



INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde à versão final da Tese defendida no 14 de fevereiro de 1985 pelo Sr. Giovanni Salviano Melo e aprovada pela Comissão

Julgardora

*21 de fevereiro de 1985
Carol H. Collins*

MECANIZAÇÃO DE CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA
E SUA APLICAÇÃO A UM ESTUDO DE ESTABILIDADE DE
Cr(VI)

Tese de Mestrado

Giovanni Salviano Melo

Orientadora: Prof^a Dr^a Carol H. Collins

CAMPINAS - SP.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA



MECANIZAÇÃO DE CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA
E SUA APLICAÇÃO A UM ESTUDO DE ESTABILIDADE
DE Cr(VI)

TESE DE MESTRADO

Giovani Salviano Melo

Orientadora: Prof^a Dr^a Carol H. Collins

CAMPINAS - S. PAULO

1985

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Classif. 7
Autor M491m
Ex.
Número BC/ 6128/70

Melo, Giovanni Salviano

Mecanização de cromatografia de troca iônica e sua aplicação a um estudo de estabilidade de T/UNICAMP/M491m
DEVOLVER NOME LEIT. (6128/92)

Dedico:

Aos meus pais: LUCAS e ZICA, e a meu
filho RODRIGO, por amor, compreensão
e segurança.

AGRADECIMENTOS:

- Meu especial agradecimento à Prof^a Dr^a CAROL H. COLLINS pela amizade, incentivo, apoio e orientação;
- Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pela oportunidade proporcionada;
- Aos Professores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pelo apoio e incentivo;
- Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas pela oportunidade concedida;
- Ao Prof. Dr. Kenneth Elmer Collins, pelo interesse, amizade e colaboração espontânea com sugestões proveitosas;
- Aos Professores: Dr. José Walter Martins, Dr. Nivaldo Baccan e Dr. João Carlos de Andrade, pela amizade e colaboração espontânea na realização deste trabalho;
- Aos Professores: Pe. Mário Chudzik e Dr. Cícero Barros Junior, pelo incentivo no início de minha carreira de magistério;
- À todos os funcionários do Instituto de Química, pelas mais variadas contribuições;
- Ao Convênio CAPES/PICD, pela bolsa de estudos concedida;
- E a todos que direta ou indiretamente me apoiaram.

Í N D I C E

	Pag.
RESUMO	
ABSTRACT	
CAPÍTULO I - CROMO	01
1. PROPRIEDADES FÍSICAS DO METAL	01
2. PROPRIEDADES QUÍMICAS DO METAL	01
3. PROPRIEDADES DO CROMO EM SOLUÇÃO AQUOSA	02
4. TOXIDEZ DAS ESPÉCIES DO CROMO	06
5. PRODUÇÃO DO CROMO RADIOATIVO	06
6. DECAIMENTO DE CROMO-51	07
CAPÍTULO II - OBTENÇÃO DE ^{51}Cr EM DIFERENTES ESTADOS DE OXI DAÇÃO	09
1. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE $^{51}\text{Cr}(\text{III})$	09
2. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ POLIMERIZADO	09
3. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	10
CAPÍTULO III - MÉTODOS DE ANÁLISE DE CROMO-51	11
1. INTRODUÇÃO	11
2. PRECIPITAÇÃO COM NITRATO DE CHUMBO	11
3. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO COM TRI-N-OCTILAMINA	18
4. MÉTODO DE SEPARAÇÃO POR TROCA CATIONICA COM ELUIÇÃO ÁCIDA	24
5. OUTROS MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE ESPÉCIE DE ^{51}Cr	34
a. MÉTODO DE CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA	34

	Pag.
b. MÉTODO DE CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA COM ELUIÇÃO CATIONICA	35
c. MÉTODO DE CÔ-PRECIPITAÇÃO DE $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ COM $\text{Zn}(\text{OH})_2$	36
6. COMPARAÇÃO DOS PRINCIPAIS MÉTODOS DE ANÁLISE NÃO RA- DIOATIVOS E A EXISTÊNCIA NATURAL DO CROMO EM ÁGUA NATURAL E DO MAR (ANÁLISE DE TRAÇOS)	36
CAPÍTULO IV - OBJETIVOS ;	43
CAPÍTULO V - PARTE EXPERIMENTAL	44
1. REAGENTES	44
2. FASE ESTACIONÁRIA	44
3. SOLUÇÕES USADAS	45
4. PREPARAÇÃO DE $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	46
5. INSTRUMENTAÇÃO	46
6. DESCRIÇÃO DA BOMBA PERISTÁLTICA	47
7. DESCRIÇÃO DA VÁLVULA DE INJEÇÃO	55
8. COLUNA CROMATOGRÁFICA	60
9. DESCRIÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE RAIOS GAMA	60
10. PARÂMETROS DE CONTAGEM	66
11. ETAPAS DA ANÁLISE DE ESPÉCIES DE ^{51}Cr	67
12. PARÂMETROS USADOS NAS ANÁLISES DESTE TRABALHO.....	69
CAPÍTULO VI - RESULTADOS	72
1. TESTE DA BOMBA PERISTÁLTICA	72
2. TESTE DO SISTEMA CROMATOGRÁFICO	77
3. ANÁLISE DE ^{51}Cr DO I.P.E.N., USANDO SISTEMA CROMATOGRÁ- FICO DESENVOLVIDO	78

	Pag.
4. PREPARAÇÃO DE $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ E SUA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	85
5. ANÁLISE DE $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ POR MÉTODO AUXILIAR	92
6. ESTUDO DA ESTABILIDADE DE $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ EM MEIO ÁCIDO , COMO FUNÇÃO DA VAZÃO DA FASE MÓVEL	93
7. ESTUDO DA ESTABILIDADE DE $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ EM MEIO ÁCIDO, COMO FUNÇÃO DO CONTATO COM A RESINA	96
8. ESTUDO DA ESTABILIDADE DE $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ EM MEIO ÁCIDO, COMO FUNÇÃO DO pH	100
9. ESTUDO DA ESTABILIDADE DE $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ EM MEIO ÁCIDO, COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA	103
10. ESTUDO DA ESTABILIDADE DE $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$, EM FUNÇÃO DA VA- ZÃO, UTILIZANDO A RESINA NA FORMA Na^+	107
11. ESTUDO DA ESTABILIDADE DE $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, UTILIZANDO RESINA NA FORMA Na^+	110
CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES	112
1. BOMBA PERISTÁLTICA	112
2. VÁLVULA DE INJEÇÃO	112
3. COLUNA CROMATOGRÁFICA	113
4. ESTUDOS DO EFEITO DE VÁRIOS PARÂMETROS DE ANÁLISE NA ESTABILIDADE DE $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	113
5. REAÇÃO ELETROQUÍMICA	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

Í N D I C E D E F I G U R A S

	Pag.
Figura 01 - Estrutura da espécie Cr(III) - monomérica	02
Figura 02 - Estruturas diméricas	03
Figura 03 - Estruturas triméricas	05
Figura 04 - Esquema de decaimento de ^{51}Cr a ^{51}V por captura eletrônica	08
Figura 05 - Curva de eluição	31
Figura 06 - Curvas de eluição mostrando separação.....	33
Figura 07 - Bomba Peristáltica	49
Figura 08 - Base de ajustamento de tubos	50
Figura 09 - Rolete compressor	51
Figura 10 - Suporte de ajustamento	52
Figura 11 - Circuito da Bomba Peristáltica	53
Figura 12 - Vista frontal da Válvula de Injeção	56
Figura 13 - Vista frontal da Válvula de Injeção com acessórios	57
Figura 14 - Detalhes técnicos da Válvula de Injeção	58
Figura 15 - Outros detalhes técnicos da Válvula de Injeção	59
Figura 16 - Elementos da coluna cromatográfica	61
Figura 17 - A coluna montada	62
Figura 18 - Esquema da Válvula Cromatográfica acoplada à coluna de cromatografia com circulação de água	63
Figura 19 - Diagrama de blocos de um espectrômetro de cintilação monocanal	64
Figura 20 - Esquema geral do equipamento	71
Figura 21 - Vazão da Bomba Peristáltica com o tubo verde/ verde	74

Figura 22 - Vazão da Bomba Peristáltica com o tubo laranja/laranja	76
Figura 23 - Vazão da Bomba Peristáltica, acoplada ao Sistema Cromatográfico, tubo laranja/laranja	79
Figura 24 - Cromatograma de ^{51}Cr do I.P.E.N.	84
Figura 25 - Cromatograma da 1ª parcela de $^{51}\text{Cr(VI)}$ concentrada	87
Figura 26 - Cromatograma da 2ª parcela de $^{51}\text{Cr(VI)}$ concentrada	88
Figura 27 - Cromatograma da 1ª parcela de $^{51}\text{Cr(VI)}$ diluído com água tratada com carvão ativo	89
Figura 28 - Cromatograma de $^{51}\text{Cr(VI)}$ diluído em água, apenas destilada em 24 horas	91
Figura 29 - Concentração de $^{51}\text{Cr(III)}$, em função da vazão do eluente (HClO_4 , 0,01 M)	95
Figura 30 - Redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ para $^{51}\text{Cr(III)}$, com função de tempo de contato com a resina	99
Figura 31 - Redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em função do pH	102
Figura 32 - Redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em função da temperatura ..	
a) Eluente: HClO_4 0,1 M	105
b) Eluente: HClO_4 0,01 M	106
Figura 33 - Estabilidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$, usando resina na forma Na^+ , como função de vazão, eluindo água destilada tratada com carvão ativo	109

Í N D I C E D E T A B E L A S

	Pag.
TABELA 01 - Código de tubos de Technicon	54
TABELA 02 - Eluição das espécies de ^{51}Cr	68
TABELA 03 - Vazão da Bomba Peristáltica, em função do <u>tem</u> po. Tubo verde/verde	73
TABELA 04 - Vazão da Bomba Peristáltica, em função do <u>tem</u> po. Tubo laranja/laranja	75
TABELA 05 - Vazão da Bomba Peristáltica, acoplada ao sis- tema cromatográfico. Tubo laranja/laranja ...	77
TABELA 06 - Análise do ^{51}Cr do I.P.E.N., usando o sistema cromatográfico desenvolvido	80
TABELA 07 - Contagem da porção 01 de $^{51}\text{Cr(VI)}$ concentrado	86
TABELA 08 - Contagem da porção 02 de $^{51}\text{Cr(VI)}$ concentrado	86
TABELA 09 - Contagem da porção 01 de $^{51}\text{Cr(VI)}$ diluído com água tratada com carvão ativo	86
TABELA 10 - Análise de $^{51}\text{Cr(VI)}$ diluído em água, apenas destilada após 24 horas	90
TABELA 11 - Análise da 1ª parcela de $^{51}\text{Cr(VI)}$ pela preci- pitação usando $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	92
TABELA 12 - Efeito da vazão no $^{51}\text{Cr(VI)}$	94
TABELA 13 - Redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$, em função do tempo de contato com a resina na forma ácida	98

	Pag.
TABELA 14 - Estabilidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em meio ácido como função do pH	101
TABELA 15 - Estabilidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em meio ácido como função da temperatura	104
TABELA 16 - Estabilidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$, usando resina na forma Na^+ com eluente neutro	108
TABELA 17 - Estabilidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$, em função da temperatura utilizando resina na forma Na^+ ...	111

ÍNDICE DE ESQUEMAS E RESUMOS

Pag.

ESQUEMA 01 - Separação por precipitação com nitrato de chumbo	14
ESQUEMA 02 - Separação por extração usando TnOA	20
ESQUEMA 03 - Separação por troca catiônica de espécies de ^{51}Cr	28
RESUMO 01 - Comparação das técnicas de concentração e separação	40
RESUMO 02 - Comparação instrumental de técnicas em análise de traços de metal	41

RESUMO

Este trabalho tem a finalidade de analisar, de maneira simples e eficiente, as espécies de ^{51}Cr em solução, destacando a estabilidade de Cromo-51 no estado de oxidação(VI), usando uma resina de troca catiônica com fluxo constante.

Para conseguir um processo simples e eficiente, tornou-se necessário construir equipamentos que permitissem mecanizar o volume injetado, vazão empregada no sistema e temperatura, pois há possibilidade de erro e de exposição do analista ao material radioativo. Para atingir estas finalidades, desenvolveu-se uma bomba peristáltica de boa eficiência, de vazão constante, permitindo análises por períodos demorados. Após o controle da vazão, desenvolveu-se também uma válvula de injeção cromatográfica que permitiu padronizar as amostras, diminuindo a parte morta do eluente e isolando a resina. Para controle da temperatura construiu-se uma coluna cromatográfica com circulador de água que, acoplado a um banho termostaticado, permite manter o sistema termicamente estável. Todo este sistema pode ser aplicado para qualquer tipo de análise que envolva separação de espécie catiônica ou aniônica.

Para testar o equipamento, estudou-se a estabilidade das formas de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em meio ácido e neutro, variando vazão, volume da amostra injetada, tipos de eluentes, temperatura e o tratamento prévio da resina nas formas $[\text{H}^+]$ e $[\text{Na}^+]$. Ficou evidenciado que estas condições, sem controle, podem alterar os resultados das análises que vizam separar as espécies mais comuns de Cr(VI) e Cr(III) , nas suas formas monoméricas $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+})$, complexadas $(\text{CrX}_n^{(3-n)+})$ e polimerizadas.

As modificações introduzidas no método convencional de análise melhoraram a sensibilidade e o processamento da análise e também viabilizaram o processo para análise de rotina. Os resulta-

dos mostraram o ótimo desempenho do sistema com respeito à estabilidade, reprodutibilidade, simplicidade e eficiência.

ABSTRACT

The purpose of this work was to develop a simple and efficient method for analyzing ^{51}Cr species in solution, using a cation exchange column under constant flow conditions. This method was used to investigate the stability of $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$.

The development and construction of the experimental apparatus was part of this work. The apparatus constructed control flow rate of eluent, volume of sample injected and temperature of analysis, reducing the possibility of error as well as exposure of the analyst to radioactivity. The key parts of the system are a peristaltic pump of good efficiency and stability, which controls the flow rate; a sample injection valve, which permits standardized injection volumes and reduces the dead volume of the column, and a water jacket for the column which permits good temperature control. These components can be used with any ion exchange separation.

This analysis system was used to study the stability of $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ in acidic and neutral media, varying the conditions of flow rate, sample volume, eluent, temperature and pre-treatment of H^+ or Na^+ form cation exchange resin. These modifications improved the analysis of $\text{Cr}(\text{VI})$ and $\text{Cr}(\text{III})$, in its monomeric ($\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$), complexed ($\text{CrX}_n^{(3-n)+}$) and polymeric forms, resulting in more sensitive routine analyses.

The good performance of the system with respect to stability, reproducibility, simplicity and efficiency was demonstrated.

CAPÍTULO I

CROMO

1. Propriedades Físicas do metal.

- Cor branca, duro, brilhante, frágil;
- Ponto de fusão de 1903 aproximadamente 10°C (20);
- Ponto de ebulição: 2.200°C ;
- Densidade: 7,2088 g/cm³ (cristalino) (61);
- Isótopos em número de massa entre 45 e 57 (75, 48);
- Isótopos de massa 50, 52, 53 e 54 naturais com proporções 0,0435 , 0,8379, 0,0956 e 0,0236, sendo os demais artificiais.

2. Propriedades Químicas do metal.

- Reage com ácidos liberando H₂ ;
- Solúvel em soluções de HF, HCl, HBr, HI, formando Cr²⁺X, na ausência de oxigênio, ou Cr³⁺, na presença de oxigênio;
- Insolúvel em HNO₃ e água régia;
- Difícil de ser preparado puro (61).

3. Propriedades do cromo em solução aquosa.

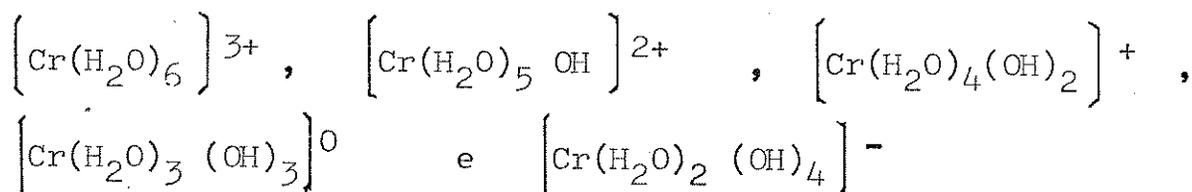
O cromo apresenta estados de oxidação de zero até +6, sendo o estado de oxidação +2 um forte redutor.

Em pH próximo de 6,0, o íon Cr(II) precipita como Cr(OH)₂, o qual também é facilmente oxidado.

Nos estados de oxidação (IV e V), poucos compostos têm sido isolados, mas estes são, entretanto, intermediários na redução de soluções de Cr(VI).

Cr(III) é um dos mais comumente estudados, devido a sua alta estabilidade e ao grande número de complexos formados (66, 74, 47).

Cr(III) apresenta-se em soluções aquosas de várias maneiras, tais como as espécies monoméricas.



Os íons de Cr(III) que sofrem hidrólise apresentam-se hexacoordenados. A espécie monomérica Cr(H₂O)₆³⁺ possui geometria de um octaedro regular, mostrada na fig. 01. Tal íon possui comportamento hidrolítico caracterizado por reações de polimerização.

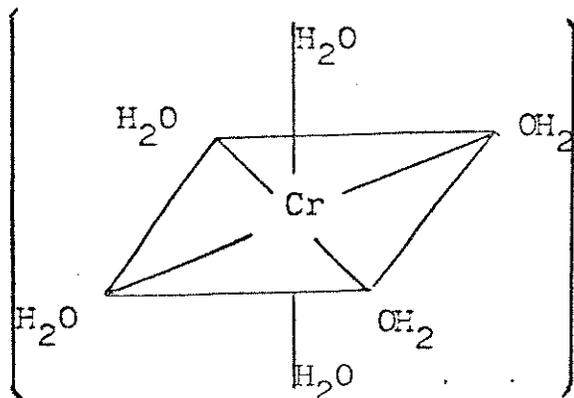


Fig. 01 - Estrutura da espécie Cr(III) (monomérica) (66, 74, 47).

N. BJERRUM (12) foi quem, pela primeira vez, demonstrou que soluções hidrolíticas de Cr(III) possuem certas frações de polímeros, entre elas o dímero $\text{Cr}_2(\text{OH}_2)_2^{4+}$, mais tarde estudadas por Arden e Plane (7).

Medidas crioscópicas confirmaram que esta espécie é dimérica (8), sendo possíveis duas estruturas: $\left[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr} \right]_2^{4+}$ e $\left[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH}) \right]_2^{4+}$. Um estudo, envolvendo H_2O enriquecida em ^{18}O , provou que os grupos pontes nesta espécie não são óxidos, mas sim duas pontes de hidroxila (46), sendo a estrutura a (fig. 02), a mais correta (73).

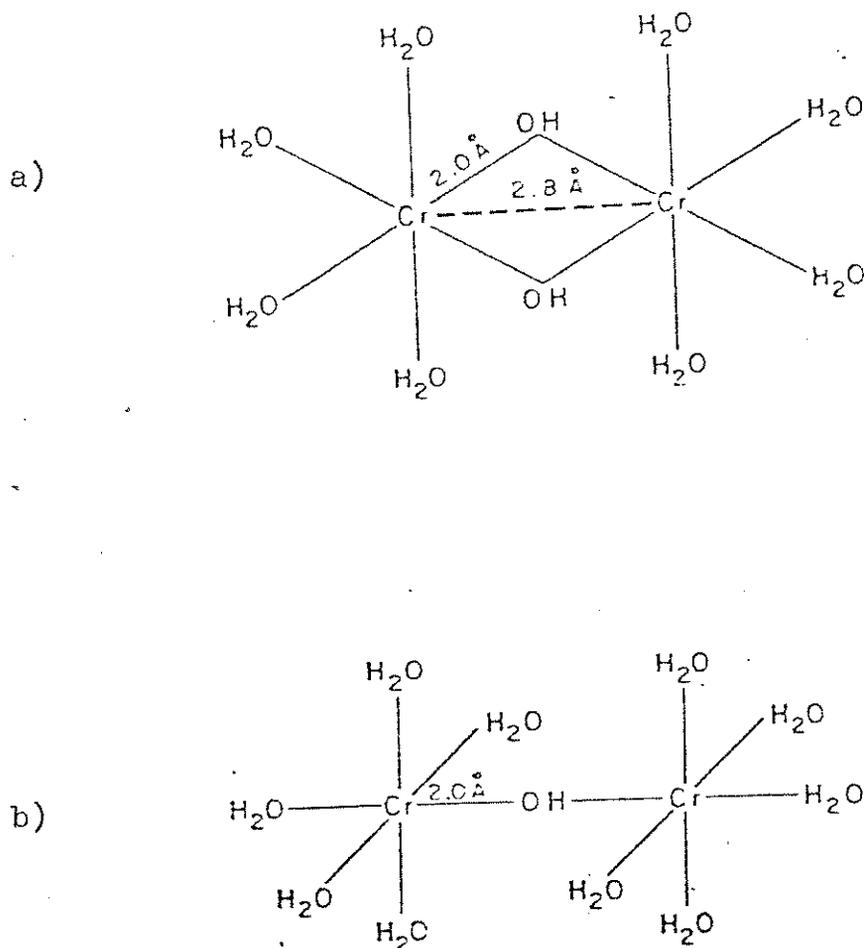


Fig. 02 - Estruturas diméricas (46)

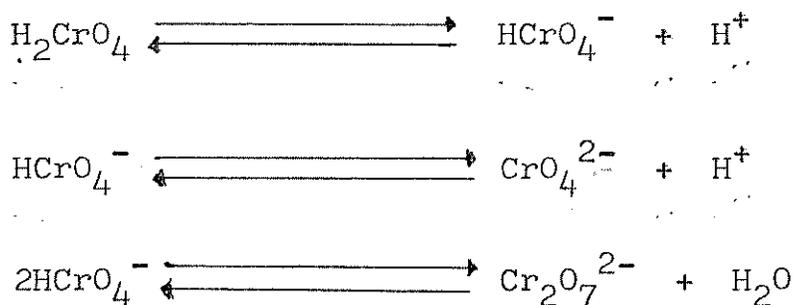
Obtém-se também as espécies poliméricas quando uma solução de sais de hexaaquocromo (III) em água são aquecidas por algumas horas, sem adição de base. Laswick e Plane (47) e Finholt (27) conseguiram após resfriamento, separar por cromatografia de troca catiônica três diferentes espécies contendo Cr(III):

- a) monomérica, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, de cor púrpura;
- b) dimérica, de carga +4, podendo ser $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ou Cr_2O^{4+} , cor azul;
- c) polimérica, tida como espécie trimérica, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ou $\text{Cr}_3\text{O}_2^{5+}$ cor verde.

Thompson (73), confirmou que a espécie azul é realmente dimérica e que os átomos de Cr(III) estão ligados por ponte de hidroxila, fig. 02a.

A espécie polimérica verde apresenta fórmula $\left[(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Cr}(\text{OH})_4\right]^{5+}$ e por medidas de estabilidade, foi sugerido que o arranjo triangular (fig. 03a) é a estrutura mais provável (72), embora as medidas de momento magnético não distinguem entre este arranjo e o linear (fig. 03b) (28).

Cr(VI), quando hidrolizado, gera espécies neutras ou aniônicas. As espécies hidrolíticas, muito bem estabelecidas, são os íons HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, porém existem evidências da formação de H_2CrO_4 em meio ácido concentrado. Os equilíbrios envolvidos são: (20, 25)



Em meio ácido o Cr(VI) é oxidante forte (20):



Em meio básico o seu poder oxidante é reduzido (20);

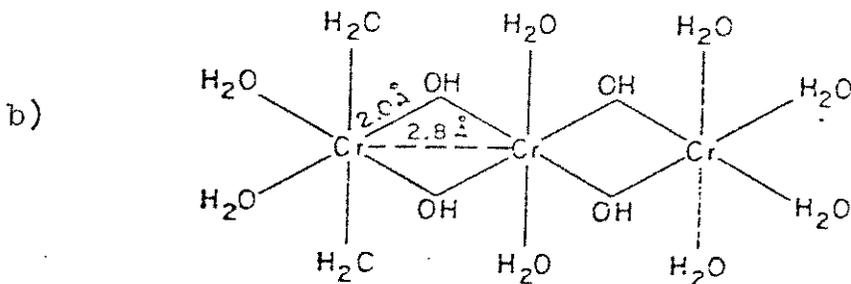
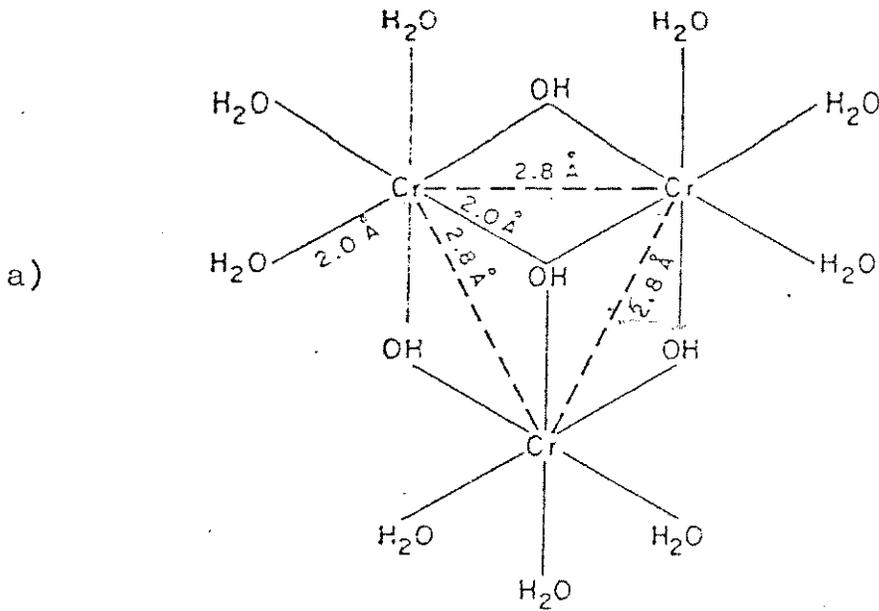


Fig. 03 - Estruturas triméricas (28)

4. Toxidez das espécies do cromo.

Cromo é um elemento essencial à nutrição humana, sendo mais comum neste caso o cromo III. Por outro lado cromo VI é tóxico, mesmo em baixas concentrações, podendo interferir no metabolismo de proteínas, lipídeos e glicose.

Esta toxidez varia com a espécie, temperatura, pH, oxigênio dissolvido, efeitos sinérgicos e antagônicos. De maneira geral, o estado de oxidação depende da forma como o cromo é lançado na água e das condições normais de pH e oxigênio dissolvido, ocorrendo predominância da forma hexavalente, mais tóxica para os peixes. Os efeitos observados são: corrosão das mucosas, problemas respiratórios e modificações hematológicas.

Os organismos aquáticos apresentam grande variação em relação à sensibilidade ao cromo III, (0,03 a 118 ppm), considerando que o cromo VI numa concentração 0,05 ppm., causa a morte da *Daphia Magna* (pulga) em seis dias.

Os limites recomendados para cromo são:

- a) Vida aquática e abastecimento público, Cr(III) 0,05 ppm., (EPA 1972);
- b) Cromo hexavalente, 0,03 ppm., (1976).

5. Produção do cromo radioativo

^{51}Cr é obtido partindo de ^{50}Cr , sendo muito utilizado em radioquímica, biologia, medicina e para experimentos de laboratório, por possuir meia vida adequada de aproximadamente 27 dias.

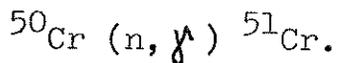
^{50}Cr apresenta uma secção de choque alta, para captura

de neutros térmicos, com valor de $15,9 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ (36).

A irradiação do cromo enriquecido em ^{50}Cr , como metal ou óxido, no interior de um reator de alto fluxo de nêutrons, produz o ^{51}Cr através da reação:



ou simplesmente:



6. Decaimento de Cromo-51.

^{51}Cr no seu estado fundamental decai por captura eletrônica para o ^{51}V com uma meia vida de 27,7 dias (48). Cerca de 90 % desta atividade decai diretamente para ^{51}V no estado fundamental, por captura de elétrons (48). Os 10% restantes dos decaimentos ocorrem também por captura de elétrons, até o estado excitado $5/2^-$ do ^{51}V , emitindo, após 0,18 ns, um raio gama (γ) de 0,320 Mev para alcançar o estado fundamental, fig. 04. Esta emissão (γ) é utilizada na detecção e na contagem do rádio-cromo.

ENERGIA DO ESTADO
EXCITADO (Mev)

MEIA-VIDA DO
ESTADO EXCITADO

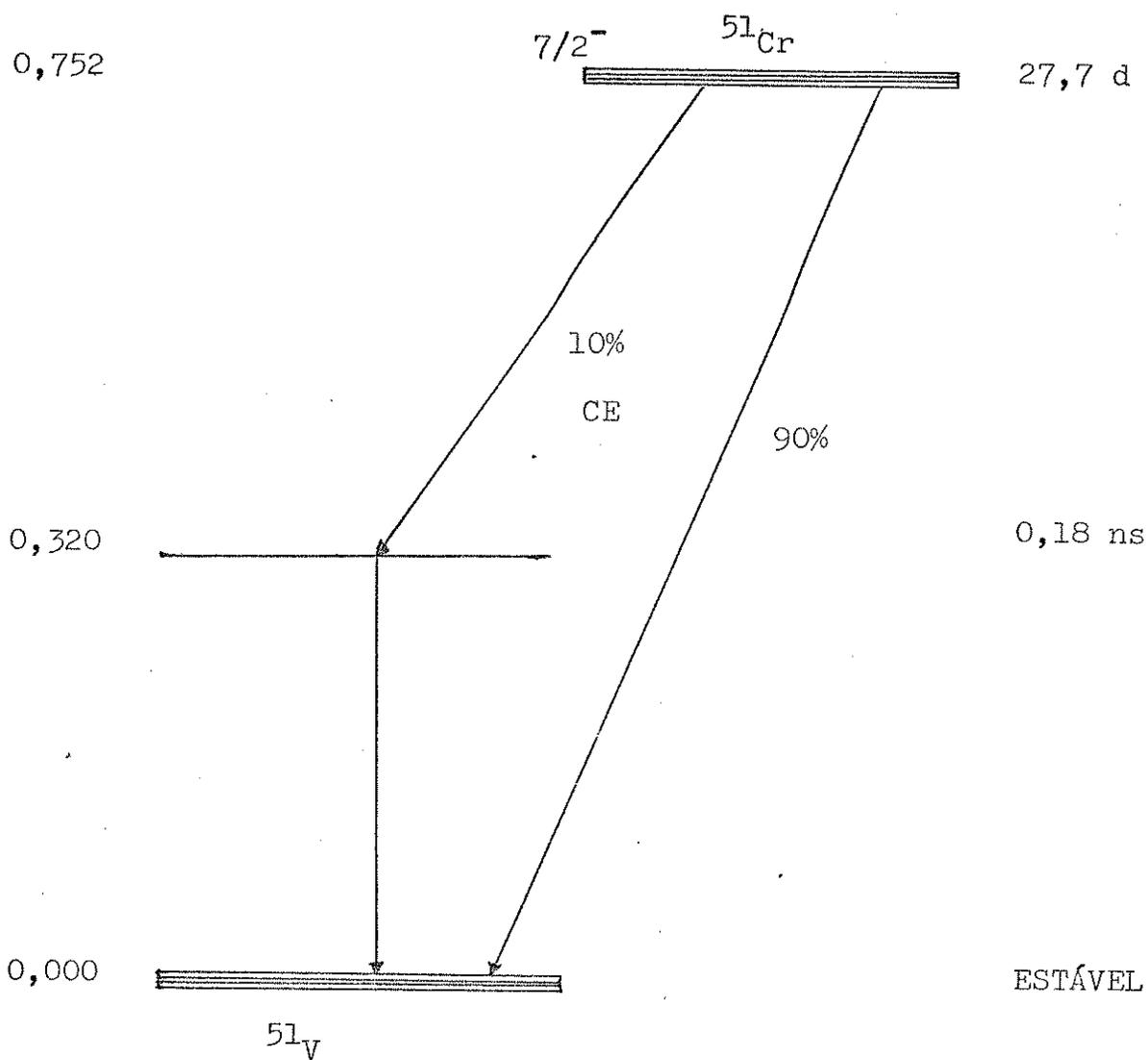


Fig . 04 - Esquema de decaimento de ^{51}Cr a ^{51}V por captura eletrônica (48)

CAPÍTULO II

OBTENÇÃO DE ^{51}Cr EM DIFERENTES ESTADOS DE OXIDAÇÃO1. Processo de obtenção de $^{51}\text{Cr(III)}$

$^{51}\text{Cr(III)}$ normalmente é obtido na forma de solução de $^{51}\text{CrCl}_3$. O procedimento para obtenção de $^{51}\text{Cr(III)}$ é o seguinte: (16, 19, 39)

- a) tomar uma amostra de $^{51}\text{Cr(III)}$ impuro em um volume aproximadamente de 1 ml, em um tubo de ensaio;
- b) ajustar o pH da amostra pela adição de uma solução de 4 M de HClO_4 ou HCl , até um valor entre 0 e 1;
- c) adicionar 2 a 3 gotas de H_2O_2 ;
- d) aquecer em banho termostático a uma temperatura aproximada de 70°C durante 24 horas, ou a total de composição do H_2O_2 .

