinação de *Bryonia alba* L. na presença dos outros componentes em pH= 9,18, apresentando um  $E_p = -1,46V$ . Valores de pH acima do citado não alteraram a conclusão. Assim, uma certa quantidade de glóbulos é pesada, macerada e tratada com pequena quantidade de álcool etílico. Após filtração diretamente em balão de 25 ml, adicionou-se perclorato de sódio a fim de se ter 0,1M na diluição final, completando-se com água, isto é, com o tampão adequado o volume do balão. Consegue-se determinar o componente citado acima até  $10^{-6}$  da tintura-mãe.

## DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE Cr(VI) EM ÁGUAS NATURAIS POR POLAROGRAFIA DE PULSO DIFERENCIAL E BIAMPEROMETRIA.

Jaim Lichtig e Walkyria Aparecida Pinto (CNPq)  
Instituto de Química, Univ. de S. Paulo

Ions de Cr(VI) estão frequentemente presentes em despejos industriais, sendo tóxicos ao ser humano. A concentração máxima permitida é de 50 ppb em Cr (Burrell, D.C. - Atomic Spectrometric Analysis of Heavy Metal Pollutants in Water, Ann. Arbar, 1974), sendo que Cr(VI) é determinado em geral por absorção atômica (Burrell, D. C., idem), mas a presença de Cr(III) pode falsear as medidas. No presente estudo, Cr(VI) é determinado por biamperometria, em meio ácido, na presença de íons iodeto. Como resultado da oxido-redução, o par  $I_2/I^-$  apresenta corrente quando a solução se mergulham dois eletrodos de platina de  $1\text{ cm}^2$  cada; entre os eletrodos se impõe uma diferença de potencial de 100 mV. Pela adição sucessiva de volumes de solução padrão de íons dicromato, pode-se determinar a concentração de Cr(VI) na solução original. O limite de determinação é de 3,5 ppb em Cr. Os estudos prosseguem no sentido de eliminação de possíveis interferentes. Ions  $CrO_4^{2-}$  podem ser também determinados por polarografia de pulso diferencial em eletrólito de suporte, com  $E_p = -0,35\text{ V}$ .

**DETERMINAÇÃO RÁPIDA DE DIÓXIDO DE ENXOFRE DA ATMOSFERA POR BIAMPEROMETRIA.**

Jaim Lichtig, José Pedro Serra Valente (CNPq) e Dimas Morozin Zaira (CAPES, FAPESP).  
Instituto de Química, Universidade de S. Paulo.

A determinação de  $\text{SO}_2$  é um dos mais importantes parâmetros de poluição do ar. Os efeitos prejudiciais à saúde ocorrem quando os níveis médios diários de  $\text{SO}_2$  excedem 0,11 ppm durante 3 a 4 dias, ou quando a média anual excede 0,04 ppm. Problemas de visibilidade ocorrem a partir de 0,10 ppm, a vegetação sofre a partir de concentrações médias anuais de 0,03 ppm. É corrosivo a materiais metálicos em geral.

Um método aceito para a determinação de  $\text{SO}_2$  é por via espectrofotométrica com pararosanilina, o qual é caro e necessita de purificações constantes. Além disso, para baixas concentrações de  $\text{SO}_2$ , há necessidade de comparação ou o uso correto da espectrofotometria diferencial.

Foi desenvolvido um método simples, rápido e altamente sensível, com fácil determinação de  $\text{SO}_2$  ao nível de 10 ppb  $\pm$  5%, em poucos minutos. O método é o da biamperometria e consiste em ampliar a faixa de dependência linear id versus C, existente na curva de titulação biamperométrica, originando uma curva padrão. O titulante utilizado é o iodato de sódio (ou de potássio) que, em meio ácido, oxida íons iodeto a iodo, originando uma corrente de difusão dependente do par reversível  $\text{I}_2/\text{I}^-$ . A amostra de ar é coletada por borbulhamento em uma solução de tetracloromercurato, que absorve o  $\text{SO}_2$ , resultando no íon complexo diclorosulfitomercurato. A solução do complexo é tratada com solução de iodato de concentração conhecida, ácido e excesso de íons iodeto. O excesso de  $\text{SO}_2$  é liberado do complexo pelos íons iodeto (formando-se íons tetraiodomercurato). O  $\text{SO}_2$  é imediatamente oxidado pelos íons iodato presentes e o excesso destes reagem com íons iodeto formando iodo. O par reversível  $\text{I}_2/\text{I}^-$  fornece uma corrente que é medida. Adições sucessivas de solução de iodato completam a análise em poucos minutos. Boa concordância de resultados foram obtidos com amostras das naturais fornecidas pela CETESB e comparadas com o método espectrofotométrico.

**DETERMINAÇÃO INDIRETA DE ÍONS SULFATO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.**

Jaim Lichtig e João Carlos Alves (FAPESP, CNPq)  
Instituto de Química, Universidade de S. Paulo

A busca de métodos mais sensíveis na determinação de íons sulfato apresenta importância em vários campos de atividade. Assim, em solos com medida de consumo de fertilizantes, em águas industriais e na determinação de traços de enxofre em petróleo. Atualmente, poucos são os métodos simples e rápidos na determinação de traços de íons sulfato. O presente trabalho consiste na determinação indireta de íons sulfato, precipitados com adição de excesso de íons bário e, a seguir, adição de excesso de íons dicromato em pH conveniente. Após filtração dos precipitados de  $BaSO_4$  e  $BaCrO_4$ , o excesso de íons dicromato é analisado por espectrofotometria de absorção atômica. O método foi testado para a determinação de íons sulfato em água do mar, "sintética", preparada em laboratório, obtendo-se bons resultados na determinação de íons sulfato da ordem de 0,01 M, com precisão de 0,8%. Para isso, há necessidade de excesso de íons  $Ba^{++}$  em relação a íons sulfato de 2,5 e de íons cromato em relação a íons bário também de 2,5 vezes. As precipitações são feitas à frio durante 15 minutos cada.

No momento, o método está sendo adaptado para a análise de traços, assim como o uso de  $BaCrO_4$ , sólido, ao invés de soluções de  $Ba^{++}$  e  $Cr_2O_7^{--}$ .

DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE TRAÇOS DE CHUMBO E ARSÊNIO EM MATRIZES BIOLÓGICAS POR POLAROGRAFIA DE PULSO DIFERENCIAL E DE ARSÊNIO POR BIAMPÉROMETRIA.

Jaim Lichtig e Glenira Moura Leite, Instituto de Química, Univ. de S. Paulo.

Dentre os principais elementos tóxicos ao ser humano, situam-se chumbo, cobre, cádmio, mercúrio e arsênio. Esses elementos têm sido a preocupação constante das organizações que objetivam a avaliação do índice de poluição do meio ambiente pois além de serem encontrados nos resíduos industriais jogados nos rios, podem ser o resultado do uso de certos pesticidas. Em fluidos biológicos, dentre os tóxicos a serem pesquisados em caso de envenenamento direto, estão chumbo e arsênio, na urina. O chumbo é pesquisado por absorção atômica e o arsênio, pelo método de Gutzeit, sendo este moroso, pouco reprodutível, com limite de detecção de 50 ppb. Em nosso laboratório, desenvolvemos um método de determinação conjunta de Pb(II) e As(III) por polarografia de pulso diferencial, em nível de traços, em vários eletrólitos de suporte:  $H_2SO_4$  2 M/HCl 2 M,  $H_2SO_4$  2 M/NaCl 2 M e HCl 3 M. O eletrólito de suporte mais conveniente vem a ser  $H_2SO_4$  2,0 M/NaCl 2,0 M, quando se pode determinar 70 ppb de As(III) e 100 ppb de Pb(II) simultaneamente. Em HCl 3 M a sensibilidade é maior. O pulso usado é de 50 mV com varredura 2 mV/s, quando se consegue obter nítida separação das ondas de As(III) —  $As^0$  e de Pb(II) —  $Pb^0$ . A primeira onda ocorre em torno de -300 mV e a segunda em torno de -490 mV. A terceira onda, a formação de  $AsH_3$ , em torno de -610 mV não apresenta aplicações analíticas.

As(III) e As(V) também podem ser determinados por biamperometria. As(III) é titulado com íons bromato, aplicando-se 100 mV entre os eletrodos, com limite de determinação de 70 ppb  $\pm$  5%. As(V) é determinado por adição de padrão com excesso de íons iodeto, aplicando-se 100 mV entre os eletrodos, com limite de determinação de 7,5 ppb  $\pm$  20%.

## FASE ÚNICA: UM NOVO SOLVENTE EXTRATOR E ESTABILIZADOR

N.M. Rodrigo Leygue-Alba (Depto. de Física e Química - Universidade de Caxias do Sul) - José Walter Martins (Instituto de Química - Unicamp).

Todos os estudos de Fase Única efetuados até o presente momento, tinnam caráter eminentemente exploratório, mas, com um número relativamente amplo de trabalhos de pesquisa e teses de pós-graduação, pode-se vislumbrar duas linhas de pesquisa com este novo solvente chamado de Fase Única.

Define-se como fase única ao solvente constituído pela misibilização de dois solventes imiscíveis, um deles necessariamente água e o outro um solvente orgânico qualquer. A misibilização total é devido a presença de um terceiro solvente solúvel totalmente na parte aquosa e na parte orgânica. O solvente com essas características é chamado de "consoluto".

