
III ENQA

(III ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA)

REALIZADO EM

8—9—10/MAIO/85

**NO INSTITUTO DE QUÍMICA DA
UNICAMP**

**PROGRAMA
E
RESUMOS**

AVALIAÇÃO DO III ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

Por comparação com os dois Encontros realizados anteriormente, pudemos observar que o III ENQA apresentou um crescimento significativo, não somente no número total de inscritos, mas também na participação da Indústria e de Institutos de Pesquisa, além de alunos de pós-graduação e, surpreendentemente, de um número elevado de alunos de graduação. Voltaremos a focalizar este ponto mais adiante.

A participação efetiva dos congressistas durante todo o evento foi considerada muito boa. Considerando a capacidade do Salão Nobre da UNICAMP, estimamos uma frequência média de cerca de 300 pessoas nas conferências e Mesas Redondas, o que corresponde a aproximadamente 70% dos inscritos. A Mesa Redonda de Cromatografia, realizada no dia 08 de maio às 20 horas, registrou a presença de cerca de 150 pessoas, correspondendo a 36% dos inscritos. O número de participantes não-inscritos foi estimado em 60 (14% em relação aos inscritos).

A participação dos alunos de graduação merece destaque especial. Ao estabelecer uma taxa de inscrição simbólica para os alunos de graduação de 10% em relação ao valor integral, a Comissão Organizadora tinha por idéia abrir oportunidade para a participação de estudantes, colocando apenas uma pequena barreira para desestimular os indecisos. Foi com surpresa no entanto que recebemos inscrição de um número significativo de graduandos. É fácil justificar a presença de um grande número de alunos da UNICAMP, devido obviamente ao fator geográfico mas, se levarmos em conta que houve 34 inscrições de alunos oriun-

dos de outros estados e 37 de outras cidades do estado de São Paulo, podemos verificar que o interesse destes estudantes foi real.

Este fato é muito importante pois mostra o interesse que a Química Analítica está despertando e que pode refletir em um provável crescimento da Pós-Graduação nesta área. Nossa opinião é de que devemos nos preparar para atender esta eventual demanda.

No que se refere a participação de alunos de pós-graduação, os números absolutos foram relativamente menores, embora neste caso tenhamos considerando os pós-graduandos com vínculo empregatício como profissionais. Entretanto, mesmo corrigindo estes números não notaremos diferenças muito significativas.

A análise dos dados apresentados nas Tabelas de I a X permite que se tenha uma boa idéia do que foi o III ENQA, não cabendo portanto aqui uma análise geral mais detalhada, exceto nos pontos que já foram destacados. Quaisquer outros dados estarão à disposição dos interessados, em especial da Comissão Organizadora do IV ENQA, que deverá se realizar na Universidade de São Paulo, em 1987.

Gostaríamos ainda de deixar aqui registrado os nossos agradecimentos a todos que, de uma forma direta ou indireta, contribuíram para a realização e o sucesso do III Encontro Nacional de Química Analítica.

A Comissão Organizadora

TABELA I

Apoyo recebido para a realização do II ENQA	
Colaboração	Laboratório Interdisciplinar para a Melhoria da Comunicação – LIMEC
	Reitoria
	Serviço de Apoio ao Estudante – SAE
	Viação Aérea Riograndense S/A – VARIG
	Xerox do Brasil
	Expositores
Banco do Estado de São Paulo S/A – BANESPA	Fisatom Equipamentos Científicos Ltda
Companhia Paulista de Força e Luz – CPFL	Grupo Química Industrial Ltda
Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq	Hellma Sul Americana, Import. Export. Ltda
Coordenadoria para o Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior – CAPES	Hewlett Packard do Brasil, Indústria e Comércio Ltda
Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP	Instrumentos Científicos CG Ltda
Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP	Intralab S/A – Instrumentação Analítica
Indústrias Monsanto S/A	Livraria Kosmos Editora Ltda
Refrigerantes de Campinas S/A	Micronal S/A
Rhodia S/A – Indústrias Químicas e Têxteis	Perkin Elmer Indústria e Comércio Ltda
Sociedade Brasileira de Química	Procyon Instrumentação Científica para Laboratório Ltda
Universidade Estadual de Campinas	Quimibras – Indústrias Químicas S/A
Assessoria de Eventos	Química Moderna Com. e Import. Ltda
Instituto de Artes	Tecnal Equipamentos para Laboratório Ltda
Instituto de Química	Vetec Química Fina Ltda

TABELA II

Participantes inscritos no III ENQA:
Distribuição Geográfica Geral

ESTADO	NP(*)	%
SP	313	75,4
RJ	49	11,8
MG	16	3,8
PR	15	3,6
RS	6	1,4
BA	5	1,2
DF	5	1,2
MS	2	0,5
SE	1	0,3
OUTROS PAÍSES	3	0,7
TOTAL	415	100,0

(*) NP = Número de Participantes

TABELA III

Participantes inscritos no III ENQA:
Origem Institucional (Geral)

INSTITUIÇÃO	NP(*)	%
Universidades	327	78,8
Indústrias	44	10,6
Centros Pesquisas	41	9,9
Outros	3	0,7
TOTAL	415	100,0

TABELA IV

Participantes inscritos no III ENQA:
Distribuição Geográfica (Universidades)

ESTADO	NP(*)	%
SP	250	76,5
RJ	32	9,8
MG	15	4,6
PR	12	3,7
DF	5	1,5
BA	4	1,2
RS	3	0,9
MS	2	0,6
SE	1	0,3
OUTROS PAÍSES	3	0,9
TOTAL	327	100,0

(*) NP = Número de Participantes

TABELA V

Participantes inscritos no III ENQA:
Distribuição Geográfica (Centros de Pesquisa)

ESTADO	NP(*)	%
SP	27	65,9
RJ	11	26,8
RS	2	4,9
MG	1	2,4
TOTAL	41	100,0

(*) NP = Número de Participantes

TABELA VI

Participantes inscritos no III ENQA:
Distribuição Geográfica (Indústrias)

ESTADO	NP(*)	%
SP	34	72,2
RJ	5	11,4
PR	3	6,8
RS	1	2,3
BA	1	2,3
TOTAL	44	100,0

TABELA VII

Universidades que participaram do III ENQA: Distribuição regional dos inscritos, por Universidade e por categoria de inscrição

UF	UNIVERSIDADE	CATEGORIA			TOTALIZAÇÃO		%
		Profissional	Pós-Graduação	Graduação	NP(*)	%	
SP	UNICAMP	39	15	105	159	48,6	
	USP-SP	16	12	—	28	8,6	
	UNESP	10	—	8	18	5,5	
	UFSCAR	2	1	15	18	5,5	
	USP-São Carlos	4	2	7	13	4,0	
	USP-Rib. Preto	4	3	—	7	2,1	
	UNIMEP	—	—	3	3	0,9	
	MACKENZIE	—	—	2	2	0,6	
	FEI	—	—	1	1	0,3	
	UNAERP	—	—	1	1	0,3	
	SOMATÓRIO (I)	75	33	142	250	—	76,6
RJ	UFF	1	—	15	16	4,9	
	PUC	5	1	1	7	2,1	
	UFRRJ	5	—	—	5	1,5	
	UFRJ	3	—	1	4	1,2	
	SOMATÓRIO (II)	14	1	17	32	—	9,8
PR	UEM	4	1	2	7	2,1	
	UFPR	—	—	4	4	1,2	
	UEL	1	—	—	1	0,3	
	SOMATÓRIO (III)	5	1	6	12	—	3,7
RS	UFSM	1	—	—	1	0,3	
	FURG	1	—	—	1	0,3	
	UCS	1	—	—	1	0,3	
	SOMATÓRIO (IV)	3	—	—	3	—	0,9
MG	UFMG	2	2	2	6	1,8	
	UFV	1	—	5	6	1,8	
	UFU	3	—	—	3	0,9	
	SOMATÓRIO (V)	6	2	7	15	—	4,5
BA	UFBa	4	—	—	4	1,2	
	SOMATÓRIO (VI)	4	—	—	4	—	1,2
SE	UFSe	1	—	—	1	0,3	
	SOMATÓRIO (VII)	1	—	—	1	—	0,3
MS	UFMS	2	—	—	2	0,6	
	SOMATÓRIO (VIII)	2	—	—	2	—	0,6

Tabela VII (Continuação)

UF	UNIVERSIDADE	CATEGORIA			TOTALIZAÇÃO		%
		Profissional	Pós-Graduação	Graduação	NP(*)	%	
DF	UnB	1	—	4	5	1,5	
	SOMATÓRIO (IX)	1	—	4	5	—	1,5
Exte- rior	Chile	—	—	1	1	0,3	
	EUA	1	—	—	1	0,3	
	Finlândia	1	—	—	1	0,3	
	SOMATÓRIO (X)	2	—	1	3	—	0,9
TOTAL GERAL (I+II+III+IV+V+VI+VII+VIII+IX+X).....					327		100,0

(*) NP = Número de participantes

TABELA VIII

Outros participantes do III ENQA: Distribuição regional dos inscritos, por Instituição

UF	INDÚSTRIA	NP (*)	
SP	Rhodia	6	
	CG Instrumentos	4	
	Monsanto	3	
	Aczo Chemie	2	
	Basf Brasileira S/A	2	
	Hewlett Packard do Brasil	2	
	Rohco Ind. Quim.	2	
	Stauffer	2	
	Atlas Ind. Quim.	1	
	Copersucar	1	
	Drew Prod. Quim.	1	
	Duratex	1	
	Fibra S/A	1	
	Foto Curt	1	
	Merck Quimitra	1	
	Oxitenol	1	
	Prod. Quim. Elekeiroz S/A	1	
	Ultrafétil	1	
	RJ	Cia. Souza Cruz	4
		Merck do Brasil	1
PR	Cia. Caciue Café Solúvel	2	
	Phillip Morris do Brasil	1	
BA	Pronor Petroquim. S/A	1	
RS	Quimisinol S/A	1	

UF	CENTRO DE PESQUISA	NP (*)	
SP	Cena	8	
	CETESB	2	
	ITA	2	
	SABESP	1	
	Inst. Adolfo Lutz-SP	1	
	Inst. Adolfo Lutz-Campinas	1	
	Inst. Adolfo Lutz-Bauru	1	
	Inst. Bras. do Café	1	
	CTI	1	
	CNEN/IPEN	1	
	Lab. da Receita Federal	1	
	FTI	1	
	RJ	CENPES	8
		INT	1
CNEN/IEN		1	
CNEN/IRD		1	
RS	CEPEI	1	
	ISATEC	1	
MG	EMBRAPA	1	
UF	OUTROS	NP (*)	
SP	Química Nova	1	
	Particular	1	
RJ	FINEP	1	

(*) NP = Número de participantes

TABELA IX

Trabalhos Científicos do III ENQA: Situação Geral

A. Número de Trabalhos:		ção em Química, métodos qualitativos, titulações ácido-base e complexométricas)	18
– Submetidos	113		
– Recusados	8		
– Aceitos(*)	105	C. Distribuição por Fontes – Trabalhos Aceitos:	
– Apresentados	100	Universidades	89
		Centros de Pesquisa	15
		Indústrias	1
B. Distribuição por Assunto – Trabalhos efetivamente apresentados:		D. Número Total de autores:	201
– Eletroanalítica	25		
– Métodos de Separação (e suas aplicações)	18	E. Número de autores que efetivamente apresentaram os trabalhos:	195
– Química Ambiental	14		
– Espectroanalítica	14		
– Análise por Injeção em Fluxo (e suas aplicações)	11	(*) Do total de trabalhos aceitos, 23 o foram após revisão pelos autores.	
– Outros (radioanalítica, instrumentação, educa-			

TABELA X

Trabalhos Científicos do III ENQA: Participação dos autores, por Instituição – Trabalhos apresentados

FONTE	Resumos sem colaboração com outras Instituições	Resumos em colaboração com outras Instituições	No total de Resumos	Participação Efetiva (%)
UNICAMP	26	7	33	29,3
USP-SP	14	3	17	15,0
UEM	6	2	8	7,0
PUC-RJ	4	3	7	5,2
USP-Rib. Preto	5	—	5	5,0
CENA	4	1	5	4,5
USP-S. Carlos	3	1	4	3,5
UFSCAR	3	1	4	3,5
UFMG	3	—	3	3,0
UNESP	2	—	2	2,0
UnB	2	—	2	2,0
UFRJ	2	—	2	2,0
CNEN	2	—	2	2,0
CETESB	2	—	2	2,0
UFRRJ	—	3	3	1,2
UFSe	1	—	1	1,0
UFV	1	—	1	1,0
UFBA	1	—	1	1,0
UFMS	1	—	1	1,0
CENPES	1	—	1	1,0
INT	1	—	1	1,0
CEPED	1	—	1	1,0
Inst. Adolfo Lutz	1	—	1	1,0
CDTN/Nuclebrás	1	—	1	1,0
CTI	1	—	1	1,0
UFPe	—	1	1	0,5
UFU	—	1	1	0,5
UFES	—	1	1	0,5
UFOP	—	1	1	0,5
ITA	—	1	1	0,5
FIOCRUZ	—	1	1	0,3
TOTAL				100,0

ESTATUTOS DO ENQA

Artigo 1º – O Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA) é uma reunião periódica que visa fomentar o intercâmbio, a cooperação e atualização de pesquisadores e profissionais de todos os campos da Química Analítica.

Artigo 2º – Os encontros serão realizados a cada dois anos, nos anos ímpares, procurando-se evitar que os mesmos coincidam com outros eventos científicos de vulto.

Artigo 3º – Estes encontros englobarão as seguintes atividades:

- a) Apresentação de comunicações científicas originais.
- b) Palestras e conferências sobre temas de interesse científico atuais e relevantes.
- c) Mesas redondas onde serão abordados problemas atuais nas áreas da pesquisa, tecnologia e ensino da Química Analítica no Brasil.

Paralelamente a estas atividades, cursos de curta duração, exposição de materiais científicos e didáticos poderão ocorrer.

Artigo 4º – Nestes encontros poderão se inscrever e participar:

- a) Professores e pesquisadores
- b) Profissionais da área
- c) Alunos de pós-graduação

Também poderão se inscrever, em categoria especiais os profissionais de nível médio e os estudantes de graduação.

Artigo 5º – A promoção de cada encontro será de responsabilidade da Comissão Nacional e do Grupo Executivo Local, cabendo a este a sua efetiva realização.

Artigo 6º – Da Composição da Comissão Nacional: Cada instituição brasileira que ofereça um curso de pós-graduação “stricto sensu” à nível de doutorado ou mestrado em Química Analítica, tem direito de indicar um membro efetivo e um membro suplente da Comissão Nacional. O critério de indicação ficará a cargo da instituição, que o fará a nível de departamento ou área. O mandato dos representantes se encerrará ao final de cada encontro, quando será empossada a nova Comissão Nacional. Poderá haver uma renovação de mandato.

Artigo 7º – A Comissão Nacional terá uma diretoria composta de:

- a) um Presidente
- b) um Vice-presidente

Imediatamente após a posse, a nova Comissão Nacional elegerá entre seus membros efetivos a sua diretoria.

Artigo 8º – Compete à Comissão Nacional:

- a) Eleger a sua diretoria.
- b) Apoiar a ação do grupo executivo local na realização do encontro.
- c) Promover consultas e decidir sobre o local e data de cada encontro, com base nas propostas apresentadas pelas instituições interessadas.
- d) Apreciar e aprovar a prestação de contas do grupo executivo local.
- e) Resolver os casos omissos neste estatuto.
- f) Apreciar e aprovar modificações neste estatuto.

Artigo 9º – O grupo executivo local será constituído por professores e pesquisadores da instituição promotora do encontro, por indicação do seu representante nacional que o coordenará.

Artigo 10 – Compete ao grupo executivo local:

- a) Fixar a data da realização do encontro.
- b) Tomar as medidas necessárias para angariar recursos para a realização do encontro.
- c) Tomar as providências que se façam necessárias para a realização do encontro.
- d) Movimentar os fundos disponíveis para a realização do encontro, efetuando pagamentos e prestando contas à Comissão Nacional num prazo de 90 (noventa dias) após o encerramento do evento.
- e) Selecionar os trabalhos submetidos.
- f) Preparar e publicar os “Anais” correspondentes.

Artigo 11 – O presente estatuto foi aprovado por unanimidade pela Comissão Nacional entrando em vigor à partir desta data.

Campinas, 10 de Maio de 1985.

DISPOSIÇÃO TRANSITÓRIA: A ATUAL COMISSÃO NACIONAL TERÁ O MANDATO ATÉ O DIA 10 DE AGOSTO DE 1985, DEVENDO NESTE PRAZO TOMAR AS DEVIDAS PROVIDÊNCIAS PARA A INSTALAÇÃO DA NOVA COMISSÃO NACIONAL.

ORGANIZAÇÃO DO III ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

Coordenação Geral

João Carlos de Andrade
Matthieu Tubino

Comissão Organizadora

Antonio Luiz P. Valente (Coordenador do Serviço de Apoio)
João Carlos de Andrade (Coordenador da Comissão Científica)
Matthieu Tubino (Chefe do Departamento de Química Analítica)
Nivaldo Baccan (Vice-Chefe do Departamento de Química Analítica)
Wilson de Figueiredo Jardim (Coordenador dos Eventos Sociais)

Comissão Executiva – Membros do Departamento de Química Analítica

Antonio Luiz P. Valente
Carol H. Collins
Célio Pasquini
Gilberto Luis J.P. da Silva
Graciliano de Oliveira Neto
Isabel Cristina S.F. Jardim
João Carlos de Andrade
José Salvador Barone
José Walter Martins
Luiz Manoel Aleixo
Maria Izabel M.S. Bueno
Matthieu Tubino
Nivaldo Baccan

Oswaldo E.S. Godinho

Walace A. de Oliveira

Wilson de Figueiredo Jardim

Secretaria

João Toyomassa Matsusato

Maria Alzira de Oliveira

Marilza Vezehaci Roque (Coordenadora do Setor de Secretaria)

Nelson Jorge Nahas (Coordenador da Comissão de Finanças)

Local:

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

COMISSÃO NACIONAL DO III ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

Instituição	Membros Titulares	Membros Suplentes
PUC/RJ	Adilson J. Curtius	Antonio Horácio Miguel
UnB	Antonio C. Barbosa	Gaston Alfredo C. Ponce
UFBa	Antonio C.S. Costa	Tânia Mascarenhas Tavares
UFMG	Daniel R. de Moura	Hermeto Barboza Machado
UNICAMP	Wilson de F. Jardim	Matthieu Tubino
USP	Jaim Lichtig	—

PROGRAMA DO III ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

Quarta-feira – 08 de maio

- 08:00 hs Inscrição dos participantes
Local: Secretaria do 3º ENQA – Instituto de Química
- 09:30 hs Sessão de Abertura do 3º ENQA
Local: Salão Nobre da UNICAMP
- 10:00 hs Conferência I
Título: High Resolution Chromatography
Conferencista: Peter C. Uden, University of Massachusetts – Estados Unidos
Apresentador: Antonio L.P. Valente
Local: Salão Nobre da UNICAMP
- 11:00 hs Coquetel para os participantes inscritos
Local: Anexo do Salão Nobre da UNICAMP
- 13:30 hs Apresentação de Painéis – Grupo I
Coordenadora: Isabel Cristina S.F. Jardim
Local: Instituto de Química, Salas E-216, E-217, E-304, E-305 e E-307
- 15:30 hs Mesa Redonda I
Assunto: Aparelhos Científicos: Construção, Aferição e Manutenção, no Brasil
Coordenador: Célio Pasquini – UNICAMP/IQ
Participantes: José Renato R. Siqueira – INMETRO
Lygia A. Donadio – CNPq
Marco Antonio G. Checchini – FAPESP
Sergio F. do Amaral – UNICAMP/CEMEQ
Trentino Polga – CTI/SEI
Local: Salão Nobre da UNICAMP
- 20:00 hs Mesa Redonda II
Assunto: A Cromatografia no Brasil
Coordenadora: Carol H. Collins – UNICAMP/IQ
Participantes: Antonio L.P. Valente – UNICAMP/IQ
Fernando M. Lanças – USP/IFQSC
Gilberto Goissis – USP/IFQSC
José Roberto P. da Silva – Cia. Souza Cruz
Luiz A. D'Ávila – UFRJ/IQ
Michel Namora Filho – HP do Brasil
Local: Sala IQ-02, Instituto de Química

Quinta-feira – 09 de maio

- 09:00 hs Conferência II
Título: Quimiometria: Aplicações de Métodos de Matemática Multivariada em Química.
Conferencista: Roy E. Bruns, Universidade Estadual de Campinas
Apresentador: Wilson de Figueiredo Jardim
Local: Salão Nobre da UNICAMP
- 10:00 hs Mesa Redonda III
Assunto: Aplicações de Microcomputadores em Química Analítica
Coordenador: Roy E. Bruns, UNICAMP/IQ
Participantes: Boaventura F. dos Reis – USP/CENA

Gerardo G.B. de Oliveira – UFRJ/IQ
Ivano G.R. Gutz – USP/IQ
Luiz Manoel Aleixo – UNICAMP/IQ
Maurício C. dos Santos – CENPES/SEPROC
Local: Salão Nobre da UNICAMP

- 13:30 hs Apresentação de Painéis – Grupo II
Coordenador: Nivaldo Baccan
Local: Instituto de Química, salas E-216, E-217, E-304, E-305 e E-307
- 15:30 hs Conferência III
Título: A Comutação em Sistemas de Análise por Injeção em Fluxo
Conferencista: Henrique Bergamin Filho, Universidade de São Paulo – CENA/ESALQ
Apresentador: Graciliano de Oliveira Neto
Local: Salão Nobre da UNICAMP
- 20:00 hs Jantar de confraternização
Local: Restaurante Rancho Max
Endereço: Av. Andrade Neves, 222

Sexta-feira – 10 de maio

- 09:00 hs Conferência IV
Título: Recent Advances in Electroanalytical Chemistry
Conferencista: Ari U. Ivaska – Åbo Akademi – Finlândia
Apresentador: Luiz Manoel Aleixo
Local: Salão Nobre da UNICAMP
- 10:00 hs Mesa Redonda IV
Assunto: Necessidades e Deficiências da Química Analítica no Brasil
Coordenador: Wallace A. de Oliveira – UNICAMP/IQ
Participantes: Angela de L. Rebelo – PUC/RJ
Henrique Bergamin Filho – USP/CENA/ESALQ
João Ruocco Filho – CETESB
José Salvador Barone – UNICAMP/IQ
Paschoal Senise – USP/IQ
Local: Salão Nobre da UNICAMP
- 13:30 hs Apresentação de Painéis – Grupo III
Coordenador: Oswaldo E.S. Godinho
Local: Instituto de Química, salas E-216, E-217, E-304, E-305 e E-307
- 15:30 hs Discussão dos Estatutos do ENQA
Local: Salão Nobre da UNICAMP
- 16:30 hs Sessão de Encerramento do 3º ENQA
Local: Salão Nobre da UNICAMP

Durante os três dias de realização do Encontro, haverá uma exposição de instrumentos, materiais para laboratório e reagentes químicos nos laboratórios do bloco B do Instituto de Química, localizados nas proximidades da Secretaria do Evento.

Haverá também uma exposição de livros no Instituto de Química, a cargo da Livraria Kosmos.

– Conferências

I. High Resolution Chromatography.	210
II. Quimiometria: Aplicações de Métodos de Matemática Multivariada em Química	210
III. A Comutação em Sistemas de Análise por Injeção em Fluxo	211
IV. Recent Advances in Electroanalytical Chemistry	211

– Painéis

I-1. Estudos sobre a Capacidade de Trocas de Turfas Visando a sua Aplicação na Absorção de Íons de Metais Pesados a Partir de Águas de Rejeito Industrial	212
I-2. Variações Individuais nas Concentrações de Metais em Diferentes Partes da Cana-de-Açúcar	212
I-3. Identificação e Determinação de Metais Tóxicos em Latas e Alimentos Enlatados. . . .	212
I-4. Determinação da Concentração de Cromo em Plantas Hipoglicemiantes	213
I-5. Estruturação de Um Método para Dosagem de Micro Quantidade de Cromo (VI) e sua Aplicação em Alimentos.	213
I-6. Determinação de Traços de Cobre pela Oxidação Catalítica da Hidroxilamina	214
I-7. Determinação de Chumbo e Cobre no Rio Sergipe	214
I-8. Mapeamento do Arsênio em Fontes de Água no Município de Maringá.	214
I-9. Determinação de Íons Sulfeto, Dimetilsulfeto e Dimetildissulfeto em Condensados de Indústrias de Papel por Titulação Biamperométrica	215
I-10. Nacionalização do Substrato Utilizado nas Medições de H ₂ S na Atmosfera	215
I-11. Sobre a Determinação de Poeira Sedimentável da Atmosfera.	216
I-12. Determinação de Traços de Cianeto em Efluentes.	216
I-13. Avaliação da Produtividade Primária e Disponibilidade de Nutrientes na Baía de Guanabara.	216
I-14. Medição de Benzeno na Atmosfera de Cubatão – Aferição de Metodologia	216
I-15. Extração Sequencial de Metais Pesados Distribuídos em Diferentes Frações Geoquímicas de Solos e Sedimentos de Corrente.	217
I-16. Determinação de Cálcio, Potássio e Fosfato em Plantas após Extração com Solvente.	217

I-17. Extração de Níquel por Fase Única e Rápida Determinação por Espectrofotometria de Absorção Atômica.	218
I-18. Extração dos metais Alcalinos e Alcalinos Terrosos pelo Ácido Oleico Dissolvido em Tolueno.	218
I-19. Desenvolvimento de Um Novo Sistema para Procedimentos de Extração Líquido-Líquido (ALLSEX).	219
I-20. Análise de Aromas Voláteis de Cafés Arábica e Conilon, por Cromatografia em Fase Gasosa.	219
I-21. Separação e Caracterização de Óleos Provenientes da Liquefação Direta do Bagaço de Cana.	219
I-22. Análise de Resinas em Combustíveis Alternativos por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução Acoplada a Espectrometria de Massa (CG/MS).	220
I-23. Fatores que Influenciam a Degradação de Pesticidas Organoclorados na Cromatografia em Fase Gasosa.	220
I-24. Projeto de Conexões para Colunas Capilares: Problemas de Inércia Química e Volume Morto.	221
I-25. Elaboração de Colunas Capilares de Fase Espessa (5 μ m) para Análise de Gases e Aromas.	221
I-26. Desenvolvimento de Colunas Capilares de Cromatografia Gasosa Contendo Peneiras Moleculares como Fase Estacionária, e sua Aplicação na Análise de Naftas de Petróleo	221
I-27. Tempos de Retenção: Um Método para Aumentar a Confiabilidade	222
I-28. Seleção de Colunas para Uso em Clae e μ Clae, Baseada em Fatores Econômicos. . .	222
I-29. Desenvolvimento de Um Método Cromatográfico para o Fracionamento de Combustíveis Alternativos em Compostos Ácidos, Básicos e Neutros	223
I-30. Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HAPs) por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	223
I-31. Análise Cromatográfica por Partição-Exclusão de Íons de Alguns Ácidos Carboxílicos	224
I-32. Mecanização de Cromatografia por Troca Iônica	224
I-33. Identificação das Espécies Radiomarcadas Extraídas das Formas β das Ftalocianinas de Cobalto e Zinco Irradiadas	225
I-34. Análise Cromatográfica de Complexos de Micobactina com Alguns Metais	225
I-35. Seleção e Padronização de Métodos Analíticos para o Estudo de Estabilidade da Fenilbutazona em Medicamentos.	225
II-1. Determinação Turbidimétrica de Potássio com Tetrafenilborato de Sódio.	226

	Página		Página
II-2. Comparação de Dois Métodos de Dissolução de Amostras de Plantas para a Determinação de Metais por Espectroscopia de Absorção e Emissão Atômica.	226	II-21. Sistemas de Injeção em Fluxo para a Determinação de Ca, Mg, Na e K em Águas, Plantas, Rochas e Sedimentos por Espectrometria de Absorção e Emissão Atômica	234
II-3. Padronização de Método Analítico para Determinação de Impurezas de Natureza Catiônica no Etanol.	227	II-22. Determinação Espectrofotométrica de Cobalto em Plantas Empregando Injeção em Fluxo (FIA).	234
II-4. Determinação Espectrofotométrica de Vanádio com Ácido Salicílico em Meio Sulfúrico	227	II-23. Estudo Comparativo da Determinação Espectrofotométrica de Zinco com Zincon, Utilizando Diferentes Configurações de Análise por Injeção em Fluxo (AIF)	235
II-5. Determinação Espectrofotométrica de Traços de Ferro (III) Usando Extração com Ácido N-Pivaloil-p-Cl-Fenilhidroxâmico em Clorofórmio.	228	II-24. Determinação Espectrofotométrica de Cobre com Zincon Usando Análise por Injeção em Fluxo	235
II-6. Determinação Espectrofotométrica de Co na Presença de Ni, Mn e Zn	228	II-25. Determinação de Açúcar Redutor Total (ART) em Caldo de Cana por Análise por Injeção em Fluxo e Detecção Refratométrica	236
II-7. Determinação Espectrofotométrica de Cu, Ni e Co com Ditio-Oxamida e Dimetil-Ditio-Oxamida, em Presença de Brometo de Trimetilcetilamonio.	228	II-26. Determinação de Nitrogênio em Carnes e Produtos Afins	236
II-8. Estudo do Desmascaramento do Cianocomplexo de Zinco para Determinação Espectrofotométrica pelo o-Nitrosifenol.	229	II-27. Pré-processamento de Dados Espectrais na Classificação de Alcóois Usando Métodos de Reconhecimento de Padrões.	237
II-9. Determinação de Paládio em Catalizadores por Espectrofotometria de Absorção Atômica	229	II-28. Distribuição de Metais em Diferentes Partes na Cana-de-Açúcar: Aplicação de Métodos Estatísticos	237
II-10. Determinação Espectrofotométrica do Fosfato em Polieletrólitos Naturais	229	II-29. A Ação Catalítica do Íon Ag(I) no Sistema Cr(VI)/H ₂ SO ₄ /Matéria Orgânica	237
II-11. Determinação de Fenotiazínicos em Medicamentos.	230	II-30. Estudo Semiempírico HAM/3 de ESCA de Guanina, Uracil Etc	238
II-12. Determinação Espectrofotométrica do Ácido 2 Hidroxietilditio-carbâmico	230	II-31. Estudo da Interação da Matéria Orgânica no Complexo Argilo-Orgânico	238
II-13. Análise Espectrofotométrica do Ácido Isopertiocianico	230	II-32. Determinação de Pb-210 e U-238 em Amostras Ambientais por Medida Direta Usando Espectrometria Gama de Baixa Energia	239
II-14. Um Fotômetro Simples para Titulações Espectrofotométricas	231	II-33. Análise Isotópica do Urânio por Espectrometria Gama.	239
II-15. Sistema Gravitacional de Alimentação de Líquidos com Vazão Constante para Uso em Análise por Injeção em Fluxo (AIF).	231	II-34. Processamento Analítico para Descontaminação Radioativa.	239
II-16. Injeção Seqüencial em Sistema de Análise Química por Injeção em Fluxo (FIA)	232	II-35. Desenvolvimento de um Sistema para Intoxicação de Pequenos Animais por Inalação e Avaliação de um Sistema para a Preparação de Atmosferas de Vapores de Concentração Padrão	240
II-17. Avaliação de um Sistema Monosegmentado de Análise em Fluxo Contínuo.	232	III-1. Aspectos Práticos Envolvidos na Utilização dos Aços Inoxidáveis como Eletrodos Indicadores	240
II-18. Determinação Espectrofotométrica de Amônia, Fósforo, Boro e Cromo (VI) por Análise em Fluxo Contínuo Monosegmentada	233	III-2. Construção de um Eletrodo de Platina Combinado Versátil e de Baixo Custo	241
II-19. Determinação de Amônio em Águas por Injeção em Fluxo com Reagente de Nessler	233	III-3. Reação Entre o Íon Superóxido (O ₂ ⁻) Gerado Eletroquimicamente e Acetato de Tiofenila (PhASc), em Meio Aquoso	242
II-20. Determinação de Cálcio em Minérios e Rochas por Fotometria de Chama Utilizando a Análise por Injeção em Fluxo em um Método de Adição Padrão Ultra-Rápido.	233	III-4. Estudo do Comportamento Eletroquímico do Enxofre Elementar em Etanol	242

	Página		Página
III-5. A Utilização da Polarografia de Pulso Diferencial para a Caracterização e Determinação de Enxofre em Etanol Comercial.	242	III-21. Estudo Polarográfico do Citral: Um Aldeído Encontrado na Flora Brasileira.	250
III-6. Dosagem de Manganês em Solos por Polarografia.	243	III-22. Modificação do Método de Linearização de Curvas de Titulação para Aplicação em Ácidos Polipróticos.	251
III-7. Determinação de Traços de Ferro(II) por Polarografia de Corrente Alterada, Usando a 1,10-Fenantrolina como Agente Complexante.	243	III-23. Determinação de Ácidos Cítrico e Málico por Titulação Potenciométrica Visando Aplicação em Sucos e Frutas Cítricas.	251
III-8. Características Polarográficas dos Íons Co(II) e Ni(II) em Presença de Monoetanolamina.	244	III-24. Determinação Simultânea dos Ácidos Tártarico e Málico por Titulação Potenciométrica.	252
III-9. Polarografia de Íons Metálicos em Monoetanolamina (MEA) como Solvente.	244	III-25. Linearização da Curva de Titulação Potenciométrica da Proteína de Bence Jones (JJO) em Força Iônica 0,10M.	252
III-10. Eletroquímica Inorgânica do Nióbio: Um Estudo do Sistema K_2NbF_7 em $CaCl_2$	245	III-26. Determinação da Concentração e Constante de Dissociação de Grupos Tituláveis Presentes no Ácido Húmico, Utilizando-se Métodos Lineares.	252
III-11. Investigação da Redução em Eletrodo de Mercúrio do Sistema $NbCl_5$, $MgCl_2$, $Mg(10_4)_2$: Cinética e Mecanismo do Processo Eletródico.	245	III-27. Determinação de Traços de Selênio em Água e Urina por Biamperometria.	253
III-12. Determinação de Molibdênio em Granitos por Polarografia de Pulso Diferencial e Separação por Eletroforese de Papel.	246	III-28. Protótipo de Polarógrafo de Pulsos, Manual e de Leitura Digital.	253
III-13. Determinação de Paládio em Granitos por Polarografia de Pulso Diferencial.	246	III-29. Revendo a Reação $Ag^+ - PbO_2^{2-}$ - Uma Reação Conhecida Há Muito Tempo mas Esquecida pelos Químicos Analíticos.	253
III-14. Viabilidade da Determinação Polarográfica do Estanho na Presença de Titânio.	247	III-30. Equilíbrios Químicos. I. Contribuição ao Estudo dos Equilíbrios em Meio Heterogêneo.	254
III-15. Elucidação do Mecanismo de Oxidação Coulométrica do Mercúrio Metálico com Auxílio de "Spot Test".	247	III-31. Uso de Termômetros Comerciais a Base de Cristais Líquidos em Titulometria. Determinação de Ácido Acetil Salicílico em Comprimidos.	254
III-16. Redução Catódica de Esteres Nosilatos em Meio Aprótico.	248	III-32. Determinação de Compostos Carbonílicos na Fração não Condensável da Pirólise do Óleo Fixo da Macaúba.	254
III-17. Utilização do Produto da Reação entre Acetaldeído e Monoetanolamina para a Determinação Polarográfica de Acetaldeído em Meio Aquoso-Alcoólico.	248	III-33. Obtenção e Análise do Ácido Dioctilpirofosfórico (OPPA).	255
III-18. Estudo da Interferência do Íon Oxalato na Titulação de Magnésio com EDTA.	249	III-34. Proposta para Automação de Laboratório Analítico.	255
III-19. Determinação Polarográfica de Ácido Ascórbico em Produtos de Panificação Contendo Polissorbato 60 e/ou 80.	249	III-35. Determinação de Iodo (Iodeto) por Espectrofotometria de Absorção Atômica.	256
III-20. Investigação Eletroquímica da Oxidação do Citronelol: Um Alcool Extraído da Casca de Frutas Cítricas.	250	Índice de autores.	257
		Endereço das instituições citadas nos resumos.	258

CONFERÊNCIA I

Título: High Resolution Chromatography

Resumo:

In analytical separation chemistry, the complete resolution of complex multicomponent mixtures is usually a primary goal. If qualitative and quantitative analytical resolution and not actual preparative physical separation of components is required, then the aims may be attained by either enhanced component resolution on column and or by specific or selective detection. This lecture will address both areas.