2. Processo de obtenção de $^{51}\text{Cr(III)}$ polimerizado

A polimerização das espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ pode ocorrer

em pH = 7, à temperatura ambiente, sendo este processo acelerado com aquecimento.

Para obter $^{51}\text{Cr(III)}$ polimerizado é utilizado o seguinte procedimento: (16, 39)

- a) tomar 1 ml da solução de $^{51}\text{Cr(III)}$ na forma CrCl_3 ;
- b) ajustar o pH para aproximadamente 7, adicionando solução 2M de KOH, gota a gota;
- c) aquecer a solução em banho vapor, durante 24 horas.

3. Processo de obtenção de $^{51}\text{Cr(VI)}$

$^{51}\text{Cr(VI)}$ é obtido a partir do $^{51}\text{Cr(III)}$, preparado segundo o processo anterior. Para $^{51}\text{Cr(VI)}$ o procedimento é: (19)

- a) tomar 1 ml de solução de CrCl_3 em um tubo de ensaio;
- b) ajustar o pH a 12, adicionando uma solução 2M de KOH ou NaOH;
- c) adicionar 2 gotas de H_2O_2 ;
- d) aquecer em banho termostático à temperatura de 80°C , até o total desaparecimento de O_2 .

CAPÍTULO III

MÉTODOS DE ANÁLISE DE CROMO-51

1. Introdução

Existem inúmeros métodos analíticos diferentes para separação de espécies de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e $^{51}\text{Cr(III)}$, estáveis em solução aquosa, formadas no recuo de átomos de cromo-51 em cromatos (44, 1).

Por vários anos, o mais usado foi a precipitação com $\text{Pb(NO}_3)_2$. Atualmente, os métodos mais eficientes utilizam colunas catiônicas, oferecendo a vantagem de separar também as espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$, monômero, dímero e polímero (16, 39).

Neste capítulo, apresenta-se uma revisão dos principais métodos de separação de ^{51}Cr , dos quais utilizar-se-ão apenas dois em nossos experimentos.

2. Precipitação com Nitrato de Chumbo

a) A princípio, as espécies de Cr-51 foram separadas por precipitação, sendo que vários reagentes foram usados, produ-

zindo, por exemplo:

- i) Precipitação de hidróxido crômico ; (44, 63)
- ii) Precipitação de fosfato de cromo; (44)
- iii) Precipitação de cromato de chumbo. (44)

Todos estes métodos foram criticados por Green, Harbottle e Maddock (44), passando a desenvolver apenas o de precipitação com $Pb(NO_3)_2$, que posteriormente foi modificado para resolver os problemas de reprodutibilidade, devido ao pH durante a precipitação. (39, 44, 50).

- b) Soluções usadas na precipitação com Nitrato de Chumbo (1)

b.1) Dissolvente

Constitui-se de uma solução 0,01 M em Cr(III) de pH 0,5. A solução de Cr(III), contendo as espécies de Cr(III) hidrolisadas, é preparada refluxando uma solução 0,1 M de nitrato crômico (pH \approx 6) por seis ou mais horas. Uma parte apropriada desta solução é diluída com água a uma concentração aproximada de 0,01 M em Cr(III). A seguir, o pH é ajustado para 0,5 pela adição de HNO_3 concentrado. Desta solução, apenas 5 ml são usados para a dissolução da amostra.

b.2) Solução de precipitação

0,3 ml de uma solução saturada, a aproximadamente 20°C, de $Pb(NO_3)_2$ são usados para precipitar o $^{51}Cr(VI)$ na forma

de cromato de chumbo.

b.3) Solução de lavagem

Uma solução 0,06 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, com pH ajustado a 0,5 com HNO_3 concentrado, é usada para lavagem do precipitado.

c) Procedimento

Dissolver 10 a 50 mg de cristais de cromato em 5 ml do dissolvente contendo Cr(III) hidrolisado, como carregador. Quando são adicionados 0,3 ml da solução saturada de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, aparece PbCrO_4 amarelo em forma de precipitado. O material é centrifugado e a solução sobrenadante, contendo Cr(III), é pipetada para um tubo de contagem.

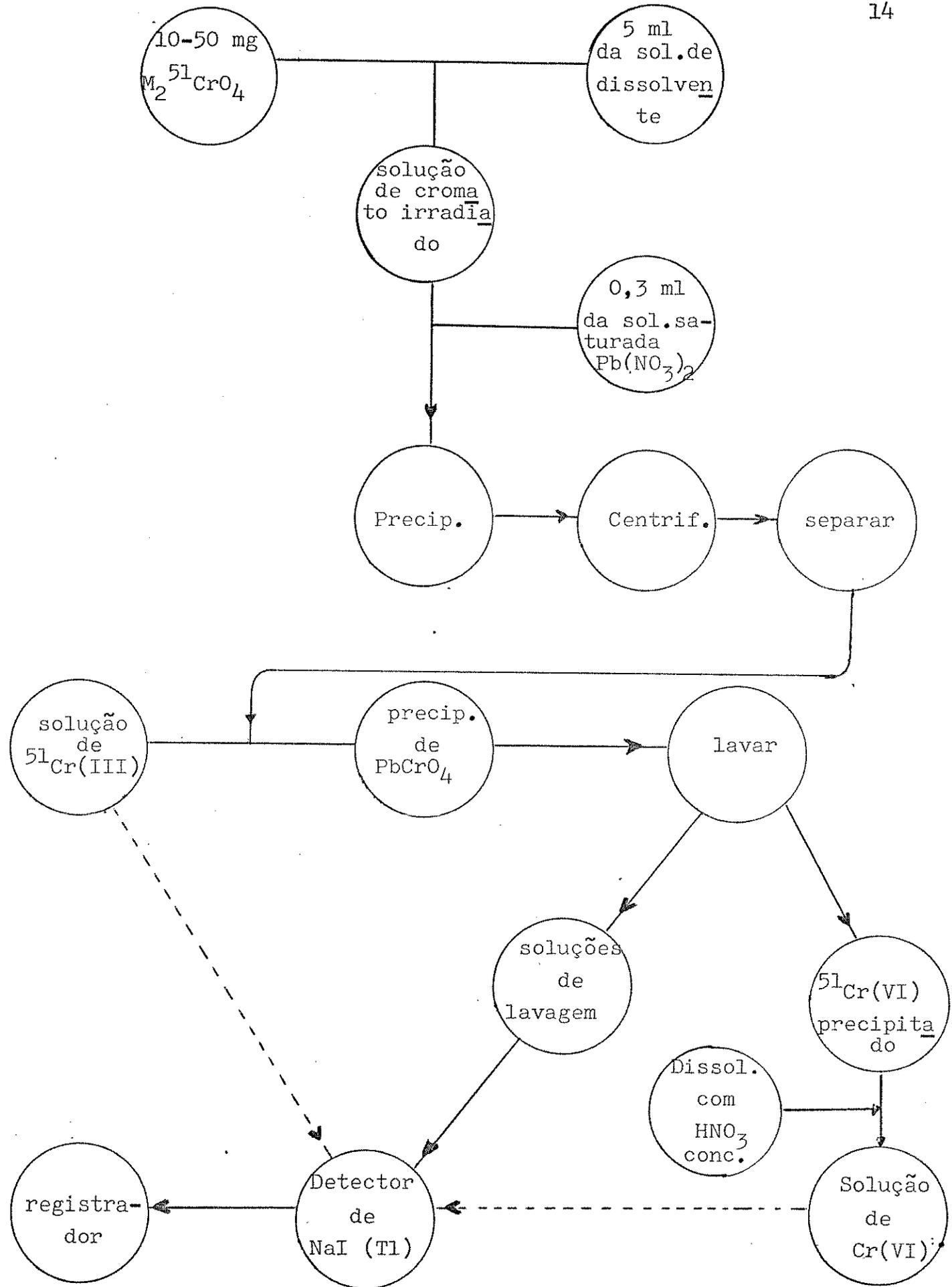
O precipitado é lavado de duas a três vezes, com solução 0,06 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, consecutivamente coletando as frações.

O precipitado é dissolvido em HNO_3 concentrado. As frações são igualadas em volume com H_2O e levadas para contagem no analisador de raios γ .

Depois serão calculadas as concentrações de $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ e $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ presentes na amostra (veja esquema 01).

d) Comentários sobre o procedimento do método

As precipitações são realizadas em beckers de vidro resistente, e a solução do precipitante é adicionada lentamente



ESQUEMA 01 - SEPARAÇÃO POR PRECIPITAÇÃO COM NITRATO DE CHUMBO (1)

(por exemplo, por meio de uma pipeta, bureta ou funil com torneira) com agitação eficaz da solução adequadamente diluída. A adição deve ser feita sem projeções, permitindo-se que a solução do reagente escorra pelos lados do becker ou outro recipiente de precipitação. Geralmente só é necessário um ligeiro excesso de reagente ; um grande excesso pode acarretar um aumento da solubilidade ou a contaminação do precipitado.

Após a decantação do sobrenadante, deve-se sempre adicionar a este algumas gotas do precipitante, para verificar se ocorre precipitação adicional.

Para complementar a precipitação, torna-se necessário fazer com que todas as partículas adquiram um tamanho adequado para separação, deixando em repouso por algumas horas, para evitar a entre-contaminação das duas fases.

e) Fatores fundamentais para precipitação (9).

e.1) A precipitação geralmente é conduzida em soluções quentes, porque a solubilidade quase sempre aumenta com a temperatura.

e.2) A precipitação é efetuada em solução diluída e o reagente é adicionado lentamente (deve ser constantemente adicionado), com boa agitação.

Da adição lenta resulta que as primeiras partículas precipitadas agem como núcleos que crescem à medida que se precipita mais material.

e.3) Frequentemente, adiciona-se um reagente adequado para aumentar a solubilidade do precipitado, a fim de formar partí

culas iniciais maiores.

e.4) A fim de impedir que ocorra uma super-saturação, faz-se freqüentemente a precipitação em solução homogênea; isto se consegue gerando o agente precipitante na própria solução por meio de uma reação homogênea, com uma velocidade semelhante à necessária para a precipitação da espécie.

e.5) A necessidade de se controlar o pH é fator indispensável e específico para cada tipo de reação.

f) Considerações Práticas (9)

Quando um precipitado se separa de alguma solução, nem sempre é perfeitamente puro, podendo conter quantidades várias de impureza, que dependem da natureza do precipitado e das condições de precipitações.

A contaminação do precipitado por substâncias que são normalmente solúveis na água-mãe chama-se co-precipitação. Deven-do-se distinguir dois tipos importantes de co-precipitação: o primeiro se relaciona com a adsorção na superfície das partículas expostas à solução, e a segunda se relaciona com a oclusão de substâncias estranhas durante o processo de crescimento do cristal a partir das partículas iniciais.

Também se pode introduzir erros apreciáveis por pós-precipitação. Esta é a precipitação que ocorre na superfície do primeiro precipitado após a sua formação. Ocorre com substâncias pouco solúveis que formem soluções super-saturadas; tem usualmente um íon em comum com o precipitado inicial.

A pós-precipitação difere da co-precipitação em diversos aspectos:

- i) na pós-precipitação, a contaminação aumenta com o tempo de contato do precipitado com a água-mãe, mas na co-precipitação diminui;
- ii) na pós-precipitação, a contaminação aumenta com a rapidez da agitação da solução, por meios mecânicos ou térmicos; na co-precipitação dá-se geralmente o oposto;
- iii) a grandeza da contaminação na pós-precipitação pode ser muito maior do que na co-precipitação.

g) Lavagem do precipitado (9)

O objetivo da operação de lavagem é a remoção de compostos contaminantes solúveis, tão completa quanto possível. É evidente que somente as impurezas superficiais poderão ser removidas deste modo. A composição da solução de lavagem dependerá da solubilidade e das propriedades químicas do precipitado, bem como da sua tendência à peptização, das impurezas a remover e da in-fluência de traços da solução de lavagem sobre o tratamento subsequente do precipitado antes da análise.

A escolha da temperatura do líquido de lavagem dependerá principalmente da solubilidade do precipitado; se for permissível deve-se sempre preferir soluções quentes para incrementar a solubilidade das substâncias estranhas e ter maior velocidade de filtração.

3. Métodos de extração com Tri-n-octilamina

Este método foi desenvolvido por Deptula (24) e adaptado por Apers(51), para a separação de espécies existentes em solução de cromatos irradiados

a) Soluções utilizadas para a extração com tri-n-octilamina:

- Solução de tri-n-octilamina (TnOA) em benzeno ,
0,5 M ;
- Solução aquosa 1 M de H_2SO_4 .

b) Amostra

Faça dissolução em água do sal de cromato irradiado, cujas concentrações devem estar entre 0,05 e 2 M.

Observação:

Em caso de concentrações superiores, são necessárias extrações sucessivas ou diluições da solução aquosa que contem a amostra.

c) Procedimento experimental (veja esquema 02).

1) Colocar 5 ml de solução de TnOA em benzeno, com 1 ml de H_2SO_4 e agitar.

2) Adicionar 1 ml da solução de cromato, agitar no vamente por 2 minutos e deixar em repouso para separar as duas fases: orgânica e aquosa.

3) A fase orgânica contém $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ e a fase aquosa possui o $^{51}\text{Cr}(\text{III})$. Cada fase é coletada, separadamente, em tubo de contagem e levada ao analisador juntamente com um terceiro tubo contendo 1 ml da solução da amostra, usada como referência.

4) Depois são calculadas as percentagens de ^{51}Cr presentes na fase orgânica e aquosa.

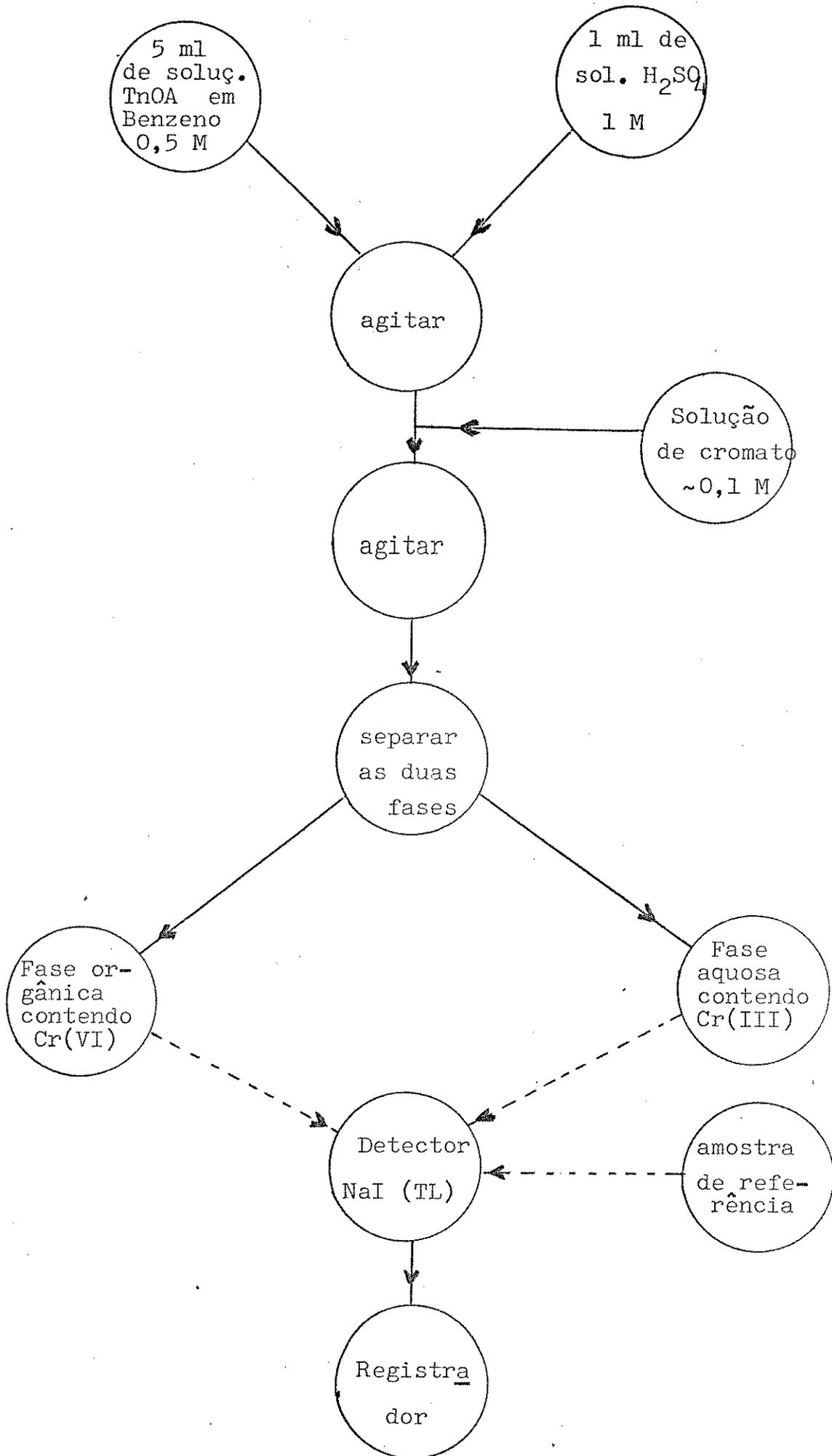
d) Discussão geral de extração (9)

Trata-se de uma extração líquido-líquido, onde são usadas uma fase aquosa e uma fase orgânica, essencialmente imiscível com o primeiro, a fim de efetuar uma transferência de um ou mais solutos para o segundo solvente. As separações que podem ser efetuadas são simples, limpas, rápidas e práticas. Em muitos casos a separação pode ser feita por agitação num funil de separação durante alguns minutos. A técnica é igualmente aplicável ao nível das análises de traços e de grandes quantidades de materiais.

Para entender os princípios fundamentais da extração, devemos primeiramente considerar os vários termos usados para se expressar a efetividade de uma separação. Para um soluto A, distribuído entre duas fases imiscíveis a e b, a lei da distribuição (ou da partição) de Nernst estabelece que o estado molecular seja o mesmo em ambos os líquidos e que a temperatura seja constante:

$$\frac{\text{Concentração do soluto no solvente a}}{\text{Concentração do soluto no solvente b}} = \frac{[A]_a}{[A]_b} = K_d$$

onde K_d é uma constante conhecida como coeficiente de distribuição (ou partição). A lei conforme enunciada não é termodinamicamente rigorosa (e.g., ela não leva em conta as atividades das diferentes



espécies e, por esta razão, é de se esperar que só se aplique às soluções muito diluídas, onde o quociente das atividades se aproxima da unidade), mas é uma aproximação útil. A lei, na sua forma simples, não é aplicável quando a espécie que se distribui sofre dissociação ou associação em qualquer das fases. Nas aplicações práticas da extração por solvente, está-se interessado principalmente na fração do soluto total em uma ou noutra fase, quase sem levar em consideração o seu modo de dissociação, associação ou interação com outras espécies dissolvidas. É conveniente introduzir o termo razão de distribuição, "D"

$$D = (C_A)_a / (C_A)_b ,$$

onde o símbolo C_A representa a concentração de A em todas as suas formas, conforme é determinado analiticamente.

Um problema encontrado frequentemente na prática é a determinação do método mais eficiente para se remover uma substância, quantitativamente, da solução. Pode-se mostrar que, se V ml de uma solução aquosa contendo x_0 g de um soluto for extraída n vezes com porções de v ml de um dado solvente, a massa do soluto, x_n , que permanece na camada aquosa, será dado pela expressão:

$$x_n = x_0 \left[\frac{DV}{DV + v} \right]^n$$

onde D é a razão da distribuição entre a água e o solvente considerado. Portanto, o melhor método de extração com um dado volume de líquido de extração é empregar várias frações do líquido, em vez de utilizar toda a quantidade numa única extração.

e) Extração(9)

A extração pode ser efetuada em operação por batelada ou contínua. A extração por batelada é mais simples, mais amplamente empregada, sempre que um grande quociente de distribuição para a separação desejada possa ser prontamente obtido. Um pequeno número de extrações por batelada remove rapidamente e, de maneira completa, o componente desejado. Elas podem ser executadas em um funil de separação simples. No caso do solvente mais leve do que a água, pode-se utilizar o funil de separação modificado, destinado a simplificar a remoção da fase leve. Após ser atingido o equilíbrio, a camada mais leve e a aquosa são deslocadas para cima pela introdução de mercúrio através da torneira existente no fundo do bulbo com o auxílio de um bulbo nivelador de mercúrio auxiliar. As torneiras devem ser bem esmerilhadas de modo a não requerer lubrificantes; se de todo for necessário utilizar um lubrificante, este deverá ser uma graxa do tipo silicone. As duas camadas são agitadas em um funil de separação até que seja atingido o equilíbrio, após o que deixam-se as duas camadas depositar-se completamente antes da amostragem. A extração e a amostragem devem ser executadas à temperatura constante, pois tanto o quociente de distribuição como os volumes dos solventes são influenciados por mudanças de temperatura. Deve-se ter em mente que uma agitação por demais violenta da mistura de extração em nada ajuda; é suficiente proceder, simplesmente, a um certo número de inversões do frasco para, no fim de relativamente poucas destas inversões, conseguir-se o equilíbrio. Caso fiquem algumas gotículas da fase aquosa englobadas no extrato orgânico, é possível removê-las, filtrando-se o extrato através de um papel de filtro. O papel de filtro deverá ser lavado muitas vezes com o solvente orgânico puro.

Quando a razão das distribuições é baixa, deve-se usar

métodos contínuos de extração, que empregam um fluxo contínuo do solvente imiscível através da solução. Se o solvente for volátil, deverá ser reciclado por destilação e condensação e dispersado na fase aquosa por meio de um disco de vidro sintetizado ou um dispositivo equivalente. Existem aparelhos para se efetuar estas extrações contínuas com retorno automático do solvente volatilizado.

f) Fatores que favorecem a extração por solvente (9).

É bem conhecido que os sais inorgânicos hidratados tendem a ser mais solúveis em água do que em solventes orgânicos, como o benzeno, clorofórmio etc., enquanto que as substâncias orgânicas tendem a ser mais solúveis em solventes orgânicos do que em água a não ser que eles incorporem um número suficiente de grupos hidroxila, sulfônico ou outros hidrofílicos. Na análise de metais por extração por solvente, tratamos de métodos pelos quais a solubilidade de cations inorgânicos em água pode ser mascarada pela interação com reagentes apropriados (na maioria orgânicos); isto, na verdade, remove algumas ou todas as moléculas de água associadas com o íon metálico, as quais produzem a solubilidade em água.

Não seria de esperar que se pudessem extrair compostos orgânicos de soluções aquosas pelos solventes orgânicos porque ocorreria uma grande perda de energia de solvatação eletrostática. O modo mais óbvio de se tornar uma espécie iônica aquosa extraível é neutralizar a sua carga. Isto pode ser feito pela formação de um complexo quelato metálico neutro ou por associação iônica; quanto mais hidrófoba for a molécula resultante, melhor será sua extração.

g) Algumas considerações práticas

A extração por solvente é, geralmente, empregada em análise para se separar um soluto (ou solutos) de interesse de substâncias que interfiram na análise quantitativa final do material; algumas vezes os solutos interferentes são extraídos seletivamente. A extração por solvente também é utilizada para concentrar uma espécie que, na solução aquosa, esteja diluída demais para ser analisada.

A escolha do solvente para a extração é governada pelas seguintes considerações:

- i) um alto quociente de distribuição do soluto e um baixo quociente de distribuição das impurezas indesejáveis;
 - ii) baixa solubilidade na fase aquosa;
 - iii) viscosidade suficientemente baixa e diferente da fase aquosa para evitar a formação de emulsões;
 - iv) baixa toxidez e inflamabilidade;
 - v) facilidade de recuperação do soluto do solvente para possibilitar o processo analítico subsequente.
- Assim o ponto de ebulição do solvente e a facilidade de extração por reagentes químicos merecem atenção quando a escolha é possível.

4. Método de separação por troca catiônica com eluição ácida. (16)

Este processo é muito usado atualmente pois propor-

ciosa separação com eficiência do monômero, dímero e polímero das espécies de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$. Trata-se de um processo cromatográfico da troca iônica em que se utiliza para fase estacionária (FE) resina catiônica.

a) Pré-tratamento da resina (4, 16)

a.1) pesar aproximadamente 200 gramas da resina, tipo Bio-Rad AG 50 W - X8, DOWEX 50 W - X8 ou similar, possuindo malha de 100 a 200 mesh, na forma H^+ ;

a.2) adicionar 300 ml de solução de KOH, 2 N (pode ser usada outra solução fortemente básica);

a.3) aquecer a uma temperatura de aproximadamente 70°C , com agitação;

a.4) adicionar 5 ml de solução 30% de H_2O_2 ;

a.5) manter a temperatura a 70°C , durante 30 minutos, com agitação;

a.6) voltar à temperatura ambiente, lentamente, com agitação;

a.7) decantar o líquido sobrenadante da resina;

a.8) lavar com solução de KOH, 2 M, com agitação e aquecimento, para remover o excesso de H_2O_2 , por aproximadamente 2 horas;

a.9) lavar tantas vezes quanto necessário, com água destilada, até que a solução sobrenadante atinja $\text{pH} = 6$;

a.10) lavar com solução 0,1 M de HClO_4 , com agitação, durante 15 minutos;

a.11) adicionar solução de HClO_4 , 4 M, e agitar por 1 hora para converter a resina à forma ácida H^+ ;

a.12) lavar várias vezes com água destilada até a solução sobrenadante adquirir um pH entre 1 e 2;

a.13) tomar um volume de solução 0,05 M de ácido perclórico, correspondente ao dobro do volume da resina e guardar na geladeira.

Este pré-tratamento é feito com a finalidade de remover possíveis grupos oxidantes ou redutores presentes na resina.

b) Tipo de coluna

A coluna é de vidro de 4-6 mm de diâmetro interno. A resina dentro da coluna pode ter uma altura de 20-40 mm. Tratar a coluna empacotada com solução saturada de $K_2Cr_2O_7$, lavando com $HClO_4$ a 0,05 M, até desaparecer a cor laranja. Este tratamento evita a ação redutora da resina sobre $^{51}Cr(VI)$.

c) Soluções usadas

Solução do Carregador - A solução de Cr(III) é preparada pelo aquecimento até ebulição de uma solução 0,1 M de $Cr(NO_3)_3$ ou $Cr(ClO_4)_3$, por 30 minutos em pH variando entre 5-6;

Solução do dissolvente - Esta solução é preparada pela adição de suficiente Cr(III), 0,1 M (carregador), a uma solução 0,05 M de $HClO_4$, resultando em uma solução aproximadamente 0,005 M em Cr(III).

Soluções Eluentes - $HClO_4$ de 0,001; 0,01; 0,1; 1; 4 M e HCl 5 M, dependendo da espécie a ser determinada, (esquema 03).

d) Etapas do processo de análise

d.1) Dissolver 20-60 mg de cristais contendo o ^{51}Cr

em 7 ml da solução do dissolvente. Estas quantidades mantêm o pH entre 1,5 e 2. Desta solução tomar 3 alíquotas de 2 ml, duas para análise em coluna duplicata e uma para referência.

d.2) Eluição

d.2.1) com 10 a 15 ml da solução de HClO_4 , 0,05 M, é eluído o $^{51}\text{Cr(VI)}$;

d.2.2) com 18 a 20 ml da solução de HClO_4 , 4 M, é eluído o $^{51}\text{Cr(III)}$ monômero.

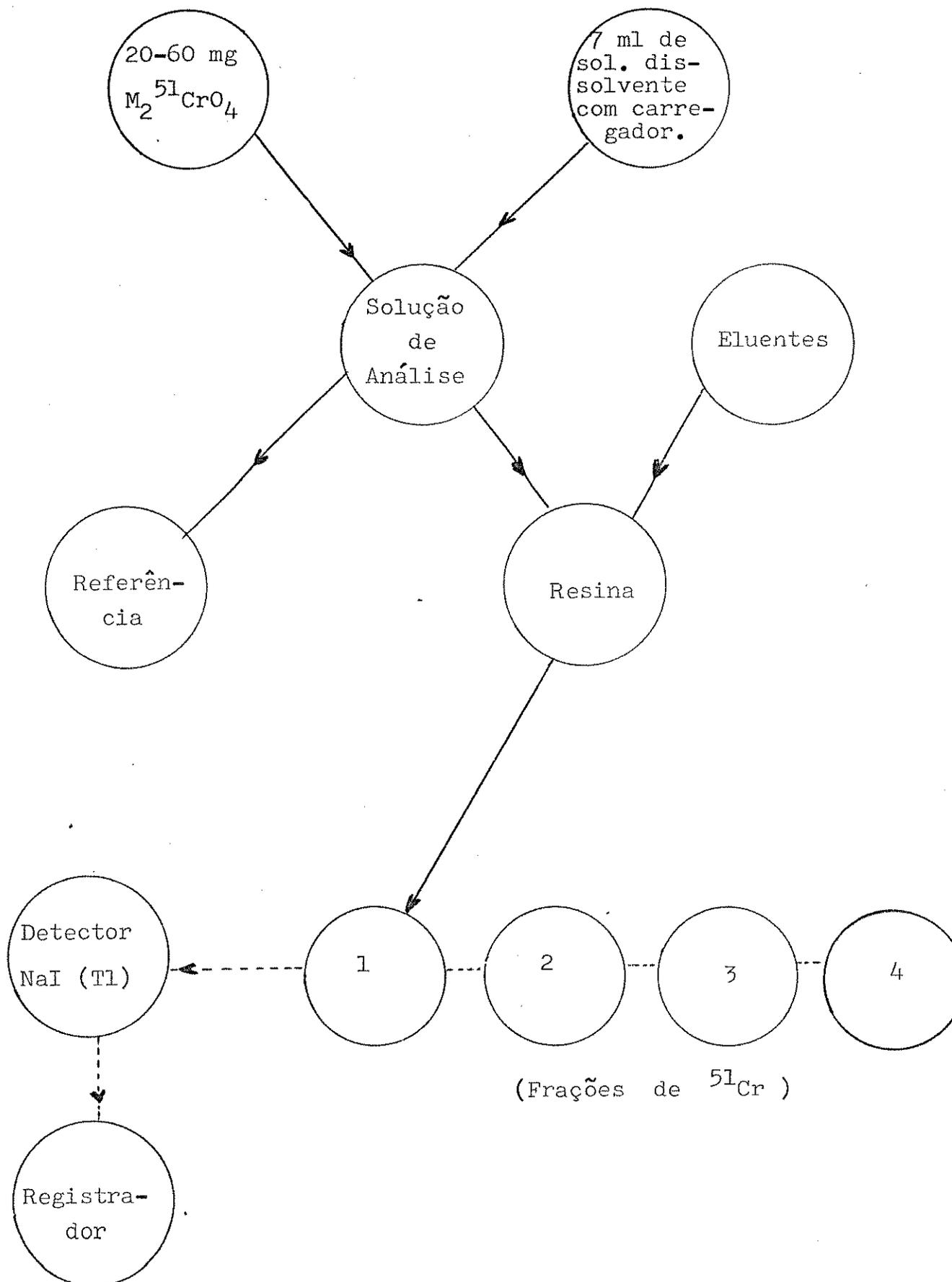
d.2.3) com 10 ml de uma solução de HCl , 5 M, é eluído $^{51}\text{Cr(III)}$ dímero. Com mais 10 ml, aplicados após algumas horas, é eluído o $^{51}\text{Cr(III)}$ polímero, já hidrolisado.

d.3) Os volumes das soluções eluídas e a solução de referência são equalizadas adicionando água destilada. Todas são homogeneizadas agitando suas soluções.

d.4) As atividades são contadas no analisador e, posteriormente, são calculadas as percentagens de cada espécie de ^{51}Cr separada.

e) Discussão geral (9)

O termo troca iônica tem, geralmente, o significado de permuta de íons de mesmo sinal, entre uma solução e um corpo sólido altamente insolúvel que está em contato com ela. O sólido (trocador de íons) deve, naturalmente, conter íons próprios e, para que possa efetuar a troca com rapidez suficiente, e em extensão que lhe dê um valor prático, o sólido deve ter uma estrutura molecular aberta, permeável, de modo que os íons e as moléculas do solvente possam mover-se livremente para dentro e para fora. Muitas



ESQUEMA 03 - SEPARAÇÃO POR TROCA CATIONICA DE ESPÉCIES DE ^{51}Cr (16)

substâncias, tanto naturais como artificiais, têm propriedades de trocadores de íons. Mas para fins analíticos, as mais usadas são as resinas orgânicas com substituições iônicas, embora alguns materiais inorgânicos, como o fosfato de zirconila e o 12-molibdofosfato de amônio, possuam também uma capacidade de troca de íons e tenham aplicações especiais. A resina trocadora de íons tem uma natureza complexa; é de fato polimérico. O polímero tem uma carga que é exatamente neutralizada pelas cargas dos contra-íons. Os íons ativos são cátions num trocador catiônico e ânions num trocador aniônico. Assim, o trocador catiônico consiste em um anion polimérico com cátions trocáveis, enquanto que o trocador aniônico é um cation polimérico com ânions ativos. Os trocadores de íons usados em análise têm diversas propriedades em comum: são quase insolúveis em água e em solventes orgânicos e contêm íons, e seus contra-íons que serão permutados reversivelmente com outros íons na solução sem que ocorra uma mudança física apreciável no material.

f) Requisitos fundamentais de uma resina útil

f.1) A resina deve ser suficientemente reticulada para ter apenas uma solubilidade desprezível;

f.2) A resina deve ser suficientemente hidrofílica para permitir a difusão de íons através da estrutura, numa velocidade finita e utilizável;

f.3) A resina deve conter um número suficiente de grupos iônicos acessíveis e deve ser quimicamente estável;

f.4) A resina intumescida deve ser mais densa do que a água.

g) Capacidade de troca iônica (9)

A capacidade de troca iônica total da resina é dependente do número total de grupos ativos por unidade de peso do material e, quanto maior for o número de ions, maior será a capacidade. A capacidade de troca iônica total é, usualmente, expressa em miliequivalentes por grama de resina trocadora; pode ser encarada como um equivalente-grama, sendo este último a recíproca do primeiro, ou seja, meq. por g = 1000/equiv. g. As capacidades das resinas trocadoras fracamente ácidas e fracamente básicas são funções do pH; as das fracamente ácidas atingem valores bem constantes em pH superiores a 9 e as fracamente básicas em pH abaixo de 5. A capacidade de troca total, expressa em meq. cm^{-3} da resina úmida, é cerca de 1/3 a 1/2 do valor de meq. g^{-1} da resina seca. Estes números são úteis para se fazer uma estimativa muito aproximada da quantidade de resina requerida numa determinação: deve-se empregar um excesso adequado porque a capacidade de "vencimento da barreira" é frequentemente muito menor do que a capacidade total da resina. Na maioria dos casos é satisfatório um excesso de cem por cento.

