AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO SOBRE A DETERMINAÇÃO DE PALÁDIO EM
AMOSTRAS BIOLÓGICAS PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR
ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

CASSIO QUEIROZ CAVALCANTE

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.

Orientadora:
Dra. Mitiko Saiki

SÃO PAULO
2007

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

ESTUDO SOBRE A DETERMINAÇÃO DE PALÁDIO EM
AMOSTRAS BIOLÓGICAS PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR
ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

CASSIO QUEIROZ CAVALCANTE

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.

Orientadora:
Dra. Mitiko Saiki

São Paulo
2007

À minha família

AGRADECIMENTOS

À Dra. Mitiko Saiji, a quem devo a concretização deste trabalho, pela orientação e dedicação contribuindo para a minha formação profissional e pessoal.

À Dra. Marina Beatriz Agostini Vasconcellos, Chefe da Divisão de Pesquisa e Desenvolvimento do CRPq-IPEN, pelo apoio e incentivo para a realização desta dissertação.

Ao Dr. Antônio Carlos Fávero Caíres por ter me mostrado este caminho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), pela possibilidade de realização da pós-graduação.

Ao Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (CRN) do IPEN-CNEN/SP, pela oportunidade concedida para realizar o trabalho experimental.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos e financiamento das atividades acadêmicas envolvidas nesta dissertação.

A Dra. Ivone M. Sato e a Dra. Vera L. R. Salvador do CQMA-IPEN pelas análises pela técnica de fluorescência de raios X.

Aos meus pais, exemplos de vida e familiares, sempre presentes com compreensão, apoio e estímulo durante todo o trabalho.

A Rosana Martins pelo carinho e apoio.

A todos os amigos e integrantes da radioquímica e da física nuclear, pelo auxílio, conselhos, boa convivência e, principalmente, pela sincera amizade.

A todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

ESTUDO SOBRE A DETERMINAÇÃO DE PALÁDIO EM AMOSTRAS BIOLÓGICAS PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

CASSIO QUEIROZ CAVALCANTE

RESUMO

O paládio é um dos elementos do grupo da platina presente em baixos teores na natureza. Nos últimos anos com o crescente uso deste elemento nos catalisadores automotivos e nas investigações para o desenvolvimento de drogas anti-tumorais, as suas determinações tornaram-se de grande interesse.

No presente trabalho foi feito um estudo sobre a determinação de paládio em amostras biológicas e materiais de referência pelo método de análise por ativação puramente instrumental com nêutrons térmicos (INAA) e epitérmicos (ENAA) separadamente, bem como pela ENAA após separação do paládio por meio das técnicas de extração com solventes e de extração em uma coluna de fase sólida. As amostras analisadas no presente estudo foram: material de referência BCR 723 – *Palladium, Platinum and Rhodium in road dust*, material catalisador automotivo do teste de proficiência do CCQM-P63 e amostras de tecido bovino contendo Pd preparadas no laboratório.

As irradiações das amostras e padrão para INAA e ENAA foram realizadas no reator IEA-R1 sob fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $4 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e por um período de 4 h nas irradiações térmicas e de 16 h nas epitérmicas. Depois de adequados tempos de decaimento as medições das atividades gama induzidas das amostras e padrões foram feitas usando um espectrômetro de raios gama constituído de um detector de Ge hiperpuro e eletrônica associada. A concentração de paládio foi calculada pelo método comparativo. O paládio foi medido pelo pico de 88,0 keV do ^{109}Pd localizado numa região do espectro de baixa energia onde ocorre a interferência de picos de raios X, da radiação de freiamento e do efeito Compton do ^{24}Na .

A pré-separação do paládio dos elementos interferentes pelo método de extração com solventes foi feita por meio da extração do complexo formado entre o paládio e a dimetilglioxima em clorofórmio. O método de separação por meio da extração em fase sólida consistiu na retenção do paládio em uma coluna de fase sólida de octadecilsilano,

contendo complexante N,N-dietil-N'-benzoil tiouréia (DEBT) adsorvido e em seguida fazendo a eluição de paládio com etanol. Alíquotas das soluções resultantes da pré-separação, livres de elementos interferentes, foram pipetadas em cápsulas de polietileno e submetidas à ENAA.

A comparação entre os resultados de paládio obtidos por diferentes procedimentos de ativação com nêutrons indicou uma boa concordância e uma boa precisão com desvios padrão relativos variando de 2 a 14%. Os rendimentos de recuperação na pré-separação de paládio variaram de 70,9 a 97,7 % e estes resultados dependem do tipo de matriz e da técnica de pré-separação aplicada.

Os valores de limite de detecção obtidos para análise do tecido muscular bovino foram de 11,0 e 0,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ pelos métodos de INAA e ENAA, respectivamente. Para o caso do material de referência BCR-723 foram obtidos limites de 24,0 e 1,7 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente na INAA e ENAA e estes resultados indicaram que o limite de detecção depende do tipo de matriz analisada. A irradiação com nêutrons epitérmicos permitiu aumento da sensibilidade devido à redução do problema de interferência e além disso a aplicação da separação prévia do paládio seguida de ENAA proporcionou um aumento da sensibilidade quando comparada com ENAA puramente instrumental.

ESTUDO SOBRE A DETERMINAÇÃO DE PALÁDIO EM AMOSTRAS BIOLÓGICAS PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

CASSIO QUEIROZ CAVALCANTE

ABSTRACT

Palladium is one of platinum group elements present in the nature at very low concentrations. However with the use of this element in the automobile catalyzers Pd became a new pollutant. Besides, Pd has been studied in the preparation of new anti-tumour drugs. Consequently, there is a need to determine Pd concentrations in biological and environmental samples.

This study presents palladium results obtained in the analysis of biological samples and reference materials using instrumental thermal and epithermal neutron activation analysis (INAA and ENAA). The solvent extraction and solid phase extraction separation methods were also applied before ENAA. The samples analyzed in this study were, reference material BCR 723–Palladium, Platinum and Rhodium in road dust, CCQM-P63 automotive catalyst material of the Proficiency Test and bovine tissue samples containing palladium prepared in the laboratory.

Samples and palladium synthetic standard were irradiated at the IEA-R1 nuclear research reactor under thermal neutron flux of about $4 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, during a period of 4 and 16 h for INAA and ENAA, respectively. The induced gamma activity of ^{109}Pd to the sample and standard was measured using a hyperpure Ge detector coupled to a gamma ray spectrometer. The palladium concentration was calculated by comparative method. The gamma ray energy of ^{109}Pd radioisotope measured was of 88.0 keV, located in a spectrum region of low energy where occurs the interference of X rays, “bremsstrahlung” radiations, as well as Compton effect of ^{24}Na .

The pre-separation of palladium from interfering elements by solvent extraction was performed using dimethylglyoxime complexant and chloroform as diluent. In the case of the pre separation procedure using solid reversed phase column, the palladium was retained using N,N-diethyl-N'-benzoyl thiourea complexant and eluted using ethanol.

Aliquots of the resulting solutions from the pre-separations, free of interfering elements, were transferred to polyethylene capsules and analyzed by ENAA.

Comparisons of palladium results obtained using different procedures of neutron activations analysis showed good agreement and precision. The relative standard deviations of palladium results varied between 2 and 14 %. The recovery yields obtained in the pre-separation procedure varied from 70.9 to 97.7 %, depending on the matrices analyzed and method of separation.

Detection limits of 11.0 and 0.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ were obtained in the Pd determination in bovine muscle samples by INAA and ENAA, respectively. For reference material BCR-723 road dust detection limits of 24.0 and 1.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ were obtained by INAA and ENAA, respectively. These results indicated that the detection limit depends on the matrix type to be analyzed and the epithermal neutron activation allowed high sensitivity for Pd determination due to the reduction of interferences.

In regards to palladium determination using pre-separation procedures, the detection limit values indicated that the extraction procedure provides higher sensitivity, when compared to purely instrumental ENAA.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Importância da determinação de paládio	10
1.2 Objetivos	11
1.3 Considerações sobre metodologias aplicadas à análise do paládio	11
1.3.1 Métodos de determinação de paládio	11
1.3.2 Métodos de separação química e pré-concentração do paládio	18
2 METODOLOGIA DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS	19
2.1 Métodos radioquímicos	19
2.2 Análise por ativação com nêutrons	19
2.2.1 Vantagens e desvantagens da análise por ativação com nêutrons instrumental	24
2.2.2 Análise por ativação com nêutrons térmicos (INAA) e epitérmicos (ENAA)	24
2.2.3 Análise por ativação após pré-separação ou concentração e análise com separação radioquímica	25
2.2.4 Métodos de separação química aplicados a determinação de paládio	26
3 PARTE EXPERIMENTAL	28
3.1 Amostras analisadas no trabalho	28
3.1.1 Amostras preparadas ou adquiridas	28
3.1.2 Procedimento para preparação das amostras de tecidos bovinos (músculo e fígado) sem e com adição de paládio	29
3.1.3 Determinação das percentagens de perda de peso nas secagens das amostras e dos materiais de referência	32
3.1.4 Soluções padrão utilizadas	33
3.1.5 Preparação dos padrões sintéticos dos elementos	34
3.2 Procedimento para análise por ativação com nêutrons pelo método instrumental	35
3.2.1 Pesagem de materiais para análise	35
3.2.2 Procedimento para as irradiações com nêutrons térmicos e epitérmicos	35

3.2.3 Procedimento para medições das atividades gama	36
3.2.4 Avaliação do limite de detecção	37
3.3 Procedimento para determinação paládio por meio da sua pré-separação seguida de análise por ativação com nêutrons epitérmicos (ENAA)	37
3.3.1 Ensaios preliminares de extração com solvente e extração em fase sólida	37
3.3.1 Procedimento para determinação de paládio em amostras biológicas e no material de referência por meio de pré-separação pela técnica de extração com solvente seguida de ENAA	38
3.3.2 Procedimento para determinação de paládio em amostras biológicas e no material de referência por meio de pré-separação pela técnica de extração em fase sólida ..	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 Ensaios preliminares realizados para análise instrumental por ativação com nêutrons térmicos (INAA) e epitérmicos (ENAA)	42
4.1.1 Análise do material de referência BCR 723 - <i>Road Dust</i>	42
4.1.2 Análise das amostras de tecido animal	43
4.2 Ensaios preliminares para estabelecimento das condições para a pré-separação pelas técnicas de extração	44
4.2.1 Determinação da porcentagem de recuperação de paládio na pré-separação deste elemento pela técnica de extração com solventes	45
4.2.2 Ensaios preliminares de separação pela técnica de extração em fase sólida	45
4.3 Determinações de paládio em amostras biológicas	47
4.3.1 Análise instrumental por ativação com nêutrons térmicos (INAA) e epitérmicos (ENAA)	47
4.3.2 Análise do material catalisador automotivo do CCQM – P63 pelo método instrumental de ativação com nêutrons	50
4.3.3 Determinação de paládio pelo método de ENAA após pré-separação pelas técnicas de extração com solventes e extração em fase sólida	51
4.4 Estudo comparativo entre os resultados da determinação de paládio por diferentes métodos	53
4.5 Comparação entre os limites de detecção de paládio obtidos neste trabalho e valores da literatura	55
5 CONCLUSÕES	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

LISTA DE ABREVIATURAS

3,5-diCl-PADMA	2-(3,5-dicloro-2-piridilazo)-5-dimetilaminoanilina
AAS	Espectroscopia de absorção atômica
ABTR	5-(p-aminobenzilidino)-tiorhodanino
AES	Espectroscopia de emissão atômica
AMTME	1,3-bis-(4-amino-3-mercaptop-1,2,4-triazol-5-il)-mercaptoetano
CCQM	<i>Comité Consultatif pour la Quantité de Matière</i>
DCP-OES	Espectroscopia de emissão óptica por corrente de plasma direta
DEBT	N,N-dietil-N'-benzoil tiourea
DMG	Dimetilglioxima
EC	Calibração externa
EDTA	Ácido etileno diaminotetraacético
ED-XRF	Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia
ENAA	Análise por ativação com nêutrons epitérmicos
GFAAS	Espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite
HPLC	Cromatografia líquida de alto desempenho
HR-ICP-MS	Espectroscopia de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente de alta resolução
ICP-MS	Espectroscopia de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente
ID	Diluição isotópica
INAA	Análise por ativação com nêutrons térmicos instrumental
MTX	Metotrexato
NAA	Análise por ativação com nêutrons
NiS-FA	Sulfeto de níquel, obtido por meio de ensaio de fogo
Pd	Paládio
PGEs	Elementos do grupo da platina
RI	Integral de ressonância
XRF	Espectroscopia de fluorescência de raios X

1 INTRODUÇÃO

1.1 Importância da determinação de paládio

O elemento paládio (Pd) existe em três estados de oxidação: Pd⁰ (metálico), Pd²⁺ e Pd³⁺. É um metal dúctil com algumas propriedades semelhantes ao níquel, ocorre em baixos teores na natureza como os outros elementos do grupo da platina, do qual fazem parte a Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os e Au. O paládio metálico é resistente à maioria dos reagentes, podendo ser dissolvido pela água régia ou pelo ácido nítrico.

Estes elementos do grupo da platina, quando presentes em matrizes biológicas, estão em concentrações muito baixas ou abaixo dos limites de detecção de técnicas analíticas usuais. Conseqüentemente as determinações destes elementos neste tipo de matriz requerem, em geral, uma etapa de pré-concentração ou separação dos interferentes. Devido a este fato, o desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de elementos do grupo da platina tem sido um desafio para muitos pesquisadores.