The development of chromatography has been marked by an ever increasing progression of enhanced column resolution. In gas chromatography, high resolution capillary open tubular separation were introduced in the mid 1950s but did not achieve wide adoption until the late 1970s. Although capacity must be sacrificed, columns having more than 2000 theoretical plates per meter have been in use for many years using successively steel, glass and silica (quartz). Recent inert, flexible and efficient silica columns allow the highest degree of column efficiency and instrumental versatility in configuration. Columns are now in general use with internal diameters from 0.1 to 0.5 mm and the latter have capacities approaching those of packed columns. A very promising development is of flexible soft glass columns which can be made readily in the laboratory. Examples will be drawn from current high resolution GC applications in areas of fuel analysis, drug and pharmaceutical analysis, organic and inorganic applications.

In a similar fashion the recent developments in high resolution liquid chromatography will be covered. Columns generating 100,000 or more plates per meter in the traditional bore and in the microbore configurations both have distinct advantages. Developments in bonded phase substrates and available separation modes are considered. Some discussion is also made of the recent development of supercritical fluid chromatography (SFC) which bridges some gaps between GC and HPCL applications. Examples of current research applications in these areas will be given.

While advances in detection techniques have paralleled improvements in column resolutions, it is not always stressed that the development of selective and specific detection methods has provided a complementary mode of high resolution analytical characterization. Indeed if sufficiently specific detection methods are available, giving both high sensitivity for a particular analyte eluate component and also high selectivity over background unresolved co-eluted

materials, then incomplete column resolution may be enhanced to full separability.

Both in GC and HPCL many different classes of selective detection have been devised whereby some specific molecular, functional or element parameter is monitored selectively or exclusively. Particularly important have been GC-Mass Spectroscopy, GC-Infrared spectroscopy and GC - atomic emission spectroscopy for the gas chromatographic mode. For HPCL, mass spectroscopy, atomic spectroscopy, fluorescence and electrochemical detection have all found favor.

The techniques will be evaluated and examples given of current areas of application

Conferencista: Peter C. Uden
University of Massachusetts
Department of Chemistry
Amherst, Massachusetts MA 01003
Estados Unidos

CONFERÊNCIA II

Título: Quimiometria: Aplicações de Métodos de Matemática Multivariada em Química

Resumo:

A quimiometria é a parte da química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para: a) definir ou selecionar as condições ótimas de medidas ou experiências e b) permitir a obtenção do máximo de informações, a partir da análise de dados químicos. Com a sofisticação sempre crescente das técnicas instrumentais, impulsionada pela invasão de microprocessadores e microcomputadores no laboratório químico, tornam-se necessários tratamentos de dados mais complexos do ponto de vista matemático e estatístico, para resolver os problemas químicos, que são cada vez mais complexos. Muitos destes problemas, especialmente aqueles fora de controle do laboratório e de maior interesse social, somente podem ser resolvidos depois de medidas várias características de cada amostra relevante e tratados os dados, usando métodos de estatística multivariada e de reconhecimento de padrões. Nesta conferência, os principais métodos utilizados atualmente em química analítica para resolver problemas multivariados serão resumidos, focalizando especialmente as aplicações em curso no Brasil. Serão relatados métodos de planejamento experimental e procedimentos de otimização, utilizando métodos de SIMPLEX. Será descrita a calibração multivariada utilizando métodos de

adição de padrões e suas aplicações em análises de minerais, por espectrometria de emissão. Métodos de classificação de amostras baseados em medidas químicas multivariadas serão discutidos, com ênfase no método de modelagem de similaridade, utilizando componentes principais (SIMCA). Estudos classificatórios envolvendo resultados de análises químicas de água mineral, bauxita, plantas e líquido cefalorraquidiano de pacientes com diferentes tipos de meningite, serão apresentados. A importância de problemas classificatórios na calibração multivariada também será abordada.

Conferencista: Roy E. Bruns
Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
C.P. 6154
13.100 – Campinas – SP
Brasil

CONFERÊNCIA III

Título: A Comutação em Sistemas de Análise por Injeção em Fluxo

Resumo:

O emprego de comutadores operados eletronicamente tem permitido avanços na Análise por Injeção em Fluxo. Processos de amostragem na zona dispersa, aprisionamento e emprego de troca iônica foram tornados possíveis através da comutação. Nesta oportunidade serão abordados aspectos envolvendo aplicações reais, bem como outros sistemas FIA com comutação temporizada. Serão enfatizados a injeção baseada em tempo e a interpenetração de amostras. Serão discutidos ainda o uso de comutação para a consecussão de zonas coalescentes, fluxos alternativos e intermitentes, injeções seqüencial e hidrodinâmica e comutação de componentes do módulo de análise.

Conferencista: Henrique Bergamin Filho
Universidade de São Paulo
CENA/ESALQ
Cx. Postal 96
13.400 – Piracicaba – SP

CONFERÊNCIA IV

Título: Recent Advances in Electroanalytical Chemistry

Resumo:

There are several development lines to be seen in potentiometry. Changes in the construction of ion-selective electrodes are mainly caused by their new applications. In vivo measurements and measurements on small sample volumes require special miniaturized electrodes. Non-specific membrane electrodes are more frequently used in indirect determination of the ion of interest. Analysis of large number of samples has demanded the development of automatic methods. For these applications special flow-through electrodes have been developed.

In voltammetry two main development lines can be seen. Firstly, more elaborated chemical methods are used and secondly more sophisticated instrumental and mathematical methods are applied to solve analytical problems. Chemically modified electrodes offer improved selectivity to some specific species. Development of adsorptive stripping methods have also led to more selective determination of some elements and also lowered their detection limits. Modern electronics and application of microprocessors to the electrochemical instrumentation offer entirely new ways to tackle analytical problems. Tailor-made perturbation waveforms for special cases can easily be created. Data acquisition and processing have become more efficient. The trend in instrumentation is towards higher intelligence on every level. Even rather complicated mathematical methods like Fourier-transform can be used to extract the necessary information from the acquired set of data. Development both in the chemical and instrumental domains can clearly be seen in the application of electrochemical detectors in HPLC and FIA.

Conferencista: Ari U. Ivaska
Åbo Akademi
Department of Analytical Chemistry
Biskopsgatan 8
SF-20.500, Åbo
Finlândia

I-1

ESTUDOS SOBRE A CAPACIDADE DE TROCAS DE TURFAS VISANDO A SUA APLICAÇÃO NA ABSORÇÃO DE IONS DE METAIS PESADOS A PARTIR DE ÁGUAS DE REJEITO INDUSTRIALAngela de L. Rebello
Wilson de O. Andrade*Departamento de Química da PUC/RJ*

Estudos efetuados em amostras de turfa da baixada de Jacarepaguá, próximo ao canal de Sernambetiba, revelaram conteúdo médio de 37,9% de ácidos húmicos (fração precipitada em pH 2 de uma solução alcalina), 12,8% de umidade e 13,1% de cinzas, com base em turfa seca ao ar; assim como todos os outros valores aqui citados. Na escolha das melhores condições de trabalho, observou-se a influência do tamanho do grão de turfa na fixação de íons metálicos de uma solução, antes de estabelecer-se o equilíbrio, o que na realidade constitui o objeto principal de estudo. Uma surpreendente linearidade foi verificada. Na verdade, o tempo de acesso da solução ao interior do material varia linearmente com o tamanho do grão, no entanto, a superfície exposta do material aumenta hiperbolicamente com a diminuição do tamanho do grão. A acidez total do material determinada por titulação potenciométrica descontínua com NaOH sob-atmosfera de nitrogênio, indicou um peso equivalente de 398,1. Admitindo haver semelhança na composição química de ácidos húmicos de origens diversas, consideração relatada por outros autores, assim como um peso equivalente de 144 e 150 para os ácidos húmicos: o teor desses ácidos no material em estudo corresponderiam a um peso equivalente de 379,8 e 395,8 respectivamente. Tais valores correspondem a respectivamente 95 e 99% da acidez total encontrada. Os índices de saturação para a fixação de íons metálicos sobre o material, com seus grupamentos ácidos na forma hidrogênica, determinados em sistemas sob condição de equilíbrio, utilizando-se concentrações totais crescentes do íon metálico sob investigação são: Fe 124, Cu 117, Zn 101 $\mu\text{moles/g}$ em pH $2,5 \pm 0,1$ e 26 $\mu\text{moles/g}$ para Cd em Ph $2,2 \pm 0,1$. Os fatores de enriquecimento encontrados, para os mesmos valores de pH indicados acima foram: Zn 7×10^2 , Fe $4,7 \times 10^2$, Ni 65×10^2 (pH $4,0 \pm 0,1$), Cu 18×10^2 e Cd 4×10^2 . Os tempos de relaxação para a cinética de fixação desses íons metálicos foram: Fe 35, Cu 40, Zn 45, Ni 60 e Cd 70 minutos. Nota-se uma perfeita correlação entre os tempos de relaxação e o índice de fixação para aqueles íons estudados sob as mesmas condições de pH ou seja Fe (III), Cu (II) e Zn (II). Nas experiências cinéticas houve invariavelmente abaixamento do pH, a medida que o íon metálico se fixava no material. Tal fato dá uma indicação clara da participação de íons H^+ no processo de fixação. (FINEP, CAPES).

I-2

VARIAÇÕES INDIVIDUAIS NAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS EM DIFERENTES PARTES DA CANA-DE-AÇÚCARAna L. Nobre, Antônia D. das Neves,
Carmem A. de G. Torres, Maria das G.S. de Souza,
Cristina M. Barra e Adilson J. Curtius**Departamento de Química, UFRRJ*
*Departamento de Química da PUC/RJ**

Foram obtidas as concentrações médias e os desvios padrões relativos de K, Ca, Mg, Mn, Cu, Fe e Zn em diferentes partes de 10 plantas de cana-de-açúcar da variedade CB 45-3, plantadas em um mesmo solo. Depois de limpas, as diferentes partes (folha 1, entrenós 1, 5 e 7) foram separadas, secas e calcinadas a 500-550°C. As cinzas foram dissolvidas em uma solução ácida. Na solução filtrada foram determinados K, por fotometria de chama e os outros metais por absorção atômica com chama. Também foram obtidas as umidades e os teores de cinza por métodos convencionais. Por convenção, folha 1 é a primeira folha, a partir da raiz que faz um ângulo diferente de zero com o caule, e o entrenó 1 é o imediatamente abaixo da folha 1. Em todas as plantas estudadas a folha 1 estava enriquecida em K, Ca, Mg e Mn em comparação com os entrenós. Geralmente as médias das concentrações dos metais decresceram do entrenó 1 ao entrenó 7, sendo cerca do dobro no entrenó superior. Os desvios padrões relativos foram muito altos, indo de 12 a 87%. Exceto para Zn no entrenó 5, os maiores desvios padrões relativos foram encontrados para K, que também é o elemento mais concentrado entre os estudados. A umidade foi menor na folha 1 do que nos entrenós e decresceu do entrenó 1 ao entrenó 7, sendo que os desvios padrões relativos variaram de 2,7 a 5,7%. O teor de cinza foi cerca de 4 vezes maior na folha do que no entrenó 1, decrescendo deste ao entrenó 7. Os desvios padrões relativos dos teores de cinza foram altos, indo de 22 a 45%. Quando se estuda plantas é necessário considerar estas fortes individualidades, sendo difícil interpretar as variações nas concentrações de metais pelos efeitos de clima, solo, variedade, etc. (CNPq, CAPES, FINEP).

I-3

IDENTIFICAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM LETAS E ALIMENTOS ENLATADOSIvã Matsushige, Elisabeth de Oliveira e Ruth Leme
de Oliveira*Instituto de Química - USP*

Amostras de alimentos (legumes, palmito, sardinha e molho de tomate) encontrados no comércio, bem como

amostras das respectivas embalagens metálicas (lata e solda), foram analisadas, qualitativamente, usando a técnica de espectroscopia de emissão atômica com excitação por arco d.c. durante 12 s e corrente de 6 A. Como eletrodos foram usados a própria amostra no caso das embalagens e eletrodos de grafita para os alimentos. O registro do espectro foi feito em filme Kodak especial para espectrografia.

Os resultados obtidos indicaram uma composição básica de Fe, Ti, Mn, Zn, Sn e Co ou Cr para as latas e mais o elemento Pb para as soldas. Na análise dos alimentos foram identificados também, além dos elementos normalmente presentes (Fe, Ca, Mg, Na, Si, Mo, Cr, Zn, Mn, Ni, Cu), Pb, Sn e Cd, cuja toxidez os torna de especial interesse neste estudo.

As embalagens metálicas, foram dissolvidas por digestão exaustiva de 0,5 g da amostra com 10 ml de água-régia e aquecimento de 60°C. Após resfriamento foram diluídas a 50 ml com água deionizada. Uma diluição posterior de 20 vezes foi feita para a determinação dos elementos Pb e Sn.

Na análise quantitativa das embalagens foram utilizadas as técnicas de absorção atômica com chama e espectroscopia de emissão atômica com plasma de argônio (CENA – Piracicaba).

Os resultados obtidos mostraram que para as latas o teor de chumbo está dentro do intervalo de 1,5 a 2,5 mg/g e para as soldas de 80 a 100 mg/g. Para o elemento estanho, estudos complementares estão sendo realizados.

A análise quantitativa dos alimentos está ainda em andamento. (FAPESP – CENA).

I-4

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO EM PLANTAS HIPOGLICEMIANTES

Maria Luiza Bragança Tristão
Judith Felcman

Departamento de Química da PUC/RJ

O cromo é um elemento-traço considerado essencial ao Homem e aos animais. O cromo trivalente está associado à tolerância à glicose, síntese do glicogênio, absorção de aminoácidos e metabolismo dos lipídios. Animais de laboratórios submetidos a dietas carentes deste elemento, apresentam sintomas semelhantes à diabete. Embora não se conheça ainda o papel do cromo, estudos já realizados indicam que ele potencializa a ação da insulina. A partir destes fatos, surgiu o interesse em se conhecer a concentração de cromo em plantas medicinais brasileiras, tidas popularmente como antidiabéticas. Analisou-se amostras de Carqueja (*Baccharis genitellodes*), Pau Ferro (*Cesalpinia ferrea*), Pata de Vaca (*Bauhinia aculeata*), Cajueiro (*Anacardium occidentale* L.), Abajerú (*Chrysobalanus icaro*), Pedra Hume Kaá (*Myrcia sphaerocarpa*), usando-se para esta finalidade,

folhas ou cascas, conforme o seu uso medicinal e ainda uma mistura de plantas encontrada no comércio e denominada Cascas Antidiabéticas. Empregou-se o método de análise por absorção atômica em forno de grafite. Determinou-se os parâmetros ótimos, tanto instrumentais como analíticos. A abertura das amostras seguiu a seguinte seqüência: secagem por 2 horas em estufa a 120°C, homogeneização em grau de porcelana (evitando possível contaminação por utilização de moinhos de aço inoxidável), pesagem, calcinação a 500°C e em seguida, tratamento com solução de HCl, HNO₃ e água deionizada na proporção 1:1:8. Após ebulição e filtração foram feitas as soluções de análise. Estas determinações foram testadas com o padrão Tomato leaves do NBS. Encontrou-se nestas plantas uma concentração de cromo variando entre 1-5 µg/g. Estes valores estão dentro da faixa normal em plantas e portanto, a presença deste elemento não pode ser considerada como o agente principal do efeito terapêutico destes espécimens da flora brasileira. (FINEP, CNPq).

I-5

ESTRUTURAÇÃO DE UM MÉTODO PARA DOSAGEM DE MICRO QUANTIDADE DE CROMO (VI) E SUA APLICAÇÃO EM ALIMENTOS

Galli, D. e Lenzi, E.

Universidade Estadual de Maringá – DQI e CNPq

O trabalho apresenta um estudo das variáveis, que influenciam no processo catalítico da oxidação da p-fenetidina na presença de peróxido de hidrogênio, e Cromo (VI), o qual foi relacionado numa equação matemática e posteriormente otimizado para obter condições de trabalho da curva de calibração para um método espectrofotométrico de análise.

A solução amostra, que contém o catalisador Cromo, foi preparada num balão volumétrico de 25 ml pela adição de: 6,0 ml de solução tampão de pH 4,4 preparada com ácido acético/hidróxido de sódio; 3,0 ml de solução de cloreto de p-fenetidínio 0,5%; 2,0 ml de solução de Cromo (VI), na forma de dicromato de potássio; 3,0 ml de solução de álcool n-propílico 99,5%; 2,0 ml de solução de peróxido de hidrogênio a 10% 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 30 minutos da preparação foram transferidos 5,0 ml da mesma solução para um tubo de ensaio, que foi fechado com rolha de borracha. O sistema assim formado, foi introduzido num banho termostático a 90°C. E após 6 minutos de aquecimento a reação foi paralisada por resfriamento num banho à temperatura ambiente. E, num tempo máximo de 1 hora foi feita a leitura espectrofotométrica em 488 nm.

Os resultados experimentais foram submetidos ao devi-

do tratamento, que conduziu à equação de trabalho: $A=0,0176+0,0035 \cdot C$, onde: A = absorvância e C = concentração de Cromo (VI), para o intervalo de 30 ppb a 180 ppb de Cromo (VI) obedecendo à lei de Beer, com um coeficiente de correlação linear=0,998; absorvância molar= $1,91 \times 10^5$ l/cm.mol e uma sensibilidade segundo Sandell=11.6 ppb de Cromo (VI).

Foram estudados vários interferentes e seus respectivos mascarantes.

O método em estudo será aplicado em alimentos.

I-6

DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE COBRE PELA OXIDAÇÃO CATALÍTICA DA HIDROXILAMINA

Wilson de Figueiredo Jardim e Jarbas J.R. Rohwedder

*Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas*

As reações catalíticas têm sido utilizadas recentemente na determinação de traços de alguns metais. A oxidação catalítica de compostos orgânicos nitrogenados pelo cobre tem se apresentado como uma técnica extremamente sensível, ainda que sujeita a uma possível interferência por outros cátions.

Neste trabalho, a determinação do cobre (na ordem de nanomoles/l) é feita através da oxidação da hidroxilamina a nitrito em meio alcalino (tampão borato, pH=9,17). O procedimento analítico é bastante simples: à 10 ml da amostra, adicionam-se 5 ml do tampão e 0,3 ml de uma solução 25nM de hidroxilamina. A leitura do nitrito resultante é feita num intervalo que varia de 30 a 180 minutos, dependendo da concentração inicial do cobre na amostra.

Para uma concentração de cobre de 5×10^{-7} M, os principais íons interferentes encontrados foram Fe^{3+} e Co^{2+} quando em concentrações superiores à 10^{-6} M.

A aplicação do método em amostras naturais forneceu os seguintes resultados:

1 - Lagoa do Taquaral - amostra filtrada = $(3,6 \pm 0,4) \times 10^{-8}$ M.

2 - Lagoa do Taquaral - amostra não filtrada = $(4,6 \pm 0,2) \times 10^{-8}$ M.

3 - Água de torneira = $(2,8 \pm 0,4) \times 10^{-8}$ M.

4 - Álcool comercial = $(4,1 \pm 0,3) \times 10^{-8}$ M.

5 - Álcool combustível = $(2,2 \pm 0,1) \times 10^{-7}$ M.

A exatidão do método foi comprovada com uma média de 96% obtida nos testes de recuperação do cobre. Uma vez que o metal complexado por ligantes sintéticos e naturais não apresenta esta propriedade de oxidação catalítica, este método está sendo desenvolvido para ser aplicado em estudos de especialização de cobre em ambiente aquáticos naturais.

I-7

DETERMINAÇÃO DE CHUMBO E COBRE NO RIO SERGIPE

José do Patrocínio Hora Alves e
Luiz Augusto Carvalho Sobral

*Departamento de Química da Universidade Federal
de Sergipe*

O Rio Sergipe possui um curso de cerca de 145 km de extensão, atravessando o sertão sergipano antes de desembocar no oceano, a altura da cidade de Aracaju. A Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe possui uma área de 3270 km², abrangendo 14,9% do Estado. Na região do litoral sul sergipano, de qual faz parte o município de Aracaju, a Bacia Hidrográfica ocupa uma área de 564 km².

O Rio Sergipe, já recebe hoje uma carga poluidora considerável, devido principalmente aos despejos da indústria têxtil, açucareira e de aguardente, estando prevista a instalação naquela região de um complexo industrial integrado de base.

O presente trabalho visou determinar os níveis de chumbo e cobre nas águas do Rio Sergipe. As coletas foram realizadas, em condições de maré alta e baixa, em sete estações distribuídas ao longo do rio. As determinações analíticas foram realizadas por voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial, utilizando um polarógrafo PAR 384 e como eletrodo de trabalho o de gota pendente de mercúrio SMDE 303. Em todas as determinações foram usados os seguintes parâmetros: pH = 2,0; velocidade de agitação lenta; altura de pulso 50 mV; tempo de eletrodeposição 3 min; tempo de repouso 30 s; potencial de eletrodeposição -0,8 v (Ag/AgCl) e velocidade de varredura 4 mV/s. Para identificação e cálculo das concentrações, utilizou-se o método das adições padrão.

Os resultados obtidos indicam as seguintes faixas de concentrações: $1,40 \pm 0,11$ a $4,59 \pm 0,27$ µg/l para chumbo e $5,08 \pm 0,44$ a $8,38 \pm 0,05$ µg/l para cobre em maré baixa, $0,98 \pm 0,04$ a $4,22 \pm 0,25$ µg/l para chumbo e $3,94 \pm 0,09$ a $8,15 \pm 0,38$ µg/l para cobre em maré alta. (CNPq - UFS - ADEMA).

I-8

MAPEAMENTO DO ARSÊNIO EM FONTES DE ÁGUA NO MUNICÍPIO DE MARINGÁ

Lenzi E., Rauber T., Kawakami A. e Cassaro L.

*Departamento de Química
Universidade Estadual de Maringá*

No trabalho, foi utilizado o método do Dietilditiocarbamato de Prata.

Inicialmente foi estudada a estabilidade do complexo Dietilditiocarbamato de Arsênio para definir o tempo de leitura.

Foi estudada a estabilidade das soluções diluídas de Arsênio, quando estocadas em frasco de vidro e de polietileno, e determinado o tempo de estocagem das mesmas.

Foi levantada a curva de calibração que consistiu na seguinte equação:

$$A = 4,84 \times 10^{-5} + 3,25 \times 10^{-1} \cdot C$$

onde A=Absorbância e C=Concentração em ppm, com uma absorvidade molar $\epsilon=2,44 \times 10^4 \text{ l}/(\text{cm} \cdot \text{moles})$.

Observou-se que o complexo se decompõe lentamente, necessitando efetuar as leituras num tempo definido, a partir do início da reação. Por outro lado, verificou-se que a atividade do Arsênio quando estocado em microquantidades é variável, originando uma temperatura e um tempo máximo de estocagem, bem como o tipo de frasco estoque.

Foram realizadas três análises de 101 amostras de água coletada em 101 pontos distintos, cobrindo toda a área do Município de Maringá. As amostragens foram feitas na época do frio, das chuvas e do estio.

Em todas as análises realizadas, observou-se, que a concentração de Arsênio está abaixo do (VMP) *Valor Máximo Permissível* que é de 100×10^{-3} ppm.

I-9

DETERMINAÇÃO DE ÍONS SULFETO, DIMETILSULFETO E DIMETILDISSULFETO EM CONDENSADOS DE INDÚSTRIAS DE PAPEL POR TITULAÇÃO BIAMPEROMÉTRICA

Jaim Lichtig e Maria Olimpia O. Rezende

Instituto de Química – Universidade de São Paulo

Em indústrias de papel, após o tratamento inicial da polpa com sulfeto de sódio, com conseqüente separação da parte sólida, o líquido resultante é aquecido a fim de se concentrá-lo; nessas condições, compostos de enxofre tóxicos e de mau odor escapam para o meio ambiente, como mercaptanas, gás sulfídrico, dimetilsulfeto e dimetildissulfeto. Esses vapores são condensados e analisados a fim de se saber as concentrações dos mesmos. Pelo fato da análise dos mesmos não ser simples, convencionou-se a análise dos mesmos como S total. O presente trabalho determina as concentrações de íons sulfeto, dimetilsulfeto e dimetildissulfeto no condensado, com razoável precisão por titulação biamperométrica. A amostra de condensado foi cedida pela indústria de papel Simão. Uma alíquota foi titulada com I_2O_3 em solução de I^- , usando-se 2 eletrodos de platina de 1 cm^2 cada e 100 mV entre os eletrodos. Com isso, obteve-se a concentração de S^{--} . A seguir, outra alíquota foi tratada inicialmente com HgCl_2 , retendo-se HgS ; em segui-

da a soma de dimetilsulfeto e dimetildissulfeto foi titulada com íons BrO_3^- aplicando-se 300 mV entre os eletrodos. Outra amostra foi primeiramente tratada com Zn/HAc , afim de reduzir dimetildissulfeto a mercaptana. Em seguida, a mistura de mercaptana e sulfeto inorgânico foi tratada com IO_3^- , obtendo-se a mistura de dimetildissulfeto e sulfeto inorgânico. Por diferença com o obtido na titulação inicial de sulfeto inorgânico, determinou-se a concentração de dimetildissulfeto.

Os resultados obtidos foram: sulfeto inorgânico 20 ppm com 3% de precisão; dimetilsulfeto 20,0 ppm com 12% de precisão; dimetildissulfeto com 5% de precisão. No condensado não foi encontrado mercaptanas, pelo seu baixo ponto de ebulição. A concentração de dimetildissulfeto foi 120 ppm. (FAPESP).

I-10

NACIONALIZAÇÃO DO SUBSTRATO UTILIZADO NAS MEDIÇÕES DE H_2S NA ATMOSFERA

Claudio Darwin Alonso, Eduardo Marchiori, Jesuino Romano

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

O método que é amplamente citado na literatura, consiste na passagem de ar sobre uma fita de papel impregnada com sais de chumbo e a concentração de H_2S é determinada em função do escurecimento da mancha formada.

Como a fita é importada, e de alto custo e difícil aquisição, adaptou-se um método de impregnação, baseado em revisão crítica da literatura. Foi desenvolvido um sistema dinâmico próprio para a impregnação, em que a fita passa por uma solução alcoólica de sais de chumbo e imediatamente após por uma corrente de ar e finalmente secada por uma fonte de calor.

Em função da modificação da fita e alterações da amostragem, realizou-se uma nova curva de calibração.

Para tal iniciou-se a geração de atmosferas reprodutíveis de H_2S ao nível de partes por bilhão, as quais apresentaram grandes dificuldades e que foram sanadas com a construção de um gerador próprio de H_2S . A atmosfera produzida foi certificada pelo método do Azul de Metileno, amplamente usado.

Foram feitos estudos sobre o limite mínimo de detecção e a concentração máxima detectável; estabilidade frente a luz, reprodutibilidade com atmosferas geradas e teste de campo com amostragem simultânea em duas fitas.

Após alterações introduzidas, a fita tornou-se mais sensível e precisa.

SOBRE A DETERMINAÇÃO DE POEIRA SEDIMENTÁVEL DA ATMOSFERA

Mary R.S. Silva, Luiz R.M. Pitombo e Sérgio Massaro

Instituto de Química – Universidade de São Paulo

Medidas de poeira atmosférica sedimentável (“dustfall”) tem sido tradicionalmente utilizados tanto para a caracterização global de bacias aéreas como para delimitar o impacto ambiental de determinadas fontes poluidoras.

Embora sua utilização seja atraente devido principalmente ao seu baixo custo, as incertezas associadas aos resultados são grandes, parte delas estando relacionadas a condições locais tais como características do clima e das emissões. Assim sendo, procedimentos-padrão válidos em certos locais apresentam dificuldades ao serem transpostos.

Nos dois últimos anos aplicou-se um método modificado para avaliação deste parâmetro em diversos sítios localizados na área metropolitana de São Paulo. Não só foi avaliado o teor total sedimentado como também a fração volátil do mesmo e em alguns casos foram feitas análises elementares. Os valores totais variam tipicamente de $1 \text{ g.m.}^{-2}\text{mês}^{-1}$ em áreas residenciais a cerca de dez vezes mais em áreas industriais ou junto de vias de alto tráfego. A fração volátil não mostrou nítida variação regular, estando entre 0,25 e 0,5 aproximadamente. Dados parciais relativos aos teores de determinados elementos, como o ferro e o potássio os quais podem ser usados como traçadores de fontes, são também apresentados. (Parcialmente financiado pelo FINEP).

DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE CIANETO EM EFLUENTES

Jaim Lichtig e José Pedro Serra Valente

Instituto de Química – Universidade de São Paulo

O HCN é usado na manufatura de fibras acrílicas, nylon-666 e outros produtos industriais. O NaCN é usado na extração de ouro e prata, assim como na indústria de eletrodeposições. O limite permitido de CN^- em águas de abastecimento público é de 200 ppb. Torna-se necessário a elaboração de métodos sensíveis e confiáveis na determinação do mesmo. O presente trabalho utiliza a determinação por biamperometria que apresenta boa precisão e excelente sensibilidade, bem maior que as determinações por espectrofotometria. O HCN é separado de uma amostra natural por destilação com H_2SO_4 e recolhido em NaOH como recomendado. A esta solução, adiciona-se H_3PO_4 e água de bromo até coloração amarelo persistente sob agitação, ocorrendo formação de CNBr. A seguir, adiciona-se fenol a fim de reagir com o excesso de bromo, borbulha-se nitrogênio, inserem-se 2 eletrodos, adiciona-se 1,0 g de KI e

lê-se a corrente originada (o I_2 é formado pela oxidação de I^- por CNBr). Em seguida, adicionam-se volumes conhecidos de $\text{KIO}_3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, que atua como “padrão” adicionado. Efetuaram-se medidas com 4 séries de concentrações: 796 ppb, 199 ppb, 40 ppb e 10 ppb. Várias determinações de cada série foram efetuadas, obtendo-se as médias, respectivamente; 802 ppb, 198 ppb, 41,8 ppb e 11,1 ppb, com desvios padrões, respectivamente: 3,8%, 4,1%, 4,7% e 10,5%. O método é rápido e mais sensível que os vigentes. (CNPq).

AValiação DA PRODUTIVIDADE PRIMÁRIA E DISPONIBILIDADE DE NUTRIENTES NA BAIJA DE GUANABARA

Angela de L. Rebello, Cássia Ribeiro Ponciano

Departamento de Química da PUC/RJ

O objetivo do presente trabalho constituiu-se em levantar dados das concentrações de nutrientes, oxigênio, pH, salinidade, temperatura e produtividade primária no perfil vertical de uma estação previamente selecionada da Baía de Guanabara. Com isso, pretendia-se obter uma estimativa do potencial produtivo da Baía, das condições de eutroficação das águas e das mobilização e circulação de nutrientes. Realizaram-se nove amostragens entre outubro de 83 e outubro de 84. Os resultados obtidos situam a Baía na faixa de maior produtividade registrada para sistemas naturais. As medidas de nutrientes apresentaram os seguintes valores médios em $\mu\text{mol/l}$: nitrato 9,10; nitrito 0,89; amônia 14,71; fosfato 1,04; silício 7,61. As concentrações de oxigênio na superfície são quase sempre superiores à desaturação, havendo um decréscimo acentuado com a profundidade, o que indica intensa atividade respiratória aeróbica. A produtividade primária foi medida pelo método do oxigênio e o valor médio obtido é da ordem de $460 \text{ mg c.m.}^{-3}\text{h}^{-1}$. Em estudo preliminar de ressuspensão dos sedimentos em água saturada com oxigênio, observou-se rápido consumo do gás, provavelmente devido à oxidação de sulfetos. As concentrações de nutrientes após diversos tempos de incubação revelam que os sedimentos potencialmente podem atuar como uma forte fonte de nitrogênio e fósforo. (CNPq).

MEDIÇÃO DE BENZENO NA ATMOSFERA DE CUBATÃO – AFERIÇÃO DE METODOLOGIA

Claudio Darwin Alonso, Jesuíno Romano,
Maria Helena R.B. Martins

CETESB – Cia. de Tecnologia de Saneamento Ambiental

O benzeno apontado como sério problema no ar de alguns ambientes de trabalho de Cubatão, gerou expectativas

quanto aos níveis a que estaria submetida a população daquela cidade. Em função disto, adaptou-se um método de ambiente de trabalho para medições atmosféricas. Neste método o benzeno é coletado em tubos de carvão ativo e analisado por cromatografia em fase gasosa.

Como o método de ambiente de trabalho foi validado a partir de 13,0 ppm e no ambiente é preciso medir concentrações da ordem de 0,1 ppm, visto que o valor de referências para diversos países é 0,25 ppm, tornou-se necessário testar a validade do método para estas concentrações.

Utilizou-se então a técnica de cela de difusão para gerar atmosferas com teores conhecidos de benzeno. A quantidade de benzeno arrastada foi determinada por pesagem, ao invés de medir-se a altura do líquido no tubo de difusão, sendo uma fração coletada em carvão e analisada por cromatografia.