Dois tipos de estudo são possíveis em fase única:

a. A fase única como solvente extrator:

Sendo que o equilíbrio termodinâmico de misibilização total de três componentes pode ser quebrado pela adição de excesso de um dos constituintes, aquoso ou orgânico, leva-se o sistema de equilíbrio homogêneo de fase única a um equilíbrio heterogêneo de duas fases. Esta característica da fase única é aproveitada para ser utilizada como solvente extrator. A especificidade na extração é um das características destacadas da fase única.

b. A fase única como solvente estabilizante:

As interações soluto-solvente revestem-se de grande importância na estabilização de um composto em função de tempo. Este processo é dependente da solvolisis que possa existir entre o soluto e o solvente. Se a solvolisis é favorecida ter-se-a um composto estável com o tempo. Esta característica de estabilidade permite que possam ser tomadas medidas físico-químicas a fim de caracterizar melhor um determinado composto a ser estudado.

A característica que permite a fase única ser solvente estabilizante. É a sua semi-polaridade, já que ela é um solvente de características intermediárias entre a grande polaridade da parte aquosa e a não polaridade da parte orgânica.

Estas são as duas linhas de pesquisas de fase única que vem vêm sendo desenvolvidas no país.

DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES OXOÁCIDAS DAS  
MISTURAS NaCl - KCl - BaCl<sub>2</sub>, a 1.000 °K

Marcionilo Lopes (1)

Hélio Ferreira (1)

Francisco de Andrade (1)

Richard Combes (2)

(1) Universidade Federal de Sergipe - Instituto de  
Tecnologia e Pesquisas de Sergipe.

(2) Laboratoire d'Electrochimie Analytique et Appli-  
quée. ECOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE  
PARIS, 11, Rue P. et M. Curie - Paris - France.

R E S U M O

No decorrer de um trabalho mais amplo sobre as possibilidades de eletrodeposição do magnésio metálico, a partir do minério de Taquidri-  
ta de Sergipe, tornou-se necessário estudar as propriedades oxoácidas  
de misturas constituídas por NaCl - KCl - BaCl<sub>2</sub>, a 1.000 °K.

As propriedades foram estudadas através de uma função oxoacidez  
ômega,  $\Omega$ , permitindo comparações dos níveis de acidez das misturas,  
com respeito ao HCl - KCl (1 : 1), tomando como referência para  
todos os cloratos fundidos.

Grandezas fundamentais, como  $\Omega_0$ , (origem da escala), e  $\Omega_{\downarrow}$ ,  
(valor mínimo da função), foram determinadas seguindo-se as leituras  
de potencial de um eletrodo específico de ions ôxido, já conhecido,  
em função da concentração de uma mistura gasosa de HCl e H<sub>2</sub>O, em bo-  
bulhamento no fundido.

Alcançada a precipitação do H<sub>2</sub>O, amostras foram retiradas, e  
após o resfriamento, tituladas por potenciométrica, em solução aquosa,  
para a determinação de S(O<sup>2-</sup>).

Os resultados obtidos permitem esclarecer sobre a utilização do  
BaCl<sub>2</sub> como constituinte de alguns banhos eletrolíticos de interesse  
industrial.

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE FORMOL EM CARNE. Graner, C.A.F. & Freitas, C.J. de. Instituto de Química, UNESP, C. Postal 174, Araraquara - SP.

Em 1980, cerca de 3 000 ton de charque adquiridas pela COBAL foram apreendidas por suspeita de contaminação com formol, introduzido clandestinamente no produto. A adulteração foi posteriormente confirmada para 1 200 ton do material, tendo o Ministério da Agricultura divulgado uma relação de quinze indústrias infratoras, contra as quais solicitou abertura de processo criminal. No episódio em questão, entre outros aspectos que afetam a inspeção e controle da qualidade de alimentos, caracterizou-se a ausência de procedimento analítico adequado à dosagem de formol em produtos de carne; aliás, ensaios qualitativos é que teriam norteado o Ministério da Agricultura a agir nessa ocasião. O presente trabalho propõe: a) homogeneizar a amostra por moagem em moedor de facas e furos (não superior a 4 mm de diâmetro) por três vezes; b) desintegrar de 10,0 a 40,0 g de amostra com 100 ml de água por dois minutos num liquidificador; c) transferir 20 ml de sobrenadante para microdestilador, adicionar 2 g de sulfato de sódio anidro, 5 ml de solução  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$  de ácido fosfórico; d) destilar, coletando 10 ml do destilado em proveta classe A de 10 ml, graduada em 1/10 ml; e) homogeneizar o destilado, transferir 5 ml para erlenmeyer de 50 ml com tampa esmerilhada, acrescentar 5 ml de reativo de NASH (solução cerca de 2 - 0,05 e  $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$  em acetato de amônio, ácido acético e acetilacetona, respectivamente), tampar e aquecer a  $37 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$  por 30 min em banho-maria; f) esfriar, homogeneizar com a solução condensada nas paredes do erlenmeyer, e ler a 415 nm contra uma prova em branco; uma curva padrão deve ser previamente obtida, substituindo-se os 20 ml do sobrenadante da amostra desintegrada, por esse volume de soluções contendo 0,00 - 4,00 - 8,00 - 16,0 - 24,0 e 32,0 ug de formol. Determinaram-se  $4,5 \pm 0,2$ , e  $6,2 \pm 0,1$  ppm de formol em amostras de charque e de peixe marinho, respectivamente, médias de três repetições. Tais valores devem representar somente uma fração do conteúdo em formol das amostras, desde que essa substância é fortemente fixada pelas proteínas de carnes; ensaios com a amostra de charque revelaram recuperação de somente  $42,7 \pm 4,0 \%$  do formol adicionado. Dos sistemas extratores estudados, o proposto e constituído de sulfato de sódio e ácido fosfórico foi o que mais extraiu o formol, e ao nível de 10,9 % a mais do que a extração em água, tomada como termo de comparação.

DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM TECIDOS VEGETAIS. Graner, C.A.F. & Lassen, M. A. de A. Instituto de Química, UNESP, C.Postal 174, Araraquara-SP.

A necessidade do emprego de bases de metais alcalinos para retenção do cloro, no processo de incineração de tecidos vegetais, é lembrada por alguns autores nacionais, e omitida por outros; por outro lado, se a metodologia de dosagem é a titulométrica ou, mais especificamente, a argentimétrica de Volhard, a AOAC ainda recomenda o emprego da filtração para separar o excesso de prata a ser titulado, do precipitado de cloreto de prata formado. Neste trabalho, os dados experimentais obtidos demonstram que é indispensável a incineração de tecidos na presença de base de metal alcalino para evitar a perda de cloro do material, assim como a eficácia do nitrobenzeno para isolar o cloreto de prata do excesso de prata a titular, facilitando sobremaneira o processo analítico. Procedimento para incineração e obtenção do extrato: a) transferir massa de amostra para cápsula de porcelana de tamanho apropriado, e misturá-la perfeitamente com 5 ml/g de amostra de solução  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$  de carbonato de sódio, e deixar secar em estufa; b) incinerar por duas horas em mufla a  $500^\circ\text{C}$ ; c) deixar esfriar, tratar com 10 ml de água quente, e filtrar para erlenmeyer de 250 ml; d) se necessário, constatado por muito carvão retido no papel de filtro, incinerar o papel com o resíduo de carvão a  $500^\circ\text{C}$  por 1 hora, e repetir o item c; e) lavar cápsula e papel de filtro com  $5 \times 10$  ml de água quente. Procedimento para a titulação do cloreto: a) acifificar o meio com ácido nítrico até cerca de  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ ; b) acrescentar 1 ml de nitrobenzeno e, sob homogeneização constante, 10 ml de solução 0,05 N, padronizada, de nitrato de prata; c) acrescentar 1 ml de solução indicadora de sulfato duplo de ferro(III) e amônio a 40%, e titular com uma solução padronizada de tiocianato, 0,05 N, de uma bureta graduada no mínimo em 2/100 ml.

Tabela 1. Influência da temperatura e de carbonato de sódio na retenção de cloreto de tecidos vegetais incinerados.

Temperatura $^\circ\text{C}$	Porcentagens de cloreto na incineração	
	Sem carbonato	Com carbonato
300	1,67 $\pm$ 0,00	1,85 $\pm$ 0,01
400	1,67 $\pm$ 0,00	1,87 $\pm$ 0,01
500	1,68 $\pm$ 0,00	1,87 $\pm$ 0,01
600	1,56 $\pm$ 0,03	1,68 $\pm$ 0,02
700	1,23 $\pm$ 0,09	1,23 $\pm$ 0,06

DIGESTÃO SULFÚRICA-PERCLÓRICA DE TECIDOS VEGETAIS PARA DETERMINAÇÕES DE NITROGÊNIO, FÓSFORO E POTÁSSIO NUM ÚNICO EXTRATO. Graner, C.A.F. & Passos, M.C. Instituto de Química, UNESP, C.Postal 174, Araraquara - SP.

Mercúrio, selênio e cobre são os catalizadores clássicos que se associam ao sistema sulfato/ácido sulfúrico na digestão de matéria orgânica para a determinação de nitrogênio. Quando se pretende a análise também de fósforo e potássio no mesmo extrato, como é o caso de tecidos vegetais, água oxigenada tem sido usada para substituí-los; porém, seus últimos traços, se presentes, podem inibir a formação do complexo de "azul de molibdênio" na dosagem do fósforo por esse método. O presente trabalho relata os dados obtidos na dosagem de nitrogênio em extratos de tecidos vegetais digeridos por ácido sulfúrico em presença de mercúrio(1), selênio/cobre(2), água oxigenada(3) e ácido perclórico(4), e de fósforo e potássio, no último extrato, e comparado com aqueles obtidos em digestão nítrico-perclórica(5) e via seca (6).

