

– Para a modalidade “Projeto de Pesquisa”, a SDC solicita parecer de dois consultores ad-hoc. Esses consultores são membros ativos da comunidade científica em suas respectivas áreas.

– Com a finalidade de padronizar o valor máximo das solicitações a serem apoiadas pelo CNPq, a partir de agosto/82 a Diretoria Colegiada introduziu um teto de 600 vezes o Máximo Valor de Referência (MVR) para cada solicitação, a fim de calcular a demanda pré-selecionada.

No que se refere à análise dos dados apresentados na Tabela I, é pertinente tecer os seguintes comentários:

1 – a demanda bruta da Química aumentou de 1982 a 1985 de 15,13 para $34,25 \times 10^6$ cruzeiros (em valores correntes de 1985), isto é, um incremento real de 126%;

2 – O volume de recursos disponíveis ao CA de Química cresceu, em valores reais (de 1985) de $4,69 \times 10^6$ cruzeiros (em 1982) para $6,99 \times 10^6$ cruzeiros (em 1985); o incremento resultante foi de 49% inferior ao crescimento da demanda bruta;

3 – Em consequência, o atendimento (relação entre os recursos disponíveis e a demanda bruta) caiu, de 31% em 1982 a 20% em 1985;

4 – A quota alocada à Química, no âmbito da SDC, caiu de 9,4% em 1982 a 6,7% em 1985;

5 – No mesmo período, a quota da SDC, abrangendo todas as áreas do conhecimento cresceu em 107%, em valores

reais. A redução apontada no item 4 acima, levou ao menor incremento, de 49%, indicado no item 2.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Professor Milan Trsic – IFQSC e à Professora Darly Henriques da Silva – CNPq.

NOTA DA EDITORIA: *Para informação de nossos leitores, transcrevemos parte da carta enviada pela autora encaminhando a versão final do manuscrito:*

“Estou devolvendo o manuscrito com as modificações que tive condições de atender sugeridas pelo referente.

Na página 4, no 2º parágrafo do 1º manuscrito o parecerista solicita que eu descreva os critérios de pré-seleção estabelecidos pela SDC.

Não foi possível atender sua solicitação visto que alguns dos critérios praticamente variam em cada reunião.

Quanto à tabela adicional relativa ao item 4 do parecer do Ad-Hoc e por ele solicitada, não disponho desta tabela de distribuição de recursos da SDC, por área e sub-área, porque a cota era distribuída na hora da reunião não tendo sido registrada de forma homogênea desde 1982, exceto nas sub-áreas das Ciências Exatas agrupadas em Comitês Assessorias.” (Sic)

NOTA TÉCNICA

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE TÓRIO COM ARSENAZO III EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

M.A. Pires do Rio e J.M. Godoy

*Departamento de Proteção Radiológica Ambiental – Instituto de Radioproteção e Dosimetria – Comissão Nacional de Energia Nuclear
C. Postal 37025; 22602 – Rio de Janeiro (RJ)*

RESUMO

Foi estudado um método para a determinação espectrofotométrica do tório com arsenazo III (1,8 dihidroxi-naftaleno 3,6 ácido sulfônico 2,7 bis(azo-2) ácido fenil arsônico). De modo a isolar o tório de possíveis interferentes, foi empregada uma coprecipitação com LaF_3 seguida da extração com 0,2M TTA (tenoiltrifluoroacetona)/benzeno. O método estudado foi empregado na determinação de tório em amostras ambientais. Os resultados mostraram uma boa concordância com aqueles obtidos por meio da espectrometria alfa, bem como com aqueles citados em amostras de referência.

ABSTRACT

A spectrophotometric method for the determination of thorium with Arsenazo III (1,8 dihydroxy-naphthalene 3,6 sulfonic acid 2,7 bis (azo-2) phenyl arsonic acid) was developed for the analysis of this element in environmental samples. In order to eliminate possible interferences, a coprecipitation with lanthanum fluoride was used followed by an extraction with 0,2M TTA (tenoiltrifluoroacetone)/benzene. The results are in agreement with those obtained by alpha-spectrometry.

