

ATTENTION MICROFICHE USER,

The original document from which this microfiche was made was found to contain some imperfections that reduce full comprehension or some of the text despite the good technical quality of the microfiche itself. The failures may be:

- missing or illegible pages/figures;
- wrong pagination;
- poor overall printing quality, etc...

We normally refuse to microfiche such a document and request a replacement document (or page) from the national INIS Centre concerned. However, our experience shows that many months pass before such documents are replaced. Sometimes the Centre is not able to supply a better copy or, in some cases, the pages that were supposed to be missing correspond to a wrong pagination only. We feel that it is better to proceed with distributing the microfiche made of these documents than to withhold them till the imperfections are removed. If the removals are subsequently made then replacement microfiche can be issued. In line with this approach then, our specific practice for microfiching such documents is as follows:

1. A microfiche of an imperfect document will be marked with a special symbol (black circle) on the left of the title. This symbol will appear on all masters and copies of the document (1st fiche and trailer fiches) even if the imperfection is on one fiche of the report only.
2. If the incorrectnesses are not too general the reason will be specified on a sheet such as this, in the space below.
3. The microfiche will be considered as temporary, but sold at the normal price. Replacements, if they can be issued, will be available for purchase at the regular price.
4. A new document will be requested from the supplying Centre.
5. If the Centre can supply the necessary pages/document a new master fiche will be made to permit production of any replacement microfiche that may be required.

The original document from which this microfiche has been prepared has these imperfections:

- missing pages/figures/numbers:
- wrong pagination
- poor overall printing quality
- combinations of the above
- other

Page 26 and 35 missing

INIS Clearinghouse
I.A.E.A.
P.O. Box 100
A-1400, VIENNA
AUSTRIA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

USO DA VOLTAMETRIA NA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E ELEMENTOS
ASSOCIADOS EM COMPOSTOS DE INTERESSE NUCLEAR

Fátima Maria Sequeira de Carvalho

Dissertação para obtenção do título
de "Mestre em Ciências".

ORIENTADOR: Dr. Alcídio Abranches

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**USO DA VOLTAMETRIA NA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E ELEMENTOS ASSOCIA
DOS EM COMPOSTOS DE INTERESSE NUCLEAR**

Fátima Maria Sequeira de Carvalho

Orientador: Dr. Alcídio Abrão



Ao meu marido, Carlos Alberto, pelo incentivo, apoio, compreensão e amor.

Aos meus filhos, Artur e Henrique, pelas horas de carinho que deixaram de receber.

À minha mãe, Zilka, pela dedicação, pelo exemplo.

".. A ciência moderna analisou o mundo exterior; suas penetrações no Universo objetivo são profundas; isso será sua honra e sua glória; mas nada sabe ainda do universo invisível e do mundo interior. É esse o império ilimitado que lhe resta conquistar..."

Léon Denis

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Alcídio Abrão, pela ajuda científica, confiança e orientação.

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, pela oportunidade.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa de seu superintendente, Dr. Claudio Rodrigues, onde este trabalho foi realizado.

Ao Prof.Dr. Roberto Tokoro, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, pelas sugestões e discussões valiosas para o desenvolvimento desta dissertação.

À Dra. Laura Tognolli Atalla, pela ternura, estímulo e colaboração.

À Dra. Ludmilla Federgrün, pelos conhecimentos transmitidos.

À Aldenice Alves Batista, pela paciência e esmero na datilografia.

A todos os colegas do IPEN-CNEN/SP que, pelo companheirismo, colaboraram direta ou indiretamente na execução deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos.

**USO DA VOLTAMETRIA NA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E ELEMENTOS ASSOCIADOS
DOS EM COMPOSTOS DE INTERESSE NUCLEAR**

RESUMO

Neste trabalho apresenta-se a determinação de urânio e alguns elementos, encontrados como impurezas em compostos de interesse nuclear, por voltametria usando um Eletrodo de Gota Pendente de Mercúrio.

Destaca-se a determinação de urânio, de maior interesse. Európio e itérbio são determinados simultaneamente em frações individuais de lantanídeos. Apresenta-se, ainda, método de análise simultânea para cobre, cádmio, níquel e zinco, em água, efluentes industriais e compostos de urânio.

A vantagem do método reside na simplicidade e facilidade da execução, com excelente exatidão e precisão.

**THE USE OF VOLTAMMETRY FOR THE DETERMINATION OF URANIUM
AND ASSOCIATED ELEMENTS IN NUCLEAR MATERIALS**

ABSTRACT

The determination of uranium and some trace elements found as impurities in nuclear materials by the voltammetric technique using the hanging mercury drop electrode is presented.

Emphasis is given to the determination of uranium, of major interest. Europium and ytterbium are simultaneously determined in fractions of individual lanthanides. A procedure for the simultaneous determination of copper, cadmium, nickel and zinc in water, industrial effluents and uranium compounds is discussed.

The advantage of the procedure is its simplicity and easiness of execution, with excellent precision and accuracy.