Do mesmo modo, tem aumentado o interesse pelas determinações de platina, Rh e paládio pelas indústrias, e nas pesquisas da área do meio ambiente e das ciências médicas.

O paládio se tornou um novo contaminante a ser analisado em amostras ambientais devido à introdução de catalisadores, para conversão do monóxido de carbono em gás carbônico, à base dos elementos do grupo de platina nos automóveis. Os gases da combustão contendo finos particulados produzidos pelo desgaste e deterioração das superfícies dos catalisadores têm sido depositados ao longo das rodovias sobre as vegetações, solos e água. Segundo SCHWARZER et al. (2000) somente a distribuição do elemento platina presente no meio ambiente tem sido amplamente estudada.

Além disso, várias drogas anti-tumorais a base de platina têm sido aprovadas para uso em humanos (BAREFOOT, 2001). Também novas drogas a base de paládio vem sendo preparadas e testadas para o tratamento de muitos tipos de câncer (WONG & GIANDOMENICO, 1999) e em alguns casos, apresentando maior eficiência no tratamento e menor manifestação de efeitos colaterais (CAIRES, 1999).

Devido à importância de se estudar a biodistribuição, a eficiência e os efeitos colaterais destas drogas, é necessário o desenvolvimento de métodos analíticos confiáveis

para a determinação de paládio em tecidos biológicos, para que seja possível estimar as concentrações destas drogas no organismo. Além disso, com o crescente problema relacionado à contaminação ambiental torna-se de grande interesse a determinação deste elemento em amostras como plantas para avaliar o impacto ambiental decorrente do uso de catalisadores contendo paládio.

1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi fazer um estudo sobre a determinação de paládio em amostras biológicas pelo método de análise por ativação com nêutrons térmicos e epitérmicos sem separação química bem como após a separação deste elemento dos interferentes. A finalidade deste estudo foi avaliar a potencialidade da análise por ativação com nêutrons à determinação deste elemento, para posterior aplicação principalmente em análise de tecidos biológicos.

Para alcançar este objetivo geral, os objetivos específicos foram os seguintes:

- preparar amostras biológicas contendo paládio para uso no desenvolvimento da metodologia, devido à não disponibilidade do material contendo este elemento para aquisição;
- avaliar a precisão dos resultados obtidos na determinação de paládio pela análise instrumental com nêutrons térmicos (INAA) e epitérmicos (ENAA);
- estabelecer e aplicar os métodos de pré-separação química para a determinação de paládio pelo método de ativação neutrônica;
- comparar os resultados obtidos na determinação de paládio por meio de diferentes procedimentos de ativação com nêutrons.

1.3 Considerações sobre metodologias aplicadas à análise do paládio

1.3.1 Métodos de determinação de paládio

Dentre os vários métodos existentes para a determinação de paládio, os mais comumente utilizados, são a análise por ativação com nêutrons (INAA), a espectroscopia de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), espectroscopia de absorção atômica (AAS), espectroscopia de emissão atômica (AES), espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) e espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF). As aplicações de todas estas técnicas geralmente estão restritas a análise de amostras com nenhuma ou com baixa interferência na análise.

Embora a INAA seja bem estabelecida para determinação de diversos elementos traço e ultratraço em diferentes tipos de matrizes, a determinação de paládio em matriz biológica por este método apresenta interferência decorrente da alta atividade do ^{24}Na . A alta atividade do ^{24}Na , formado na ativação com nêutrons do Na presente em altos teores na amostra, impede a medição da amostra devido à saturação do detector. Também os efeitos Compton do ^{24}Na e da radiação “bremsstrahlung” do ^{32}P mascaram as atividades menos intensas do ^{109}Pd . Além disso, o raio gama do ^{109}Pd a ser medido é de baixa energia (88,03 keV) onde ocorre a interferência de picos de raios X.

Os radioisótopos que se formaram na irradiação com nêutrons do paládio são $^{107\text{m}}\text{Pd}$, ^{109}Pd , $^{109\text{m}}\text{Pd}$, ^{111}Pd e $^{111\text{m}}\text{Pd}$ com meias vidas de 21,3 s; 13,7 h; 4,69 min; 23,4 min e 5,5 h, respectivamente. Dentre estes radioisótopos, o mais adequado para a determinação deste elemento pela NAA é o ^{109}Pd que apresenta meia vida de 13,7 h e emite energia de raios gama de 88,03 keV. As características nucleares (porcentagem isotópica do isótopo alvo, secção de choque, meia vida, etc) dos demais isótopos de paládio não são favoráveis para NAA.

Há poucos trabalhos sobre a determinação de paládio visando aplicações na área biomédica e mesmo com a crescente aplicação deste elemento em conversores catalíticos de veículos, somente a distribuição da platina no meio ambiente vem sendo amplamente investigada.

Nestes procedimentos analíticos para determinação de paládio, são comumente utilizadas as etapas de separação dos elementos interferentes e de pré-concentração devido aos seus baixos teores na amostra.

Dentre as diversas publicações sobre determinação de paládio destaca-se a de CAMARELLA-CRESPI et al. (1974) que publicaram um dos primeiros trabalhos sobre a separação radioquímica de paládio usando adsorvedores inorgânicos para análise por ativação de diferentes tipos de amostras. Trata-se de um método bastante simples além de fornecer resultados precisos.

POSTA & KUKULA (1976) também aplicaram a INAA com separação radioquímica por meio da extração com solventes usando o agente complexante 2-nitro-1-naftol, para determinação de paládio em amostras de catalisador automotivo. Seus resultados indicaram que o clorofórmio como sendo o solvente mais apropriado para extração de paládio em comparação com o tetracloreto de carbono e o benzeno.

BYRNE (1981) desenvolveu o método de separação radioquímica do paládio fazendo a extração com solventes usando agente complexante dimetilglioxima dissolvida

em clorofórmio para determinação deste elemento em materiais biológicos de referência e amostras ambientais constituídas de plantas. Seus resultados mostraram a necessidade de uso do ácido etileno diaminotetraacético (EDTA) para mascarar os elementos interferentes como o Fe e da lavagem da fase orgânica com ácido clorídrico após a extração para obter uma boa separação do paládio livre de interferentes.

SHAH & WAI (1985) pré-concentraram paládio pela técnica de extração por solventes usando agente complexante dietilditiocarbamato de bismuto para sua posterior irradiação e determinação pela INAA. O procedimento utilizado por estes pesquisadores mostrou ser extremamente sensível para medir baixos teores de paládio em amostras naturais de água e de cinzas volantes de carvão, (*coal fly ash*).

DYBCZYNSKI et al. (1990) fizeram a pré-concentração de paládio e platina presentes em amostras de concentrados e de outros produtos provenientes da indústria de cobre, por meio da retenção destes elementos em resina aniônica para posterior determinação pelo método NAA. Seus resultados apresentaram como limites de detecção os valores 2,2 e 5,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para os elementos paládio e platina, respectivamente.

KUMAR et al. (1993) realizaram estudo sobre a aplicação de adsorvedor de polianilina na separação radioquímica do Pd^{2+} , Ir^{4+} , platina⁴⁺ e ouro³⁺ presentes em uma matriz geológica. Estes pesquisadores verificaram que estes íons são fortemente adsorvidos na polianilina usando uma solução de baixa acidez, uma vez que a adsorção diminui com o aumento da acidez. O paládio, platina e ouro retidos foram quantitativamente eluídos com solução de tiourea em HCl e o elemento Ir com solução de ácido ascórbico e em seguida com uma solução de HCl. Seus resultados apresentaram porcentagens de recuperação dos elementos superiores a 90%.

GAO et al. (1997) estudaram sobre a determinação de paládio para análise de misturas sintéticas contendo elementos do grupo da platina por meio da espectroscopia de absorção atômica (AAS) após extração do complexo de paládio formado com 1-(2-azopiridil)-2-naftol em naftaleno fundido usado como diluente. Neste método, a fase orgânica contendo paládio é dissolvida em clorofórmio para determinação do elemento espectrofotometricamente. O trabalho faz um estudo sistemático para estabelecimento das condições adequadas de análise e aborda com detalhes sobre o problema de interferências de diversos íons. Seus resultados obtidos nas análises de amostras sintéticas indicam a viabilidade da aplicação da metodologia proposta para análise de paládio.

SHAH & SUREKHA (1997) pré-concentraram paládio e platina usando resina funcional com propriedades quelantes obtida por meio da reação entre poli(vinilpiridina)

clorometilato e ditizona. A eluição do paládio e platina foi feita usando misturas de tiouréia e HCl. Seus resultados mostraram que o procedimento proposto permite a separação do Pd e platina do ouro e Ni, quantitativamente.

PYRZYNSKA (1998) estudou sobre a utilização de vários extratores sólidos e agentes complexantes para a pré-concentração de paládio presente em matrizes biológicas e ambientais para posterior determinação de paládio usando AAS e ICP-MS.

Um trabalho muito interessante que convém salientar é o de SCHWARZER et al. (2000) que realizaram a separação de paládio em coluna com suporte de fase reversa C18 contendo o agente complexante N,N-dietil-N'-benzoil tiouréia (DEBT) e em seguida a eluição de paládio com etanol para posterior determinação deste elemento em gasolina pela técnica de NAA. O procedimento desenvolvido apresentou como limite de detecção de paládio o valor de $3,4 \text{ ng L}^{-1}$.

GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ et al. (2000) pré-concentraram o paládio e platina em uma microcoluna contendo resina Cellex-T e depois eluíram o paládio com uma solução de tiouréia ou de tiocianato de potássio. Para determinação do paládio foram utilizadas as técnicas de AAS com chama ou de grafite dependendo da concentração do metal presente no eluato.

Num outro trabalho, GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ & ZALESKA (2002) pré-concentraram o paládio por meio de sua deposição no catodo de uma célula eletroquímica e depois dissolveram o paládio com solução de tiouréia em HCl. O método de espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) foi usado para determinação do paládio e o seu valor de limite de detecção obtido foi de $0,05 \text{ ng mL}^{-1}$. Seus resultados indicaram porcentagens de recuperação no processo de pré-concentração variando de 65 a 71%, dependendo do tipo de material do eletrodo e reagentes utilizados. Estes pesquisadores salientam sobre as vantagens no método de pré-concentração empregado devido ao baixo limite de detecção obtido, tempo curto de eletrodeposição, redução de operação manual e aumento da vida do tubo de grafite.

BOCH et al. (2002) aplicaram o método de pré-concentração em uma coluna com suporte de fase reversa, anteriormente utilizado na separação de Pd por SCHWARZER et al. (2000). A determinação do elemento paládio foi realizada pelo método de AAS e o procedimento proposto foi aplicado para análise de amostras de poeira de estrada. Seus resultados mostraram aumento na concentração de paládio nas poeiras, principalmente nas amostras de Munique, devido ao aumento na densidade do tráfego veicular no período em estudo.

IGLESIAS et al. (2003) determinaram paládio em amostra geológica por GFAAS fazendo a pré-concentração do paládio em microcoluna com suporte de resina poliamina Metalfix-Chelamine e a sua eluição com uma solução de tiourea em ácido clorídrico. O método em questão proporcionou limite de detecção para determinação de paládio de $9 \mu\text{g L}^{-1}$ e estes pesquisadores salientaram a respeito da confiabilidade do método proposto na determinação do paládio.

CHWASTOWSKA et al. (2004) determinaram paládio e platina em amostras ambientais de solo pelo método de GFAAS após separação dos elementos pelo meio da retenção em uma coluna com ditizona e depois utilizando a tiouréia e ácido nítrico concentrado como eluentes. Foram obtidos neste trabalho limites de detecção de $0,2 \text{ ng g}^{-1}$ para paládio e de 1 ng g^{-1} para platina. Seus resultados mostraram que a ditizona é eficiente para separação seletiva de platina e paládio dos demais componentes do solo que possam interferir na determinação destes elementos por GFAAS.

NIEMELÄ et al. (2004) desenvolveram um método para determinação de concentrações da ordem de ng g^{-1} de paládio e de ferro presentes na droga metotrexato (MTX) fazendo a digestão da amostra em forno de microondas em meio ácido para posterior determinação dos elementos pela espectroscopia de emissão óptica por corrente de plasma direta (DCP-OES). Os valores de limite de detecção obtidos foram de 300 ng g^{-1} para paládio e de 200 ng g^{-1} para Fe. Os resultados obtidos mostraram que o procedimento proposto é bastante satisfatório, sem ocorrência do efeito de matriz na determinação destes elementos.

MALDIKAR & THAKKAR (2004) aplicaram o método espectrofotométrico para a determinação de paládio em misturas sintéticas e amostras de catalisadores. No caso o paládio da amostra dissolvida foi complexado usando como agente complexante o 1,3-bis-(4-amino-3-mercaptop-1,2,4-triazol-5-il)-mercaptoetano (AMTME) em soluções apresentando pH entre 4,5 e 7,0, seguida de uma extração seletiva com metil isobutilcetona. Seus resultados indicaram a viabilidade do uso do procedimento proposto nas análises das amostras de catalisadores e de misturas sintéticas.