INTRODUÇÃO

Embora a concentração de tório em amostras ambientais seja normalmente baixa, a sua determinação em amostras provenientes de regiões que contenham naturalmente altas concentrações de tório (por ex. Morro do Ferro, MG) é importante do ponto de vista de radioproteção.

Um dos métodos mais amplamente difundidos na determinação de tório é a espectrofotometria utilizando-se arsenazo III. Entretanto, o arsenazo III não é um reagente seletivo para tório, tornando-se necessária a separação deste elemento dos interferentes existentes na amostra. Nas condições normalmente empregadas na determinação de tório, 6 M HCl e presença de $H_2C_2O_4$, o maior destes interferentes é o urânio (1-5).

A coprecipitação do tório com LaF_3 , seguida de uma extração com TTA/Benzeno, foi empregada anteriormente com sucesso na separação Th/U(4). Ambas as etapas servem à separação, já que o UO_2^{2+} não é co-precipitado com LaF_3 e o $pH_{5,0}$ para a extração do UO_2^{2+} é 2,0 (4,6).

MATERIAIS E MÉTODOS

Padrões de Tório:

150 ppm de Th: obtido a partir de $Th(NO_3)_4$ p.A. e titulado com EDTA (indicador: violeta de pirocatecol) (7).

1,5 ppm de Th: obtido da diluição 1:100 do padrão acima.

Reagentes:

Todos os demais reagentes foram da firma Merck de grau analítico.

Espectrofotômetro:

Bausch-Lomb Spectronic 70.

Preparação das Amostras:

• Plantas:

As amostras de plantas foram calcinadas a 450°C, até a obtenção de cinzas isentas de carbono. 5 gramas de cinzas foram dissolvidas em 75 ml de 1:15 HNO_3 .

• Águas:

Um litro da amostra foi evaporado, após a adição de 5 ml de $HClO_4$, até a obtenção de fumaças brancas. Caso o resíduo ainda apresentasse carbono, era adicionado 10 ml de HNO_3 conc. e repetida a evaporação. O resíduo foi dissolvido em 75 ml de 1:15 HNO_3 .

• Solo e cinza de carvão:

Uma grama das amostras foi atacado inicialmente com HNO_3 + HF. Os resíduos foram umedecidos com $HClO_4$ e evaporados à secura. Os resíduos obtidos foram totalmente solúveis em 75 ml de 1:15 HNO_3 .

SEPARAÇÃO QUÍMICA

A solução-amostra foi adicionado 10 ml de HF conc. e o tório co-precipitado por duas vezes pela adição de 2 ml de solução de $La(NO_3)_3$ (20 mg La^{+3}/ml). O precipitado foi lavado com 1,5M HF. O precipitado foi dissolvido com 5 ml de 2M $Al(NO_3)_3$ e 2 ml de HNO_3 conc. À solução foi adicionado 1 ml de solução saturada de acetato de amônio e água deionizada até 30 ml de solução. O pH da solução obtida foi ajustado com NH_4OH até 1,50 com o uso de um pHmetro. O tório foi extraído por duas vezes com 20 ml de 0,2M TTA/benzeno* pré-condicionados com solução de lavagem de pH 1,50 (20 ml de solução saturada de acetato de amônio diluídos com água deionizada para 1 litro de solução e pH ajustado a 1,50 com HNO_3 conc.). As fases orgânicas combinadas foram lavadas duas vezes com 25 ml de solução de lavagem de pH 1,50. O tório foi reextraído duas vezes com 20 ml de 2M HNO_3 . As fases aquosas foram combinadas, lavadas com 40 ml de clorofórmio por duas vezes e evaporadas à secura.

