

DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE URÂNIO EM ROCHAS  
POR TÉCNICA CRONOCOULOMÉTRICA

MARIA INÊS COSTA CANTAGALLO - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Caixa Postal 11049 - 05499 - São Paulo - SP

IVANO GEBHARDT ROLF GUTZ - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Caixa Postal 20780 - 01498 - São Paulo - SP

1. INTRODUÇÃO

No presente trabalho, o método cronocoulométrico para a determinação de urânio, descrito em outro trabalho deste simpósio (1), foi aplicado às amostras reais compostas de matrizes complexas, contendo interferentes. Propõe-se um procedimento de separação química por extração líquido líquido precedendo a determinação eletroanalítica, sendo que os parâmetros experimentais mais relevantes foram investigados e condições foram estabelecidas para a aplicação do método. Os resultados foram comparados com os obtidos por outras técnicas.

2. ESCOLHA DAS AMOSTRAS A SEREM ANALISADAS

O critério utilizado na escolha das amostras consistiu em cobrir uma ampla faixa de concentração de urânio a nível de traços. Infelizmente, não foi possível encontrar amostras líquidas analisadas por outras técnicas. Somente amostras sólidas, e até o limite inferior de 2 ppm de urânio puderam ser obtidas. Como limite superior, escolheu-se a concentração de 100 ppm, uma vez que as dificuldades analíticas diminuem e a diversidade de técnicas disponíveis aumenta para concentrações mais elevadas.

Duas amostras (feldspato e fosforito) estudadas neste trabalho são minerais que foram anteriormente analisados por técnicas tais como espectrometria de massa-diluição isotópica, fluorescência de raios-X e análise por ativação com neutrons epitérmicos (2) objetivando, a determinação de urânio. São amostras que foram trituradas, homogeneizadas e distribuídas pela CNEN - Sede, Rio de Janeiro. As demais são rochas graníticas (MU 19A, MU 19B e BJ 2) que foram coletadas na região de Jequié

-BA e analisadas por ativação com neutrons epitérmicos (3).

As amostras escolhidas constam da tabela 1, juntamente com as concentrações de urânio determinadas pelo método aqui proposto e as determinadas por outras técnicas.

### 3. TRATAMENTO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

Em se tratando de amostras naturais (minérios e rochas) dois aspectos devem ser considerados. O primeiro diz respeito à necessidade de decomposição da amostra e o segundo à presença de inúmeros íons interferentes que podem dificultar ou mesmo impossibilitar as análises.

#### 3.1 Decomposição das amostras

A etapa de decomposição de materiais sólidos naturais para a determinação de urânio envolve o ataque da amostra por mistura de ácido fluorídrico e ácido nítrico. Esta etapa foi efetuada num reator constituído por um béquer de PTFE hermeticamente fechado, colocado no interior de uma carcaça de aço (4). Este sistema permaneceu cerca de 18 horas na temperatura de 160°C e após o seu resfriamento o resíduo de ácido fluorídrico foi eliminado por evaporação. A amostra, após secagem, foi dissolvida em ácido nítrico 6M, passando-se para a etapa de separação química.

#### 3.2 Separação química do urânio por extração líquido líquido com fosfato de tri-n-butila (TBP)

Considerando como fatores de relevância os aspectos práticos de uma análise química, tais como o tempo necessário para a execução e o custo operacional, optou-se, entre as técnicas experimentadas, por aplicar o procedimento de separação química do urânio por extração líquido líquido com TBP. Um aspecto positivo adicional é o fato de ser utilizado rotineiramente nos laboratórios de caracterização do IPEN/CNEN-SP e apresentar uma boa recuperação numa grande faixa de concentração de urânio; de traços a concentrados. Ensaios exploratórios recorrendo a resinas de troca iônica deram resultados menos satisfatórios para concentrações muito baixas.

A amostra dissolvida em ácido nítrico 6M foi transferida quantitativamente para um funil de separação ao qual foram adicionados 2ml de solução de EDTA 5% (o EDTA torna a separação mais seletiva pela complexação dos demais cátions metálicos, mantem-

do-os na fase aquosa), 5ml de solução saturada de nitrato de alumínio (atua com agente salificador, favorecendo a extração do urânio pelo TBP) e 5ml da mistura 10% TBP/éter de petróleo (essa diluição proporciona propriedades físicas mais adequadas para a extração).

As fases foram contactadas por agitação manual vigorosa durante um minuto, separadas e o procedimento de extração repetido na fase aquosa, agora somente com a mistura de TBP/éter de petróleo. As duas fases orgânicas foram reunidas e lavadas com alíquotas de solução de ácido nítrico/nitrato de sódio (procedimento usado para eliminar algumas impurezas que porventura tenham sido extraídas juntamente com o urânio).