MORCELLI et al. (2004) determinam os elementos do grupo da platina (PGEs) em materiais geológicos de referência utilizando o método de espectroscopia de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente de alta resolução (HR-ICP-MS) após a pré-concentração destes elementos no sulfeto de níquel, obtido por meio de ensaio de fogo (NiS-FA) e em seguida fazendo co-precipitação com telúrio metálico. Estes pesquisadores concluíram que apesar do grande número de estudos relativos à determinação de PGEs por

meio do NiS-FA ainda existem aspectos experimentais a serem investigados e definidos para a análise destes elementos. Além disso, considerando as baixas concentrações de PGEs esperadas em amostras ambientais, muito cuidado deve ser tomado no procedimento analítico para obter resultados confiáveis.

Em outro trabalho MORCELLI et al. (2005) estudaram a distribuição de Ir, paládio, platina e Rh e outros elementos relacionados ao tráfego de veículos como Ba, Ce, Cu, La, Mo, Pb, Zn e Zr em amostras de solo coletadas à margem de uma rodovia do Estado de São Paulo. No caso, foi utilizado para determinação dos elementos Ir, paládio, platina e Rh o método de NiS-FA seguido de co-precipitação com telúrio metálico e análise por HR-ICP-MS. Os elementos Ba, Ce, La, e Zn foram determinados por NAA instrumental e os Cu, Mo, Pb, e Zr por espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF). Os resultados deste trabalho indicaram que as concentrações de PGEs no solo à margem da estrada são influenciadas diretamente pelas condições de tráfego e portanto variam com a distância do ponto de amostragem em relação ao local de origem dos elementos.

HUANG et al. (2005) desenvolveram um procedimento para a determinação simultânea de paládio e platina, usando a separação por enriquecimento *on-line* seguido de análise por meio da cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC). Para o enriquecimento utilizaram uma pré-coluna “ZORBAX *Stable Bound*” com o complexante 5-(p-aminobenzilidino)-tiorodanino (ABTR) pré-adsorvido. As soluções das amostras foram percoladas nesta pré-coluna onde houve a formação dos complexos Pd-ABTR e platina-ABTR que foram eluídos com uma solução tampão de acetato de sódio mais ácido acético. Depois deste enriquecimento, o paládio e o platina foram determinados por HPLC utilizando como eluente uma solução de metanol. Os limites de detecção obtidos para paládio e platina foram $1,4 \text{ ng L}^{-1}$ e $1,6 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente. O procedimento desenvolvido foi aplicado na determinação destes elementos em amostra de água e urina, obtendo-se bons resultados.

LESNIEWSKA et al. (2005) estudaram o efeito da digestão de amostra de poeira de estrada com água régia e com a mistura de água régia e ácido fluorídrico (HF) para posterior determinação de paládio e platina por ICP-MS. Para a pré-separação dos elementos, foi utilizada uma coluna de resina de troca iônica Dowex50 WX-8. Estes pesquisadores verificaram que o uso do HF provoca a formação de compostos de fluoretos estáveis de Hf e Y, os quais causam interferência na análise. Já sem a adição de HF, embora não ocorra a completa digestão da amostra, os elementos paládio e platina dissolvidos da amostra permitem a separação. Neste estudo estes pesquisadores analisaram

o material de referência certificado BCR 723-*Palladium, Platinum and Rhodium in road dust*, da *European Commission*.

ZHENG et al. (2005) determinaram ouro, platina e paládio de minério por meio da AAS após pré-concentração destes elementos usando resina de troca iônica e carvão ativado. O método proposto foi aplicado na determinação destes elementos em materiais geológicos de referências (GBW 07291 e GBW 07292). Os resultados apresentaram boa precisão com desvios padrão relativos de 9,4% para ouro, 11,2% para platina e 3,0% para paládio, e o método foi considerado satisfatório para análise de uma matriz geológica.

LU et al. (2006) complexaram o paládio com 2-(3,5-dicloro-2-piridilazo)-5-dimetilaminoanilina (3,5-diCl-PADMA) obtendo-se um complexo de cor verde e determinaram o elemento por método espectrofotométrico pela medição da soma de absorbância de dois picos de comprimentos de onda distintos. O complexo obtido apresenta dois picos de absorção em 621 nm e 574 nm e a soma de absorbância destes dois picos apresentou boa linearidade com a concentração de paládio, quando comparado com a espectrofotometria convencional onde se utilizam a absorbância de um único pico. Os resultados obtidos indicaram que a presença de um grande número de elementos coexistentes pode ser tolerada, incluindo outros íons de metais preciosos. A aplicação do método desenvolvido foi sugerida para análise de ligas metálicas.

POLÁK et al. (2006) determinaram o paládio em amostra de poeira de estrada usando ICP-MS, após decomposição da amostra com água-régia. Os resultados obtidos nestas análises foram avaliados por dois métodos, a saber, de calibração externa (EC) usando a correção matemática de interferências espectrais e pelo método da medição de diluição isotópica (ID) realizando a separação de paládio por meio de extração com uma solução de sufite de dibutila. A repetitividade dos resultados de paládio obtidos por EC foi mais baixa que os obtidos por ID e as incertezas associadas aos resultados obtidos pelos dois métodos foram praticamente da mesma ordem.

ANGELONE et al. (2006) apresentaram uma revisão sobre a determinação de paládio em amostras ambientais, tais como em material particulado aerotransportado, fumos de exaustão, sedimentos, solos, poeiras, água e neve, e materiais biológicos. Neste trabalho estes autores salientam que embora tenha crescido o interesse pelos estudos de determinação de paládio em amostras ambientais, há poucos trabalhos que relacionam dados das concentrações de paládio e de outros PGEs com a contaminação ambiental. Também neste trabalho foi ressaltado sobre a necessidade urgente de desenvolver procedimentos analíticos validados para determinação de paládio e de produzir materiais

biológicos de referência certificados para os PGEs.

Pelo levantamento bibliográfico realizado foi possível verificar um crescente interesse dos pesquisadores em desenvolver procedimentos para a determinação de paládio em diversas matrizes, realizando na maioria dos casos a pré-concentração ou a separação deste elemento. Estes trabalhos também mostraram que o limite de detecção para paládio depende do tipo de matriz a ser analisada, do processo de pré-concentração ou de separação e da técnica analítica utilizada para a determinação.

Face ao exposto julgou-se altamente de muito interesse o desenvolvimento deste trabalho visando um estudo sobre a determinação de paládio aplicando o método de análise por ativação com nêutrons.

1.3.2 Métodos de separação química e pré-concentração do paládio

Relativamente à separação ou pré-concentração de paládio, verifica-se que várias técnicas têm sido utilizadas, sendo que as mais empregadas são:

- extração com solvente (POSTA & KUKULA, 1976; BYRNE, 1981; SHAH & WAI, 1985; POLÁK et al., 2006) que requer a complexação do paládio em meio aquoso para posterior extração com solvente orgânico;

- extração em fase sólida (KUMAR et al., 1993; GAO et al., 1997; PYRZNSKA, 1998; SCHWARZER et al., 2000; GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ et al., 2000; BOCH et al., 2002; IGLESIAS et al., 2003; CHWASTOWSKA et al., 2004) que consiste na retenção do paládio em uma coluna de fase estacionária de fase reversa contendo complexante previamente adsorvido e posterior eluição do paládio com solvente orgânico;

- resina de troca iônica (DYBCZYNSKI et al., 1990; ZHENG et al., 2005; HODGE & STALLARD, 1986) em que o paládio é retido em coluna com resina de troca iônica e a eluição é realizada com solução ácida;

- pré-concentração do paládio por coleta em sulfeto de níquel, obtido por meio de ensaio de chama, seguida de co-precipitação em telúrio metálico (MORCELLI et al., 2004; MORCELLI et al., 2005; IAEA, 2005).

Dentre estes métodos de separação e pré-concentração de paládio foram estudados neste trabalho, a separação por extração com solventes e de separação por meio da extração em fase sólida.

2 MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

2.1 Métodos radioquímicos

O desenvolvimento de métodos analíticos radioquímicos foi possível pela disponibilidade de isótopos radioativos tanto naturais como artificiais. Pela origem da radioatividade podem se classificar estes métodos de análise por ativação, de traçadores radioativos e da medição da radioatividade natural da amostra (SKOOG et al., 2002).

2.2 Análise por ativação com nêutrons

O método de análise por ativação se baseia na medição de radioatividade induzida em um ou mais elementos da amostra por meio da irradiação com partículas sendo o mais comum a utilização de fluxo de nêutrons de um reator nuclear. Neste processo de irradiação, os isótopos estáveis são transformados em isótopos radioativos, ou seja, radionuclídeos artificiais (SKOOG et al., 2002).

No processo de análise por ativação com nêutrons (NAA) um nêutron é capturado por um núcleo alvo ${}^A_ZX$ por meio de uma colisão não elástica durante a irradiação, formando um núcleo composto ${}^{A+1}_ZX$ num estado excitado. A energia de ligação do nêutron com o núcleo e a energia cinética do nêutron formam a energia de excitação do núcleo composto. Por meio da emissão de raios gama pronto característicos, este núcleo composto sofre des-excitação, quase que instantaneamente, para uma configuração mais estável (KELLNER et al., 1998). Esta nova configuração pode produzir um núcleo radioativo ${}^{A+1}_ZX$, que também sofre des-excitação por meio da emissão de um ou mais raios gama de decaimento característicos, conforme o seu tempo de meia-vida. Este processo de captura de nêutrons é apresentado pelo esquema da FIG.2.1.

FIGURA 2.1 - Esquema da captura de nêutrons

A medição da energia da radiação emitida por ${}^{A+1}_Z\mathbf{X}$ permite a análise qualitativa e quantitativa do elemento ${}^A_Z\mathbf{X}$ que originou este radioisótopo. A identificação do radioisótopo é feita pela meia vida e energias dos raios gama características de cada radionuclídeo.

A razão de produção R do radionuclídeo ${}^{A+1}_Z\mathbf{X}$ isto é, o número de núcleos radioativos formados por segundo, é dada por (KELLNER et al., 1998):

$$R = \phi \sigma m f N_A / M \quad (2.1)$$

onde: ϕ = taxa de fluência de nêutrons, em $\text{n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$; σ = secção de choque, em barns; m = massa do elemento; f = abundância isotópica do nuclídeo alvo; N_A = constante de Avogadro; M = massa atômica do elemento.

Durante a irradiação o produto radioativo ${}^{A+1}_Z\mathbf{X}$ decai proporcionalmente à constante de decaimento λ_B que possui um valor característico para cada radionuclídeo e ao número de núcleos radioativos presentes, n_B . Assim, a produção da radioatividade é regida pela diferença entre a razão de produção R e a razão de decaimento $\lambda_B n_B$:

$$dn_B/dt = (\phi \sigma m f N_A / M) - \lambda_B n_B \quad (2.2)$$

A solução desta equação diferencial é dada pela equação:

$$n_B(t_i) = [(\phi \sigma m f N_A / M) (1 - e^{-\lambda_B t_i}) + n_B e^{-\lambda_B t_i}] / \lambda_B \quad (2.3)$$

onde t_i é o tempo de irradiação.

No início da irradiação ($t_i = 0$) não existindo núclídeos radioativos ($n_B^0 = 0$), a equação (2.3) pode ser simplificada à seguinte equação:

$$n_B(t_i) = [(\phi \sigma m f N_A / M) (1 - e^{-\lambda_B t_i})] / \lambda_B \quad (2.4)$$

Sendo os valores de ϕ , σ , m , f , N_A , M e λ_B conhecidos a equação (2.4) nos permite o cálculo de números de átomos de $^{A+1}_Z X$ formados após o tempo de irradiação t_i .

A atividade em desintegrações radioativas por segundo (D) é dada por:

$$D = dn / dt = \lambda n \quad (2.5)$$

Sendo A a atividade medida experimentalmente em taxas de contagens, tem-se:

$$A = z D = z \lambda n \quad (2.6)$$

onde z é o coeficiente de detecção que depende do arranjo experimental e das características do equipamento utilizado.

Pela lei de decaimento tem-se (FRIEDLANDER et al., 1981):

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (2.7)$$

onde: A_0 = a atividade para $t = 0$; t = tempo de decaimento

Pela definição de meia vida tem-se $t = t_{1/2}$ quando $A = A_0 / 2$ ou seja:

$$A_0 / 2 = A_0 e^{-\lambda t_{1/2}} \quad (2.8)$$

Da equação (2.8) obtêm-se:

$$\ln 2 = \lambda t_{1/2} \quad (2.9)$$

Ou seja:

$$\lambda = \ln 2 / t_{1/2} = 0,693 / t_{1/2} \quad (2.10)$$

Substituindo a equação (2.4) e (2.10) em (2.6) tem-se:

$$A = \{ z \phi \sigma m f N_A [1 - e^{-0,693 t_i / t_{1/2}}] \} / M \quad (2.11)$$

onde: A = atividade em taxas de contagens; ϕ = taxa de fluência de nêutrons, em $n \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; σ = secção de choque, em barns; m = massa do elemento; f = abundância isotópica do nuclídeo alvo; N_A = constante de Avogadro; M = massa atômica do elemento; z = coeficiente de detecção ou eficiência do detector; t_i = tempo de irradiação; $t_{1/2}$ = tempo de meia-vida do radionuclídeo considerado.