Obteve-se na aparelhagem utilizada uma vazão total da ordem de 10 litros por minuto (lpm), dos quais aproximadamente 0,1 lpm passavam pela cela de difusão. A variação de massa nesta foi da ordem de 100 µg e os resultados apresentaram uma concordância de cerca de 90% com as respectivas medidas cromatográficas. Deste modo o método fica validado para concentrações ambientais a partir de 0,14 ppm, desde que a amostragem tenha duração de 24 horas e seja feita sob vazão de 0,2 lpm.

I-15

EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE METAIS PESADOS DISTRIBUÍDOS EM DIFERENTES FRAÇÕES GEOQUÍMICAS DE SOLOS E SEDIMENTOS DE CORRENTE

Cláudio Pereira Jordão

Universidade Federal de Viçosa

Embora a análise de solos e sedimentos, via digestão ácida, possa servir como um guia de contaminação metálica, poucas informações podem ser tiradas sobre a biodisponibilidade de metais ou mesmo de sua acumulação por organismos aquáticos. Procedimentos de extração sequencial de metais, associados às diferentes frações geoquímicas de amostras de solos e sedimentos de corrente, devem fornecer dados relevantes para a interpretação dos níveis reais de poluição.

Sendo assim, procedeu-se a extração seletiva das frações metálicas facilmente trocáveis por processos de troca iônica (fração trocável), associadas a carbonatos (fração carbonato), adsorvidas ou co-precipitadas a óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (fração redutível), constituintes de compostos organometálicos (fração orgânica) e associadas às redes cristalinas de argilas e de outros minerais silicatados (fração residual).

As soluções extratoras selecionadas para as diferentes frações em estudo são as que seguem: fração trocável ($MgCl_2$ 1 M, pH 7); fração carbonato ($NaOAc$ 1 M, pH 5); fração redutível ($NH_2OH.HCl$ 0,04M em $HOAc$ a 25% (v/v);

fração orgânica (HNO_3 0,02 M + H_2O_2 a 30%); e fração residual (HF a 40% + HNO_3 conc.). Os níveis metálicos de Zn, Cd, Pb e Cu em cada fração examinada foram determinados por Voltametria de Redissolução Anódica.

O esquema de extração seletiva desenvolvido mostrou que somente uma pequena proporção do teor total metálico das amostras estudadas pode ser removida pelas soluções extratoras normalmente utilizadas para predizer a assimilação de metais por plantas (fração trocável, biodisponível), enquanto que a maioria dos metais examinados foi encontrada sob formas potencialmente biodisponíveis. Dependendo da ocorrência de alterações no ambiente físico-químico nas correntes de águas naturais, tais como modificações no pH, salinidade e potencial redox, essas frações potencialmente disponíveis podem dar origem a espécies químicas disponíveis aos organismos aquáticos. Por isso, elas devem ser consideradas quando se pretende estimar a biodisponibilidade de um metal tóxico particular.

Embora altos níveis metálicos tenham sido encontrados normalmente na fração residual, esta é de secundária importância na disponibilidade metálica aos organismos aquáticos pois somente pelo uso de condições rígidas, por exemplo, ataque com ácidos fortes, é possível liberar os metais de estruturas cristalinas de minerais.

I-16

DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO, POTÁSSIO E FOSFATO EM PLANTAS APÓS EXTRAÇÃO COM SOLVENTE

Matthieu Tubino e José Roberto de O. Torres

*Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas*

Nos métodos usuais de determinação quantitativa de nutrientes em plantas, costuma-se tratar o material previamente seco em estufa, com ácido perclórico, com mistura sulfo-perclórica, etc. Outra opção muito utilizada é a calcinação a 400-450°C. Todos estes procedimentos são demorados e apresentam desvantagens relativas. Desde algum tempo, alguns autores têm tentado desenvolver métodos mais rápidos que liberem quantitativamente os íons do material orgânico. Entre estes podemos citar, por exemplo, o tratamento com ácido clorídrico diluído.

Neste trabalho apresentamos resultados obtidos pelo tratamento, do material seco, com solução água-etanol, a frio e a quente, em tempos variáveis de extração.

Nota-se nos estudos em andamento que é possível realizar uma análise em tempo bem menor que o exigido pelos métodos convencionais, ganhando-se, ainda em comodidade.

Na tabela abaixo podem ser vistos alguns resultados característicos.

	Material extraído	t	Material calcinado
Ca	8,4 ± 0,4	30 ^a	9,0 ± 0,3
K	5,0 ± 0,2	30 ^a	5,0 ± 0,2
P	1,30 ± 0,5	360 ^b	1,35 ± 0,3

Tabela: Teores de cálcio, potássio e fosfato (como P), em porcentagem relativa ao material seco, encontrados após extração com solução álcool-água 20% v/v. Material analisado: folhas de alface. t – tempo de extração em minutos; a – sob refluxo; b – temperatura ambiente.

O potássio e o cálcio foram determinados num fotômetro de chama marca Micronal, mod.B262. O fosfato foi determinado pelo método do azul de molibdênio, a 650 nm, num espectrofotômetro Micronal, mod.B382. (UNICAMP, FINEP, CNPq).

I-17

EXTRAÇÃO DE NÍQUEL POR FASE ÚNICA E RÁPIDA DETERMINAÇÃO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

José Walter Martins e Angelo Capri Neto

*Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas*

No estudo da extração de metais pela técnica de Fase Única, há necessidade de realizar-se a quantificação dos elementos em estudo por absorção atômica. Para isso é necessário evaporar as duas fases, orgânica e aquosa, tratar o resíduo com HNO_3 e HClO_4 para destruir a matéria orgânica presente, o quelante tenoiltrifluoroacetona (TTA), e outros compostos orgânicos, eventualmente adicionados na solução inicial. Nosso trabalho visa agilizar essa parte do processo, através da determinação do metal diretamente nas fases orgânicas e aquosas, por absorção atômica. O método de análise foi desenvolvido especificamente para um estudo em sistemas Fase Única, onde o balanço de material das duas fases é necessário, mas poderá ser usado para determinações em geral com a técnica de Fase Única. O procedimento empregado foi o seguinte: a um certo volume de água adicionamos ácido, solução contendo metal, etanol e solução de TTA em metilisobutilcetona (MIC), formando assim a Fase Única. Ajustamos a acidez (pHFU) e efetuamos a extração. Escoamos a fase aquosa para balão volumétrico de 100 ml e completamos o volume com água; escoamos a fase orgânica para balão volumétrico de 50 ml e completamos o volume com etanol. A determinação do metal é feita então por espectrofotometria de absorção atômica nas duas fases. Como curva padrão para a leitura dessas soluções, fizemos várias extrações em branco (sem o metal) com o mesmo sistema. Após as extrações adicionamos quantidades variáveis de metal às fases orgânicas e aquosas, completando os volumes como já descrito. As curvas padrão obtidas apresentaram boa linearidade para concentrações até 4 mg/l (coeficiente de correlação 0,999), e uma sensibilidade na fase orgânica, aproximadamente duas vezes maior do que na fase aquosa. Testes mostraram que o pHFU em que é feita a extração (na faixa de 3,0 a 6,0) não influi nos valores de extinção lidos, e as curvas permanecem

estáveis por cerca de uma semana. Em sistemas onde a extração seja quantitativa, as fases aquosas são descartadas, e a determinação na fase orgânica pode ser feita por esse procedimento. Obtivemos assim um método bastante rápido (método anterior cerca de 20 horas, presente método 1 hora) para determinação de níquel, por absorção atômica.

I-18

EXTRAÇÃO DOS METAIS ALCALINOS E ALCALINOS TERROSOS PELO ÁCIDO OLEICO DISSOLVIDO EM TOLUENO

Orlando Fatibello Filho e Eduardo F. de Almeida Neves*

*Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos; *Instituto de Química, Universidade de São Paulo*

No presente trabalho investigou-se a tendência à extração dos metais alcalinos (Li(I), Na(I), K(I) e Cs(I) e alcalinos terrosos (Mg(II), Ca(II) e Ba(II)) em forças iônicas 1,0 e 0,5M, respectivamente, com ácido oleico 50% V/V em tolueno.

Os estudos de equilíbrio de extração foram realizados como se segue. Inicialmente determinou-se, por medidas dos valores de pH inicial e de equilíbrio, a "solubilidade" do ácido oleico em tolueno na fase aquosa, agitando-se 25,0 ml desta solução com 25,0 ml de água deionizada durante 30 minutos, a 25°C. Esta determinação como as seguintes foram realizadas em triplicatas. Desta forma, foi possível encontrar a concentração hidrogeniônica na fase aquosa proveniente do ácido oleico da fase orgânica. Em seguida, agitou-se 25,0 ml da solução aquosa do cátion metálico (geralmente usou-se os cloretos destes cátions) com igual volume do ácido graxo em tolueno nas mesmas condições experimentais supracitadas, encontrando-se as respectivas constantes condicionais de equilíbrio de extração (Tabela abaixo).

TABELA I

Constantes condicionais de equilíbrio de extração dos metais alcalinos e alcalinos terrosos com ácido oleico à 50% V/V em tolueno, a 25°C

Cátion Metálico	Força Iônica/M	K_{ext}	pK_{ext}
Ba(II)	0,5	$3,05 \cdot 10^{-11}$	10,52
Ca(II)	0,5	$5,16 \cdot 10^{-12}$	11,29
Mg(II)	0,5	$3,98 \cdot 10^{-14}$	13,4
Cs(I)	0,1	$5,12 \cdot 10^{-15}$	14,29
K(I)	1,0	$9,25 \cdot 10^{-16}$	15,03
Na(I)	1,0	$8,27 \cdot 10^{-16}$	15,08
Li(I)	1,0	$5,26 \cdot 10^{-17}$	16,3

Dos valores das constantes de equilíbrio apresentadas, conclui-se que a extratibilidade decresce do Ba(II) ao Li(I) na ordem apresentada na Tabela.

Agradecemos o apoio financeiro do CNPq (processo nº 40.1349/83) para a realização deste trabalho.

I-19

DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO SISTEMA PARA PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO (ALLSEX)

Nivaldo Baccan, Cristina Ramalho, João Carlos de Andrade e Kenneth Elmer Collins

*Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas*

Já é bem fundamentado o interesse analítico na extração líquido-líquido como técnica de separação, concentração e determinação de íons metálicos, que são extraídos seletivamente e determinados por métodos convencionais diretamente na fase orgânica, após agitação manual em funis de separação. Muitas vezes o processo perde o interesse analítico quando consideramos sistemas químicos que requerem tempos relativamente longos para atingir o equilíbrio das fases e tendo-se em conta que fazemos a agitação manual, processo exaustivo e demorado.

No presente trabalho foi desenvolvido um novo sistema contínuo de extração para ser usado em macro e micro escala, com vantagens sobre o convencional, pois elimina-se o estágio maçante da agitação manual. O procedimento é adequado tanto para solventes mais leves ou com solventes mais pesados que a água. A metodologia inclui o desenvolvimento de um recipiente especial de vidro, onde ocorre a mistura das fases mediante passagem de um fluxo de ar através de tubos de teflon de pequeno diâmetro interno, causando agitação por turbulência. Para isto é usado uma bomba de diafragma ou trompa de vácuo comum. No caso de sistemas químicos nos quais há oxidação de algum reagente pelo próprio oxigênio do ar, o fluxo de ar poderá ser convenientemente substituído por fluxo de nitrogênio ou de outro gás inerte. Outra vantagem mostrada é a possibilidade de se colocar vários dispositivos em série para realizar um grande número de extrações simultâneas, bem como efetuar extrações sucessivas e re-extrações da fase orgânica para a aquosa. A perda do solvente orgânico volátil foi superada pelo uso de um reservatório de solvente, antes do primeiro frasco de extração, de tal modo que o gás de borbulhamento fique saturado com vapores do solvente para compensar possíveis perdas nos primeiros frascos do sistema de extração.

A versatilidade do sistema foi verificada usando-se a determinação de cobre em plantas, por extração com CCl_4 e a determinação de fosfato em fertilizantes, por extração com álcool n-butílico. (CNPq).

I-20

ANÁLISE DE AROMAS VOLÁTEIS DE CAFÉS ARÁBICA E CONILON, POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

Paulo Lauro Correa de Oliveira

Cia. Cacique de Café Solúvel, Londrina

Visando o Controle de Qualidade Industrial, bem como aumentar a confiabilidade das análises sensoriais (degustação), em café crú, tentou-se relacionar qualitativamente, via Cromatografia Líquido-Gás, os compostos "aromáticos voláteis" com a "qualidade da bebida" em lotes de Café Arábica e Conilon, utilizados, como matéria-prima, no processamento industrial do Café Solúvel. As amostras foram preparadas, para degustação, de acordo com a técnica convencional utilizada no comércio brasileiro de café. Certa quantidade de amostra, ou seja, 10 gramas foram colocadas em um frasco erlenmeyer de 250 ml, com 100 ml de água destilada em ebulição. O frasco foi tapado com rolha de borracha e a mistura homogeneizada por 30 segundos. Com seringa especial, previamente aquecida, a qual foi introduzida no frasco, retirou-se 1 cc de volume dos aromas voláteis contidos na fase de vapor (headspace) e injetou-se na unidade de cromatografia de gás da Hewlett Packard - modelo 5840-A, equipada com detectores de ionização de chama e sistema de integração eletrônico. A coluna cromatográfica utilizada foi a de 12% de Carbowax-20M em Chromosorb W-AW 80/100 Mesh - 3,6m - 1/8" D.E. aço inoxidável, com temperatura programada de 80°C a 190°C, na razão de 5°C/minuto. Os cromatogramas obtidos, para as amostras analisadas de Café Arábica (bebida "mole", "dura", "riada" e "rio") e Conilon mostraram diferenças significativas com relação aos compostos "voláteis leves" (ponto de ebulição menor que 100°C). Deste modo, esta técnica poderá servir de suporte analítico para as análises sensoriais (degustação) durante a monitoração diária destes lotes de matérias primas. A técnica é rápida e demonstrou ser reprodutiva.

I-21

SEPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS PROVENIENTES DA LIQUEFAÇÃO DIRETA DO BAGAÇO DE CANA

André R. Cotrim, Ulf F. Schuchardt e José Augusto R. Rodrigues

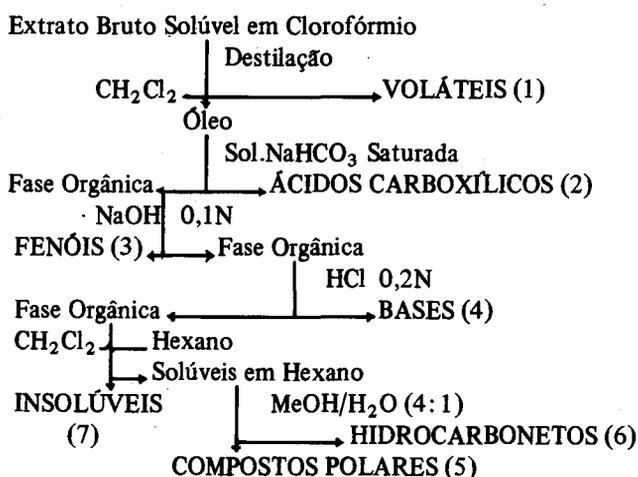
Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Já é bem estabelecido que a hidrogenólise de madeiras e outros materiais ligno-celulósicos produz, em sua maioria, óleos pesados caracterizados pela grande quantidade de compostos oxigenados neutros, ácidos e de caráter fenólico. Vimos tentando separar e caracterizar estes produtos uti-

lizando métodos analíticos diversos: destilação, extração líquido-líquido, cromatografia de coluna e cromatografia gasosa. O processo de separação química pode ser resumido da maneira mostrada na figura 1.

Fig. 1 – Condições de Reação: 15 min à 266°C/70 bar frio

Frações	
1. Voláteis	17,27
2. Ácidos Carboxílicos	11,89
3. Fenóis	21,62
4. Bases	0,58
5. Polares Neutros	5,02
6. Hidrocarbonetos	6,33
7. Insolúveis em Hexano	9,31
8. Outros Resíduos	24,39
	96,41



Todas as frações obtidas são caracterizadas por espectroscopia de IV, RMP, e quanto ao teor de carbono, hidrogênio e oxigênio (microanálise de C/H). As frações de ácidos carboxílicos (2) e fenóis (3) foram analisadas por cromatografia de coluna, mas não foi possível conseguir uma separação efetiva dos seus componentes. As amostras coletadas foram analisadas por IV. A análise dos voláteis (1) foi feita por cromatografia gasosa de alta resolução. Foi possível separar 30 componentes presentes na mistura em quantidades superiores a 0,3%. A análise de duas frações de voláteis, obtidas em reações diferentes, mostrou que são produzidos os mesmos componentes, mantendo-se a identidade da fração, mas no entanto, são perdidas grandes quantidades dos produtos mais voláteis na evaporação do clorofórmio utilizado na extração do óleo bruto. Estes 30 componentes serão caracterizados por espectrometria de massa, utilizando-se um sistema CG-MS.

Conclusão: É impossível obter insumos químicos a partir da hidrogenólise de biomassa bruta; torna-se necessário separar a biomassa em seus componentes (lignina, celulose, hemicelulose, etc. . .) para uma posterior conversão. Podemos desta forma, obter furfural, vanilina, fenóis, xilose, metanol e outros insumos químicos dependendo da natureza da conversão. (FAPESP/FINEP/CNPq).

I-22

“ANÁLISE DE RESINAS EM COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA DE ALTA RESOLUÇÃO ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA (GC/MS)”

Fernando M. Lanças, H.S. Karam e H.M. McNair

**Instituto de Física e Química de São Carlos,
Universidade de São Paulo
Virginia Polytechnic Institute and State University,
Blacksburg, VA., USA*

Um dos fatores limitantes no processamento industrial de combustíveis alternativos (carvão, xisto, biomassa e outros) é o elevado teor de compostos nitrogenados, sulfurados e oxigenados o que os torna insolúveis no solvente de processo. Isto requer um melhor conhecimento da composição química dos produtos da conversão da fonte sólida aos produtos líquidos.

Dando prosseguimento aos nossos estudos da caracterização química das resinas (a fração de polaridade intermediária), desenvolvemos um método de fracionamento desta classe em ácidos – bases – neutros usando uma coluna cromatográfica de troca catiônica em conjugação com uma coluna de sílica gel modificada com hidróxido de potássio. Cada uma destas classes é então injetada em um cromatógrafo de alta resolução, acoplada a um espectrômetro de massa (GC/MS), HP 5995 B.

A separação é efetuada em duas colunas capilares de sílica fundida com 50 metros x 0,25 mm, sendo uma impregnada com SE-52 e a outra com carbowax 20 M. Os resultados da análise mostram que os principais compostos encontrados em resinas foram quinolinas, benzoquinolinas, piridinas, alquil piridinas, fenóis, fenil fenóis carbazóis e indóis. O esquema analítico tem sido aplicado ao estudo de vários combustíveis alternativos.

I-23

FATORES QUE INFLUENCIAM A DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOCORADOS NA CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

A. Del'Acqua, M.L. Ribeiro e C.A. Augusto

*Departamento de Química Orgânica,
Instituto de Química – UNESP*

A degradação de pesticidas organoclorados em seus metabólitos na cromatografia em fase gasosa, tem sido objeto de discussões na literatura. Determinar os diversos fatores que podem promover tal degradação e se possível eliminá-los ou minimizá-los é o objetivo principal de um trabalho que abrange desde a preparação das colunas, empregando técnicas diferentes de impregnação do suporte e empaco-

tamento, até a análise cromatográfica dos pesticidas. Os resultados preliminares obtidos são aqui relatados.

Colunas helicoidais de vidro foram empacotadas com dois tipos de fases estacionárias, 1,5%OV-17/1,95%QF-1 e 4%SE-30/6%QF-1, sobre Chromosorb W.H.P. 100/120, selecionadas em função da resolução dos pesticidas.

A influência da quantidade de lã de vidro, usada nas extremidades da coluna, sobre a degradação do p,p'-DDT, o,p'-DDT e endrin foi verificada trabalhando-se em duas condições extremas: colunas com quantidades de lã de vidro apenas suficiente para reter a fase estacionária e, alternativamente colunas com lã de vidro cobrindo todo o espaço vazio. Na primeira coluna foi observada uma degradação de 1% e na segunda, uma degradação 10 vezes maior para p,p'-DDT. Endrin não apresentou degradação nas duas colunas, enquanto que a degradação de o,p'-DDT decresceu de 1,5% para traços.

O efeito de silanização de colunas prontas e preparadas em nosso laboratório está sendo estudado, assim como comparação entre diferentes materiais do tubo da coluna, como níquel e vidro. (CNPq).

I-24

PROJETO DE CONEXÕES PARA COLUNAS CAPILARES: PROBLEMAS DE INÉRCIA QUÍMICA E VOLUME MORTO

Ricardo Bezerra Coelho, Jari Nobrega Cardoso e Francisco Radler de Aquino Neto

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro

O desenvolvimento de opções nacionais de baixo custo para conexões de capilares de vidro e sílica fundida, é necessário para a popularização da cromatografia com fase gasosa de alta resolução. A inserção em linha, no sistema capilar, de uniões de volume interno "nulo" e atividade reduzida, possibilita a elaboração das diferentes configurações do sistema cromatográfico, necessárias à utilização plena das potencialidades desta técnica. Por exemplo, o emprego de lacunas de retenção de comprimento e diâmetro variáveis, de detectores múltiplos, cromatografia multidimensional, conexão direta em "acoplamentos hifenados", fases mistas e adaptação de extremidades flexíveis a colunas capilares de vidro.

Seis modelos de conexões foram testados sendo comparados quanto ao custo, durabilidade, confiabilidade, facilidade de emprego, inércia, perda de resolução, acesso no mercado nacional e faixa de aplicação em função das condições de cromatografia. Nenhum tipo reúne todas essas qualidades, restando ao usuário selecionar o que mais lhe convier. (FINEP, CNPq).

I-25

ELABORAÇÃO DE COLUNAS CAPILARES DE FASE ESPESSA (5 μ m) PARA ANÁLISE DE GASES E AROMAS

Neilson Fabiano da Silva, Francisco Radler de Aquino e Jari Nóbrega Cardoso

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro

O emprego de colunas capilares de fase espessa (aproximadamente 5 μ m), permite a execução de análises de gases e substâncias voláteis, em cromatografia com fase gasosa, sem ser necessário recorrer a temperaturas abaixo de 40°C. Além de elevar o fator de capacidade (k), a fase espessa permite a introdução de maiores volumes de amostra sem perda sensível na resolução.

A elaboração de colunas capilares de vidro ou sílica fundida com fase estacionária em filme espesso, é dificultada pela viscosidade elevada das soluções empregadas na deposição estática do filme, para colunas convencionais com P.I. 0,2 a 0,3mm. Esse problema é facilmente contornado limitando o comprimento dos capilares a 20m, e conectando tantas colunas quanto forem necessárias para a obtenção do k desejado. As fases estacionárias que melhor se prestam para este tipo de coluna capilar são metilsilicones apolares (p.ex. SE-54 e PS-225), os quais uma vez depositados no interior do capilar são imobilizados via radical livre. Exemplos de análises com uma coluna de 40m de comprimento ilustram a caracterização de aromas de café, gases de reação, gás natural e cargas petroquímicas voláteis. (FINEP, CNPq).

I-26

DESENVOLVIMENTO DE COLUNAS CAPILARES DE CROMATOGRÁFIA GASOSA CONTENDO PENEIRAS MOLECULARES COMO FASE ESTACIONÁRIA, E SUA APLICAÇÃO NA ANÁLISE DE NAFTAS DE PETRÓLEO

Ináí M.R. de Andrade Brüning

Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES) – Petróleo Brasileiro S/A (PETROBRÁS)

A determinação dos teores de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos em naftas de destilação direta, reformadas e hidroprocessadas constitui uma necessidade básica na indústria do petróleo. Os métodos clássicos ou são muito demorados (FIA, P.O.N.A.) ou demandam aparelhagem dispendiosa, tal como espectrômetros de massa não disponíveis em refinaria. A alternativa de empregar ou combinar colunas capilares de alta resolução, com programação

de temperatura e, às vezes, até de vazão, além de ser demorada, também apresenta limitações de resolução de alguns componentes individuais e de faixa de ebulição das amostras. Para contornar esses problemas, passou-se a utilizar colunas cromatográficas recheadas com peneiras moleculares 13X, que realizaram as análises em cerca de uma hora; porém limitavam os destilados à temperatura máxima de 185°C, necessitavam desaromatização prévia da amostra, e exigiam aparelhagem que alcançasse temperaturas de coluna superiores a 400°C, o que constitui limite acima do normalmente encontrado em cromatógrafos comerciais.

O presente trabalho desenvolveu uma técnica de recobrimento de colunas capilares com peneiras moleculares, que permitiu analisar naftas até ponto de ebulição de 200°C, rapidamente (18 minutos), com programação de temperatura de coluna até 380°C e com resolução e eficiência superiores.

Por meio da avaliação de diversas peneiras moleculares comerciais, foi possível combiná-las, de modo a se obter a separação dos hidrocarbonetos aromáticos, dispensando a desaromatização preliminar da amostra. Estudaram-se peneiras moleculares 13X e 10A, e os melhores resultados foram obtidos com mistura contendo 50% em peso de cada tipo. A técnica de recobrimento mostrou-se repetitiva e de fácil execução, utilizando suspensão de peneiras moleculares em partículas de tamanho na faixa de 0,5 a 1,5 μ , em misturas de metanol-água (1:1), com concentração de sólidos de 1 a 3% em peso/volume.

Utilizaram-se tubos capilares metálicos de 0,5 mm de diâmetro externo e de diversos comprimentos. O melhor compromisso entre resolução, tempo de análise e comprimento de coluna foi obtido com colunas de 20 metros de extensão.

O cromatógrafo Perkin Elmer 900, dotado de detector de ionização de chama de hidrogênio, foi empregado com razão de partição de 1/500, para quantidades de amostra entre 0,2 e 0,5 microlitros. As análises forneceram resultados de hidrocarbonetos parafínicos normais, ramificados e cíclicos, segundo os números de átomos de carbono. A repetibilidade variou entre ± 1 e 3%, e a exatidão foi da ordem de $\pm 5\%$.

I-27

“TEMPOS DE RETENÇÃO: UM MÉTODO PARA AUMENTAR A CONFIABILIDADE”

Antonio Luiz Pires Valente

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

O parâmetro fundamental para a Análise Qualitativa em Cromatografia é o Tempo de Retenção, t_R , o qual é afetado por muitas condições experimentais (estabilidade de temperatura da coluna e dos fluxos de gases, concentração da amostra, tipo de coluna, do modo de injeção e sua reprodutibilidade). No caso do uso de cromatógrafos convencionais, principalmente no modo de temperatura programada, o problema se agrava, pois aos desvios oriundos da flutua-

ção das condições do aparelho somam-se erros determinados. Uma seqüência de operações comum, que impõe erros sistemáticos sobre os tempos de retenção é: injetar a amostra e, seqüencialmente, acionar o programador de temperatura, um registrador e um integrador (quando o integrador não é gráfico). No nosso trabalho com compostos halogenados derivados de hidrocarbonetos tivemos este tipo de problema. Mesmo otimizando a seqüência de operações os menores tempos de retenção de 11 cromatogramas flutuavam em 16% (desvio relativo). Na impossibilidade de melhorar experimentalmente tais resultados, desenvolvemos uma sistemática matemática simples, que foi processada por microcomputador, com a qual conseguimos diminuir consideravelmente os desvios dos t_R dos primeiros picos; os resultados foram muito melhores para os picos mais tardios, como se deve esperar. O método usado baseia-se em eliminar os erros sistemáticos, calculando-se um parâmetro DT, que é a diferença entre os tempos de retenção da amostra e o t_R de um padrão interno à ela e que elua na região de boa reprodutibilidade do eixo dos t_R . Em função das nossas necessidades experimentais (curvas de log de retenção versus propriedade dos compostos), o parâmetro DT não pode ser utilizado, pois ocorrem valores negativos. Por isto, após rejeitar valores dos DT, usando o Teste t de Student, o conjunto gerado foi utilizado para seleção dos respectivos t_R , os quais também foram submetidos ao Teste t para rejeição; com estes t_R (de maior reprodutibilidade) pudemos calcular os logaritmos e parâmetros como a Retenção Relativa para, satisfatoriamente, gerar critérios de identificação com curvas do tipo das acima comentadas.

Nossos resultados são adequados para as nossas amostras, pois, tratam-se de soluções de padrões. Atualmente está em estudo a simulação de dados de retenção, sobre os quais imporemos desvios e erros sistemáticos conhecidos para, posteriormente, aplicar a sistemática acima descrita e verificar se existe bom retorno aos dados originais. Confirmada esta hipótese trabalharemos no desenvolvimento de “software” de utilização genérica, que possa ser processado por micros com recurso de impressão e memória periférica, onde se possam gerar arquivos de dados.

I-28

SELEÇÃO DE COLUNAS PARA USO EM CLAE E μ CLAE, BASEADA EM FATORES ECONÔMICOS

Maria Aparecida F. de Lima, Pierina S. Bonato, Carol H. Collins e Kenneth E. Collins

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) que emprega técnicas de fase reversa é, sem dúvida, a que maior interesse tem despertado nos últimos anos. Para o Brasil sua importância tem ainda maior significado devido ao uso de

solventes mais baratos, incluindo a possibilidade do emprego da água como componente da fase móvel.

Visando proporcionar uma maior economia de solventes e de material de recheio, foram empregadas colunas recheadas em nosso laboratório, com técnica por nós desenvolvida, em uma série de experimentos, variando-se alguns parâmetros que podem afetar o custo de um trabalho de rotina, tais como, o diâmetro das partículas e as dimensões da coluna.

Os diâmetros das partículas empregadas foram de 3, 5 e 10 μm , usando sempre o mesmo tipo de recheio, à base de sílica, com partículas porosas, de fase estacionária quimicamente ligada, com cadeias de hidrocarbonetos de 18 átomos de carbono (octadecilsilano - ODS). As dimensões das colunas usadas foram 5, 10, 15, 20 e 25 cm de comprimento, e diâmetros internos de 4,6 mm (para CLAE) e 1 mm (para μCLAE).

Para estas colunas foram otimizadas as vazões da fase móvel e, posteriormente, determinadas as suas eficiências (em termos de número de pratos teóricos), fatores de seletividade e resolução, usando-se a mesma mistura sintética.

Os resultados foram comparados com os obtidos, em mesmas condições cromatográficas, usando-se colunas importadas já recheadas. Uma redução no tamanho das partículas, comprimento da coluna e diâmetro interno proporciona separações rápidas e de grande economia, tanto nas quantidades de solventes como na de material de recheio. (FAPESP, Dow Química S.A.)

I-29

“DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA O FRACIONAMENTO DE COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS EM COMPOSTOS ÁCIDOS, BÁSICOS E NEUTROS”

H.S. Karam, Eliane M. Soares e Fernando M. Lanças

*Instituto de Física e Química de São Carlos,
Universidade de São Paulo*

A extrema complexidade dos combustíveis alternativos (carvão, biomassa, xisto, etc.) tem dificultado seu processamento em escala comercial. Mesmo um pré-fracionamento por cromatografia líquida de adsorção em coluna de sílica, alumina ou florisil, tem-se mostrado insuficiente para a caracterização química de amostras tão complexas. Uma alternativa que mostrou-se bastante útil no caso de carvões refinados por solventes (SRC) é um fracionamento do SRC em compostos ácidos, básicos e neutros (geralmente por extração com solventes) para sua posterior identificação por métodos cromatográficos, espectroscópicos e outros.

Uma tentativa em aplicarmos os métodos da literatura no fracionamento de SRC obtido de carvões brasileiros, assim como aos produtos de liquefação de bagaço de cana, mostrou-se infrutífera. Em face a isto, desenvolvemos um método cromatográfico, usando duas colunas preparativas

de vidro, uma empacotada com resina catiônica e a outra com Si/KOH.

Usando-se mais de uma centena de padrões comumente encontrados em combustíveis alternativos, desenvolveu-se um esquema de eluentes apropriado para tal caracterização, coletando-se frações de volume apropriado. A eficiência da separação preparativa foi monitorada, analisando-se o conteúdo de cada frasco em um GC/MS HP 5995 B, munido de uma coluna capilar de sílica fundida (50m x 0,25 mm) impregnada com carbowax 20 M.

O método desenvolvido foi aplicado à caracterização química de produtos de liquefação de carvão, bagaço e cana, e de outros combustíveis alternativos.

I-30

DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

Jailson B. de Andrade, Pedro A. de P. Pereira
e Antonio H. Miguel

*Departamento de Química da Pontifícia Universidade
Católica do Rio de Janeiro*

Um protocolo analítico simples, rápido e exato, foi desenvolvido para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em aerossóis atmosféricos. O protocolo envolve o tratamento do material particulado (em pó ou sobre um filtro) com 10 ml de diclorometano (DCM) em banho de ultrassom durante 50 minutos, filtração e ressonância do material particulado (MP) com outra porção de 10 ml de DCM, durante 20 minutos, seguido de nova filtração e lavagem. Os filtrados são então evaporados em fluxo de nitrogênio, a temperatura ambiente, até cerca de 0,3 ml, sendo então retomados com 3 ml de ciclohexano (CX). Neste ponto são feitas quatro extrações líquido/líquido de 5 minutos cada com 1 ml de N,N-Dimetilformamida (DMF) para separar os hidrocarbonetos alifáticos dos HPAs. As fases DMF são juntas e colocadas em fluxo de nitrogênio para evaporar algum CX que tenha passado para a fase DMF. O volume é então completado para 5 ml com clorofórmio. A determinação dos HPAs é feita por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando um detector de fluorescência com $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$ fixo em 250/370 nm. Foi utilizado gradiente de eluição de acetonitrila (MeCN) e água ($t = 0$ min, MeCN = 40%; $t = 20$ min, MeCN = 100%; mantendo-se isocrático-100% MeCN até 25 min, voltando para MeCN = 40% em $t = 35$ min) a vazão de 0,9 ml/min. A calibração do sistema de CLAE foi feita utilizando o padrão líquido de HPAs do NBS, SRM 1647, diluído com MeCN 200 ou 300 vezes. O protocolo foi avaliado analisando-se o pó padrão de material particulado atmosférico do NBS, SRM 1649. Os resultados médios e desvio padrão obtidos para seis alíquotas do pó padrão foram:

	FLT	BaA	BaP	BgP	IND
VALORES CERTIFICADOS (NBS)	7,1±0,5	2,6±0,3	2,9±0,5	4,5±1,1	3,3±0,5
VALORES OBTIDOS	6,2±0,4	2,2±0,1	2,7±0,4	6,7±0,4	3,6±0,2
	PHE	PYR	CRY	BbF	BkF
VALORES NÃO CERTIFICADOS (NBS)	4,5±0,3	6,2±0,2	3,6±0,2	6,2±0,3	2,1±0,1
VALORES OBTIDOS	4,8±0,9	5,8±0,4	3,5±0,2	4,5±0,7	1,7±0,4

Os valores obtidos comparam-se em precisão e exatidão com os valores do certificado. Entretanto, o procedimento descrito acima é mais simples, rápido e de baixo custo que o utilizado na certificação pelo NBS.