Í N D I C E

Pag.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO 1

I.1 - OBJETIVO 2

I.2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO 4

I.3 - MÉTODOS ELETROANALÍTICOS APLICADOS À DETERMINAÇÃO DE COBRE, CÁDMIO, NÍQUEL E ZINCO EM COMPOSTOS DE URÂNIO E EM ÁGUAS 7

I.4 - REVISÃO SOBRE A DETERMINAÇÃO DE LANTANÍDIOS 9

BIBLIOGRAFIA 12

CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS 17

II.1 - VOLTAMETRIA COM VARREDURA LINEAR DE POTENCIAL (VVLP) 19

II.1.1 - PROCESSO REVERSÍVEL 24

II.1.2 - PROCESSO IRREVERSÍVEL 26

II.1.3 - MECANISMO EC 28

II.1.4 - MECANISMO CE 28

II.1.5 - MECANISMO REGENERATIVO 29

II.1.6 - MECANISMO DE ADSORÇÃO 30

II.2 - VOLTAMETRIA CÍCLICA 30

BIBLIOGRAFIA 33

CAPÍTULO III - DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE URÂNIO 35

III.1 - ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA ONDA VOLTAMÉTRICA DO UO_2^{2+} EM UM ELETRODO DE GOTA PENDENTE DE MERCÚRIO E H_2SO_4 COMO ELETRÓLITO SUPORTE 36

III.1.1 - INTRODUÇÃO 36

III.1.2 - PARTE EXPERIMENTAL 37

	Pag.
III.1.3 - RESULTADOS	39
III.1.4 - DISCUSSÃO	52
III.2 - ESTUDO DE INTERFERENTES NA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE URÂNIO	56
III.2.1 - INTRODUÇÃO	56
III.2.2 - PARTE EXPERIMENTAL	60
III.2.3 - RESULTADOS	62
III.2.4 - DISCUSSÃO	63
III.3 - DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE URÂNIO EM TÓRIO	64
III.3.1 - INTRODUÇÃO	64
III.3.2 - PARTE EXPERIMENTAL	67
III.3.3 - RESULTADOS	68
III.3.4 - DISCUSSÃO	71
III.4 - DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE URÂNIO EM MATERIAIS FOSFATADOS E EM ÁCIDO FOSFÓRICO COMERCIAL	72
III.4.1 - INTRODUÇÃO	72
III.4.2 - PARTE EXPERIMENTAL	75
III.4.3 - RESULTADOS	78
III.4.4 - DISCUSSÃO	78
III.5 - DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DA RELAÇÃO O/U EM COMBUSTÍVEL NUCLEAR	81
III.5.1 - INTRODUÇÃO	81
III.5.2 - PARTE EXPERIMENTAL	83
III.5.3 - RESULTADOS	83
III.5.4 - DISCUSSÃO	84
BIBLIOGRAFIA	86

CAPÍTULO IV - DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE COBRE, CÁDMIO, NÍQUEL E ZINCO EM COMPOSTOS DE URÂNIO, ÁGUAS E EFLUENTES INDUSTRIAIS	90
IV.1 - INTRODUÇÃO	91
IV.2 - PARTE EXPERIMENTAL	92
IV.3 - RESULTADOS	93
IV.4 - DISCUSSÃO	99
BIBLIOGRAFIA	101
CAPÍTULO V - DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE EURÓPIO E ITÉRBIO EM COMPOSTOS DE TERRAS RARAS	102
V.1 - DETERMINAÇÃO DE EURÓPIO POR VOLTAMETRIA COM ELETRODO DE GOTA PENDENTE DE MERCÚRIO	103
V.1.1 - INTRODUÇÃO	103
V.1.2 - PARTE EXPERIMENTAL	104
V.1.3 - RESULTADOS	105
V.1.4 - DISCUSSÃO	107
V.2 - DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA E DIRETA DE EURÓPIO E ITÉRBIO EM COMPOSTOS DE TERRAS RARAS POR VOLTAMETRIA COM ELETRODO DE GOTA PENDENTE DE MERCÚRIO	109
V.2.1 - INTRODUÇÃO	109
V.2.2 - PARTE EXPERIMENTAL	109
V.2.3 - RESULTADOS	110
V.2.4 - DISCUSSÃO	119
BIBLIOGRAFIA	121
CONCLUSÃO	122

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

A tecnologia nuclear, cujo desenvolvimento foi extraordinário nas últimas décadas, exige urânio de alta pureza, seja para uso como combustível à base de urânio natural ou nos processos de difusão para enriquecimento isotópico.

A definição de pureza nuclear resulta de três considerações distintas⁽¹⁾, relativamente à manutenção da reação em cadeia, a problemas de corrosão e às dificuldades de acesso ao interior da pilha atômica. Levando-se ainda em conta considerações econômicas, deve-se comparar o custo relativo ao aumento da pureza com o valor das vantagens que dele decorrem.