Escrevendo a relação (2.11), para um mesmo elemento da amostra e padrão, irradiados, medidos nas mesmas condições e para tempo de decaimento $t=0$, têm-se as relações:

$$A_{oa} = \{ z \phi \sigma m_a f N_A [1 - e^{-0,693 t_i / t_{1/2}}] \} / M \quad (2.12)$$

$$A_{op} = \{ z \phi \sigma m_p f N_A [1 - e^{-0,693 t_i / t_{1/2}}] \} / M \quad (2.13)$$

onde os índices a e p referem-se, respectivamente, a amostra e ao padrão e A_0 é a taxa de contagem para tempo de decaimento $t = 0$

Dividindo a relação (2.12) pela relação (2.13), tem-se:

$$A_{oa} / A_{op} = m_a / m_p \quad \text{ou seja} \quad m_a = m_p A_{oa} / A_{op} \quad (2.14)$$

Escrevendo a equação (2.7) para amostra e padrão tem-se:

$$A_a = A_{oa} e^{-\lambda t_a} \quad (2.15)$$

$$A_p = A_{op} e^{-\lambda t_p} \quad (2.16)$$

Substituindo a equação (2.10) em (2.15) e (2.16) tem-se:

$$A_a = A_{oa} e^{-0,693 t_a / t_{1/2}} \quad (2.17)$$

$$A_p = A_{op} e^{-0,693 \, t_p / t^{1/2}} \quad (2.18)$$

Substituindo as equações (2.17) e (2.18) em (2.14) tem-se:

$$m_a = m_p A_a e^{-0,693 \, t_p / t^{1/2}} / A_p e^{-0,693 \, t_a / t^{1/2}} \quad (2.19)$$

Resolvendo a relação (2.19) obtemos:

$$m_a = m_p A_a e^{0,693(t_a - t_p) / t^{1/2}} / A_p \quad (2.20)$$

Sabendo que a concentração do elemento da amostra é dada por:

$$C_a = m_a / M_a \quad (2.21)$$

onde: C_a = concentração do elemento na amostra; m_a = massa do elemento; M_a = massa total de amostra.

Substituindo (2.20) em (2.21) tem-se:

$$C_a = m_p A_a e^{0,693(t_a - t_p) / t^{1/2}} / M_a A_p \quad (2.22)$$

onde: A_a = valor da taxa de contagem da amostra, medido num tempo de decaimento t_a
 A_p = valor da taxa de contagem do padrão, medido num tempo de decaimento, t_p ; m_p = massa do elemento no padrão; M_a = massa total de amostra; C_a = concentração do elemento na amostra .

O procedimento do método instrumental de análise por ativação comparativa consiste de três fases: irradiação da amostra e padrão com nêutrons no reator nuclear na mesma geometria e condições, a fase de decaimento e das medições das taxas de contagens da amostra e do padrão.

Para as medições das radiações gama da amostra e do padrão utiliza-se um detector de Ge hiperpuro conectado a um sistema multianalisador (MCA/computador) associado a um sistema eletrônico. O detector, geralmente, é do tipo coaxial que permite a medição de raios gama com energias de cerca de 60 keV a 3,0 MeV. Pelas medições obtêm-se um espectro com o qual é possível determinar picos de absorção de diferentes

energias de raios gama, a área sob o pico que é uma medida diretamente proporcional a quantidade do radioisótopo medido e por consequência, do elemento presente na amostra.

2.2.1 Vantagens e desvantagens da análise por ativação com nêutrons instrumental

A análise por ativação por nêutrons instrumental apresenta as vantagens, a saber:

- é um método para análise multielementar;
- não há necessidade, em geral, de análise do branco analítico;
- não há necessidade da destruição da amostra, possibilitando a sua utilização em outros estudos, principalmente para amostras submetidas a períodos curtos de irradiação;
- apresenta alta sensibilidade para vários elementos em concentrações da ordem de ng g^{-1} ;
- e fornece resultados com uma boa exatidão e precisão.

Dentre as desvantagens da NAA instrumental podem ser mencionadas as interferências espectrais de alguns elementos presentes na matriz que também são ativados na irradiação da amostra; nem sempre é possível a determinação de todos os elementos em estudo por uma simples medição; necessidade de um reator nuclear e de manusear radionuclídeos; e não fornece a forma química do elemento.

Além disso, alguns elementos não apresentam propriedades favoráveis à NAA, por não apresentarem características apropriadas para ativação ou emissão de raios gama (como por exemplo o caso do chumbo), ou ainda as concentrações dos elementos na matriz podem estar abaixo dos seus valores de limite de detecção. Nos casos de baixa concentração do elemento na amostra ou da ocorrência de interferências espectrais pode se aplicar a pré-concentração, pré-separação do elemento ou realizar uma separação radioquímica antes das medições.

2.2.2 Análise por ativação com nêutrons térmicos (INAA) e epitérmicos (ENAA)

Os reatores nucleares são fontes abundantes de nêutrons que apresentam energia cinética da ordem de 0 a 15 MeV, com energia média de 2 MeV. Estes nêutrons de fissão usualmente atravessam materiais moderadores e por meio de espalhamento elástico, têm sua energia cinética reduzida para um certo intervalo. Com base neste intervalo de energia cinética, os nêutrons são classificados em três componentes principais: térmico, nêutrons com energia menor que 0,5 eV; epitérmico, nêutrons com energia entre 0,5 e 1

keV; e rápido, com energia maior que 0,5 MeV (KELLNER et al., 1998).

O método de análise por ativação com nêutrons consiste na irradiação com nêutrons térmicos os quais interagem com a maioria dos elementos (SKOOG et al., 2002).

Entretanto para a determinação de certos elementos é de grande interesse realizar a irradiação com nêutrons epitérmicos no lugar de térmicos para sanar o problema de interferências. A irradiação epitérmica é utilizada para determinação de elementos que apresentam altos valores de secção de choque para nêutrons epitérmicos, ou seja, dos valores de integrais de ressonância e os elementos interferentes apresentando baixos valores de integral de ressonância não são ativados.

Esta irradiação epitérmica é realizada ativando as amostras em cápsulas de cádmio com cerca de 2 mm de espessura. Os nêutrons térmicos são absorvidos pelo cádmio, permitindo a ativação da amostra somente com nêutrons epitérmicos.

No caso da determinação do Pd em materiais biológicos julgou-se de grande interesse estudar a ENAA. O ^{23}Na , um dos principais interferentes na determinação de Pd, apresenta valor de integral de ressonância (RI) para nêutrons epitérmicos de 0,303 barns, isto é da mesma ordem da secção de choque para nêutrons térmicos (σ_{th}) de 0,51 barns. Entretanto, o RI do ^{108}Pd é de 253 barns, muito maior que o seu σ_{th} que é de 8,77 barns (IAEA, 1990) de modo que na irradiação com nêutrons epitérmicos, não ocorrendo a ativação de outros elementos da amostra, há uma redução do problema de interferência.

2.2.3 Análise por ativação após pré-separação ou concentração e análise com separação radioquímica

A análise por ativação pode ser aplicada após separação prévia do elemento de interesse dos interferentes ou pré-concentração dos elementos de interesse para aumentar a sensibilidade para detecção dos elementos. Entre as vantagens das etapas de pré-separação ou pré-concentração estão a redução do problema de interferências, o aumento da sensibilidade e a possibilidade de determinação de elementos cujos radioisótopos apresentam meias vidas curtas.

Por outro lado a introdução desta etapa de separação/ pré-concentração apresenta algumas desvantagens como da contaminação da amostra, necessidade de dissolução o que requer uso de reagentes, necessidade da análise do branco analítico e aumento do tempo de análise.

Já na análise por ativação com nêutrons com separação radioquímica as amostras irradiadas no reator nuclear são processadas para a separação dos interferentes.

Dentre os métodos de separação radioquímica utilizados estão a destilação, extração com solventes, troca iônica e retenção em trocadores inorgânicos. A separação radioquímica evita os problemas de análise ocasionados pelos elementos interferentes e permite a obtenção de resultados com boa exatidão e precisão, além de possibilitar o uso de carregadores que reduz o problema de perda durante o processamento químico. A desvantagem da NAA com separação radioquímica em comparação com a NAA instrumental é a necessidade do uso de reagentes químicos, de laboratórios apropriados com capela de exaustão para processamento de material radioativo, maior exposição do analista à radiação e o tempo requerido para as análises.

2.2.4 Métodos de separação química aplicados a determinação de paládio

Conforme já salientado na parte introdutória deste trabalho a análise por ativação do Pd dependendo do seu teor na amostra requer uma etapa de pré-concentração ou separação dos elementos interferentes. Dentre os diversos métodos de separação do Pd divulgados na literatura selecionaram-se dois que são muito utilizados na determinação deste elemento. Os métodos escolhidos foram a extração com solventes e a extração em fase sólida. A seguir são descritos os princípios destas técnicas de separação.

Extração com solventes

A extração com solventes consiste na partição de um analito entre uma fase aquosa e outra orgânica imiscíveis entre si. A eficiência da separação depende da afinidade do soluto pelo solvente de extração, da razão das fases e do número de extrações, sendo que ajustando o pH é possível, em alguns sistemas, aumentar o valor da constante de distribuição, K_D , entre as fases. É uma técnica simples e pode-se utilizar um grande número de solventes e agentes complexantes que fornecem uma ampla faixa de solubilidade e seletividade (QUEIROZ et al., 2001). Na extração com solventes são utilizados os chamados agentes complexantes cujo complexo formado com o analito de interesse é extraído para a fase orgânica e, em geral, na fase aquosa ficam os elementos interferentes.

Extração em fase sólida

Uma das técnicas mais comumente utilizadas para a separação ou pré-concentração de analitos presentes em matrizes complexas é a extração em fase sólida. No caso são utilizados colunas ou cartuchos contendo suportes sólidos onde os elementos de

interesse são retidos. Os mecanismos de retenção são idênticos àqueles envolvidos em cromatografia líquida em coluna e o procedimento da operação desta técnica consiste das etapas, a saber:

- ativação do material de suporte do cartucho para que os sítios sejam ativados e disponíveis por meio da adsorção de um agente complexante;
- acondicionamento do material de suporte com solvente adequado para ajustar as forças moleculares do solvente de eluição com o solvente da amostra;
- percolação da amostra dissolvida pela coluna, onde ocorre a retenção do analito e às vezes de alguns interferentes;
- lavagem da coluna para eliminar os interferentes retidos;
- eluição do analito com solvente apropriado.

Atualmente os materiais de recheio, empregados, são similares aos usados em cromatografia líquida, como por exemplo, carvão ativado, alumina, sílica gel, silicato de magnésio (Florisil), fases quimicamente ligadas e polímeros (QUEIROZ et al., 2001).

3 PARTE EXPERIMENTAL

Este Capítulo está dividido em três partes. Na primeira descreve-se sobre as amostras biológicas utilizadas, incluindo sua preparação. Na segunda parte descreve-se sobre análise por ativação pelo método instrumental, tanto para irradiação com nêutrons térmicos e epitérmicos. Por fim, na terceira parte estão descritos os procedimentos de separação realizados para posterior análise por ativação com nêutrons.

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de pureza analítica. Para evitar a contaminação da amostra, no seu manuseio foram utilizados materiais plásticos bem como as limpezas dos materiais de vidrarias e frascos foram realizadas usando detergente, solução de ácido nítrico diluída e água Milli-Q, purificada no sistema de purificação da Millipore. Os materiais volumétricos (pipetadores, balões) utilizados foram previamente verificados quanto às suas calibrações.

3.1 Amostras analisadas no trabalho

Devido à falta de material biológico com concentração de paládio certificado para a aquisição, foram preparadas amostras biológicas com paládio adicionado para a realização deste trabalho.

3.1.1 Amostras preparadas ou adquiridas

Duas amostras de tecido muscular bovino e uma de fígado bovino foram obtidas de um frigorífico local, para uso no desenvolvimento do procedimento analítico para determinação de paládio pelo método instrumental de ativação com nêutrons e análise por ativação após pré-separação deste elemento. Estas amostras de tecido bovino foram utilizadas para a preparação do material biológico contendo paládio.

Foram também adquiridas amostras secas de tecido animal (ratos) do professor Antônio Fávero Caíres da Universidade de Mogi das Cruzes, SP que vem desenvolvendo composto organometálico feito à base de paládio para uso como droga anti-tumoral.

O material de referência BCR 723 – *Palladium, Platinum and Rhodium in road dust*, da *European Commission* e o material catalisador automotivo CCQM-P63 do teste de proficiência do *Comité Consultatif pour la Quantité de Matière* (CCQM) foram também

analisadas neste trabalho.

3.1.2 Procedimento para preparação das amostras de tecidos bovinos (músculo e fígado) sem e com adição de paládio

Estas amostras de tecido muscular bovino com e sem paládio foram preparadas na forma de pó para uso no desenvolvimento de metodologias para análise.

Usando uma faca de Ti, foi retirado o tecido gorduroso da amostra de 600 g de tecido bovino. Em seguida esta amostra foi cortada em pedaços menores de cerca de 5 mm³. A partir desta amostra foram preparadas sub-amostras contendo diferentes teores de paládio bem como sem este elemento.

Para cerca de 300 g da amostra foram adicionados 100 mL água Milli-Q e foi realizada a sua moagem usando liquidificador doméstico com lâmina de titânio obtendo-se o material na forma pastosa. Este material foi dividido em duas porções para preparação da amostra com e sem o elemento paládio. Para preparação desta amostra biológica com paládio (codificada de AM1), a 160 g desta amostra pastosa foram adicionados 0,8 mL de solução padrão de paládio com a concentração de $1002,5 \pm 3 \text{ mg L}^{-1}$ e submetida a homogeneização usando novamente o liquidificador doméstico com lâmina de titânio. A quantidade de paládio a ser utilizada no preparo do material biológico contendo paládio foi escolhida baseada nos resultados de limites de detecção obtidos na INAA instrumental. Como o objetivo deste trabalho foi estudar a aplicabilidade do método resolveu-se adicionar uma quantidade de paládio que pudesse ser detectada pela INAA. A seguir, as porções de tecido muscular sem e com paládio foram congeladas e posteriormente liofilizadas por um período de 28 horas utilizando o liofilizador da marca Thermo Electron Corporation, modelo Modulyo D-115 (Figura 3.1). Neste processo de secagem por liofilização foram verificadas perdas de peso de 87,3% e 88,1% para as porções sem e com paládio, respectivamente. Após a liofilização as amostras secas foram trituradas em almofariz de teflon.