FINPE e CNPq, J.B.A. é bolsista da CAPES e Prof. do Instituto de Química da UFBA e do CENTEC-Ba.

Endereços Permanentes:

*Universidad Nacional de Panama-Facultad de Química.

**Universidad Nacional Autónoma de México-Centro de Estudios Nucleares.

I-31

ANÁLISE CROMATOGRÁFICA POR PARTIÇÃO-EXCLUSÃO DE ÍONS DE ALGUNS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Gilberto Molinar Pineda*, M. Guadalupe Albarrán Sánchez** e Carol H. Collins

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Estudou-se o comportamento cromatográfico de aproximadamente trinta ácidos carboxílicos cujos tempos de retenção foram determinados com relação ao ácido acético. Avaliar-se como estes tempos de retenção relativos foram afetados pela identidade da resina de troca catiônica usada e pela variação do pH do eluente.

O mecanismo de separação utilizado foi o de partição-exclusão de íons. Para aplicar este processo, foram usadas colunas de cromatografia líquida empacotadas com duas diferentes resinas de troca catiônica, tipo porosa. Uma coluna foi de 100 x 0,55 cm (d.i.), empacotada com resina AG50W x8 (Bio Rad), com o diâmetro de partícula < 37 µm. Com esta coluna alcançou-se uma pressão de 0,9 MPa. A outra coluna, de 25 x 4,6 cm (d.i.) foi empacotada com a resina Aminex A5 (Bio Rad), com diâmetro de partícula de 13 ± 2 µm e apresentou uma pressão mais alta (até 10 MPa).

O uso da coluna de Aminex A5, com vazão de fase móvel de 0,25 ml min⁻¹ resultou em tempos de retenção menores do que os observados com o AG50Wx8, usando uma vazão de 0,36 ml min⁻¹.

O uso de ácido mineral como eluente facilita a separação dos ácidos moderadamente fortes, sendo que os seus tempos de retenção aumentaram com o valor do pH.

Os resultados mostraram que a ordem de eluição dos ácidos está, de uma maneira geral, correlacionada com os seus valores de pK_a em ambas as colunas testadas, sendo que mudanças no pH podem inverter a ordem de eluição em alguns casos. (SUBIN, CAPES, CNPq).

I-32

MECANIZAÇÃO DE CROMATOGRAFIA POR TROCA IÔNICA

Giovani Salviano Melo*, Carol H. Collins

**Depto de Engenharia Química – Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas*

Este trabalho tem a finalidade de aperfeiçoar o método convencional de análise cromatográfica por troca iônica, através de uma modificação do sistema utilizado, afim de que se mantenha a vazão constante e se padronize a amostragem e a temperatura da coluna, visando reduzir o erro aleatório provocado pelo analista e os dispositivos utilizados.

Para estas finalidades, projetou-se e construiu-se uma bomba peristáltica de boa eficiência e de vazão constante que permitiu o seu uso em análise demoradas. Após o controle de vazão, projetou-se e construiu-se também uma válvula de injeção cromatográfica que permitiu padronizar as amostras, diminuindo a parte morta de eluente e isolando a resina de troca iônica. Para controlar a temperatura, construiu-se uma coluna cromatográfica com circulador de água que, acoplado a um banho termostático, permitiu manter o sistema termicamente estável. Todo este sistema foi testado e pode ser empregado em qualquer tipo de análise que envolva separação de espécies aniônicas ou catiônicas.

As modificações introduzidas no sistema utilizado no método convencional de análise melhoraram a sensibilidade e o processamento da análise e também viabilizaram o processo para análise de rotina. Os resultados mostraram um desempenho ótimo do sistema com respeito à estabilidade, reprodutividade, simplicidade e eficiência. (CAPES-PICD).

IDENTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES RADIOMARCADAS EXTRAÍDAS DAS FORMAS β DAS FTALOCIANINAS DE COBALTO E ZINCO IRRADIADAS

Isabel Cristina Sales Fontes Jardim,
Carol H. Collins e Kenneth E. Collins

*Instituto de Química – Universidade Estadual
de Campinas*

Este trabalho tem como objetivo determinar o número e a identidade das espécies radiomarcadas extraídas da forma β da CoPc e ZnPc. Para isto, acoplou-se o método cromatográfico de troca iônica com o método espectrofotométrico e dividiu-se o trabalho em duas etapas, uma usando soluções radioativas extraídas das formas β das ftalocianinas metálicas irradiadas (β -*MPc) e outra usando soluções não radioativas do $\text{CoCl}_2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

O trabalho cromatográfico foi feito em colunas de vidro contendo resinas de troca catiônica, AG50Wx8, na forma H^+ ou de troca aniônica, AG1x8, na forma Cl^- , e as seguintes seqüências de eluentes: H_2O , $\text{HClO}_4 \cdot 1\text{M}$, $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{M}$, e $\text{HClO}_4 \cdot 3\text{M}$ ou H_2O , $\text{NaCl} \cdot 1\text{M}$ e $\text{CaCl}_2 \cdot 1\text{M}$. Os resultados obtidos com colunas catiônicas mostraram que a maior parte da radioatividade foi eluída com $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{M}$ em uma seqüência e com $\text{NaCl} \cdot 1\text{M}$ em outra. Usando-se colunas aniônicas, não se encontrou nenhuma espécie aniônica nas soluções extraídas da β -CoPc, enquanto que as soluções extraídas da β -ZnPc pareceram conter uma pequena quantidade de alguma espécie aniônica.

Em uma segunda etapa, submeteram-se as soluções de CoCl_2 e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, não radioativas, à análise cromatográfica com resina catiônica, eluindo com a seqüência: H_2O , $\text{NaCl} \cdot 1\text{M}$ e $\text{CaCl}_2 \cdot 1\text{M}$. Paralelamente, preparou-se várias referências de 8 ml, que consistiam de 1 ml da solução de amostra e 7 ml de cada um dos eluentes utilizados. Para se obter soluções coloridas para as medidas espectrofotométricas, fez-se a complexação do Co^{2+} e Zn^{2+} , contidos tanto nas soluções de eluição quanto nas de referência, respectivamente com α -nitroso- β -naftol e com ditizona. Comparando-se os espectros das soluções não radioativas eluídas das colunas cromatográficas com os das soluções de referência, verificou-se que o Co^{2+} ou o Zn^{2+} são eluídos com $\text{NaCl} \cdot 1\text{M}$, o mesmo eluente que arrastou a maior parte da radioatividade contida nas soluções extraídas das β -*MPc. Portanto, concluiu-se que as espécies extraídas da β -CoPc e da β -ZnPc são respectivamente, o Co^{2+} e o Zn^{2+} . (FAPESP, CNPq).

ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE COMPLEXOS DE MICOBACTINA COM ALGUNS METAIS

Carol H. Collins e John MacCordick*

*Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas
*Laboratoire de Chimie Nucleaire,
CNRS, Strasbourg, França*

As micobactinas consistem de uma família de siderotoxinas de interesse biológico que se complexam com vários metais. Estes produtos têm estabilidades e propriedades químicas e biológicas diferentes. As micobactinas de Fe(III) são consideradas essenciais à vida de algumas bactérias, uma vez que lhes é atribuído a função de transportadora de ferro através da parede da célula lipofílica de soluções lipofóbicas.

Ao estudar a estabilidade, bem como outras propriedades químicas de novos complexos metálicos das micobactinas, verifica-se a necessidade de desenvolver um método analítico rápido que permita distinguir entre as micobactinas complexadas com metais e as livres, bem como os possíveis produtos de decomposição.

Aplicou-se a cromatografia em camada delgada a esta análise, variando-se a identidade da fase estacionária e a polaridade da fase móvel, porém mantendo-se uma alta porcentagem de solvente lipofílico para assegurar a solubilidade da micobactina. Usando as melhores condições estabelecidas para cada complexo, a estabilidade em soluções ácidas ou neutras das micobactinas tipo S, contendo H^+ , Fe^{3+} , Cr^{3+} e V^{5+} como íons centrais, foram investigadas. Os resultados foram correlacionadas com as previsões de estabilidade calculadas a partir da geometria destes complexos. (CNPq, FAPESP, IN2P3).

I-35

SELEÇÃO E PADRONIZAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA O ESTUDO DE ESTABILIDADE DA FENILBUTAZONA EM MEDICAMENTOS

Maria Inês Rocha Miritello Santoro,
Maria Palmira Daflon Gremião,
Erika Rosa Maria Hackmann e João Fernandes Magalhães

*Departamento de Farmácia – Faculdade de Ciências
Farmacêuticas da Universidade de São Paulo.*

Apesar da existência de vários antiinflamatórios e analgésicos não esteroídicos sintetizados mais recentemente, a fenilbutazona (I) continua sendo largamente empregada na terapêutica. Este fármaco, sob determinadas condições, às quais os medicamentos estão expostos dá origem a vários

produtos de decomposição. Considerando que, no Brasil existem inúmeras especialidades farmacêuticas contendo (I) associada a outros fármacos, esta pesquisa teve como objetivo principal estudar sua estabilidade nestas formulações. Nas condições normais de armazenagem a (I) pode, por oxidação e hidrólise, dar origem a diversos produtos de decomposição. Entre os vários compostos forma-se o hidrazobenzeno que é rapidamente oxidado a azobenzeno (II). Desta maneira, um método analítico que permita detectar (II) pode indicar alteração do medicamento. Com o propósito de estabelecermos uma metodologia analítica rápida, simples e eficiente para a detecção de (II), foi padronizado um método por cromatografia em camada delgada. Algumas fases móveis e reveladores foram testados com a finalidade de estabelecerem-se as condições ideais de análise. Foram empregadas placas de vidro de 20 cm x 20 cm, recobertas com camadas de 0,25 mm de sílica gel GF - 254 Merck (tipo 60) e testadas as seguintes fases móveis: (A) ciclo-exano-acetona-ácido acético (80: 20: 2); (B) amônia (26%) - 2 - propanol-tolueno (10: 60: 30) e (C) ácido acético (30%) - 1-butanol - água (20: 60: 20). Os reveladores usados foram: iodo metálico e luz ultravioleta a 254 e 366 nm. As melhores separações e visualização mais nítida foram obtidas com as fases móveis (A) e (B) e iodo metálico como revelador. A quantidade mínima detectável de (II) é 2 µg. Drágeas contendo (I) foram mantidas a 50 e 100°C por um período de tempo de até 4 meses. De tempos em tempos, as amostras foram retiradas da estufa, tratadas com metanol e após filtração, cromatografadas nos sistemas selecionados em comparação com padrões de (I) (5 µg/µl) e (II) (1 µg/µl) dissolvidos em metanol, e amostra não submetida ao aquecimento, tratada da mesma maneira. Os hRf de (I) e (II) na fase móvel (A) são 33 e 66 e, na fase móvel (B): 60 e 88, respectivamente. Concluímos que o método de identificação proposto é rápido, simples e eficiente, tornando possível a detecção de pequenas quantidades de (II), indicando alterações na estabilidade do produto farmacêutico.

II-1

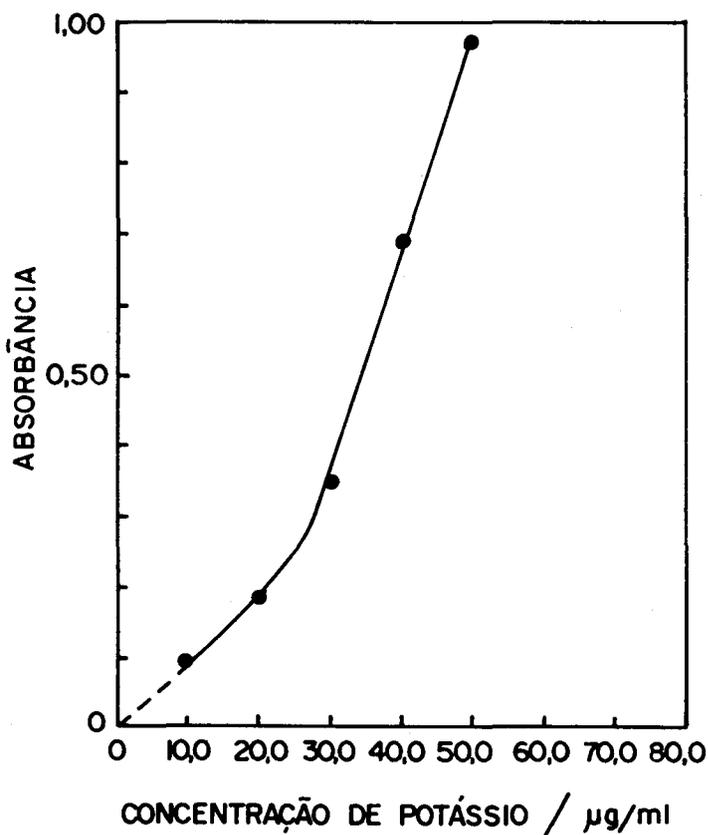
DETERMINAÇÃO TURBIDIMÉTRICA DE POTÁSSIO COM TETRAFENILBORATO DE SÓDIO

Matthieu Tubino e José Roberto de Oliveira Torres

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Embora a utilização do tetrafenilborato de sódio, para a determinação qualitativa e quantitativa do potássio tenha iniciado há mais de 30 anos, surpreendentemente, não se encontra na literatura, referências sobre um método turbidimétrico geral adequado para a dosagem deste cátion. A única citação encontrada refere-se à análise turbidimétrica estimativa do potássio, com tetrafenilborato, em fertilizantes. Neste caso somente se verificou linearidade acima de 50 ppm. Assim sendo, resolvemos iniciar estudos no senti-

do de desenvolver um método geral. Os resultados inicialmente obtidos mostram uma boa linearidade entre, aproximadamente, 20 e 50 ppm de potássio. O comprimento de onda usado é de 420 nm. Para a precipitação utiliza-se 5,0 ml de solução aquosa de tetrafenilborato a 2%, para um volume final de 55,0 ml, num pH aproximadamente 6. A curva mostrada foi construída a partir de dados obtidos com o uso de uma cela de vidro de 0,500 cm de caminho óptico. O aparelho utilizado: espectrofotômetro ZEISS Mod. PMQ II. (UNICAMP, CNPq).



II-2

COMPARAÇÃO DE DOIS MÉTODOS DE DISSOLUÇÃO DE AMOSTRAS DE PLANTAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO E EMISSÃO ATÔMICA

Cora C. Campos, Andréa L.M. Geyer, Josino C. Moreira* e Adilson José Curtius

*Departamento de Química da PUC/RJ - UFRJ e FIOCRUZ**

Uma etapa crítica na determinação de elementos em plantas por espectrofotometria de absorção e emissão atômica na chama é a dissolução da amostra. Elementos podem ser perdidos por evaporação ou enriquecidos por contaminação. Foram comparados dois métodos de dissolução de amostras. Em um deles (Método A) a amostra é seca, cal-

cinada e as cinzas são dissolvidas em uma mistura de ácidos. No outro (Método B), são feitos tratamentos com ácidos antes e após a dissolução. Método A: Pesam-se 5,0g de amostra seca numa caçarola de porcelana e deixa-se esta porção por 4 horas a 80-100°C; calcina-se a mesma a 500-550°C por 2 a 3 horas. As cinzas são dissolvidas em uma solução ácida (HCl, HNO₃, H₂O - 1:1:8). Em seguida a solução é aquecida até a ebulição e filtrada. Método B: Pesam-se cerca de 2,0g de amostra em uma caçarola; deixa-se esta porção em estufa por 24 h a 105°C. Adicionam-se 10 ml de ácido nítrico e deixa-se a amostra em digestão a frio por 6h, aquecendo-se após em banho de areia até a secura. Calcina-se a 500°C por 8-10 h. As cinzas são dissolvidas em 10 ml de ácido nítrico concentrado e adicionam-se, a seguir, 5 ml de ácido fluorídrico evaporando-se até quase a secura e juntam-se gotas de perhidrol até a solução permanecer clara. A solução é, então aquecida; adicionam-se 2 ml de ácido clorídrico e continua-se o aquecimento, até que os vapores nitrosos se desprendam totalmente. A seguir a solução é filtrada. Cinco alíquotas do padrão Orchard Leaves (NBS nº 1571) foram analisadas após o tratamento pelos dois métodos, sendo que K foi determinado por fotometria de chama e Mg, Ca, Cu, Fe, Mn e Zn foram determinados por absorção atômica na chama. Pelo método A, os valores encontrados diferiram em menos de 20% dos valores certificados, enquanto que pelo método B diferiram em menos de 15%. Os desvios padrões relativos variaram de 2 a 10% e de 4 a 15% nos métodos A e B, respectivamente. De uma maneira geral, as determinações pelo método A apresentaram exatidões e precisões um pouco superiores ao método B, mas para a maioria dos estudos esta diferença não recomenda o método A que é mais caro e demorado. Testes de recuperação aplicados à soluções resultantes pelos dois métodos de dissolução mostraram também a ausência de interferência nas determinações. (CNPq, FINEP, CAPES).

II-3

PADRONIZAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS DE NATUREZA CATIONICA NO ETANOL

Carmem Lucia da S. Branquinho e Arly Pereira de Souza

Instituto Nacional de Tecnologia - Rio de Janeiro

Foram estudadas as melhores condições analíticas para determinação simultânea de cálcio, chumbo, cobre, cromo, ferro, manganês, potássio e zinco em álcool etílico anidro e hidratado por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando forno de grafite. Esta técnica apresenta uma gama de vantagens em relação à atomização na chama, das quais destacam-se: o aumento de sensibilidade e do limite de detecção para os elementos analisados, evitando, assim, a pré-concentração das amostras; maior reprodutibilidade e precisão analítica, observando-se um desvio padrão máximo de 0,5% numa faixa de concentrações metálicas de 2×10^{-3} até 1 ppm.

Foram analisadas amostras de álcool de diferentes especificidades (ex.: comercial, pró-análise e combustível) com teores alcoólicos variando entre 92,7% e 99,8%. Não foi constatada influência da variação do grau alcoólico sobre a sensibilidade das determinações. Também não foram registrados quaisquer fenômenos de interferência de um elemento químico na análise de outro.

As curvas de calibração (método das adições) apresentaram boa linearidade, mostrando que a lei de Lambert-Beer foi obedecida para todos os cátions na faixa de concentrações analisada.

Foram padronizados os parâmetros experimentais para aplicação deste método no controle de qualidade do álcool etílico anidro e hidratado, quanto às impurezas de natureza cationica.

II-4

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE VANÁDIO COM ÁCIDO SALICÍLICO EM MEIO SULFÚRICO

Anna Cristina P. Baptista e
Henrique A. de Salles Andrade

Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

O ácido salicílico tem sido usado em determinações espectrofotométricas de diversos metais. Em meio sulfúrico concentrado já foram desenvolvidos métodos de análise espectrofotométrica para nióbio, titânio e tungstênio. O presente método é baseado na formação de um complexo amarelo-esverdeado de vanádio-ácido salicílico pela adição de uma solução sulfúrica de ácido salicílico a uma solução de vanádio em ácido sulfúrico concentrado. O complexo apresenta um máximo de absorção em 390-420 nm e o comprimento de onda utilizado para as medições foi 400 nm. A concentração final do ácido salicílico foi de 0,10g/ml de solução. A lei de Lambert-Beer é obedecida no intervalo de 2,0 - 50 µgV/ml. A absorvidade é igual a $1,17 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \text{ .cm}^{-1}$, com uma sensibilidade de 0,19 µgV/ml/1% Abs e um desvio padrão de 0,01. Na pesquisa de interferentes foram investigados 34 ions; Nb, Ti, W, Mo, Re e Pd interferem e devem ser previamente separados. O método é simples, rápido, livre de influências de pH, utiliza reagentes de baixo custo facilmente encontrados no mercado, apresenta boa reprodutibilidade, poucos interferentes e ampla aplicabilidade.

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE TRAÇOS DE FERRO(III) USANDO EXTRAÇÃO COM O ÁCIDO N-PIVALOIL-p-Cl-FENILHIDROXÂMICO EM CLOROFÓRMIO

Nivaldo Baccan e José Walter Martins

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

O ácido N-pivaloil-p-Cl-fenilhidroxâmico (APFH-Cl) foi inicialmente introduzido como reagente analítico para a extração e determinação espectrofotométrica de vanádio(V) e titânio(IV). A aplicação analítica do APFH-Cl foi posteriormente estendida para a determinação de cobre(II). No presente trabalho o reagente proposto foi usado para desenvolver um novo método para a extração e determinação espectrofotométrica de ferro(III) baseado na formação de um complexo de cor alaranjado e de estequiometria 1:3 (Fe: APFH-Cl), quantitativamente extraído em clorofórmio a partir de uma fase aquosa em pH de 3 a 10, com 5 minutos para equilíbrio de fases. O complexo apresenta uma absorção máxima em 410nm com uma absorvidade molar de $4,0 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. A lei de Beer é obedecida no intervalo de 2-10 μg Fe(III)/ml e, a sensibilidade, definida por Sandell, é de 0,014 μg Fe(III)/cm². O efeito de diversos íons foi estudado depois de estabelecidas e otimizadas todas as variáveis de extração e o resultado mostrou que um grande número de íons são tolerados. Considerando-se que o íon Mn(II) foi o que apresentou o menor efeito interferente, o método foi aplicado para a extração e determinação de ferro em piroluzita(MnO₂), sendo que para uma amostra do minério o teor encontrado por espectroscopia de absorção atômica foi de 0,236% de ferro e a mesma amostra teve como resultado 0,235% de ferro pelo método aqui proposto.

II-6

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE Co NA PRESENÇA DE Ni, Mn E Zn

Roberto Tokoro e Denise Alves Fungaro

Instituto de Química da USP

Moléculas com orbitais π deslocalizados, como a 2,2'-dipiridila, estabilizam estados de oxidação baixos e esta propriedade está associada ao fato deste ligante possuir orbitais π vazios e pares de elétrons solitários.

Foi descoberto que complexos de Co(I)/dipy podem ser obtidos pela redução de tris(dipy) Co(II ou III) com NaBH₄ e esta redução resulta em uma solução azul escura. Esta solução em etanol é relativamente estável na ausência de oxigênio.

Estudos espectrofotométricos do complexo de Co(I)/dipy revelaram bandas de transferência de carga atribuídas à transição de simetria permitida do tipo $t_{2g} \rightarrow \pi^*$. Estas bandas, observadas em aproximadamente 600, 381 e 285 nm, servem para caracterização do complexo monovalente de Co com dipiridila.

Os complexos de Ni(II), Co(II), Mn(II) e Zn(II) com dipiridila apresentam bandas de absorção somente na região do U.V. Os complexos de Ni(II), Mn(II) e Zn(II) com dipiridila tratados com NaBH₄ vão à Ni(0), Mn(0) e Zn(0). Assim, torna-se possível a determinação de Co na presença destes cátions mencionados, complexando-se os sais destes com dipiridila e posteriormente adicionando-se NaBH₄, pois o complexo de Co(I)/dipy que se forma apresentará bandas de absorção no visível, particularmente àquela em aproximadamente 600 nm, que permitirá sua identificação. O complexo de Co(I)/dipy apresenta um valor de absorvidade molar de $\sim 5230 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ e a presença do Ni até 50 vezes maior que o Co ainda permitiu a determinação deste último (Ni $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ e Co $1 \times 10^{-4} \text{ M}$).

II-7

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE Cu, Ni, Co COM DITIO-OXAMIDA E DIMETIL-DITIO-OXAMIDA, EM PRESENÇA DE BROMETO DE TRIMETILCETILAMÔNIO

Sergio Luís Costa Ferreira,
Maria Julieta Diniz Gonçalves Costa e
Antonio Celso Spinola Costa

Departamento de Química Analítica – Universidade Federal da Bahia

A ditio-oxamida (ácido rubeânico) é um dos reagentes tradicionais para a análise de toque, visando a identificação de Cu, Ni e Co. Vários autores têm tentado o seu uso na determinação fotométrica, porém como os compostos formados são poliméricos e insolúveis, os procedimentos propostos são poucos satisfatórios.

No presente trabalho usamos a ditio-oxamida(I) e a dimetil-ditio-oxamida (II), em presença de brometo de trimetil-cetil-amônio para estas determinações.

As colorações obtidas são estáveis e reprodutíveis; os comprimentos de onda de absorvância máxima e as absorvidades molares são, respectivamente: para (I) – Cu, 390 nm e 18.365 L/mol.cm; Ni, 530 nm e 7.380 L/mol.cm; Co, 400 nm e 12.075 L/mol.cm; para (II) – Cu, 370 nm e 19.926 L/mol.cm; Ni, 470 nm e 8.239 L/mol.cm; Co, 410 nm e 14.324 L/mol.cm.

A faixa de pH recomendada se situa entre 8 e 11 e a lei de Beer é obedecida, pelo menos até uma concentração de 20 μg /mL.

Vários cátions interferem mas, em presença de mascarantes, os sistemas coloridos são bastante seletivos.

ESTUDO DO DESMASCARAMENTO DO CIANO-COMPLEXO DE ZINCO PARA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA PELO O-NITROSFENOL

Delmo Santiago Vaitsman* e Leopoldo Hainberger

*Departamento de Química – Pontifícia Universidade
Católica do Rio de Janeiro*

Após elaboração do método para a determinação de traços de zinco pelo o-NF e o correspondente estudo de interferentes tornou-se necessário verificar, experimentalmente, a possibilidade do desmascaramento seletivo do íon metálico de seu ciano-complexo de alta estabilidade, em pH 6, para posterior aplicação, usando substâncias como o formaldeído, a acetona e o cloral hidratado. Dessas substâncias em várias concentrações e tempo de reação, até agora, o cloral foi a que apresentou melhores resultados, permitindo desmascarar 10 µg de zinco (II) em 25 ml de solução em presença de 4800 µg de CN⁻. O procedimento é o seguinte: num funil de separação com 25 ml de solução contendo 10 µg de zinco (II) adiciona-se 2,5 ml de solução tampão HAC-NaAc pH 4,99. Junta-se até 8 ml de solução contendo 600 µg de CN⁻/ml preparada no tampão acima e 1 ml de cloral 1 M. Agita-se, girando o funil por 1 minuto e adiciona-se 4 ml de o-NF em toluol. Faz-se agitação vigorosa por 20 segundos e após separação junta-se à fase aquosa contendo o complexo Zn-o-NF, 0,8 ml de piridina e 3 ml de toluol. Agita-se como anteriormente e lê-se a absorvância da fase orgânica em 482 nm conforme método estabelecido e apresentado nos ENQA anteriores. (* DQA-IQ/UFRJ).

II-9

DETERMINAÇÃO DE PALÁDIO EM CATALIZADORES POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Selma Maria Aparecida Tosta Reis,
Pedro Sampaio Linhares e Antonio Celso Spinola Costa

*Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Estado da
Bahia – (CEPED)*

Catalizadores contendo Paládio depositado sobre um suporte sólido de grande superfície são muito usados na Indústria Petroquímica. A avaliação destes catalizadores durante o seu uso requer dosagens de paládio rápidas e confiáveis.

No método proposto, uma massa de 0,5 g do catalizador é dissolvida por ataque, em recipiente fechado de PTFE (bomba), com HNO₃+HCl. A solução resultante é analisada por espectrofotometria de absorção atômica, com chama ar-acetileno, em condições oxidantes.

Alumínio em níveis de até 500 µg/ml na solução final não interfere. O método é aplicado em soluções contendo entre 0,2 a 5 µg/ml de Pd e não foi encontrado nenhum efeito de matriz.

II-10

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO FOSFATO EM POLIELETRÓLITOS NATURAIS

L. Garcia, Lúcia de F. e Nozaki, Jorge

*Departamento de Química – Universidade Estadual
de Maringá*

Polieletrólitos naturais são polímeros de alto peso molecular que se ionizam facilmente em meio aquoso. Tem tido grande utilidade em muitas áreas, tais como: ajudante de coagulação em tratamento de água, agente floculante para lodos industriais, amaciante de águas, condicionadores de solos, fertilizantes, rações, etc. Já temos conseguido resultados satisfatórios neste Departamento usando cactus como coagulante em tratamento de água, principalmente na eliminação de metais pesados.

O presente trabalho tem por objetivo determinar espectrofotometricamente a quantidade de fosfato no cactus "CEREUS PERUVIANUS", pelo método do azul de molibdênio, que consiste em utilizar o molibdato de sódio em solução ácida para condensar o íon ortofosfato em ácido molibdofosfórico, que por redução seletiva com sulfato de hidrazina produz uma coloração azul, devido ao azul de molibdênio. O comprimento de onda do complexo exibe um máximo de absorvância em 830 nm. A curva de calibração foi levantada usando dihidrogenofosfato de potássio, demonstrando que a lei de LAMBERT-BEER é obedecida no intervalo entre 1,5 a 10 µg/ml de fosfato.

Alguns interferentes foram analisados por polarografia de pulso diferencial, usando soluções de eletrólitos suporte: KCl 0,1 M, NH₄Cl 1 M e NH₄OH 1 M, na proporção de 1:1. Os seguintes elementos analisados: Pb, Cd, Zn, Mn, Ni, Cr (III) e principalmente o As não foram encontrados até 10⁻⁶ g. O Si, tanto como o As são os principais interferentes por produzir, nas mesmas condições da análise do fosfato, a mesma coloração e ter o mesmo máximo de absorvância, sendo que o Si foi analisado por espectrofotometria de absorção atômica e não foi encontrado até o limite de 70 ppm. Pelo fato da amostra de polieletrólito conter um teor muito alto de Cálcio e o mesmo ser um interferente na análise, este foi eliminado pelo processo de precipitação com oxalato de amônio em meio ácido, formando o precipitado oxalato de cálcio.

tudada, realizandô-se também testes preliminares de reações com íons metálicos de transição. É notada acentuada preferência do pertiocianato por íons moles, notadamente aqueles do tipo d_{10} .

O ácido isoperticiânico, pode ser obtido na forma de longas agulhas douradas, que se formam lentamente à partir de soluções ácidas (HClO_4 0,5M), de NaSCN parcialmente oxidadas por KMnO_4 (~0,01M), se a solução for mantida em recipiente fechado e ao abrigo da luz. Acredita-se que nestas condições o composto não se forma por condensação direta do ácido isotiocianico e sim a partir de produto de decomposição do tiocianogênio.

A importância tecnológica dos heterociclos e de seus derivados em processos de prevenção de corrosão e na composição de fórmulas inseticidas e fungicidas é evidenciada, justificando-se assim o interesse analítico envolvido.

II-14

UM FOTÔMETRO SIMPLES PARA TITULAÇÕES ESPECTROFOTOMÉTRICAS

Célio Pasquini, Mônica Ferreira, Cláudia A. Bortolato e Heloíse de Oliveira Pastore

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

O ensino de química analítica instrumental frequentemente enfrenta a falta de recursos para aquisição de instrumentos necessários a sua implementação. Uma alternativa para a solução deste problema, desejavelmente provisório, consiste na construção de instrumentos simples que permitam transmitir os conceitos envolvidos em uma determinada técnica analítica. A titulação espectrofotométrica é uma técnica importante do ponto de vista didático pois coloca o aluno em contacto com diversos aspectos da absorciometria como a Lei de Beer, diferenças de absorvidade molar, formação e estabilidade de complexos em solução. Este trabalho descreve um fotômetro de baixo custo, construído com material facilmente encontrado no mercado e que pode ser empregado na execução de vários tipos de titulações espectrofotométricas. O fotômetro consiste de um bloco de madeira (12 x 4,5 x 5,5 cm) com um furo de 3,2 cm do centro, de forma a permitir a introdução de uma cela feita de tubo de vidro de 3 cm de diâmetro por 6 cm de altura. Em dois furos situados na mesma direção, perpendiculares ao compartimento da cela, são adaptados um diodo emissor de luz (DEL), bicolor ($\lambda_{\text{max}}=560$ e 660 nm) e um fotoreistor que atua como detector. Todo o conjunto é colocado em cima da placa de um agitador magnético (Fisatom – 706). A variação da resistência elétrica do fotoreistor é acompanhada por um circuito de ponte de Wheatstone, cuja saída é mostrada em um voltímetro digital (Nova Eletrônica – MC-3 1/2 L). Empregou-se pilhas alcalinas para a alimentação do DEL e do circuito da ponte de Wheatstone. O fotômetro foi empregado em titulação de Fe(III) com EDTA usando ácido salicílico como indicador e de ácido

ascórbico com 2,6-diclorofenol-indofenol. As curvas de titulação são elaboradas a partir da voltagem de saída corrigida pela diluição e do volume de titulante adicionado. A precisão da determinação do ponto final da titulação é melhor que 1%, expressa pela estimativa do desvio padrão de cinco determinações.

II-15

SISTEMA GRAVITACIONAL DE ALIMENTAÇÃO DE LÍQUIDOS COM VAZÃO CONSTANTE PARA USO EM ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO(AIF)

João Carlos de Andrade, Mônica Ferreira e Nivaldo Baccan

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Sistemas de alimentação de líquidos são muito usados em laboratório, principalmente em cromatografia líquida. Estes sistemas podem ser construídos com base em deslocamento forçado do fluido (bomba peristáltica), ou por vazão restrita (força gravitacional). Dentre os sistemas de alimentação gravitacional, o método mais simples de se manter a vazão de líquido constante é através do estabelecimento de uma linha isobárica, introduzindo-se um tubo de vidro (de pequeno diâmetro interno) no interior do líquido contido no reservatório. Esta montagem é conhecida como frasco de Mariotte. Considerando-se que a técnica de análise por injeção em fluxo requer, via de regra, vazões de apenas alguns mililitros por minuto, que esta técnica não é geralmente operada sob pressão e considerando-se ainda o custo de uma bomba peristáltica, resolveu-se estudar a viabilidade de uso deste sistema gravitacional em AIF.

Assim, foram construídos alguns frascos de Mariotte em uma forma mais alongada e estudou-se todos os parâmetros relacionados com a vazão de líquido, para uso específico em titulações em fluxo contínuo. Para uma altura de 1,0 metro foi encontrada uma vazão de $(2,81 \pm 0,04) \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, calculada através de pesagem da massa de líquido liberada pelo sistema em um tempo fixo de 120 segundos. A média foi calculada a partir de 10 medidas independentes. Constatou-se também a não dependência da vazão com a altura da coluna de líquido acima das linhas isobáricas localizadas a 60 cm, 100 cm, 140 cm e 180 cm acima da base.

O desempenho deste sistema gravitacional foi comparado com o da bomba peristáltica. Usando-se uma câmara de mistura (dispersão total) e mesma vazão, os gráficos $-\log C$ versus tempo de equivalência são retas ($r = 0,999$), de mesma inclinação, ligeiramente afastadas uma da outra. Nestas condições, a região de trabalho situa-se em $25\text{s} < \text{teg} < 75\text{s}$. Foram então testadas várias formas de produzir o gradiente de concentração na linha IFC, necessário para se realizar as titulações, que foram feitas usando-se fenolfaleína ou azul de bromotimol como indicadores e detecção fotométrica.