MEDIDA ESPECTROFOTOMÉTRICA COM ARSENAZO III

O resíduo da fase anterior foi dissolvido com dois volumes de 5 ml 6M HCl e transferido para um balão volumétrico de 25 ml. Adicionou-se ao balão 10 ml 4% $H_2C_2O_4$ em 6M HCl e 0,5 ml de 0,1% Arsenazo III. O volume foi completado com 6M HCl. As medidas de absorvância foram feitas a 650 nm, utilizando-se cubetas de 4cm de comprimento.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Numa fase inicial foram estudados: A estabilidade do complexo, branco-limite de detecção, fator de descontaminação Th/U, recuperação química e reprodutibilidade (8). Os resultados obtidos são resumidos abaixo:

- Estabilidade do complexo: ≥ 90 minutos;
- Fator de descontaminação Th/U: $3,3 \times 10^3$;
- Recuperação química: 80%;
- Reprodutibilidade (5 alíquotas de 100 ml de uma amostra de água contendo 14 $\mu gTh/litro$): 4%;
- Curva de calibração: as curvas de calibração de tório com arsenazo III são apresentadas na Figura 1. A curva (1) correspondente a valores de absorvância obtidos sem a separação química, enquanto a curva (2) foi obtida após a aplicação do método descrito. As curvas foram ajustadas pelo método dos mínimos quadrados, e os coeficientes de correlação obtidos foram 0,9997 e 0,9938 para as curvas (1) e (2) respectivamente.

O limite de detecção da técnica foi determinado usando-se como amostra água-bidestilada (100 ml). O método foi

* Benzeno (Cuidado! cancerígeno).

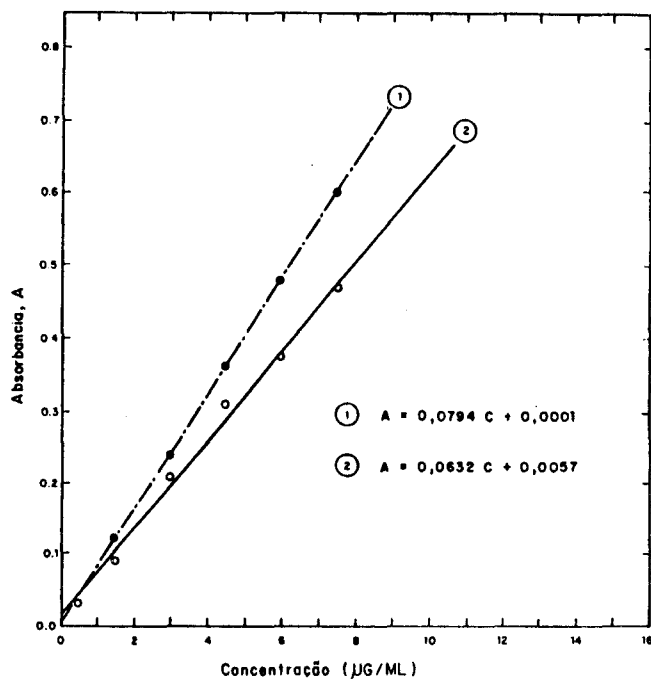


Fig. 1 - Curvas de Calibração de Tório com Arsenazo II. (1) - Medida Direta de Padrões sem separação Química. (2) - Medida Obtida após separação Química.

repetido por seis vezes tendo sido obtido $(0,022 \pm 0,002)$ unidades de absorbância.

Aplicando-se as recomendações da IUPAC (9), obtém-se um limite de 0,006 unidades de absorbância, ou seja, 0,03 $\mu\text{gTh}/\text{amostra}$.