Desde o advento da era atômica os elementos de interesse na tecnologia nuclear têm sido alvo de extensas pesquisas quanto ao desenvolvimento de métodos analíticos para o controle de sua pureza. Desde os métodos clássicos, volumétrico e gravimétrico, aos instrumentais mais sofisticados, o método escolhido depende sempre da natureza dos componentes dos elementos interferentes e da precisão e exatidão analíticas exigidas.

Torna-se também necessário o aperfeiçoamento de métodos de separação, concentração e determinação de elementos traços contidos no urânio e em outros materiais de interesse nuclear, especialmente aqueles que possuem elevada seção de choque para absorção de nêutrons térmicos ou que possam penalizar o futuro combustível nuclear.

I.1 - OBJETIVO

Este trabalho é uma contribuição ao desenvolvimento de métodos voltamétricos para o controle de impurezas presentes nas diversas fases do ciclo do combustível nuclear e na determinação

de lantanídeos, usados na indústria nuclear principalmente como absorvedores e moderadores de nêutrons. Para a realização do trabalho utilizou-se a técnica da voltametria com varredura linear de potencial em um eletrodo de gota pendente de mercúrio (VVLP).

O objetivo foi estabelecer um método exato, preciso e sensível para a determinação de urânio e outros elementos, com as características citadas anteriormente, em materiais e produtos obtidos e utilizados na indústria nuclear. Uma vez que o número de amostras a analisar é grande, o método deve ainda contar com rapidez e baixo custo de análise.

A determinação de impurezas em todas as etapas do ciclo do combustível é uma exigência. Desta forma há no IPEN-CNEN/SP grande interesse em se desenvolver ou adaptar métodos de separação e purificação destes materiais, assim como de métodos analíticos para a determinação e detecção do urânio e outros elementos em pequenas concentrações.

No método aqui proposto faz-se uma varredura linear de potencial, no sentido catódico, usando-se um eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGPM) como eletrodo de trabalho, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e um eletrodo de platina como auxiliar.

Desde há muito tempo os métodos voltamétricos têm-se mostrado dos melhores para a determinação do urânio, por ser o potencial do íon uranilo facilmente detectado em uma grande série de eletrólitos suportes, fornecendo correntes bastante sensíveis para sua quantificação. No presente trabalho o estudo visa principalmente a determinação voltamétrica do urânio e seu comportamento em ácido sulfúrico como eletrólito suporte. O método permite a determinação do urânio na presença de vários outros íons.

.4.

Descreve-se também um procedimento para a determinação si multânea de cobre, cádmio, níquel e zinco em compostos puros de urânio. O método pode ser aplicado também para determinar esses quatro elementos em água potável e efluentes industriais.

Apresenta-se ainda a determinação, pela mesma técnica, de európio e itérbio na presença de outros lantanídeos, em frações de separação individual dos lantanídeos nos laboratórios do IPEN-CNEN/SP.

Ressalta-se que foram feitos estudos mais elaborados para a determinação do urânio, que era objetivo de maior interesse. A vantagem do método reside na simplicidade e facilidade de sua execução com excelente sensibilidade, reprodutibilidade e exatidão. Trata-se de um método com sensibilidade superior à da polarografia dc.

1.2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE A DETERMINAÇÃO DO URÂNIO

Por causa do grande número de publicações sobre o assunto, foi feita uma revisão dos métodos mais usados para a determinação do urânio, com ênfase maior para os métodos eletroanalíticos, mais afins com este trabalho.

Devido às dificuldades experimentais na microanálise de urânio para determinados métodos, principalmente quanto à separação, devem ser salientados os métodos não destrutivos, como a espectrometria gama⁽²⁾ que se baseia na radioatividade natural pela medida de intensidade do fotopico do tório-234, descendente imediato do urânio-238; a espectrografia de raios fluorescentes⁽³⁾, baseada na medida da linha $L\alpha$ do urânio; a medida de nêutrons atrasados, emitidos na fissão de núcleos quando irradiados com nêutrons térmicos⁽²⁾ e ainda a determinação por absorção de

raios-X⁽⁴⁾. Estes métodos são bastante sensíveis embora apresentem pouca precisão.

Outros métodos se apresentam em condições de determinar o urânio em microquantidades, entre eles a espectrometria de cintilação em líquido⁽⁵⁾, o fluorimétrico⁽⁶⁾, a espectrografia de emissão óptica⁽⁷⁾, a espectrofotometria de absorção molecular⁽⁸⁾ e a coulometria⁽⁹⁾.

Muitos eletrólitos suportes já foram estudados para permitir a determinação do urânio por métodos eletroanalíticos. Os potenciais de redução para o íon uranilo, com um eletrodo de mercúrio, atingem uma faixa de aproximadamente zero para ácidos minerais fortes, a -1,0V para um meio complexante, quando medidos contra um eletrodo de calomelano saturado. O uso de soluções alcalinas se torna complicado pela presença de formas hidrolíticas de urânio em seus diversos estados de valência.

Estudos com diferentes eletrólitos suportes feitos polarograficamente, mostrando os diferentes potenciais de meia onda, são encontrados nas monografias de Kolthoff e Lingane⁽¹⁰⁾, Meites⁽¹¹⁾, Furmann e Watters⁽¹²⁾, Pointeau e Bonastre⁽¹³⁾.