A capacidade de troca de uma resina trocadora catiônica pode ser medida em laboratório, fazendo-se a determinação do número de equivalentes-miligramas de íon sódio absorvidos por 1 g de resina seca na forma hidrogeniônica. De modo semelhante, a capacidade de troca de uma resina de troca aniônica fortemente básica é avaliada medindo-se a quantidade de ions cloreto adquiridos por 1 g de resina seca na forma hidróxido.

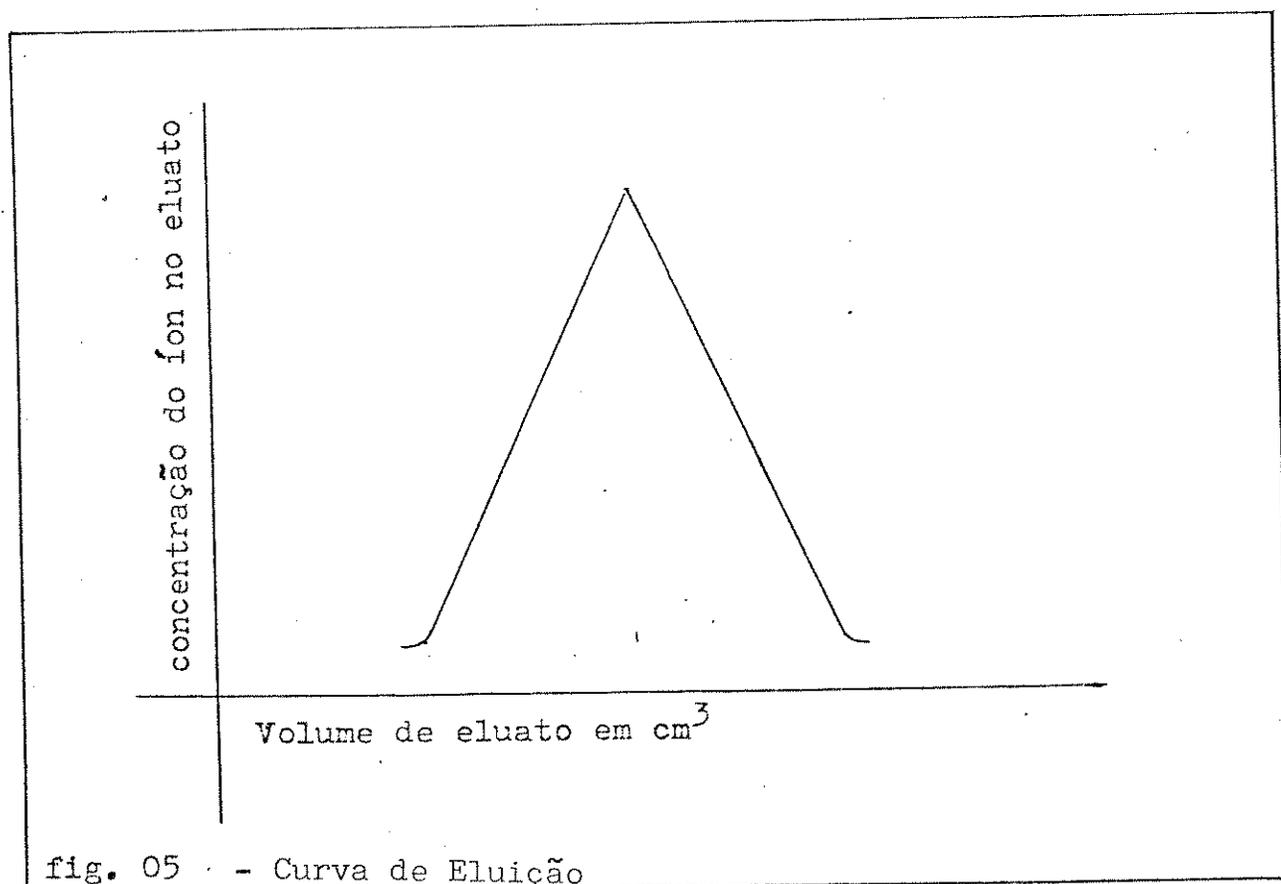
h) Cromatografia de troca iônica (9)

O processo para se remover ions absorvidos é conhecido como eluição; a solução empregada para a eluição é chamada eluen

te e a solução resultante da eluição é chamada de eluato. O líquido que entra na coluna trocadora de íons pode ser chamado de influente, e o que sai da coluna pode, de modo prático, ser chamado efluente. Se uma solução de um eluente adequado for passada através de uma coluna carregada com um íon A, o desenvolvimento da reação poderá ser seguido analisando-se continuamente a solução efluente.

A concentração de A nas porções sucessivas do eluato pode ser lançada num gráfico versus volume do eluato; este gráfico é a curva de eluição, representada na figura 05. Podemos ver que, praticamente, todo o A estaria contido num certo volume de líquido e, ainda mais, a concentração de A passaria por um máximo.

Se a coluna de troca iônica for carregada com diversos íons de carga semelhante, B, C, etc., poderão ser obtidas curvas de eluição para cada íon desde que se empreguem eluentes apropriados.



Se as curvas de eluição forem suficientemente afastadas entre si, conforme está representado na figura 06, será possível

fazer-se uma separação quantitativa; se as curvas se superpuserem, ocorrerá uma separação incompleta. Idealmente, as curvas deverão se aproximar de uma distribuição Gaussiana(normal) de modo que um afastamento excessivo desta distribuição poderá indicar uma técnica errada e/ou condições operacional da coluna defeituosa.

A velocidade com que dois constituintes se separam na coluna é determinada pela razão dos dois respectivos coeficientes de distribuição, onde o coeficiente de distribuição é dado por:

$$K_d = \frac{\text{quantidade de soluto na resina}}{\text{peso da resina em g}} + \frac{\text{quantidade de soluto na solução}}{\text{volume da solução em cm}^3}$$

O coeficiente de distribuição pode ser determinado pela batelada de experimentos em que uma pequena quantidade conhecida de resina é agitada com uma solução contendo uma dada concentração do soluto, seguida pela análise das duas fases, após ter sido atingido o equilíbrio. O fator de separação, α , é usado como medida da separação cromatográfica possível e é dado pela equação:

$$\alpha = K_{d1} / K_{d2}$$

onde K_{d1} e K_{d2} são os coeficientes de distribuição dos dois constituintes.

Quanto mais o valor de α se desviar da unidade mais facilmente se processará a separação. Na prática normal de laboratório, é útil tomar-se como base que α deve ser maior do que 1, 2 para se obter uma separação quantitativa.

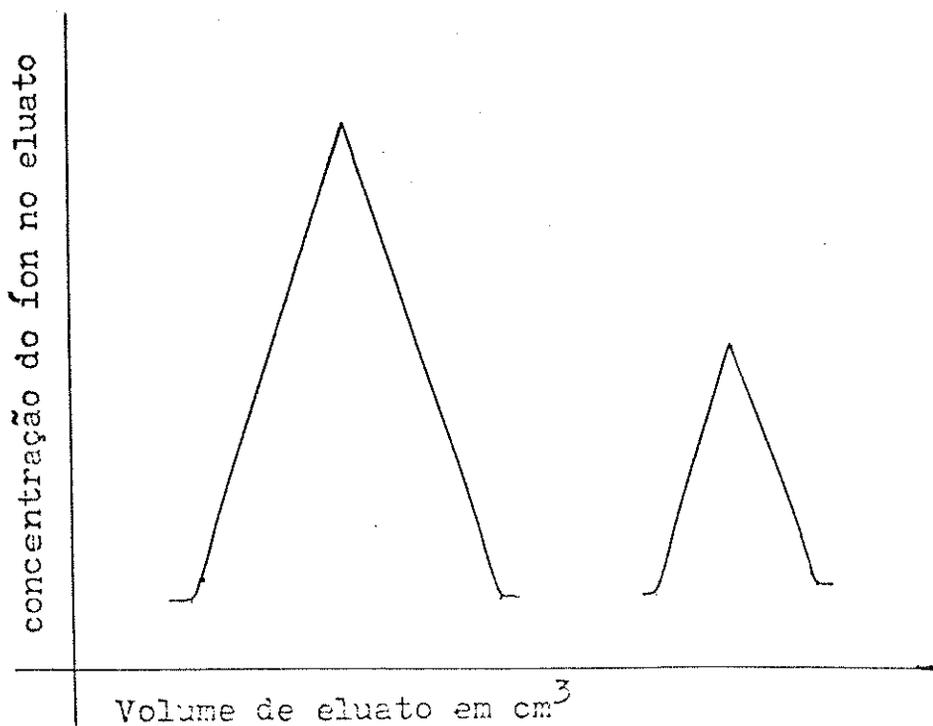


fig. 06 - Curvas de eluição mostrando separação

Existe uma relação importante entre o coeficiente de distribuição de peso, K_d , e o volume do eluente ($V_{\text{máx}}$) requerido para que se atinja a concentração máxima de um íon eluído no efluente. Esta é dada pela equação:

$$V_{\text{máx}} = K_d V_o + V_o$$

onde V_o é o volume do líquido nos interstícios das pérolas da resina. Se estas forem esféricas de tamanho uniforme e se a coluna for de empacotamento compacto, V_o será aproximadamente igual a 0,4 do volume total do leito, V_b . A fração de vazios, V_o/V_b , da coluna pode, no entanto, ser determinada experimentalmente, ou calculada dos dados da densidade.

O coeficiente de distribuição de volume também é um parâmetro útil para os cálculos cromatográficos e é definido por:

$$D_v = \frac{\text{quantidade de íon em 1 ml do leito de resina}}{\text{quantidade de íon em 1 ml do volume intersticial}}$$

Este coeficiente está relacionado com o coeficiente de distribuição por peso:

$$D_v = K_d \cdot \beta$$

onde β é a fração de vazios da coluna assentada.

O D_v também está relacionado com $V_{\text{máx.}}$ pela equação:

$$V_{\text{máx.}} = V_b (D_v + \beta)$$

Deve ser recordado que as relações dadas acima só são rigorosamente aplicáveis quando o carregamento da coluna for de menos de 5% do que a sua capacidade total.

5. Outros métodos de separação de espécies de ^{51}Cr .

a) Método de cromatografia em camada delgada (43).

Método utilizado - Adsorção, cujo desenvolvimento do sistema é ascendente em uma fase estacionária de alumina (150 - 200 malhas), contendo CaSO_4 .

Espessura da fase estacionária - 0,2 mm

Solução de desenvolvimento - solução saturada de Na_2SO_4 .

Tempo gasto para o desenvolvimento da placa - 2 horas.

Separação observada - Cr(VI) Rf = 0,60
 Cr(III) Rf = 0,00

b) Método de cromatografia de troca iônica com eluição catiônica (40).

Método utilizado - Cromatografia de troca catiônica

Fase estacionária - Resina DOWEX 50 W - X8, 100-200 malhas, forma H^+

Diâmetro da coluna - 10 mm

Comprimento da resina na coluna - 40 mm

Desenvolvimento - Eluição descendente

Velocidade de desenvolvimento da coluna - 0,2 a 0,5 ml/min

Soluções de desenvolvimento -

1) 1 M $HClO_4$

2) 2 M $NaClO_4$ a $25^\circ C$ em pH = 2

3) 0,04 M $La(ClO_4)_3$ a $60^\circ C$ em pH = 2

4) 0,1 M $La(ClO_4)_3$ a $70^\circ C$ em 4 M $HClO_4$

Separação observada - Cr(VI) - com solução dissolvente

Cr(III) - monomérico com eluentes (1) e
 (2)

dimérico com eluentes (3)

polimérico com eluentes (4)

Deteccão - Contador de cintilações sólido para ^{51}Cr .

c) Método de có-precipitação de $^{51}\text{Cr(III)}$ com Zn(OH)_2
(18)

Método utilizado - Co-precipitação com Zn(OH)_2 para determinação de pequenas quantidades de $^{51}\text{Cr(III)}$ em grande quantidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$.

O precipitado é separado da solução usando cromatografia.

Precipitação - com OH^- a quente com solução contendo 1 mg Zn^{2+} / ml

Fase estacionária - Alumina ou celite tratado a pH = 10 (KOH)

Diâmetro e comprimento da coluna - 5 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento.

Soluções de desenvolvimento - Solução de KOH (pH = 10)

Condições de desenvolvimento - Em ausência de pressão

Separação - Razão de 10^5 de Cr(VI) para Cr(III)

Detecção - Contador de cintilações sólido para ^{51}Cr .

6. Comparação dos principais métodos de análises não radioativas e a existência natural do cromo em água natural e do mar (análise de traços).

Cromo VI é encontrado em águas oceânicas, com pH 8,1 e em água natural, com pH de 6 a 8, na forma de CrO_4^{-2} ; o Cr(III) existe principalmente sob a forma $\text{Cr(H}_2\text{O)}_4(\text{OH})_2^+$ (59, 26). 0

Cr(III) encontra-se também ligado a moléculas orgânicas (ácidos orgânicos, ácido húmico e aminoácidos) (54), sob forma de adsorção ou material particulado coloidal.

Para determinação de cromo, devido a concentrações bastante baixas, são necessários cuidados especiais para evitar perda e contaminação, além de métodos sofisticados de alta sensibilidade. O problema torna-se mais crítico ainda devido ao cromo apresentar-se de várias formas, como dito anteriormente (34, 35).

Para separação do cromo em águas naturais deve-se requerer métodos para quantificar estas espécies. A primeira etapa é feita por filtração, onde o cromo adsorvido ou ligado a partículas fica retido em poros de $0,45 \mu\text{m}$, e as demais espécies solúveis, incluindo colóides, são pesquisadas no filtrado.

Os principais métodos de separação e concentração do cromo são:

- a) eletrodeposição;
- b) adsorção em resinas trocadoras de íons;
- c) co-precipitação;
- d) extração por solvente.

A eletrodeposição de Cr(III) e Cr(VI) pode ser usada para especificação química do cromo (10), em potenciais diferentes, onde após separação e concentração, o elemento a ser analisado deve ser quantificado.

Nas resinas trocadoras de íons (59, 60), separam-se as espécies em três categorias: Cr(VI), ou espécie aniônica, retida em resinas aniônicas; Cr(III), retidas em resinas catiônicas e outro tipo neutro, que não fica retida em nenhuma das resinas.

A co-precipitação (42, 29, 56) aparece com a utilização de hidróxido de ferro III, para co-precipitação de cromo III e com complexos de cobalto II, para co-precipitação de cromo VI-pirrolidinaditiocarbamato.

No método de extração por solvente, o Cr(VI) é extraído por Aliquat - 336 em tolueno (45) ou com clorofórmio, após complexação com pirrolidinaditiocarbamato de amônio (42).

As espécies de cromo, depois de separadas e concentradas, devem ser quantificadas. Os métodos mais usados são os seguintes:

- a) ativação neutrônica; (59)
- b) espectroscopia de absorção atômica (42, 37, 56, 10);
- c) espectroscopia de fluorescência de raio X (62).

Usando constantes de equilíbrio, torna-se possível determinar a concentração teórica de cada espécie na matriz (26,70). Mas os resultados teóricos e experimentais não são muito concordantes, pois, teoricamente, o Cr(VI) é predominante em águas do mar, enquanto alguns resultados experimentais registram ao contrário; em ambas águas, doce e do mar (54, 55, 42) existe em maior proporção o Cr(III).

As explicações para esta discordância são que os modelos teóricos não incluem participação de complexos de cromo com compostos orgânicos, ou o cromo ligado ou adsorvido em material particulado coloidal. Outra possibilidade deveria ser a redução de Cr(VI) para Cr(III) por organismos vivos e estruturas orgânicas redutoras.

Devido a estes e inúmeros outros problemas, não se chegou a um consenso sobre o mais viável e preciso método capaz de

não causar discordância, lembrando que ainda existem vários métodos também viáveis, para a realização desse tipo de separação e análise.

O resumo a seguir compara as técnicas de concentração e os métodos instrumentais de determinação de traços de cromo.

Referências : (3, 13, 14, 68, 65, 67, 11, 32, 33, 38, 10, 45, 26, 4, 60, 31, 37, 49, 29, 15, 52, 53, 42, 57, 30, 21, 23, 64, 69, 71, 70, 34, 35, 22, 76).

Algumas abreviaturas usadas nos resumos a seguir :

A. A. S. - espectrometria de absorção atômica

P . P. - polarografia de pulso

E. S. - espectrometria de emissão

X. R. F. - espectrometria de fluorescência de raio "X".

(veja resumos 01, e 02).

RESUMO 01

COMPARAÇÃO DAS TÉCNICAS DE CONCENTRAÇÃO E SEPARAÇÃO		
TÉCNICA	VANTAGEM	DESVANTAGEM
Evaporação incluindo "freeze concentration"	<ul style="list-style-type: none"> • Adição mínima de reagente; • evaporação em volumes, podendo ser incorporado para digestão; • instrumental: A.A.S. - uso com pouca amostra salina; P.P. - uso de potencial; E.S. - uso para trabalho semiquantitativo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Apresenta problema com a salinidade; • formação de sais insolúveis; • requer 100 ml de amostra • tempo consumido; • possibilidade de volatilização ou precipitação da amostra.
Extração com quelação	<ul style="list-style-type: none"> • Rápido; • independe da salinidade; • instrumental: A.A.S. - poucas interferências, com nebulizador eficiente e sensível. 	<ul style="list-style-type: none"> • Requer 100 ml de amostra; • reprodutibilidade 5 a 15 %.
Quelação com resina de troca iônica.	<ul style="list-style-type: none"> • Admitem-se concentrações extremamente altas; • instrumental: A.A.S. - bastante sensível, muitas interferências são eliminadas; P.P. - bastante sensível. 	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo consumido; • grande quantidade de amostra (1000 ml ou mais).
Co-precipitação.	<ul style="list-style-type: none"> • Necessita de concentração extremamente alta; • indicada para água do mar • instrumental: E.S. - técnica de boa avaliação; X.R.F. - pouco usada, mas considerada bem reprodutiva. 	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo consumido; • grande quantidade de amostra.

RESUMO 02

COMPARAÇÃO INSTRUMENTAL DE TÉCNICAS EM ANÁLISE DE TRAÇOS DE METAL		
MÉTODO	VANTAGEM	DESVANTAGEM
Absorção atômica de chama	<ul style="list-style-type: none"> • Metodologia bem estabelecida; • rápida, 1 min por determinação; • mínimo de reagente adicionado; • precisão 5 % ; • amostra 10 ml ; • equipamento comum nos laboratórios. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pouca sensibilidade para alguns elementos; • apresenta vários tipos de interferência; • limite de salinidade da amostra.
Absorção atômica sem chama	<ul style="list-style-type: none"> • Mínima quantidade de reagente adicionado; • requer de 5-50 μl de amostra; 	<ul style="list-style-type: none"> • Apresenta limite de salinidade, exceto para poucos metais; • metodologia e interferência não bem estabelecidas; • 20 min por determinação; • requer reagentes muito bem padronizados e calibrados; • precisão de 5 a 15 %.
Polarografia de pulso.	<ul style="list-style-type: none"> • Requer pequena amostra (10 ml); • analisa simultaneamente vários elementos; • baixo custo; • precisão: \pm 5 %. 	<ul style="list-style-type: none"> • É necessário o pré-tratamento da amostra; • requer calibração; • adição de reagentes causa problema na calibração; • pouco usada até o presente; • tempo de 10 a 30 minutos por amostra.

MÉTODO	VANTAGEM	DESVANTAGEM
Voltammetria de varredura anódica	<ul style="list-style-type: none"> . Requer pequena amostra; . determina simultaneamente muitos elementos; . adição mínima de reagentes; . extremamente sensível; . baixo custo; . pouca interferência; . precisão: $\pm 5\%$. 	<ul style="list-style-type: none"> . Adição de reagentes padronizados, requer calibração; . em 40 min analisa 05 elementos por amostra.
Espectroscopia de emissão.	<ul style="list-style-type: none"> . Vários elementos; . gravação fotográfica permanente. 	<ul style="list-style-type: none"> . Requer concentração; . alto custo; . ocorre interferência relacionada com a matriz; . utiliza métodos residuais.
Fluorescência de Raio "X"	<ul style="list-style-type: none"> . Apresenta boa reprodutibilidade; . pouco usada em análise de traços, devido a algumas discrepâncias com outros métodos; . requer pouca amostra. 	<ul style="list-style-type: none"> . Várias interferências; . trabalha apenas com baixas concentrações.
Ativação Neutrônica	<ul style="list-style-type: none"> . Analisa vários elementos; . Alta precisão dependendo do método de separação; . Não depende muitas vezes da matriz. 	<ul style="list-style-type: none"> . Interferência de Na, K e fosfatos.

CAPÍTULO IVOBJETIVOS

- 1º) Utilizar um processo de separação por coluna que permita manter a pressão e vazão constantes para que as frações coletadas sejam as mesmas e a leitura no contador seja melhorada, e também reduzir o tempo gasto nas análises;
- 2º) Construir uma válvula de injeção capaz de injetar frações iguais em cada análise, para que obtenha repetibilidade com relação a volume e contagem da amostra;
- 3º) Testar o equipamento acima comparando os resultados obtidos com outros equipamentos já existentes no mercado;
- 4º) Testar os métodos convencionais de análise cromatográfica de espécies de ^{51}Cr , utilizando os dispositivos acima e comparar os resultados obtidos;
- 5º) Comparar os resultados das análises com vazões diferentes para verificar a eficiência do processo em vazões maiores;
- 6º) Utilizar o equipamento com uma vazão pré-selecionada para um estudo da estabilidade do $^{51}\text{Cr(VI)}$ em solução ácida, modificando eluentes, resina, tratamento da resina, vazão, tempo de contato e temperatura do sistema.

CAPÍTULO V

PARTE EXPERIMENTAL

1. Reagentes

- . Cloreto de cromo III radioativo ($^{51}\text{CrCl}_3$) - (IPEN)
- . Dicromato de sódio - P.A., MERCK
- . Nitrato de chumbo - CARLO ERBA
- . Ácido nítrico - P. A. 65% - 54876 CARLO ERBA
- . Ácido perclórico - P. A. 70% - 9652 - BAKER
- . Peróxido de hidrogênio - P. A. 30% - 2544249 - MERCK
- . Água destilada
- . Água bidestilada, deionizada e tratada com carvão ativo
- . Hidróxido de sódio - P.A. , MERCK
- . Hidróxido de potássio - P.A. , MERCK
- . Ácido clorídrico - P.A. , MERCK

2. Fase estacionária

Foi utilizada, como fase estacionária, a resina Bio-Rad AG 50W - X8 , 100-200 Mesh, forma H^+ . A referida resina é um trocador de cations fortemente ácido, com grupos trocadores constituídos de ácido sulfônico ($\text{O} - \text{SO}_3\text{H}^+$), ligado ao copolímero de estireno contendo 8 % de divinilbenzeno.

AG - significa "Analytical Grade"

X8 - indica 8% das ligações cruzadas do divinilbenzeno, que foram incorporadas ao polímero antes de sua ligação com os grupos iônicos.

100-200 Mesh - corresponde à variação de tamanho das partículas do copolímero seco, significando que os diâmetros das partículas encontram-se na faixa de 0,075 mm (200 Mesh) e a 0,147 mm (100 Mesh).

A fabricação da resina é feita pela Dow Chemical e a purificação e separação por tamanho pela Bio Rad. Antes de ser usada, a resina foi pré-tratada pelo método de Collins, Collins e Ackerhalt (16), modificado por Andrade (4) (ver descrição p. 25).

3. Soluções usadas

- Soluções de HClO_4 - 4 ; 1×10^{-1} ; 5×10^{-2} ; 1×10^{-2} ; 1×10^{-3} ; 1×10^{-4} e 1×10^{-5} Molar .
- Solução de K_2CrO_4 - 0,2 Molar.
- Solução de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ - 10^{-4} Molar.
- Solução de $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ na forma de cromato (amostra).
- Solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ concentrada.
- Solução de HNO_3 - 5×10^{-2} Molar.
- Solução de NaOH - 1 Molar.
- Solução de HCl - 5 Molar.

O ^{51}Cr utilizado nos experimentos tem origem do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (I.P.E.N). Ele tem a forma química de $^{51}\text{CrCl}_3$ em HCl 0,5 M. Nas análises deste trabalho, o cromo foi submetido a um tratamento básico em presença de água oxigenada e transformado em $^{51}\text{Cr(VI)}$ na forma de cromato, usando o procedimento a seguir:

- Colocar 0,2 ml de $^{51}\text{Cr(III)}$ de alta atividade específica, em HCl (0,05 M) em um bequer de PTFE;
- Dilui-se $^{51}\text{Cr(III)}$ 10 vezes, obtendo-se 2 ml de $^{51}\text{Cr(III)}$ em HCl;
- Adiciona-se 1 ml de NaOH (pH \sim 12) e 1 ml de H_2O_2 (1%);
- Deixar durante 2 a 3 horas em temperatura aproximadamente de 20°C ;
- Vaporizar lentamente com temperatura entre 50 e 75°C até desaparecer todo O_2 , aproximadamente por 2 horas;
- Adicionar 2 ml de H_2O e transferir para um recipiente pronto a ser usado.

5. Instrumentação

- Balança analítica da Sartorius - Modelo 2474 ;
- Banho termostático Haake, com sistema de circulação de água - Modelo NB 22 ;
- Banho termostático Aquagel, com sistema de circulação de água;
- pH metro, Orion Research, Modelo 301;
- Bomba peristáltica - construída na UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA (UFU), convênio do Departamento de Engenharia Química com o Departamento de Engenharia Mecânica;
- Válvula cromatográfica de Acrílico - construída pela UNICAMP (Instituto de Química);

- . Coluna cromatográfica, com circulação de água para manter temperatura, em vidro pirex, construída pela UNICAMP (Instituto de Química);
- . Centrífuga da Tomy Seiko - Modelo IC. 155 N;
- . Fonte estabilizadora de tensão Tectron Modelo 25, a 100 volts, com potencial de 2500 watts;
- . Coletor de frações de ISCO, Modelo 328 ;
- . Seringa injetora de amostras;
- . Sistema contador de raios gama modular, com as partes:
 - . Detector de cintilação de NaI (Tl), 5 x 5 cm, tipo poço, da BICRON, envolvido por uma blindagem de chumbo;
 - . Pré-amplificador, Hewlett Packard - Modelo 5554 A ;
 - . Amplificador linear, Hewlett Packard - Modelo 5512 A ;
 - . Analisador Monocanal, Hewlett Packard - Modelo 5583 A ;
 - . Contador e relógio digital, Braselle - Modelo SE 12-22.

6. Descrição da Bomba Peristáltica.

Esquema geral da Bomba Peristáltica (figura 07)

- 1) Chave comutadora - permite o funcionamento da bomba utilizando sua própria fonte (220 V), ou uma fonte externa de maior precisão (12 V);
- 2) Dimer - uma resistência variável que permite uma variação na voltagem e na potência do circuito quando ajustado para 220 V;
- 3) Lâmpada - indica se a fonte se encontra em funcionamento;
- 4) Tomada para 12 volts - local para acoplamento de uma fonte externa com maior estabilidade;
- 5) Interruptor - desliga instantaneamente o motor sem modificar o

ajustamento do dimer;

- 6) Tubo peristáltico - estes tubos podem variar de diâmetro interno e externo, podendo ser ajustado para uma variedade deles, dependendo do fabricante;
- 7) Base do sistema de roletes - suporte dos roletes, possuindo 06 (seis) pinos de bronzina grafitada para sustentar a pressão dos roletes no tubo, (figura 09);
- 8) Parafusos de ajuste - ajustama base com os roletes para maior ou menor pressão, dependendo também do diâmetro externo do tubo;
- 9) Mesa de fixação de tubos - serve para fixar e orientar o tubo nos rolos pressores, de modo a não torcer (figura 08) o tubo, sendo a mesa usinada em ferro;
- 10) Rolete compressor - orientado pelos pinos de bronzina grafitada, entra em atrito direto com o tubo e a mesa de fixação, fazendo o fluído passar através dos tubos acessórios, (figura 09);
- 11) Suporte de ajustamento - parte que suporta a mesa de fixação de tubos que pode ser ajustada através dos parafusos mencionados em 8 (figura 10).

A bomba peristáltica funciona com 220 volts ou 12 volts e possui uma fonte de retificação de corrente para 5 amperes. Quando sua chave comutadora está voltada para 12 volts, a bomba pode ser acoplada a uma fonte que fornece uma precisão bem mais acentuada na vazão (veja circuito elétrico - figura 11).

Quando se operou com a bomba, foi necessário utilizar um tubo específico para cada vazão. Por esta razão, cada fabricante possui seus próprios catálogos com números e a vazão média de cada tubo, como se pode observar numa lista de tubos mais comuns no mercado (tabela 01).