Como em titulações por AIF a concentração não está relacionada com a absorvância mas sim com o chamado tem-

po de equivalência, resultados muito consistentes foram obtidos tanto com o uso de um espectrofotômetro como um fotômetro simples de baixo custo (fonte: LED; detector LDR). Usando-se o frasco de Mariotte e um fotômetro simples, construído no IQ/UNICAMP, foi possível determinar com boa precisão o teor total de ácido em vinagre (4,2% em ácido acético), vinho (0,8% em ácido tartárico) e refrigerante (0,2% em H_3PO_4). Esta experiência pode ser facilmente introduzida em laboratório de ensino. (CNPq).

II-16

INJEÇÃO SEQUENCIAL EM SISTEMA DE ANÁLISE QUÍMICA POR INJEÇÃO EM FLUXO (FIA).

Elias Ayres Guidetti Zagatto, Maria Fernanda Giné Rosias,
Elisabete A. De Nadai Fernandes,
Boaventura Freire dos Reis, Francisco José Krug.

*Centro de Energia Nuclear na Agricultura-USP,
Piracicaba (SP)*

Em sistemas de análises químicas por injeção em fluxo (FIA) é possível a introdução de várias alíquotas da amostra em um mesmo fluido carregador, de maneira a se atingir interpenetração ("overlap") controlada e reprodutível entre as zonas estabelecidas. Esta injeção sequencial pode ser conseguida empregando-se comutador manualmente operado.

O processo de reamostragem ("zone sampling") é utilizado para demonstrar que as medidas realizadas nos locais correspondentes aos máximos e mínimos de curva concentração-tempo referente às zonas interpenetradas são mais reprodutíveis do que aquelas realizadas nas regiões apresentando gradientes de concentração mais pronunciados. Então, o processo de injeção sequencial se constitui em alternativa para aqueles procedimentos FIA que exploram gradientes de concentração.

Efeitos dos principais parâmetros envolvidos, tais como volumes injetados, distâncias entre sucessivos locais de injeção, comprimentos da bobina de reação, etc. são investigados em sistemas modelo com detecção espectrofotométrica.

As aplicações reais, envolvendo espectrometria de absorção atômica (AAS), incluem inicialmente a determinação de manganês em solubilizados de rochas. Três curvas de padronização (0,00-0,80; 0,0-0,3; 0,0-20,0 mg Mn.l⁻¹) decorrem da injeção sequencial de duas alíquotas de amostra. A velocidade analítica, precisão e exatidão inerentes aos sistemas FIA-AAS são mantidas.

Posteriormente, é demonstrado que o método adições padrão (SAM) é facilmente implementado empregando-se injeção sequencial de uma solução padrão. Detalhes do projeto do sistema são fornecidos. Aplicação à determinação de cobre em etanol, na faixa de concentrações de 0 a 500 ug.Cu.l⁻¹, indica que o efeito matricial é superado. Testes

de recuperação (92 - 105%) e coeficientes de regressão maiores do que 0.999 para N = 5 são indicadores da exatidão analítica.

II-17

AValiação DE UM SISTEMA MONOSEgmentado DE ANÁLISE EM FLUXO CONTÍNUO

Célio Pasquini e Wallace Alves de Oliveira

*Instituto de Química - Universidade Estadual de
Campinas*

Um sistema de Análise em Fluxo Contínuo no qual a amostra é introduzida ladeada por duas bolhas de ar foi avaliado em relação aos seguintes parâmetros: volume de amostra introduzido, tempo de incubação e vazão do fluido carregador. O sistema consiste de uma válvula que permite a introdução dos volumes variáveis da amostra entre duas bolhas de ar de 50 μ l. A amostra introduzida percorre uma bobina de incubação constituída de cabo de polietileno de 2 mm de diâmetro interno enrolado com 15 cm de diâmetro. As bolhas de ar são retiradas antes da detecção por permeação através de uma membrana de teflon comercial. As medidas foram obtidas com soluções aquosas de Cu(II) em um espectrofotômetro (Zeiss PM2A, $\lambda=790$ nm) e registradas potenciométricamente. Empregou-se uma bomba peristáltica (Ismatec GJ-13) e tubos de "tygon" para impulsar o fluido carregador (H_2O) e a amostra, simulada pela solução de Cu(II). Introduzindo-se volumes entre 50-500 μ l observou-se uma variação da dispersão de 2,68 a 1,11 demonstrando que o sistema permite uma alta sensibilidade. A reprodutibilidade dos sinais obtidos nestas condições varia de 1,2 a 0,1% com o aumento do volume introduzido. A análise do tempo de retorno do sinal à linha base prevê velocidades de determinação entre 288 a 130 amostras por hora para volumes entre 50-500 μ l respectivamente. Variando-se o comprimento da bobina de incubação desde 50 até 600 cm obteve-se tempos de residência mínimos da amostra, entre 28,2 e 328,1 s. A reprodutibilidade do tempo de residência é melhor que 0,6% e o tempo de retorno à linha base para volumes introduzidos de 300 μ l varia de 20 a 27,5 s permitindo prever velocidades maiores que 120 amostras por hora mesmo com altos tempos de residência. A variação da vazão do fluido carregador entre 0,8 e 6,0 ml.min⁻¹ causa uma pequena variação na dispersão (0,9-1,3). Estes resultados permitem concluir que o sistema monosegmentado proposto possui características que permitem determinações envolvendo o uso de reações lentas mantendo a sensibilidade e aumentando a velocidade de determinação em relação aos sistemas Technicon multisegmentados. Em comparação aos sistemas de Análise por Injeção em Fluxo a introdução monosegmentada da amostra mantém a simplicidade dos dispositivos constituintes do analisador e a velocidade de determinação permitindo uma maior sensibilidade.

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE AMÔNIA, FÓSFORO, BORO E CROMO (VI) POR ANÁLISE EM FLUXO CONTÍNUO MONOSEGMENTADA

Célio Pasquini e Wallace Alves de Oliveira

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

O Sistema de Análise em Fluxo Contínuo Monosegmentado (AFCM) permite a introdução da amostra entre duas bolhas de ar que minimizam a sua dispersão no percurso até o detector, permitindo que este seja aumentado sem perdas consideráveis na velocidade de determinação e na sensibilidade. Desta forma, determinações que envolvam reações lentas podem ser empregadas com resultados superiores aos da Análise por Injeção em Fluxo (AIF) e aos dos sistemas nos quais a amostra é multisegmentada (Auto Analyser – Technicon). Neste trabalho, as medidas foram obtidas em espectrofotômetro (Zeiss PM2A) e registradas potenciométricamente. Os fluidos foram impulsionados por bomba peristáltica (Ismatec GJ-13) empregando tubos de bombeamento de "tygon" e tubos de condução de polietileno. O volume de amostra introduzido foi de 300 μl em cada caso. A determinação de boro foi feita através da reação com Azometina -H e detecção a 420 nm. A determinação de amônia foi feita pelo método do indofenol azul catalizado por nitroprussiato e detecção à 695 nm. Determinações desta espécie em águas naturais feitas pelo método proposto e pelo método convencional mostraram uma correlação igual a 0,997. A determinação de fósforo foi implementada com o uso da reação de fosfato com molibdato de amônio seguido de redução com ácido ascórbico do molibdênio constituinte do ácido fosfomolibdico formado, com detecção à 660 nm. Determinação de Cromo(VI) foi efetuada através da reação desta espécie com 1,5 difenilcarbazida seguida de detecção a 545 nm. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela abaixo e demonstram que o sistema monosegmentado é útil para determinações espectrofotométricas envolvendo reações lentas (determinação de NH_3 , B e P) ou rápidas (determinação de Cr(VI) com performance superior ao sistema AIF quando a sensibilidade for necessária e superior ao Auto Analyser em relação a velocidade de determinação. A reprodutibilidade dos sinais obtidos pelo sistema monosegmentado foi melhor que 1%.

Espécie	Limite Superior* Resposta Linear ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Sensibilidade (Unidades de Absorvância $\text{ml}\cdot\mu\text{g}^{-1}$)	Limite de Detecção ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Velocidade de Determinação (amostras/h)
B	5	0,08657	0,02	120
P	8	0,07670	0,02	120
NH_3	1	0,5879	0,005	120
Cr(VI)	1	0,6684	0,003	210

* Coeficiente de correlação melhor que 0,999.

DETERMINAÇÃO DE AMÔNIO EM ÁGUAS POR INJEÇÃO EM FLUXO COM REAGENTE DE NESSLER

*Solange Silveira Amâncio, **José Roberto Ferreira,
*Elias Ayres Guidetti Zagatto, *Francisco José Krug

**Centro de Energia Nuclear na Agricultura-USP,
Piracicaba – SP*

***Instituto de Pesca-Secretaria da Agricultura,
São Paulo – SP*

Um procedimento baseado na reação de Nessler é proposto para a determinação de amônio em águas naturais na faixa de 0,25 a 4,0 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. O sistema de injeção em fluxo utiliza a introdução de 500 μl de amostra em uma solução carregadora inerte, com posterior adição de solução de tartarato e reagente de Nessler por confluência. A deposição do precipitado formado é minimizada pela composição do reagente de Nessler e pela utilização de tartarato, o qual funciona também com mascarante de íons interferentes.

A avaliação das interferências foi realizada com zonas coalescentes em confluência dispensando-se o preparo de um grande número de soluções padrão. Através de ensaio fatorial com três concentrações de tartarato e três tempos de residência da amostra foram definidas as condições para mascaramento de até 100 e 1000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de magnésio e cálcio, respectivamente.

O procedimento é caracterizado por velocidade analítica de 120 amostras/hora, boa precisão (desvio padrão relativo das medidas menor do que 1% ao nível de 0,5 $\text{mg}\cdot\text{NH}_4^+$) e exatidão comparável ao procedimento manual recomendado.

II-20

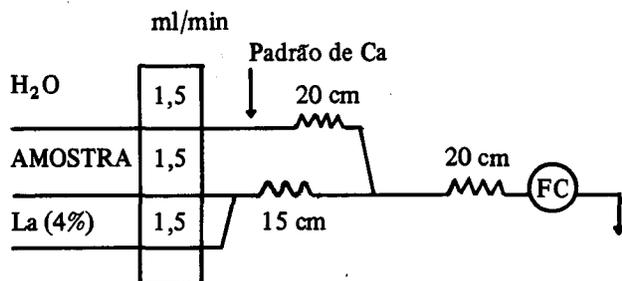
DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO EM MINÉRIOS E ROCHAS POR FOTOMETRIA DE CHAMA UTILIZANDO A ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO EM UM MÉTODO DE ADIÇÃO PADRÃO ULTRA-RÁPIDO

Mário C. Ugulino de Araújo,
Célio Pasquini e Roy E. Bruns

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

A determinação de Ca por fotometria de chama em minérios e rochas está sujeita a interferências químicas e matriciais, entre as quais podemos citar a depressão do sinal causada pela presença do fosfato e alumínio. Comumente, estas interferências são eliminadas com uso de mascarantes (como lantânio) e pela aplicação do método de adição padrão. Este trabalho emprega o método de adição padrão e adição de lantânio automatizadas, de modo que o número

de operações necessárias na preparação de padrões e amostras sejam minimizadas pela técnica de análise por injeção em fluxo. As medidas foram obtidas com o uso de um fotômetro de chama (Micronal - B262) e os sinais foram registrados potenciometricamente. Os fluidos foram impulsionados com uma bomba peristáltica (Ismatec - GJ-13). Um volume de 250 μl de solução padrão de Ca foi introduzido no sistema de fluxo descrito na figura abaixo, gerando um gradiente de concentração-tempo que é empregado diretamente para realização das adições padrão.



Cinco (5) amostras certificadas (calcários, rochas fosfáticas e silicatos) foram analisadas pela metodologia proposta e os teores em óxido de cálcio (entre 2-60% em CaO) diferem em menos de 1,5% dos valores certificados. Seis (6) determinações de uma mesma amostra mostraram uma precisão melhor que 99%.

Comparando com o procedimento convencional, a metodologia aqui proposta permite a determinação de cálcio sem que seja necessária a adição de lantânio nos padrões, economizando este reagente. Todas as adições padrão são efetuadas em intervalos de tempo menores que 30 segundos e uma determinação requer cerca de 2 minutos para ser efetuada. Desta forma, o método não está sujeito às flutuações nas condições de operação do instrumento de medida.

II-21

SISTEMAS DE INJEÇÃO EM FLUXO PARA A DETERMINAÇÃO DE Ca, Mg, Na e K EM ÁGUAS, PLANTAS, ROCHAS E SEDIMENTOS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO E EMISSÃO ATÔMICA.

*Francisco José Krug, *Elisabete A. De Nadai Fernandes,
**Antonio Octávio Jacintho, *Luiz Carlos Ruiz Pessenda
e *Iolanda A. Rufini

*Centro de Energia Nuclear na Agricultura-USP,
Piracicaba - SP

**Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"
USP, Piracicaba - SP

Procedimentos bastante simplificados empregando espectrometria de absorção e/ou emissão atômica por injeção em fluxo são propostos para a determinação de cálcio, magnésio, sódio e potássio em águas, digeridos de plantas, extratos de solos e solubilizados de rochas e sedimentos.

Através de um dimensionamento adequado do sistema (volume injetado, distância entre os pontos de injeção e de

confluência, razão entre fluídos carregador e confluente) é possível determinar estes metais em diferentes faixas de concentração. De um modo geral, Na, K, Ca e Mg são determinados em águas na faixa de 0 a 10 $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$, em solos nas faixas de 0 a 10 a 0 a 100 $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$, em digeridos de vegetais nas faixas de 0 a 50 e de 0 a 500 $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ e em solubilizados de rochas e sedimentos nas faixas de 0 a 100 e de 0 a 1000 $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$. Interferências químicas na determinação de cálcio e magnésio por AAS com chama ar-acetileno foram investigadas com zonas coalescentes em confluência, sendo definidas para cada razão, íon interferente, íon a ser determinado as concentrações ótimas de lantânio ou estrôncio para a supressão das mesmas.

Os procedimentos são caracterizados por velocidade analítica de 60 a 120 amostras por hora, boa precisão (desvio padrão das medidas em geral menor do que 3%) e exatidão comparável aos procedimentos manuais recomendados.

II-22

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE COBALTO EM PLANTAS EMPREGANDO INJEÇÃO EM FLUXO (FIA)

Marcia Martinelli, Luiz Carlos Ruiz Pessenda,
Elias Ayres Guidetti Zagatto

Centro de Energia Nuclear na Agricultura
USP, Piracicaba - SP

Um procedimento automatizado empregando injeção em fluxo foi desenvolvido para a determinação rápida de cobalto em plantas. As amostras são incineradas em mufla (500°C - 3h) e retomadas com solução 0,1N HNO₃. Posteriormente são introduzidas no sistema FIA, onde ocorrem de forma automatizada e seqüencial a pré-concentração em micro-coluna com resina de troca iônica (Chelex 100 Bio-Rad), a eluição, e a reação colorimétrica envolvendo o sal Nitroso-R (sal dissódico do ácido 2 hidróxi-1-nitroso-3,6-naftalenodissulfônico). Para a fase de pré-concentração, foi utilizada solução tampão de acetato de amônio/tris (hidroximetil)-aminometano (pH 7) e para a formação do complexo Co-Nitroso R, solução tampão de fosfato dibásico de sódio/hidróxido de sódio. Os sinais transientes medidos são registrados em forma de pico, cujas alturas são proporcionais aos teores de cobalto nas amostras.

Os experimentos preliminares visando definição das melhores condições de adsorção e eluição de cobalto em presença e ausência de íons férrico foram realizados empregando-se espectrofotometria de absorção atômica. A seguir, a resina foi acoplada ao sistema FIA para a determinação colorimétrica. Eliminação de interferências causadas por Zn, Cu, Ni, Ca, Mg e Fe são discutidas.

O sistema proposto permite a análise de até 50 amostras por hora quando os teores de cobalto no extrato se situam acima de 50 $\mu\text{g}.\text{l}^{-1}$. Maior sensibilidade pode ser atingida aumentando-se o tempo de adsorção. A precisão típica dos

procedimentos (desvio padrão relativo das medidas menor do que 1%) é mantida, além de o consumo de reagentes ser negligível comparativamente aos procedimentos usuais.

II-23

ESTUDO COMPARATIVO DA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE ZINCO COM ZINCON, UTILIZANDO DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO (AIF)

Nivaldo Baccan, Solange Cadore e
João Carlos de Andrade

*Instituto de Química – Universidade Estadual
de Campinas*

A análise de zinco em solos, plantas e fertilizantes está associada à sua importância, em quantidades de traços, na fisiologia animal e vegetal. O zinco é necessário, em baixo teor, para o crescimento das plantas. Quando ocorre deficiência, ele é adicionado como micronutriente em fertilizantes, no solo ou diretamente nas folhas. Neste trabalho estudaram-se várias configurações de AIF para a determinação de zinco, a nível de traços, com o reagente orgânico zincon.

No sistema reverso, em pH 9,0, o melhor comprimento da bobina de reação (BR) foi de 100 cm, com injeção de 40 μl de reagente. O sistema é linear até $2,0 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ($A = 4,4 \times 10^{-3} + 2,1 \times 10^{-1} [\text{Zn}] (\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1})$). Usando tampão pH 8,8, e sistema reverso em confluência apresentou os melhores resultados com BR de 100 cm e volume injetado de 50 μl . O sistema é linear até $2,5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ($A = 2,1 \times 10^{-3} + 2,2 \times 10^{-1} [\text{Zn}] (\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1})$). Para estes dois sistemas podem-se efetuar cerca de 80 determinações por hora. No sistema de zonas coalescentes, com pH 9,4, utilizou-se BR de 50 cm e injeção de 90 μl de amostra e reagente. Nestas condições, o sistema segue a lei de Berr até $8,0 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ($A = 9,0 \times 10^{-5} + 1,03 \times 10^{-1} [\text{Zn}] (\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1})$). Para o sistema em confluência, em pH 8,8 e com BR de 50 cm eram injetados 100 μl de amostra. Este sistema segue a lei de Beer até $10,0 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ($A = 4,4 \times 10^{-3} + 1,1 \times 10^{-1} [\text{Zn}] (\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1})$). Estes dois sistemas permitem cerca de 100 determinações por hora. Todos os sistemas apresentaram coeficiente de correlação igual ou maior que 0,999. Os limites de detecção para os sistemas estudados são: $7 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ para o sistema com injeção de reagentes; $19 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ para o sistema de zonas coalescentes; $9 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ para o sistema em confluência; $3 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ para o sistema em confluência reverso (injeção do reagente).

Para todas as configurações estudadas Al, Ni, Cr, Ti, Cu, Hg, Fe e Co mostraram-se interferentes em potenciais. Mo, V, NO_3^- , Cl e SO_4^{2-} não interferem. Cd, Mn e Bi são toleráveis em diferentes razões (metal: interferente), dependendo do sistema utilizado. O uso de uma coluna com resina trocadora de íons elimina estas interferências. (CNPq/CAPES).

II-24

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE COBRE COM ZINCON USANDO ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO

Nivaldo Baccan, Solange Cadore e João Carlos de Andrade

*Instituto de Química – Universidade Estadual
de Campinas*

O cobre é um constituinte normal e constante do organismo animal, tomando parte na composição de diversas enzimas e cofatores. Sua presença em bebidas e alimentos mostra efeitos prejudiciais na cor, sabor e aroma. O cobre pode ser encontrado em inseticidas e fungicidas metálicos usados na preservação do solo. A aplicação de fertilizantes no solo pode mudar o seu conteúdo orgânico e mineral. Por isso, é importante o desenvolvimento de um método simples e rápido para a determinação deste metal em diferentes matrizes. Os métodos usuais para a determinação de cobre utilizam dietilditiocarbamato de sódio ou ditizona como reagentes colorimétricos. Entretanto, estes métodos envolvem extração para concentrar os complexos.

É bem conhecida a reação do cobre com o reagente orgânico zincon formando um complexo que dá à solução uma coloração azul em pH de 5,0 a 9,5 e absorção máxima em 600 nm. Neste trabalho, estudou-se a viabilidade de se acomodar este método estático à técnica semi-automática de análise por injeção em fluxo (AIF), considerando-se suas características de rapidez, reprodutividade e baixo custo operacional.

As determinações espectrofotométricas do cobre com zincon foram feitas em quatro configurações diferentes: (a) injeção do reagente na amostra (sistema reverso) cuja curva padrão é linear até $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ($A = 2,6 \times 10^{-3} + 1,9 \times 10^{-1} [\text{Cu}] (\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1})$); (b) injeção da amostra e do reagente em carregadores separados (sistema em zonas coalescentes), linear até $8,0 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ($A = 1,6 \times 10^{-3} + 8,3 \times 10^{-2} [\text{Cu}] (\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1})$); (c) confluência do reagente no carregador contendo a amostra (sistema em confluência), com curva padrão linear até $8,0 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ($A = 3,0 \times 10^{-3} + 9,0 \times 10^{-2} [\text{Cu}] (\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1})$); (d) confluência da amostra no carregador contendo o reagente (sistema nervoso em confluência) que é linear até $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ($A = 1,2 \times 10^{-3} + 2,4 \times 10^{-1} [\text{Cu}] (\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1})$). Todas as configurações com coeficiente de correlação igual ou melhor que 0,999. Com os sistemas (a) e (d) podem ser efetuadas cerca de 80 determinações por hora e com os sistemas (b) e (c), cerca de 100 determinações por hora. Os limites de detecção para os sistemas são $4 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, $14 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, $12 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ e $14 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, respectivamente.

Os estudos de interferências revelaram que Al, Ni, Cr, Ti, V, Hg, Zn, Co e Fe são interferentes em potenciais, enquanto que Mn, Bi, Cd e Mo são admitidos numa razão de até 1:20 (metal: interferente). NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- não interferem. Dos interferentes em potenciais a maioria pode ser separada usando-se separação prévia em resina de troca iônica. (CNPq/CAPES).

DETERMINAÇÃO DE AÇÚCAR REDUTOR TOTAL (ART) EM CALDO DE CANA POR ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO E DETECÇÃO REFRAATOMÉTRICA

Célio Pasquini*, Gilberto L.J.P. da Silva*, Henrique V. Amorim**, Evaldo A. Zago** e Francisco Furlaneto**

**Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas*

***Departamento de Química – CEBTEC - ESALQ*

A determinação de ART no caldo de cana é importante nas destilarias, pois o seu teor determina a qualidade da matéria-prima destinada à produção de álcool hidratado. Os métodos comumente empregados baseiam-se na redução dos íons cobre(II) à cobre(I) pela glicose e frutose, tal como no método espectrofotométrico de Somogyi-Nelson ou no método volumétrico de Lane e Eynon, requerendo operações demoradas e realizadas em condições cuidadosamente controladas. Este trabalho descreve um método refratométrico de determinação do ART empregando a técnica de Análise por Injeção em Fluxo. 200 μ l de amostra de caldo de cana diluído 1:3, hidrolizado e descolorido com carvão ativado são introduzidos em fluido carregador constituído de solução aquosa 0,4 M de HCl em um sistema de linha única. O detector consiste de uma cela de fluxo de 35 μ l de capacidade e caminho óptico de 1 cm através do qual passa o feixe de luz (λ_{\max} =560 nm) de um diodo emissor cuja intensidade é monitorada por um fotoreistor. Os padrões, da mesma forma que as amostras, são preparados por hidrólise (em meio 0,8 M de HCl a 65°C durante 10 min.) de soluções de sacarose de concentração conhecida. Observou-se uma faixa linear de resposta no intervalo de 2-6% (m/m) de açúcar redutor, porém a curva de calibração pode ser empregada para teores de até 10%. A precisão relativa das medidas refratométricas é melhor que 0,5% para teores maiores que 4% (m/m) de açúcar redutor. Amostras analisadas em quadruplicata mostram uma reprodutibilidade absoluta de 0,1% (m/m). A velocidade de obtenção das medidas refratométricas permite a realização de 90 determinações por hora. A porcentagem de recuperação de adições de sacarose em caldo de cana foi de 99%. A comparação do método proposto com o método colorimétrico de Somogyi-Nelson revelou uma diferença média de 2% entre os resultados obtidos em quadruplicata.

DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO EM CARNES E PRODUTOS AFINS

J.C. Rocha, C.A.F. Graner, R. Magnani, M. Ionashiro e J. Zuanon Netto

Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UNESP – Araraquara

O projeto refere-se à determinação de nitrogênio total em carnes e produtos afins, e objetiva: a) estudar a precisão e exatidão dessa análise em tais materiais, em função da homogeneidade e homogeneização dos mesmos, do tamanho da amostra tomada, e do número mínimo de repetições para obtenção de resultados confiáveis; b) o estudo sistemático quali-quantitativo de catalisadores da digestão sulfúrica utilizada e, c) estudar o método colorimétrico do “azul de indofenol” (substituindo o fenol por salicilato) para aplicação no processo e a automatização do procedimento pela técnica de injeção em fluxo contínuo. A partir de metodologia oficial (digestão sulfúrica catalisada com mistura de K_2SO_4/HgO , destilação da amônia por arraste de vapor, seu recolhimento em excesso conhecido de ácido, e titulação desse excesso com solução padronizada de hidróxido), e variando-se homogeneidade (através do tipo da amostra), homogeneização (através do número de moagens), e tamanho da amostra, a tabela inclusa mostra os resultados obtidos em duas amostras, carne de sol e salsicha (uma terceira, de ração canina, encontra-se em fase de processamento idêntico), médias de cinco repetições. Submetidos à análise de variância, os dados permitem concluir: a) para ambas as amostras, não há diferença significativa entre tais médias, causadas pelas variações estudadas, ao nível de 1% de significância e, b) executando-se essa análise com somente duas repetições, há 95% de confiança dos intervalos de $3,59 \pm 0,25$ (para carne de sol) e $1,94 \pm 0,12$ (para salsicha) incluírem o melhor valor (real) do teor de nitrogênio nessas amostras, independentemente da homogeneidade/homogeneização, e do tamanho das mesmas. Com esses resultados, e com aqueles a obter das análises em ração canina, os autores acreditam poder propor o emprego de pequena massa de amostra de carne e de produtos afins na determinação de seu conteúdo em nitrogênio total (ou em proteína bruta): as vantagens se evidenciam pela diminuição do tempo de análise, do consumo de reagentes e da poluição inerente, assegurando-se ainda a possibilidade do uso seguro da colorimetria (sem excessiva diluição do extrato da amostra) em tal dosagem. (Auxílio da FAPESP, proc. nº 84/0563-0).

Amostra	Nº de moagens	% N/tamanho da amostra (g)			
		0,25	0,5	1	2
Carne de sol	1	3,45	3,60	3,58	3,62
	2	3,53	3,55	3,58	3,63
	3	3,72	3,64	3,55	3,57
	4	3,64	3,59	3,65	3,61
Salsicha	1	1,97	2,00	1,94	1,93
	2	1,87	1,87	1,97	1,94
	3	1,93	1,89	1,99	1,99
	4	1,94	1,87	1,99	1,94

II-27

PRÉ-PROCESSAMENTO DE DADOS ESPECTRAIS NA CLASSIFICAÇÃO DE ÁLCOOIS USANDO MÉTODOS DE RECONHECIMENTO DE PADRÕES

Paulo Sérgio de Souza e Roy Edward Bruns

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Três métodos de pré-processamento de dados são testados para verificar suas eficiências na classificação de álcoois como primário, secundário e terciário utilizando dados espectrais na região de infravermelho. No primeiro método, atribuições de bandas são feitas e valores de frequências características e intensidades relativas são empregadas. No segundo, valores de absorbâncias para cada 10 ou 20 cm^{-1} são usados. No terceiro, o espectro é caracterizado por seu semivariograma, um conceito emprestado de geoestatística. Apesar de argumentos teóricos a seu favor, o uso do semivariograma para representar os espectros vibracionais, apresenta um valor médio de classificação correta cima de 80%, enquanto que, os outros métodos de pré-processamento resultam em valores acima de 90%.

Em conclusão, dificilmente métodos de reconhecimento de padrões que não levam em consideração aspectos teóricos de espectroscopia vibracional na fase pré-processamento dos dados, podem resultar em eficientes discriminadores de moléculas contendo modificações estruturais, mas com o mesmo grupo funcional.

II-28

“DISTRIBUIÇÃO DE METAIS EM DIFERENTES PARTES DA CANA-DE-AÇÚCAR: APLICAÇÃO DE MÉTODOS ESTATÍSTICOS”

Adilson José Curtius*, Carmem A. Torres**, José Fernando Gregori Faigle***, Roy E. Bruns***

**Depto de Química – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro*

***Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro*

****Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas*

Métodos de reconhecimento de padrões e estatísticas multivariada foram aplicados nas distribuições dos metais Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, K e Zn e dos teores de cinza e umidade em diferentes partes de três plantas de cana-de-açúcar em cada coleta. Cinquenta e cinco amostras tiradas das folhas e diferentes entrenós das plantas com idade de 4 a 14 meses foram analisadas por absorção e emissão atômica. Os teores de cinza e umidade foram obtidos por métodos convencionais. Gráficos de componentes principais indicaram que existem três diferentes distribuições multivariadas correspondentes às folhas, ao entrenó mais próximo das folhas e a todos os outros entrenós. As variações dos teores de metais com a idade é muito menor do que aquelas correspondendo às diferentes partes da planta. Os métodos da regra do vizinho mais próximo (KNN) e de modelagem de similaridade utilizando os componentes principais (SIMCA) classificam com sucesso mais do que 90% das amostras de acordo com sua posição na planta, isto é, folha, primeiro entrenó e outros entrenós. Cinzas, umidade, Ca, Mg, e Mn são variáveis tendo teores mais variados nas diferentes partes das plantas. Pode ser concluído que os métodos classificatórios KNN e SIMCA são extremamente úteis na descrição das naturezas das distribuições destes metais na cana-de-açúcar.

II-29

A AÇÃO CATALÍTICA DO ÍON Ag(I) NO SISTEMA $\text{Cr(VI)/H}_2\text{SO}_4$ /MATÉRIA ORGÂNICA

Francisco J.C. de Oliveira e Castro

Laboratório de Solos – COPPE/UFRJ

O papel do íon Ag(I) no sistema redox $\text{Cr(VI)/H}_2\text{SO}_4$ /Materia Orgânica, comumente é fonte de controvérsia mesmo entre aqueles que o utilizam e conhecem seus fundamentos químicos.

Através de uma série de experimentos, o autor mostra e discute que ao contrário do usualmente admitido, o íon Ag(I) não é capaz de eliminar quantitativamente a interferência dos cloretos; e mais importante, que exerce atividade catalítica, sendo a sua presença indispensável para a comple-

ta oxidação da matéria orgânica, mesmo nas drásticas condições experimentais adotadas.

À luz dos resultados obtidos e em analogia a outros sistemas redox, discute-se os possíveis modos através dos quais a Ag(I) exerce a sua ação catalítica.

Outros aspectos importantes e pouco conhecidos são também analisados, como por ex. a excepcional resistência à oxidação de certos compostos (nitrogenados heterocíclicos, benzeno e homólogos, naftenos e ácidos carboxílicos alifáticos) e a interação Cr(VI) – cloretos – matéria orgânica.

II-30

ESTUDO SEMIEMPÍRICO HAM/3 DE ESCA DE GUANINA, URACIL ETC

Yuji Takahata

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

ESCA é considerada como uma técnica de identificação da maior utilidade que foi desenvolvida na última década. Ela pode: detectar a presença de todos os elementos existentes em uma amostra, indicar as razões dos átomos, e mostrar se os átomos de um dado elemento estão em posições equivalentes ou não, e indicar o estado de oxidação de um elemento na molécula.

O objetivo deste trabalho é: (1) avaliar o novo método semi-empírico HAM/3 (Hydrogenic Atoms in Molecules, version 3) em calcular ESCA de uma série de moléculas, e (2) aplicar os resultados na análise dessas moléculas.

As moléculas estudadas são guanina, uracil e seus homólogos substituídos. Os resultados (em eV) mostram que ESCA da Guanina, como exemplo, são $C_6(O=C_6(N)C$, Exp. 288,7/HAM 290,9), $C_2(N=C_2(N)N$, Exp. 288,5/HAM 292,0), $C_4(C=C_4(N)N$, Exp. 287,5/HAM 290,4), $C_8(N=C_8(N)N$, Exp. 286,5/HAM 289,2), $N_1(C-N_1(C)H$, Exp. 401,0/HAM 404,2), $N_9(C-N_9(C)H$, Exp. 400,8/HAM 403,9), $N_3(C-N_3=C$, Exp. 399,5/HAM 402,7), $N_{10}(C-N_{10}(H)H$, Exp. 399,5/HAM 402,6), etc. Erro médio absoluto é 3,0 eV. O desvio (Calc. - Obs.) é sempre positivo e seu valor está em torno de 3 eV. A variação da ESCA calculada pela HAM/3 de um átomo para outro segue paralelamente a variação da ESCA observada. Este mostra que o HAM/3 pode ser usado em análise de ESCA com precisão muito razoável. A combinação entre ESCA calculada e observada dará maiores informações sobre a natureza dos átomos nas moléculas. (CNPq).

II-31

ESTUDO DA INTERAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NO COMPLEXO ARGILO-ORGÂNICO

João Manuel Marques Cordeiro e
Maria Angela de Moraes Cordeiro

Departamento de Química – CCET – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Um grande número de trabalhos têm sido publicados acerca das substâncias húmicas e argilas, do ponto de vista da Pedologia, havendo mesmo alguns reviews sobre o assunto. Todavia, as propriedades dessas substâncias variam de acordo com o local e processo geológico que sofreu o ambiente de onde foram extraídas. No Estado de MS, de características tipicamente agropecuárias, tal estudo, se por um lado é de relevância notável, por outro lado não tem sido feito até o momento. No trabalho por nós desenvolvido, tem-se procurado aperfeiçoar uma metodologia que seja compatível com nossas condições e ao mesmo tempo caracterizar essas substâncias extraídas de nosso solo e suas propriedades.

A amostra de solo foi seca ao ar, destorrada e fracionada em peneira a uma velocidade de 400 rpm por 60 min, em 4 frações: #30, #50, #80, #100(ABNT). Tomou-se a fração correspondente a #50 e fez-se extração da fração argila. Tal extração foi feita com NaOH 0,5N a 200 rpm por 60 min, observando-se uma relação de solo/extraente de 20 g/200 ml, após o que deixava-se decantar por 4 hs, separava-se o sobrenadante por escoamento e reiniciava-se a extração com novo volume de NaOH. A seguir cada sobrenadante separadamente era centrifugado a 4000 rpm por 90 min e feita a separação ácido fúlvico-ácido húmico baixando-se o pH a 2,5 com HCl. Separados os ácidos húmico e fúlvico fez-se a diálise de cada um deles em água. Fez-se análise de sedimentação nas 4 frações do solo, o que apresenta distribuição granulométrica de partículas < 2 μ m aproximadamente igual para todas, enquanto que a mesma análise na TFSA original apresenta menor quantidade de partículas nessa faixa, o que parece evidenciar que quando se faz destorroamentos muito violentos pode-se estar desagregando partículas que normalmente estariam agregadas, o que influi nas propriedades físico-químicas da fração argila.