Amostras: folhas de	Porcentagem de nitrogênio em função dos extratos			
	(1)	(2)	(3)	(4)
Alface	4,68 ± 0,09	4,61 ± 0,01	4,63 ± 0,03	4,68 ± 0,05
Cafeeiro	2,83 ± 0,00	2,84 ± 0,04	2,81 ± 0,02	2,85 ± 0,02
Napier	1,19 ± 0,01	1,18 ± 0,00	1,18 ± 0,01	1,18 ± 0,02
Citrus	2,63 ± 0,02	2,60 ± 0,02	2,57 ± 0,03	2,57 ± 0,01

Elemento	Porcentagens em função dos extratos			Não se verificaram diferenças, estatisticamente significantes, ao nível de 5% de probabilidade
	(4)	(5)	(6)	
Fósforo	0,129 ± 0,002	0,130 ± 0,001	0,129 ± 0,002	
Potássio	2,49 ± 0,01	2,49 ± 0,01	2,49 ± 0,01	

quando esses dados foram respectivamente comparados entre si. Fósforo e potássio foram determinados nos extratos pelos métodos do "azul de molibdênio" e da fotometria de chama de emissão, respectivamente; a dosagem do nitrogênio foi efetuada por micro-destilação, recepção da amônia em ácido bórico e titulometria do borato com solução padronizada de ácido sulfúrico. O procedimento para a digestão sulfúrica-perclórica é o seguinte: a) transferir 200 mg de amostra para frasco Kjeldhal de 30 ml, acrescentar 2 ml de ácido sulfúrico e deixar em repouso por uma noite; b) na manhã seguinte, iniciar a digestão à quente, até a ebulição por 30 minutos; c) retirar do digestor, acrescentar 0,5 ml de solução sulfúrica de ácido perclórico e digerir até líquido límpido e incolor; d) repetir as operações do item g, se necessário; e) deixar esfriar, diluir com água e levar o volume a 50 ml, num balão volumétrico; f) tomar alíquotas adequadas para as determinações de nitrogênio, fósforo e potássio.

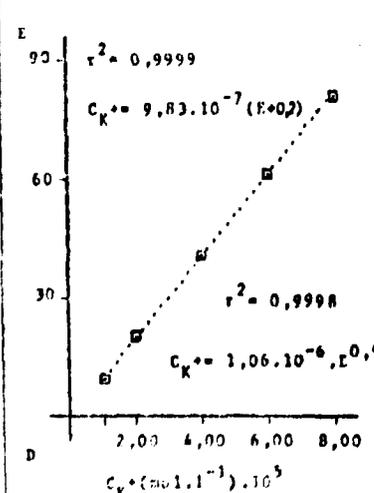
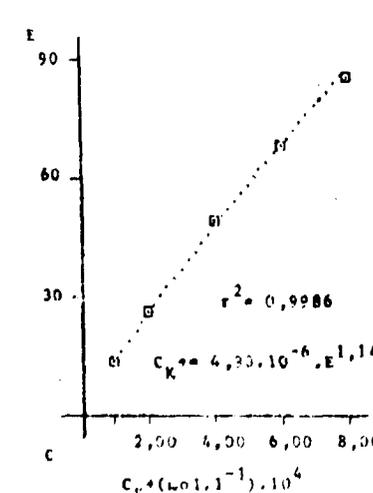
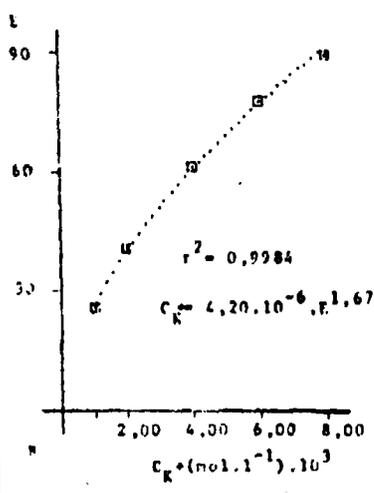
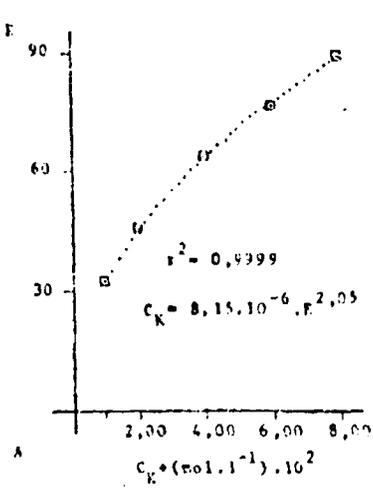
DETERMINAÇÃO DE POTÁSSIO POR FOTOMETRIA DE CHAMA DE EMISSÃO DE SOLUÇÕES

CONCENTRADAS. Graner, C.A.F. & Bacetti, L.B. Instituto de Química, UNESP C. Postal 174, Araraquara - SP, e FAPESP.

Entre outros métodos menos difundidos, a determinação de potássio pode ser efetuada por gravimetria, titulometria ou por fotometria de chama de emissão. As técnicas gravimétricas principais levam à pesagem do cátion como perclorato, hexacloroplatinato, hexanitrocobaltato (III) duplo de sódio nohidratado, e como tetrafenilborato. As técnicas titulométricas mais usadas são indiretas e implicam, inicialmente, na precipitação do potássio como hexanitrocobaltato (III), ou como tetrafenilborato; no primeiro caso, infere-se a quantidade do cátion através da titulação de excesso de oxidante que reagiu com o ânion nitrito; no segundo caso, o excesso do precipitante tetrafenilborato é que é titulado com cloreto de zefiran. Procedimentos colorimétricos, também indiretos, têm sido sugeridos, e envolvem principalmente a medida do nitrito ou do cobalto (III) do precipitado de hexanitrocobaltato (III) duplo de sódio. A técnica fotométrica de chama de emissão, diferentemente das anteriormente relatadas, é simples e rápida na sua execução por implicar num mínimo de manipulações, só exigindo o equipamento apropriado, hoje comum em laboratórios de análises químicas. Entretanto, o seu emprego tem exigido o uso de soluções bastante diluídas, para enquadramento na faixa de concentração de relação linear com a emissão na chama; esse fato pode levar a erros, ou devido a uma tomada de amostra muito pequena (e, conseqüentemente, nem sempre representativa) ou devido a uma grande diluição.

O advento de calculadoras com cada vez maior poder de resolução, permite-nos hoje trabalhar com relações não lineares entre concentração de solução e outra propriedade física a ela associada. Verificou-se, então, existir uma relação do tipo

$E = A.C_K^b$ , que, linearizada, permite a resolução para os parâmetros A e b. A figura sintetiza os dados já obtidos para faixas de concentração de potássio de  $10^{-2}$  (A) a  $10^{-4}$  (D) mol.l<sup>-1</sup>, e os estudos prosseguem para aplicação do método na análise de fertilizantes.



## ESPECTROSCOPIA POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE) DE CARVÕES BRASILEIROS

A. S. Mangrich, M. Roedel e N. V. Vugman

Instituto de Química e Instituto de Física da UFRJ

Através das medidas de RPE pode-se inferir sobre a natureza dos radicais livres (tipos de átomos e ligações químicas existentes nos compostos orgânicos) (1).

Carvão brasileiro-amostra 3.365-A, carvão pré-lavada, grupo "B" - representativa de 54.264 ton., 15 a 30/1/1975, Lavador de Capivari - SC - foi submetido a tratamento com ácido nítrico concentrado. A fração insolúvel resultante da reação de nitração foi separada da fração solúvel por filtração em filtro de 0,5 um de diâmetro de poro. A matéria orgânica solúvel em água foi isolada por percolação em resina XAD-7 e eluição com solução 1M de amônia em água-metanol a 50%. Após evaporação em evaporador rotatório o material foi seco em pistola de Abderhalden a 78°C. Tanto o carvão original quanto a fração nitrada insolúvel sofreram o mesmo tratamento de secagem. Os espectros de RPE do carvão apresentam sinal com largura de linha  $\Delta H = 5,6 \pm 0,2G$  e fator  $g = 2,0027$ . Estes parâmetros são característicos de radicais  $\dot{F}$  de hidrocarbonetos aromáticos ou alifáticos. Os espectros do material solúvel apresentam uma linha mais larga,  $\Delta H = 10,5 \pm 0,4G$ , e fator  $g = 2,0036$ , sugerindo a participação também de heteroátomos possivelmente O e N, nos radicais livres medidos (2). O material solúvel apresenta ainda uma linha com  $g = 4$ , característica de íons  $Fe^{3+}$  isolados. A fração insolúvel apresenta dois sinais na região de  $g = 2$ , sugerindo a existência de dois tipos distintos de radicais livres. Os espectros de RPE do carvão não nitrado e da fração insolúvel não apresentam o sinal de íons de  $Fe^{3+}$  isolados ( $g = 4$ ). A análise por infravermelho (IV) dos materiais nitrados solúvel e insolúvel indica a presença de grupos  $NO_2$  (bandas em  $1330\text{ cm}^{-1}$  e  $1520\text{ cm}^{-1}$ ). O espectro de IV da fração insolúvel apresenta também banda em torno de  $1700\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída a vibrações do grupo  $C=O$  de  $COOH$ . Esta banda desaparece no espectro da fração solúvel em consequência da complexação dos átomos de oxigênio de carboxilas com os íons  $Fe^{3+}$  ( $g = 4$  no espectro de RPE).