Às vezes é muito comum especificar o tubo pela sua cor de marcação, necessitando para tal relacionar os fluxos com os có

BOMBA PERISTÁLTICA

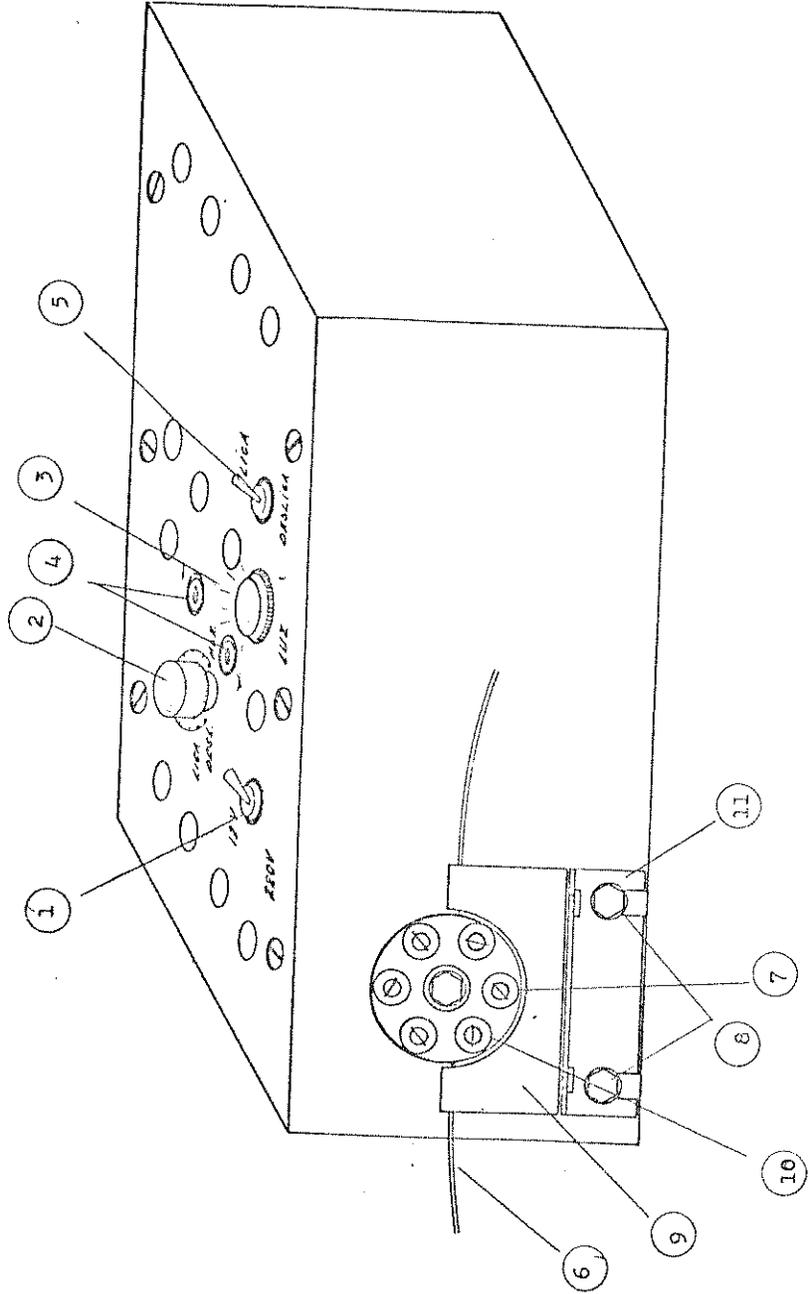
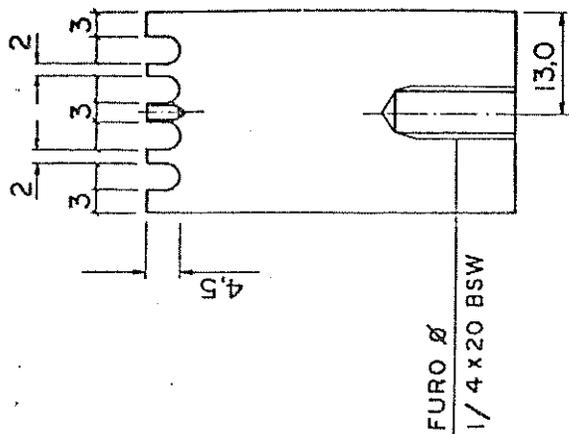
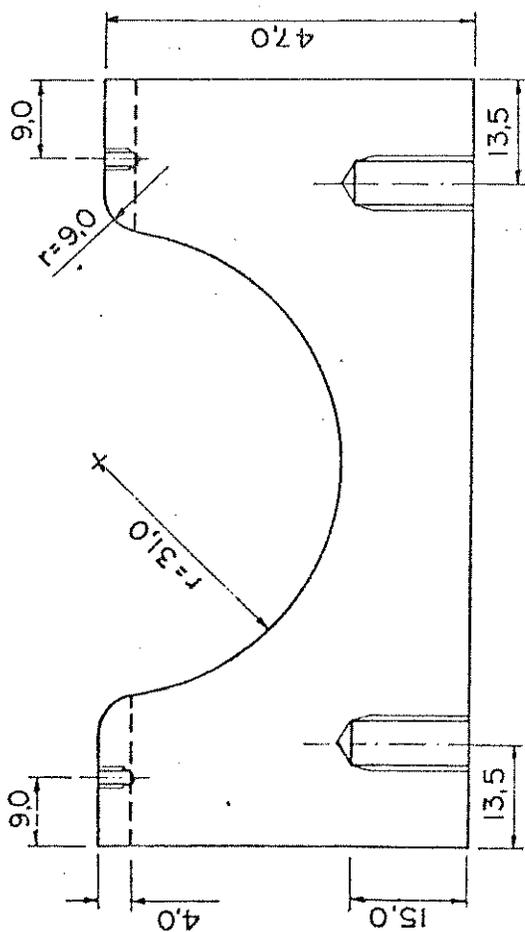


Fig. 07 - Bomba Peristáltica



LATERAL



ESCALA 1:1
DIMENSÕES EM MM

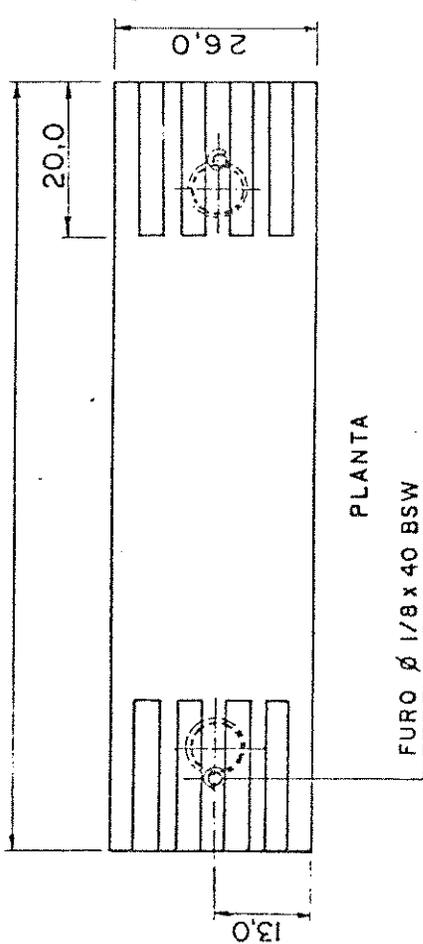
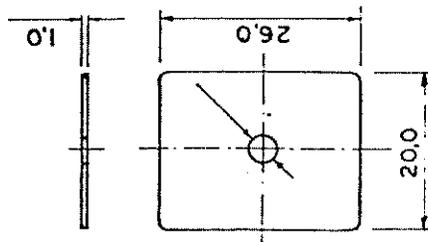
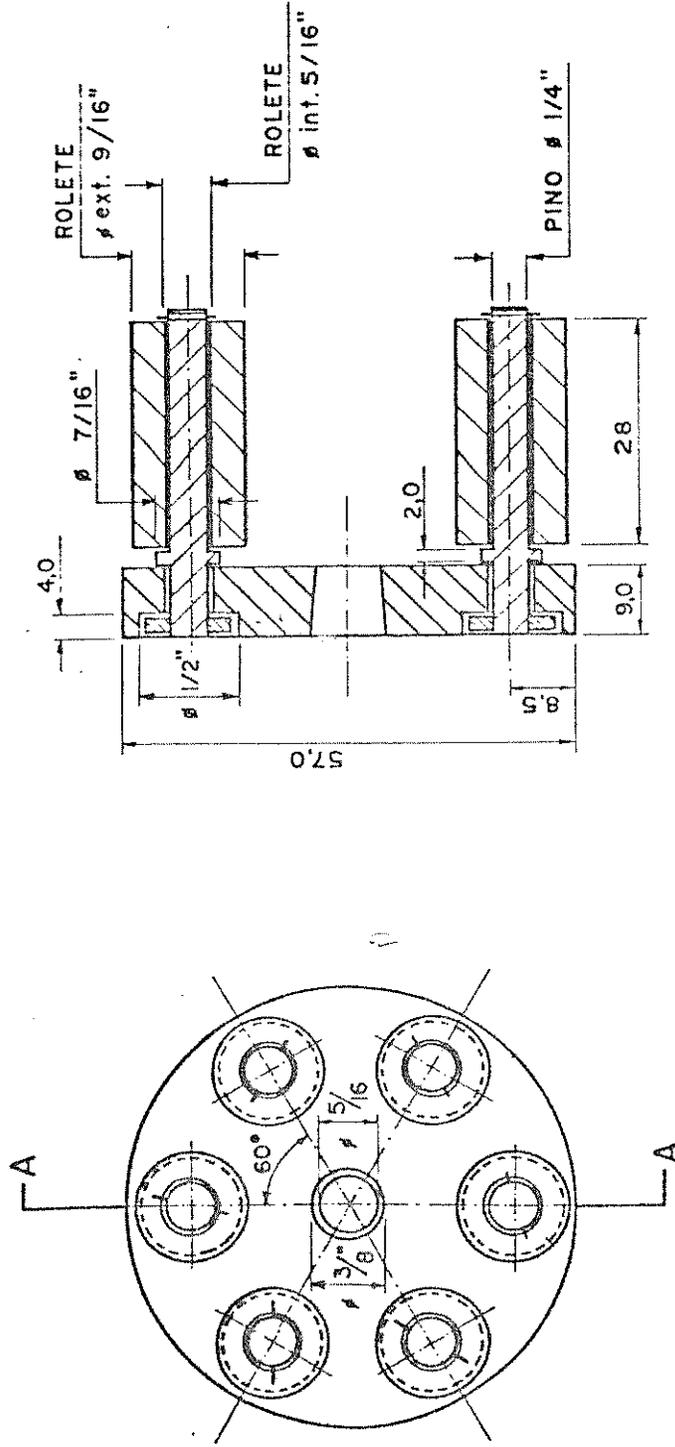


Fig. Q8 - Base de Ajustamento de Tubos

ROLETE COMPRESSOR

ESCALA 1:1

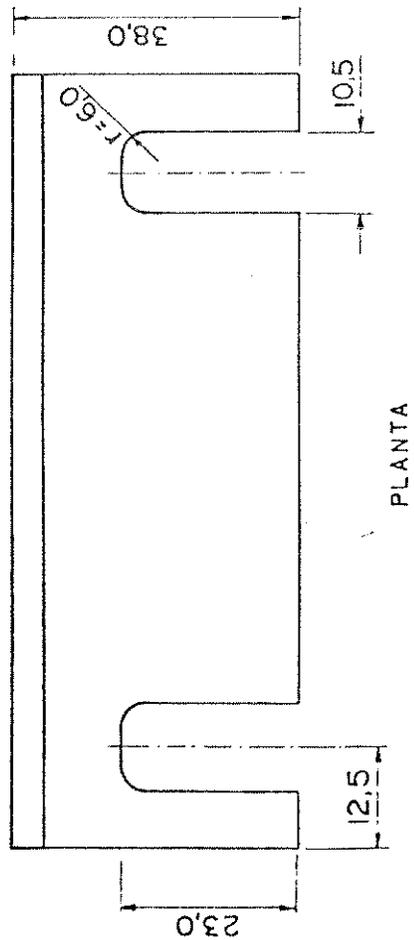
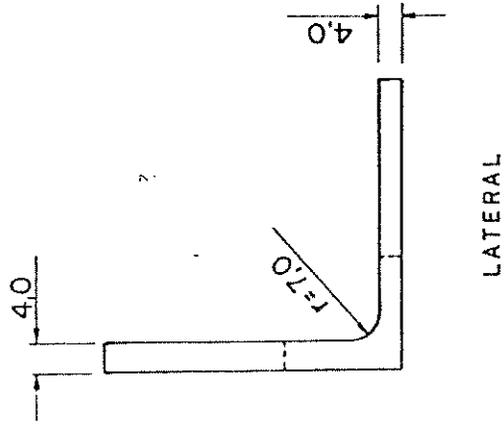
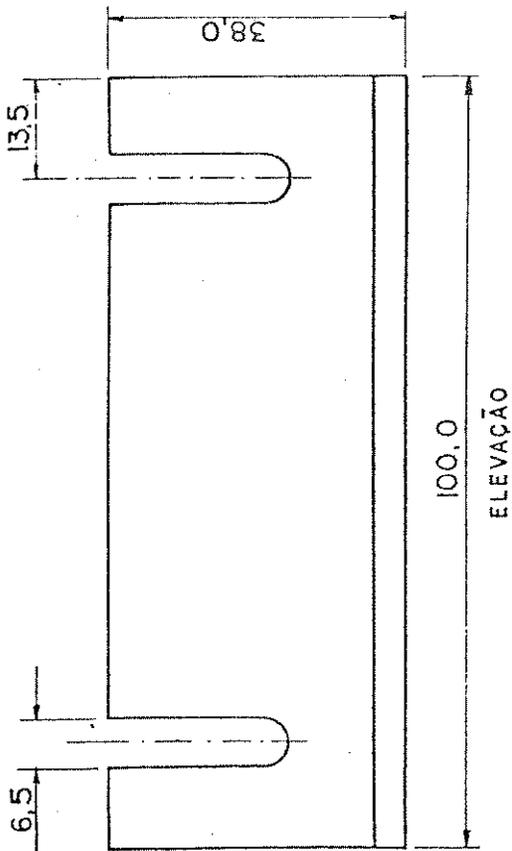


ELEVAÇÃO

CORTE A-A
VISTA LATERAL

Fig. 09 - Rolete Compressor

SUPOTE DE AJUSTAMENTO



ESCALA 1:1
DIMENSÕES EM MM

CIRCUITO DA BOMBA PERISTÁLTICA

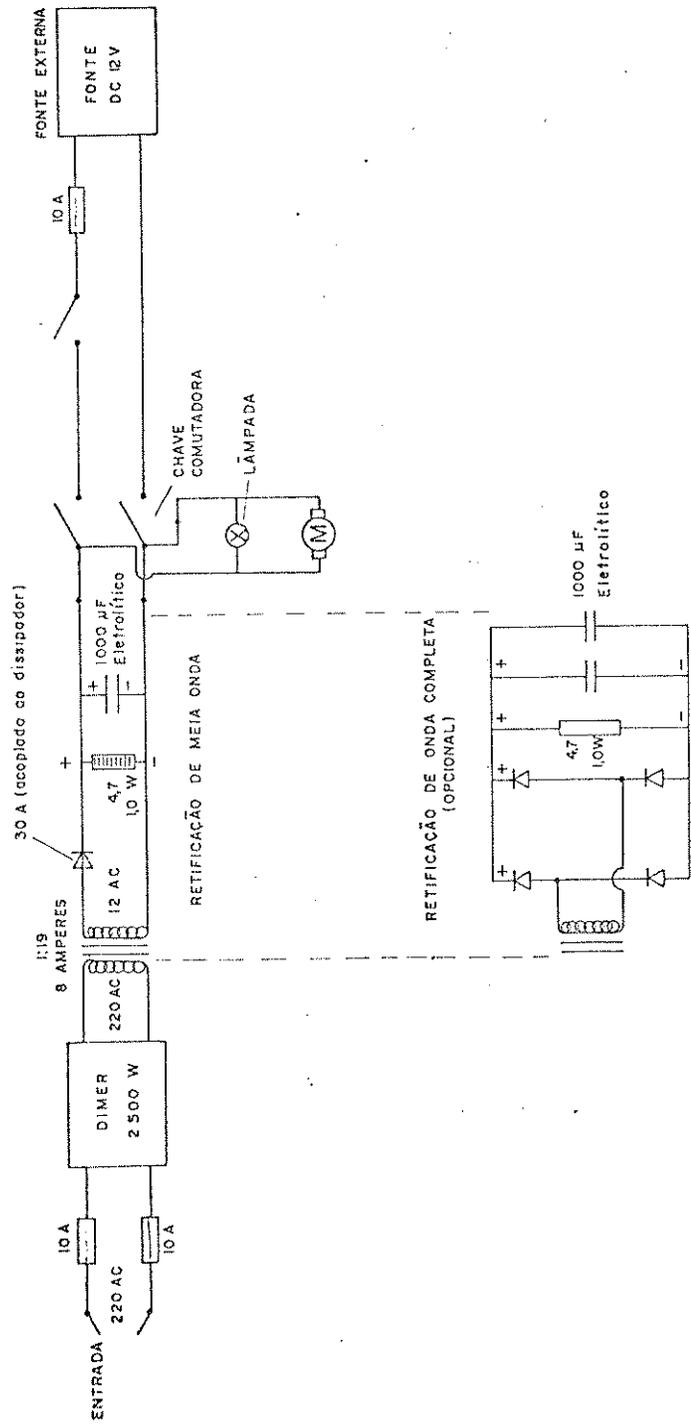


Fig. 11 - Circuito da Bomba Peristáltica

TABELA 01 - CÓDIGO DE TUBOS DE TECHNICON

NÚMERO	CÓDIGO DE CORES	VAZÃO cm ³ /min
01	laranja/preto	0,015
02	laranja/vermelho	0,030
03	laranja/azul	0,050
04	laranja/verde	0,100
05	laranja/amarelo	0,160
06	laranja/branco	0,230
07	preto/preto	0,320
08	laranja/laranja	0,420
09	branco/branco	0,600
10	vermelho/vermelho	0,800
11	cinza/cinza	1,000
12	amarelo/amarelo	1,200
13	amarelo/azul	1,400
14	azul/azul	1,600
15	verde/verde	2,000
16	roxo/roxo	2,500
17	roxo/preto	2,900
18	roxo/laranja	3,400
19	roxo/branco	3,900

digos de cores.

Apesar dos tubos especificarem apenas um fluxo, deve se lembrar de que podemos aumentar este fluxo fazendo variar o dímer da bomba ou apertar o ajuste do tubo.

Apesar da tabela apresentada ser a mais comum, existem outros fabricantes que possuem outras variedades de tubos com diâmetro interno também específico para cada vazão.

7. Descrição da Válvula de Injeção

A válvula de injeção foi construída, modificando uma válvula desenvolvida por BERGAMIN e colaboradores (11a).

A válvula de injeção possui três partes. A parte um (figura 12) é o local onde se pode fixar a conexão de teflon para passar o eluente para a coluna.

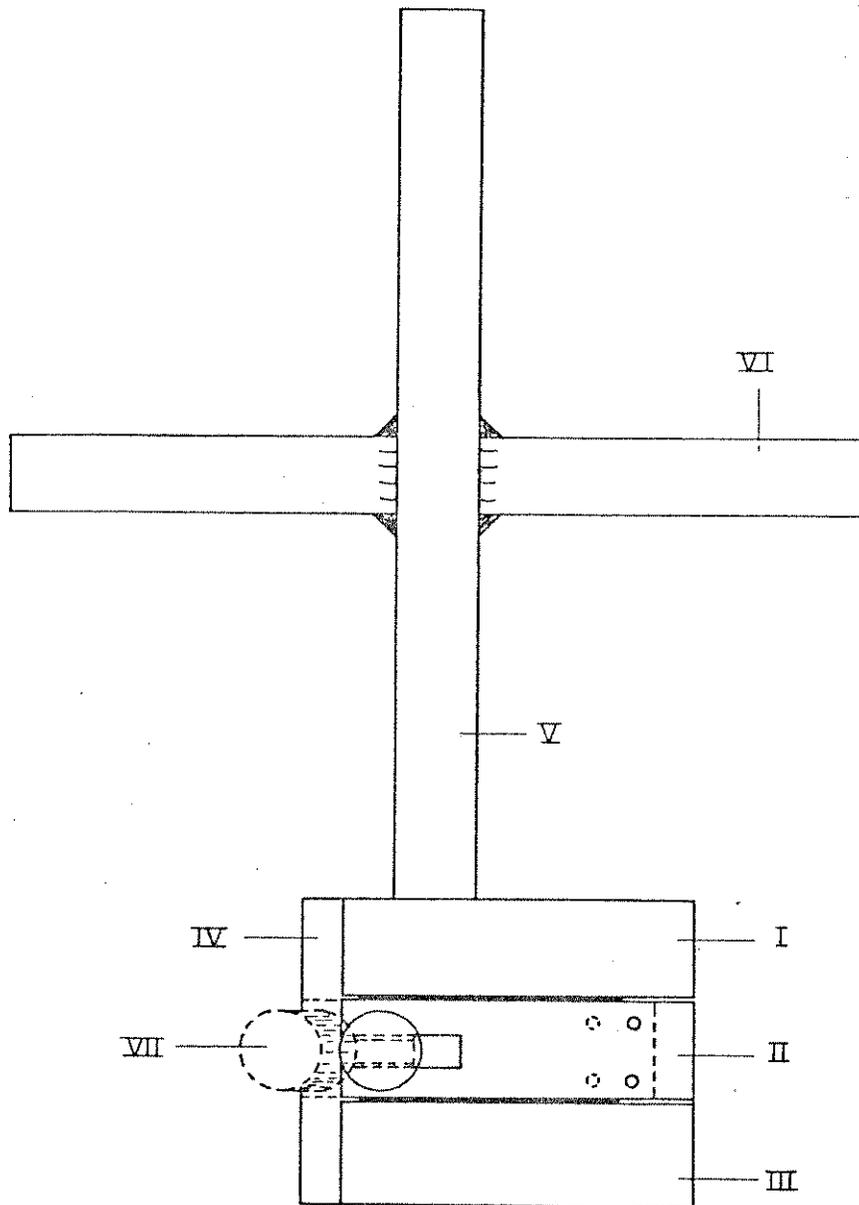
Na posição 1 da válvula, pode-se injetar a amostra no sistema com uma seringa. A parte 1 com a parte 2 possuem um vedador de silicone, forrado apenas nas posições onde são injetados o eluente e a amostra, (figura 13).

Na parte 2 fica localizado o loop e a alavanca que pode mudar a sua posição para a trajetória do eluente, fazendo com que a amostra seja empurrada para coluna pelo próprio eluente, lavando o loop e diminuindo as perdas nas paredes dos frascos.

O loop pode ser substituído por outro de maior ou menor volume, sendo que neste trabalho se utilizou volume de $\sim 50 \mu\text{l}$.

A parte 3 da válvula está vedada com a parte 2, também por silicone e sua função é de ligar a válvula diretamente à coluna, utilizando um tubo de teflon introduzido na coluna para eliminar a parte morta desta, ficando também o sistema totalmente fechado, isento de qualquer vazamento, (figura 13). Outros deta-

lhes técnicos são mostrados pelas figuras 14 e 15.



VISTA FRONTAL

ESCALA 1:1

— POSIÇÃO 1

--- POSIÇÃO 2

Fig. 12 - Vista frontal da Válvula de Injeção

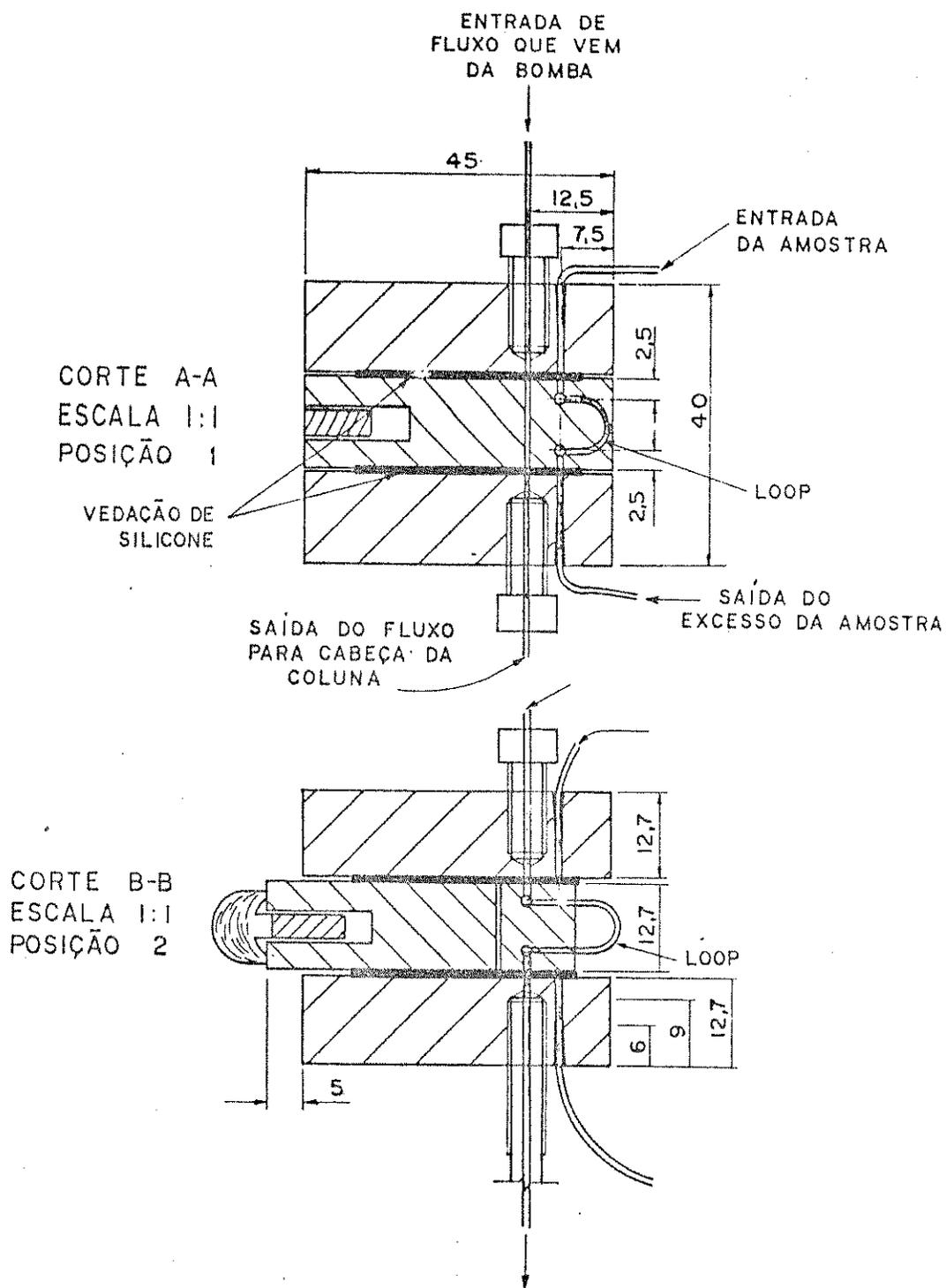
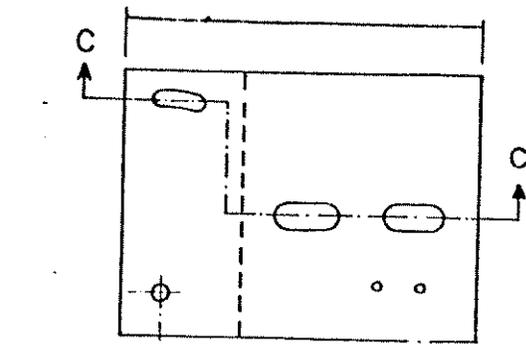
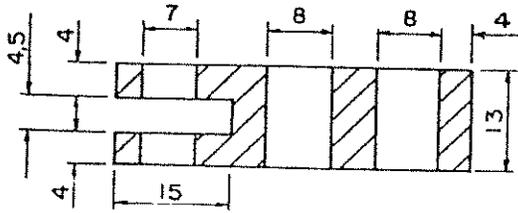


Fig. 13 - Vista frontal da Válvula de Injeção com acessórios

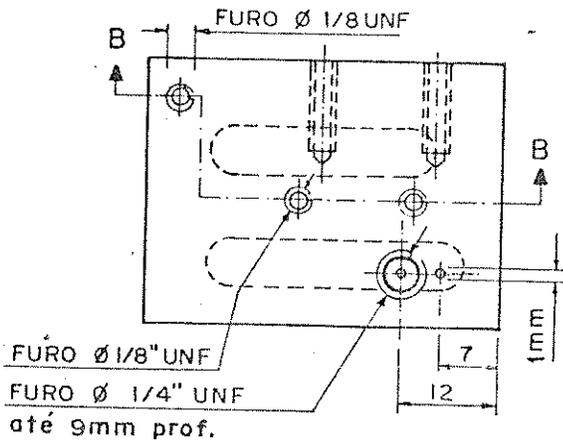


PLANTA

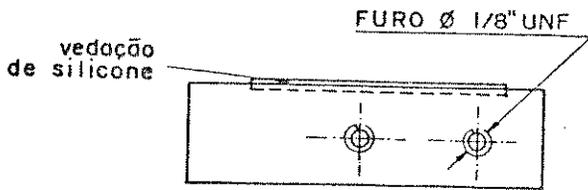
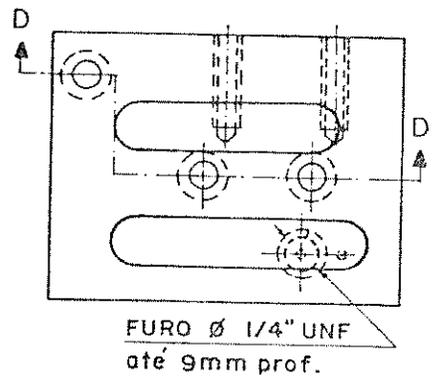


CORTE C-C
ESCALA 1:1

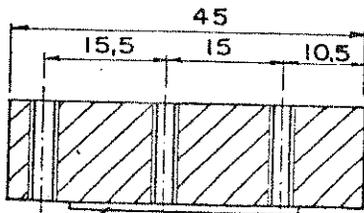
ITEM I



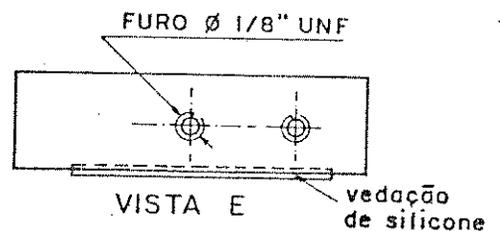
ITEM III



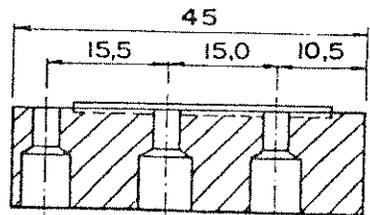
VISTA E



CORTE B-B



VISTA E



CORTE D-D

Fig. 14 - Detalhes técnicos da Válvula de Injeção

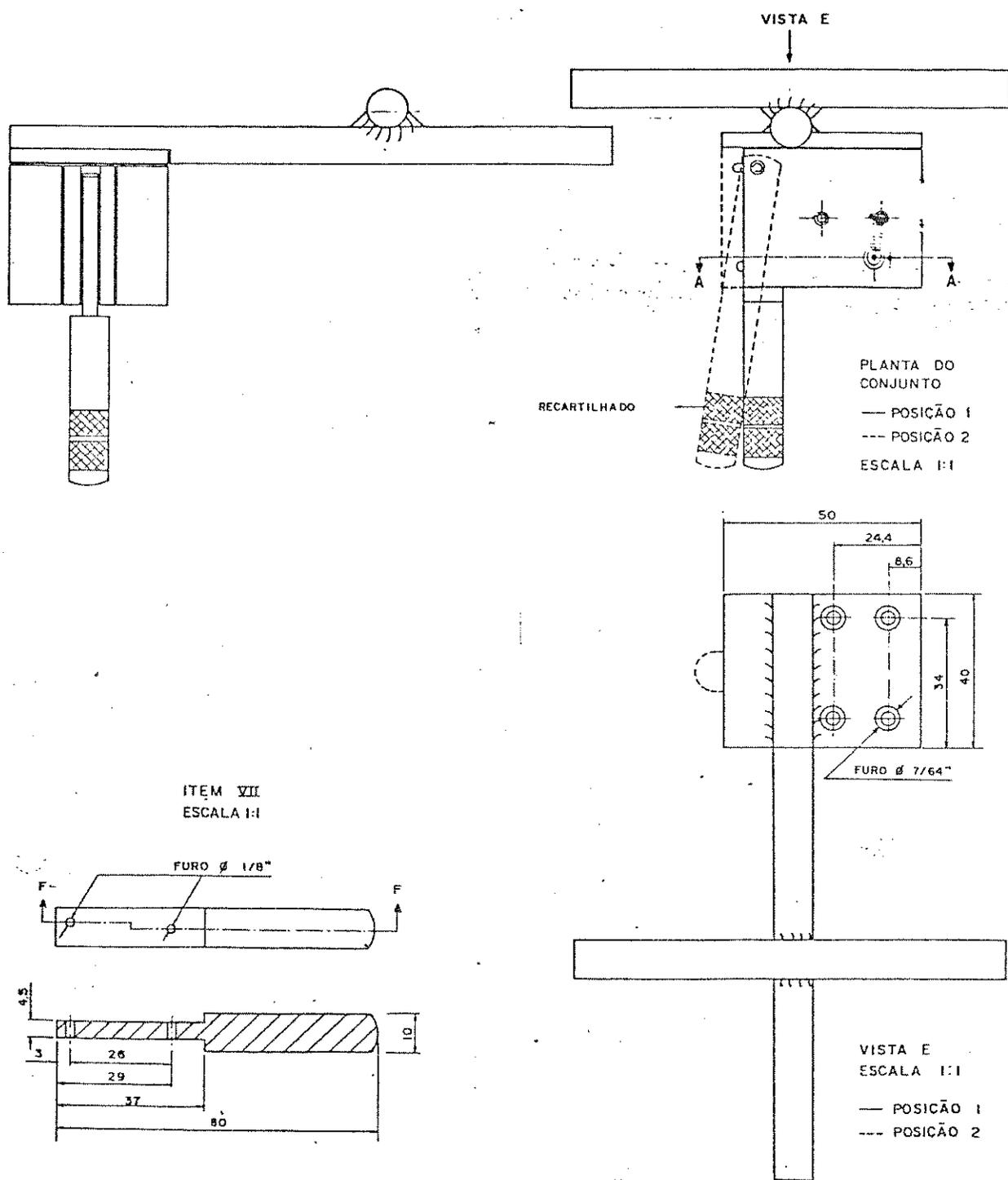


Fig. 15 - Outros detalhes técnicos da Válvula de Injeção

8. Coluna cromatográfica.

A coluna cromatográfica em vidro pirex possui circulação de água que permite manter a temperatura da resina constante durante toda análise (figura 16 b) lembrando que estas temperaturas foram mantidas com vazão de 0,05 ml/min, permitindo também estabilidade do eluente dentro do tubo de teflon, (figura 16a) e na resina, (figura 17).

