

## DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE URÂNIO EM ROCHAS, SOLOS E SEDIMENTOS UTILIZANDO A REDUÇÃO CATALÍTICA DE NITRATO

Marcos Antonio de Sousa e Maria Inês Costa Cantagallo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP  
Caixa Postal 11049, 05422-970 São Paulo, SP - Brasil

### INTRODUÇÃO

Experiências anteriores indicaram a viabilidade da determinação de urânio através da reação catalítica de nitrato por cronocoulometria (1). Não sendo disponível a instrumentação para essa finalidade, verificou-se que, alternativamente, a voltametria de pulso diferencial ofereceria muito bons resultados se a técnica fosse associada o eletrodo de gota pendente, em substituição ao eletrodo gotejante, já utilizado (2).

Estudaram-se os principais parâmetros instrumentais ( amplitude de pulso, varredura de potencial, área do eletrodo, eletrólito e outros ) envolvidos na técnica, escolhendo-se os de melhor razão sinal/ruído. Obteve-se assim uma curva de calibração entre  $5 \cdot 10^{-8}$  e  $6 \cdot 10^{-9}$  M de urânio.

O método estabelecido foi avaliado quanto a precisão e à exatidão através da comparação de resultados de análise de amostras de solo, rocha e sedimento. Três das amostras foram anteriormente analisadas por outras técnicas e outras três são certificadas pela Agência Internacional de Energia Atômica. Essas amostras foram previamente tratadas por lixiviação ácida (3), sendo o urânio separado por técnica de extração líquido líquido. Os resultados da avaliação foram considerados satisfatórios.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### EQUIPAMENTOS E REAGENTES

Utilizou-se o processador voltamétrico Metrohm 646, a estação de trabalho químico VA 647 e o eletrodo de trabalho (multieletrodo) no modo gota pendente de mercúrio (EMGP) com área de  $0,6 \text{ mm}^2$ . Os reagentes utilizados em todas as etapas foram de grau analítico (P.A.) e a água usada nas soluções foi obtida pelo sistema milli-Q. Os padrões de urânio foram obtidos pela dissolução de  $\text{U}_3\text{O}_8$  (NBS 950a) em ácido nítrico "suprapur" 0,5 M.

O eletrólito foi preparado diretamente na célula de medida pela adição de  $50 \mu\text{l}$  de ácido fórmico 86% a 20 ml de água milli-Q /  $\text{LiNO}_3$  10 mM, obtendo-se assim uma concentração final de cerca de 55 mM de ácido fórmico (pH 2,5).

#### AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS

Os parâmetros envolvidos no método foram avaliados a partir de solução contendo  $3,8 \cdot 10^{-7}$  M de urânio, sendo os valores obtidos a partir de várias repetições diárias, durante pelo menos 6 dias, visando minimizar os efeitos de variações de transientes de corrente, flutuações na pressão de nitrogênio, fatores de temperatura e outros. Os parâmetros escolhidos foram: amplitude de pulso = 150 mV, varredura de potencial = 5,0 mV/s, potencial inicial de - 0,75 V e medição da corrente máxima em - 1,0 V contra eletrodo Ag/AgCl. O potencial de corrente máxima foi medido em 25 determinações, apresentando um valor de  $-1033 \pm 11 \text{ mV} \times \text{Ag/AgCl}$ .

A reação catalítica urânio/nitrato sofre a interferência de inúmeros ions, conforme já verificado por outros pesquisadores (1,2,4-6), indicando a necessidade de uma separação química prévia. Aplicou-se a técnica de extração líquido líquido (7).

#### ESTABELECIMENTO DO LIMITE DE DETECÇÃO E DO DESVIO PADRÃO

Tendo os parâmetros instrumentais definidos, aplicou-se o método a soluções contendo de  $5 \cdot 10^{-8}$  a  $6 \cdot 10^{-7}$  M de urânio, medindo-se as correntes máximas dos voltamogramas, descontados a corrente do branco ( o eletrólito). A curva de calibração assim obtida apresentou uma inclinação de  $1,34 \cdot 10^{-9} \text{ M}/\eta\text{A}$  ( $6,39 \text{ ng}/\eta\text{A}$ ), com um limite de detecção, calculado como três vezes o desvio padrão do branco de  $3,8 \cdot 10^{-9}$  M. Seis amostras simuladas contendo  $4,3 \cdot 10^{-7}$  M ( $2,05 \mu\text{g}$ ) de urânio foram analisadas pelo método



proposto. Obteve-se um valor de  $3,9 \pm 0,1 \cdot 10^{-7}$  M ( $1,86 \pm 0,05 \mu\text{g}$ ). Este resultado indica uma imprecisão de  $\pm 2,7\%$  e um desvio do valor esperado de  $-8,6\%$ .

## APLICAÇÃO DO MÉTODO ÀS AMOSTRAS REAIS

### ESCOLHA DAS AMOSTRAS

Na escolha das amostras a serem analisadas levou-se em consideração o fator complexidade química. Para avaliar melhor o comportamento dos procedimentos empregados procurou-se amostras certificadas em uma faixa de concentração mais abrangente possível. As escolhidas foram: MUI9A, MU19B e BJ2, rochas graníticas provenientes da região de Jequié - BA, que foram anteriormente analisadas por ativação com neutrons (8) e cronocoulometria (9), e Soil-7, 312 e 314, amostras de solo e sedimento certificadas pela Agência Internacional de Energia Atômica. Na tabela encontram-se os teores de urânio; tanto os resultados das análises como os certificados.

### DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

Utilizou-se de um processo industrial de separação do urânio de minérios que usa uma lixiviação ácida (3) para desagregá-lo dos demais constituintes no lugar do procedimento habitual de dissolução por meio de bomba de pressão. O método proposto é mais rápido, consome um volume menor de reagentes e se mostrou tão eficiente quanto o da dissolução por bomba de pressão.

Após a secagem em estufa por 24 horas a  $103^\circ\text{C}$ , pesou-se, em um recipiente de teflon, uma alíquota de 0,5 a 1,5 g de amostra. Adicionou-se 0,5 ml de ácido sulfúrico concentrado e levou-se a aquecimento, em chapa elétrica ( $100^\circ\text{C}$ ) por seis horas. Evaporou-se à secura. Ao resíduo, adicionou-se 3 ml de ácido nítrico concentrado e 3 ml de ácido fluorídrico 40% evaporando-se à secura. Repetiu-se mais duas vezes.

Adicionou-se, ao resíduo, 3 ml de ácido nítrico concentrado, com a finalidade de eliminar todo ácido fluorídrico, e evaporou-se à secura. O resíduo foi dissolvido em ácido nítrico 6 M e aplicou-se a etapa de extração líquido líquido.

### SEPARAÇÃO QUÍMICA DO URÂNIO

Aplicou-se o procedimento de extração líquido líquido rotineiramente usado nos laboratórios de caracterização química de materiais do IPEN (7). O método utiliza o fosfato de tri-n-butila (TBP) dissolvido em éter de petróleo e apresenta uma recuperação mínima de 98 % na faixa de concentração de  $10^{-6}$  M e está descrito em outro trabalho (10).

### ANÁLISE VOLTAMÉTRICA

A 20 ml de eletrólito foi adicionado uma alíquota da amostra após a dissolução e separação química, registrando-se o voltamograma entre  $-0,75$  e  $-1,2$  V x Ag/AgCl. O teor de urânio foi determinado por técnica de adição de padrão.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

O método voltamétrico por pulso diferencial para a determinação de urânio pela reação catalítica urânio/nitrato mostrou ser apropriado para a sua aplicação em amostras com baixos teores do elemento. Sua sensibilidade se encontra entre as melhores, se comparado com os procedimentos habituais de determinação.

O processo de dissolução de amostras foi eficiente e é recomendado como alternativo àquele que utiliza bomba de pressão, com a vantagem de ser mais rápido e consumir um volume menor de reagentes. Porém estudos mais detalhados devem ser efetuados objetivando a possibilidade da sua aplicação às amostras mais refratárias e ou complexas.

A separação química por extração líquido líquido, conforme já observado em outros trabalhos, elimina quaisquer interferentes presente na amostra e apresenta uma recuperação satisfatória do urânio.

Comparando-se os resultados contidos na tabela, verifica-se que os valores encontrados para as três primeiras amostras diferem  $+5,3$ ,  $-6,3$  e  $+7,7\%$  dos valores médios obtidos para MUI9A, MU19B e BJ2, respectivamente pelas duas outras técnicas. Esses resultados são aceitáveis nesse nível de concentração. Os



valores referentes às demais amostras diferem +23,1; +3,6 e +3,5 %, respectivamente para as amostras Soil-7, 312 e 314, dos certificados. No entanto, mesmo a maior diferença se encontra dentro do limite de confiança do valor certificado que é de 2,2 a 3,3  $\mu\text{g/g}$ , indicando serem estes valores também aceitáveis.

TABELA - Valores da concentração de urânio nas amostras analisadas

AMOSTRA	Certificado AIEA ( $\mu\text{g/g}$ )	AAN (*) ( $\mu\text{g/g}$ )	CRONO (*) ( $\mu\text{g/g}$ )	este trabalho ( $\mu\text{g/g}$ )
MU19A	-x-	5,9	$5,5 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,2$
MU19B	-x-	23,9	$33,3 \pm 0,2$	$30,4 \pm 0,4$
BJ2	-x-	4,4	$3,4 \pm 0,6$	$3,6 \pm 0,6$
Soil-7	2,6	-x-	-x-	$3,2 \pm 0,2$
312	16,5	-x-	-x-	$17,1 \pm 0,8$
314	56,8	-x-	-x-	$58,8 \pm 1,4$

(\*) AAN = Análise por ativação de neutrons e CRONO = Cronocoulometria

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES e FAPESP, para o desenvolvimento do presente trabalho.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Cantagallo, M.I.C.; Bertotti, M. and Gutz, I.G.R. Development of a chronocoulometric method for the determination of uranium at trace level by using the catalytic nitrate reduction. *Eletroanalysis*, in press
- 2 - Keil, R. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 292(1978)13-9
- 3 - Jodra, L.G. and Josa, J.M., *Tratamiento de minerales de uranio*, Review / Series-Collection Monographies nº 23/24, IAEA, Viena, 1962
- 4 - Kolthoff, I.M.; Harris, W.E. and Matsuyama, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 66(1944)1782-6
- 5 - Hemmi, H.; et al., *Talanta*, 31(1984)319-23
- 6 - Keilin, B. and Otvos, J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 68(1946)2665-8
- 7 - Sequeira, F.M.C. e Abrão, A., *Anais do III Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, vol. I pag. 251, São Carlos, 1982
- 8 - Iyer, S.S.; Choudhuri, A.; Vasconcellos, M.B.A. and Cordani, U.G. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 85:95-101, 1984
- 9 - Cantagallo, M.I.C. and Gutz, I.G.R. Catalytic determination of trace of uranium in rocks by chronocoulometry. *Eletroanalysis*, in press
- 10 - Cantagallo, M.I.C. e Gutz, I.G.R. *Anais do VII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, voll pag. 452, Ribeirão Preto, 1990