Herasimenko⁽¹⁴⁾ foi o primeiro a estudar a polarografia do íon uranilo encontrando, em meio neutro ou levemente ácido, três ondas bem definidas que corresponderiam à redução aos estados de valência (V), (IV) e (III). Já Harris e Kolthoff⁽¹⁵⁾, pesquisando estes processos seletivos em função do pH, mostraram que em soluções levemente ácidas, como por exemplo de 0,01 a 0,02M em HCl, obtém-se duas ondas, cujos potenciais de meia onda são, respectivamente, -0,18 e -0,92V x ECS, definindo a primeira onda como correspondente à redução de U(VI) a U(V) e a segunda à redução de U(V) a U(III), sendo esta última aproximadamente o dobro

da primeira. Desde então o urânio vem sendo objeto de inúmeros estudos, desde o conhecimento do comportamento polarográfico em vários eletrólitos suportes, como no uso de várias outras técnicas correlatas.

Davis⁽¹⁶⁾ faz um estudo da polarografia do U(VI) em soluções de EDTA e Verbeek⁽¹⁷⁾ o determina em meio fluoreto de sódio na presença de íon férrico. Zanello e outros⁽¹⁸⁾ apresentam o mecanismo envolvido na redução deste elemento em diferentes solventes não aquosos. Alguns eletrólitos suportes, entre eles ácido tartárico e oxálico, foram estudados por Shalgosky⁽¹⁹⁾. O ácido nítrico⁽²⁰⁾ e o ácido fosfórico^(21,22) também são apresentados na literatura como bons eletrólitos suportes na determinação do urânio.

Dentre os outros métodos relacionados ao uso de um eletrodo de mercúrio destaca-se a polarografia de pulso diferencial⁽²³⁾, usada por Fawcett para a determinação de urânio em plutônio, com ácido ascórbico e ácido sulfúrico como eletrólitos. Outro, baseado na acumulação adsorptiva do complexo U(VI)-pirocatecol em um eletrodo de gota pendente de mercúrio foi desenvolvido por Lam e colaboradores⁽²⁴⁾. A polarografia ac⁽²⁵⁾ foi usada com êxito na determinação de urânio em presença de um certo número de íons, principalmente vanadato, que geralmente interferem na polarografia convencional e empregada em análises de minério de urânio.

Issa e colaboradores⁽²⁶⁾ dão importante contribuição ao estudo do comportamento do urânio em soluções contendo sulfato e ácido sulfúrico; Casadio e Lorenzini⁽²⁷⁾ estudam o comportamento do elemento, neste mesmo suporte, por voltametria cíclica e sua aplicação na determinação de materiais de interesse nuclear.

No presente trabalho mostra-se a possibilidade da determi-

nação voltamétrica do urânio em H_2SO_4 1M, com um eletrodo de gota pendente de mercúrio, com boa sensibilidade e precisão.

I.3 - MÉTODOS ELETROANALÍTICOS APLICADOS À DETERMINAÇÃO DE COBRE, CÁDMIO, NÍQUEL E ZINCO EM COMPOSTOS DE URÂNIO E EM ÁGUAS

Os métodos voltamétricos apresentam uma extraordinária sensibilidade, o que, associado à sua exatidão e reprodutibilidade, faz com que sejam usados com freqüência para o estudo da determinação de elementos tóxicos em nível de traços em Química Ambiental.

A determinação de cobre, cádmio, níquel e zinco em água potável, efluentes industriais e em água do mar por voltametria tem sido extensamente estudada.

O cobre é determinado em água do mar por voltametria de redissolução catódica de complexos com catecol⁽²⁸⁾ ou em um eletrodo de grafita recoberto com mercúrio, onde a formação de Cu(I) é completamente eliminada quando a acidez da amostra é ajustada a pH 3, com HCl⁽²⁹⁾. Em um eletrólito suporte consistindo de uma solução 0,1M em $HClO_4$ e 2,5M em HCl, pode ser analisado simultaneamente com mercúrio⁽³⁰⁾.

Cádmio é determinado em quantidades ultra-traços em águas naturais por combinação de um processo de extração com uma mistura solvente tampão acetato-ácido acético e dietilditiocarbamato de sódio, adicionando-se à mistura uma solução de HCl 1:24. Uma alíquota da fase aquosa é levada à célula polarográfica para uma análise de redissolução anódica⁽³¹⁾. Também pela mesma técnica pode-se determiná-lo em um eletrodo de ouro⁽³²⁾. Mota e colaboradores⁽³³⁾ o determinam por voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial após percolar a água em coluna de troca iônica

e usado como eletrólito suporte uma solução 0,1M de acetato tampão pH 4,6.

Quel pode ser determinado em água, materiais biológicos e alimentos após irradiação u.v., por voltametria de redissolução anódica⁽³⁴⁾. A mesma técnica é usada para a determinação simultânea de níquel e cobalto em águas de reatores PWR⁽³⁵⁾. Por polarografia de pulso diferencial em um eletrodo gotejante de mercúrio, o níquel foi determinado em água num nível de detecção de $2 \mu\text{g/L}$ ⁽³⁵⁾.