A coluna possui um filtro poroso de polietileno para reter a resina (figura 16 c)

Na parte inferior da coluna existe uma torneira de teflon, como medida de precaução e com a finalidade de acoplar o tubo de teflon que conduz o eluente até o coletor de frações auxiliares por uma foto-célula. A coluna cromatográfica deve ser acoplada em um banho termostaticado com circulação de água, mantido por um termômetro de alta precisão, (figura 18).

A figura 16 mostra as partes da coluna e a figura 17 mostra a coluna montada inclusive com a resina.

Na figura 18, temos todo o sistema utilizado para injeção da amostra.

9. Descrição do Espectrômetro de raios gama (58)

Os raios gama são fótons de alta energia, emitidos pelo núcleo do átomo radioativo durante o seu decaimento. A energia do raio é característica do isótopo que emitiu o raio gama.

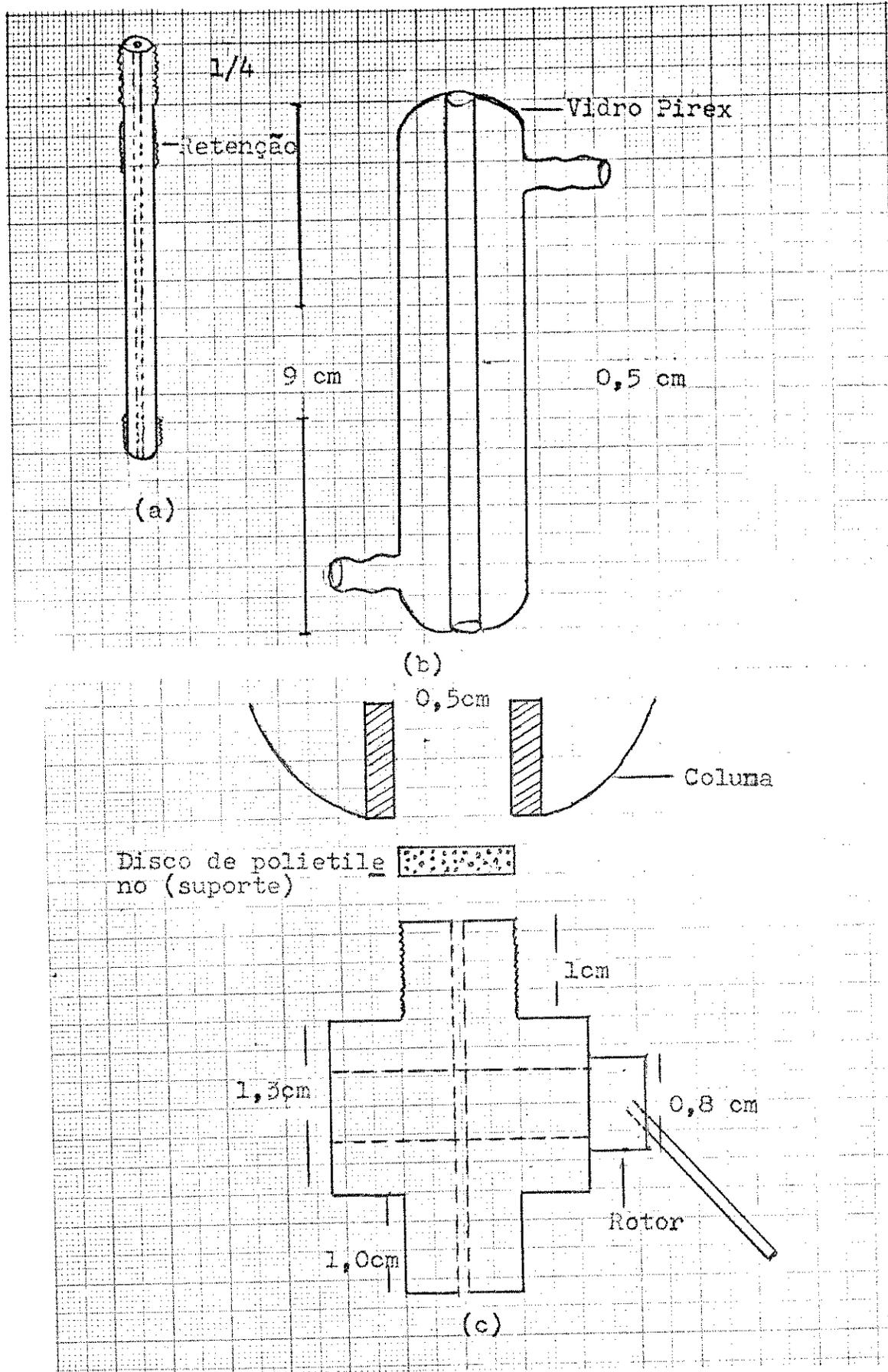


Fig. 16 - Elementos da coluna cromatográfica:

- a) Eliminador da parte morta do eluente;
- b) Coluna com circulador de água;
- c) Torneira de teflon. (5)

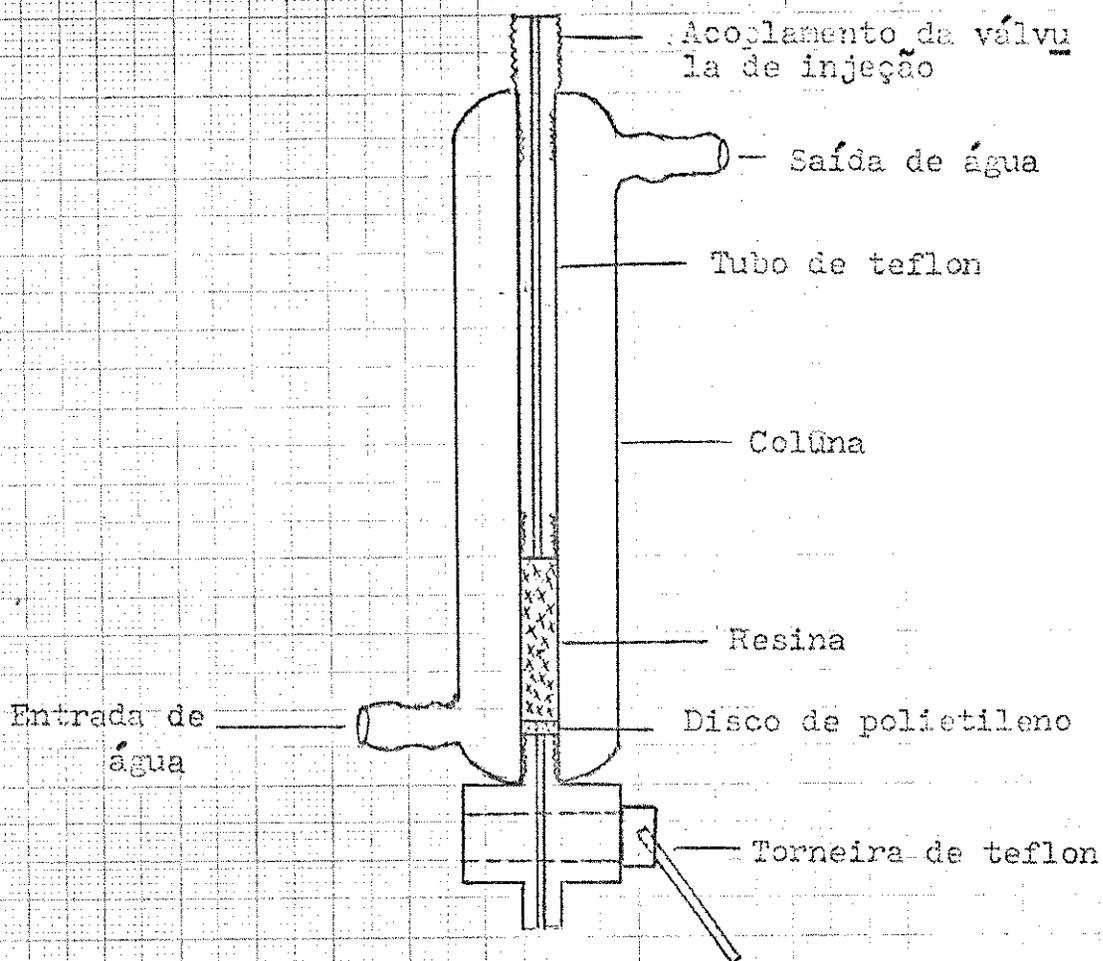


Fig. 17 - A Coluna montada

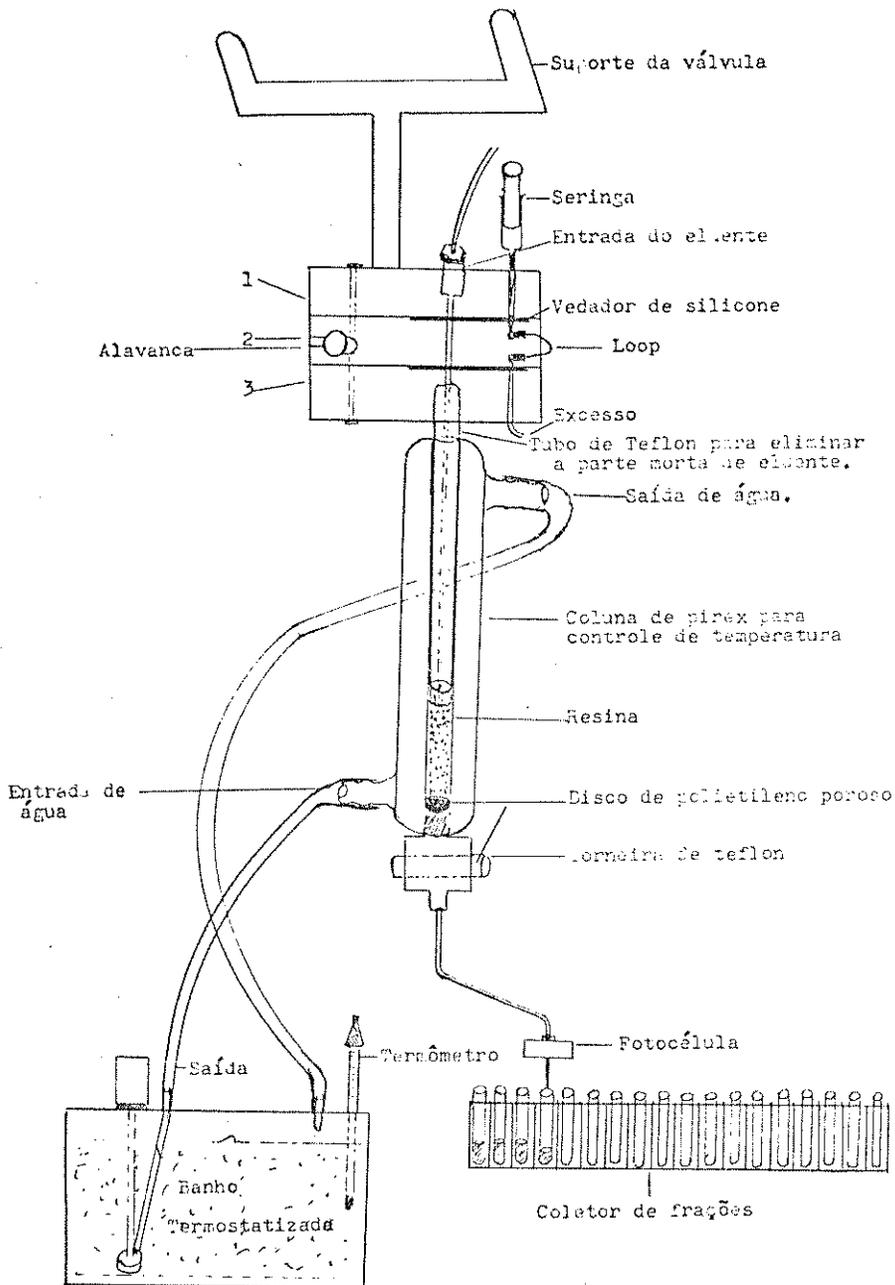


Fig. 18 - Esquema da Válvula Cromatográfica acoplada à coluna de cromatografia com circulação de água.

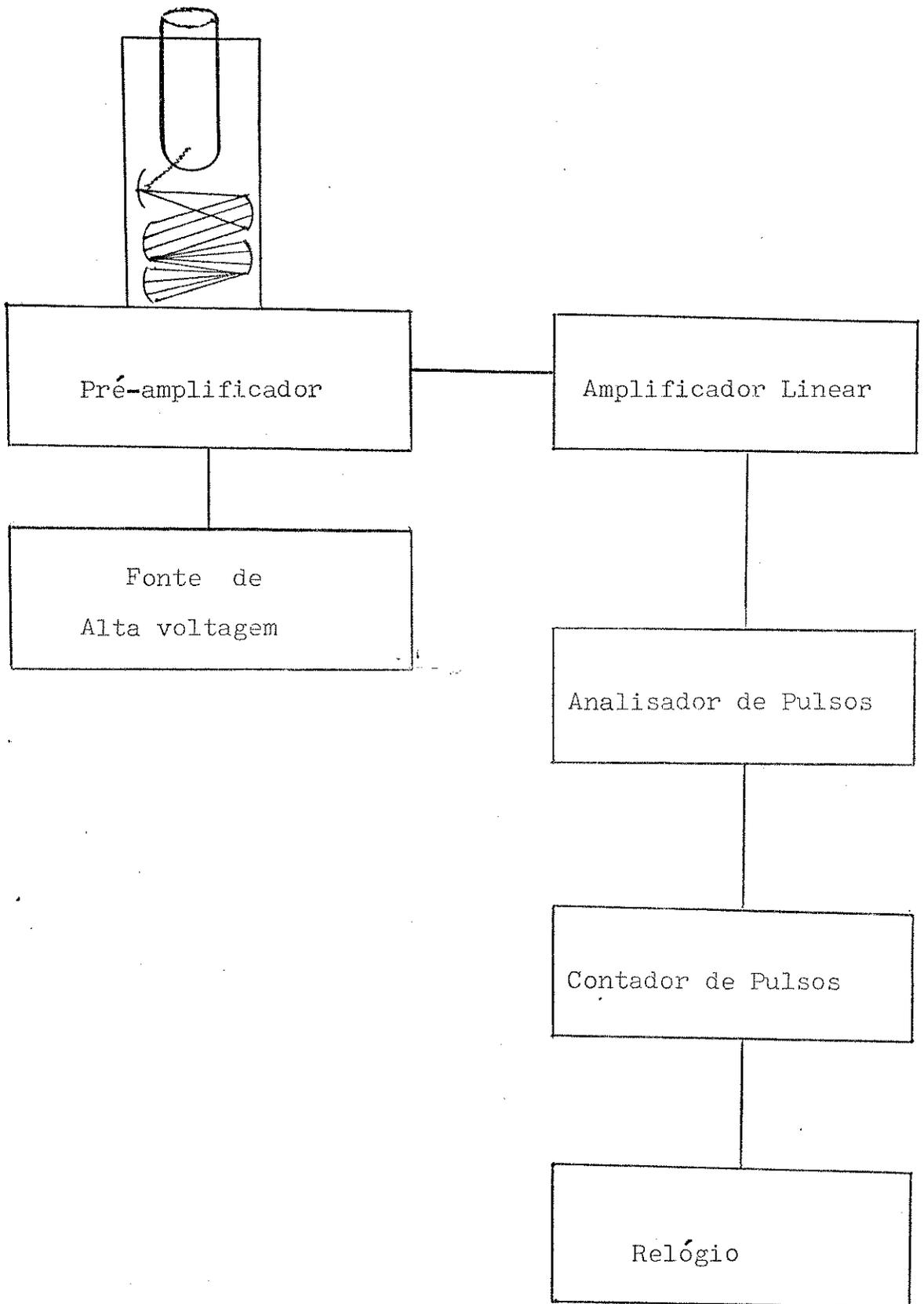


Fig. 19 - Diagrama de blocos de um espectrômetro de cintilação monocanal (58).

O espectrômetro de raios gama apresenta um esquema básico que envolve um cintilador sólido como detector.

Com este instrumento fazemos medidas qualitativas ou medimos a energia do raio γ emitido ou o comprimento de onda deste raio.

Este sistema serve também para análise quantitativa, podendo medir a intensidade radioativa do emissor de raios γ , (contagem por minuto - cpm).

A contagem por minuto é proporcional ao número de núcleos deste isótopo. A figura 19 apresenta um diagrama de blocos de um espectrômetro de cintilação monocanal. Trata-se de monocanal porque mede somente uma região do espectro em um dado tempo, possuindo apenas um contador de pulsos.

Para se fazer uma leitura no aparelho, basta colocar a amostra de material radioativo, o qual emite radiação gama somente a uma energia, em um tubo de contagem que é colocado no poço de cristal de cintilação.

Os raios gama apresentam grande probabilidade de transferirem energia de ionização e excitação no cristal de cintilação. O referido cristal é cintilado ou produz fótons de luz visível. A quantidade de fótons produzida é diretamente proporcional à energia da radiação gama absorvida no cristal.

Estes fótons chocam-se com o fotocátodo do tubo fotomultiplicador e uma certa porção deles expulsa elétrons. Esses elétrons são acelerados e o seu número multiplicado, conforme passam de dinado a dinado através do fotomultiplicador. São levados então do fotomultiplicador a uma resistência, ao longo da qual produz-se queda de voltagem, representando um pulso que é diretamente proporcional a energia do raio gama original.

O pulso de voltagem produzido entra no pré-amplificador, é amplificado, entra no amplificador, o qual dá forma ao pico com valor máximo de voltagem. O sinal do pulso de voltagem aplicado chega ao analisador de altura de pulsos, onde é selecionada somente uma faixa estreita de pulsos de voltagem. Tais pulsos são registrados no contador de pulsos.

Para se obter um espectro de raios gama por meio de um espectrômetro de cintilação monocanal é necessário inicialmente fixar o fornecedor de alta voltagem e o "ganho" do amplificador linear. Então, selecionando uma série de faixas de voltagem, isto é, dividindo a faixa global do instrumento, é possível ponto por ponto determinar a intensidade (cpm) de pulsos, correspondente ao espectro de distribuição de energia de pulsos em função da voltagem do pulso. O espectro pode ser variado através de variação contínua, ou em passos, do discriminador de nível inferior de energia, o qual determina a energia admitida no analisador de altura de pulsos.

10. Parâmetros de contagem (58)

As medidas dos raios gama de 0,320 Mev, para o ^{51}Cr , foram feitas em um analisador gama monocanal, sendo este acoplado a um detector de cintilação sólido de NaI (Tl), 5 x 5 cm, tipo poço, envolvido por uma blindagem de chumbo que serve para reduzir o ruído causado pelas radiações ambientais durante as contagens.

Para a escolha dos parâmetros de contagem de ^{51}Cr , foram obtidos espectros que permitiram verificar a otimização do sistema. Baseado nestes espectros, escolheram-se os parâmetros de contagem; isto é, a janela de voltagem de 4,0-6,0 volts. Esta janela foi ob

tida variando-se a voltagem gradativamente, a cada 0,5 V.

Quando o pico de energia total começou a ser detectado, fez-se a corrida mais minuciosa, variando-se a voltagem a cada 0,1 ou 0,2 V. Usou-se um ganho grosso e um ganho fino de 16 e 3,0 respectivamente.

11. Etapas da análise de espécies de ^{51}Cr

Após preparação das soluções e de todos os componentes do sistema, pode-se fazer uma análise global das espécies marcadas, utilizando o sistema de análise por cromatografia (figura 18) de troca iônica (17) para verificar a identidade do cromo recebido e as possíveis impurezas marcadas na solução.

Para esta análise, usou-se coluna de vidro, modificada como mostra o esquema geral do equipamento, acoplada com válvula de teflon (5), mostrada na figura 16b. A coluna foi empacotada com 1,0 ml de resina Bio-Rad AG 50W - X8 forma H^+ .

Antes da injeção da amostra, tratou-se a resina com 0,5 ml de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,2 M, a fim de evitar agentes redutores, lavando a coluna em seguida com ácido perclórico 0,05 M ou 0,01 M. A injeção da amostra ficou a cargo da válvula injetora que estava montada com 50 μl .

Para análise completa das espécies de cromo, seguiu-se o programa de eluição mostrado na tabela 02. Na resina fica retida a fração de polímero de Cr(III), a qual é recolhida em um tubo de contagem para determinação de sua atividade.

Utilizaram-se 50 tubos, recolhendo-se frações de 2 ml em cada, mais um (nº 51) onde foi recolhida a resina.

Tabela 02 - Eluição das espécies de ^{51}Cr

Volume (ml)	Eluente (M)	Espécie eluída
20	HClO_4 - 0,05	$^{51}\text{Cr(VI)}$
20	HClO_4 - 0,10	$^{51}\text{CrX}_2^{+1}$
20	HClO_4 - 1,00	$^{51}\text{CrX}^{+2}$
20	HClO_4 - 4,00	$^{51}\text{Cr(III)}$ (monômero)
20	HCl - 5,00	$^{51}\text{Cr(III)}$ (dímero)

Todos os tubos são agitados para homogeneizar o conteúdo antes da contagem.

A contagem de cada fração foi feita em 1 minuto, descontando-se o ruído de fundo (background) determinado, lembrando que o fluxo foi controlado para 1 ml/min, determinando os intervalos de tempo entre as contagens das frações correspondentes às várias amostras.

Para simplificar a maneira de representar os resultados do cromatograma, empregaram-se seguintes abreviações:

ctg = contagens

Δt = intervalo de tempo de contagem em minutos

cpm = contagem por minuto = $\text{ctg}/\Delta t$

$\overline{\text{Bg}}$ = contagem média do ruído de fundo (por minuto)

$\text{cpm}_{\text{corrig}} = (\text{cpm} - \overline{\text{Bg}})$, diferença entre a contagem por minuto da amostra e a contagem média do ruído de fundo do aparelho, da espécie considerada.

RX = rendimento da espécie x

$$RX(\%) = \frac{cpm_{\text{corrig.}}}{\sum cpm_{\text{corrig.}}} \times 100$$

\sum cpm = somatória das atividades de todas as espécies ou a contagem correspondente a uma referência.

Foram contados cada tubo em frações de 2 ml e depois efetuado a montagem do cromatograma.

11. Parâmetros usados nas análises deste trabalho

A tabela 02 de eluição das espécies de ^{51}Cr mostra em cromatograma todas as principais espécies de ^{51}Cr contidos na amostra, o que na realidade não foi utilizada na maior parte deste trabalho, pois, no caso, só interessava a espécie $^{51}\text{Cr(VI)}$ e as demais espécies eram consideradas $^{51}\text{Cr(III)}$, sendo contadas na resina.

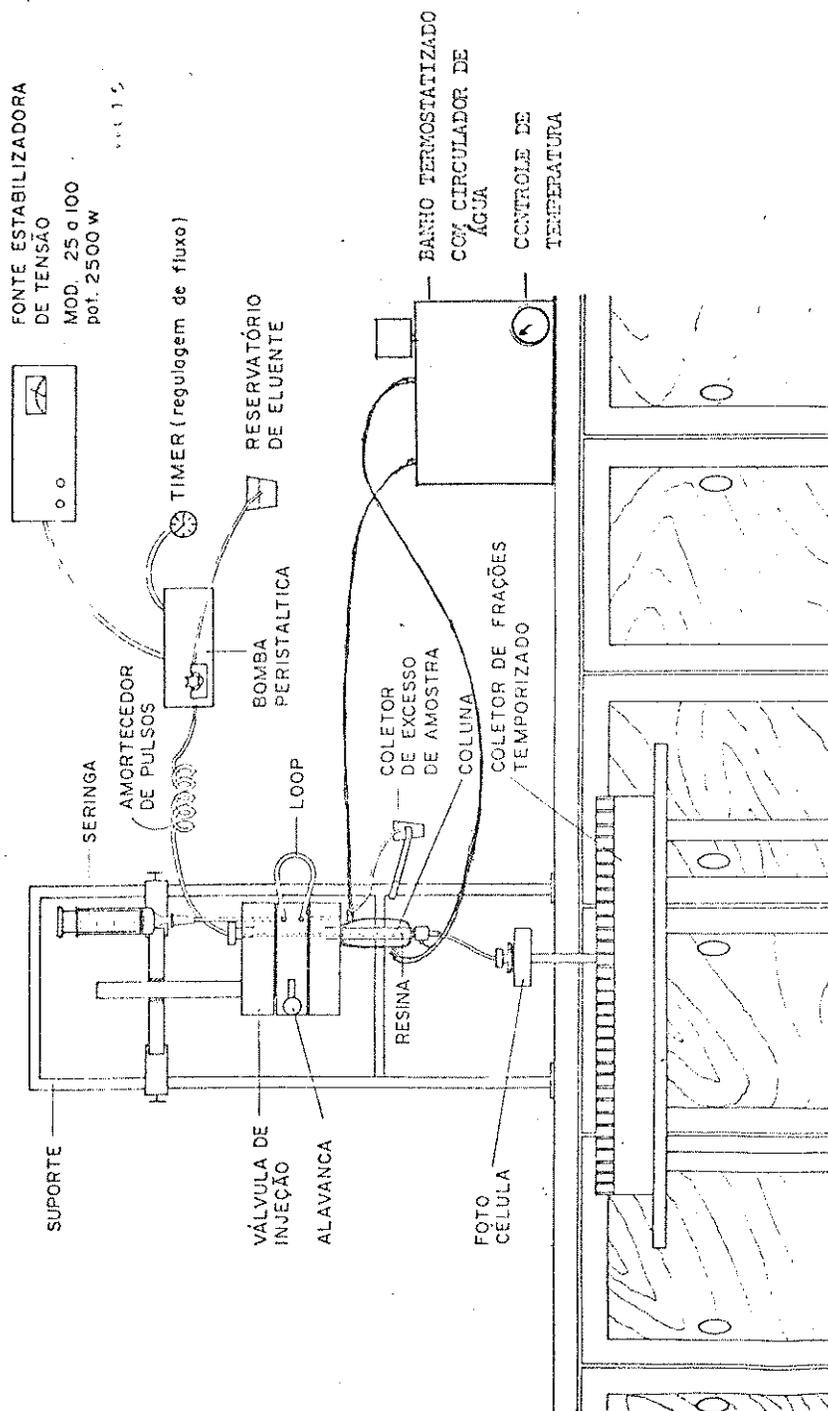
Para isto, utilizou-se apenas um eluente com uma concentração de HClO_4 0,01 M, sendo recolhidos apenas 4 tubos de ensaio, onde 3 referiam-se as amostras de $^{51}\text{Cr(VI)}$ com 2 ml em cada, e 1 para contagem da resina, lembrando que as demais espécies contadas na resina são consideradas $^{51}\text{Cr(III)}$.

Neste trabalho, utilizou-se a concentração do ácido perclórico menor do que a apresentada na tabela 02, porque existindo a maior parte das espécies como o $^{51}\text{Cr(VI)}$, este elui no primeiro e segundo tubo, considerando o terceiro apenas por motivo de segurança, não tendo necessidade de concentrações maiores.

Para ajustar o equipamento, foram utilizados os seguintes critérios: (figura 20)

- i) calibrou-se a bomba peristáltica utilizando tubo específico *(tabela 01) e a velocidade do equipamento, fazendo variar a fonte estabilizadora de 2,5 a 12 V, obtendo vazões de acordo com a necessidade, ou seja, as mais utilizadas de 0,05 ml/min a 1 ml/min,
- ii) acoplou-se a bomba peristáltica com sistema cromatográfico (figura 18), contendo a válvula de injeção (descritas nos itens 7 e 8)
- iii) montou-se o coletor de frações ligado à coluna cromatográfica, utilizando fotocélula para contar gotas equivalente a 2 ml. Este sistema está ligado a um relógio eletrônico que permite estabelecer intervalos de tempo entre uma fração e outra, não deixando que nenhuma análise fuja dos padrões estabelecidos, verificando se a vazão se mantém constante. Para uma vazão de 0,05 ml/min, a cada 40 min o coletor muda de tubo,
- iv) colocaram-se as amostras e levaram-se ao contador monocal de raios gama, calculando as percentagens de cada espécie.

* tubos utilizados: laranja/azul , laranja/vermelho e laranja/preto (veja tabela 01).



ESQUEMA GERAL DO EQUIPAMENTO

Fig. 20 - Esquema geral do equipamento

CAPÍTULO VI

RESULTADOS

1. Teste da Bomba Peristáltica.

Após a construção da bomba peristáltica, descrita na parte experimental, começou-se a testá-la para verificar se a vazão era realmente constante de modo a satisfazer os objetivos do trabalho.

Durante vários dias em horários diferentes, a bomba foi testada utilizando a sua própria fonte estabilizadora interna.

Depois de várias tentativas, chegou-se à conclusão de que a voltagem existente no laboratório não se mantinha dentro dos padrões normais, variando de 170 volts a 214 volts, chegando a 220 volts poucas vezes. Em virtude destes acontecimentos, adaptou-se ao sistema uma fonte de 12 volts com capacidade de 100 A para alimentar a bomba. Com a voltagem estabilizada, passou-se a testar a vazão nas várias posições, utilizando apenas alguns tubos, cujos códigos estão especificados na parte experimental. Experiências similares foram feitas com bombas peristálticas existentes no mercado. Determinou-se que todas as bombas, aplicando a voltagem estabilizada, mantiveram uma vazão com desvio de 5%. Dados típicos são apresentados nas tabelas 03, 04 e figuras 21, 22.