Procedeu-se, em seguida à etapa de reversão do urânio para a fase aquosa com sucessivas (tipicamente quatro) lavagens da fase orgânica com porções de 5ml de solução de carbonato de amônio 10%. Essas fases aquosas foram reunidas num único béquer que foi levado à secura numa chapa elétrica.

O resíduo foi dissolvido em ácido nítrico 1mM e transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 10ml de capacidade. Alíquotas dessa solução (tipicamente 50 - 100 $\mu$ l) foram adicionadas à célula polarográfica para a análise cronocoulométrica.

### 3.3 Análise cronocoulométrica

Ao eletrólito (ácido fórmico 50mM e nitrato de lítio 10mM) foram adicionadas alíquotas das amostras e por técnica de adição de padrão, determinaram-se os teores de urânio nessas amostras.

Os valores de carga correspondente a cada amostra e respectivas adições de urânio foram obtidas nas condições experimentais apresentadas no trabalho anterior (1), com a diferença de se ter trabalhado sem degrau de potencial, ou seja, a gota de mercúrio é gerada em  $-1,15 \text{ V} \times \text{ECS}$ , seguindo-se a espera de 20s antes do registro da carga por 10s.

Todas as determinações foram realizadas mediante o método de adição de padrão, sempre com quatro ou cinco adições. Em todos os casos, obtiveram-se retas de carga versus concentração de urânio e cuja extrapolação até  $Q = 0$  fornece a concentração de urânio da amostra, após haver sido descontado o "branco".

#### 4. RESULTADOS E CONCLUSÕES

Das amostras relacionadas na tabela 1 foram pesadas alíquotas de 0,5 a 2,0g que foram preparadas conforme as descrições de decomposição, separação química e análise cronocoulométrica contidas no item 3.

Os minerais fosforito e feldspato também foram analisados, com bons resultados, sem o procedimento de separação química do urânio, ou seja, imediatamente após a dissolução da amostra. Isso foi possível devido a dois principais fatores: o primeiro é que minerais têm composição química relativamente bem definida, possuindo um teor baixo de impurezas; o segundo é que pela grande diluição durante a análise cronocoulométrica há uma diminuição simultânea da concentração dos possíveis interferentes.

As rochas graníticas contêm diversos minerais tendo portanto uma composição química com maior complexidade e, nas amostras usadas, teores menores de urânio. Isso torna praticamente impossível a determinação de urânio sem o procedimento de separação química, conforme o constatado em ensaios exploratórios.

As imprecisões (desvio padrão), estimadas com o pequeno número de resultados para cada amostra são de  $\pm 0,3\%$  para o fosforito;  $\pm 0,6\%$  para MU 19B;  $\pm 1,8\%$  para MU 19A e  $\pm 17,6\%$  para BJ 2, sendo a magnitude desses valores função inversa da concentração do urânio. Da amostra de feldspato não se tem uma estimativa da imprecisão pois tem-se somente um resultado positivo da análise, sendo que após a extração não foi detectado a presença do urânio.

Considerando o baixo nível de concentração, a complexidade das amostras e o número de etapas envolvidas no procedimento analítico, a comparação dos resultados com os obtidos por outras técnicas é muito satisfatória. Um fator que também contribui para a discordância de resultados de análise de rochas e minérios é a não homogeneidade das amostras conforme o anteriormente observado (2).

TABELA 1 - Amostras e respectivos valores de concentração de urânio

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO			ROCHA		ESTE TRABALHO
	EM-DI (a)	FRX (b)	AAI (c)	SEM SEP. QUÍMICA	COM SEP. QUÍMICA	
Feldspato	2,7 ± 0,5	< 5	2,21	1,6		n.d. (d)
Fosforito	103,4 ± 0,5	107	101	107,0 ± 0,3	99 ± 2	
MU 19A	-----	---	5,9	---	5,5 ± 0,1	
MU 19B	-----	---	23,9	---	33,3 ± 0,2	
BJ 2	-----	---	4,4	---	3,4 ± 0,6	

- (a) Espectrometria de massa - diluição isotópica
- (b) Fluorescência de Raios-X
- (c) Análise por Ativação com Neutrons Epitérmicos
- (d) Não detectado

## 5. REFERÊNCIAS

1. CANTAGALLO, M.I.C. & GUTZ, I.G.R. VII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Ribeirão Preto, SP, 1990.
2. SHIHOMATSU, H.M. Aplicação das técnicas de diluição isotópica por espectrometria de massa e alfa na determinação de urânio e avaliação de sua distribuição em materiais geológicos. São Paulo, 1987. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
3. IYER, S.S.; CHOUDHURI, A.; VASCONCELLOS, M.B.A.; CORDANI, U.G. Contrib. Mineral. Petrol., 85:95-101, 1984.
4. PATCHETT, P.J. & TATSUMOTO, M. Contrib. Mineral. Petrol., 75: 263-7, 1980.