Além disso, as características F.Q. da Fração Argila contida em cada um dos sobrenadantes são distintas, o que, conforme pensávamos, parece mostrar que há frações de matéria orgânica que interagem de forma diferente no complexo argilo-orgânico ou que tem diferentes solubilidades em NaOH 0,5N. Durante a diálise do ácido fúlvico ocorre precipitação de uma parte que, conforme já citado na literatura, se constitui na fração de PM mais alto do mesmo. Está se tentando propor um modelo que explique esta precipitação.

DETERMINAÇÃO DE Pb-210 e U-238 EM AMOSTRAS AMBIENTAIS POR MEDIDA DIRETA USANDO ESPECTROMETRIA GAMA DE BAIXA ENERGIA

J.M. Godoy, A.H. Mendonça e Ivanor Sachett

*Comissão Nacional de Energia Nuclear
Instituto de Radioproteção e Dosimetria
Rio de Janeiro – RJ*

Foi feita a determinação de Pb-210 e U-238 em amostras ambientais, por espectroscopia gama, utilizando-se os fotópicos das radiações de 47 KeV (4%) para o Pb-210 e a de 63 KeV (3,9%) do Th-234 para o U-238.

Foi empregado um detector de germanio tipo coaxial da ORTEC, com resolução de 0,8 KeV para o fotópico de 60 KeV do Am-241. A determinação da eficiência foi feita utilizando-se uma solução do radionuclídeo em água como matriz. A amostra foi condicionada numa geometria cilíndrica de 7 cm de diâmetro por 3 cm de altura, com massa de 25 a 180 g, conforme sua densidade. Para cada amostra foi feita a determinação do fator de correção da auto-absorção, por meio de uma fonte externa de Pb-210, no caso de medida de Pb-210, e Am-241 (60 KeV), para o caso de medida de U-238.

Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos por métodos baseados em separações radioquímicas, e apresentaram boa concordância, com desvios menores que 20%.

O limite de detecção variou de amostra para amostra, situando-se na faixa de pCi/g para 200 minutos de contagem, sendo função do fator de absorção.

II-33

ANÁLISE ISOTÓPICA DO URÂNIO POR ESPECTROMETRIA GAMA

Gonçalo Rodrigues dos Santos,
Zelinda Carneiro Gonçalves e Arthur Gerbas da Silva

*Comissão Nacional de Energia Nuclear
Instituto de Engenharia Nuclear
Departamento de Física*

Com o objetivo de avaliar o nível de precisão da medida da variação da concentração isotópica, indispensável aos processos de controle de materiais sob salvaguardas oriundos de processos de enriquecimento de ^{235}U , amostras de óxido de urânio U_3O_8 obtidas por decomposição térmica a 1073K do nitrato de urânio hexa hidratado, foram analisadas medindo a atividade da linha de 186 KeV característica do ^{235}U , pela técnica de espectrometria gama.

Vários parâmetros que influenciam a precisão das medidas, como a decomposição térmica, encapsulamento e pesa-

gem das amostras, geometria da contagem, contribuição do ^{234}Pa , auto-absorção e eficiência de detecção, foram estudados.

Os resultados, submetidos a uma análise estatística, mostram que a técnica é sensível o bastante para determinação de variações de enriquecimento da ordem de 1% e com as devidas precauções pode-se alcançar precisão da ordem de 0,4%. Para avaliar a exatidão dos resultados, foram feitas também medidas de padrões de U_3O_8 com urânio natural (0,71%) e com urânio enriquecido (19,91%).

II-34

PROCESSAMENTO ANALÍTICO PARA DESCONTAMINAÇÃO RADIOATIVA

Juliana Alves dos Santos, Elias Mansur Netto e
Luiza Marilac Dolabella

*Departamento de Química – Instituto de Ciências
Exatas – Departamento de Engenharia Nuclear
Universidade Federal de Minas Gerais*

As rochas fosfáticas podem apresentar um teor significativo de urânio. Quando isso acontece, o tratamento dessas rochas pelo ácido sulfúrico para obtenção do ácido fosfórico gera um resíduo sólido, denominado fosfogesso, com determinado teor de radiocontaminação.

O trabalho proposto foi o de desenvolver um estudo da descontaminação desse resíduo, visando o aproveitamento econômico e ainda a proteção ambiental.

Após a determinação da composição química de fosfogesso através de raio-X e contagem integral no monocanal ORTEC Model 486, a técnica analítica escolhida foi a lixiviação.

As lixiviações foram executadas analisando-se as seguintes variáveis:

- Meio
 - 1 – Ácido – ácidos clorídrico e sulfúrico, em concentrações de 0,5 e 1,0%
 - 2 – Neutro – águas de torneira, destilada e deionizada
 - 3 – Alcalino – hidróxido de sódio em pH 8 e pH 10
- Temperatura
 - 1 – Ambiente – 25°C
 - 2 – Mais alta – 50°C
 - 3 – Mais baixa – 5-10°C
- Tempo 1 a 5 horas
- Relixiviação

Em cada um desses processamentos foram determinadas a perda de massa ou dissolução da amostra e a descontaminação efetuada. Para perda de massa os resultados variam de 20 a 80%.

Dentre todos, o melhor resultado foi da lixiviação com água destilada, à temperatura ambiente, com 23% de disso-

lução e 42% de descontaminação radioativa, tendo-se em vista também o aspecto econômico.

De todo o processamento analítico conclui-se que neste resíduo, fosfogeno, pode ser efetuada uma descontaminação radioativa através de uma lixiviação em condições adequadas, sendo este um método simples e direto. (CNEN).

II-35

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA PARA INTOXICAÇÃO DE PEQUENOS ANIMAIS POR INALAÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA PARA A PREPARAÇÃO DE ATMOSFERAS DE VAPORES DE CONCENTRAÇÃO PADRÃO

Benedito Manoel Vieira e Luiza Maria N. Cardoso

*Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental,
Departamento de Anatomia Patológica da F.M.U.S.P.,
São Paulo
Departamento de Química do ITA, CTA.
São José dos Campos*

Investigações de intoxicação aguda, por inalação de vapores, requerem um sistema que é constituído de uma unidade para a geração de um fluxo de ar (de vários litros por minuto) contendo o vapor e de uma câmara de intoxicação que é continuamente alimentada por este ar contaminado. A concentração deve, de preferência, permanecer constante durante todo o período de exposição que, para intoxicações agudas, vai de 0,5 até 10 h. Obviamente este sistema deve assegurar a integridade da atmosfera tóxica e oferecer segurança aos experimentadores.

O sistema de exposição desenvolvido por nós tem duas características que o distinguem dos sistemas convencionais:

- a) A unidade geradora produz um fluxo de ar com uma concentração de vapor que é conhecida com exatidão e precisão suficientes para ser tomada como padrão; isto faz com que a calibração de instrumentos analíticos, que monitoram a concentração no interior da câmara, seja grandemente facilitada.

- b) Com o acoplamento de uma ante-câmara à câmara de intoxicação, a introdução de animais nesta última pode ser feita com o sistema em regime, pois a abertura da câmara acarreta somente uma pequena alteração na concentração da atmosfera no seu interior; esta estratégia melhora apreciavelmente a precisão dos resultados, principalmente daquelas exposições de pequena duração.

A unidade geradora consiste de uma série de frascos borbulhadores contendo o líquido, substância pura, a ser vaporizado. Estes frascos estão mergulhados em um banho cuja temperatura é mantida constante, com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Ar super seco engarrafado é borbulhado a um fluxo tal que é assegurada a sua saturação com o vapor do líquido. O desempenho desta unidade foi avaliado com líquidos de diferentes volatilidades, em experiências onde foram variados tanto o número de borbulhadores como o fluxo de ar. Os

resultados destas experiências mostraram que a saturação é assegurada para fluxos de ar de até 5 litros/minuto.

A unidade de intoxicação é constituída de uma câmara de intoxicação de 60 litros, construída com vidros planos, à qual é sobreposta uma ante-câmara de 15 litros (um garrafão do qual se removeu o fundo e ao qual foram adaptadas flanges). Uma placa de vidro, onde se fez uma janela circular, é intercalada entre câmara e ante-câmara. Posicionando-se convenientemente esta placa, pode-se isolar ou colocar em contato os dois compartimentos, respectivamente quando do enchimento da câmara com o vapor ou da introdução dos animais. Uma gaiola com os animais pode ser transferida da ante-câmara para a câmara de intoxicação em apenas 1 minuto. Este pequeno intervalo de tempo, associado com o pequeno volume da ante-câmara, faz com que a queda na concentração da atmosfera da câmara seja apenas de cerca de 10%.

III-1

ASPECTOS PRÁTICOS ENVOLVIDOS NA UTILIZAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS COMO ELETRODOS INDICADORES

Milton Duffles Capelato e Maria Regina Martins

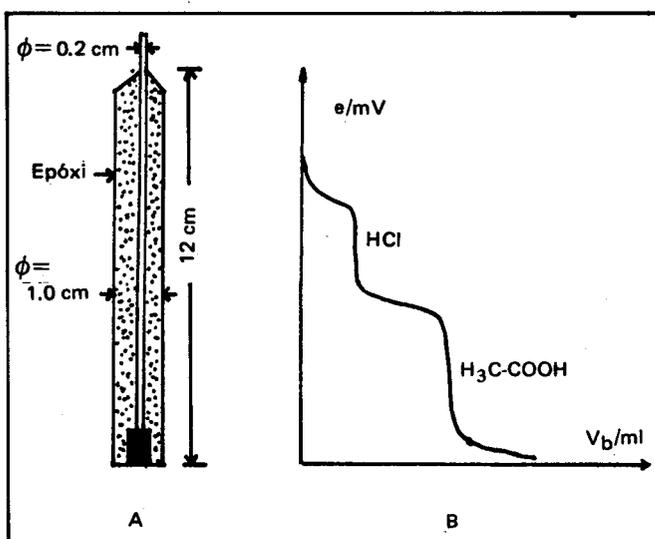
*Departamento de Química – Universidade Federal
de São Carlos*

Em seqüência aos estudos que estamos realizando sobre o uso de eletrodos não-convencionais em eletroanalítica, verificamos a viabilidade prática e econômica do uso de aços inoxidáveis como detectores de pontos de equivalência em reações ácido-base e de oxi-redução. Do ponto de vista didático é interessante, porque os fenômenos envolvidos na interface metal/solução responsáveis pela resposta potenciométrica do eletrodo, confirmam o caráter interdisciplinar e abrangente da química analítica.

A resistência à corrosão característica dos aços inoxidáveis, é devido ao crescimento de uma película de passivação aderente ao metal, e composta por uma série de óxidos mistos hidratados gerados a partir da oxidação do metal base: $2M + (n+x)H_2O \rightarrow M_2O_n \cdot xH_2O(s) + 2nH^+$. O potencial da interface metal/óxidos hidratados responde às variações do pH do meio eletrolítico, e por outro lado, são suficientemente condutores para permitirem a condução eletrônica através da interface para o monitoramento de reações redox. Um eletrodo de aço inoxidável pode ser construído, utilizando um cilindro do metal torneado com $\phi=5\text{mm}$ e $h=10$ a 15 mm. Numa das extremidades é roqueado o contato com a haste condutora (cobre ou latão). Utilizando uma matriz cilíndrica de vidro fino ou metal, efetua-se o embutimento do conjunto com resina epóxi ou poliéster. Mediante a abrasão homogênea com lixa-d'água, expõe-se a superfície plana e circular do metal, ficando o conjunto de acordo com o esquema da fig. A. Em seguida a preparação da superfície do aço precedente às titulações envolve basicamente as etapas: POLIMENTO--PAS-

SIVAÇÃO--ESTABILIZAÇÃO. Ao final das titulações, recondicionar a superfície por imersão no banho passivante o qual pode ser solução 0,1F $K_2Cr_2O_7/0,1F H_2SO_4$. Este tratamento é fundamental para restaurar a atividade da película de passivação a qual se desativa com o uso prolongado.

Testamos a resposta potenciométrica dos aços inoxidáveis do tipo 316 e 316-L em uma série de titulações ácido-base e redox, comparando com os eletrodos de vidro e de platina nas mesmas condições. Na maioria das titulações, a resposta potenciométrica se assemelhou à dos eletrodos convencionais, com um bom grau de reprodutibilidade e seletividade. A fig. B ilustra o perfil potenciométrico obtido na determinação de uma mistura de ácidos de distintas forças. Saltos potenciométricos bem definidos foram obtidos na maioria dos casos, coerentes com os obtidos com os eletrodos usuais. (CNPq).



III-2

CONSTRUÇÃO DE UM ELETRODO DE PLATINA COMBINADO VERSÁTIL E DE BAIXO CUSTO

Milton Duffles Capelato e Gentil Benedito Lopes

Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos

Em muitas determinações analíticas de precisão, a utilização de técnicas eletroanalíticas vêm sendo cada vez mais difundidas em áreas não diretamente ligadas com análise química tais como, Biologia, Geoquímica, Química Ambiental, Ecologia e Ciências da Saúde. Porém, dado o caráter quantitativo dos estudos envolvidos, a procura de métodos analíticos de rotina e de campo têm sido cada vez mais necessários e de utilidade direta. Como exemplo citamos a determinação indireta de carbono orgânico em materiais tais como: solos, águas de lagos e rios, materiais particulados, sedimentos e uma série de outros tipos de substâncias. Basicamente o método consiste na oxidação total do carbono orgânico com solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ em H_2SO_4 e

em seguida titula-se amperometricamente o excesso desta com solução de Fe(II). Este método é extremamente útil quando o teor de carbono é pequeno e da ordem de 0,5 ppm permitindo obter com uma boa precisão a localização do ponto de equivalência da titulação.

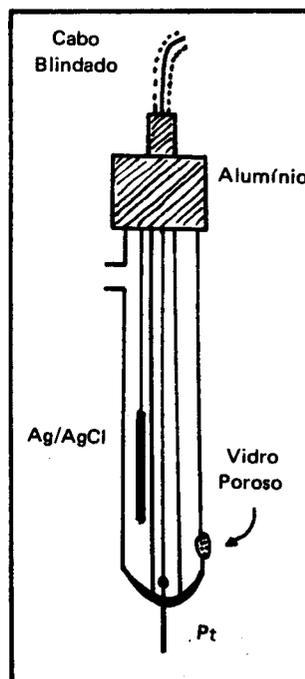
As versões comerciais de eletrodos combinados de platina utilizados para esta finalidade, além de terem um custo extremamente elevado, possuem certos inconvenientes práticos tais como alta impedância e impregnação da junção de cerâmica cuja limpeza é bastante difícil.

O eletrodo que sugerimos no presente trabalho pode ser utilizado em uma série de aplicações, com vantagens, uma vez que se obtém um dispositivo de baixa impedância, facilidade de limpeza da membrana da junção líquida e evita a formação de um potencial de junção elevado.

Todo o corpo do eletrodo deve ser construído com vidro de chumbo para se obter uma perfeita soldagem do fio de platina na extremidade do vidro evitando vazamentos nos dois sentidos. O fio de platina ($\phi=0,3mm \times 5mm$) é soldado em um fio de cobre para o contato externo. O eletrodo auxiliar interno é obtido por eletrodeposição do AgCl sobre um fio de prata ($\phi=0,3mm$), e a junção líquida é feita através de uma plaquinha de vidro de chumbo sinterizado de porosidade fina. O eletrólito interno, NaCl 0,1 F em $NaNO_3$ 0,1F, é introduzido através do orifício lateral de $\phi=2mm$, facilitando a substituição do eletrólito e quando for necessário proceder a limpeza da junção de vidro sinterizado.

O fio de cobre soldado ao fio de platina e o fio de prata devem ser soldados em um cabo blindado para evitar a captação de ruídos e provocar oscilações durante as titulações amperométricas. Para proteger o cabo de conexão externo, coloca-se uma capa de alumínio fixando-a com epóxi conferindo também um melhor acabamento ao eletrodo.

Além de titulações amperométricas, este sistema funciona muito bem em titulações potenciométricas redox, e em ambos, os casos é possível utilizar amostras de pequeno volume (2 a 5 ml) com excelente desempenho.



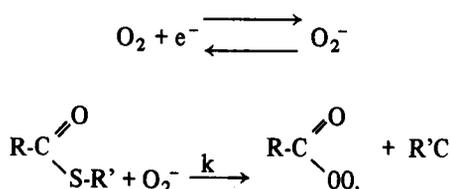
REAÇÃO ENTRE O ÍON SUPERÓXIDO (O_2^-) GERADO ELETROQUIMICAMENTE E ACETATO DE TIOFENILA (PhASc), EM MEIO NÃO AQUOSO

Glaico Chiericato Júnior e Luciana Jucá Chagas

Departamento de Química – FFCL
de Ribeirão Preto – USP

O íon superóxido é reconhecidamente um reagente multifuncional atuando como agente nucleofílico, oxidante ou redutor e como base forte efetuando transferência de prótons de substratos orgânicos ou ácidos inorgânicos. Apesar destas propriedades, relativamente poucos estudos do comportamento químico deste íon frente à substratos orgânicos simples, principalmente os contendo enxofre, têm sido efetuados. Dessa maneira estamos iniciando o estudo de reações do íon superóxido com compostos orgânicos contendo enxofre.

O oxigênio foi reduzido em presença de PhASc, através de voltametria cíclica, utilizando-se uma solução, saturada com oxigênio, de dimetilformamida (0,1M em perclorato de tetraetilamônio como eletrólito suporte) e uma cela com três eletrodos (auxiliar: platina; referência: Ag/AgCl; trabalho: carbono vítreo 0,082cm² de área ou platina 0,23 cm² de área). Nestas condições o oxigênio é reduzido à O_2^- e reoxidado à O_2 a -0,88V e -0,79V vs S.C.E. respectivamente. Em presença de excesso de PhASc o pico de oxidação de O_2^- desaparece rapidamente e mesmo utilizando velocidade de varredura da ordem de 1,0V/s não conseguimos detectá-lo. O estudo da variação da velocidade de varredura para a redução de O_2 em presença de PhASc mostrou que a relação i_p/i_{pc} cresce com o aumento da velocidade de varredura e que a função corrente $i_{pc}/V^{1/2}$ decresce com o mesmo aumento. Além disso um deslocamento anódico do pico de redução do oxigênio em presença do substrato e o aumento da corrente deste mesmo pico foram observados. De acordo com os critérios de Nicholson e Shain este comportamento é característico de uma transferência de carga seguida de reação química irreversível. A produção de oxigênio pela reação foi confirmada por cronoamperometria. Os resultados obtidos sugerem o seguinte mecanismo inicial para esta reação.



Estudos estão sendo efetuados para medir a constante de velocidade (k) e para identificar os produtos e mecanismo da reação. (FAPESP, CNPq).

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ENXOFRE ELEMENTAR EM ETANOL

L.M. Aleixo*, J. da Silva** e A. Ivaska***

*Instituto de Química, Unicamp, Campinas – SP
**Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória – ES
***Åbo Akademi, Åbo, Finlândia

Este trabalho compreende o estudo do comportamento polarográfico do enxofre elementar em etanol. O estudo foi realizado em LiCl 0,1M como eletrólito de suporte usando-se várias técnicas polarográficas: polarografia convencional d.c., d.c. tipo tast, polarografia de pulso diferencial (d.p.), polarografia de corrente alternada (a.c.) e polarografia de corrente alternada tipo tast (a.c. tast). A faixa de concentração de enxofre estudada variou de $2,5 \times 10^{-6}$ a $1,6 \times 10^{-3}$ M. Pelos resultados obtidos observa-se que, basicamente, o enxofre elementar em etanol apresenta picos ou ondas localizados em -0,74, -0,24 e -0,64V, conforme a técnica utilizada e a concentração de enxofre. Foi observada uma relação linear entre a corrente polarográfica e a concentração de enxofre para determinadas faixas de concentração, de acordo com a técnica polarográfica. Neste estudo foi enfatizado o aspecto da formação de filmes no eletrodo gotejante de mercúrio e o aparecimento de ondas sucessivas, com vistas a obtenção de dados de interesse analítico. (PNUD-CAPES/PICD).

III-5

“A UTILIZAÇÃO DA POLAROGRAFIA DE PULSO DIFERENCIAL PARA A CARACTERIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM ETANOL COMERCIAL”

L.M. Aleixo, O.E.S. Godinho e G. de Oliveira Neto

Instituto de Química – Universidade Estadual
de Campinas

Dando prosseguimento à estudos voltamétricos sobre compostos de enxofre em etanol, procurou-se investigar a presença de algum tipo desses compostos que possam estar presentes nos diversos tipos de Etanol Comercial.

A técnica escolhida para esse estudo foi a polarografia de pulso diferencial, pelas vantagens que apresenta tanto sob o aspecto de sensibilidade, quanto sob o aspecto de facilidade de análise do polarograma obtido para fins qualitativos e quantitativos.

Desse modo, foram registrados polarogramas de etanol comercial de diversas marcas. As medidas polarográficas foram feitas diretamente nos alcoóis estudados, usando-se cloreto de lítio 0,1M como eletrólito de suporte. Foi utilizado para esse fim um polarógrafo Methron E506 com célula

de 3 eletrodos (eletrodo gotejante de Mercúrio, eletrodo auxiliar de Pt e eletrodo de referência de Ag/AgCl em cloreto de lítio alcoólico saturado). Os polarogramas foram registrados na região entre 0 (zero) e -2 volts.

Dos diversos alcoóis comerciais estudados, foi verificada a presença de enxofre lementar em alguns desses produtos. O enxofre elementar é caracterizado nas condições acima mencionadas por apresentar dois picos característicos, um com potencial de pico ao redor de -0,7 V e o outro ao redor de -0,25 V.

Assim sendo, utilizamos o método da adição de padrão para a determinação quantitativa do enxofre nesses alcóois, que também auxilia qualitativamente na confirmação da presença dessa espécie na matriz estudada. Os resultados obtidos apresentaram valores entre 37 ppb e 5 ppm nos alcoóis onde a técnica empregada permitiu detectar a presença de enxofre. (PNUD-FINEP).

III-6

DOSAGEM DE MANGANÊS EM SOLOS POR POLAROGRAFIA

Antonio C. Barbosa e Richard L. Combes*

*Departamento de Química – Universidade de Brasília
ENSCP – 11, rue P. et M. Curie – Paris 05

Aplicamos à amostra de solos a técnica de digestão com sais fundidos, proposta recentemente para o ataque de material biológico visando a determinação polarográfica de metais traços. Dedicamos atenção especial ao manganês devido às dificuldades relatadas na literatura para a sua determinação.

Para a mineralização misturam-se 200 mg de solo seco num tubo de quartzo com 6,68g de LiCl e 8,32g de KCl, aquecendo-se num forno especial a 450°C por 4 horas, sob um fluxo constante de O₂/Cl₂. O produto final é dissolvido em água tridestilada e o filtrado recolhido em um balão de 100ml, ficando a solução 2,5 M em cloreto, pronta para a determinação dos metais.

Devido à baixa solubilidade dos sais de manganês no mercúrio, o que prejudica a utilização da técnica de Redissolução Anódica, inclusive com ligeira deformação na forma do pico, adotamos de preferência a Polarografia de Pulso Diferencial. Para evitar, tanto a interferência do pico da redução dos H⁺ como a precipitação do manganês, sugerimos a faixa de pH entre 6,5 e 7,5.

Comprovamos também a interferência do ferro em matrizes contendo manganês, na concentração de 0,5 – 1,0 ppm. Apesar do referido na bibliografia, o Fe interfere na determinação do manganês, dependendo da concentração do próprio ferro e não só da relação [Fe] / [Mn]. Obtivemos um valor médio de 1,13 ± 0,08 para [Mn]_{exp} / [Mn], com precisão de 7% até o valor de 11,25 para a razão [Fe] / [Mn]. Para concentrações maiores de ferro o erro verificado é muito elevado. Em redissolução Anódica a interferência do ferro é ainda mais acentuada.

Nas condições acima obtivemos 312 ± 32 ppm de manganês em matéria seca, para a amostra de solo n° 9999 fornecida pela AFNOR (Associação Francesa de Normalização) cujo teor médio através de 15 determinações feitas em 5 laboratórios diferentes é de 326,0 ± 19,0 ppm.

III-7

DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE FERRO(II) POR POLAROGRAFIA DE CORRENTE ALTERNADA, USANDO A 1,10-FENANTROLIN, COMO AGENTE COMPLEXANTE

Gáston East Ponce e Susanne Rath

Departamento de Química – Universidade de Brasília

Em decorrência da baixa solubilidade de ferro em mercúrio para formar amálgama, a determinação deste elemento pela Voltametria de Redissolução Anódica (ASV) clássica não é viável. Todavia, métodos de pré-concentração no eletrodo de mercúrio por adsorção de seus complexos têm sido utilizados com êxito para a determinação quantitativa de outros íons. Pensou-se, então, no desenvolvimento de um método para a determinação de traço de Fe(II) por ASV mediante o emprego da 1,10-fenantrolina como agente complexante. O complexo formado seria, dadas as evidências existentes com relação à tendência do composto Fe(fen)₃ 2+ a se adsorver na superfície do mercúrio, acumulado no eletrodo de trabalho por um processo de adsorção controlado por difusão. Do complexo adsorvido, cuja concentração na superfície da gota de mercúrio seria proporcional ao tempo de aplicação do potencial apropriado, o Fe(II) seria reduzido durante a varredura catódica, dando origem a um pico cuja altura seria função da concentração de analito na solução. Após um minucioso estudo dos parâmetros que governam as técnicas ASV e o emprego de diversas funções na varredura catódica, comprovou-se que o método era inviável. Porém, nossos estudos fundamentais mostraram a existência de um pico de redução da 1,10-fenantrolina em potencial -0.106 Vvs Ag/AgCl, específico da técnica de Corrente Alternada em fase sensível com ângulo de fase 90°. A altura do mesmo era proporcional à concentração do complexante e variava em proporção inversa ao aumento da concentração de Fe(II) acrescentada. Esta onda foi usada no desenvolvimento de um método para a dosagem de Fe(II) em baixos teores. Foi efetuado um apurado estudo para estabelecer as condições ótimas de trabalho. Os parâmetros avaliados foram: (i) eletrólito suporte; (ii) influência da concentração de E.S. na altura do pico; (iii) pH; (iv) sistema tampão; (v) influência da concentração de tampão na altura da onda polarográfica; (vi) interferência dos ânions mais comuns; (vii) interferência devida ao Fe(III) e outros cátions; (viii) método de redução de Fe(III) para Fe(II); (ix) reprodutibilidade das análises; (x) limite de detecção.

Os resultados obtidos provaram que o método estava de acordo com as expectativas sendo possível a determinação

de até 5 ng L^{-1} de Fe(II). Equações foram deduzidas para calcular a concentração de Fe(II) a partir de uma, duas ou múltiplas adições padrões de solução de Fe(II).

III-8

CARACTERÍSTICAS POLAROGRÁFICAS DOS ÍONS Co(II) e Ni(II) EM PRESENÇA DE MONOETANOLAMINA

Maria Encarnación Vázquez Suárez e
Eduardo Fausto de Almeida Neves

Instituto de Química da Universidade de São Paulo

O comportamento polarográfico dos íons Co(II) e Ni(II) foi estudado em soluções de monoetanolamina (MEA) para verificar a possibilidade da determinação de Co(II) na presença de Ni(II). As soluções geralmente continham MEA 0,5 M, HCl 0,1 M e força iônica 1,0 M ajustada com NaClO₄.

O estudo inicial foi feito para os dois íons na ausência e na presença de MEA. Observou-se para os íons de Co(II) um processo menos irreversível quando em soluções contendo MEA. Um estudo da ação de PbO₂ sobre as soluções de Co(II) na presença de MEA mostrou o aparecimento de duas ondas superpostas na região de -0,2 a -0,8 V e uma onda em -1,1 V, sem máximo polarográfico. Verificou-se ser a primeira onda devida à presença dos íons Pb²⁺ oriundos da reação química de óxido-redução. Observou-se também o comportamento polarográfico nessa região em função das concentrações de HCl, de Pb(II) e Co(III). O Ni(II), em presença de MEA, apresenta uma onda em -0,9 V com dois máximos polarográficos. Estes desaparecem quando se efetua o tratamento com PbO₂. O mesmo estudo foi feito na presença de H₂O₂.

Somente no caso da reação de Co(II) com PbO₂, observou-se uma relação linear da corrente de difusão total das duas ondas superpostas com a concentração de Co(II) inicial, na faixa de 0,7 a 3,5 mM. Pode-se então fazer a determinação de íons Co(III) assim formados em soluções de MEA, após tratamento com PbO₂ e filtração, inclusive na presença de Ni(II).

Finalmente, com o objetivo de verificar a ação do oxigênio sobre o íon Co(II) em presença de MEA, variou-se o tempo de repouso das soluções antes da desaeração para registrar os polarogramas. Verificou-se o aparecimento de uma onda composta, com um deslocamento do E_{1/2} para região mais catódica para concentrações mais altas de Co²⁺. (CNPq).

III-9

POLAROGRAFIA DE ÍONS METÁLICOS EM MONOETANOLAMINA (MEA) COMO SOLVENTE

*Chierice, G.O., **Soares, J.

**Departamento de Química e Física Molecular, IFQSC/USP - São Carlos - SP*

***Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá - Maringá - SP*

As aminas constituem uma interessante série de solventes para estudos eletroquímicos. Dessa série interessa-nos, particularmente, a monoetanolamina (MEA).

O presente trabalho objetiva iniciar os estudos polarográficos do comportamento eletroquímico de cátions em meio MEA.

O solvente (MEA) de grau analítico foi, previamente, destilado sob vácuo e desaerado com borbulhamento de gás N₂.

Dentre os vários eletrólitos suportes investigados, ácido acético glacial, ácido metanosulfônico, perclorato de sódio e perclorato de tetrabutilamônio, este último foi aquele que apresentou melhores resultados.

As soluções foram preparadas mantendo-se a concentração do perclorato de tetrabutilamônio em 0,05M, às quais foi adicionado ácido metanosulfônico até concentração 0,005M.

Os sais, nitrato de tálio(I) e perclorato de níquel(II), utilizados eram todos de grau analítico.

Os potenciais foram medidos em relação ao eletrodo de Ag/AgNO₃ 10mM, NaClO₄ 0,1M, MEA à 25,0 ± 0,1°C.

Os íons Tl(I) e Ni(II) apresentaram uma onda polarográfica bem definida. As curvas $\log(i_d - i)/i$ em relação ao potencial, foram em ambos os casos lineares com inclinações de 0,082 para o íon Tl(I) e 0,115 para o íon Ni(II) o que sugere serem ambos os processos de redução quase-reversíveis considerando-se o meio utilizado. Os potenciais de meia-onda (E_{1/2}) obtidos foram de -0,215 V para o íon Tl(I) e -0,907 V para o íon Ni(II).

Esses estudos polarográficos apresentaram resultados satisfatórios mostrando que, inicialmente, a MEA pode ser utilizada como solvente não-aquoso para estudos eletroanalíticos de alguns metais. Estudos voltamétricos desses e de outros cátions estão sendo desenvolvidos.

ELETROQUÍMICA INORGÂNICA DO NIÓBIO: UM ESTUDO DO SISTEMA K_2NbF_7 EM $CaCl_2$

J.F.C. Boodts e M.A. Iozzi

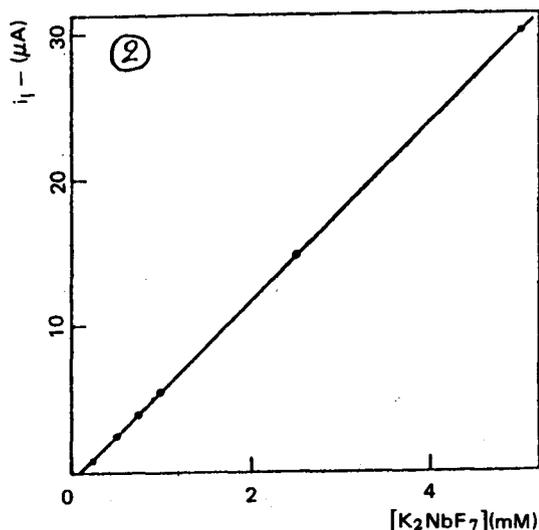
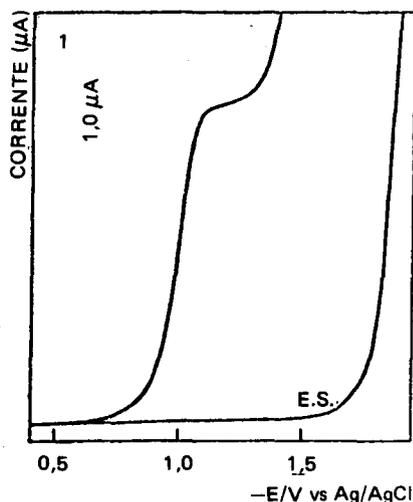
*Departamento de Química – Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP*

Em virtude do Brasil possuir uma das maiores reservas de minérios de nióbio e ser um dos maiores produtores do metal; e em vista do pouco conhecimento que se tem, atualmente, da eletroquímica do nióbio, tentou-se desenvolver um método eletroanalítico de análise quantitativa para o referido metal através de um estudo eletroquímico do sistema K_2NbF_7 em $CaCl_2$ 5 molar.

A estabilidade do sistema mencionado foi analisada por investigação polarográfica, bem como a influência da concentração de cloreto (complexante fraco) sobre o mesmo; e a relação existente entre a corrente limite e os seguintes parâmetros: concentração do material eletroativo, temperatura, altura da coluna de mercúrio, e tempo de gotejamento.

Os estudos polarográficos CC supracitados revelaram que o mecanismo eletródico de redução do Nb^{5+} se apresenta extremamente complexo, tratando-se de um sistema que catalisa a redução do próton, ligeiramente instável, onde a onda polarográfica apresenta-se inicialmente composta passando a ser, com o decorrer do tempo, uma onda simples.

No entanto, verificou-se que a corrente de redução da espécie eletroativa é controlada por difusão, e que o presente sistema apresenta características favoráveis para servir de base para um método de análise quantitativa para nióbio, (desde que as medidas sejam tomadas em tempo fixado), uma vez que o valor de $9,644 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ encontrado para o coeficiente de difusão da espécie eletroativa proporciona valores de corrente relativamente grandes quando comparadas com os valores da corrente para concentrações similares de outros íons. (CNPq).



1) Polarograma CC de $[K_2NbF_7] = 1,001 \times 10^{-3} \text{ M}$ em $CaCl_2$ 5M. 2) Curva padrão de K_2NbF_7 em $CaCl_2$ 5M.