FIGURA 3.1 - Liofilizador da Thermo Electron Corporation, modelo Modulyo D-115

Uma segunda amostra de músculo contendo paládio, designada AM2, foi preparada moendo cerca de 185 g da amostra, usando liquidificador com lâmina de titânio e adicionando 70 mL de solução de paládio mais diluída, com a concentração de $11,4 \text{ mg L}^{-1}$. No caso foi utilizado um volume maior de solução de paládio com concentração mais baixa que a utilizada na preparação da amostra AM1, para obter uma amostra homogênea com relação a distribuição do paládio. Homogeneizou-se a amostra usando o liquidificador doméstico e em seguida foi congelada e liofilizada por um período de 28 horas. Na liofilização houve uma perda de peso de 75,1%. A seguir, esta amostra foi triturada e peneirada, usando tela de 100 micras, para obter a amostra na forma homogênea. As determinações de paládio da porção que ficou retida na peneira e daquela que passou, indicaram que não há diferença significativa entre seus resultados.

No caso da preparação da amostra de fígado contendo paládio, o procedimento foi o mesmo adotado para a segunda amostra de tecido muscular bovino com paládio adicionado. A amostra sem paládio foi preparada usando 185 g de fígado cortado em pedaços e adicionando 50 mL de água Milli-Q. Na preparação da amostra com paládio

adicionado, a 150 g de fígado cortado em pedaços foram adicionados 40 mL de solução de paládio com a concentração de $9,8 \text{ mg L}^{-1}$. Na liofilização obteve-se perdas de peso de 85,4 e 86,3%, para as amostras de fígado bovino sem e com paládio adicionado, respectivamente.

Os resultados de perda de peso obtidos na secagem por liofilização, assim como as quantidades dos materiais utilizados na preparação das amostras são apresentados na TAB. 3.1. Estes resultados mostram que na secagem destes materiais houve uma perda média de 84,4 %.

TABELA 3.1 Porcentagens de perda de peso obtidas na liofilização dos tecidos bovinos

Material biológico	Massa do material (g)	Volume de água adicionado (mL)	Pd adicionado		Perda de peso por liofilização (%)	Peneiração	
			Massa (μg)	Volume (mL)		Porcentagem peneirada (%)	Porcentagem retida (%)
Tecido muscular bovino	180	60	-	-	87,3	-	-
Tecido muscular bovino + Pd (AM1)	120	40	802	0,8	88,1	-	-
Tecido muscular bovino + Pd (AM2)	185	-	798	70	75,1	70	30
Fígado bovino	185	50	-	-	85,4	-	-
Fígado bovino + Pd	150	-	392	40	86,3	-	-

- indica sem adição ou a amostra seca não foi peneirada.

Todas as amostras de tecido bovino preparadas foram colocadas em frascos de plástico e guardadas no dessecador.

A FIG. 3.2 mostra o fluxograma do processo de preparação da amostra sem e com paládio adicionado.

FIGURA 3.2 - Esquema geral do procedimento aplicado na preparação de amostras de tecido bovino

3.1.3 Determinação das percentagens de perda de peso nas secagens das amostras e dos materiais de referência

Como as amostras biológicas liofilizadas podem absorver umidade com o tempo de estocagem foram realizadas as determinações de perda de peso por meio de secagem de uma alíquota da amostra numa estufa. Para isso cerca de 350 mg de cada material pesados em pesa filtros foram submetidos a secagem numa estufa da marca Fabbe-Primar, modelo 219, por 4 horas a 85°C. Após este tempo de secagem foram feitas as primeiras pesagens. Repetiu-se as secagens a 85°C até obter massas dos materiais constantes, indicando que não há mais perda da umidade dos materiais.

O mesmo procedimento foi adotado na secagem do material de referência BCR 723 – *Palladium, Platinum and Rhodium in road dust*, e do material catalisador

automotivo CCQM – P63 do teste de proficiência.

Os resultados de perda de peso obtidos nas secagens são apresentados na TAB.

3.2. Estes resultados foram utilizados no cálculo da concentração de paládio na base seca do material.

TABELA 3.2 Porcentagens de perda de peso obtidas nas secagens dos materiais

<i>Materiais</i>	Porcentagem de perda de peso (%)
Tecido muscular bovino sem adição de Pd	3,85
Tecido muscular bovino com Pd adicionado (AM1)	3,53
Tecido muscular bovino com Pd adicionado (AM2 peneirada)	9,07
Tecido muscular bovino com Pd adicionado (AM2 retido na peneira)	9,15
Fígado bovino sem adição de Pd	3,37
Fígado bovino com Pd adicionado	3,51
Material de referência - BCR 723 Road dust	1,66
Material catalisador automotivo - CCQM-P63	0,46

3.1.4 Soluções padrão utilizadas

Foi utilizada solução padrão de sódio com valor certificado de $9998 \pm 30 \text{ mg L}^{-1}$ e solução padrão de paládio com valor certificado de $1002,5 \pm 3 \text{ mg L}^{-1}$, ambas adquiridas da SpexCertiPrep, EUA. A solução de Na foi utilizada para a determinação deste elemento na INAA instrumental devido este elemento ser o principal interferente em materiais biológicos. As soluções de Na e de paládio foram diluídas utilizando balões volumétricos de 25 mL, água purificada Milli-Q e pipetador Jencons Sealpette para capacidade de 1 a 5 mL utilizado na transferência das soluções.

No balão volumétrico colocaram-se 2,50 mL da solução padrão de paládio e completou-se o volume do balão com água Milli-Q, obtendo-se assim uma solução de

paládio com concentração de $100,25 \mu\text{g mL}^{-1}$. Na preparação da solução de Na, colocaram-se 5 mL da solução padrão de Na num balão volumétrico de 25 mL e completou-se o volume do balão com água Milli-Q, obtendo-se assim uma concentração de $2003,6 \mu\text{g mL}^{-1}$.

3.1.5 Preparação dos padrões sintéticos dos elementos

Utilizando-se um par de tesouras de aço inoxidável previamente limpas com álcool etílico técnico e algodão, cortou-se o papel de filtro (Whatman n° 40) em tiras conforme apresentada na FIG. 3.3. Estas tiras foram colocadas entre dois suportes de vidro, identificando na parte inferior do papel de filtro com o nome do padrão que será pipetado (FIG. 3.4).

Com o pipetador da marca Eppendorf, pipetou-se $50 \mu\text{L}$ da solução padrão em cada tira do papel de filtro. Os suportes com as tiras foram colocados em dessecador para a secagem da solução pipetada por 24 h. Cada uma das tiras de papel de filtro foram cortadas e dobradas com o auxílio de pinças e colocadas em invólucros de polietileno. Estes invólucros foram utilizados para irradiação de amostras e padrões no reator nuclear. Eles foram confeccionados utilizando folhas de polietileno incolor com auxílio de uma seladora elétrica e folha de celofane. As folhas de polietileno foram previamente lavadas em solução diluída de ácido nítrico e água purificada Milli-Q e. As dimensões destes invólucros foram de aproximadamente 1 x 2 cm.

FIGURA 3.3 – Modelo de corte do papel de filtro

FIGURA 3.4 – Papel de filtro no suporte

3.2 Procedimento para análise por ativação com nêutrons pelo método instrumental

3.2.1 Pesagem de materiais para análise

Cerca de 100 a 200 mg de cada amostra biológica ou do material de referência foram pesados em invólucros de polietileno usando balança da marca Mettler modelo H 16 com precisão de 0,00005g e espátula de polietileno para a transferência do material para o invólucro.

3.2.2 Procedimento para as irradiações com nêutrons térmicos e epitérmicos

Os padrões de elementos, as amostras e ou o material de referência colocados em invólucros de polietileno foram envoltos individualmente em folhas de alumínio e acondicionados em um dispositivo de alumínio para irradiação chamado de “coelho” (FIG. 3.5). Nas irradiações epitérmicas este conjunto de padrões e amostras foi colocado em uma cápsula de cádmio (FIG. 3.6) com 2 mm de espessura e depois acondicionado no “coelho” de alumínio. As irradiações foram realizadas no reator nuclear de pesquisa IEA-R1 por um período de 4 h nas irradiações térmicas e de 16 h nas irradiações epitérmicas sob fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $4 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Após tempo de decaimento de aproximadamente 60 horas, foi realizada a abertura do dispositivo de irradiação. Para as medições os padrões de elementos, as amostras e ou o material de referência irradiados foram montados em suportes de aço inoxidável fixando-os com fita gomada.

FIGURA 3.5 - Dispositivo de alumínio

FIGURA 3.6 - Cápsula de cádmio

3.2.3 Procedimento para medições das atividades gama

As medições das atividades gama foram realizadas usando um detector de Ge hiperpuro da marca CANBERRA, acoplado a um analisador multicanal e eletrônica associada. A resolução do sistema utilizado foi de 0,98 keV para o fotopico de 122,1 keV do ^{57}Co e de 1,78 keV para o fotopico de 1332,5 keV do ^{60}Co . A geometria para medição foi escolhida de modo que a porcentagem de tempo morto seja inferior a 15% para evitar o problema da saturação do detector. Os tempos de contagem variaram de 1800 a 7200 s para os padrões e de 1800 a 50000 s para as amostras, dependendo da atividade da amostra.

Por meio do programa de computador S100 da CANBERRA, foram obtidos os dados espectrais e usando o programa VERSAO2 foram processados os espectros de raios gama, obtendo-se as energias dos raios gama dos radioisótopos formados e os valores das taxas de contagens (áreas sob os picos). Foi medida a radioatividade gama do radioisótopo ^{109}Pd que apresenta tempo de meia vida de 13,7 horas e emite raios-gama com energia de

88,0 keV.

A concentração de paládio foi calculada utilizando a relação (2.22) por meio do programa ESP2000.

3.2.4 Avaliação do limite de detecção

O limite de detecção refere-se à habilidade de quantificar um elemento traço ou molécula, usando métodos analíticos específicos. Ele é expresso em unidades de concentração e indica a menor concentração do elemento possível de ser detectada estatisticamente diferente do branco analítico (LONG & WINEFORDNER, 1983).

Neste trabalho foi avaliado o limite de detecção de paládio utilizando o critério de Currie (CURRIE, 1968 e CURRIE, 1999) por meio da expressão:

$$LD = 2,71 + 4,65 \sqrt{\mu_B} \quad (3.1)$$

onde: LD = limite de detecção em termos de contagens, μ_B = taxa de contagens correspondente de radiação de fundo (background).

Dividindo LD pelo tempo vivo de medição (LT) tem-se o limite de detecção em termos de taxas de contagens por tempo (A_m), correspondente a massa mínima detectável.

Substituindo o valor de A_m na equação (2.22) pode-se calcular:

$$C = m_p A_m e^{0,693(t_a - t_p)/t^{1/2}} / M_a A_p \quad (3.2)$$

onde: A_m = limite de detecção em termos de taxas de contagens por segundo correspondente a massa mínima detectável; t_a = tempo de decaimento da amostra; A_p = valor da taxa de contagem do padrão; t_p = tempo de decaimento do padrão; m_p = massa do elemento no padrão; M_a = massa total de amostra; C = concentração mínima detectável do elemento na amostra .

3.3 Procedimento para determinação paládio por meio da sua pré-separação seguida de análise por ativação com nêutrons epitérmicos (ENAA)

3.3.1 Ensaios preliminares de extração com solvente e extração em fase sólida

No início do trabalho desconhecíamos se seria possível a aplicação dos

métodos de extração com solventes desenvolvido por BYRNE (1981) e de extração em fase sólida de SCHWARZER et al. (2000) na análise dos materiais biológicos. Assim, para o estabelecimento das condições adequadas para pré-separação do paládio por estas técnicas foram realizados experimentos preliminares. Os parâmetros foram estudados determinando as porcentagens de recuperação de paládio na extração com solventes e em fase sólida. No caso da determinação de paládio por extração em fase sólida, também foram determinados o volume de etanol necessário para a eluição completa do paládio e a quantidade de complexante DEBT necessária para a retenção do paládio.

3.3.2 Procedimento para determinação de paládio em amostras biológicas e no material de referência por meio de pré-separação pela técnica de extração com solvente seguida de ENAA

O estudo da determinação de paládio pelo método de separação por extração com solventes foi baseado no trabalho de BYRNE (1981). Este método consiste na extração do paládio complexado com dimetilglioxima (DMG) em clorofórmio, separando-o dos interferentes.

Aproximadamente 300 mg de cada amostra foram pesados diretamente em um frasco de Teflon da Savilex (FIG. 3.7), com capacidade para 25,2 mL e foram dissolvidos com 4 mL de HNO_3 concentrado. O frasco contendo a amostra e o ácido foi mantido em repouso por 5,5 horas e em seguida foi adicionado 1 mL de H_2O_2 e deixado reagir durante toda a noite. Após o pernoite a amostra foi aquecida durante três horas em um bloco digestor da Tecnal (FIG. 3.8) a temperatura de 90°C . Após este tempo os frascos foram deixados a temperatura ambiente até o completo resfriamento.