Como medida da exatidão da técnica foram feitas as análises de diferentes tipos de amostras por espectrofotometria com arsenazo III bem como por espectrometria alfa (Tabela 1). Foram analisadas ainda duas amostras de referência [International Atomic Energy Agency (IAEA) Soil 5 e National Bureau of Standards (NBS) Fly-ash NBS 1633a], cujos teores de tório certificados são apresentados na coluna correspondente a espectrometria alfa da tabela 1. As amostras de batata-doce, batata e feijão foram anteriormente analisadas pelo Instituto de Medicina Ambiental da Universidade de Nova York. As amostras de água foram analisadas pela técnica rotineira do Instituto de Radioproteção e Dosimetria, utilizando-se como traçador isotópico Th-234. Os erros indicados nos resultados da espectrometria alfa das amostras de água envolvem os erros estatísticos de contagem do traçador e do pico de Th-232.

Excluindo a amostra de feijão, pode-se concluir que os valores obtidos pela espectrometria com arsenazo III concordam com aqueles obtidos pela espectrometria alfa. Tal fato comprova a exatidão do método anteriormente estudado (8), mesmo quando aplicado a outros tipos de amostras ambientais além da água.

TABELA 1

Valores de concentração de tório em amostras ambientais obtidos com arsenazo III e por espectrometria alfa

Amostra	Arsenazo III	Espectrometria alfa
Água 1	2,5 $\mu\text{g}/\text{litro}$	$(2,6 \pm 1,7) \mu\text{g}/\text{litro}$
Água 2	14,0 $\mu\text{g}/\text{litro}$	$(12,1 \pm 3,7) \mu\text{g}/\text{litro}$
Água 3	47,8 $\mu\text{g}/\text{litro}$	$(46,7 \pm 9,1) \mu\text{g}/\text{litro}$
Batata Doce	0,74 $\mu\text{g}/\text{kg}$	$(0,82 \pm 0,07) \mu\text{g}/\text{kg}$
Batata	0,36 $\mu\text{g}/\text{kg}$	$(0,40 \pm 0,05) \mu\text{g}/\text{kg}$
Feijão*	1,75 $\mu\text{g}/\text{kg}$	$(2,60 \pm 0,04) \mu\text{g}/\text{kg}$
Solo (IAEA Soil 5)	10,4 $\mu\text{g}/\text{g}$	$(11,3 \pm 0,7) \mu\text{g}/\text{g}$
"Fly-ash" NBS 1633a	25,2 $\mu\text{g}/\text{g}$	$(24,7 \pm 0,3) \mu\text{g}/\text{g}$

* Analisadas três alíquotas.

CONCLUSÃO

A exatidão, a reprodutibilidade, o limite de detecção de 0,03 μg de tório, bem como a simplicidade do método comparado com aqueles radioquímicos, o tornam recomendável na análise de tório em amostras ambientais.

Deve-se salientar, entretanto, que quando é necessária a informação a respeito da concentração de outros isótopos de tório, além do Th-232, os métodos radioquímicos são insubstituíveis por métodos espectrofotométricos.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Eduardo Penna-Franca (IB-UFRJ) pela cessão das amostras de batata, batata-doce e feijão analisadas na Universidade de Nova York.