(FINEP, CNPq e CEPG-UFRJ)

### Referências

1. Retcofsky, H.L., Stark, J.M. and Friedel, R.A., "Electron Spin Resonance in American Coals", Ann. Chem., 40(11), 1699 (1968).
2. Petrakis, L. and Grandy, D.W., "Electron Spin Resonance Spectrometric Study of Free Radicals in Coals", Ann. Chem. 50(2), 303 (1978)

EMPREGO DE ELETRODO ION-SELETIVO NA DETERMINAÇÃO DE CLORETO AQUOSO ATÉ O NÍVEL DE  $10^{-6}$  mol/l (0,1 ppm).

Benedito Manoel Vieira  
Departamento de Química - ITA/CTA; e  
Marina Franco M. Tavares  
INPE  
São José dos Campos - SP

O presente trabalho objetiva relatar a nossa experiência empregando eletrodo seletivo para cloreto na determinação deste ânion em soluções aquosas (água de chuva e extratos aquosos de material particulado atmosférico) onde as concentrações, menores do que  $1 \times 10^{-4}$  mol/l, estão abaixo do limite de resposta Nernstiana deste eletrodo.

É apresentada uma nova célula de medida que minimiza os inconvenientes da montagem normalmente usada. A célula usual, além de requerer um volume apreciável de amostra, cerca de  $100 \text{ cm}^3$ , não possibilita uma agitação uniforme e reprodutível, o que afeta a estabilidade do potencial. A célula proposta permite controlar e reproduzir melhor as condições experimentais, tornando possível medidas de potencial com precisão de décimo do milivolt e necessita de somente  $5 - 10 \text{ cm}^3$  de amostra.

Também é proposta uma sistemática de cálculo, baseada na equação de Nernst modificada para eletrodo íon-seletivo, que possibilita o uso de regressão linear também na faixa de concentração onde a resposta do eletrodo não é mais Nernstiana.

Com as modificações realizadas tem sido possível determinar cloreto, tanto em meio neutro como em meio ácido, em concentrações tão baixas como  $1 \times 10^{-6}$  molar. Em meio alcalino o limite de detecção é tanto pior quanto maior a concentração de  $\text{OH}^-$ .

TÍTULO DO TRABALHO: CARACTERIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS TITULÁVEIS DA OVALBUMINA DESNATURADA EM SOLUÇÃO CONCENTRADA DE URÉIA

AUTORES: GODINHO, O.E.S., ALMEIXO, L.M. (Instituto de Química-UNICAMP) e VASCONCELOS, N.M.S. (Universidade de Fortaleza).

RESUMO: Em soluções concentradas de uréia, certas proteínas sofrem acentuadas mudanças em suas estruturas nativas. Simpson e Kauzmann (J. Am. Chem. Soc., 75, 5139 (1953)), estudaram a cinética de desnaturação da ovalbumina em várias concentrações de uréia, concluindo que a ação desse agente desnaturante se deve à formação de um complexo entre o solvente e a proteína mais do que a fatores eletrostáticos.

Nesse estudo, aplicamos o método baseado na linearização da curva de titulação de proteínas (Anal. Biochem., 112, 323 (1981)), o qual permite a determinação do número de grupos tituláveis por mol de proteína, bem como das constantes de dissociação de cada grupo. Pela aplicação desse método à ovalbumina desnaturada em uréia 8 M (0,1M em KCl), foram caracterizados 36,03 e 10,95 grupos carboxílicos com pKa 3,31 e 5,23 respectivamente. Foram identificados também 11,16 grupos com pKa 7,90 e 23,66 grupos com pKa 9,31.

Os resultados em uréia apresentaram uma melhor correlação com a composição de aminoácidos da proteína do que aqueles obtidos para a proteína nativa. (PNUD, CAPES-PICD).

CÁLCULO DE CURVAS DE NEUTRALIZAÇÃO COM O USO DE CALCULADORAS PROGRAMÁVEIS E DE COMPUTADORES.

João A. Medeiros, IRD/CNEN e PUC/RJ

Curvas de neutralização de ácidos com bases fortes ou de bases com ácidos fortes podem ser determinadas através do cálculo da fração titulada ( $\varphi$ ) ou do volume do titulante ( $V_t$ ) como função do pH. Equações gerais das curvas são deduzidas, considerando todas as equações e constantes de equilíbrio do sistema, para  $\varphi \propto (H^+)$  ou  $V_b \propto (H^+)$ . Programas para o cálculo iterativo de  $\varphi$  ou  $V_b$  para o número desejado de valores de pH e incrementos  $\Delta pH$  são apresentados para algumas calculadoras programáveis de bolso ou de mesa conhecidas: "Hewlett-Packard" HP 25,33,34 e "Texas" 57, 58,59. Devem ser definidos os dados do sistema (ácido forte?,  $K_w$ ?,  $K_1 \dots K_n$ ?, volume e concentração do ácido?, concentração da base?) e os dados da curva (pH inicial, pH final e  $\Delta pH$ ). Os programas são executados de modo a calcular  $\varphi$  ou  $V_t$  e levá-los ao visor da calculadora por 1 ou mais segundos, logo após o valor correspondente de pH. Por exemplo, a calculadora programável "HP" com menores recursos, HP-25 ou HP-33 consegue resolver a equação da curva de neutralização de um triácido  $H_3B$  com NaOH com seus 49 "passos" de programa e 8 registros fixos de dados;

$$\varphi = \frac{K_w / (H^+) - (H^+)}{a} + \frac{K_1 (H^+)^2 + 2K_1 K_2 (H^+) + 3K_1 K_2 K_3}{(H^+)^3 + K_1 (H^+)^2 + K_1 K_2 (H^+) + K_1 K_2 K_3}$$

para o intervalo dado de pH, mostrando no visor  $pH_i$  seguido de  $\varphi_i$ . Uma calculadora Texas 58 resolve a equação  $V_b \times (H^+)$  para ácidos  $H_3A$  ou  $H_4A$ . O cálculo de pH a partir de  $\varphi$  ou de  $V_b$  exigiria a solução de uma equação de 5º grau para cada ponto da curva por método numérico e não é necessário.

Programas mais sofisticados, incluindo curvas de neutralização de qualquer ácido até  $H_4A$  e impressão das curvas são apresentados para microcomputadores em linguagem BASIC e para computadores de grande porte em linguagem FORTRAN.

Curvas calculadas são comparadas com curvas experimentais obtidas em laboratório.

DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM ROCHAS POR ESPECTROFOTOMETRIA APÓS SEPARAÇÃO EM RESINA ANIÔNICA.

Luiz A. Roldão, IRD/CNEN  
 João A. Medeiros, IRD/CNEN e PUC/RJ

Separação de Th em resinas aniônicas é favorecida em soluções alcoólicas de  $\text{HNO}_3$ , e tem sido utilizada em análises de rochas, utilizando separações em "batelada". Técnica de separação em coluna foi estudada utilizando  $^{234}\text{Th}$  como traçador para Th e fluorimetria em pastilha de NaF (LiF) para determinar rendimentos e eficiência de separação de Th/U, para relações Th/U reduzidas ( $\leq 1000$ ). Rendimentos de 100% para a retenção de Th são obtidos de soluções 0,5 M  $\text{HNO}_3$  em Metanol aquoso a 90%, em colunas de 7 mm de diâmetro interno contendo 2g resina aniônica forte "Dowex 1 x 8", 50-100 Mesh, previamente condicionada.

Considerando que o aumento da eficiência de retenção em soluções alcoólicas se deve a menor constante dielétrica, o que aumenta a estabilidade dos complexos de  $\text{Th}^{4+}$  com  $\text{NO}_3^-$ , e o coeficiente de distribuição de Th na resina aniônica, soluções aquosas de etanol, contendo  $\text{HNO}_3$  0,5M, foram estudados, tendo em vista a análise de rochas. Coeficientes de distribuição e rendimentos de retenção em coluna foram determinados para soluções 0,5 M de  $\text{HNO}_3$  contendo 70-80% de etanol. A técnica utilizada para a determinação de tório em rochas contendo  $\geq 1$  ppm, consiste em:

- abertura de 1 g de rocha em  $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF}$  em "bomba" de TEFLON e evaporação do HF com o auxílio de gotas de  $\text{HClO}_4$  e dissolução do resíduo em 50-100 ml de  $\text{HNO}_3$  2,5M.
- Mistura de 20 ml de alíquota da solução com 80 ml Etanol e percolação em coluna contendo 1-2 g de resina Dowex 1 x 8 (50 - 100 Mesh), previamente condicionada.
- Eluição do Th com 50 ml de  $\text{HCl}$  6M, evaporação da solução com gotas de  $\text{HClO}_4$  para eliminar  $\text{HNO}_3$  e dissolução do resíduo em  $\text{HCl}$  6M: solução P.
- Adição de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  4% em 4 Cl 6M e Arsenazo 0,1% aq. a alíquota da "solução P" para espectrofotometria. Cubetas de 9 cm foram construídas para melhorar a sensibilidade. A absorbância é medida em 660 mm contra branco.