A determinação de zinco em água do mar foi feita por voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial em uma faixa de 0,3 a 22 $\mu\text{g/L}$ ⁽³⁷⁾ e juntamente com cromato por polarografia de pulso diferencial em pH=3 com NH_3 1M- NH_4Cl 0,1M como eletrólito suporte e gelatina como supressor de máximo⁽³⁸⁾.

Estes elementos podem ser ainda determinados simultaneamente em águas por várias técnicas voltamétricas como a redissolução anódica⁽³⁹⁻⁴²⁾, a redissolução anódica de pulso diferencial⁽⁴³⁻⁴⁷⁾ e ainda por voltametria de redissolução catódica^(48,49).

O cátion UO_2^{2+} forma complexos estáveis com muitos ligantes orgânicos e inorgânicos. Os meios alcalinos complexantes são promissores para a determinação de metais pesados na presença de urânio, sem separação preliminar do próprio urânio, componente maior.

A determinação direta dos constituintes metálicos por voltametria poderia parecer impossível sem a remoção da matriz urânio. Este problema foi contornado por meio da complexação do urânio. A formação de complexos entre UO_2^{2+} e o ligante carbonato afeta marcadamente a redução do U(VI). Assim, o comportamento po

larográfico do íon uranilo em meio carbonato de amônio foi estudado por vários autores⁽⁵⁰⁻⁵²⁾. Em meio carbonato de amônio é possível, por exemplo, determinar diretamente cobre, bismuto, antimônio, cádmio, tálio, chumbo, estanho e índio em urânio por redissolução anódica e níquel por redissolução catódica.

Bueno e Abrão⁽⁵³⁾ usaram K_2CO_3 para a formação do complexo uraniltricarbonato $[UO_2(CO_3)_3]^{3-}$, levando o potencial de redução do íon uranilo a -1,0V contra um eletrodo de prata-cloreto de prata e determinaram por voltametria de redissolução anódica, sem separação do urânio, Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Tl^{3+} e Bi^{3+} .

Na maioria das técnicas voltamétricas deve-se levar em conta o fenômeno de adsorção causado por compostos tensoativos na superfície do eletrodo de trabalho, o qual causa uma depressão do pico ou mesmo envenena completamente o eletrodo⁽⁵⁴⁾. O processo de adsorção/desorção pode fornecer picos que interferem com os picos dos metais ou podem ser confundidos com os mesmos⁽⁵⁵⁾. Dessa forma recomenda-se, quando viável, fazer-se a mineralização das amostras antes das análises.

I.4 - REVISÃO SOBRE A DETERMINAÇÃO DE LANTANÍDIOS

A necessidade de fazer o controle analítico em número razoavelmente grande de soluções e óxidos resultantes da separação e purificação dos lantanídeos individuais nos levou a uma busca sistemática de métodos para a sua determinação. Entre os métodos escolhidos, por serem factíveis em nossos laboratórios e por sua simplicidade, citam-se a espectrofotometria molecular, espectrofluorimetria em soluções ácidas e em meio carbonato de potássio, espectrofluorimetria em matrizes sólidas de óxido de ítrio e vanadato de ítrio, bem como por absorção atômica em forno de grafi

ta, além da fluorescência de raios-X. A escolha de qualquer dos métodos citados depende do tipo de lantanídeo, sua concentração e presença das outras terras raras.

Nos laboratórios do IPEN-CNEN/SP tem-se feito uso freqüente do método espectrofluorimétrico para a determinação de algumas terras raras. Traços de terras raras são separados de soluções de urânio e determinados com elevada sensibilidade por espectrofluorimetria em matriz sólida de óxido e vanadato de ítrio, atingindo-se os limites de 0,4 a 0,02 $\mu\text{g Eu/g Y}$, respectivamente⁽⁵⁶⁾. Algumas terras raras podem ser determinadas por este método em solução aquosa, como é o caso dos carbonatos complexos aniônicos. Têrbio e európio em carbonato de potássio formam complexos que apresentam intensidade de fluorescência bem maior que em meio ácido⁽⁵⁷⁾. É bem conhecido que diversas terras raras na mesma matriz podem interagir e, desta maneira, afetar seriamente sua determinação, como é o caso da análise por luminescência. Este tipo de interferência das próprias terras raras depende do tipo de íon, de sua concentração e do tipo de matriz.

A determinação de lantanídios de alta secção de choque em urânio por absorção atômica em forno de grafita alcança os seguintes limites de determinação ($\mu\text{gLn/gU}$): Eu=0,01, Gd=0,5, Sm=0,1 e Dy=0,002⁽⁵⁸⁾.

A análise por espectrofotometria molecular pode ser realizada em soluções aquosas de lantanídios pela medida de suas bandas de absorção⁽⁵⁹⁾.