Algumas bombas peristálticas existentes no mercado apresentam apenas uma velocidade para o motor, não podendo obter vários fluxos para o mesmo tubo.

Tabela 03 - Vazão da Bomba Peristáltica, em função do tempo.

Tubo verde/verde

Volume (ml)	Posição 01	Posição 02	Posição 03	Posição 04	Posição 05
	Segundos	Segundos	Segundos	Segundos	Segundos
2	55	48	38	30	28
4	111	95	76	58	54
6	168	141	114	86	81
8	225	186	156	114	107
10	280	231	194	142	134

Vazão Média:

Posição 01 = 2,14 ml/min

Posição 02 = 2,65 ml/min

Posição 03 = 3,09 ml/min

Posição 04 = 4,22 ml/min

Posição 05 = 4,48 ml/min

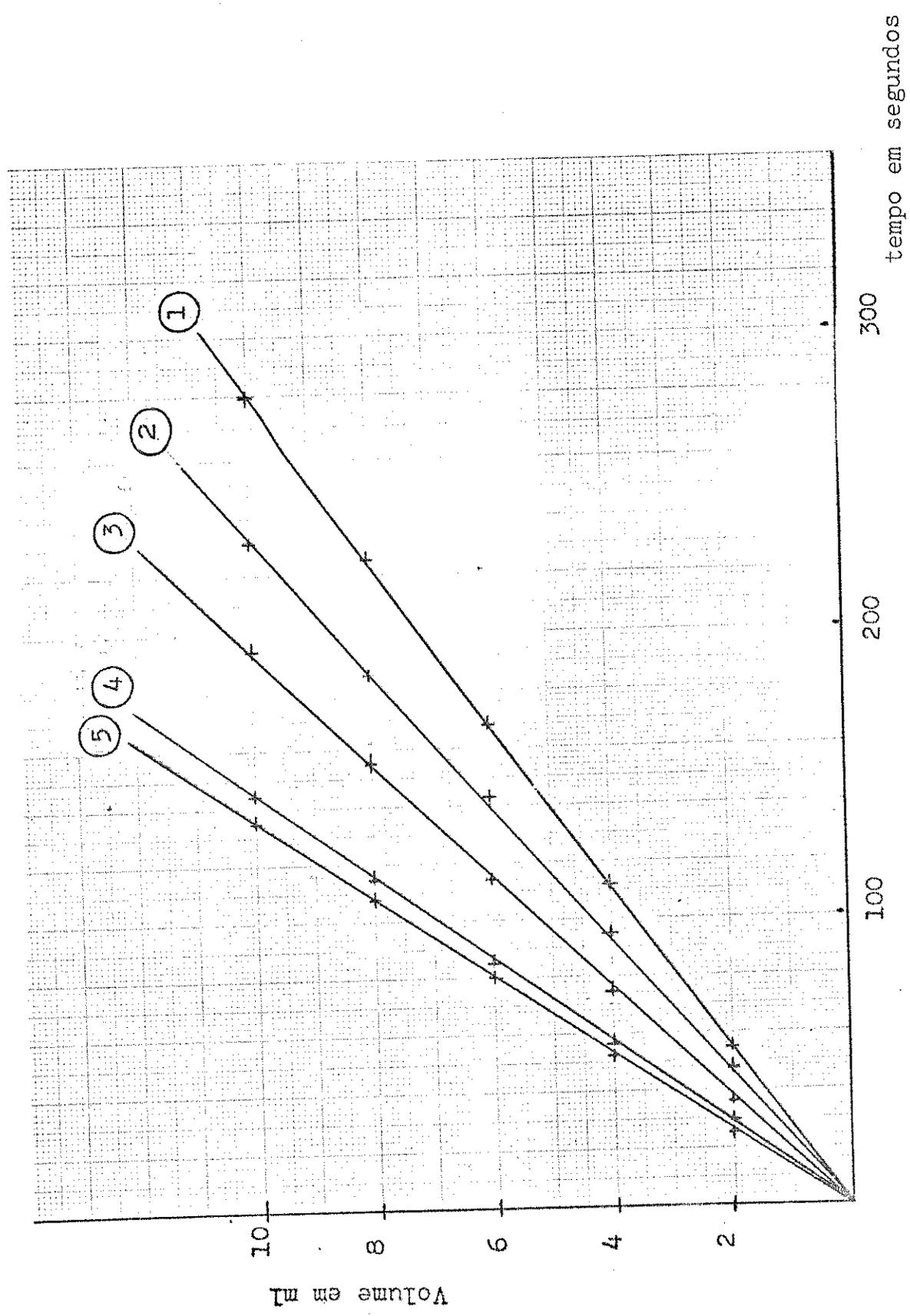


Fig. 21 - Vazão da bomba peristáltica com o tubo verde/verde

TABELA 04 - Vazão da Bomba Peristáltica, em função do tempo.

Tubo laranja/laranja

Volume (ml)	Posição 01	Posição 02	Posição 03	Posição 04	Posição 05
	Segundos	Segundos	Segundos	Segundos	Segundos
2	250	240	155	120	101
4	501	480	310	240	201
6	749	720	466	361	299
8	1000	960	618	479	396
10	1251	1200	755	600	510

Vazão Média:

Posição 01 = 0,48 ml/min

Posição 02 = 0,50 ml/min

Posição 03 = 0,79 ml/min

Posição 04 = 0,99 ml/min

Posição 05 = 1,18 ml/min

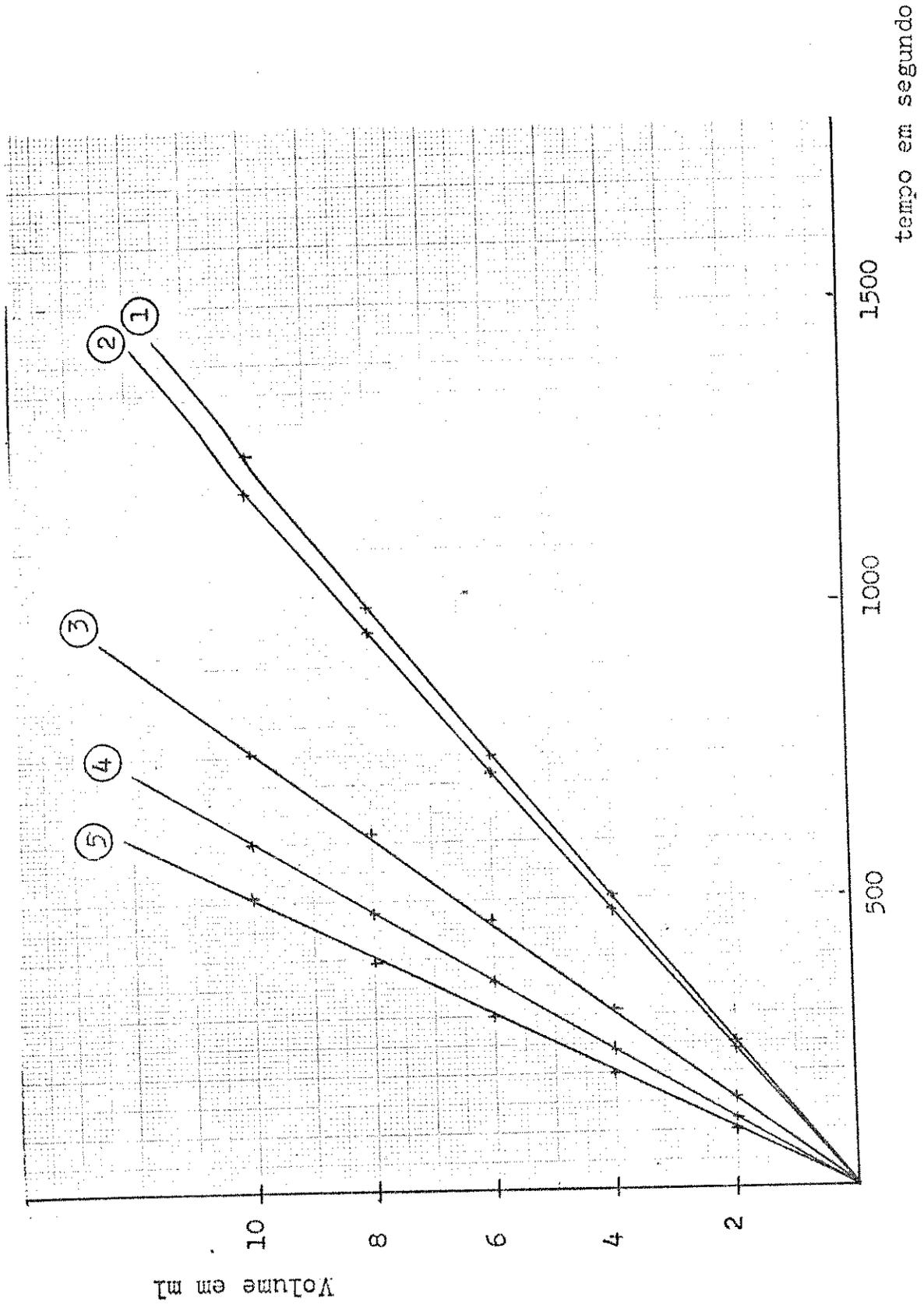


Fig. 22 - Vazão da bomba peristáltica com o tubo laranja/laranja

2. Teste do sistem cromatográfico

Tabela 05 - Vazão da Bomba Peristáltica, acoplada ao sistema cromatográfico, tubo laranja/laranja.

Volume (ml)	Posição 01	Posição 02	Posição 03	Posição 04	Posição 05
	Segundos	Segundos	Segundos	Segundos	Segundos
2	231	182	143	109	93
4	456	373	286	225	197
6	686	573	433	388	299
8	911	763	563	445	398
10	1133	953	700	551	500

Vazão Média:

Posição 01 = 0,53 ml/min

Posição 02 = 0,63 ml/min

Posição 03 = 0,86 ml/min

Posição 04 = 1,10 ml/min

Posição 05 = 1,20 ml/min

Após conclusão dos resultados obtidos na bomba, foi acoplada a válvula cromatográfica para verificar se o sistema suportava a pressão, que era baixa, porém existia. Juntamente com o sistema, acoplou-se também a coluna com a respectiva resina. O sistema suportou durante várias horas a pressão produzida pela bomba, não ocorrendo vazamento em nenhum ponto da válvula, qualificando também o sistema para os objetivos esperados (veja tabela 05 e figura 23).

3. Análise de ^{51}Cr do I.P.E.N, usando o sistema cromatográfico desenvolvido.

Depois de várias medidas testando o equipamento, aplicou-se o sistema para a análise do $^{51}\text{CrCl}_3$, obtido do (I.P.E.N).

Para identificação do ^{51}Cr oriundo do Instituto de Pesquisa de Energia Nuclear, utilizou-se todo equipamento apresentado na parte experimental, com os mesmos eluentes e o mesmo número de frascos, ou seja, 2 ml por tubo, referidos nas análises normais (16), levando os frascos em seguida ao contador.

Neste teste, utilizou-se uma vazão de 1 ml/min, tempo considerado razoável para não ocorrerem riscos imprevisíveis na resina. Os resultados (tabela 06 e figura 24) mostraram que os cromatogramas não apresentaram cauda acentuada, melhorando nitidamente os resultados obtidos em experimentos que não utiliza-se o sistema com bomba peristáltica.

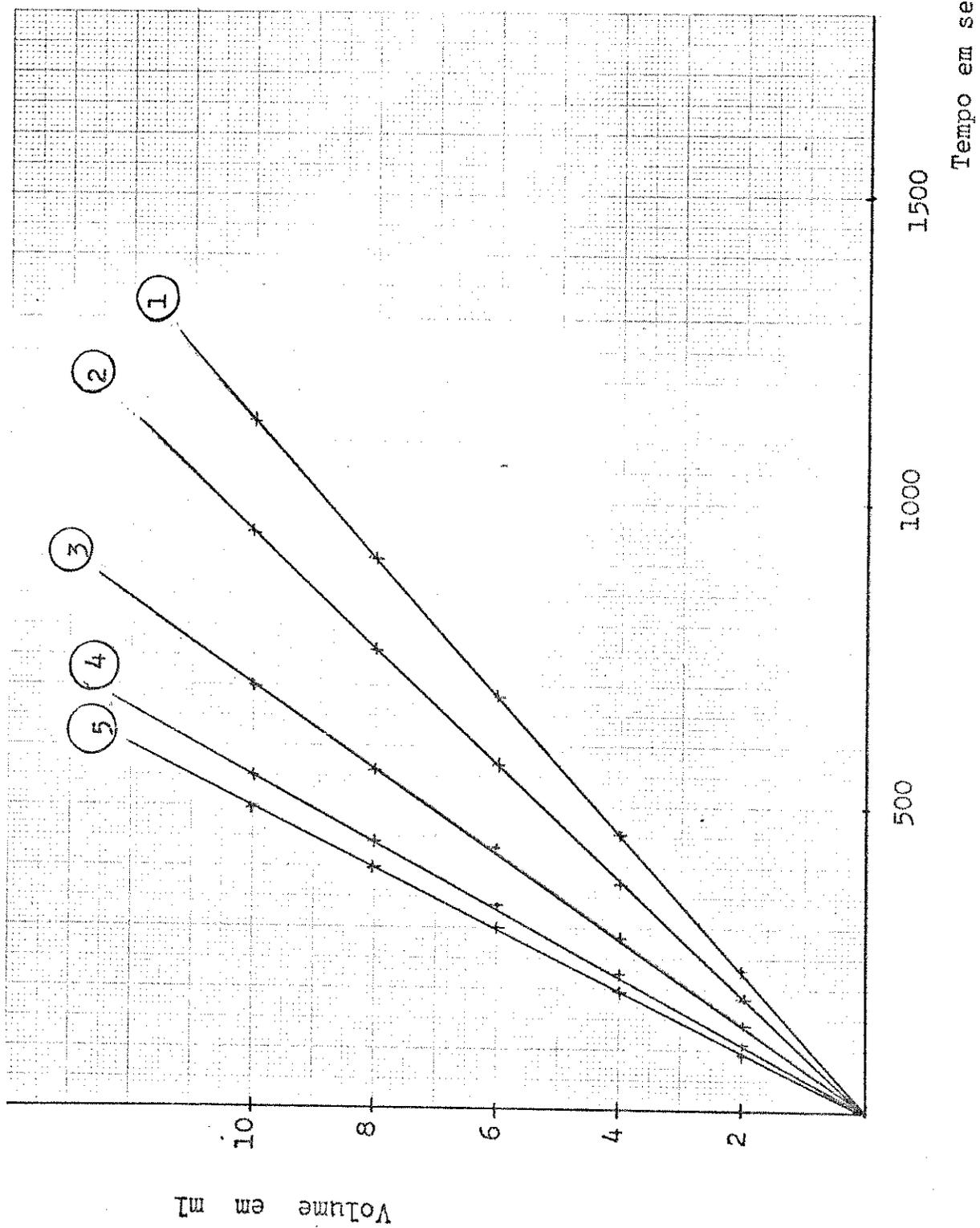


Fig. 23 - Vazão da bomba peristáltica, acoplada ao sistema cromatográfico, tubo laranja/laranja

Tabela 06 - Análise do ^{51}Cr do I.P.E.N. (no dia 26/06/84), usando o sistema cromatográfico desenvolvido

Referência = 37.694 cpm					$\bar{\text{B}}_g = 167$ cpm			
Nº do tubo	cpm	Bg	Δt (min)	cpm corr.	cpm total corr.	Espécie	Eluente	Quantidade
Bg	-	157	1	-				
1	159		1	-				
2	157		1	-				
3	166		1	-				
4	136		1	-				
5	175		1	-	250	$^{51}\text{Cr(VI)}$	HClO_4 0,05 M	0,66%
6	160		1	8				
7	178		1	-				
Bg	-	149	1	11				
8	253		1	86				
9	251		1	84				
10	228		1	61				
11	214		1	47				
12	197		1	30				
13	193		1	26				
14	160		1	-				
Bg	-	181	1	-	130	$^{51}\text{CrX}_2^+$	HClO_4 0,1 M	0,34%
15	146		1	-				
16	169		1	2				
17	154		1	-				
18	181		1	14				
19	160		1	-				
20	178		1	11				

continuação Tabela 06

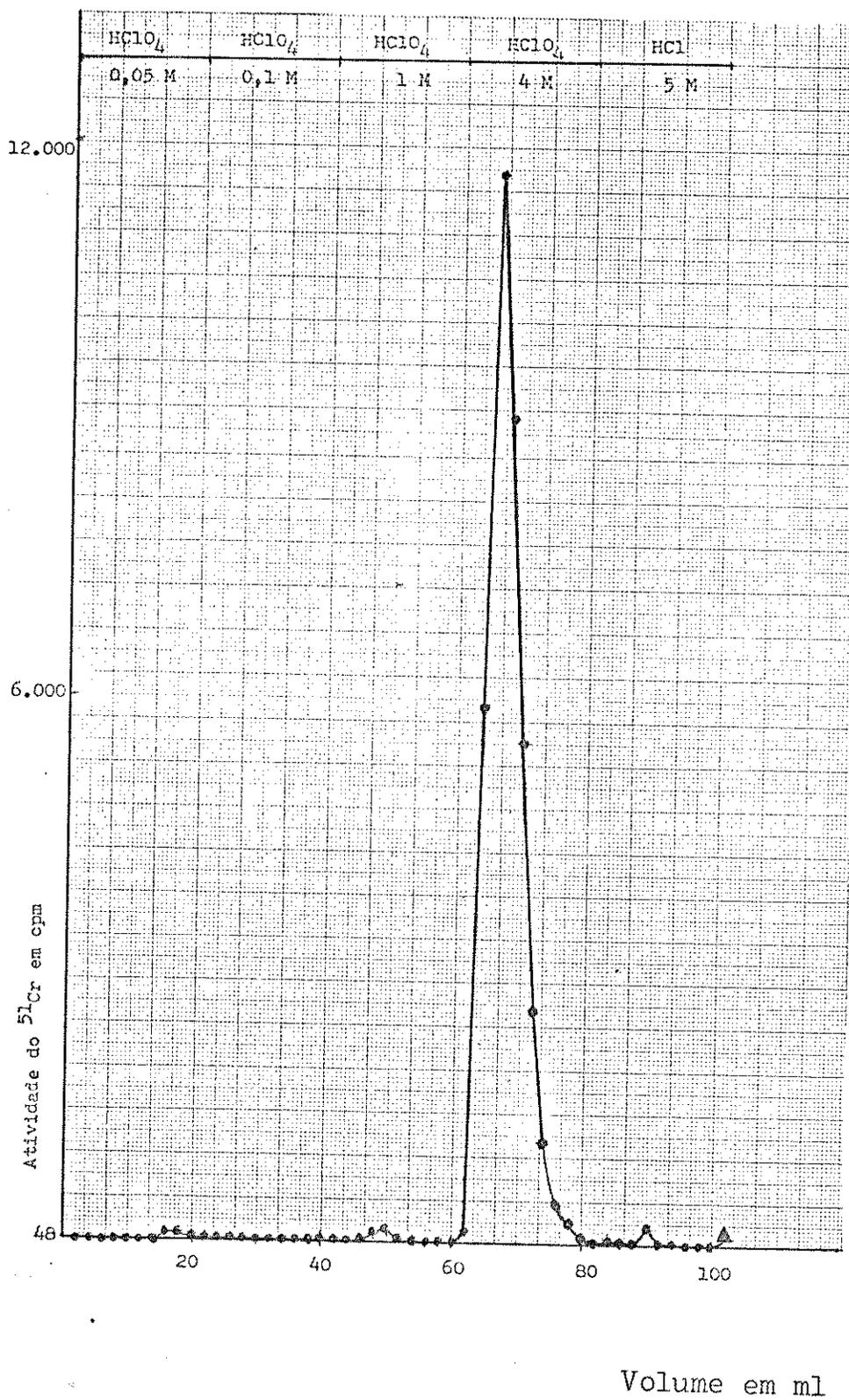
Nº do tubo	cpm	Bg	Δt (min)	cpm corr.	cpm total corr.	Espécie	Eluente	Quantidade
21	166	180	1	-	359	$^{51}\text{CrX}^{2+}$	HClO_4 1 M	0,95. %
Bg	-		1	-				
22	134		1	-				
23	196		1	29				
24	266		1	99				
25	284		1	117				
26	204		1	37				
27	185		1	18				
28	177		1	10				
Bg	-		184	1				
29	176	1		9				
30	177	1		10				
31	311	1		144				
32	6073	156	1	5906	36563	$^{51}\text{Cr}^{3+}$ monômero	HClO_4 4 M	97,00 %
33	11867		1	11700				
34	9193		1	9026				
35	5500		1	5533				
Bg	-		1	-				
36	2747		1	2580				
37	1306		1	1139				
38	611		1	444				
39	379		1	212				
40	246		1	79				

continuação Tabela 06

Nº do tubo	cpm	Bg	Δt (min)	cpm corr.	cpm total corr.	Espécie	Eluente	Quantidade
41	172		1	5				
42	243		1	76				
Bg	-	154	1	-				
43	199		1	32				
44	169		1	2				
45	362		1	195	337	$^{51}\text{Cr(III)}$	HCl	0,89
46	161		1	-		dímero	5 M	%
47	187		1	20				
48	174		1	7				
49	164		1	-				
50	159		1	-				
Resina	271		1	104	104	Cr(III) polímero	-	0,28 %

Resumo da Tabela 06

Nº de tubos	Volume (ml)	Eluente	$\overline{\text{Bg}}$	cpm total corrig.	Espécie	Quantidade (%)
10	20	HClO ₄ 0,05 M	167	250	⁵¹ Cr(VI)	0,66
10	20	HClO ₄ 0,1 M		130	⁵¹ CrX ₂ ⁺	0,34
10	20	HClO ₄ 1 M		359	⁵¹ CrX ²⁺	0,95
10	20	HClO ₄ 4 M		36563	⁵¹ Cr(III) Monômero	97,0
10	20	HCl 5 M		337	⁵¹ Cr(III) Dímero	0,89
1	0,6 ml de resina + 1,4 ml de água	Resina (FE)		104	⁵¹ Cr(III) Polímero	0,28

Fig. 24 - Cromatograma de ^{51}Cr do I.P.E.N

Dia 26/06/84

4. Preparação de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e sua análise cromatográfica

A partir de $^{51}\text{Cr(III)}$ do I.P.E.N, tornou-se necessário obter a espécie $^{51}\text{Cr(VI)}$ para determinação da sua estabilidade perante os eluentes, previstos nos objetivos do trabalho.

Utilizando o processo de oxidação, descrito no capítulo anterior, obtiveram-se duas porções de $^{51}\text{Cr(VI)}$ que apresentavam as características, determinadas pelo método cromatográfico:

porção (1) : 98,0 % de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e 2,0 % de $^{51}\text{Cr(III)}$;
porção (2) : 98,5 % de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e 1,5 % de $^{51}\text{Cr(III)}$.

Os cromatogramas relevantes são mostrados nas figuras 25 e 26, tabela 07 e 08.

Com a preparação destas parcelas de $^{51}\text{Cr(VI)}$, ficou evidenciada uma contagem bastante alta, necessitando diluí-la para facilitar a contagem por amostra, necessitando, para tal, acrescentar água destilada. Ocorreu que ao diluir a parcela de $^{51}\text{Cr(VI)}$ concentrada, ficou evidenciado que parte de $^{51}\text{Cr(VI)}$ foi reduzida para $^{51}\text{Cr(III)}$, passando a referida amostra a conter uma proporção aproximada de 84% de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e 16% de $^{51}\text{Cr(III)}$, em apenas 24 horas. Em consequência desse fato, tornou-se necessária uma análise criteriosa das razões deste acontecimento, que culminou quando se determinou que água tratada com carvão ativo não produz este efeito na diluição, figura 27 e tabela 9. Dentro desses critérios de cuidado e segurança, não se deixou contaminar a solução-padrão para realização das análises, mantendo a mesma identidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em altas concentrações.

A figura 28 e tabela 10 mostram a identidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$, após a diluição com água contendo agentes orgânicos que mudaram as características da identidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$, enquanto a tabela 09 e figura 27 indicam a identidade da parcela diluída com água tratada com carvão ativo.

Tabela 07 - Contagem da porção 01 de $^{51}\text{Cr(VI)}$ concentrado

$\bar{B}_g = 266$ cpm		Ref. 252074 cpm	
Frações coletadas = 2ml/tubo		Fluxo = 0,3 ml/min	
Eluente HClO_4 0,01 M		Amostra 50 μ l	
Nº de tubos	Contagem corrigida (cpm)	Espécie	Quantidade %
3	246791	$^{51}\text{Cr(VI)}$	98,0
Resina	5074	$^{51}\text{Cr(III)}$	2,0

Tabela 08 - Contagem da porção 02 de $^{51}\text{Cr(VI)}$ concentrado

$\bar{B}_g = 104$ cpm		Ref. 165005 cpm	
Frações coletadas = 2ml/tubo		Fluxo = 0,3 ml/min	
Eluente HClO_4 0,01 M		Amostra 50 μ l	
Nº de tubos	Contagem corrigida (cpm)	Espécie	Quantidade %
3	162226	$^{51}\text{Cr(VI)}$	98,5
Resina	2480	$^{51}\text{Cr(III)}$	1,5

Tabela 09 - Contagem da porção 01 de $^{51}\text{Cr(VI)}$ diluído com água tratada com carvão ativo.

$\bar{B}_g = 115$ cpm		Ref. 50312	
Frações coletadas = 2ml/tubo		Fluxo = 0,3 ml/min	
Eluente HClO_4 0,01 M		Amostra 50 μ l	
Nº de tubos	Contagem corrigida (cpm)	Espécie	Quantidade %
3	51097	$^{51}\text{Cr(VI)}$	97,9
Resina	1100	$^{51}\text{Cr(III)}$	2,1

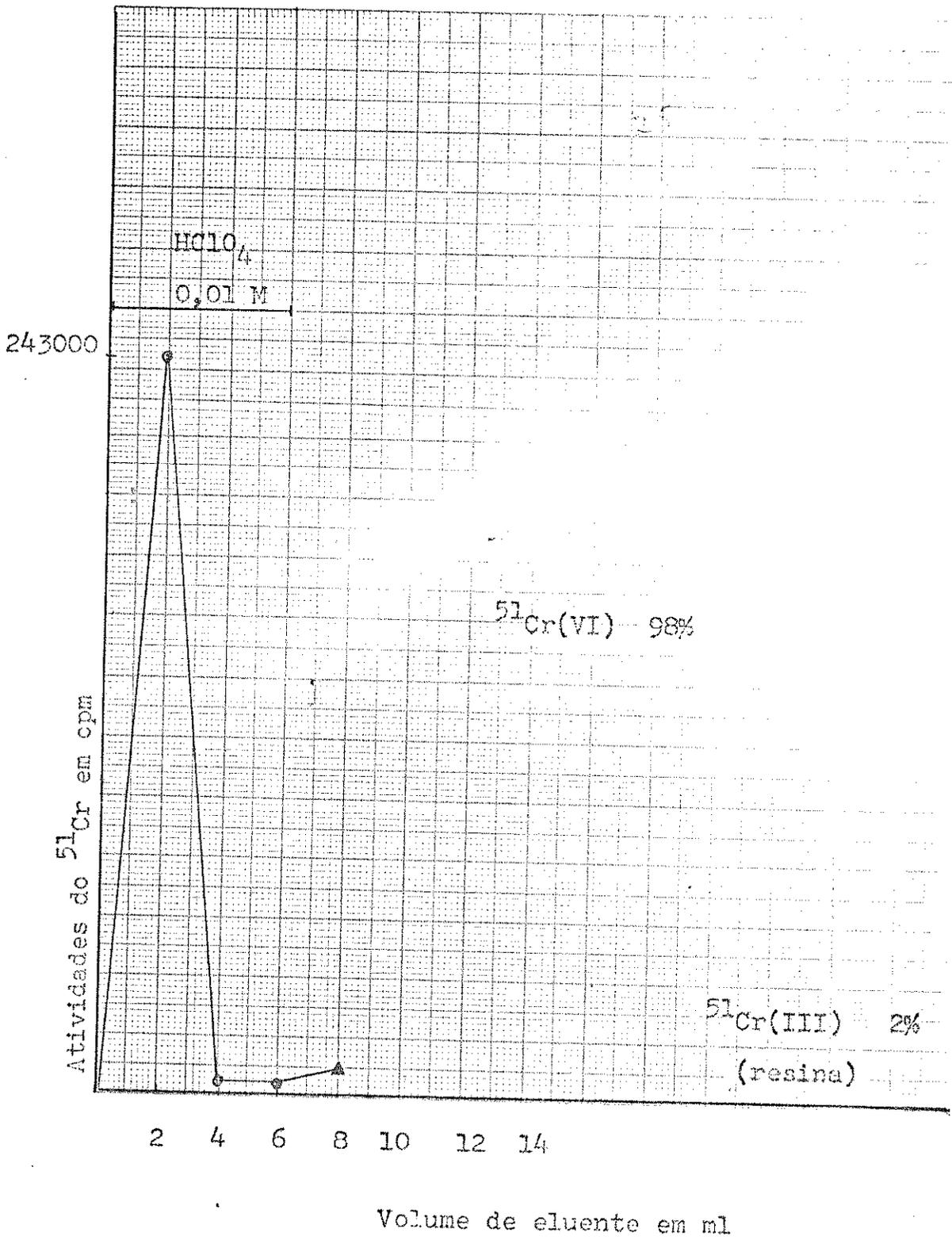


Fig. 25 - Cromatograma da 1ª parcela de $^{51}\text{Cr(VI)}$ concentrada

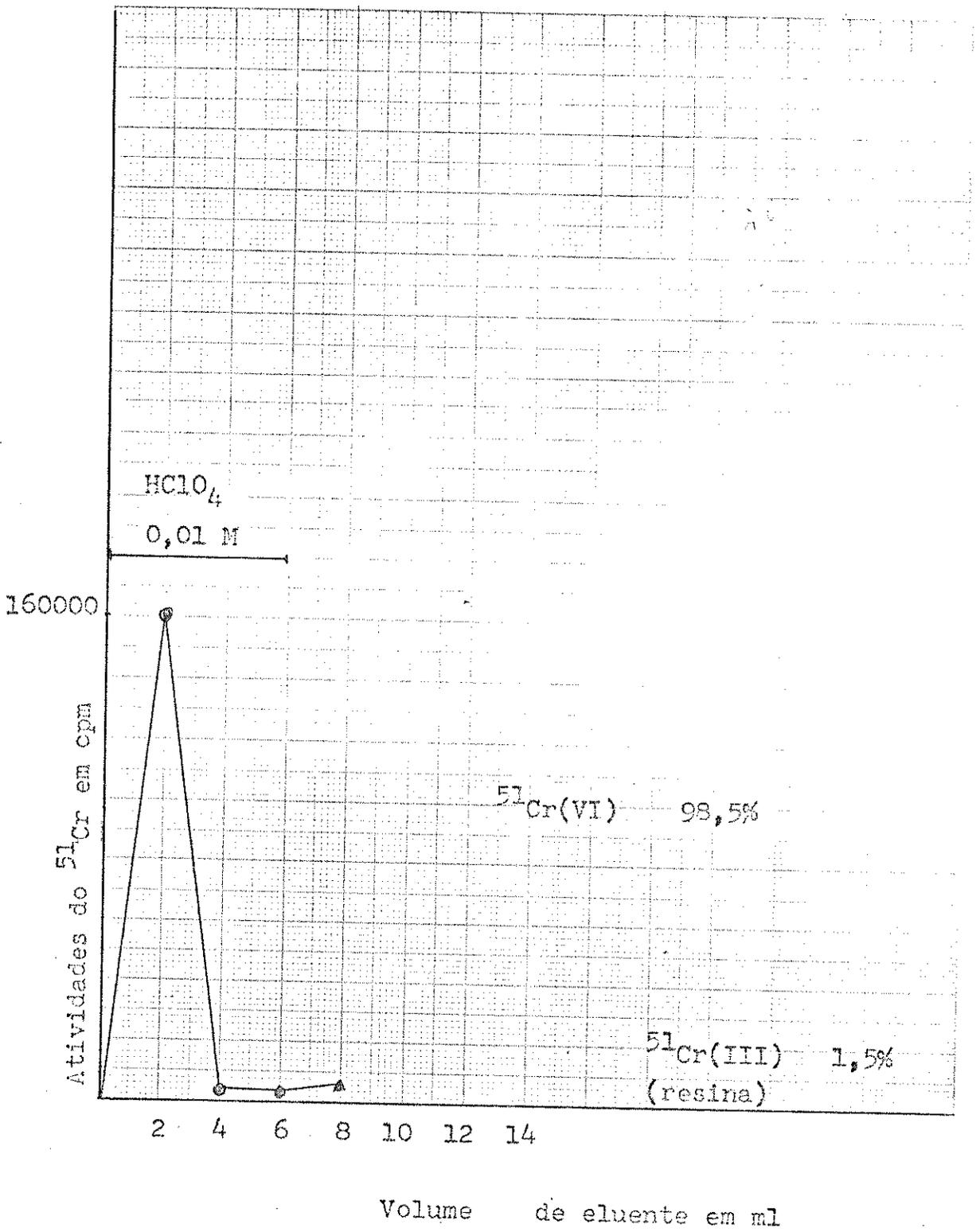


Fig. 26 - Cromatograma da 2ª parcela de $^{51}\text{Cr(VI)}$ concentrada.