III-11

INVESTIGAÇÃO DA REDUÇÃO EM ELETRODO DE MERCÚRIO DO SISTEMA $NbCl_5$, $MgCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$: CINÉTICA E MECANISMO DO PROCESSO ELETRÓDICO

J.F.C. Boodts e O.L. Bottechia

*Departamento de Química – Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP*

O Brasil detém grandes reservas de minério de nióbio ligado a uma produção significativa do metal. Seu potencial de aplicabilidade aliado ao pouco conhecimento que se tem, atualmente, de sua eletroquímica, deram origem a este trabalho.

O comportamento polarográfico de soluções de $NbCl_5$, $9,066 \cdot 10^{-4} + HCl$ 0,33 M (constante) + $MgCl_2$ xM + $Mg(ClO_4)_2$ yM ($x+y = 3,0 \text{ M}$) foi investigado. Foi observada uma onda polarográfica CC única próxima à descarga do eletrólito de suporte além de um efeito catalítico. O tratamento logarítmico realizado demonstrou que a onda polarográfica única era de fato uma onda composta de duas ondas individuais com potenciais de meia onda próximo. Tal fato foi reforçado com a polarografia CA. Em consequência adotou-se o procedimento de Ruzic e Branica (J. Electroanal. Chem. 22 (1969) 243) para analisar os polarogramas. A primeira etapa de redução é irreversível e a segunda reversível.

Todas as soluções investigadas mostraram-se instáveis sendo que suas cinéticas foram acompanhadas pela variação da corrente, i , com o tempo, mantendo-se o potencial fixado num valor localizado no patamar da onda polarográfica. A ordem da reação com respeito ao nióbio, n , foi calculada ajustando-se os dados experimentais à equação: $1/(Nb)t^{n-1} = 1/(Nb)t_0^{n-1} + k_{ap}t$, possibilitando o cálculo da constante cinética aparente, k_{ap} , e do $i_{1,0}$ (i quando $t=0$). Os resul-

tados revelaram que a ordem da reação aumenta com o aumento da concentração de cloreto, tendo como possíveis causas: a) variação da viscosidade (soluções de $MgCl_2$ são muito mais viscosas que as de $Mg(ClO_4)_2$); b) variações no coeficiente de difusão devido a mudanças estruturais da(s) espécie(s) Ox; c) complicações químicas acopladas à transferência eletrônica. Todos os estudos foram executados num aparelho Polarecord E 506 munido de um eletrodo gotejador de mercúrio modelo E 505, ambos da Metrohm. (FAPESP).

III-12

DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO EM GRANITOS POR POLAROGRAFIA DE PULSO DIFERENCIAL E SEPARAÇÃO POR ELETROFORESE DE PAPEL

Jorge Nozaki

*Departamento de Química – Centro de Ciências Exatas
Fundação Universidade Estadual de Maringá*

A determinação quantitativa de molibdênio em amostras rochosas, contendo teores elevados de silício, alumínio, ferro e outros interferentes, requer métodos eficientes de separações, grande sensibilidade para dosagens de traços do elemento e também uma boa reprodutibilidade. Para separações dos diferentes componentes da amostra, um processo simples e eficiente é a separação inicial de alguns elementos como sulfetos e, a seguir, a separação final do molibdênio em eletroforese de papel horizontal. Em soluções ácidas contendo nitratos pode-se determinar até 5 p.p.b. de Mo, por polarografia de pulso diferencial, baseado na eletroredução catalítica do íon molibdato.

A amostra de granito (4,0 g) finamente dividido, foi introduzida numa cápsula de Teflon de ~ 150 ml, adicionando-se a seguir, 48 ml da solução de $H_2O + HNO_3 + HF$ (20: 8: 20). A cápsula foi fechada, introduzida num reator de aço inoxidável e, a seguir, em estufa a 100°C por 24 horas, até dissolução total. Foi utilizada uma solução aquosa de tioacetamida a 2% para a precipitação dos sulfetos a 60°C em pH ~ 0. Filtrou-se a esta temperatura, separando-se os sulfetos de molibdênio, paládio, chumbo e bismuto, do filtrado contendo: alumínio, ferro, urânio, tório, vanádio, silício, cálcio, bário, rádio, estrôncio, zinco, etc. A seguir, os sulfetos foram dissolvidos em água-régia, filtrados novamente para remover resíduos de SiO_2 e, esta solução foi aplicada em eletroforese de papel horizontal. (Eletroforese LABOR 59914 OE 201-Hungria, papel Whatman nº 2). Após 30 minutos de eletromigração, utilizando uma solução de NH_4Cl 0,1 M como eletrólito, verificou-se que netas condições (± 500 Volts e ~ 55 mA), o bismuto permanece na origem, o molibdênio migra para o anodo e o paládio e chumbo para o catodo. Os reveladores utilizados foram: sulfeto de amônio, difenilcarbazida e glicoxal-bis-(2-hidroxianil) em meio alcalino. Após a separação, o papel foi recortado, calcinado a 450°C e as cinzas diluída e filtrada com água bidestilada à quente. Esta última

solução foi utilizada em polarografia de pulso diferencial para a determinação do molibdênio (Multi function polarography OH 107-Radelkis). O $E_{1/2}$ da redução do molibdato é de -0,56 Volts, nas seguintes condições: Referência = eletrodo de Pt em poço de mercúrio, eletrólito de suporte = solução de KNO_3 (1 M) + HNO_3 (1M) (1: 1); sensibilidade = 10 μA ; Rate = 5 mV/s; tempo de gotejamento = 3 s; Damping = 1. Aplicou-se o método da adição padrão e o teor de Mo encontrado na amostra foi de 0,45%. (CNPq).

III-13

DETERMINAÇÃO DE PALÁDIO EM GRANITOS POR POLAROGRAFIA DE PULSO DIFERENCIAL

Jorge Nozaki

*Departamento de Química – Centro de Ciências Exatas
Fundação Universidade Estadual de Maringá*

Foi elaborado um método para a determinação de paládio em granitos e outras amostras rochosas, por polarografia de pulso diferencial. Inicialmente foi feita uma separação do paládio como sulfeto, juntamente com os sulfetos de molibdênio, chumbo, bismuto, etc. A seguir, separou-se o paládio dos demais interferentes por eletroforese em papel horizontal. O paládio obtido foi então determinado em solução de hidróxido de amônio e cloreto de amônio por polarografia de pulso diferencial.

A amostra de granito (4,0 g) finamente dividida, foi introduzida numa cápsula de Teflon de ~ 150 ml de capacidade. A seguir, foram adicionadas 48 ml da solução de $H_2O + HNO_3 + HF$ (20: 8: 20). A cápsula foi fechada, introduzida num mini-reator de aço inoxidável e então em estufa por 24 horas e 100°C, até a dissolução total. Foi retirada uma alíquota desta solução para a precipitação dos sulfetos com uma solução aquosa de tioacetamida a 2%, a 60°C em pH ~ 0. Filtrou-se a esta temperatura, separando-se os sulfetos de molibdênio, paládio, bismuto, chumbo, etc. do filtrado contendo entre outros: silício, alumínio, ferro, vanádio, urânio, tório, zinco, cálcio, bário, rádio, etc. A seguir, os sulfetos foram dissolvidos em água-régia, filtrados novamente para remover resíduos de SiO_2 , redução de volume por evaporação e ajuste de pH a $\pm 2 - 3$. Esta solução (0,5 ml) foi aplicada ao longo do papel para separação por eletroforese. (Eletroforese LABOR 59914 DE 201-Hungria, papel Whatman nº 2). Após 2 horas de eletromigração, utilizando-se uma solução de cloreto de amônio 0,08 M como eletrólito, em ± 400 Volts e 55 mA, retirou-se o papel para secagem à temperatura ambiente. Usando como reveladores o sulfeto de amônio e a difenilcarbazida, observou-se que o bismuto desloca cerca de 1 cm em direção ao catodo, o molibdênio (5 a 7 cm) ao anodo e o chumbo e paládio ao catodo (Pb ~ 3 a 4 cm, Pd 7 a 8 cm). A seguir, o papel foi recortado em sentido horizontal separando cada elemento, calcinado a $\pm 450^\circ C$ e as cinzas diluída e filtrada com água bidestilada à quente. Esta última solução foi utili-

zada em polarografia de pulso diferencial para determinação do paládio. (Multi function polarography OH-107-Radelkis). O $E_{1/2}$ da redução do Pd^{++} é -0,69 Volts, nas seguintes condições: Referência = eletrodo de Pt em poço de mercúrio; eletrólito de suporte = NH_4Cl 1 M + NH_4OH 1 M (1: 1); sensibilidade = 10 μA ; rate = 5 mV/s; tempo de gotejamento = 3 s; damping = 1. Aplicou-se o método da adição da solução da amostra sobre uma concentração conhecida de um padrão de paládio. Por este método o teor de paládio encontrado na amostra foi de 0,61%. (CNPq).

III-14

VIABILIDADE DA DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA DO ESTANHO NA PRESENÇA DE TITÂNIO

Milton Duffles Capelato e Jovino Araújo de Souza

Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos

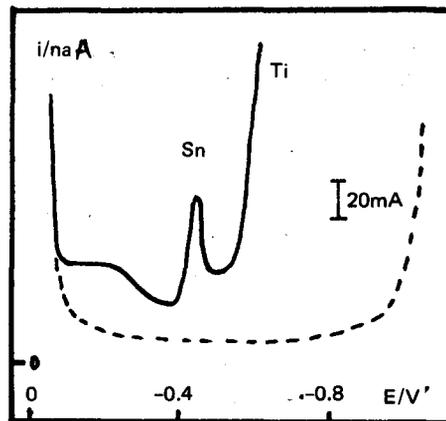
O estanho é utilizado em uma vasta gama de aplicações industriais, não somente na forma metálica como também na de compostos químicos em distintas combinações com uma série de materiais. Assim, a utilização de métodos de análise química de rotina para a determinação do estanho em diferentes tipos de materiais é de interesse, principalmente quando o estanho está presente na forma de traços.

O objetivo do presente trabalho foi o de estudar as potencialidades da polarografia de pulso diferencial (PPD) na determinação de pequenas quantidades de estanho em materiais à base de titânio. Os resultados obtidos fornecem subsídios para a aplicação analítica da voltametria de redissolução anódica quando traços do metal estiverem presentes.

Utilizamos o polarógrafo multifuncional RADELKIS OH-107 nas seguintes condições experimentais: velocidade de varredura: 1,0mV/s; amplitude do pulso: 50mV; altura da coluna de Hg: 40cm; tempo de gotejamento: 4,0 a 5,0 s/gôta. Como eletrólito de suporte complexante, solução 15% (p/v) de $NH_2OH.HCl$ contendo 0,005% de gelatina como supressor de máximo. Neste meio uma série de íons metálicos são quimicamente reduzidos em espécies eletroinativas tais como Fe(II), Co(II) As(III) e Ce(III) minimizando as interferências e eliminando etapas de separações prévias à análise. Nas condições escolhidas, a resposta polarográfica do Sn(IV) é influenciada pela concentração do eletrólito de suporte, e excesso de íons cloreto e titânio(IV).

A polarografia DC revelou duas ondas de redução respectivamente a: -0,15 V e -0,45 V vs ECS. A primeira onda não é bem formada e está acoplada à dissolução anódica do Hg a partir de potenciais mais positivos que -0,07 V vs ECS e não é adequada para análise dada a dificuldade na medida da corrente limite e também pelo fato da primeira etapa de redução do titânio(IV) se situar na mesma região de potencial. Já a segunda onda de redução do Sn(IV) é bem definida cuja corrente limite é linearmente dependente da concentração analítica do metal. Os polarogramas de pulso diferencial de soluções do Sn(IV) na ausência de Ti(IV) reve-

laram apenas um pico bem definido na região de -0,45 V vs ECS. A corrente de pico é linear com a concentração de Sn(IV) até 8,0 ppm. A redução do Ti(IV) nas mesmas condições apresenta duas ondas mal definidas. A primeira ocorre na mesma região de potenciais da primeira etapa de redução do Sn(IV), e a segunda onda de redução ocorre sobreposta à descarga do eletrólito de suporte, cujo potencial de decomposição se desloca para potenciais mais positivos sem a formação de uma onda na forma de picos. Estas características permitem estabelecer condições para a determinação de estanho na presença de largo excesso de titânio. O polarograma ao lado mostra a redução de 0,1 ppm de Sn(IV) na presença de Ti(IV) 10.000 vezes mais concentrado. A curva pontilhada corresponde ao polarograma do suporte.



III-15

ELUCIDAÇÃO DO MECANISMO DE OXIDAÇÃO COULOMÉTRICA DO MERCÚRIO METÁLICO COM AUXÍLIO DE "SPOT TEST"

Roberto Tokoro e Marina Franco Maggi Tavares

Instituto de Química – Universidade de São Paulo

O presente trabalho procura complementar o estudo do mecanismo de oxidação coulométrica do mercúrio em meio aquoso na presença e ausência de substâncias complexantes.

Com base em alguns conhecimentos prévios de caráter experimental, é possível imaginar a oxidação do mercúrio metálico, em meio aquoso não complexante, como sendo uma oxidação eletroquímica a Hg(II), direta ou por etapas, com posterior interação química entre o Hg(II) formado e o Hg(0) do poço de mercúrio, gerando Hg(I).

Caso o mecanismo obedeça uma cinética por etapas, realizando-se a oxidação coulométrica do mercúrio em meio complexante de cloreto, que estabiliza o estado monovalente do mercúrio, não há possibilidade de formação do Hg(II). Caso o mecanismo siga por oxidação direta a Hg(II), a fonte de Hg(I) na solução é de natureza química; nesse caso, teríamos traços de Hg(II) remanescente do equilíbrio $Hg^0 +$

$\text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$. Assim sendo, a constatação da presença ou ausência de Hg(II) na solução eletrolisada serve como subsídio para o esclarecimento do mecanismo. Para atingir tal objetivo, recorreu-se ao "spot test" para identificação do mercúrio com difenilcarbazida.

As soluções de cloreto submetidas à eletrólise com anodo de mercúrio forneceram teste negativo para Hg(II) , mostrando que o mecanismo de oxidação do mercúrio ocorre por etapas, envolvendo a transferência de um elétron em cada passo. Nesse caso específico, o cloreto precipita o Hg(I) formado eletroquimicamente, bloqueando as etapas subseqüentes.

III-16

REDUÇÃO CATÓDICA DE ESTERES NOSILATOS EM MEIO APRÓTICO

Nelson R. Stradiotto e Derek Pletcher*

*Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Universidade de São Paulo – USP*

**Departamento de Química – Universidade de
Southampton – Inglaterra*

A clivagem eletroquímica de grupos protetores tem sido atualmente uma ativa área de pesquisa. Tem sido sugerido que a redução catódica com potencial controlado em solventes apróticos pode proporcionar um método seletivo especial para a remoção de grupos protetores reduzíveis de aminas, alcóois, fenóis e centros tióis em moléculas polifuncionais. Infelizmente, entretanto, muitos dos grupos protetores comumente usados (e.g. tosil, benzil e benziloxycarbonil) não são reduzidos até potenciais muito negativos (-2.0 a -3.0 V vs E.C.S.) e isto pode levar à outras dificuldades (e.g. redução em outra parte da molécula, geração de traços de base forte) os quais diminuem a seletividade. Este problema leva a proposta que um substituinte escolhido para ativar a molécula deveria ser introduzido no grupo protetor. O grupo nitro é uma escolha óbvia. Em razão disso, foram estudados o mecanismo e a cinética de clivagem de esteres nosilatos (esteres dos ácidos nitrobenzenosulfônico). Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciostato da Hi-Tek (modelo DT 2101), um gerador de função da Hi-Tek (modelo PPR1), um registrador X-Y da Hewlett Packard (modelo 7015 A), um osciloscópio digital da Gould (modelo OS4100) e um integrador construído no próprio laboratório. Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados em uma célula de dois compartimentos, contendo um sistema de três eletrodos. O eletrodo de trabalho foi usualmente um disco de carbono vítreo (Tokai Carbon Co Ltd, tipo GC 30) com uma área geométrica de 0.12 cm², o qual pode ser posicionado diretamente sobre um capilar de Luggin conectado ao compartimento de referência. Em alguns experimentos, um fio de platina ou um eletrodo de gota pendente (Metrohm, tipo E 410) foram usados como eletrodo de trabalho. Um eletrodo comercial de calomelano saturado (V.A. Howe Ltd,

modelo K 401) foi usado como eletrodo de referência. O eletrodo secundário foi um anel de platina fixado ao redor e abaixo do capilar de Luggin. As eletrólises a potencial controlado foram feitas usando uma célula de três compartimentos com três eletrodos. Neste sistema, o eletrodo de trabalho e o eletrodo secundário são constituídos por uma rede de platina com uma área geométrica de 4.0 cm² separados por uma placa porosa de vidro sinterizado. Um capilar de Luggin é diretamente colocado junto a superfície do eletrodo de trabalho e conectado ao compartimento de referência contendo um eletrodo de calomelano. As análises das soluções eletrolizadas foram realizadas utilizando um cromatógrafo de gás da Pye Unicam equipado com detector de ionização de chama. Foram estudadas as reduções catódicas em dimetilformamida de cinco esteres nosilatos, ou seja os esteres do fenol com os ácidos 2,3 e 4-nitrobenzenosulfônico e do etanol e do octanol com o ácido 4-nitrobenzenosulfônico. Os esteres são reduzidos em duas etapas, sendo que a primeira etapa de redução ocorre no intervalo de potencial de -0.70 a -0.90 V versus E.C.S. gerando radicais anions estáveis. A clivagem da ligação S-O para produzir fenol ou álcool somente tornar-se um processo majoritário e rápido além do segundo pico de redução (-1.20 a 1.70 V versus E.C.S.). A partir dos resultados obtidos foi proposto um mecanismo geral para a redução catódica de esteres nosilatos em dimetilformamida.

III-17

UTILIZAÇÃO DO PRODUTO DA REAÇÃO ENTRE ACETALDEÍDO E MONOETANOLAMINA PARA A DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA DE ACETALDEÍDO EM MEIO AQUOSO-ALCOÓLICO

Gilberto J.P. da Silva, Oswaldo E.S. Godinho e L.M. Aleixo

*Instituto de Química – Universidade Estadual
de Campinas*

Compostos carbonílicos como os aldeídos alifáticos são substâncias reduzíveis no eletrodo gotejante de mercúrio podendo ser diretamente determinados por polarografia. Como a redução ocorre a potenciais muito negativos a forma dos polarogramas não são das mais favoráveis mesmo usando como eletrólito suporte sais de lítio ou de amônio. Os produtos da reação de compostos carbonílicos com hidrazina semicarbazida e hidroxilamina são reduzíveis em potenciais mais favoráveis podendo ser usados na determinação polarográfica destes compostos. Visando desenvolver um método indireto para a determinação de acetaldeído, em meio aquoso-alcoólico, estudou-se a redução polarográfica do derivado de acetaldeído com monoetanolamina em vários meios. Estudou-se a influência da concentração da amina, do teor alcoólico, do eletrólito suporte e do pH nas modalidades D.C. e pulso diferencial. Chegou-se a conclusão de que uma solução tampão 0,2M em MEA e 0,2M

em MEAHCl, em meio 90% alcoólico favorável para a determinação do aldeído.

Essa mistura dispensa o uso de tampões cuja solubilidade é diminuída em soluções com alto teor alcoólico, com a vantagem que o cloridrato de monoetanolamônio funciona como eletrólito suporte. Outra vantagem é que no pH do tampão utilizado a interferência do ácido acético é eliminada. O método que utiliza a modalidade D.C. de polarografia é mais vantajoso uma vez que a linearidade das curvas de calibração são observadas até as concentrações maiores.

Além dos polarógrafos com modalidade D.C. serem mais disponíveis, dispensa-se a diluição das soluções de "álcool hidratado" utilizado como combustível. (FINEP, FAPESP).

III-18

ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DO ÍON OXALATO NA TITULAÇÃO DE MAGNÉSIO COM EDTA

Maria Encarnación Vázquez Suárez, Maura Vincenza Rossi e Eduardo Fausto de Almeida Neves

Instituto de Química da Universidade de São Paulo

Na determinação complexométrica de uma mistura de íons de cálcio e de magnésio com EDTA, frequentemente o cálcio é separado por precipitação com oxalato. Tem-se observado que o excesso deste ânion presente na solução de magnésio resultante dificulta consideravelmente a viragem final do indicador negro de eriocromo T utilizado na titulação visual. Este fato tem como interpretação, uma formação relativamente forte de complexos dos íons de magnésio com oxalato.

Uma investigação do fenômeno, com base quantitativa, foi feita através de titulação potenciométrica de complexação dos íons de magnésio com EDTA na ausência e na presença de oxalato. Utilizou-se, então, um eletrodo indicador, de mercúrio de gota pendente, no sistema $HgEDTA^{2-}/Hg$ e como referência um eletrodo de calomelano. O estudo foi realizado para magnésio numa concentração 0,05 M.

Observou-se que concentrações crescentes de oxalato, de 10 a 100 nM, nas soluções de trabalho produzem um decréscimo acentuado na variação do potencial nas curvas potenciométricas, embora sem alteração do volume de EDTA que corresponde ao ponto de equivalência. Por exemplo, o valor máximo de $\Delta E/\Delta V$ nas imediações do ponto de equivalência caiu de 220 mV/ml, na ausência de oxalato, para 50 mV/ml na presença de íons oxalato 100 nM.

Os resultados obtidos mostram a conveniência da eliminação prévia do íon oxalato antes do início da titulação, potenciométrica ou visual, do sistema em questão.

III-19

DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA DE ÁCIDO ASCÓRBICO EM PRODUTOS DE PANIFICAÇÃO CONTENDO POLISSORBATO 60 E/OU 80

Odaír Zenebon, Myrna Sabino e M.J. Correa

Divisão de Bromatologia e Química do Instituto Adolfo Lutz - São Paulo (SP)

O ácido 1-ascórbico é usado na indústria de panificação como melhorador de farinhas. Esta substância permitida pela Legislação Brasileira, também denominada de agente de maturação, é empregada com a intenção de produzir melhor manipulação e elasticidade das massas panificáveis proporcionando boa textura e maior volume dos pães.

Os mais diversos métodos para determinação do ácido ascórbico baseiam-se em seu poder redutor, devido à existência de grupo enediol em sua molécula. Rotineiramente, o método usado é o volumétrico que fundamenta-se na redução do iodo liberado durante a oxidação de íons iodeto em meio ácido pela solução de íons iodato, utilizada como reagente titulante. Para determinação de pequenas quantidades de ácido ascórbico, utiliza-se o método de Tillmans. Nesses métodos citados, outros agentes redutores e oxidantes interferem na determinação do ácido ascórbico.

Normalmente, formulações contendo ácido ascórbico e utilizadas ao fabrico de pães não destinados ao consumo imediato, apresentam os tensoativos, polissorbato 60 e polissorbato 80, com a finalidade de conferirem propriedades emulsificantes às massas panificáveis. A determinação do ácido ascórbico nessas formulações pelos métodos volumétricos convencionais, é inadequada e imprecisa e, devido à necessidade de nova metodologia para sua determinação, foi estudada a viabilidade da aplicação de um método polarográfico.

O oxidação anódica do ácido ascórbico em solução tampão - acetato (pH = 4,6), foi realizada utilizando-se: voltagem inicial = 1 V e escala de voltagem = 0. Ao método proposto, foram estudadas as interferências de alguns aditivos permitidos em formulações para panificação. Devido à impossibilidade da sua determinação em presença de bromato de potássio, aditivo não permitido em nossa legislação, pelos métodos rotineiros, foi também estudada sua interferência ao comportamento polarográfico do ácido ascórbico.

Foi concluído que o método proposto é adequado às necessidades da rotina, indicando ser de precisão suficiente para a determinação de ácido ascórbico em formulações contendo os referidos emulsificantes e os outros aditivos estudados.

INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA DA OXIDAÇÃO DO CITRONELOL: UM ALCÓOL EXTRAÍDO DA CASCA DE FRUTAS CÍTRICAS

J.F.C. Boodts, J.R. Romero e L.A. de Faria

*Departamento de Química – Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP*

O citranelol, $C_{10}H_{20}O$, natural ou sintético, tem grande utilidade industrial sendo empregado como constituinte de perfumes, cosméticos, repelentes, detergentes, etc. Recentemente foi demonstrado a viabilidade da ciclização de alcóois primários visando a obtenção de produtos valiosos e de atividade terapêutica. Devido a sua estrutura (fig. 1),

é aproximadamente 2,7 vezes maior que a obtida em sistemas que não contêm ácido, evidenciando a participação de prótons no processo de oxidação do citranelol. (FAPESP)

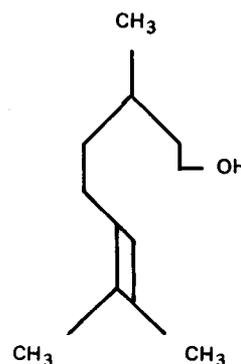


Figura 1

TABELA

Parâmetros obtidos em função da composição do eletrólito suporte (NaCl + HCl) a partir de tratamento logarítmico das curvas i vs E . $|Cit| = 7,96 \times 10^{-4} M$; solvente: 70% H_2O + 30% AN; Eletr. Trab.: Pt; $T = 30^\circ C$.

sistema investigação	$E_{1/2}^1$ (mV)	$E_{1/2}^2$ (mV)	i_1^1 (μA)	i_1^2 (μA)	i_1^{total} (μA)	coeficiente de transf. (α) $p/n=1$	
						reta 1	reta 2
NaCl = 0,1M	933	1003	2,42	2,73	5,15	0,83	0,82
NaCl 0,08 + HCl 0,02 = 0,1M	926	969	1,45	10,35	11,80	0,83	0,83
NaCl 0,05 + HCl 0,05 = 0,1M	913	963	1,47	10,93	12,40	0,92	0,94
HCl = 0,1M	919	967	1,07	12,43	13,50	0,83	0,83

coloca-se como objetivo do presente trabalho, a investigação da oxidação eletroquímica do citranelol visando: 1) obtenção de éteres cíclicos; e/ou 2) produção de aldeídos; bem como a elucidação dos mecanismos eletródicos envolvidos. Para tal, examinou-se a oxidação direta do citranelol em eletrodo sólido (Pt) tanto em H_2O como num solvente parcialmente aquoso (70% H_2O + 30% acetonitrila). Registraram-se os polarogramas num polarógrafo Polarecord E 506 (Metrohm, Suíça) utilizando-se como eletrólitos de suporte NaCl 0,1M; HCl 0,1M; ou misturas de NaCl + HCl = 0,1M. A tabela mostra um resumo dos valores obtidos através dos tratamentos logarítmicos dos polarogramas CC, para o solvente misto.

Em NaCl 0,1M aq., o tratamento logarítmico evidenciou que a onda polarográfica única, é de fato, uma onda composta. Ao se adicionar HCl, o tratamento logarítmico muda de aspecto indicando a existência de uma onda quase-reversível. Em 70% H_2O + 30% acetonitrila como solvente, com ou sem presença de HCl, o tratamento logarítmico evidenciou a presença de uma onda composta. Além disso, a corrente limite do citranelol em sistemas contendo HCl 0,1M

III-21

ESTUDO POLAROGRAFICO DO CITRAL: UM ALDEÍDO ENCONTRADO NA FLORA BRASILEIRA

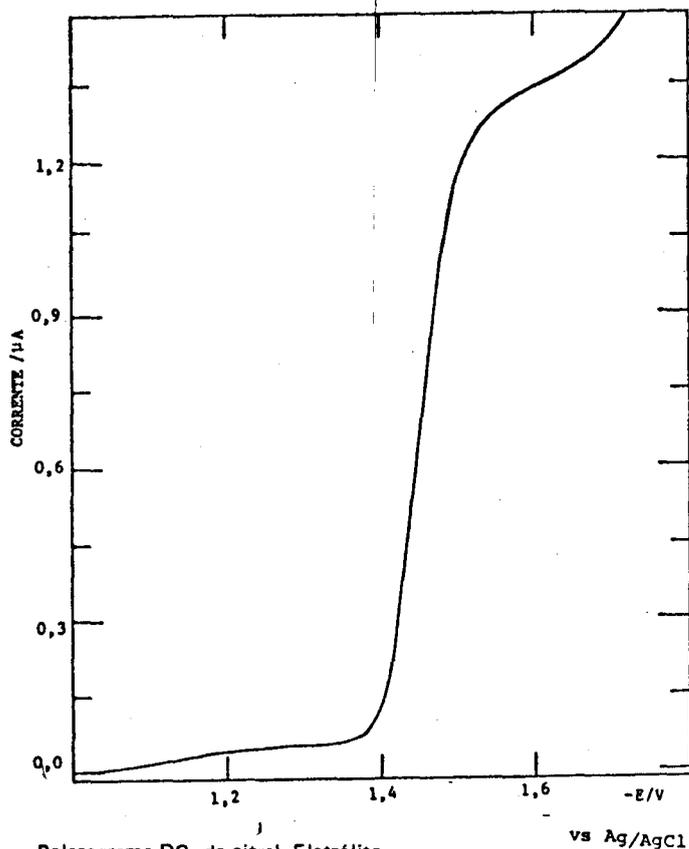
J.F.C. Boodts, A. Rodrigues e J.R. Romero

*Departamento de Química – Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP*

O objetivo deste trabalho é o estudo polarográfico d.c. do citral visando obter subsídios para a elucidação do comportamento eletroquímico do citral em eletrodo de mercúrio. A utilização do citral é interessante uma vez que ele é bastante encontrado na flora brasileira além de ser utilizado na indústria com a vantagem de atuar simultaneamente como agente perfumador e preservativo contra alguns microorganismos.

Foram registrados polarogramas DC_t em diferentes pH's (pH 8 a pH 13). Obteve-se uma única onda para todos os pH's analisados. O gráfico de $E_{1/2}$ vs pH apresenta duas re-

giões lineares. Na região I (pH 8 a 11,5) o $E_{1/2}$ é dependente do pH da solução, deslocando-se 35 mV/unidade de pH. Tal comportamento indica a participação de prótons no processo eletrodico. Na região II (acima de pH 11,5) o $E_{1/2}$ é independente do pH indicando que não ocorre a participação de prótons acoplada à transferência eletrônica. Os valores dos coeficientes angulares obtidos através do tratamento logarítmico do DC_t ($\log((i_d-i)/i)$ vs E) são maiores do que os valores teóricos previstos para uma transferência eletroquímica reversível, além de variar com o pH. Estes valores são maiores nos pH's mais básicos, indicando que provavelmente existe alguma reação química acoplada à transferência eletrônica. (FAPESP).



Polarograma DC_t do citral. Eletrólito de Suporte: H_3BO_3 0,050M + NaOH 0,046M + NaCl 1,054M EtOH 20%; pH = 10,10; T = 30°C; t = 3,0s; (citral) = $9,2 \times 10^{-4}$ M.

III-22

MODIFICAÇÃO DO MÉTODO DE LINEARIZAÇÃO DE CURVAS DE TITULAÇÃO PARA APLICAÇÃO EM ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

C.A. Cardoso Furtado, Jorge C. Masini,
L.M. Aleixo e O.E.S. Godinho

Instituto de Química – Universidade Estadual
de Campinas

Graças a maior disponibilidade das calculadoras e micro-computadores, tem sido desenvolvidos nos últimos

tempos novos métodos de cálculo aplicados às titulações potenciométricas. Esses métodos tem permitido a ampliação do campo de aplicação da titulação potenciométrica, como por exemplo titulações de ácidos e bases fracas e/ou muito diluídas, ou de pKa's muito próximos. Dentre esses métodos existem os chamados métodos de linearização de curvas de titulação usados na determinação simultânea do ponto de equivalência e pKa de ácidos titulados, e também na determinação de grupos tituláveis de proteínas.

O método de linearização deduzido para estudo de proteínas (por Godinho e Aleixo) ignora a interação eletrostática, considerando a solução de proteína simplesmente como uma mistura de ácidos fracos monopróticos. Para o estudo de ácidos polipróticos as equações deduzidas para proteínas (Funções de Gran Modificadas) não são satisfatórias, pois existe uma diferença sensível em termos de balançamento de cargas (Condição de eletroneutralidades).

Foram então deduzidas equações adequadas para o ácido málico (Diprótico) e para o ácido cítrico (Triprótico). A partir daí realizou-se titulações convencionais em força iônica 1M, adicionando-se um ácido forte (HCl) à solução do ácido poliprótico. Obteve-se resultados satisfatórios, com erros relativos médios de 1 a 3%. (FAPESP, FINEP).

III-23

DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS CÍTRICO E MÁLICO POR TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA VISANDO APLICAÇÃO EM SUCOS E FRUTAS CÍTRICAS

Jorge C. Masini, Nilson E. de Souza*,
Oswaldo E.S. Godinho e Luiz M. Aleixo

Instituto de Química – UNICAMP e
*Departamento de Química da Universidade Estadual
de Maringá

A determinação das concentrações de ácidos cítricos e málico em sucos de frutas cítricas é importante no controle de sua qualidade e autenticidade. O método usado nessa análise é a cromatografia gasosa que é de alto custo e trabalhosa.

A técnica da titulação potenciométrica com base padrão aliada a um programa de computador baseado num método algébrico linear de ajuste de curvas tem permitido a determinação simultânea de ácidos em misturas bem como seus pK's. Utilizando-se essa técnica foram determinados os pK's dos ácidos cítrico e málico individualmente em força iônica 1,0M. Optou-se por trabalhar em força iônica alta devido a quantidade variável de eletrólitos presentes nos sucos. Foram preparadas soluções de misturas sintéticas dos ácidos com concentrações proporcionais as comumente encontradas nos sucos das frutas cítricas (80% de ácido cítrico e 20% de málico). Essas soluções foram tituladas potenciometricamente com hidróxido de sódio padrão e os dados tratados pelo programa obtendo-se resultados com erros de 1 a 2% na concentração do ácido cítrico e de 1 a 3% no ácido málico).

Foram realizadas novas titulações da mistura, porém na presença de uma quantidade conhecida de ácido ascórbico (em geral, encontrado nos sucos de frutas cítricas). Os resultados dessas titulações foram bons para o ácido cítrico (erro de 1 a 2%), razoáveis para o ácido málico (erro de 7 a 12%) e ruins para o ácido ascórbico. (FAPESP, FINEP).

III-24

DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DOS ÁCIDOS TARTÁRICO E MÁLICO POR TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA E SUA APLICAÇÃO AO SUCO DE UVA

N.E. de Souza, O.E.S. Godinho*,
A. Ivaska** e L.M. Aleixo*

*Departamento de Química – Universidade Estadual de Maringá, *I.Q. – UNICAMP, **Åbo Akademi (Finlândia)*

Determinações de concentrações individuais dos ácidos orgânicos no suco de uva são de extrema importância no controle de qualidade, principalmente ao suco destinado a elaboração de vinhos e ainda essencial para racionalizar colheitas de uvas. Métodos oficiais para se determinar estes ácidos são em sua totalidade demorados e trabalhosos. Métodos cromatográficos em colunas, exigem uma demorada preparação da amostra. Com a aplicação de um método algébrico linear utilizando programa computacional aos dados de titulações potenciométricas em uma mistura dos ácidos tartárico e málico, determina-se a concentração de cada ácido na mistura. A determinação desses dois ácidos, separados como sais de bário no suco de uva livre de ácido cítrico é também possível. Por este procedimento é possível também a determinação do ácido tartárico e a soma dos ácidos cítrico e málico, em sucos que contenham ácido cítrico. A aplicação do método a titulação direta do suco, permite a determinação do ácido tartárico. O método foi testado para misturas precipitadas na forma de sais de bário. O erro relativo encontrado foi de aproximadamente $\pm 3\%$ para ácido tartárico e málico. (FAPESP, FINEP, CAPES).