Kuada⁽⁶⁰⁾ desenvolveu no IPEN um método para as determinações dos elementos das terras raras em soluções puras por espectrometria de fluorescência de raios-X.

O európio tem sido alvo de muitas investigações com eletrodo de mercúrio. Pode ser determinado em eletrólitos suportes como NH_4Cl ⁽⁶¹⁾, em forma de carbonatocomplexos ⁽⁶²⁾ e em tampão de acetato. Neste caso se reduz irreversivelmente no eletrodo de mercúrio, juntamente com o itérbio, este tendo sua onda realçada pela presença de hidrazina ⁽⁶³⁾.

A polarografia de pulso também é utilizada na determinação de európio e itérbio simultaneamente, em eletrólitos de cloreto e iodeto de lítio de 0,01 a 1M ⁽⁶⁴⁾. Fletcher e Curran ⁽⁶⁵⁾ mostram a determinação voltamétrica do európio com eletrodo de hexaborato de lantânio.

Outros lantanídeos têm sido objeto de estudos polarográficos ⁽⁶⁶⁻⁶⁸⁾, embora a separação entre eles apresente sérias dificuldades por seus potenciais de redução serem muito próximas, com exceção do európio, itérbio e samário.

Neste trabalho, mostra-se a possibilidade de determinar európio e itérbio com eletrodo de gota pendente de mercúrio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] I. Golchnarg - "Estudos de Purificação de Urânio por Saturação Seletiva de Cloreto de Uranilo em Resina Aniônica Forte" Dissertação de Mestrado - EPUSP, São Paulo (1970).
- [2] O.Y.Mafra - "Manual de Técnicas e Medidas Nucleares" - Instituto de Energia Atômica, Pub. IEA-17, São Paulo (1970).
- [3] L.S.Berks and E.J. Brooks - An. Chem. 23, 707 (1951).
- [4] T.W.Bartlett - An. Chem. 23, 705 (1951)
- [5] E.C.B.Hespanhol - "Determinação de ^{226}Ra em efluentes líquidos de Instalações Nucleares através da espectrometria α de cintilação em líquido" - Dissertação de Mestrado - UFRJ-IPRD/CNEN; Rio de Janeiro (1983).
- [6] R.Farnsworth and J.Meakin - Analytical Chemistry in Nuclear Reactor Technology - Fifth Conference Gatlinburg, Tennessee, October 10-12 (1961)-TID-7629.
- [7] A.R.Lordello - "Determinação Espectroquímica dos Elementos Lantanídeos em Compostos de Urânio na Separação Cromatográfica em Coluna de Alumina-HF" - Dissertação de Mestrado-IPEN, São Paulo (1972).
- [8] J.S.M.Nobre - "Separação e Concentração de Urânio por Cromatografia de Extração: Sistema $\text{U(VI)}-\text{H}_3\text{PO}_4$ " - Dissertação de Mestrado - IPEN, São Paulo (1981).
- [9] F.M.C.Sequeira e A.Abrão - Anais do II Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 202 (1980).
- [10] I.M.Kolthoff and J.J.Lingane - "Polarography" -Interscience Publ. (1952).
- [11] L.Meites - "Polarographic Techniques"- Interscience Publ. (1955).
- [12] N.H.Furman and J.I.Watter - "Eletrometric Methods. In: Rodden, C.J. - Analytical Methods of the Manhattan Project, McGraw Hill (1950).

- [13] R.Pointeau et J.Bonastre - "Elements de Polarographie" - Masson et Cie Éditeurs(1970).
- [14] P.Herasymenko - Trans. Faraday Society, 24, 272(1928)
- [15] W.E.Harris and I.M.Kolthoff - An. Chem. Soc. 67, 1484(1945)
- [16] D.G.Davis - Anal. Chem. 33, 492 (1961).
- [17] A.A.Verbeek, J.T.M.Hughes and E.T. Verdier - Anal. Chim. Acta, 22, 570 (1960).
- [18] P. Zanello, A. Cinquardini and G.A. Mazzochin - J. Electroanal. Chem., 131, 215 (1982).
- [19] H.I.Shalgosky - Analyst, 81, 512 (1956)
- [20] J.Marshall and J.Kendler - Anal. Chim. Acta 31, 490 (1964)
- [21] I.M.Issa, R.M.Issa and L.A.Shalaby - Z. Analyt. Chem., 176, 257 (1960).
- [22] W.V.Malik; H.O.Cupta and C.L.Shaina - J. Eletroanal. Chem. 14, 239 (1967).
- [23] A.C.Fawcet - Anal. Chem. 48, 215 (1976),
- [24] N.K.Lam, R.Kalvoda and M.Kopanica - Anal. Chim. Acta, 154, 79 (1983).
- [25] B.Breyer and J.R.Beevers - J. Eletroanal. Chem. 1, 345(1959)
- [26] I.M.Issa, R.M.Issa and L.A.Shalaby - Z. Analyt. Chem., 176 250 (1960)
- [27] S.Casadio and L.Lorenzini - Anal. Letters, 6, 809 (1973).
- [28] C.M.G. Van den Berg - Anal. Chim. Acta, 164, 195 (1984)
- [29] R.J.Siebertand, D.N.Hume - Anal. Chim. Acta, 123, 335(1981)
- [30] L.Sipos, J.Gohmowski, P.Valenta and H.W.Nuernberg - Freseniu's Z. Anal. Chem., 298(1), 1 (1979).