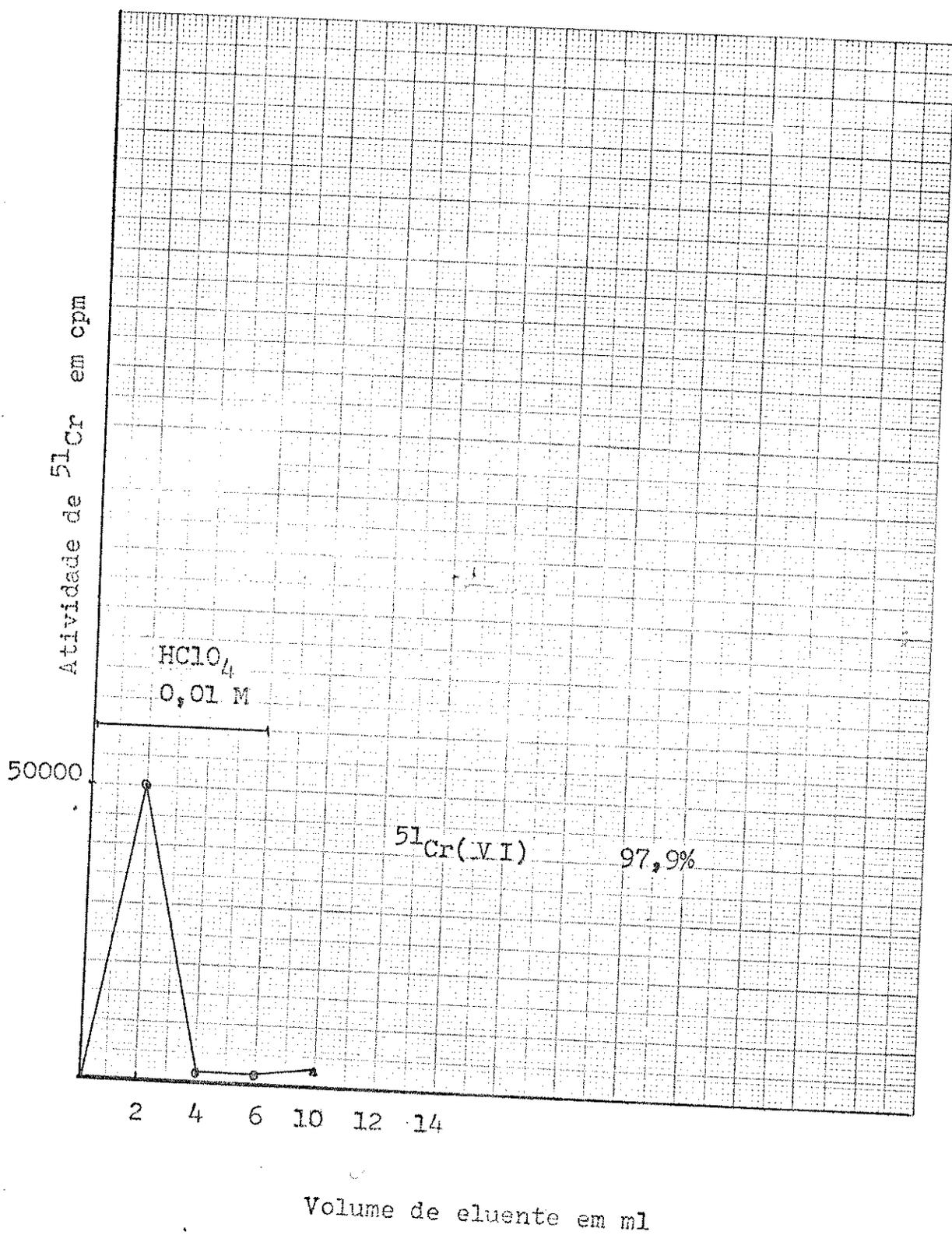


Fig. 27.- Cromatograma da 1ª parcela de $^{51}\text{Cr(VI)}$ diluído com água tratada com carvão ativo.

Tabela 10 - Análise de $^{51}\text{Cr(VI)}$ diluído em água, apenas destilada após, 24 horas.

Parâmetros usados:

- a) Resina: Bio-Rad AG X8 (100-200 Mesh), pré-tratada;
 b) Forma de resina: H^+ ;
 c) Volume de resina: $0,6 \text{ cm}^3$;
 d) Eluentes: HClO_4 nas concentrações (0,05; 0,1; 1 ; 4 Molar) e HCl 5 M ;
 e) Temperatura: $20^\circ\text{C} \pm 1$;
 f) Frações recolhidas: 2 ml/tubo em 51 tubos ;
 g) Vazão: 0,5 ml/min ;
 h) Amostra: $50 \mu\text{l}$ de $^{51}\text{Cr(VI)}$, porção diluída com água destilada.

Ref: 10.039 cpm		$\bar{B}_g = 143 \text{ cpm}$		
Eluentes	Nº de tubos	Volume (ml)	cpm corrig.de cada espécie	Quantidade (%)
HClO_4 0,05 M	10	20	8581	84,44
HClO_4 0,1 M	10	20	91	0,90
HClO_4 1 M	10	20	160	1,57
HClO_4 4 M	10	20	1087	10,70
HCl 5 M	10	20	105	1,03
Resina	1	0,6 ml de resina mais 1,4 ml de água destilada.	138	1,36

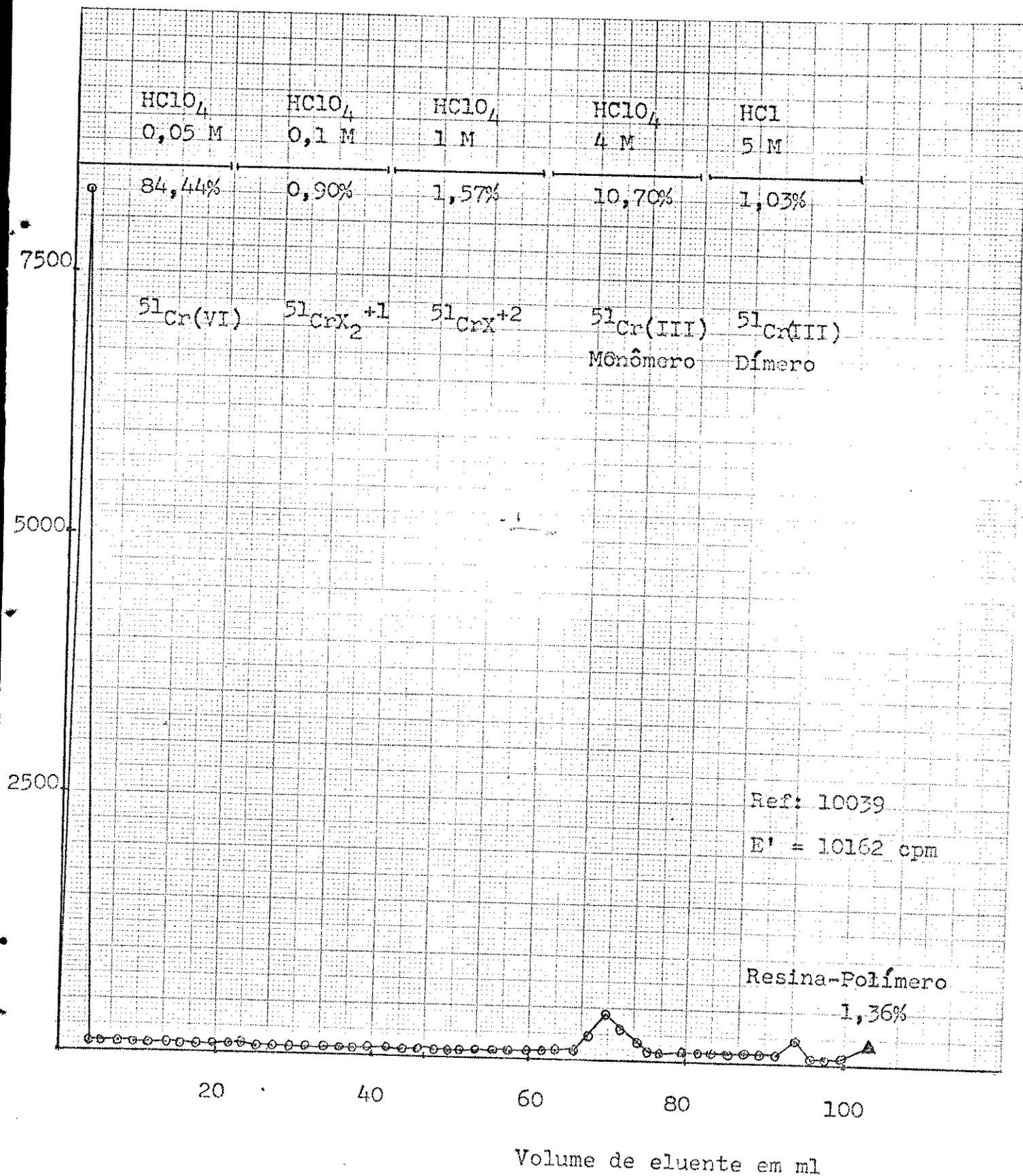


Fig. 28 -- Cromatograma de $^{51}\text{Cr(VI)}$ diluído em água, apenas destilada em 24 horas.

5. Análise de $^{51}\text{Cr(VI)}$ por método auxiliar.

O método de precipitação, descrito no capítulo III, foi utilizado para comparar os resultados obtidos pelos cromatogramas de $^{51}\text{Cr(VI)}$ preparado, comprovando desta maneira os resultados obtidos nas análises cromatográficas. Esta mesma parcela de $^{51}\text{Cr(VI)}$, analisada pelo sistema cromatográfico, forneceu 98,0 % de $^{51}\text{Cr(VI)}$ antes e 97,9 % após a diluição com água tratada com carvão ativo. Os resultados do método de precipitação para a parcela 1 depois de diluída com água tratada com carvão ativo, são apresentados na tabela 11.

Deve-se evidenciar que a precipitação separa apenas as duas espécies de cromo: $^{51}\text{Cr(VI)}$ e a somatória das espécies consideradas como $^{51}\text{Cr(III)}$.

Tabela 11 - Análise da 1ª parcela de $^{51}\text{Cr(VI)}$ pela precipitação usando $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Referência 8024 cpm			$\bar{B}_g = 71$ cpm		
TUBO 01			TUBO 02		
	cpm	cpm corrig.		cpm	cpm corrig.
precipitado	7839	7768	precipitado	7895	7824
sobrenadante	232	161	sobrenadante	240	169
Contagem total = 7929 cpm			Contagem total = 7993 cpm		
$^{51}\text{Cr(VI)}$	98,0 %		$^{51}\text{Cr(VI)}$	97,9 %	
$^{51}\text{Cr(III)}$	2,0 %		$^{51}\text{Cr(III)}$	2,1 %	

6. Estudo da estabilidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em meio ácido, como função da vazão da fase móvel.

Após os testes do sistema cromatográfico, com bom êxito e precisão nos resultados, iniciaram-se experiências cujas finalidades eram comparar a redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ para $^{51}\text{Cr(III)}$, efetuada pelo sistema (destacando a resina), modificando parâmetros importantes para estabelecer relações entre concentração de ácido, vazão, temperatura e tempo de residência. Vale lembrar, com referência a esses dados, que pouco existe de bibliografia capaz de indicar as possíveis reações e os mecanismos envolvidos nelas.

Os experimentos efetuados para avaliar as percentagens de espécie de $^{51}\text{Cr(VI)}$, convertidas para $^{51}\text{Cr(III)}$, quando em contato com o meio ácido e a resina, foram realizados, utilizando os seguintes parâmetros:

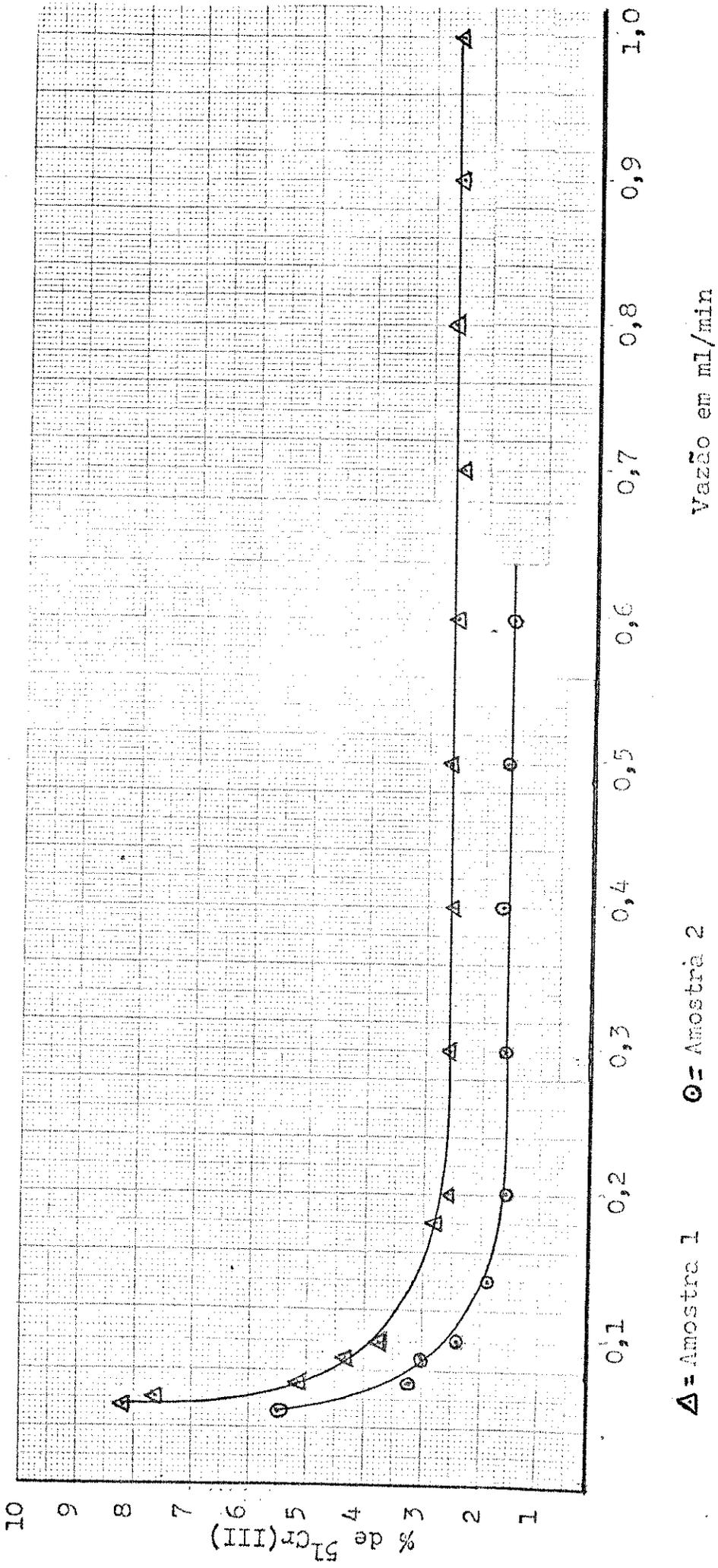
- a) Resina: Bio-Rad AG X8 (100-200 Mesh), pré-tratada;
- b) Forma de resina: H^+ ;
- c) Volume da resina: $0,6 \text{ cm}^3$;
- d) Eluente: HClO_4 , $0,01 \text{ M}$;
- e) Temperatura: $20^\circ\text{C} \pm 1$;
- f) Frações recolhidas: 2 ml/tubo em 03 tubos;
- g) Vazão: variável de $0,05 \text{ ml/min}$ a 1 ml/min ;
- h) Amostra: $50 \mu\text{l}$ de $^{51}\text{Cr(VI)}$, porção diluída com água tratada com carvão ativo.

Nestas análises, utilizou-se apenas a eluição de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e as demais espécies retidas na resina são consideradas $^{51}\text{Cr(III)}$.

Os resultados destas experiências, aplicadas a duas parcelas de $^{51}\text{Cr(VI)}$, são apresentados na tabela 12 e figura 29.

Tabela 12 - Efeito da vazão no $^{51}\text{Cr(VI)}$

Vazão (ml/min)	Parcela 01			Parcela 02		
	cpm corrig eluato	cpm corrig resina	% $^{51}\text{Cr(III)}$	cpm corrig eluato	cpm corrig resina	% $^{51}\text{Cr(III)}$
0,05	34375	2998	8,0	15085	861	5,4
0,06	34612	2888	7,7	14311	519	3,5
0,07	36314	1919	5,0	14022	488	3,3
0,08	37348	1752	4,5	15255	465	3,0
0,09	35867	1663	4,4	15407	493	3,1
0,10	36800	1450	3,8	-	-	-
0,14	-	-	-	15620	384	2,4
0,18	36846	1054	2,8	-	-	-
0,20	37192	958	2,5	15531	285	1,8
0,30	38483	1049	2,7	15672	258	1,6
0,40	38754	962	2,4	14607	233	1,6
0,50	36977	1052	2,8	14275	225	1,6
0,60	35567	933	2,6	14216	234	1,6
0,70	38293	930	2,4	-	-	-
0,80	36732	1018	2,7	-	-	-
0,90	36078	929	2,5	-	-	-
1,00	36543	937	2,5	-	-	-



Δ = Amostra 1 \circ = Amostra 2

Fig. 29 - Concentração de $^{51}\text{Cr(III)}$, em função da vazão de eluente (HClO_4 , 0,01 M).

Como mostram os resultados, as vazões ideais para uma boa análise de rotina estão compreendidas entre 0,3 ml/min e 1,0 ml/min, sendo que, em vazões menores, mostra nitidamente a redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ a $^{51}\text{Cr(III)}$, durante a passagem pela coluna.

Alguns fluxos maiores foram testados, mas os resultados não permaneceram reprodutivos, talvez devido à quantidade de resina na coluna cromatográfica, favorecendo ao deslocamento da resina dentro da coluna. Por esta razão, não se devem utilizar fluxos maiores, sob pena de comprometer os resultados obtidos.

7. Estudo da estabilidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em meio ácido como função do contato com a resina.

Para estender o estudo do efeito, evidenciado na seção anterior, de contato de $^{51}\text{Cr(VI)}$, como função do tempo, com a resina, foram efetuadas algumas experiências da seguinte maneira:

- a) injetou-se a amostra na coluna e desligou-se a bomba, deixando que a amostra ficasse retida na resina em contato com o eluente (ácido) por vários intervalos de tempo;
- b) Após este tempo, utilizou-se fluxo de 0,3 ml/min, considerado bom nas análises anteriores, para eluir o $^{51}\text{Cr(VI)}$ da resina. A partir do momento em que era ligada a bomba, não deveria ocorrer mais redução, pois o tempo de contato com a resina passaria a ser pequeno, em função do fluxo.

Os parâmetros usados para este estudo da função do tempo de contato foram:

- a) Resina: Bio-Rad AG X8 (100-200 Mesh), pré-tratada;

- b) Forma de resina: H^+ ;
- c) Volume da resina: $0,6 \text{ cm}^3$;
- d) Eluente: $HClO_4$, $0,01 \text{ M}$;
- e) Frações recolhidas: 2 ml/tubo em 03 tubos;
- f) Vazão: $0,3 \text{ ml/min}$;
- g) Amostra: $50 \mu\text{l}$ de $^{51}\text{Cr(VI)}$, porção diluída com água tratada com carvão ativo.

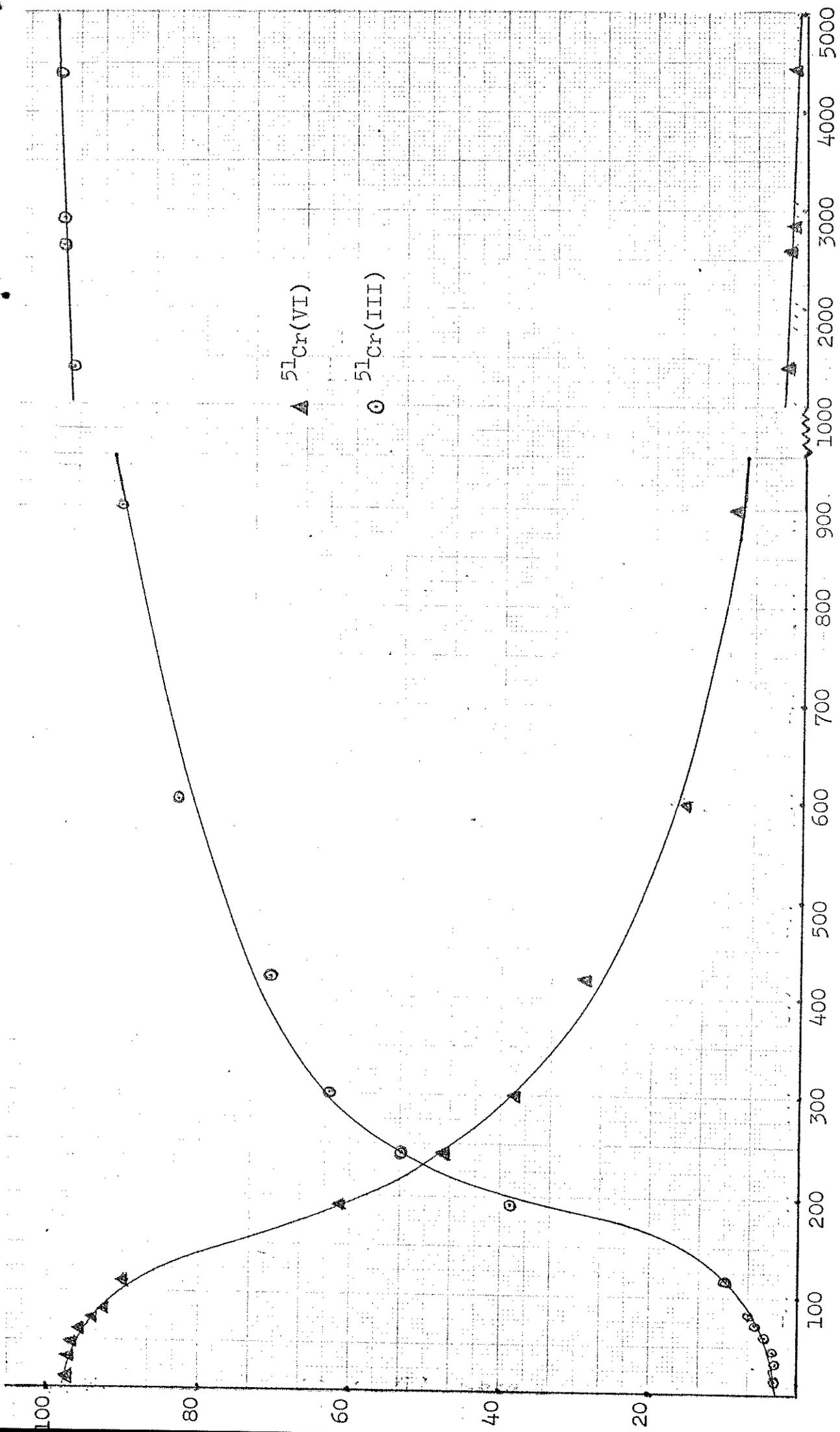
Estas experiências foram realizadas sem controle de temperatura da coluna. Torna-se necessário considerar que, embora os resultados tenham sido obtidos em dias em que a temperatura ambiente estava mais ou menos constante, nas experiências de mais longo tempo, as temperaturas diminuíram sensivelmente à noite, provocando um ligeiro desvio nos resultados.

Os resultados com respeito à redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em função do tempo de contato com a resina são apresentados na tabela 13 e figura 30.

Nesta seção mostra que, mesmo em baixa concentração de ácido, com o decorrer do tempo todo o $^{51}\text{Cr(VI)}$ é convertido para $^{51}\text{Cr(III)}$, chegando a quase 100%.

Tabela 13 - Redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$, em função do tempo de contato com a resina na forma ácida.

Tempo de contato (min)	cpm corrig. eluato	cpm corrig. resina	% $^{51}\text{Cr(VI)}$	% $^{51}\text{Cr(III)}$
20	38483	1049	97,4	2,6
30	37192	958	97,5	2,5
34	36846	1054	97,2	2,8
60	36800	1450	96,2	3,8
67	35867	1663	95,6	4,4
75	37348	1752	95,5	4,5
120	34375	2998	93,0	8,0
180	23852	14681	61,9	38,1
240	17357	19573	47,0	53,0
300	14190	23350	37,8	62,2
420	10000	29855	25,1	74,9
600	6217	31783	16,4	83,6
900	3489	34354	9,2	90,8
1440	761	37272	2,0	98,0
2880	573	37651	1,5	98,5
4320	360	35589	1,0	99,0



Tempo de retenção em segundo

Fig. 30 - Redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ para $^{51}\text{Cr(III)}$, como função de tempo de contato com a resina

8. Estudo da estabilidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em meio ácido como função do pH.

Neste estudo, modificou-se o pH do HClO_4 entre 1 e 5, utilizando estas soluções como eluentes em cada série de análise.

Os parâmetros usados para o estudo da função concentração do ácido como redutor de $^{51}\text{Cr(VI)}$ durante a eluição são:

- a) Resina: Bio-Rad AG X8 (100-200 Mesh), pré-tratada ;
- b) Forma de resina: H^+ ;
- c) Volume de resina: $0,6 \text{ cm}^3$;
- d) Eluentes: HClO_4 nas concentrações 10^{-1} M , 10^{-2} M , 10^{-3} M , 10^{-4} M , 10^{-5} M ;
- e) Temperatura: $24^\circ\text{C} \pm 1$,
- f) Frações recolhidas: 2 ml/tubo em 03 tubos;
- g) Vazão: 0,05 ml/min;
- h) Amostra: 50 μl de $^{51}\text{Cr(VI)}$, porção diluída com água tratada com carvão ativo, contendo 98,0 % de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e 2,0 % de $^{51}\text{Cr(III)}$.

As análises foram realizadas mantendo a temperatura em torno de $24^\circ\text{C} \pm 1$, utilizando um banho termostaticado e a coluna com circulador de água, que favoreceu para que os resultados não apresentassem desvios consideráveis.

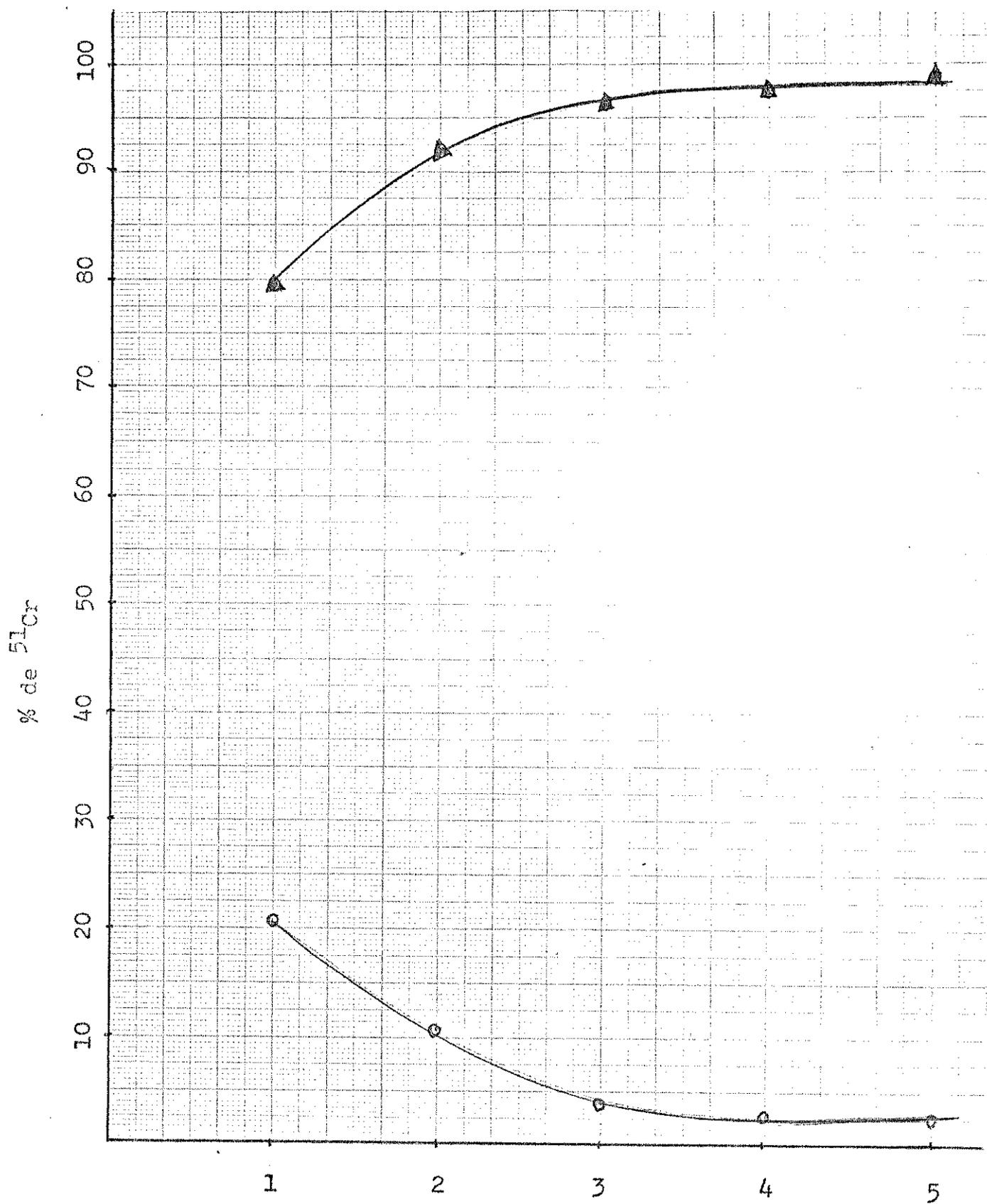
Torna-se necessário lembrar que em vazão de 0,05 ml/min ocorre uma redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$, como foi relatada na secção 6.

Porém esta vazão foi escolhida para melhor mostrar os possíveis efeitos da mudança do pH.

Os resultados, tabela 14 e figura 31, mostram que quanto menor a concentração do ácido, menor a quantidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$ reduzido a $^{51}\text{Cr(III)}$. Em pH 5 praticamente não existiu redução, lembrando que nesta concentração a amostra de $^{51}\text{Cr(VI)}$ apresentava inicialmente 98,0 %. Apesar da consideração de que a resina está também na forma ácida, ela não apresentou estas características.

Tabela 14 - Estabilidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em meio ácido como função do pH.

Molaridade do HClO_4 .	pH do eluente	cpm corrig. eluato	cpm corrig. resina	% $^{51}\text{Cr(VI)}$	% $^{51}\text{Cr(III)}$
10^{-5}	5	9090	210	97,8	2,2
10^{-4}	4	7823	221	97,3	2,7
10^{-3}	3	8685	350	96,1	3,9
10^{-2}	2	6999	840	89,3	10,7
10^{-1}	1	7910	2022	79,6	20,3



▲ % de $^{51}\text{Cr(VI)}$
○ % de $^{51}\text{Cr(III)}$

pH do eluente

Fig. 31 - Redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em função do pH.