Renê P. Cunha (IRD/CNEN e PUC/RJ)  
João Alfredo Medeiros (IRD/CNEN e PUC/RJ)

A concentração de urânio em águas fluviais pode ser menor do que 0,1 ng/g (ppb), e a concentração de tório, mesmo em ambientes ricos neste elemento é menor ainda. Amostras de Ca. 1 l de água fluvial, acidificadas com  $\text{HNO}_3$  são evaporadas lentamente em frascos de polietileno, o resíduo retomado em  $\text{HNO}_3 - \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , extraído para 2 ml de TOPO 0,1M em ciclohexano, e alíquotas são utilizadas para fluorimetria em pastilha de NaF/LiF). Para determinar U por traços de fissão, 10  $\mu\text{l}$  de amostra contendo 0,1 ppbU, evaporados sobre lâmina de quartzo ou mica, formam ca. 1000 traços de fissão em uma irradiação em reator, até fluxo integrado de  $10^{17} \text{n/cm}^2$  (2,9 horas sob fluxo de  $10^{13} \text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$  no reator IEA - R1, do IPEN, São Paulo). Os detectores de quartzo vítreo são revelados em HF 10% a  $30^\circ$  durante 25 minutos; as lâminas de mica são reveladas em HF 40% a  $25-30^\circ$  durante 30-60 minutos.

A determinação de tório em águas fluviais exige amostras de 10 litros ou mais e cubetas de 5-10 cm para espectrofotometria com Arsenazo III. A concentração pode ser feita em coluna de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de soluções 0,05M de HF. Para a determinação de Th por traços de fissão basta um fator de concentração de 100 x (100 ml de amostra : 1 ml). Para a determinação de U e Th, 100 ml de água natural, acidificada com HCl até 0,1 M, são evaporados até 10 ml. Alíquotas de 10  $\mu\text{l}$  são evaporadas sobre retângulos ( $2 \text{ cm}^2$ ) de policarbonato de 0,1 mm para a determinação de U. U é separado da solução concentrada, por coprecipitação-dissolução, ou por extração com TOPO/tolueno e o Th é separado por coprecipitação com  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

O precipitado é dissolvido em 1 ml de HCl 1M e alíquotas de 10 ml são evaporadas sobre detector policarbonato ou mica (mais resistente). Padrões são evaporados em outros detectores. Os detectores, cobertos com lâminas de policarbonato, e envoltos em folha de Al, são irradiados em cápsula de Al. Os detectores de policarbonato são revelados em NaOH 6M e  $60^\circ$  durante de 30-60 min. Os traços revelados são contados em microscópio óptico (com "charriot" modificado para mover a mesa em intervalos fixos de 0,5 mm) com aumentos de 250-500 x. Concentrações de ordem de 0,01 ppb são alcançadas.

CONCENTRAÇÃO DE TÓRIO DE ÁGUAS NATURAIS EM COLUNA DE  $Al_2O_3$ .

Helena B. Sales, IRD/CNEN.  
João A. Medeiros, IDR/CNEN e PUC/RJ.

Técnica para a separação e concentração de micro e submicro quantidades de Th e terras raras em coluna de  $Al_2O_3$  em meio fluorídrico (1), foi estudada para a préconcentração de tório de águas naturais e minérios de baixo teor, visando a determinação espectrofotométrica, radiométrica, ou por traços de fissão induzida (2). A técnica descrita em (1), adequada para a separação de  $^{232}Th$  de compostos de urânio, ou mesmo para a preparação de  $^{234}Th$ , utiliza soluções 0,3 - 0,6 M de HF, devido aos altos teores de  $UO_2^{++}$ , que é complexado para formar  $UO_2F_3^-$  aniônico.

Águas naturais contêm teores reduzidos de  $UO_2^{++}$ , sendo possível reduzir sensivelmente a concentração de HF, diminuindo os custos e os riscos de acidentes. Para a análise espectrofotométrica de Th (Arsenazo III) em água natural que contenha 0,01ppb, são necessários 10 litros de amostra concentrada utilizando cubetas de 9 cm de comprimento e 7 ml de volume. Para análise por espectroscopia  $\alpha$  com 10 h de tempo de contagem, são necessários os volumes de ca. 70 l, para erro estatístico de  $\pm 10\%$ . Para análise por traços de fissão induzida 1 l é suficiente. Rendimentos de retenção de 100% de Th em volume de  $Al_2O_3$  (diâmetro interno 7 mm, 2g  $Al_2O_3$  cromatográfica) foram medidos para  $[HF] = 0,05$  a 0,3 M, sob fluxo e diluição fixos, utilizando  $^{234}Th$  como traçador. Variação do rendimento de retenção com o fluxo foi estudada para as mesmas colunas: acima de 5 ml/min. há redução sensível de rendimento.

A eluição do  $Th^{4+}$  retido na coluna é efetuada por processo descontinuo de adição de ca. 5ml do ácido à coluna, aquecimento da mesma com lâmpada de I.V. mantendo a vazão interrompida durante 5 minutos ou mais, drenando a coluna e repetindo o procedimento. Rendimento de 100% tem sido alcançado com  $HNO_3$  1M. HCl é pouco menos eficiente e requer maior tempo de contacto com o  $Al_2O_3$ . Outros eluentes estão sendo estudados com objetivo de reduzir a dissolução da  $Al_2O_3$ : metanol/ $HNO_3$  e etanol/ $HNO_3$  ou HCl.

(1) A. Abrão e A. Lordello "IEA 217".

(2) João A. Medeiros, Helena B. Salles, Renê P. Cunha.

"Determination of uranium and thorium in river water using fission track analysis" - IV Int. Symposium on Nuclear, Radio - and Radiation Chemistry - Cd. México, Sept. 1982.

POLICARBONATOS COMO DETECTORES DE TRAÇOS DE FISSÃO INDUZIDA EM REATOR: EFEITOS DE IRRADIAÇÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS. X

Heliane Z. Dutra, IRD/CNEN  
 Maria Lúcia B. Carvalho, PUC/RJ  
 João Alfredo Medeiros, IRD/CNEN e PUC/RJ

Policarbonato linear e um policarbonato com ligações cruzadas, CR-39 estão sendo estudados como detectores de traços de fissão induzida em reator nuclear de pesquisa. Chapas e folhas de policarbonato lineares "Lexan" fabricado pela General Electric Co. e "Makrofol" ou "Makrolon" fabricados pela Bayer AG estão sendo usadas. Chapas de CR-39 estão sendo polimerizadas em laboratório a partir de monômero di(alilcarbonato) de dietilenoglicol contendo ftalato de dioctila como plastificante. Durante a irradiação o material sofre danos de radiação devidos à radiação gama e aos nêutrons rápidos, que, além de causarem ionização generalizada e ruptura de ligações, modificam acentuadamente suas propriedades. Isto causa modificações nas características dos detectores.

Propriedades dos detectores não irradiados são estudadas com o auxílio de uma fonte aberta de  $^{252}\text{Cf}$ : velocidade geral de dissolução ( $V_g$ ), velocidade de dissolução ao longo do traço ( $V_t$ ), e forma dos traços em função da revelação química.

Detectores foram irradiados com fonte de  $^{60}\text{Co}$  com doses de 1 - 100 M Rads para estudar efeitos de irradiação gama. Irradiações em reator foram feitas, em cápsulas de Al nas posições de irradiação de "coelhos" por imersão na água de refrigeração do reator IEA-R1 do IPEN (SP), sob fluxo de  $1.10^{13} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{A}^{-1}$ , com fluxos integridos de  $10^{15}$  a  $3.10^{17} \text{ n.cm}^{-2}$  (até um período completo de irradiação de 8 horas).

Variações de  $V_g/V_t$ , forma dos traços, ângulo crítico, eficiência e atenuação de traços latentes estão sendo medidas com o objetivo de otimizar o uso desses detectores para alcançar a sensibilidade máxima para a determinação de U e Th por traços de fissão induzida. Fluxos integridos de  $10^{17} \text{ n/cm}^2$  s podem ser empregados, apesar de acentuadas modificações nos detectores.

QUARTZO SINTÉTICO NÃO CRISTALINO COMO DETECTOR DE TRAÇOS DE FISSÃO INDUZIDA EM REATOR: EFEITOS DE IRRADIAÇÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.

Orlando M.G. Moraes, PUC/RJ  
João A. Medeiros, IRD/CNEN e PUC/RJ

Quartzo sintético não cristalino "Suprasil" (HERAEUS-SCHOTT) é bom detector de traços de fissão, resistindo a condições enérgicas de irradiação em reator nuclear até o limite de  $= 2,5 \cdot 10^{18}$  nêutrons rápidos/cm<sup>2</sup>. Durante a irradiação o material sofre danos causados pelas altas doses de radiação gama e de nêutrons rápidos, o que afeta suas propriedades, bem como a capacidade de registrar traços de fissão e o registro dos traços latentes existentes. A utilização de quartzo não cristalino na determinação de urânio e tório ou plutônio em teores ultra baixos em soluções exige irradiações e os efeitos dessa irradiação no detector devem ser conhecidos. Placas de "Suprasil" foram irradiadas até diferentes fluxos integrais de nêutrons, em reator ( $10^{16}$ - $10^{21}$  n/cm<sup>2</sup>) e diferentes doses de radiação gama de fonte de <sup>60</sup>Co (1-2000 M Rads). Propriedades físico-químicas do material, importantes para a detecção de traços de fissão foram estudados em placas não irradiadas e em placas irradiadas: densidade, espectro de absorção UV-vis, parâmetros da revelação química, tais como V<sub>g</sub> e V<sub>t</sub> (velocidades de dissolução, geral e ao longo dos traços) e energias de ativação, ângulo crítico, eficiência de registro, atenuação de traços latentes por efeito de irradiação e de aquecimento, e atenuação de espectros de absorção por aquecimento.