Transferiu-se a solução obtida na digestão para um funil de separação onde foram adicionados 1 mL de ácido etileno diamino tetra acético (EDTA) 0,1 M e 0,5 mL de solução de DMG 1% dissolvido em etanol. O EDTA é usado como agente mascarante para evitar a extração do ferro. Agitou-se manualmente a solução do funil e depois deixou-a por 15 minutos em repouso. A esta mistura foram adicionados 5 mL de clorofórmio para a extração do complexo de DMG para fase orgânica. A extração do paládio foi feita por agitação manual por 15 minutos e a separação das fases por decantação. Recolheu-se a fase orgânica e repetiu-se a operação com a adição de mais 2,5 mL de clorofórmio. Combinou-se as fases orgânicas recolhidas nas duas operações e lavou-se com duas porções de 5 mL de ácido clorídrico 0,2 M. Recolheu-se a fase orgânica em balão volumétrico de 10 mL e

completou-se o volume com clorofórmio. Pipetou-se alíquotas de 250 μL da solução orgânica resultante da extração em cápsulas de polietileno de alta pureza da *Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands* e a seguir foi feita a secagem da solução sob uma lâmpada de raios infravermelho. Estas cápsulas foram seladas e irradiadas no reator nuclear juntamente com um padrão sintético de paládio. Este padrão foi preparado pipetando e secando alíquotas da solução padrão na cápsula. As irradiações foram feitas com nêutrons epitérmicos conforme descrito no item 3.2.2.

O esquema da determinação de paládio por meio da ENAA com pré-separação por extração com solventes é apresentado na FIG. 3.9.

FIGURA 3.7 - Frasco de Teflon

FIGURA 3.8 - Bloco digestor

FIGURA 3.9 - Esquema da determinação de paládio por meio da ENAA após pré-separação por extração com solventes

3.3.3 Procedimento para determinação de paládio em amostras biológicas e no material de referência por meio de pré-separação pela técnica de extração em fase sólida.

A pré-separação paládio pela técnica de extração em fase sólida foi realizada baseando-se no trabalho de SCHWARZER et al. (2000).

A dissolução das amostras foi feita da mesma maneira ao descrito no item 3.3.2. Para a preparação do cartucho, ou coluna, de extração em fase sólida da marca Phenomenex modelo SPE-Strata C18-E (fase sólida de octadecilsilano), adsorveu-se 10 mg de complexante N,N-dietil-N'-benzoil tiouréia (DEBT) dissolvidos na concentração de 1% de DEBT em uma mistura de água e metanol na proporção 0,9:1 (volume/volume). A seguir os cartuchos contendo complexante adsorvido foram lavados por meio da percolação de 5 mL de água purificada Milli-Q. A retenção de paládio na coluna foi realizada percolando a solução obtida na dissolução do material seguida da percolação de 5 mL de ácido nítrico 6,5 % para eliminar os interferentes. O complexo de paládio formado na coluna foi eluído com 10 mL de etanol. Para análise, 250 μ L da solução eluída foram pipetados e secos em cápsulas de polietileno foram irradiados para ENAA juntamente com o padrão de paládio.

Na FIG. 3.10 é apresentado o esquema da determinação de paládio por meio da ENAA com pré-separação pelo método de extração em fase sólida.

FIGURA 3.10 - Esquema da determinação de paládio por meio da ENAA com pré-separação por extração em fase sólida

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Ensaios preliminares realizados para análise instrumental por ativação com nêutrons térmicos (INAA) e epitérmicos (ENAA)

Para o estabelecimento das condições experimentais para análise instrumental por ativação com nêutrons térmicos e epitérmicos foram realizados ensaios preliminares de análises do material de referência BCR 723 - *Road Dust* e de amostras de tecido animal.

4.1.1 Análise do material de referência BCR 723 - *Road Dust*

Os resultados obtidos na análise deste material BCR 723 - *Road Dust* indicaram a impossibilidade de determinar paládio pelo método instrumental de ativação. O paládio no material de referência BCR 723 não foi detectado tanto pelo método de análise instrumental com ativação com nêutrons térmicos (INAA) bem como com nêutrons epitérmicos (ENAA) devido à alta atividade do ^{24}Na que mascarou as atividades menos intensas do ^{109}Pd . Desta maneira foram calculados os valores de limites de detecção do paládio utilizando o critério de Currie (CURRIE, 1968 e CURRIE, 1999). A TAB. 4.1 mostra os resultados de limites de detecção do paládio obtidos pelos métodos de INAA e ENAA para o material de referência BCR 723 - *Road Dust*. Conforme mostra esta Tabela, os limites de detecção deste elemento dependem não só das condições de irradiação, mas também do tempo de decaimento do ^{109}Pd uma vez que este radioisótopo apresenta meia vida relativamente curta de 13,7 horas.

TABELA 4.1 Limites de detecção de paládio no material de referência BCR 723 - *Road Dust* por INAA e ENAA.

Condições de irradiação	Determinação nº	Tempo de decaimento (h)	Limite de detecção do Pd ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Térmica	1	84	24,0
	2	105	122,9
Epitérmica	3	62	1,7
Valor certificado (IRMM, 2002)	$(6,0 \pm 1,8) \mu\text{g kg}^{-1}$		

Os limites de detecção de paládio obtidos para o material de referencia BCR 723-*Road Dust* estão muito acima do seu valor certificado. Estes resultados indicaram a necessidade de realizar uma pré-separação do elemento paládio para aumentar a sensibilidade e eliminar o problema de interferências.

4.1.2 Análise das amostras de tecido animal

O paládio também não foi detectado nas amostras de tecido animal e para se ter uma idéia da sensibilidade dos métodos instrumentais de INAA e ENAA foram determinados os valores de limite de detecção. O valor de limite de detecção obtido foi também utilizado para calcular a quantidade de paládio a ser adicionado no preparo de amostras de tecido bovino contendo paládio. Na TAB. 4.2 estão os resultados dos limites de detecção de paládio obtidas para amostras de tecido animal por INAA e ENAA. Pelo método instrumental de INAA e de ENAA não foi possível detectar paládio no tecido animal de rato recebido da Universidade de Mogi das Cruzes para ensaio prévio. Verifica-se nesta Tabela que se o paládio estiver neste tecido, ele se encontra em teores menores que $1,1 \mu\text{g g}^{-1}$.

TABELA 4.2 Limites de detecção de paládio obtidos para amostras de tecido animal por INAA e ENAA

Condições de irradiação	Amostra	Determinação n ^o	Tempo de decaimento (h)	Limite de detecção do Pd ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Térmica	Tecido animal (rato)	1 ^a	94	12,6
		2 ^a	113	36,7
	Tecido muscular bovino	3 ^a	85	6,2
		4 ^b	58	11,5
		5 ^b	59	10,5
		6 ^b	59	12,9
		7 ^b	59	13,3
	Fígado bovino	8 ^b	49	11,6
		9 ^b	50	15,2
Epitérmica	Tecido animal (rato)	10 ^a	49	1,15
	Tecido muscular bovino	11 ^a	62	0,41
	Fígado bovino	12 ^a	43	0,37
		13 ^a	44	0,37
		14 ^a	45	0,40

^a indica tempo de irradiação de 16 h.^b indica tempo de irradiação de 4 h.

Comparando os valores de detecção obtidos nas irradiações térmicas e epitérmicas, verificou-se que a irradiação epitérmica apresenta maior sensibilidade para detecção do paládio.

4.2 Ensaios preliminares para estabelecimento das condições para a pré-separação pelas técnicas de extração

A eficiência na aplicação da pré-separação pela técnica de extração com solventes e em fase sólida foi avaliada determinando as porcentagens de recuperação de paládio.

4.2.1 Determinação da porcentagem de recuperação de paládio na pré-separação

deste elemento pela técnica de extração com solventes

Aplicando o procedimento de extração com solventes conforme descrito por BYRNE (1981) foram obtidas porcentagens de recuperação média de 95% para extração realizada usando solução de paládio e de 52% usando solução resultante da dissolução da mistura tecido muscular bovino e solução de paládio. Estes resultados são apresentados na TAB. 4.3 indicam que a recuperação do paládio depende do tipo de matriz, sendo a digestão da amostra uma etapa importante para a separação completa.

TABELA 4.3 Porcentagens de recuperação de paládio na pré-separação pelo método de extração com solventes.

Determinação n ^o	Massa de Pd		Solução de Pd + tecido muscular bovino	
	M ₁ (µg)	M ₂ (µg)	M ₁ (µg)	M ₂ (µg)
1	100	95,2	50,13	25,9
2	100	95,1	50,13	25,1
3	100	95,4	50,13	27,8
Recuperação (%)	-	95	-	52

M₁ – massa de Pd submetida a separação

M₂ – massa de Pd recuperada

4.2.2 Ensaios preliminares de separação pela técnica de extração em fase sólida

O volume de etanol necessário para eluir o paládio retido na coluna da fase sólida foi estudado variando os parâmetros, massa do complexante N,N-dietil-N'-benzoil tiouréia (DEBT) e volume de etanol para eluição. Os resultados obtidos nestes ensaios da determinação do volume de etanol necessário para eluir o paládio da coluna de extração na fase sólida apresentados na TAB. 4.4 indicam que 10 mL de etanol são suficientes para a eluição praticamente completa do paládio.

TABELA 4.4 Porcentagens de recuperação de paládio obtidas usando diferentes volumes de eluente etanol e massas do complexante N,N-dietil-N'-benzoil tiouréia. Massa de paládio utilizada = 100 µg

Determinação nº	Massa de complexante (mg)	Volume etanol (mL)	Porcentagem de recuperação (%)
1	5	5,0	90,4
2	5	10,0	93,7
3	5	15,0	93,7
4	10	5,0	82,2
5	10	10,0	98,9
6	10	15,0	98,9

Para determinar a massa de complexante DEBT necessária na preparação da coluna, realizaram-se experimentos utilizando diferentes massas deste complexante e 100 µg de paládio. Na TAB. 4.5 encontram-se as porcentagens de recuperação de paládio obtidos utilizando diferentes massas do complexante nos cartuchos da coluna de extração. Estes resultados indicam que a porcentagem de recuperação de paládio pelo método de extração em fase sólida depende da quantidade de complexante DEBT utilizado na preparação da coluna. No caso foi verificado que 10 mg são suficientes para a recuperação total de 100 µg de paládio.

TABELA 4.5 Porcentagens de recuperação de paládio para diferentes massas de complexante N,N-dietil-N'-benzoil tiouréia usadas. Massa de paládio utilizada = 100 µg; Volume do eluente etanol = 10 mL

Determinação nº	Massa de complexante (mg)	Porcentagem de recuperação (%)
1	2,5	91,5
2	5,0	93,9
3	7,5	94,9
4	10,0	99,3

SCHWARZER et al. (2000) usando este método de extração em fase sólida obtiveram 45 % de recuperação de paládio. Entretanto, este procedimento aplicado na análise de amostra de gasolina estes pesquisadores não detectaram paládio. No presente trabalho foram obtidas porcentagens de recuperação da ordem de 99% na extração realizada usando 10 mg de complexante DEBT, 10 mL do eluente etanol e solução contendo 100 µg de paládio, conforme mostram as TAB. 4.4 e 4.5.

4.3 Determinações de paládio em amostras biológicas

4.3.1 Análise instrumental por ativação com nêutrons térmicos (INAA) e epitérmicos (ENAA)

Os resultados da determinação de paládio nas análises de tecido muscular bovino com paládio adicionado obtidos pelo método de análise instrumental com ativação térmica e epitérmica, estão na TAB. 4.6.

TABELA 4.6 Concentrações de paládio no tecido muscular bovino com paládio adicionado AM1, obtidas na INAA e ENAA

Determinação nº	Irradiação térmica Pd (µg g ⁻¹)	Irradiação epitérmica Pd (µg g ⁻¹)
1	43,2 ± 4,4 [*]	26,6 ± 0,8 [*]
2	30,1 ± 3,6	30,5 ± 0,9
3	35,3 ± 3,7	35,4 ± 0,9
4	40,2 ± 4,5	39,3 ± 1,0
X ± DP ^a (µg g ⁻¹)	37,2 ± 5,8	32,9 ± 5,6
DPR ^b (%)	15,5	16,9

^{*} Incerteza calculada considerando erros nas medições das atividades da amostra e padrão.

^a Média das concentrações e desvio padrão.

^b Desvio padrão relativo.

Na ativação com nêutrons das amostras de tecido muscular bovino, obteve-se alta atividade do ²⁴Na formado, sendo o radioisótopo de maior intensidade no espectro. Para se ter uma idéia do teor de Na nestas amostras, foi realizada a sua determinação obtendo uma concentração da ordem de 2 mg g⁻¹. Apesar desta alta atividade de ²⁴Na foi possível detectar o pico de ¹⁰⁹Pd, por se tratar de uma amostra de paládio adicionado.

Conforme mostra a TAB. 4.6 os desvios padrão relativos (DPR) de quatro determinações de paládio obtidas tanto nas irradiações térmicas e epitérmicas foram superiores a 15% devido provavelmente a não homogeneidade de paládio na amostra preparada. Desta maneira, decidiu-se obter uma nova amostra de tecido muscular bovino adicionando uma solução mais diluída de paládio na sua preparação. Esta nova amostra de tecido muscular foi também submetida à peneiração usando tela de nylon.