9. Estudo da estabilidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em meio ácido como função da temperatura

Para esta série de experiências, usaram-se dois banhos termostatzados, acoplados à coluna cromatográfica, sendo que, para temperaturas acima de 25°C , utilizou-se um banho aquecido e, para temperaturas abaixo de 25°C , utilizou-se um banho resfriador, onde a menor temperatura foi 2°C .

Durante estas análises, utilizou-se duas vazões e duas concentrações de HClO_4 como eluente. Os parâmetros usados foram:

- a) Resina: Bio-Rad AG X8 (100-200 Mesh), pré-tratada;
- b) Forma de resina: H^+ ;
- c) Volume de resina: $0,6 \text{ cm}^3$;
- d) Eluentes: HClO_4 , $0,1 \text{ M}$ (tabela 15a e figura 32a) ;
 HClO_4 , $0,01 \text{ M}$ (tabela 15b e figura 32b) ;
- e) Temperatura: variável termostatzada de 2°C a 60°C ;
- f) Frações recolhidas: 2 ml/tubo em 03 tubos;
- g) Vazões: $0,05 \text{ ml/min}$ (tabela 15a e figura 32a) ;
 $0,3 \text{ ml/min}$ (tabela 15b e figura 32b) ;
- h) Amostra: $50 \mu\text{l}$ de $^{51}\text{Cr(VI)}$, porção diluída com água tratada com carvão ativo, contendo 98,5 % de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e 1,5% de $^{51}\text{Cr(III)}$.

Estes resultados, tabelas 15 a e b, figuras 32 a e b, mostram que em temperaturas perto da ambiente, ocorre uma variação muito grande na formação de $^{51}\text{Cr(III)}$, mostrando nitidamente que não se consegue fazer uma separação sem controle de temperatura.

Tabela 15 - Estabilidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em meio ácido como função da temperatura.

(a) Eluente: HClO_4 0,1 M

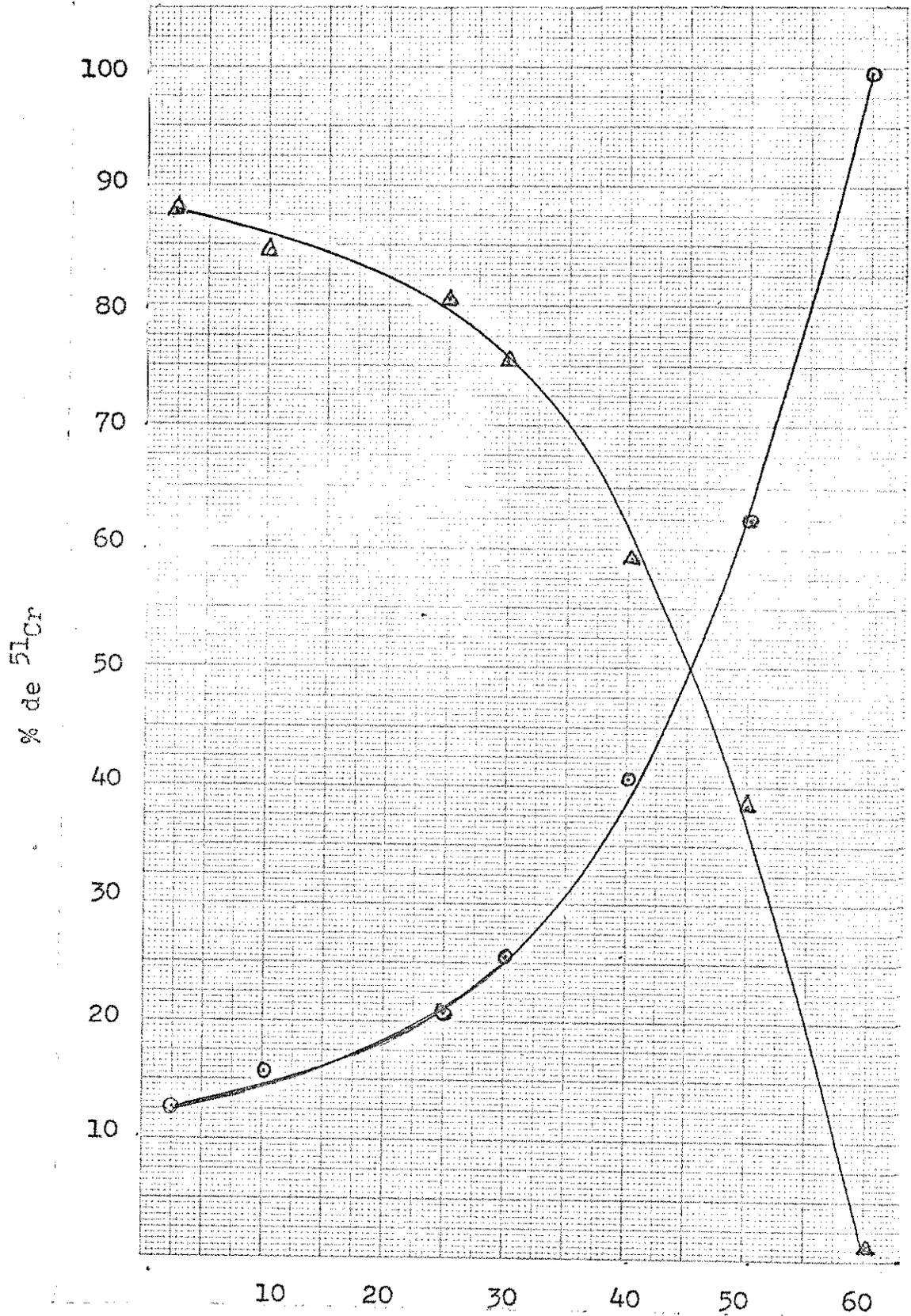
Vazão: 0,05 ml/min

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	cpm corrig. eluato	cpm corrig. resina	% $^{51}\text{Cr(VI)}$	% $^{51}\text{Cr(III)}$
2	8422	1142	88,1	11,9
10	8298	1616	84,0	16,3
25	7330	1793	80,4	19,6
30	6006	1975	75,3	24,7
40	5078	3650	58,2	41,8
50	3194	5211	38,0	62,0
60	113	8687	1,3	98,7

(b) Eluente: HClO_4 0,01 M

Vazão: 0,3 ml/min

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	ctg. corrig. em 5 minutos eluato	ctg. corrig. em 5 minutos resina	% $^{51}\text{Cr(VI)}$	% $^{51}\text{Cr(III)}$
2	10188	166	98,4	1,6
10	10048	184	98,2	1,8
20	9800	200	98,0	2,0
40	10340	2087	83,2	16,8
60	10541	6461	62,0	38,0



△ % de $^{51}\text{Cr(VI)}$

○ % de $^{51}\text{Cr(III)}$

Temperatura °C

Fig. 32 a - Redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em função da temperatura
Eluente: HClO_4 0,1 M ; vazão 0,05 ml/min

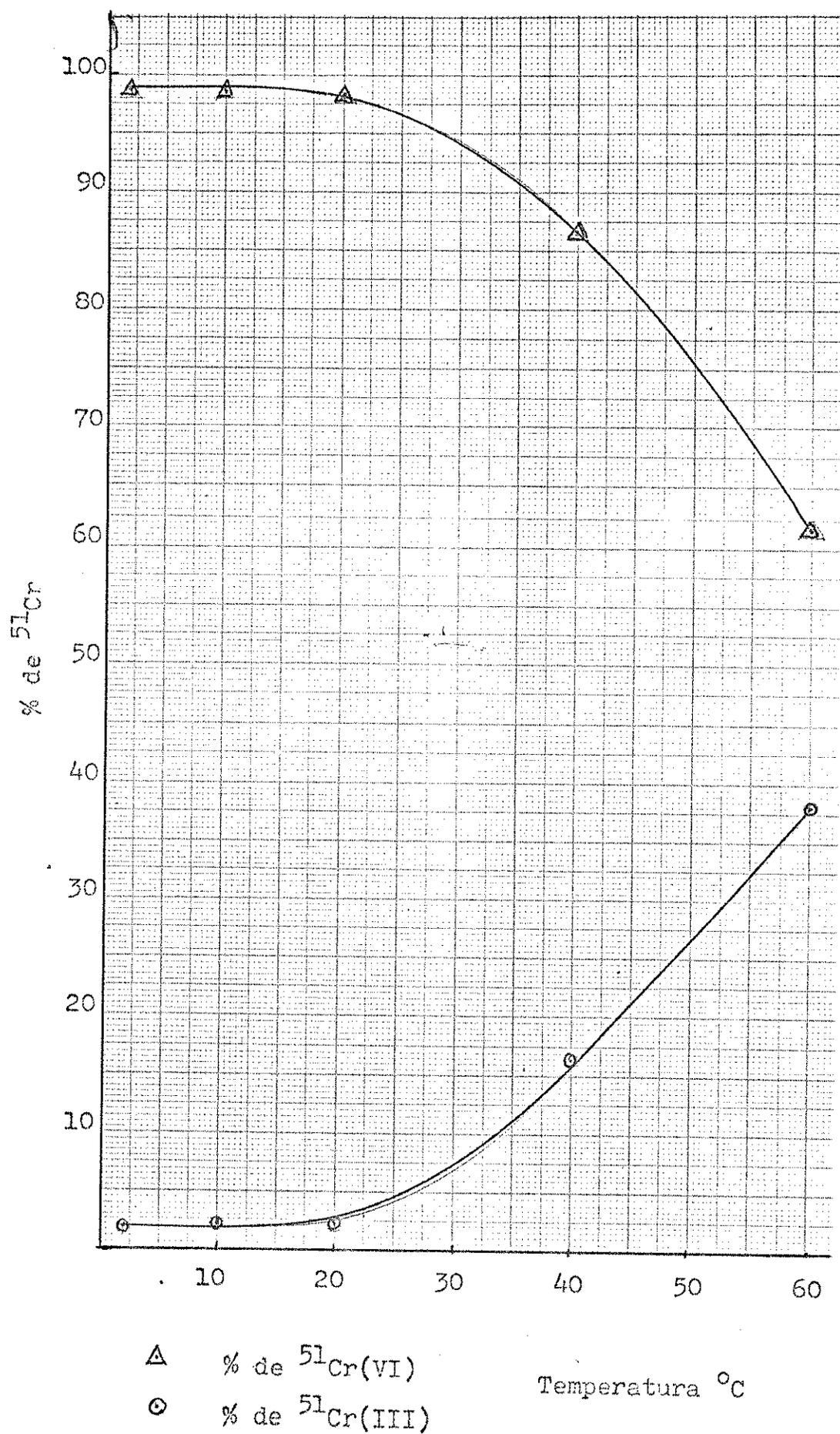


Fig. 32 b - Redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em função da temperatura.
Eluente: HClO_4 0,01 M; vazão 0,3 ml/min

10. Estudo da estabilidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$, em função da vazão, utilizando a resina na forma Na^+ .

Para esta série de experiências, tratou-se a resina com NaOH e, depois lavamô-la com água até que o pH ficasse aproximadamente em torno de 9. O eluente utilizado foi água bidestilada tratada com carvão ativo.

Os parâmetros usados foram:

- a) Resina: Bio-Rad AG X8 (100-200 Mesh), pré-tratada;
- b) Forma de resina: Na^+ ;
- c) Volume de resina: $0,6 \text{ cm}^3$;
- d) Eluente: água bidestilada, tratada com carvão ativo;
- e) Temperatura: $23^\circ\text{C} \pm 1$ termostaticada;
- f) Frações recolhidas: 2 ml/tubo em 03 tubos;
- g) Vazão: variável de 0,05 ml/min a 0,4 ml/min ;
- h) Amostra: $50 \mu\text{l}$ de $^{51}\text{Cr(VI)}$, porção diluída com água tratada com carvão ativo, contendo 98,5 % de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e 1,5% de $^{51}\text{Cr(III)}$.

Os resultados são apresentados na tabela 16 e figura 33.

Com resina na forma Na^+ , o $^{51}\text{Cr(III)}$ que existia na amostra passava para $^{51}\text{Cr(VI)}$, em vazões menores do que 0,3 ml/min. Por esta razão, tudo leva a crer que nestas condições ocorre oxidação de $^{51}\text{Cr(III)}$ para $^{51}\text{Cr(VI)}$. Podemos concluir também que, em vazões acima de 0,3 ml/min, a concentração de $^{51}\text{Cr(III)}$ que existe na amostra inicial não é modificada.

Tabela 16 - Estabilidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$, usando resina na forma Na^+ , com eluente neutro.

Vazão (ml/min)	cpm corrig. eluato	cpm corrig. resina	% $^{51}\text{Cr(VI)}$	% $^{51}\text{Cr(III)}$
0,05	11106	34	99,7	0,3
0,07	15143	98	99,4	0,6
0,09	14839	135	99,1	0,9
0,10	13897	165	99,8	1,2
0,20	13493	198	98,5	1,5
0,30	13278	191	98,6	1,4
0,40	12995	205	98,5	1,5

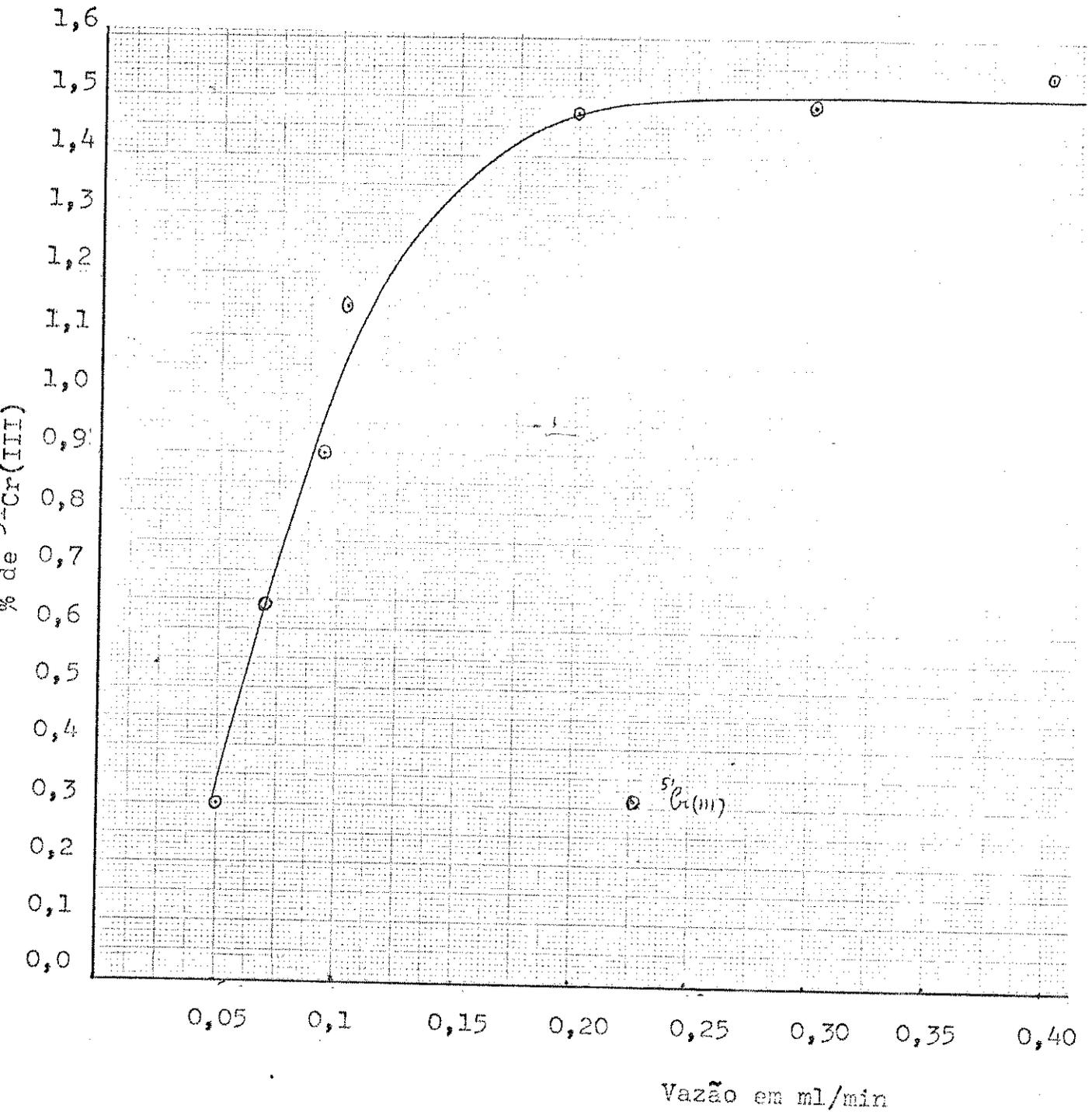


Fig. 33 - Estabilidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$, usando resina na forma Na^+ , como função de vazão, eluindo com água destilada tratada com carvão ativo.

11. Estudo da estabilidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$, em função da temperatura, utilizando resina na forma Na^+ .

Para estas experiências, tratou-se a resina com NaOH e, depois lavamô-la com água até que o pH ficasse aproximadamente em torno de 9. O eluente utilizado foi água bidestilada, tratada com carvão ativo.

Os parâmetros usados foram:

- a) Resina: Bio-Rad AG X8 (100-200 Mesh), pré-tratada;
- b) Forma de resina: Na^+ ;
- c) Volume de resina: $0,6 \text{ cm}^3$;
- d) Eluente: água bidestilada com carvão ativo;
- e) Temperaturas: $8^\circ\text{C} \pm 1$ e $60^\circ\text{C} \pm 1$;
- f) Frações recolhidas: 2 ml/tubo em 03 tubos;
- g) Vazão: $0,3 \text{ ml/min}$;
- h) Amostra: $50 \mu\text{l}$ de $^{51}\text{Cr(VI)}$, porção diluída com água tratada com carvão ativo contendo 98,5 % de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e 1,5 % de $^{51}\text{Cr(III)}$.

Os resultados apresentados na tabela 17 mostram que em temperatura baixa (8°C) a identidade inicial de $^{51}\text{Cr(VI)}$ se mantém constante, enquanto que a 60°C a pequena quantidade de $^{51}\text{Cr(III)}$ existente inicialmente é oxidada para $^{51}\text{Cr(VI)}$. Observou-se também que a resina a 60°C apresentava pequenas bolhas em toda sua extensão.

Tabela 17 - Estabilidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$, em função da temperatura, utilizando resina na forma Na^+ .

(a)

8° C				
	cpm corrig. eluato	cpm corrig. resina	% $^{51}\text{Cr(VI)}$	% $^{51}\text{Cr(III)}$
1ª amostra	10132	123	98,8	1,2
2ª amostra	10067	133	98,7	1,3
3ª amostra	10342	157	98,5	1,5

(b)

60° C				
	cpm corrig. eluato	cpm corrig. resina	51 % Cr(VI)	51 % Cr(III)
1ª amostra	9800	59	99,4	0,6
2ª amostra	10315	52	99,5	0,5
3ª amostra	9700	39	99,6	0,4

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

1. Bomba Peristáltica.

A Bomba Peristáltica construída pode ser usada normalmente como qualquer outra bomba de mesma finalidade, com resultados compatíveis com os objetivos deste trabalho; é bom lembrar que quando se usou uma fonte estabilizadora acoplada ao equipamento a sua reprodutibilidade aumentou sensivelmente, diminuindo a possibilidade de erro.

Devido à maneira de ventilação, o equipamento poderá ser usado para análises de longos períodos, sem comprometer o equipamento, nem modificar o fluxo. Este equipamento permaneceu em funcionamento por 8 (oito) horas diárias, durante todo período experimental.

2. Válvula de Injeção.

A válvula de injeção poderá ser usada apenas para reagentes inorgânicos, observando que a mesma foi construída em acrílico, sendo sensível a solventes orgânicos. O mesmo pode ser desen

volvido para outras finalidades, utilizando material diferente na construção do corpo da válvula.

A finalidade desta válvula foi comprovada com injeção de volumes constantes de amostra (ordem de μ 1). A facilidade com que a mesma é utilizada contribui para diminuir sensivelmente a possibilidade de erro, não deixando que parte da amostra se perca nas paredes do recipiente durante uma análise, devido ao fato que o material injetado possui um volume bastante pequeno.

Durante o período das análises, a válvula apresentou tam bém grande eficiência nas ligações de suas partes, não oferecendo qualquer vazamento durante a operação da mesma.

3. Coluna Cromatográfica

A coluna cromatográfica, com circulação de água de temperatura controlada, construída em vidro pirex, facilitou a realização dos experimentos, ficando evidenciado que a temperatura constante facilita a reprodutibilidade dos resultados, levando a crer que qualquer análise que envolva separação de cromo em resina da troca catiônica em meio ácido deve ser efetuada com controle de temperatura.

4. Estudos do efeito de vários parâmetros de análise na estabilidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$

Utilizou-se o equipamento desenvolvido para realização de experiências na verificação da estabilidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$ frente à resina da troca catiônica, utilizando eluentes ácido e neutro.

Na primeira parte das experiências, procurou-se evidenciar o efeito da vazão na redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em meio ácido. Estas análises foram verificadas usando vazões de 0,05 ml/min a 1 ml/min. Alguns testes em fluxos maiores foram efetuados e, devido à pequena quantidade de resina existente na coluna, começou a deslocar-se fragmentos da resina, dificultando a reprodutibilidade dos resultados. Por esta razão acreditou-se que, com uma quantidade de resina maior, os fluxos maiores que 1 ml possam ser utilizados.

Os resultados (figura 29 e tabela 12) estabelecem que as melhores vazões para realização da análise são de 0,3 ml/min a 1 ml/min, podendo realizar análises de rotina com grande eficiência.

Na próxima etapa, analisamos a redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ para $^{51}\text{Cr(III)}$, variando a concentração do ácido. Para realizar essas experiências, utilizou-se uma vazão de 0,05 ml/min, com o intuito de achar os resultados. Foi observado que a atuação da resina na forma ácida, como agente redutor, não é tão grande como se esperava, mostrando nitidamente que quanto se usa apenas água a vazões baixas, a redução é praticamente nula.

Em sequência, manteve-se a concentração ácida do eluente e uma vazão de 0,05 ml/min, variando a temperatura em sistema controlado por banho termostaticado, conseguindo resultados reprodutíveis, o que não acontece quando realizamos experiências em temperatura ambiente oscilando entre 18 e 25°C. Fica portanto evidenciado que controle da temperatura é fundamental para realização de separação das espécies de cromo em resina da troca catiônica.

Mudou-se a resina para a forma Na^+ pelo tratamento com NaOH e, usando água como eluente, concluiu-se que ocorria oxidação da quantidade mínima de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$, em vazão variando de 0,05 ml/min até 0,3 ml/min. Em fluxos maiores, as quantidades das espécies $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ e $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ eram mantidas sem alteração, mostrando que a resina na forma Na^+ pode ser usada para separação das espécies de ^{51}Cr com vazões acima de 0,3 ml/min, devido ao tempo mínimo de contato da amostra com a resina na forma básica.

Para complementar os resultados experimentais utilizou-se a resina na forma Na^+ em três temperaturas: 8, 24 e 60°C. Verificou-se que, mesmo em vazão de 0,3 ml/min, em temperatura elevada ocorria oxidação de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ para $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$, aparecendo em toda extensão da resina bolhas de gás.

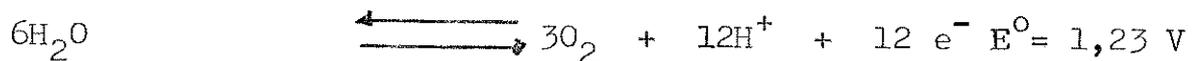
Na temperatura de 8°C, a concentração de $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ injetada no sistema permaneceu constante, mostrando que, em temperaturas menores, a atividade da resina se reduz, lembrando que o eluente é neutro.

Nas seções 6 e 8, os resultados não conferem, porque coloca em choque resultados relacionados com a temperatura, podendo ser observado que, na seção 6 os resultados foram obtidos em temperatura ambiente, aproximadamente 20°C (± 1) enquanto que na seção 8 os resultados foram obtidos usando banho termostaticado na temperatura de 24°C (± 1).

Embora em vazões oscilando entre 0,3 ml/min e 1 ml/min, os resultados sejam bastante reprodutivos, mostrando que a estabilidade de $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ depende muito do tempo de contato da amostra com o eluente e também com a resina.

5. Reação Eletroquímica

Durante a realização das experiências com a resina ácida, formou-se na parte superior da resina uma pequena bolha de gás, a qual presume-se que seja oxigênio proveniente da semi-reação da água, como tem sido proposto por outros autores (19, 40a), possibilitando portanto um possível mecanismo eletroquímico para a redução do cromo em meio ácido, como mostra as semi-reações apresentadas abaixo:



$$\Delta E^\circ = E^\circ (\text{oxidante}) - E^\circ (\text{reductor})$$

$$\Delta E^\circ = + 0,10\text{ V} \quad (\text{espontânea})$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ACKERHALT, R., COLLINS, C. H. e COLLINS, K.E., Radiochim. Acta 14, 49(1970).
- 2 - ALLEN, H.E., MATSON, W.R. e MANCY, K., J. Water Pollut Control Fed. 42, 573 (1970).
- 3 - AMOS, M.D. BENNETT, P.A., BRODIE, K.G., LUNG, P.W.Y. e MATOUSEK, J.P., Anal. Chem. 43, 211(1971).
- 4 - ANDRADE, J.C.de, "Efeitos Térmicos e Radiolíticos em cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr ", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, (1980).
- 5 - ANDRADE, J.C.de, COLLINS, K.E., Quím. Nova 4, 89 (1981).
- 6 - ANON. Princeton applied research application note, AN - 108 (1972).
- 7 - ARDON, M. e PLANE, R.A., J. Am. Chem. Soc. 81, 3197 (1959).
- 8 - ARDON, M. e LINENBERG., J. Phys. Chem. 65, 1443(1961).
- 9 - BASSET, J., DENNEY, R.C., JEFFERY, G.H., MENDHAM, J., "Análise Inorgânica Quantitativa, Guanabara Dois. S.A., 4.ed., Rio de Janeiro, RJ, (1981).
- 10- BATLEY, G.E. e MATOUSEK, J.P., Anal. Chem. 52, 1570 (1980).
- 11- BAUSE, D.E., e PATTERSON, H.H., Anal. Chem. 51, 2289 (1979).
- 11a - BERGAMIN, H. Fº., ZAGATTO, F. J., KRUG e REIS, B. F., Anal. Chim. Acta, 101, 17 (1978).
- 12- BJERRUM, N., Z. Physik. Chem. 73, 724 (1910).
- 13- BROOKS, R.R., PRESLEY, B.J. e KAPLAN, C.R., Talanta 14, 809 (1967).
- 14- BURREL, D.C, Anal. Chim. Acta 38, 447(1968).
- 15- CARRONDO, M. J.T., LESTER, J.N. e PERRY, R., Anal. Chim. Acta 111, 291 (1979).
- 16- COLLINS, C.H., COLLINS, K.E., e ACKERHALT, R.E., J. Radioanal. Chem. 8, 263 (1971).
- 17- COLLINS, C.H., LANÇAS, F.M., ANDRADE, J.C.de e COLLINS, K.E., Quím. Nova 2, 4 (1979).

- 18- COLLINS, K.E., COLLINS, C.H., YANG, M., KE, C., LO, J. e YEH, S., J. Radional. Chem. 10, 197 (1972).
- 19- COLLINS, K.E., e ARCHUNDIA, C., Int. J. Appl. Radiat. Isotop. 35, 910 (1984).
- 20- COTTON, F.A. e WILKINSON, G., "Advanced Inorganic Chemistry", 3th ed., Interscience Publishers, New York, p. 830 (1972).
- 21- CRASTON, R.E. e MURRAY, J.W., Anal. Chem. Acta. 99, 275 (1978).
- 22- DAVIDSON, I. W.F. e SECREST, W.L., Anal Chem. 44, 1819(1972).
- 23- DEHM, R.L. DUNN, W.G. e LODER, E.C., Anal Chem. 33, 607(1961).
- 24- DEPTULA, C., J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 1309(1968).
- 25- EARLEY, J.E. e CANNON, R.D., "Transition Metal Chemistry", Vol.1 ed. Carlin R.L., Marcel Dekker, Inc., New York, p.33(1965).
- 26- ELDERFIELD, H., Earth Planet. Sci. Lett. 9, 10 (1970).
- 27- FINHOLT, J.E., "Chemistry of Some Hydrolysed Cr(III) Polymers" Tese de Doutorado, Universidade de California, Berkeley , UCRL Rep. nº 8876 (1960).
- 28- FINHOLT, J.E., THOMPSON, M.E. e CONNICK, R.E., Inorg. Chem. 20, 4151 (1981).
- 29- FISZMAN, M., PFEIFFER, W.C., e CARBONELL, N., An. Acad. Brasil. Ciênc. 53, 275 (1981).
- 30- FLORENCE, T.M., J. Electroanal. Chem. 26, 293 (1970).
- 31- FLORENCE, T.M., Proc. R. Aust. Chem. Inst. 39, 211 (1972).
- 32- FLORENCE, T.M., J. Electroanal. Chem. 27, 273 (1970).
- 33- FLORENCE, T.M., J. Electroanal. Chem. 35, 237 (1972).
- 34- FLORENCE, T.M. e BATLEY, G.E., CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 9 , 219 (1980).
- 35- FLORENCE; T.M., Talanta 29, 345 (1982).
- 36- FRIEDLANDER, G., KENNEDY, J.W. e MILLER, J.M., "Nuclear and Radiochemistry", 3th ed., JOHN WILEY e SONS Inc., New York (1965).
- 37- FUJIWARA, K., TODA, S., FUWA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn. 54 , 3209 (1981).

- 38- FWPCA Water quality criteria, Report of the National Technical Advisory Committee to the Secretary of the Interior (Federal Water Pollution Control Administration, Washington, D.C.) (1968).
- 39- GUTLICH, P. e HARBOTTLE, G., Radiochim. Acta 5, 70 (1966).
- 40- GUTLICH, P., FROHLICH, K. e ODAR, S., J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 307 (1971).
- 40a - HAIGHT, G.P.; RICHARDSON, D.C. e COBURN, N.H.; Inorg. Chem. 3, 1777 (1964).
- 41- HARBOTTLE, G., J. Chem. Phys. 22, 1083 (1954).
- 42- HIRASHIMA, N. e TAKASHIMA, Y., Talanta 30, 523 (1983).
- 43- GALETEAU, Y., J. Cromatog. 19, 208 (1965).
- 44- GREEN, J. HARBOTTLE G. e MADDOCK, A., Trans. Faraday Soc. 49, 1413 (1953).
- 45- JONG, G. J. e BRIN KMAN, U.A.Th., Anal. Chim. Acta 98, 243 (1978).
- 46- KOLACZKOWSKI, R. W. e PLANE, R.A., Inorg. Chem. 3, 332 (1964).
- 47- LASWICK, J. A. e PLANE, R.A., J. Am. Chem. Soc. 81, 3564 (1959).
- 48- LEDERER, C.M. e SHIRLEY, V.S., Editores, "Table of Isotopes", JOHN WILEY and Sons, Inc., 7th ed. New York (1978).
- 49- LUKE, C. L., Anal. Chim. Acta 41, 237 (1968).
- 50- MADDOCK, A. G. e VARGAS, J.E., Trans. Faraday Soc. 57, 992 (1961).
- 51- MAHIEU, B., PRENDEZ, M. e APERS, D., Radiochem. Radioanal. Lett 25, 67 (1967).
- 52- MANNING, D. C. e FERNANDEZ, F., Atom. Absorp Newsl. 9 (3) 65 (1970).
- 53- MUSSARELLI, R.A.A., Anal. Chim. Acta 54, 133 (1971).
- 54- NAKAYAMA, E., KUWAMOTO, T., TSURUBO, S., TOKORO, H. e FUJINAGA, T., Anal. Chim. Acta 130, 289 (1981).
- 55- NAKAYAMA, E., KUWAMOTO, T., TSURUBO, S. e FUJINAGA, T., Anal. Chim. Acta 130, 401 (1981).
- 56- NAKAYAMA, E., KUWAMOTO, T., TOKORO, H. e FUJINAGA, T., Anal. Chim. Acta 131, 247 (1981).

75- WALKER, F. W., KIROUAC, G.J. e ROWRKE, F.M., "Chart of the Nuclides", 12th ed., General Electric Co., Schenectody, NY (1977).

76- ZIRINO, A. e HEALY, M.L., Envir. Sci. Technol. 6, 243 (1972).