O efeito da radiação gama de <sup>60</sup>Co não é tão acentuado como o dos nêutrons rápidos. Os espectros de absorção mostram uma banda comum em 215 nm, aparentemente saturada com 100 M Rads e  $2,5 \cdot 10^{18}$  n. rápidos/cm<sup>2</sup>. A partir desses limites a atenuação de traços latentes, a perda de eficiência e a diminuição das dimensões dos traços revelados são muito acentuadas. A irradiação com nêutrons rápidos causa aumento sensível em V<sub>g</sub>. Os resultados permitem estabelecer correções para detectores irradiados até doses de  $10^{18}$  a  $2 \cdot 10^{19}$  n/cm<sup>2</sup>, e não indicam a utilização acima desse limite.

## CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS POR ELETROGRAFIA-CROMATOGRAFIA EM PAPEL.

José Antonio P. Itabirano, PUC/RJ

João Alfredo Medeiros, IRD/CNEN e PUC/RJ

A identificação de ligas metálicas, principalmente aços especiais, entre peças ou partes a serem utilizadas na construção de máquinas ou equipamentos pode ser feita através de método qualitativo e semiquantitativo rápido, praticamente não destrutivo: eletrografia combinada a cromatografia em papel.

Um grão ou uma limaiha da amostra, ou uma pequena superfície da peça, ligada ao polo positivo de fonte de corrente contínua, é pressionada contra o ponto de aplicação de um pedaço de papel cromatográfico disposto sobre papel embebido em eletrólito (NaCl ou HCl 0,5 - 1M) em contacto com o eletrodo negativo (Pt ou Al). Apenas alguns microgramas da amostra são dissolvidos por oxidação anódica. O papel é seco ao ar e é aplicada técnica cromatográfica usual: para identificar aços especiais é recomendada cromatografia circular com aplicação central, em papel de filtro de filtro "Whatman nº 42" com diâmetro de 11cm, entre placas de vidro plano. Solventes à base de acetona/HCl são indicados (80 v Acetona: 10 v MIBC : 10 v HCl 6M). Como reveladores são usadas misturas de reagentes: ácido rubeânico + salicilaldocima + alizarina-S, que "varrem" um grande número de elementos. Vários elementos menores de aços, p.u. W, Ni, Mn apresentam Rf's 0, 0,1 e 0,2, distribuem-se sobre área reduzida no papel de filtro, e sua identificação é feita com sensibilidade elevada, longe da região onde o Fe, de elevado  $r_f$ , se distribui. Tempos de 30-40 minutos são típicos. Cr é identificado com maior sensibilidade em teste de toque após eletroaplicação.

Ref.: João A. Medeiros, R.N. Damasceno

"Chromatografia" 12, 479 (1979)

ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÁGUAS DO MORRO DO FERRO (MG) :  
TRANSPORTE DE TÓRIO E DE DIVERSOS ELEMENTOS TRAÇO EM SOLUÇÃO.

Fátima Regina Pivêta, PUC/RJ  
João Alfredo Medeiros, IRD/CNEN e PUC/EJ

Como parte de um estudo mais amplo, o da utilização do Morro do Ferro (MG) como modelo para um depósito de lixo radioativo contendo actinídeos e produtos de fissão, foram estudadas as águas de superfície e de poços de perfuração próximas à jazida de tório e de terras raras daquele local, com o objetivo de avaliar a migração de elementos em solução, bem como de variações de composição química associadas. Foram escolhidos 5 pontos de coleta no córrego ao pé do morro, e foram efetuadas análises no campo em diferentes épocas do ano: pH, Eh,  $CO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $NO_3^-/NO_2^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{2+/3+}$ , por potenciometria, volumetria e espectrofotometria. Foi estudada a pré-concentração de ânion por troca iônica e por evaporação. Perdas de  $SO_4^{2-}$  e de  $PO_4^{3-}$  e rendimentos de separação em coluna com resina aniônica foram estudados com  $^{35}SO_4^{2-}$  e  $^{32}PO_4^{3-}$ . Águas do córrego e de alguns poços de perfuração foram preparadas e analisadas em laboratório. Troca iônica foi aplicada para preconcentrar ânion para análise de, principalmente  $SO_4^{2-}$  e  $PO_4^{3-}$  por precipitação radiométrica com  $^{133}Ba$  e espectrofotometria, respectivamente. Foram analisados metais e Si por espectrometria de emissão em fonte de plasma (ICP). Apenas Mg, Si, Ca, Mn, Fe podem ser analisados sem pré-concentração, Na e K foram analisados por espectrometria de emissão em chama. Foram estudadas as técnicas de pré-concentração por evaporação e por troca iônica. Fatores de concentração superiores a 100 são necessários para a maioria dos elementos. Pré-concentração foi feita percolando-se ca. 20 l de água, filtrada e acidificada a pH=2, em colunas com resina catiônica. Amostras concentradas foram analisadas por ICP. Amostras do córrego e de poços de perfuração foram processadas para concentrar tório e terras raras em colunas de  $Al_2O_3$ , de meio fluorídrico e os concentrados foram analisados por ICP. As águas de superfície apresentam como principais cátions  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  (às vezes componente principal!) e  $Mg^{2+}$ ; os ânions predominantes são  $SiO_4^{4-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $F^-$ . As águas dos poços de perfuração apresentam como principais componentes  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ . Grandes variações na composição química são atribuídas a processos de precipitação, adsorção e diluição. A concentração de  $F^-$  e  $SO_4^{2-}$  pode ter grande influência no controle da concentração de  $Th^{4+}$ . A faixa de pH (5 a 6,5) e de Eh (400 a 590 mV) mostra a validade da analogia de  $Pu^{4+}$  com  $Th^{4+}$ .

MAPEAMENTO DE URÂNIO E TÓRIO EM ROCHAS RADIOATIVAS UTILIZANDO  
DETECTORES SÓLIDOS DE TRAÇOS NUCLEARES.

Cristina Maia Bouch, PUC/RJ  
João Alfredo Medeiros, IRD/CNEN e PUC/RJ

Detectores sólidos de traços nucleares foram utilizados para estudar a distribuição de emissores  $\alpha$ , de urânio e de tório em rochas combinando autoradiografia  $\alpha$  com estudos de fissão induzida em reator nuclear de pesquisa (IEA-R1, do IPEN, São Paulo). Seções polidas de rochas foram preparadas e fotografadas: Filme de nitrato de celulose (Kodak LR-115 II) foi escolhido para obter autoradiografias  $\alpha$  das amostras. As condições de revelação química foram estudadas para obter detectores adequados a estudos de microdistribuição (2,50 horas em NaOH 6M a 50°C) e de macrodistribuição de traços que atravessam a camada colorida sensível de detector (4,50 horas em NaOH 6M a 50°C). Técnica de cópia fotográfica direta de detectores foi otimizada.

Folhas de policarbonato (Makrofol, Bayer) foram escolhidas como detectores de fragmentos de fissão, e a técnica para obter a distribuição de urânio e tório por fissão induzida com neutrons de reator foi estudada. Urânio foi mapeado irradiando-se as amostras em contato com discos de policarbonato em cápsula de alumínio, hermeticamente fechada, imersa em água em posição próxima ao caroço do reator ( $\phi = 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ ). Foram feitas irradiações curtas ( $10^{15} \text{ n/cm}^2$ ) e longas (até  $10^{16} \text{ n/cm}^2$ ) para estudos de micro e macro distribuição, respectivamente. Os detectores foram revelados em NaOH 6M a 50°C (30-50min) e foram preparadas cópias fotográficas diretas. Tório foi mapeado irradiando-se a amostra em contacto com disco de policarbonato em envólucro de folha de Cd de 1mm, encapsulado em alumínio. Padrões de U, Th evaporados na superfície de detectores, bem como grãos de torita e uraninita foram irradiados para medir o fluxo integrado de nêutrons, a seção de choque efetiva do Th para fissão com nêutrons de reator (0,04 barns) e para estudar a contribuição da fissão do  $^{238}\text{U}$  com Nêutrons rápidos no mapeamento do tório. A técnica desenvolvida permite mapear (micro e macrodistribuição) emissores alfa, urânio e tório em rochas. Th está associado a urânio nas rochas estudadas, principalmente em inclusões de zirconita. Urânio é encontrado também separado de tório, em material depositado em fraturas, contendo óxidos de ferro. Outros emissores  $\alpha$  aparecem também separados de urânio e tório em inclusões de pirita e de minerais diversos de cálcio.

ASPECTOS DA QUÍMICA AMBIENTAL DAS ÁGUAS DO MANGUE LOCALIZADO NA REGIÃO DE ITACORUBI - ILHA DE SANTA CATARINA.

D.T.G., Assumpção, Depto. de Química da UFSC  
W.R., Senff, Centro de Ciências Agrárias da UFSC  
V.A.D'A, Rosa, Depto. de Biologia da UFSC  
A.P.P., Toledo, Depto. de Química da UFSC Carlos - SP

O mangue de Itacorubi está localizado próximo à capital de Santa Catarina - Florianópolis e está condenado a desaparecer em virtude de aterros sucessivos, dando lugar a especulação imobiliária e construção de prédios públicos. Outro problema que aflige a região é a existência de um aterro sanitário onde é colocado todo o lixo da Capital que provoca sérios distúrbios em suas águas da do a sua proximidade de seu canal principal.