III-25

LINEARIZAÇÃO DA CURVA DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA PROTEÍNA DE BENGE JONES (JJO) EM FORÇA IÔNICA 0,10 M

M. da Conceição Silva*, O.E.S. Godinho,
L.M. Aleixo, M.R.F. Marques**, B. Oliveira** e
S. Marangoni**

*Instituto de Química – UNICAMP, *Departamento de Química – Universidade Federal da Paraíba, **Instituto de Biologia – UNICAMP*

A proteína de Bence Jones (JJO), isolada da urina de um paciente portador de mieloma múltiplo, foi titulada poten-

ciometricamente, em excesso de ácido forte e força iônica 0,10 M, com solução de NaOH livre de CO_2 .

Os valores de volume do titulante e pH medidos são fornecidos ao programa PROTE, que utilizando o método das aproximações sucessivas segmenta e lineariza a curva de titulação, permitindo assim a determinação da estequiometria e dos valores de pK dos grupos titulados.

Três tipos de grupos foram encontrados na proteína, com força iônica 0,10 M, com a seguinte composição: $12,34 \pm 0,55$; $16,36 \pm 1,85$; $12,16 \pm 2,32$ grupos/mol de proteína. Os respectivos valores de pK foram: $4,12 \pm 0,03$; $6,78 \pm 0,03$; $10,31 \pm 0,08$.

Nas titulações da proteína em uréia 9,10 M, titulações estas que foram resolvidas pelo programa PROTE MODIFICADO, que leva em consideração a protonação da uréia em meio ácido, também foram encontrados 3 tipos de grupos, com a seguinte composição: $11,92 \pm 0,76$; $7,92 \pm 0,59$; $20,29 \pm 1,01$ grupos/mol de proteínas e os respectivos valores de pK: $5,47 \pm 0,11$; $7,57 \pm 0,09$; $10,50 \pm 0,20$.

De acordo com o esperado, o valor de pK de cada grupo é menor em força iônica 0,10 M que o correspondente valor em uréia.

O número total de grupos titulados é concordante nos dois tipos de experiência; em força iônica 0,10 M: $40,86 \pm 0,92$ e em uréia 9,10 M: $40,13 \pm 1,59$, sendo que a separação entre os grupos é mais efetiva quando a proteína é desnaturada em uréia, visto que o número total de grupos carboxílicos encontrado na titulação sem uréia ($28,70 \pm 1,36$) sugere que ao lado destes também o grupo imidazol e alguns do grupo amino são titulados na mesma região dos carboxílicos. (FAPESP, FINEP, CAPES).

III-26

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO DE GRUPOS TITULÁVEIS PRESENTES NO ÁCIDO HÚMICO, UTILIZANDO-SE MÉTODOS LINEARES

W.F. da Costa, L.M. Aleixo e O.E.S. Godinho

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

A determinação da concentração e da constante de dissociação de grupos carboxílicos e fenólicos presentes no ácido húmico é de grande importância, entre outras, para o estudo de solos poluídos com metais pesados, já que estes grupos formam complexos com os metais.

Em nosso trabalho utilizamos o método de linearização e segmentação da curva de titulação potenciométrica que utiliza equações completas de balanceamento de carga e massa onde é possível obter a constante de dissociação e a concentração dos grupos tituláveis no ácido húmico.

O método utilizado apresenta a vantagem de ser rápido e de fácil aplicação já que utiliza apenas a titulação potenciométrica do ácido húmico em excesso de ácido forte com uma base forte, e os valores de volume e pH obtidos nesta

titulação são processados por um programa de computador que nos fornece os valores de volume de equivalência e a constante de dissociação para cada grupo do ácido húmico.

Os resultados obtidos mostram que o ácido húmico por nós utilizados apresenta 3 tipos de grupos tituláveis, dois grupos carboxílicos com constantes de dissociação da ordem de 10^{-4} e 10^{-6} e concentração da ordem de 1 meq/g, e um grupo fenólico com constante de dissociação da ordem de 10^{-9} e concentração da ordem de 1 meq/g. (FA-PESP, FINEP).

III-27

DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE SELÊNIO EM ÁGUA E URINA POR BIAMPOMETRIA

Jaim Lichtig e José Pedro Serra Valente

Instituto de Química – USP

Selênio apresenta efeito tóxico similar ao arsênio, com sintomas semelhantes. Há suspeitas de selênio ser agente carcinogênico e de causar cáries. Contudo, traços de selênio (7 a 50 ppb) são responsáveis pela proteção do fígado contra necroses; daí se adicionar selenito de sódio à forragem de animais. Porém, acima de certa concentração, o selênio passa a ser tóxico e, a concentração máxima de selênio em urina humana deve ser de 100 ppb, enfatizando a necessidade de controle rigoroso do elemento. O presente método consiste na determinação de selênio por biampometria com adição de padrão, após separação do selênio por destilação. A amostra contendo selênio é tratada com HBr/Br₂; o SeBr₄ é recolhido em água, adiciona-se fenol para reagir com o excesso de Br₂, a seguir depara-se a solução, introduzindo-se 2 eletrodos de platina, estabelece-se uma diferença de potencial de 100 mV entre os eletrodos e adiciona-se excesso de KI. A corrente originada do par I₂/I⁻ é medida (o Se (IV) reage com I⁻ formando I₂). A seguir adicionam-se volumes conhecidos de solução padrão de KIO₃ $1,0 \cdot 10^{-4}$ M. A cada adição, mede-se a corrente originada. Os valores de corrente obtidos versus volume de KIO₃ formam uma reta que, extrapolada pode dar o valor da concentração de selênio desconhecida. Quatro séries de medidas foram elaboradas: 1060 ppb, 265 ppb, 53 ppb e 11 ppb, obtendo-se os resultados: 1040 ppb, 270 ppb, 56 ppb e 13 ppb. O método é rápido, preciso, barato e mais sensível que os espectrofotométricos. A sua sensibilidade permite o uso inicial de pequeno volume de amostra. (CNPq).

III-28

PROTÓTIPO DE POLARÓGRAFO DE PULSOS, MANUAL E DE LEITURA DIGITAL

Ivano G.R. Gutz e Jairo J. Pedrotti

Instituto de Química da Universidade de São Paulo

As técnicas polarográficas e voltamétricas, por sua alta sensibilidade, ampla faixa dinâmica com resposta linear, boa seletividade e custo relativamente baixo, encontram aplicação crescente na determinação de espécies orgânicas e inorgânicas. A disseminação desta técnica, no Brasil, está limitada pelas dificuldades de aquisição e manutenção dos aparelhos importados.

Com o intuito de contribuir para a correção desta situação, desenvolveu-se um protótipo de um polarógrafo de baixo custo. Isto foi possível dispensando o registrador e utilizando um "display" digital para apresentar o potencial ou a corrente. O potencial aplicado pelo potenciostato é ajustado manualmente, ponto a ponto, com resolução de 1 mV. Mudando a posição de uma chave, passa-se a medir a corrente que flui pela célula.

Para evitar as indesejáveis oscilações resultantes do uso do eletrodo gotejante de mercúrio, pode-se escolher entre a polarografia de corrente média ou de corrente máxima. Circuitos analógicos controlados por sinais lógicos funcionando em sincronismo com a frequência da rede elétrica, para minimizar o ruído, incumbe-se de tirar a média da corrente, memorizá-la e transferi-la para o conversor analógico-digital que, aciona o "display" de 3 1/2 dígitos.

O destacamento das gotas é regulado por um transdutor eletromecânico. A compliância do potenciostato é de ± 13 V.

As faixas de corrente cobrem o intervalo de 100 nA a 1 mA, cada uma com um atenuador de até 10 vezes, continuamente ajustável.

Para análises mais sensíveis, o polarógrafo dispõe de técnica de pulso normal (polarogramas de pulso pseudo-diferenciais podem ser obtidos por diferenciação gráfica ou numérica das curvas).

III-29

REVENDO A REAÇÃO $Ag^+ - PbO_2^{2-}$ — UMA REAÇÃO CONHECIDA HA MUITO TEMPO MAS ESQUECIDA PELOS QUÍMICOS ANALÍTICOS

Marcos N. Eberlin e Oswaldo E.S. Godinho

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Numa aula prática da Escola Técnica "Conselheiro Antônio Prado" Campinas, foi proposta aos alunos a separação de Ag^+ e Pb^{2+} através do tratamento com excesso de base

forte. Esperava-se a formação de um precipitado preto de Ag_2O enquanto o Pb^{2+} permanecia em solução na forma de $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$. Ao contrário do que se esperava obteve-se um precipitado amarelo. As hipóteses de troca de rótulo, contaminação foram eliminadas quando o precipitado amarelo foi também obtido pelo tratamento da suspensão de Ag_2O com solução de $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$. Consultando a literatura constatou-se que este composto foi preparado pela primeira vez em 1837 por Wöhler embora não apareça nos livros de química analítica. A verdadeira composição do composto, Ag_2PbO_2 , foi determinada em 1950 por Byström e Evens. A reação pode ter aplicações analíticas na identificação de Ag^+ ou Pb^{2+} . A titulação potenciométrica de Pb^{2+} com Ag^+ , em meio NaOH foi por nós utilizada para determinação da composição do composto. Tanto a titulação potenciométrica com eletrodo Ag como eletrodo indicador, como a determinação visual do ponto final da titulação são possíveis. A exatidão obtida para dois métodos de determinação do ponto final da titulação estão sendo estudadas.

III-30

EQUILÍBRIOS QUÍMICOS . I. CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DOS EQUILÍBRIOS EM MEIO HETEROGÊNEO

Daniel Rodrigues de Moura e
Anderson Reis Cardoso de Mello

*Departamento de Química – Instituto de Ciências
Exatas da UFMG*

Em uma solução aquosa, na qual sejam possíveis os equilíbrios $\text{M}^+ + \text{L}^- = \text{ML}$; $\text{L}^- + \text{H}^+ = \text{LH}$; $\text{A}^- + \text{H}^+ = \text{AH}$; $\text{M}^+ + \text{A}^- = \text{MA} \downarrow$ e $\text{M}^+ + \text{OH}^- = \text{MOH} \downarrow$, existem, quanto à formação de compostos pouco solúveis, quatro situações diferentes: 1ª ausência de precipitado; 2ª/3ª presença de MA ou MOH e 4ª presença de MA e MOH .

Se em tal solução forem conhecidas as concentrações totais de M , L e A , bem como as constantes de equilíbrio das reações possíveis, demonstramos que se pode calcular, sem simplificações, as concentrações de todas as espécies solúveis existentes no meio, bem como a quantidade de M que ocasionalmente venha a ser precipitada sob a forma de MA e ou MOH , em qualquer valor de pH da solução.

No desenvolvimento do trabalho foram propostas relações matemáticas para os cálculos, que, se usados em computador fornecem os resultados na forma de tabela, na qual aparecem, a cada valor pré-determinado de pH , os valores das grandezas procuradas. Para tal foi desenvolvido um programa, em linguagem fortran, com liberdade de escolha para os extremos da tabela e para o incremento nos valores de pH , que determina a constituição do meio.

Os resultados obtidos permitem, dentre outras, informações precisas sobre:

1. Condições de formação (e ou não formação) do complexo ML e dos precipitados.

2. Equações das reações químicas envolvidas nos processos.
3. Quantitatividade das reações.
4. Distribuição das espécies químicas, em função do pH do meio.

III-31

USO DE TERMÔMETROS COMERCIAIS A BASE DE CRISTAIS LÍQUIDOS EM TITULOMETRIA. DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO ACETIL SALICÍLICO EM COMPRIMIDOS

O.E.S. Godinho, R.R. Urzedo de Queiróz*
e L.M. Aleixo

Instituto de Química – UNICAMP;

**Departamento de Química – Fundação Universidade
Federal de Ouro Preto*

Em trabalho anterior descrevemos o possível uso de substâncias termosensíveis como indicadores visuais em titulometria nas titulações chamadas de titulação termométrica catalítica. Nesse caso o indicador, uma mistura de iodomercurato de $\text{Ag}(\text{I})$ e $\text{Cu}(\text{I})$ foi preparado em laboratório. Nesta comunicação descrevemos o uso de termômetros comerciais, a base de cristais líquidos, para o mesmo fim. Os mesmos foram utilizados para indicação do ponto final da titulação de ácido acetil salicílico com tert-butóxido de potássio em meio dimetilsulfóxido-acrilonitrila. Esta combinação de mistura de solventes e titulantes foi desenvolvida por Greenhow em titulações com adição contínua do titulante e com o uso do sistema termistor-ponte de Wheatstone – registrador para acompanhar a variação de temperatura. No nosso caso o titulante é adicionado com bureta comum e o ponto final é indicado pela mudança de cor do cristal líquido. O AAS foi determinado em preparados farmacêuticos vendidos na forma de comprimidos com os nomes comerciais “Aspirina” e “Aspirina Infantil” da Bayer, “Aspirina Adulto” da Winthrop e “Melhoral” da Sydney Ross e Co. Os resultados que foram comparados com os obtidos pelo método oficial da farmacopéia Brasileira, serão apresentados. (CAPES, FINEP, CAPES).

III-32

DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS NA FRAÇÃO NÃO CONDENSÁVEL DA PIRÓLISE DO ÓLEO FIXO DA MACAÚBA

Fernando Carazza, Isabel Cristina Pereira Fortes,
Oswaldo Luiz Bonfim e
Márcia Ottoni da Silva Pereira

Departamento de Química – ICEx – UFMG

A busca de fontes alternativas de combustíveis ou insusos orgânicos levou-nos a realizar estudos sobre a pirólise

de sabões de cálcio de óleos vegetais fixos, dentre os quais o da *Acrocomia sclerocarpa* M. (macaúba). Muitos são os fatores que podem afetar a quebra pirolítica tais como: temperatura, pressão, gás de arraste, tempo de aquecimento e mesmo a estrutura do material. Estas pirólises vêm sendo realizadas em aparelho de vidro, tipo, destilação, tendo como fonte de aquecimento um forno elétrico com aquecimento apenas nas partes laterais. A temperatura, medida na parte inferior do forno por meio de um termopar, é controlada regulando-se a corrente através de um reostato e sofre variação de 25°C (temperatura ambiente) a 600°C. Embora tentássemos manter todos os parâmetros constantes o balanço de massas do material mostra, para uma série de seis experimentos em que se usou como material de partida 150,0g de óleo e 37,1g de Ca(OH)_2 , uma variação de 6 a 15% em peso referentes a perdas e não condensáveis, embora usássemos dois condensadores como trocadores de calor. A presença de compostos carbonílicos nesta fração foi evidenciada pela formação de precipitado característico ao se borbulhar a fração não condensável em uma solução de 2,4-dinitrofenilidrazina. Este precipitado ao ser submetido à análise em cromatografia em camada fina mostrou ser uma mistura com no mínimo oito componentes. Comparação dos constituintes desta mistura com amostras autênticas de 2,4-dinitrofenilidrazonas de acetona, acetaldéido e formaldeído sugeriu a presença destes constituintes na fração não condensável. A determinação de carbonilas totais desta mistura vem sendo realizada recolhendo-se em água os compostos carbonílicos voláteis, os quais são posteriormente precipitados quantitativamente com solução de 2,4-dinitrofenilidrazina, fornecendo em média 0,036% de carbonila em relação ao material de partida.

III-33

OBTENÇÃO E ANÁLISE DO ÁCIDO DIOCTILPIROFOSFÓRICO (OPPA)

Célia de Araújo Figueiredo

CDTN – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia
Nuclear – NUCLEBRÁS

O ácido dioctilpirofosfórico (OPPA) dissolvido em querosene possui uma grande capacidade de extrair urânio de lixívias fosfóricas.

Objetivando desenvolver um extratante eficaz de urânio como alternativa para o usual e caro sistema sinérgico $\text{D}_2\text{EHPA-TOPO}$, ácido di-(2-etilhexil) fosfórico – óxido de tri-n-octilfosfina, foi feito um estudo sobre o OPPA, o qual envolveu a obtenção e análise do mesmo.

O OPPA é obtido por meio da alcoólise de P_2O_5 pelo álcool caprílico ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$) usando-se querosene como solvente.

Fatores que influenciam na obtenção do extratante são: razão molar $\text{ROH/P}_2\text{O}_5$, temperatura de reação, presença de umidade no meio em reação e variação na ordem de adição dos reagentes.

A otimização das condições experimentais de preparo resultou em:

- Preparo de uma suspensão de 150 g P_2O_5 /l querosene.
- Adição lenta de álcool caprílico com controle de temperatura.
- Razão molar $\text{ROH/P}_2\text{O}_5$ de 2: 1.
- Temperatura controlada em 50°C.
- Eliminação de umidade no sistema em reação.

Objetivando determinar a composição da mistura obtida, foram feitas análises do OPPA por cromatografia de papel, sendo identificados os seguintes compostos:

1. $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $R_f = 0,98$
2. $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{HPO}_4$, $R_f = 0,86$
3. $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{H}_2\text{PO}_4$, $R_f = 0,73$
4. $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PO}_4$, $R_f = 0,96$

A titulação potenciométrica dessa mistura indicou, porém, a existência de um número maior de componentes do que o evidenciado pela cromatografia, impossibilitando a determinação da concentração de OPPA na mistura.

O estudo permitiu concluir que o extratante OPPA, facilmente obtido em laboratório a partir de materiais simples, é uma mistura complexa de ácidos orto-meta- e pirofosfóricos contendo mais de 4 componentes, sendo o ácido dioctilpirofosfórico o principal.

Devido à grande aplicabilidade e importância desse extratante na recuperação de urânio do ácido fosfórico, são necessários estudos mais aprofundados da mistura, envolvendo métodos de pesquisa mais sofisticados, como a ressonância magnética nuclear e outros.

III-34

PROPOSTA PARA AUTOMAÇÃO DE LABORATÓRIO ANALÍTICO

Jarbas Lopes Cardoso Júnior e
Euclides Schlottfeldt Fagundes

Centro Tecnológico para Informática – CTI
Instituto de Instrumentação – Campinas – SP

Este trabalho descreve as atividades do Instituto de Instrumentação, do CTI, no desenvolvimento de sistemas computacionais para automação de laboratórios analíticos. A descrição do “hardware” envolve especificação de requisitos mínimos para: microcomputadores, interfaces para instrumentos, conversores A/D e I/A, vias de transmissão de dados, unidades de armazenamento, monitor de vídeo gráfico, impressora gráfica e outros. A descrição do “software” envolve a especificação de requisitos mínimos para: sistema operacional, linguagem de programação e, principalmente, para um pacote de programas utilitários, incluindo rotinas de aquisição de dados, processamento de sinais (filtros digitais, “FFT”, etc), gráficas (exibição de espectros, “zoom”, etc), matemática/estatística (ajuste de curvas, integrais, métodos de aproximação, operações com matrizes, etc), controle de instrumentos e periféricos, gerência e armazenamento de arquivos, edição e depuração.

DETERMINAÇÃO DE IODO (IODETO) POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Maria do Carmo Rollemberg de Resende

*Departamento de Química da Universidade
Estadual de Maringá*

Os métodos clássicos, normalmente utilizados na determinação de iodeto, sofrem a interferência de cloretos, frequentemente presentes nos materiais em que se pretende dosar o iodeto. Também os métodos instrumentais apresentam, muitas vezes, a mesma dificuldade, aliada ao fato de exigirem etapas prévias prolongadas. A espectrofotometria de absorção atômica (EAA) é uma técnica simples e rápida que permite dosar quantidades a nível de traços de vários elementos em matrizes complexas. Dessa forma, procurou-se elaborar um método para determinar iodeto por EAA que exigisse pouca preparação prévia da solução da amostra. O primeiro passo na determinação de iodeto por EAA é a precipitação quantitativa do iodeto de chumbo pela adição de uma quantidade conhecida de nitrato de chumbo. Para tal, a V ml da solução-problema, contendo de 10 a 120 mg de I^- , é adicionado um volume de uma solução de Pb^{+2} contendo 100 mg deste íon, e o volume final

é levado a 50 ml com água destilada. O teor de iodeto na amostra original pode, então, ser determinado por dois métodos. No primeiro deles, é medida a absorbância causada pelo excesso de chumbo na solução, após a remoção do iodeto de chumbo precipitado; assim sendo, a presença de cloreto, cromato e outros íons formadores de sais pouco solúveis com o chumbo interfere. No segundo método, o precipitado de iodeto de chumbo formado é dissolvido e a solução é analisada quanto ao chumbo recuperado. A dissolução do precipitado é conseguida pela adição de uma solução de iodeto alcalino de concentração elevada; devido à maior solubilidade do iodeto alcalino em meio alcoólico, optou-se por uma mistura etanol-água na preparação desta solução, cujo título é 100 g NaI/100ml. Com isto, apenas o iodeto de chumbo pode ser solubilizado e outros íons podem estar presentes sem que causem interferências. O valor medido da absorbância é plotado, em ambos os métodos, em função da massa de iodeto contida na solução-padrão. O método 1 foi utilizado para a determinação de iodeto em um produto farmacêutico, o qual contém 153 mg I^- . Foram feitas 8 determinações pelo método 1, tendo sido encontrado como valor médio 138 mg I^- ; o desvio padrão foi 23 mg. Paralelamente, foram desenvolvidas 6 titulações argentimétricas, com eosina como indicador do ponto final; a média encontrada foi 148 mg I^- , com um desvio padrão de 13 mg. A aplicação do método 2 a amostras contendo elevado teor de cloreto está sendo testada.

	Página		
ALEIXO, L.M.	242-248-251-252-254	FAGUNDES, E.S.	255
ALONSO, C.D.	215-216	FAIGLE, J.F.G.	237
ALVES, J. do P.H.	214	FARIA, L.A. de	250
AMÂNCIO, S.S.	233	FATIBELLO Fº, O.	218
AMORIM, H.V.	236	FELCMAN, J.	213
ANDRADE, H.A. de S.	227	FERNANDES, E.A. de N.	232-234
ANDRADE, J.B. de	223	FERREIRA, J.R.	233
ANDRADE, J.C. de	219-231-235	FERREIRA, M.	231
ANDRADE, W. de O.	212	FERREIRA, S.L.C.	228
AQUINO NETO, F.R. de	221	FIGUEIREDO, C. de A.	255
ARAÚJO, M.C.U. de	233	FORTES, I.C.P.	254
AUGUSTO, C.A.	220	FUNGARO, D.A.	228
		FURLANETO, F.	236
BACCAN, N.	219-228-231-235	FURTADO, C.A.C.	251
BAPTISTA, A.C.P.	227		
BARBOSA, A.C.	243	GALLI, D.	212
BARRA, C.M.	212	GARCIA, L. de F.L.	229
BERGAMIN Fº, H.	211	GEYER, A.L.M.	226
BONATO, P.S.	222	GODINHO, O.E.S.	242-248-251-252-253-254
BONFIM, O.L.	254	GODOY, J.M.	239
BOODTS, J.F.C.	245-250	GONÇALVES, Z.C.	279
BORTOLATO, C.A.	231	GRANER, C.A.F.	236
BOTTECHIA, O.L.	245	GREMIÃO, M.P.D.	225
BRANQUINHO, C.L. da S.	227	GUTZ, I.G.R.	253
BRÜNING, I.M.R. de A.	221		
BRUNS, R.E.	210-233-237	HACKMAN, E.R.M.	225-230
		HAIMBERGER, L.	229
CADORE, S.	235		
CAMPOS, C.C.	226	IONASHIRO, M.	236
CAPELATO, M.D.	240-241-247	IOZZI, M.A.	245
CAPRI NETO, A.	218	IVASKA, A.U.	211-242-252
CARAZZA, F.	254		
CARDOSO JR., J.L.	255	JACINTHO, A.O.	234
CARDOSO, J.N.	221	JARDIM, I.C.S.F.	225
CARDOSO, L.M.N.	240	JARDIM, W. de F.	214
CASSARO, L.	214	JORDÃO, C.P.	217
CHAGAS, L.J.	242		
CHIERICATO JR., G.	242	KARAM, H.S.	220-223
CHIERICE, G.O.	230-244	KAWAKAMI, A.	214
COELHO, R.B.	221	KRUG, F.J.	232-233-234
COLLINS, C.H.	222-224-225		
COLLINS, K.E.	219-222-225	LANÇAS, F.M.	220-223
COMBES, R.L.	243	LENZI, E.	213-214
CORDEIRO, J.M.	238	LICHTIG, J.	215-216-253
CORDEIRO, M.A. de M.	238	LIMA, M.A.F. de.	222
CORREA, M.J.	249	LINHARES, P.S.	229
COSTA, A.C.S.	228-229	LOPES, G.B.	241
COSTA, M.J.D.G.	228		
COSTA, W.F. da	252	MacCORDICK, J.	225
COTRIM, A.R.	219	McNAIR, H.M.	220
CURTIUS, A.J.	212-226-237	MAGALHÃES, J.F.	225-230
		MAGNANI, R.	236
DEL'ACQUA, A.	220	MANSUR NETTO, E.	239
DOLABELLA, L.M.	239	MARANGONI, S.	252
		MARCHIORI, E.	215
EBERLIN, M.N.	253	MARQUES, M.R.F.	252

MARTINELLI, M.	234	ROSSI, M.V.	249
MARTINS, J.L.S.	230	RUFINI, I.A.	234
MARTINS, J.W.	218-228	SABINO, M.	249
MARTINS, M.H.R.B.	216	SACHETT, I.	239
MARTINS, M.R.	240	SANCHEZ, M.G.A.	224
MASINI, J.C.	251	SANTORO, M.I.R.M.	225-230
MASSARO, S.	216	SANTOS, G.R. dos	239
MATSUSHIGE, I.	212	SANTOS, J.A. dos	239
MAZO, L.H.	230	SCHUCHARDT, U.	219
MELLO, A.R.C. de	254	SILVA, A.G. da	239
MELO, G.S.	224	SILVA, G.L.J.P. da	236-248
MENDONÇA, A.H.	239	SILVA, J. da	242
MIGUEL, A.H.	223	SILVA, M. da C.	252
MIGUEL, S.C.	230	SILVA, M.R.S.	316
MOREIRA, J.C.	226	SILVA, N.F. da	221
MOURA, D.R. de	254	SOARES, E.M.	223
NEVES, A.D. das	212	SOARES, J.	244
NEVES, E.F.A.	218-230-244-249	SOBRAL, L.A.C.	214
NOBRE, A.L.	212	SOUZA, A.P. de	227
NOZAKI, J.	229-246	SOUZA, J.A. de	247
OLIVEIRA, B.	252	SOUZA, M. das G.S. de	212
OLIVEIRA, E. de	212	SOUZA, N.E. de	251-252
OLIVEIRA NETO, G. de	242	SOUZA, P.S. de	237
OLIVEIRA, P.L.C. de	219	STRADIOTTO, N.R.	248
OLIVEIRA, R.L. de	212	SUÁREZ, M.E.V.	244-249
OLIVEIRA, W.A. de	232-233	TAKAHATA, Y.	238
OLIVEIRA e CASTRO, F.J.C. de	237	TAVARES, M.F.M.	247
PASQUINI, C.	231-232-233-236	TOKORO, R.	228-247
PASTORE, H. de O.	331	TORRES, C.A. de G.	212
PEDROTTI, J.J.	253	TORRES, C.A.	237
PEREIRA, M.O. da S.	254	TORRES, J.R. de O.	217-226
PEREIRA, P.A. de P.	223	TRISTÃO, M.L.B.	213
PESSENDA, L.C.R.	234	TUBINO, M.	217-226
PINEDA, G.M.	224	UDEN, P.C.	210
PITOMBO, L.R.M.	216	VAITSMAN, D.S.	229
PLETCHER, D.	248	VALENTE, A.L.P.	222
PONCE, G.E.	243	VALENTE, J.P.S.	216-253
PONCIANO, C.R.	216	VIEIRA, B.M.	240
QUEIROZ, R.R.U. de	254	ZAGATTO, E.A.G.	232-233-234
RAMALHO, C.	219	ZAGO, E.A.	236
RATH, S.	243	ZENEBO, O.	249
RAUBER, T.	214	ZUANON NETTO, J.	236
REBELLO, A. de L.	212-216		
REIS, B.F. dos	232		
REIS, S.M.A.T.	229		
RESENDE, M. do C.R.	256		
REZENDE, M.O.O.	215		
RIBEIRO, M.L.	220		
ROCHA, J.C.	236		
RODRIGUES, A.	250		
RODRIGUES, J.A.R.	219		
ROHWEDDER, J.J.R.	214		
ROMANO, J.R.	215-216		
ROMERO, J.R.	250		
ROSÍAS, M.F.G.	232		

**ENDEREÇOS DAS INSTITUIÇÕES CITADAS
NOS RESUMOS**

Åbo Akademi

Department of Analytical Chemistry

Biskopsgatan 8

SF-20.500 – Åbo – Finlândia

CENPES – PETROBRÁS

Ilha do Fundão – Quadra 7

21.910 – Rio de Janeiro – RJ

Centre National de La Recherche Scientifique
Laboratoire de Chimie Nucleaire
67037 – Strasbourg – França

Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Estado da Bahia
– CEPED

Rua Caetano Moura, 123 – Federação
40.000 – Salvador – Bahia

Centro de Tecnologia para Informática – CTI

Instituto de Instrumentação
Caixa Postal 6162
13.100 – Campinas – SP

Centro Técnico Aeroespacial

Instituto Tecnológico da Aeronáutica
12.200 – São José dos Campos – SP

Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN

Instituto de Engenharia Nuclear
Ilha do Fundão
Caixa Postal 2186
20.001 – Rio de Janeiro – RJ

Instituto de Radioproteção e Dosimetria

Av. das Amoreiras, km. 11,5
Barra da Tijuca
Caixa Postal 37025
20.001 – Rio de Janeiro – RJ

Companhia Cacique de Café Solúvel

BR-369 – Rodovia Melo Peixoto, km. 11,5
Caixa Postal 1769
86.100 – Londrina – PR

Companhia de Tecnologia de Saneamento Básico – CETESB

Av. Prof. Frederico Hermes Junior, 345
Alto de Pinheiros
05459 – São Paulo – SP

ENSCP

11, rue Pierre et Marie Curie
Paris – 05 – França

Fundação Universidade Federal de Ouro Preto

Rua Tiradentes, 20
Caixa Postal 32
35.400 – Ouro Preto – MG

Instituto Adolfo Lutz

Divisão de Bromatologia e Química
Av. Dr. Arnaldo, 355 – 1º andar
Pinheiros
01246 – São Paulo – SP

Instituto Nacional de Tecnologia

Av. Venezuela, 82 – sala 809
Praça Mauá
20.081 – Rio de Janeiro – RJ

NUCLEBRÁS

Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear
Caixa Postal 1941
30.000 – Belo Horizonte – MG

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Departamento de Química
Rua Marquês de S Vicente, 225
22.453 – Rio de Janeiro – RJ

Secretaria da Agricultura

Instituto de Pesca
Av. Francisco Matarazzo, 453
05001 – São Paulo – SP

Universidade de Brasília

Departamento de Química
Campus Universitário – Asa Norte
70.910 – Brasília – DF

Universidade de São Paulo

Centro de Energia Nuclear na Agricultura
Av. Centenário, s/nº
Caixa Postal 96
13.400 – Piracicaba – SP

Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

13.400 – Piracicaba – SP

Faculdade de Ciências Farmacêuticas

Caixa Postal 30.780
01000 – São Paulo – SP

Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química
Av. Bandeirantes, s/nº
14.100 – Ribeirão Preto – SP

Faculdade de Medicina

Departamento de Anatomia Patológica
Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental
Av. Dr. Arnaldo, 455 – 1º andar
01246 – São Paulo – SP

Fiocruz

Fundação Instituto Oswaldo Cruz
Av. Brasil, 4365
20.000 – Rio de Janeiro – RJ

Instituto de Física e Química de São Carlos

Caixa Postal 369
13.560 – São Carlos – SP

Instituto de Química

Caixa Postal 20.780
01000 – São Paulo – SP

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química
Cidade Universitária – Pampulha
30.000 – Belo Horizonte – MG

Universidade Federal da Paraíba
Departamento de Química
Campus Universitário
58.000 – João Pessoa – PB

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Coordenadoria dos Programas de Pós-Graduação de
Engenharia – COPPE
Centro de Tecnologia – Bloco G
Ilha do Fundão
Caixa Postal 68506
20.000 – Rio de Janeiro – RJ

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Departamento de Química
Cidade Universitária
20.000 – Rio de Janeiro – RJ

Universidade Federal de São Carlos
Via Washington Luiz, km. 235
Caixa Postal 676
13.560 – São Carlos – SP

Universidade Federal de Sergipe
Instituto de Química
49.100 – São Cristóvão – SE

Universidade Federal de Uberlândia
Departamento de Engenharia Química
Av. dos Universitários, s/nº
Campus Santa Mônica
38.400 – Uberlândia – MG

University of Southampton
Department of Chemistry
Shouthampton 509 5NH London
Inglaterra

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Biologia
Cidade Universitária “Zeferino Vaz”
Caixa Postal 6109
13.083 – Campinas – SP

Instituto de Química
Cidade Universitária “Zeferino Vaz”
Caixa Postal 6154
13.083 – Campinas – SP

Universidade Estadual de Maringá
Departamento de Química
Av. Colombo, 3690
Campus Universitário
87.100 – Maringá – PR

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química
Caixa Postal 174
14.800 – Araraquara – SP

Universidade Federal da Bahia
Instituto de Química
Departamento de Geoquímica
Rua Aristides Novis, 2
40.000 – Salvador – BA

Universidade Federal do Espírito Santo
Campus Universitário “Alaor de Queiroz Araújo”
Goiabeiras
29.000 – Vitória – ES

Universidade Federal do Mato Grosso do Sul
Departamento de Química – CCET
79.100 – Campo Grande – MS

Universidade Federal de Viçosa
Departamento de Química
Av. P.H.-Rolfes, s/nº
36.570 – Viçosa – MG

Universidade Nacional Autônoma do México
Centro de Estudos Nucleares
04510 – México – DF
México

Universidade Nacional do Panamá
Faculdade de Química
Panamá

University of Massachusetts
Department of Chemistry
Amherst, Massachusetts, 01003
Estados Unidos

Virginia Polytechnic and State University
Blacksburg, Virginia 24061
Estados Unidos