À Divisão de Radioquímica do Departamento de Radioproteção Ambiental pela análise das amostras de água por espectrometria alfa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Petrow I.G. e Strehlow C.D. – “Spectrophotometric Determination of Thorium in Bone Ash Using Arsenazo III” – *Anal. Chem.* **39** (2), 265-267, (1967).
- ² Westland A.D. e Kantipuly C.J. – “Procedures for Isolation and Determination of Thorium” – *Talanta* **30** (10), 751-754 (1983).
- ³ Carvalho Forte L.M. – “Determinação de Tório em Amostras Ambientais via Espectrofotometria com Arsenazo III” – Tese de Mestrado – Departamento de Química, PUC/RJ, Julho de 1982.
- ⁴ Canada Centre for Mineral and Energy Technology – “Radio-Chemical Procedures for Determination of Selected Members of the Uranium and Thorium Series” – *Canmet Report (78-22)*, Janeiro 1979. Canmet, Ottawa, Ontario, KIAOGL, Canada.
- ⁵ Fries J. e Getrost H. – “Organische Reagenzien für die Spurenanalyse Merck” – p. 252-253, E. Merck, Darmstadt, 1975.
- ⁶ Poskanzer A.M. e Foreman Jr., P.B.M. – “A Summary of TTA Extraction Coefficients” – *J. Inorg. Nucl. Chem.* **16**, 323-336 (1961).
- ⁷ “Métodos complexométricos de valoración con Tritriplex”, 3ª Edição – p. 50, E. Merck, Darmstadt.
- ⁸ Pires do Rio M.A. e Godoy J.M. – “Determinação Espectrofotométrica de Tório com Arsenazo III em Águas”. Nota Técnica do Instituto de Radioproteção e Dosimetria – Comissão Nacional de Energia Nuclear/IRD-CNEN-NT-006/85.
- ⁹ International Union of Pure and Applied Chemistry “Nomenclature, Symbols, Units and their Usage in Spectrochemical Analysis-II. Data Interpretation” *Spectr. Acta* **33B**, 241-245 (1978).

TESES

Relação de Teses de Química (mestrado e doutorado) defendidas no Brasil durante o ano de 1985. Solicitamos aos interessados na divulgação que enviem a Editoria de Química Nova (inclusive as de 1986) os seguintes dados: Título da tese, nome do autor, tipo (mestrado ou doutorado), nome do orientador, data da defesa, instituição e endereço postal.

As pessoas que se interessarem pelas teses divulgadas poderão se dirigir diretamente ao autor e/ou orientador.

Abreviações:

A = autor; O = orientador; M = tese de mestrado; D = tese de doutorado; (data) = data de defesa.

Rio de Janeiro:

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – Rua Marquês de São Vicente, 225 – 22453 Rio de Janeiro (RJ).

109/85 – “Análise de ligas ternárias de ouro por espectroscopia de emissão com lâmpada de descarga de Grimm.”

A: Silvana V. Rodrigues; O: Lutz K.J. Krauss e Norbert Miekeley; M; 4/10/85.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS – C. postal 68525 – 21944 Rio de Janeiro (RJ).

110/85 – “Comportamento reológico de suspensões concentradas de perclorato de amônio em polibutadieno líquido hidroxilado.”

A: Ana M.F. de M.O. Soares; O: Paulo E.F. Barbosa; M; 7/11/85.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – INSTITUTO DE QUÍMICA – Cidade Universitária – Ilha do Fundão – Bloco A – CT – 21910 Rio de Janeiro (RJ).

111/85 – “Reagentes funcionais em fase sólida.”

A: Fernando R. de Castro; O: Claudio Costa Neto e Hatumi T. Nakayama; M; 18/1/85.

112/85 – “Efeito de prótons e de sais metálicos na cromatografia líquida de azaarenos de olefinas.”

A: Luiz A. d’Avila; O: Jari Nóbrega Cardoso; D; 1/2/85.

113/85 – “Polisobutilenos telequéricos por bifenóis estoricamente impedidos.”

A: Raquel Santos; O: Ailton de S. Gomes; D; 1/2/85.

114/85 – “Estudo sobre a reatividade química da eremantina. A função α -metileno- γ -lactona.”

A: Edna da C. Fantini; O: Jaime A. Rabi; D; 29/4/85.

115/85 – “Constituintes químicos de *Vellozia Compacta* Martius ex Schultes F.”

A: Angelo da C. Pinto; O: Roderick A. Barnes; D; 10/6/85.

116/85 – “Aproveitamento de olefinas naturais em síntese orgânica: a utilização de (+)-limoneno como substrato na fotoadição de acetilacetona enolizada numa nova rota para obtenção de estruturas sesquiterpenóides.”

A: Maria L.A. von Holleben; O: Warner B. Kover; D; 19/8/85.