Além disso estão sendo canalizados para o mangue em questão, os despejos da cidade Universitária incluindo os dos laboratórios de química.

### OBJETIVOS

Baseado no exposto pretendemos através de parâmetros químicos determinar a qualidade destas águas, realizando coletas para a determinação destes parâmetros e de posse dos resultados determinar a sua atual situação com o intuito de preservar a área.

Pretendemos ainda determinar outras fontes poluidoras e prover suporte para pesquisas posteriores.

Identificar e determinar, através de métodos Instrumentais, os percentuais de metais pesados (prováveis poluentes), nutrientes ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), salinidade, oxigênio, temperatura, pH e condutividade.

A ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA NA DETERMINAÇÃO DO MERCÚRIO

Elizabeth Brandt Maln - PETROBRÁS/CENPES

São apresentados e discutidos os parâmetros operacionais utilizados na determinação do mercúrio pela técnica de atomização e letrotérmica em espectrofotometria de absorção atômica.

É relatado seu emprego em análise toxicológica, para a determinação deste elemento em cabelo humano.

RESSONÂNCIA NUCLEAR MAGNÉTICA APLICADA À INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

Sonia Maria Cabral de Menezes, Ana lúcia Soldan - PETROBRÁS - CENPES

A percentagem de protons aromáticos (PAP) de extratos de hidrocarbonetos aromáticos de rochas sedimentares brasileiras é obtida através da espectrometria de Ressonância Nuclear Magnética do próton.

O trabalho tem por objetivo introduzir mais uma técnica analítica para correlacionar os valores de PAP com a paleotermometria máxima a que foi submetida a matéria orgânica contida nos sedimentos.

O aprimoramento das determinações paleotermométricas permitirá a identificação com maior grau de precisão das condições de maturação das possíveis rochas geradoras.

ANÁLISE TÉRMICA APLICADA A POLÍMEROS

Maria Luisa Gonçalves Ficara, Juan Raul Quijada - ~~PETROBRÁS~~

Alguns projetos em desenvolvimento no CENPES, na área de petroquímica, utilizam as técnicas de análise térmica (ATG e CDV) para caracterização e avaliação dos produtos obtidos nas reações de polimerização.

Das técnicas térmicas a termogravimetria (ATG) e a calorimetria diferencial de varredura (CDV) são as mais utilizadas para a obtenção de parâmetros físicos úteis na caracterização de um polímero.

A aplicação destas técnicas fornecem a possibilidade de:

- a) diferenciar polímeros através de seu ponto de fusão;
- b) avaliar a estabilidade térmica de polímeros;
- c) estudar reações que ocorrem no polímeros com a ação da temperatura;
- d) determinar a temperatura de transição vítrea (tg) de polímeros e caracterizá-los;
- e) estudar mistura de polímeros.

Neste trabalho apresentam-se resultados da diferenciação de polietilenos de alta e baixa densidade, avaliação da estabilidade térmica e tipo de reações que ocorrem com poliacrilamidas pela ação da temperatura e determinação da temperatura de transi-ção vítrea de alguns polímeros, caracterizando-os.

A ESPECTROMETRIA DE MASSAS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Francisco José Martínez Concha - PETROBRÁS/CENPES

A indústria petrolífera foi a primeira a usar a espectrometria de massas como instrumento analítico, a qual foi utilizada para determinar quantitativamente os vários compostos presentes nas frações leves de petróleo. Como o tempo, esta técnica passou a ser amplamente empregada em todas as etapas da indústria do petróleo, desde a prospecção até o refino.

No momento a espectrometria de massas é aplicada principalmente na determinação quantitativa por tipos de hidrocarbonetos de frações líquidas de petróleo, no controle de processos de refino e em estudos geoquímicos.

A espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa passou a ser a melhor técnica de separação e identificação dos componentes de misturas complexas, como as encontradas na indústria do petróleo. Além de ser empregado na separação e identificação de misturas, este sistema é utilizado na determinação de marcadores biológicos (esteranos e terpanos) presentes em óleo e extratos.

CONTROLE DE QUALIDADE DE ÁLCOOL ETÍLICO HIDRATADO CARBURANTE (AEHL)

Maria Cristina Saba dos Reis - PETROBRÁS/CENPES

Com o crescente uso do AEHC no Brasil e seus decorrentes pro  
blemas de corrosão durante as várias etapas de produção, armazena  
mento, transporte e utilização, fez-se sentir a necessidade de um  
controle de qualidade do produto.

Foram, então, desenvolvidos e/ou adaptados métodos de análise  
que quantificam os contaminantes inorgânicos responsáveis por me-  
canismos de corrosão.

A partir da avaliação de amostras de AEHC de diversas proce  
dências, entre elas postos de abastecimento e usinas, são estabe-  
lecidas correlações entre a presença dos vários contaminantes i  
norgânicos e a corrosividade do material.

Summary

Anodic stripping voltammetry of lead and zinc in estuarine waters

Sergio Alvato, Simon Acebal, Angela de Luca Rebello

Depto. de Quimica, PUC/Rio

The anodic stripping voltammetry analysis of heavy metals in seawater samples containing large amounts of organic matter and other pollutants is not trivial.

In the present work we made an attempt to analyze total lead and zinc in the heavily polluted and fertile waters of Guanabara Bay, avoiding sample pre-treatment and handling.

The zinc voltametric determinations were performed with a HMDE and applying differential pulse mode. In all the samples analyzed whose zinc concentration was in the range of 0.28 to 22.1 ug/l, it was observed a lack of linearity between peak current and electrodeposition time. Measurements of pH in the vicinity of the electrode indicated that this is certainly due to an alcalinization process at the electrode double layer.

The voltammetry of lead using either MFG or HMDE suffered serious interference due to the presence of electroactive impurities in some samples. Those impurities were oxidized at the electrode surface during the potential scanning making it impossible the application of differential pulses. In this case a linear sweep mode was used successfully. Copper was another important interferent at  $\text{pH} \geq 2$  showing a double wave whose peak potential and width were pH dependent. Due to this fact all lead determinations were performed at  $\text{pH} \geq 1.5$ . The lead levels so far encountered ranged from 0.07 ug/l to 5.4ug/l

DETERMINAÇÃO DOS ESTADOS QUÍMICOS DO ENXÔFRE E DO COBRE NA SUPERFÍCIE DE CRISTALITOS DO SAL DE CHEVREUIL. ( $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ATRAVÉS DA ESCA.

Antonio H. Miguel e Jailson B. de Andrade  
 Departamento de Química da PUC/RJ  
 Richard W. Linton, X.B.Cox e Dieter P. Griffis  
 Department of Chemistry, The University of North Carolina

Como primeiro passo de um projeto de estudo mais extensivo, relacionado ao mecanismo cinético das reações de metais de transição e  $\text{SO}_2$  em sistemas aquosos, e à estabilidade dos sulfitos duplos e triplos (cristalinos, sólidos) resultantes, o presente estudo teve como objetivo principal a determinação da variação com o tempo (semanas) e com o diâmetro das partículas, dos estados químicos do enxôfre e do cobre na superfície de cristalitos do Sal de Chevreuil, separados em três frações de tamanho (entre 45 e 125  $\mu\text{m}$ ). Cada fração foi analisada separadamente sobre uma folha de índio, usando um espectrômetro de fotoelêtron Physical Electronics modelo 548, utilizando  $\text{Mg K}_\alpha$  como fonte de Raios-X. As análises foram repetidas a cada 2 semanas, tomando-se novas frações correspondentes às três faixas de tamanho. Todas energias de ligação (ELs) obtidas foram corrigidas usando o pico de carbono em 284.6 eV.

As energias de ligação (ELs) das duas espécies de cobre e enxôfre permaneceram constantes com o tempo, sendo que os valores médios obtidos de 12 conjuntos de dados obtidos até a presente data e os desvios padrão foram:

<u>Espécie</u>	<u>EL (eV)</u>	<u>Desvio Padrão</u>
$\text{SO}_3^{2-}$	167,1	$\pm 0,4$
$\text{SO}_4^{2-}$	168,6	$\pm 0,2$
Cu(I)	933,1	$\pm 0,2$
Cu(II)	935,2	$\pm 0,3$

Estes resultados são comparados com os da literatura e o efeito do tamanho dos cristalitos na reatividade de suas superfícies são discutidos em detalhe.

Este trabalho foi financiado em parte pelo CNPq e FINEP/PUC.

DETERMINAÇÃO DE CARBONO ELEMENTAR E CARBONO ORGÂNICO POR  
PIRÓLISE SELETIVA

Antonio H. Miguel  
Departamento de Química da PUC/RJ

Descrevemos os resultados preliminares de um novo método para a determinação de carbono elementar (fuligem, estrutura grafítica) e carbono orgânico (não grafítico) fazendo uso de um analisador de carbono comercial operando sob condições de pirólise seletiva. O método foi utilizado na determinação da distribuição de tamanho das partículas de carbono elementar e orgânico em aerossóis atmosféricos.