Nas TAB. 4.7 e 4.8 estão as determinações de paládio obtidas respectivamente nas análises das frações peneirada e a retida do tecido muscular com paládio adicionado.

TABELA 4.7 Concentrações de paládio na fração peneirada de tecido muscular com paládio adicionado obtidas na irradiação térmica e epitérmica.

Determinação n ^o	Irradiação térmica Pd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Irradiação epitérmica Pd ($\mu\text{g g}^{-1}$)
1	$18,1 \pm 3,5^*$	$16,3 \pm 0,1^*$
2	$25,1 \pm 3,5$	$16,6 \pm 0,1$
3	$24,5 \pm 3,3$	$16,1 \pm 0,1$
4	$23,9 \pm 3,8$	$17,0 \pm 0,1$
5	- ^{**}	$19,9 \pm 0,2$
6	-	$18,2 \pm 0,2$
7	-	$20,0 \pm 0,2$
8	-	$19,1 \pm 0,2$
$X \pm DP^a$ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$22,9 \pm 3,2$	$17,9 \pm 1,6$
DPR ^b (%)	14,1	9,0

* Incerteza calculada considerando erros nas medições das atividades da amostra e padrão.

** - indica que a determinação não foi realizada

^a Média das concentrações e desvio padrão.

^b Desvio padrão relativo.

TABELA 4.8 Concentrações de paládio na fração retida na peneira da amostra de tecido muscular com paládio, obtidas na irradiação térmica e epitérmica.

Determinação nº	Irradiação térmica Pd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Irradiação epitérmica Pd ($\mu\text{g g}^{-1}$)
1	$13,3 \pm 4,5^*$	$19,1 \pm 0,3^*$
2	$20,0 \pm 4,9$	$19,1 \pm 0,3$
3	- **	$18,1 \pm 0,3$
4	-	$17,0 \pm 0,3$
5	-	$19,8 \pm 0,5$
6	-	$18,0 \pm 0,5$
7	-	$17,6 \pm 0,6$
8	-	$16,5 \pm 0,6$
$X \pm \text{DP}^a$ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	-	$18,2 \pm 1,1$
DPR ^b (%)	-	6,1

* Incerteza calculada considerando erros nas medições das atividades da amostra e padrão.

** - indica que a determinação não foi realizada

^a Média das concentrações e desvio padrão.

^b Desvio padrão relativo.

Nas irradiações térmicas o pico de ^{109}Pd muitas vezes não foi detectado devido à interferência espectral principalmente do ^{24}Na e, além disso, os resultados não foram reprodutíveis (TAB. 4.7 e 4.8). Comparando os resultados obtidos na irradiação epitérmica da fração peneirada (TAB. 4.7) com os da fração retida (TAB. 4.8) foi verificado que as duas médias não apresentaram diferença significativa e os desvios padrão relativos foram inferiores a 9,0 % indicando a homogeneidade da amostra.

Os resultados das determinações de paládio da amostra de fígado bovino com paládio adicionado obtidos na INAA e ENAA são apresentados na TAB 4.9. Estes resultados também indicam que a ativação com nêutrons epitérmicos é a mais adequada.

TABELA 4.9 Concentrações de paládio na amostra de fígado com paládio adicionado obtidas por meio de irradiação térmica e epitérmica

Determinação nº	Irradiação térmica Pd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Irradiação epitérmica Pd ($\mu\text{g g}^{-1}$)
1	$13,4 \pm 3,6^*$	$13,6 \pm 0,2^*$
2	$26,4 \pm 4,7$	$13,0 \pm 0,2$
3	- **	$13,3 \pm 0,2$
$\bar{X} \pm \text{DP}^a$ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	-	$13,3 \pm 0,3$
DPR ^b (%)	-	2,0

* Incerteza calculada considerando erros nas medições das atividades gama da amostra e padrão.

** - indica que a determinação não foi realizada

^a Média das concentrações e desvio padrão.

^b Desvio padrão relativo.

4.3.2 Análise do material catalisador automotivo do CCQM – P63 pelo método instrumental de ativação com nêutrons

Os resultados de paládio do material catalisador automotivo do teste de proficiência do CCQM (*Comité Consultatif pour la Quantité de Matière*) – P63 determinados pelo método instrumental de INAA e de ENAA estão na TAB. 4.10. Os resultados obtidos neste trabalho indicam uma boa reprodutibilidade. Na INAA foi obtido um desvio padrão relativo de 10,5% e na ENAA de 2,5%. A discussão dos resultados obtidos quanto à exatidão está apresentada no item 4.4 deste Capítulo.

TABELA 4.10 Concentrações de paládio na amostra CCQM – P63 obtidas por meio de irradiação térmica e epitérmica.

Determinação n°	Irradiação térmica Pd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Irradiação epitérmica Pd ($\mu\text{g g}^{-1}$)
1	2135,7 $\pm$ 247,5*	2522,9 $\pm$ 19,2*
2	2206,8 $\pm$ 257,9	2594,0 $\pm$ 19,8
3	2465,5 $\pm$ 281,2	2659,8 $\pm$ 20,3
4	2678,4 $\pm$ 299,7	2658,4 $\pm$ 20,3
X $\pm$ DP ^a ($\mu\text{g g}^{-1}$)	2372 $\pm$ 249	2609 $\pm$ 65
DPR ^b (%)	10,5	2,5

* Incerteza calculada considerando erros nas medições das atividades da amostra e padrão.

^a Média das concentrações e desvio padrão.

^b Desvio padrão relativo.

4.3.3 Determinação de paládio pelo método de ENAA após pré-separação pelas técnicas de extração com solventes e extração em fase sólida

Na TAB. 4.11 estão os resultados das determinações de paládio na amostra do catalisador automotivo do CCQM-P63 pela ENAA após separação do paládio dos interferentes pelos métodos de extração com solventes e extração em fase sólida. Os resultados obtidos indicam uma boa precisão, inferior a 10%, considerando que se trata de uma análise envolvendo uma separação química.

TABELA 4.11 Concentrações de paládio obtidas no catalisador automotivo do CCQM-P63 pelos dois métodos de pré-separação seguida de ENAA.

Determinação n ^o	Concentrações Pd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Pré-sep. ^(*) extração com solvente + ENAA	Pré-sep. extração em fase sólida + ENAA
1	1964,0	2014,2
2	1931,5	2174,1
3	1861,1	2411,9
$\bar{X} \pm \text{DP}^a$ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1919 ± 53	2200 ± 200
DPR ^b (%)	2,8	9,1

^(*) Pré-sep. = pré-separação.

^a Média das concentrações e desvio padrão.

^b Desvio padrão relativo.

A TAB. 4.12 apresenta os resultados das determinações de paládio obtidas na análise de tecido muscular com paládio adicionado pelo método de extração com solventes e extração em fase sólida seguidas de ENAA. Estes resultados indicam uma boa reprodutibilidade.

TABELA 4.12 Concentrações de paládio no tecido muscular bovino com paládio adicionado pelos métodos de pré-separação seguida de ativação epitérmica

Determinação n ^o	Concentrações Pd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Pré-sep. ^(*) extração com solvente + ENAA	Pré-sep. extração em fase sólida + ENAA
1	16,7	17,1
2	15,8	16,7
3	16,1	16,8
$\bar{X} \pm \text{DP}^a$ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$16,2 \pm 0,5$	$16,9 \pm 0,2$
DPR ^b (%)	3,1	1,2

^(*) Pré-sep. = pré-separação.

^a Média das concentrações e desvio padrão.

^b Desvio padrão relativo.

4.4 Estudo comparativo entre os resultados da determinação de paládio por diferentes métodos

Para se ter uma idéia da exatidão dos resultados obtidos na determinação de paládio no tecido muscular e fígado bovino os dados obtidos por meio de diferentes procedimentos foram reunidos nas TAB. 4.13. No caso das amostras de tecido muscular e de fígado bovino são também apresentadas nesta Tabela as determinações de paládio realizadas pela técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF). Estas análises por ED-XRF foram feitas no Centro de Química Ambiental do IPEN usando equipamento da Shimadzu Co., modelo Rayny 720.

TABELA 4.13 Médias das concentrações de paládio obtidas para amostra de tecido muscular e fígado bovinos por diferentes técnicas nucleares

Método de análise	Concentrações Pd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Tecido muscular	Fígado Bovino
INAA, instrumental	$22,9 \pm 3,2$ (4) *	-**
ENAA, instrumental	$17,9 \pm 1,6$ (8)	$13,3 \pm 0,3$ (3)
ENAA após pré-separação por extração com solventes	$16,2 \pm 0,5$ (3)	-
ENAA após pré-separação por extração em fase sólida	$16,9 \pm 0,2$ (3)	-
Fluorescência de raios X por dispersão de energia	$17,1 \pm 1,3$ (4)	$13,80 \pm 0,73$ (4)

* Média das concentrações e desvio padrão. Os valores entre parênteses indicam número de determinações

** - indica que a determinação não foi realizada

Analisando os resultados da amostra de tecido muscular bovino com paládio adicionado nesta TAB. 4.13 verifica-se que há uma concordância entre os valores obtidos pelos métodos de análise por ativação instrumental com nêutrons epitérmicos (ENAA), ENAA com pré-separação do paládio por meio de extração em fase sólida e por fluorescência de raios X. Um valor médio de $(17,3 \pm 0,7) \mu\text{g g}^{-1}$ foi obtido considerando estas três técnicas. Entretanto, na análise instrumental por ativação com nêutrons térmicos (INAA) foi obtido um valor bastante elevado quando comparado com a média dos resultados obtidos por três diferentes técnicas provavelmente devido a contribuição da interferência de outros radioisótopos. Já na ENAA após pré-separação por extração com

solventes foi obtida concentração mais baixa, devido provavelmente a não recuperação total de paládio na pré-separação. Este resultado obtido com a pré-separação poderá ser corrigido determinando o rendimento químico da separação.

Os resultados obtidos nestas análises indicam a necessidade de avaliar o rendimento da separação no caso de se aplicar a etapa da pré-separação do paládio. Considerando o valor médio de $(17,3 \pm 0,7) \mu\text{g g}^{-1}$ a concentração de paládio no tecido muscular, foram obtidos os seguintes valores para o rendimento de 93,6 e de 97,7 % para pré-separação por meio de extração com solventes e extração em fase sólida, respectivamente.

Também no caso da análise do catalisador automotivo do CCQM-P63 os resultados obtidos foram reunidos na TAB. 4.14. Para este material ainda não há valor certificado, mas apenas os valores preliminares apresentados por 21 dos laboratórios participantes no teste de proficiência (CCQM, 2006), e estes valores preliminares também se encontram nesta Tabela.

Os resultados (TAB. 4.14) obtidos pelos método instrumental de INAA e ENAA estão dentro da faixa de valores apresentados pelos laboratórios participantes (CCQM, 2006) neste teste de proficiência. Fazendo a ENAA após separação, os resultados obtidos foram ligeiramente inferiores que ao valor médio preliminar obtido no teste de proficiência, ou seja, foram verificadas porcentagens de recuperação de 70,9 e de 81,3 % para a pré-separação usando extração com solventes e extração em fase sólida, respectivamente.

TABELA 4.14 Médias das concentrações de paládio obtidas para material catalisador automotivo do CCQM-P63 por diferentes métodos

Método de análise	Concentrações Pd ($\mu\text{g g}^{-1}$)
INAA, instrumental	2372 ± 249 (4) [*]
ENAA, instrumental	2609 ± 65 (4)
ENAA após pré-separação por extração com solventes	1919 ± 53 (3)
ENAA após pré-separação por extração em fase sólida	2200 ± 200 (3)
Resultados preliminares (CCQM, 2006)	$X \pm DP^a$ ($\mu\text{g g}^{-1}$) : 2708 ± 96 ; Faixa ($\mu\text{g g}^{-1}$): 2331 - 2780

^{*} Média das concentrações e desvio padrão. Os valores entre parênteses indicam número de determinações

^a Média das concentrações e desvio padrão dos resultados obtidos por 21 laboratórios.

A dificuldade em obter uma alta recuperação de paládio quando se aplica o método de separação tem sido também verificada por vários outros pesquisadores (POSTA & KUKULA, 1976; BYRNE, 1981; SHAH & WAI, 1985; KUMAR et al., 1993; GAO et al., 1997; PYRZNSKA, 1998; SCHWARZER et al., 2000; GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ et al., 2000; BOCH et al., 2002; IGLESIAS et al., 2003; CHWASTOWSKA et al., 2004; POLÁK et al., 2006).

Os resultados obtidos neste trabalho também mostram que os métodos de separação por solventes (BYRNE, 1981) e por extração em fase sólida (SCHWARZER, 2000) podem ser aplicados na determinação de paládio em materiais biológicos e catalisadores automotivos.

4.5 Comparação entre os limites de detecção de paládio obtidos neste trabalho e valores da literatura

Na TAB. 4.15 estão os resultados dos limites de detecção obtidos neste trabalho juntamente com os valores da literatura apresentados para o caso das análises de amostras sólidas.

Analisando os limites de detecção obtidos verifica-se que estes valores dependem do tipo de matriz uma vez que são levadas em conta as interferências de outros elementos presentes na amostra. Por exemplo, para a matriz de BCR-723 *Road Dust* foi obtido um limite de $1,7 \mu\text{g g}^{-1}$ enquanto que o material biológico de tecido bovino o valor

de $0,41 \mu\text{g g}^{-1}$. Comparando os valores obtidos pelos métodos instrumentais de INAA e de ENAA obteve-se maior sensibilidade nas irradiações epitérmicas. Uma comparação dos limites obtidos com os da literatura indica que a técnica de espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS) após separação usando um trocador iônico apresenta sensibilidade superior a ENAA.

Existem poucos dados de limites de detecção de paládio para o caso das análises de amostras biológicas sendo a maioria destes limites apresentados para amostras líquidas. Para amostra biológica sólida de cinza de planta RENCZ & HALL (1992), obtiveram como limites de detecção de paládio valores muito baixos de $0,5$ a $1,0 \mu\text{g kg}^{-1}$, utilizando o método de ICP-MS. Porém este valor não foi comparado com os obtidos neste trabalho por se tratar de amostras de matrizes distintas. Comparando os valores dos limites obtidos para tecido muscular bovino usando diferentes técnicas, obteve-se maior sensibilidade aplicando o processo de separação química seguida de ENAA. Quanto à sensibilidade para análise de paládio em tecido bovino, a técnica de ED-XRF indicou ser superior a INAA, porém inferior a ENAA.

Tabela 4.15 Limites de detecção obtidos e valores da literatura

<i>Matriz</i>	Técnica de separação ou digestão	Método de análise	Limites de detecção ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Referências
BCR-723 <i>Road Dust</i>	Troca iônica	FAAS	15	HODGE & STALLARD (1986)
BCR-723 <i>Road Dust</i>	Extração em fase sólida	ENAA	110	Este trabalho
BCR-723 <i>Road Dust</i>	- *	ENAA	1700	Este trabalho
BCR-723 <i>Road Dust</i>	-	INAA	24000	Este trabalho
Catalisador automotivo	-	ENAA	13700	Este trabalho
Catalisador automotivo	Extração em fase sólida	ENAA	5400	Este trabalho
Tecido de rato	-	ENAA	1200	Este trabalho
Tecido muscular bovino	-	INAA	11000	Este trabalho
Tecido muscular bovino	-	ENAA	413	Este trabalho
Tecido muscular bovino	-	ED-XRF	1000	SATO (2006)
Tecido muscular bovino	Extração em fase sólida	ENAA	68	Este trabalho
Tecido muscular bovino	Extração com solventes	ENAA	93	Este trabalho
Fígado bovino	-	INAA	12000	Este trabalho
Fígado bovino	-	ENAA	370	Este trabalho
Fígado bovino	-	ED-XRF	1000	SATO (2006)

* - indica que não foi realizada separação ou digestão da amostra.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas análises do tecido muscular e de fígado bovino contendo paládio indicaram que os procedimentos utilizados nas suas preparações foram satisfatórios. As suas análises permitiram a obtenção de resultados reprodutíveis, o que indica a homogeneidade das amostras com relação ao teor de paládio. Verificou-se também que a adição de soluções de paládio mais diluídas possibilita a preparação de um material mais homogêneo.

Os resultados obtidos pelo método instrumental de análise com ativação por nêutrons indicaram que o procedimento da irradiação epitérmica é mais adequado que a térmica para a determinação do elemento paládio, devido à diminuição do problema de interferências espectrais e da alta atividade principalmente do ^{24}Na e de demais elementos interferentes.

Os resultados obtidos na análise instrumental por ativação com nêutrons epitérmicos do material biológico de músculo bovino indicaram uma boa precisão com desvios padrão relativos inferiores a 9,0 %. Com relação à exatidão pode se afirmar que os resultados apresentaram uma boa concordância entre os valores obtidos utilizando diferentes procedimentos de análise.

As porcentagens de recuperação obtidas na separação do paládio pelos métodos de extração com solventes e extração em fase sólida indicaram que este valor depende do tipo de matriz. As determinações de paládio obtidas para as amostras de catalisador automotivo do CCQM-P63 e de tecido muscular indicaram que a extração em fase sólida permite uma recuperação de paládio maior que a de extração por solventes.

Os resultados obtidos na separação do paládio sugerem a aplicação destes dois procedimentos de pré-separação, não somente para determinação deste elemento pela análise por ativação, mas também na análise por meio de outras técnicas analíticas como a espectroscopia de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente, absorção atômica, emissão atômica, absorção atômica em forno de grafite e fluorescência de raios X

Os valores de limite de detecção indicaram que no procedimento de separação do paládio seguida de ENAA há um aumento da sensibilidade em comparação com a ENAA instrumental, sendo que o limite de detecção mais baixo foi obtido por meio da

separação por extração em fase sólida, sendo inclusive muito inferior a ED-XRF.

Pelo que foi exposto, pode-se concluir que o método de análise por ativação com nêutrons epitérmicos instrumental e com pré-separação química é eficiente para determinação de paládio em material biológico e de poeira do meio ambiente dependendo dos seus teores nestas amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGELONE, M.; PINTO, V.; NARDI, E.; CREMISINI, C. Palladium in environmental matrices: A review. In: ZEREINI, F. & Alt, F. editors. Palladium emissions in the environment analytical methods, environmental assessment and health effects. Springer Verlag, p. 455-485, 2006.

BAREFOOT, R.R. Speciation of platinum compounds: a review of recent applications in studies of platinum anticancer drugs, J.Chromat. B, v. 751, p. 205-211, 2001.

BOCH, K.; SCHUSTER, M.; RISSE, G.; SCHWARZER, M. Microwave-assisted digestion procedure for the determination of palladium in road dust, Anal. Chim. Acta, v. 459, p. 257-265, 2002.

BYRNE, A R. Determination of palladium in biological samples by neutron activation analysis. Mikrochim. Acta (Wien), p. 323-329, 1981

CAIRES, A. F.; ALMEIDA, E. T.; MAURO, A. E.; HEMERLY, J. P.; VALENTINI, S.R. Síntese e atividade citotóxica de alguns azido-ciclopalladados com ligantes bifosfínicos, Quím. Nova, v. 22, n. 3, p. 329-354, 1999.

CARAMELLA-CRESPI, V.; PISAMI, U.; GANZERLI-VALENTINI, M.T.; MELONI, S.; MAXIA, V. Determination of some noble metals and copper by destructive neutron activation analysis of different matrices, J. Radional. Chem., v.23, n. 1/2, p. 23-31, 1974.

CCQM; P63 Platinum group elements in an automobile catalyst, Teste de Proficiência Coordenado por Wolf-Briche, C. da LGC Reino Unido, Resultados preliminares. Comunicação pessoal não publicada, 2006.

CHWASTOWSKA, J.; SKWARA, W.; STERLINSKA, E.; PSZONICKI, L. Determination of platinum and palladium in environmental samples by graphite furnace atomic absorption on dithizone sorbent. Talanta, v.64, n.1, p.224-229, 2004.

CEHNG, T. P.; MORRIS, J. S.; KOIRTYOHANN, S. R.; SPATE, V. L.; BASKETT, C.K. Study of the correlation of trace elements in carpenter's toenails. J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, v. 195, n. 1, p. 31-42, 1995.

CURRIE, L.A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Anal. Chem., v. 40, n. 3, p. 586-593, 1968.

CURRIE, L.A. International recommendations offered on analytical detection and quantification concepts and nomenclature, Anal. Chim. Acta, v. 391, p. 105-126, 1999.

DYBCZYNSKI, R.; MAJCHRZAK, J.; STOKOWSKA, H.; SZYSZKO, H. Determination of trace amounts of palladium and platinum in concentrates and other products of copper-industry by neutron-activation analysis. *Chem. Anal. (Warsaw, Pol.)*, v. 35, n. 6, p. 609-625, 1990.

FRIEDLANDER, G.; KENNEDY, J. W.; MILLER, J. M. *Nuclear and radiochemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1981.

GAO, J.; PENG B.; FAN, H.; KANG, J.; WANG, X. S. Spectrophotometric determination of palladium after solid-liquid extraction with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol at 90°C. *Talanta*, v. 44, p. 837-842, 1997.

GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, B.; LESNIEWSKI, B.; GASIEWSKA, U.; HULANICKI, A. Ion-exchange preconcentration and separation of trace amounts of platinum and palladium. *Anal. Lett.*, v.33, n.13, p. 2805-2820, 2000.

GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, B.; ZALESKA, M. Preconcentration of palladium in a flow-through electrochemical cell for determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 462, p. 305-312, 2002.

HODGE, V. F. & STALLARD, M. O. Platinum and palladium in roadside dust. *Environ. Sci. Technol.*, v. 20, p. 1058-1060, 1986

HUANG, Z.; YANG, X.; WEI, Q.; HU, Q.; CHEN, J.; YANG, G. Simultaneous determination of palladium and platinum by on-line enrichment followed by rapid column high performance liquid chromatography. *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei, Taiwan)*, v. 52, n. 6, p. 1095-1099, 2005.

IGLESIAS, M.; ANTICÓ, E.; SALVADÓ, V. On-line determination of trace levels of palladium by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 59, p. 651-657, 2003.

IAEA Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory. IAEA-TECDOC-564. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1990.

IAEA Nuclear analytical methods for platinum group elements. IAEA-TECDOC-1443. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, p. 24, 2005.

IRMM - Certified reference material BCR-723 Road Dust. Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements. Belgium, 2002

KELLNER, R.; MERMET, J. M.; OTTO, M.; WIDMER, H.M. *Analytical chemical*. New York: Wiley-VCH, p. 491-492, 1998.

KUMAR, S.; VERMA, R.; GANGADHARAN, S. Application of poly (aniline) as an ion exchanger for the separation of palladium, iridium, platinum and gold prior to their determination by neutron activation analysis. *Analyst*, v. 118, n. 8, p. 1085-1087, 1993.

LESNIEWSKA, B. A.; GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, B.; HULANICKI, A. The effect of hydrofluoric acid on the determination of platinum and palladium in road dust applying inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chem. Anal. (Warsaw, Pol.)*, v. 50, n. 5, p. 945-950, 2005.

LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of detection – A closer look at the IUPAC definition. *Anal. Chem.*, v. 55, n. 7, p. 712A-724A, 1983.

LU, L.; LIU, G.; CHENG, Y.; ZHANG, G. Determination of trace amount of palladium by dual-wavelength overlapping spectrophotometry. *Guijinshu*, v. 27, n. 1, p. 42-45, 2006.

MALDIKAR, A. L. & THAKKAR, N. V. Extractive spectrophotometric determination of palladium (II) in synthetic and real samples using 1,3-[bis-(4-amino-3-mercapto-1,2,4-triazol-5-yl) mercaptoethane]. *Chem. Environ. Res.*, v. 13, n. 3/4, p. 203-211, 2004.

MORCELLI, C. P. R.; FIGUEIREDO, A. M. G.; ENZWEILER, J.; SARKIS, J. E. S.; JORGE, A. P. S.; KAKAZU, M. Determination of platinum group elements in geological reference materials by HR-ICP-MS after nickel sulfide fire-assay collection and Te co-precipitation. *Geostand. Geoanal. Res.*, v. 28, n. 2, 2004.

MORCELLI, C. P. R.; FIGUEIREDO, A. M. G.; SARKIS, J. E. S.; ENZWEILER, J.; KAKAZU, M.; SIGOLO, J.B. PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from São Paulo, Brazil. *Sci. Total Environ.*, v. 345, p. 81-91, 2005.

NIEMELÄ, M.; KOLA, H.; EILOLA, K.; PERÄMÄKI, P. Development of analytical methods for the determination of sub-ppm concentrations of palladium and iron in methotrexate. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, v. 35, p. 433-439, 2004.

POLÁK, J.; MESTEK, O.; SUCHÁNEK, M. Uncertainty of determination of palladium in road dust sample by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Accred. Qual. Assur.*, v. 10, n. 11, p. 627-632, 2006.

POSTA, S.; KUKULA, F. Determination of palladium in Pd-catalysts by neutron activation analysis. *Radioisotope*, v. 17, n. 4, p. 559-576, 1976.

PYRZYNSKA, K. Recent advances in solid-phase extraction of platinum and palladium. *Talanta*, v. 47, p. 841-848, 1998.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluídos biológicos para posterior determinação cromatográfica. *Quim. Nova*, v. 24, n. 1, p. 68-76, 2001.

SATO, I. M. Comunicação pessoal, 2006.

SCHWARZER, M.; SCHUSTER, M.; VON HENTIG, R. Determination of palladium of gasoline by neutron activation analysis and automated column extraction, *Fresenius J. Anal. Chem.* v. 368, p. 240-243, 2000.

SHAH, R.; SUREKHA, D. Preconcentration and separation of palladium (II) and platinum (IV) on dithizone anchored poly(vinylpyridine)-based chelating resin. *Anal. Chim. Acta*, v. 341, n. 2/3, p. 217-224, 1997.

SHAH, N. K.; WAI, C. M. Extraction of palladium from natural samples with bismuth diethyldithiocarbamate for neutron activation analysis. *J. Radionucl. Nucl. Chem. Letters*, v. 94, n. 2, p. 129-137, 1985.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NILMAN, T. A; CARACELLI, I. Princípios de análise instrumental. Porto Alegre, Bookman, 5^a edição, p. 714, 2002.

WONG, E.; GIANDOMENICO, C. M. Current status of platinum-based antitumor drugs., Chem. Rev., v. 99, p. 2451-2466, 1999.

ZHENG, H.; Li, H.; ZENG, Y.; MA, L. Determination of gold, platinum, palladium in ores by graphite furnace AAS after pre-concentration with anion exchange resin and activated charcoal. Yankuang Ceshi, v. 24, n. 4, p. 299-302, 2005.