A aplicação desse método de análise em aerossóis ambientais têm como principal objetivo a melhoria dos métodos de designação das fontes de carbono na atmosfera. Adicionalmente, a determinação da distribuição de tamanhos das partículas de carbono elementar e de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) numa mesma amostra de aerossóis (coletada com um impactador de cascata de baixa pressão) produzidos em processos de combustão, fornece importantes subsídios para a compreensão dos mecanismos de formação de HPAs nesses processos.

Este trabalho foi financiado em parte pelo CNPq, pelo National Center for Intermedia Transport Research, UCLA, e pela FINEP/PUC.

ACEBAL, S.,	134
ACKERHALT, R.E.,	86
ALEIXO, L.M.,	25,118
ALENCASTRO, R.B.de,	52
ALEVATO, S.,	134
ALVES, F.M.,	61
ALVES, J.C.,	108
ALVES, J.P.H.,	25
AMORIM, E.,	28
ANDRADE, F. de,	111
ANDRADE, H.A. de S.,	32
ANDRADE, J.B. de,	10,135
ANDRADE, J.C. de,	81,82,89
ANDRADE, J.F.,	97,98
ANDRADE, L.L.,	4,5
ANGELO, A.C.D.,	91
ANGNES, L.,	101
ARAÚJO, R.M.S. de,	29
AREZZO, B. de C.,	1, 94
ARRAES, I.P.,	5
ASSUMPÇÃO, D.T.G.,	128
AZEVEDO, H.L.P. de,	62
AZEVEDO, J.C.,	40
AZEVEDO, L.A.,	51
BACCAN, N.,	81,82
BACETTI, L.B.,	115
BARBIERI, L.M.P.,	40
BARBIERI, R.S.,	40
BELLIDO, A.V.,	92,93,94,95
BERNEDO, L.F.B.,	2
BEVILACQUA, J.E.,	97
BIANCALANA, G.R.,	105
BITTENCOURT, A.M.B.,	43
BOUCH, C.M.,	127
CAMPOS, J.J. de S.,	66,67,78
CAMPOS, L.L. de,	66,67

CAPELATO, M.D.,	13,34,35
CARAZZA, F.,	48
CARDOSO, A.A.,	74,75
CARDOSO, J.N.,	52
CARNIÉRI, N.,	77
CARNEIRO, M.C.,	52
CARVALHO, M.L.B.,	123
CARVALHO, W.M.,	13
CHIERICE, G.O.,	90
CLAIN, A.F.,	95
COELHO, L.B.,	52
COLLIN, H.,	56,57
COLLINS, C.H.	83,84,85,86,87,88,89
COLLINS, K.E.,	86,87,88,89
COMBES, R.,	111
CONCHA, F.J.M.,	132
COSTA, A.C.S.,	6,10,11,24,26,61
COX, X.B.,	135
CUNHA, J.J.,	53,54
CUNHA, R.P.,	121
CURTIUS, A.J.,	30,55,58,72
d'Ávila, L.A.,	56,57
DAVID, J.M.,	64
DEANE, G.H.,	49
DEL'ACQUA, A.,	63,64,65
DINIZ, R.E.O.,	70
DOTTO, R.M.,	38
DURIEZ, M.A. de M.,	9
DUTRA, H.Z.,	123
ESPINOLA, A.,	39
FAGÁ, I.,	74,75
FARIAS, P.A.M.,	7
FELCMAN, F.,	3
FERNANDES, H.M.,	62
FERREIRA, H.,	111
FICARA, M.L.G.,	131
FILHO, O.F.,	19
FLUMIGNAN, E.,	12
FRAÛSTO DA SILVA, J.J.R.,	3,33

FREITAS, C.J.,	112
GALLI, D.,	79
GEYER, A.L.M.,	58
GODINHO, D.E.S.,	25
GODINHO, O.E.S.,	118
GONÇALVES, S.D.,	15
GRANER, C.A.F.,	112,113,114,115
GRAY, V.,	22
GRIFFS, D.P.,	135
GUERRA, J.L.R.,	53,54
GUIMARÃES, L.F.L.,	88
GUIOCHON, G.,	56,57
GUTZ, I.G.R.,	90,99,100,101,102
HARCKMANN, E.R.M.,	21,23
HAINBERGER, L.,	2,7,32,46
HARAYASKIKI, L.S.,	14
HESPANHOL, E.C.B.,	41,42
HORTA, A.M.T.C.,	30,31
IHA, K.,	100
ITABIRANO, J.A.P.,	125
JACOB, S. do C.,	55
JARDIM, I.C.S.F.,	99
JOHAS, R.A.L.,	9
LASSEN, M.A. de A.,	113
LEITE, G.M.,	109
LENZI, E.,	79
LEYGUE-ALBA, N.M.R.,	110
LICHTIG, J.,	103,104,105,106,107, 108, 109
LIMA, R. de A.,	60
LINHARES, P.S.,	76
LINTON, R.W.,	135
LONN, J.C.V.,	81
LOPES, M.,	111
LUCA, R.,	97
LUTZ, D.M.,	78
LUZ, C.T.L.,	94

MADER, R.,	50
MAGALHÃES, J.F.,	21,23
MLAN, E.B.,	129
MANFREDI, J.F.,	87
MANGRICH, A.S.,	116
MARCHI, M.R.R. de,	65
MARETTI, M.I.L.,	85
MARTINS, J.L.S.,	23
MARTINS, J.W.,	110
MARTINS, M.M.,	101
MARTINS, M.R.,	35
MARTINS, W.,	28
MARTIRE, C.,	32
MASSARO, S.,	50,74,75
MATOS, U.L.R. de,	32
MAZO, H.,	90
McNAIR, H.M.,	84
MEDEIROS, J.A.,	119,120,121,122,123, 124,125,126,127
MELIOS, C.B.,	66,68,69,70
MENEZES, S.M.C.,	130
MIEKELEY, N.,	38
MIGUEL, A.H.,	52,135,136
MOLINA, M.,	66,67,68,69,70
MONFARDINI, J.L.,	63
MONTEIRO, D.B. da R.,	62
MORAES, M. de,	68
MORAES, O.M.G.,	124
MORAES, S. da S.,	59
MOREIRA, J.C.,	58
MOURA, D.R. de,	47
NETO, G.O.,	15,16
NEVES, E.A.,	8,51,90,96,99,101
NEVES, E.F.A.,	13,19,73,97,98,102
NIVOLONI, D.,	16
OLIVEIRA, A.B. de.,	48
OLIVEIRA, E. de,	18
OLIVEIRA, F.S.S. de,	40

OLIVEIRA, J.K.,	73
OSÓRIO e CASTRO, V.R.,	29,36,37,43,45
OSTERYOUNG, J.,	17
PASQUINI, C.,	81,82
PASSOS, M.C.,	114
PEREIRA, M.O. da S.,	48
PEREIRA, M.R.,	98
PINTO, W.A.,	106
PITOMBO, L.R.M.,	12,74,75
PIVÊTTA, F.R.,	126
PONTES, L.A.M.,	39
PRADEZ, P.A.J.,	72
QUIJARA, J.R.,	131°
RAYMUNDO, C.C.,	27
REBELLO, A. de L.,	60,134
REIS, J.O.N.,	20
REIS, M.C.S. dos,	133
REZENDE, M.O. de O.,	103
RIBEIRO, M.L.,	63,64,65
RIBEIRO, S.L.,	48
RILEY, J.P.,	20
ROCHA, J.C.,	82
RODRIGUES, C.,	44
RODRIGUES, R.A.,	46
ROEDEL, M.,	116
ROLDÃO, L.A.F.,	120
ROSA, V.A.D'A.,	128
ROSEIRA, A.N.,	53,54
SALLES, H.B.,	122
SAMPAIO, E.A.L.,	93
SANT'AGOSTINO, L.R.,	73
SANTELLI, R.E.,	72
SANTORO, M.I.R.M.,	21,22,23
SANTOS, A.M.P. dos,	26
SARKIS, J.E. de S.,	44
SCHWARTZMAN, G.,	22
SCOFIELD, A. de L.,	49

SEFFF, W.R.,	128
SERRANO, S.H.P.,	16
SILVA, T.V. da.,	8
SILVEIRA, M. dos S.,	45
SIQUEIRA, O.S.,	78
SOBRAL, L.A.C.,	24
SOLDAN, A.L.,	130
SOUZA, J.P. de,	39
SOUZA, M.C.A. de,	83
SOUZA, O.V.G. de,	48
STRADIOTTO, N.R.,	91
SUÁREZ, M.E.,	96
TAMBURINI JUNIOR, R.,	80
TAVARES, M.F.M.,	117
TAVARES, T.M.,	27
TOGNOLLI, J.O.,	66,67,68,70,71
TOKORO, R.,	17,18
TOLEDO, A.P.P.,	128
TORRES, V.R.,	67
TREVISAN, L.M.V.	63,64,65
TRINO, M. de L.	6
TRISTÃO, M.L.B.	59
VAITSMAN, D.S.,	2
VALE, M.G.,	38
VALENTE, A.L.P.,	84
VALENTE, J.P.S.,	104,107
VASCONCELOS, N.M.S.,	118
VELLOSO, N.C.F.,	99
VIANNA, M.E.C.M.,	62
VIARO, N.S.S.,	33
VIEIRA, B.M.,	117
VILLARONGA, A.L.R.D.,	43
VUGMAN, N.V.,	116
WAGENER, K.,	60
YAMANAKA, H.,	16,69
YOSHIKAWA, O.A.E.,	87,89
ZAIA, D.M.,	104,107
ZENARO, R.,	92
ZUCAS, S.M.,	80