- [31] S.B.Adeloju and K.A.Brown - *Analyst*, 112(3), 221 (1987)
- [32] M.M.G.Mota, D.Bax, A.Eijgenraam and B.Griepink - *Fresenius's Z. Anal. Chem.*, 298(2-3), 136(1979).
- [33] C.Cui - *Talanta*, 31(3), 221(1984)
- [34] B.Pihlar, P.Valenta and H.W.Nuernberg - *Fresenius's Z.Anal. Chem.*, 307, 337 (1981).
- [35] K.Torrance and C.Gatford - *Talanta*, 32(4), 273(1985)
- [36] C.J.Flora and E.Nieber - *Anal. Chem.*, 52(7), 1013 (1980).
- [37] S.J.Alevato and A.L.Rebello - *Talanta*, 28(12), 909(1981)
- [38] V.K.Jundal, M.A.Khan, R.M.Bhatnagar and S.Varma - *Anal. Chem.*, 57 (1), 380(1985).
- [39] R.Andruzzi and A.Trazza- *Talanta*, 28(11), 839(1981)
- [40] T.Ugapo and W.F.Pickering - *Talanta*, 32(2), 131(1985)
- [41] C.Brihaye, G.Gilhan and G.Ouyckaerts - *Anal. Chim. Acta*, 148, 51(1983).
- [42] C.Brihaye and G.Duyckaerts - *Anal. Chim. Acta.*, 143, 111 (1982).
- [43] L.Vos, Z.Komy, G.Regyers, E.Rockens and R.Van Grieken - *Anal. Chim. Acta.*, 184, 271(1986).
- [44] M.P.Landy - *Anal. Chim. Acta.*, 121, 39(1980).
- [45] L.Marte - *Talanta*, 29(11B), 1035(1982).
- [46] R.Andruzzi, A.Trazza and G.Marrosu - *Talanta*, 29(9), 751(1982)
- [47] M.Bouzanne - *Analisis*, 9(10), 461(1981).
- [48] C.M.G.Van den Berg - *Talanta*, 31(12), 1069(1984).
- [49] C.M.G.Van den Berg - *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 215(1-2), 111(1986).

- [50] W.E.Harris and I.M.Kolthoff - J.Am. Chem. Soc., 69, 446 (1947).
- [51] R.Strubl - Collect Czech Chem. Commun, 10, 466 (1988).
- [52] R.Pribil and A.Bkzek - Collect Czech Chem. Commun, 16, 567 (1953).
- [53] L.A.O.Bueno e A.Abrão - Publicação IEA 429, Ago(1976).
- [54] A.M.Bond, R.B.Reust - Anal. Chim. Acta., 162, 329(1984).
- [55] G.E.Batley, T.M.Florence - J.Electroanal. Chem., 72, 121 (1976)
- [56] R.I.Cazotti and A.Abrão - "Proceeding of the Tenth Rare Earth Research Conf", Conf-730402-P1, Carefree, Arizona, 1080(1973).
- [57] E.S.K.Dantas e A.Abrão - Anais Assoc. Bras. de Química, 33, (1-4) 43(1982).
- [58] C.R.Modenesi e A.Abrão - Determinação de Dy, Ho, Er, Tm e Yb em óxido de ítrio por espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafita - a ser publicado.
- [59] D.C.Stewart e P.Kato - Anal. Chem. 30, 164(1958)
- [60] T.A.Kuada - "Determinação dos elementos das terras raras por espectrometria de fluorescência de raios-X" - São Paulo, 1984 - Dissertação de Mestrado - IPEN-CNEN/SP.
- [61] V.T.Athavale, R.G.Dhaneshwar and M.M.Mehta - Anal. Chim. Acta, 23(1), 71(1960).
- [62] S.Misumi and Y.Masuda - Anal. Chim. Acta, 28(2), 188(1963)
- [63] V.T.Athavale, R.G.Dhaneshwar and C.S.Iyer, J.Electroanalyt. Chem., 11(4), 291(1966).
- [64] V.Verdinghvan, K.F.Lauer - Anal. Chim. Acta, 33(5), 469 (1965).
- [65] K.S.Fletcher III and J.Curran - J.Analyt. Chem., 42, 1663 (1970).

[66] L.C.Hall and D.A.Flanigan - Anal. Chem., 35(13) 2108(1963)

[67] M.Zhang, X.Gao - Anal. Chem., 56(11), 1917(1984).

[68] X.Gao, M.Zhang - Anal. Chem., 56(11), 1912(1984).

CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

As aplicações do eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGPM) aumentaram significativamente nos últimos anos, tanto na eletroquímica em geral como em eletroanalítica. As medidas com EGPM auxiliam estudos de mecanismos de reação de eletrodo podendo investigar produtos de reação e detectar intermediários eletroativos. Vários eletrodos podem ser usados nestes estudos, mas as aplicações mais importantes fazem uso do EGPM. Foi desenhado pela primeira vez por Gerischer⁽¹⁾, para uso em medidas eletroquímicas, onde gotas de mercúrio caíndo de um eletrodo capilar ficavam suspensas sob um curto fio de ouro-platina platinizada. Desde então vários outros modelos foram elaborados.

No modelo atual de Kemula e Kublik, um capilar com um diâmetro interno de 0,1 - 0,2 mm é conectado a um pequeno reservatório de mercúrio, onde um fio de aço inox, movimentado por um micrômetro empurra o mercúrio para a formação da gota. A aderência da gota ao capilar é suficiente para que fique sem se mover quando se mudam as soluções na célula ou ao ser lavada com água. O tamanho da gota é reprodutível com aproximadamente 0,3% de erro.

Existe ainda um modelo mais moderno denominado "eletrodo estático de mercúrio", onde a gota cresce como na polarografia, permanece estática durante um tempo pré-determinado e então cai. Neste eletrodo o sistema incorpora uma válvula que permite que o fluxo de mercúrio pare a intervalos de tempo selecionados para reproduzir gotas estacionárias. As curvas corrente-potencial são feitas durante o tempo em que a gota permanece inalterada. Encontram-se na literatura estudos feitos com este tipo de eletrodo⁽²⁻⁴⁾.

O EGPM retém todas as vantagens do eletrodo gotejante de mercúrio (EGM) evitando ainda os problemas para a obtenção de dados em um eletrodo com área renovada constantemente. As teorias são correlatas, apenas com algumas modificações.

Alguns autores, entre eles Frankenthal e Shain⁽⁵⁾ e Reinuth⁽⁶⁾, desenvolveram tratamentos teóricos para os processos que ocorrem em microeletrodos esféricos.

II.1 - VOLTAMETRIA COM VARREDURA LINEAR DE POTENCIAL (VVLP)

Voltametria é o termo geral aplicado ao estudo das relações corrente-potencial quando se aplica um potencial a um eletrodo de trabalho. Na voltametria com varredura linear de potencial faz-se o registro de curvas corrente-potencial quando o potencial aplicado varia linearmente com o tempo. São obtidas curvas típicas como a mostrada na figura II.1.

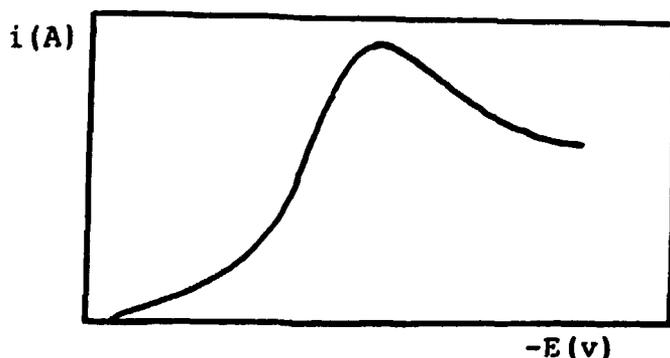


Figura II.1 - Curva corrente-potencial em voltametria com varredura linear de potencial.

Dependendo da velocidade de mudança do potencial apresentam-se dois sistemas para a polarização dos eletrodos e o registro das curvas. O primeiro é a polarização rápida onde o tempo de varredura do potencial é pequeno. Ao invés de um galvanômetro, pode-se acompanhar o mecanismo do eletrodo usando um oscilógrafo ca

tódico⁽⁷⁾. Desta forma os resultados de análises são obtidos instantaneamente. Este método é algumas vezes chamado de "polarografia oscilográfica". No segundo sistema são utilizadas velocidades de polarização significativamente menores (1-20 mV/s).

Na VVLP são três os mecanismos básicos de transferência de massa que afetam tanto o potencial como a corrente⁽⁸⁾. Durante uma eletrólise, a transferência de massa do reagente à superfície do eletrodo pode ser governada por difusão (acoplada à cinética do eletrodo), convecção (agitação da solução ou eletrodos rotatórios) e por migração (causada pelo movimento ou migração de íons).

Assumindo-se que a solução não seja agitada e eliminando-se as correntes de migração pela adição de um eletrólito suporte, o mecanismo de transferência de massa ocorre apenas por difusão.

A teoria básica para os estudos com eletrodo estacionário de mercúrio são geralmente similares aos eletrodos sólidos, levando-se em conta considerações devidas às diferenças geométricas.

Quando se aplica um potencial variando com o tempo, começa a fluir uma corrente assim que o potencial de redução da espécie eletroativa é alcançado. Assumindo-se uma redução, o fluxo de corrente aumenta conforme o potencial se torna mais negativo, em resposta a um aumento do gradiente de concentração na superfície do eletrodo, causado pela eletrólise.

Ao contrário da polarografia onde, devido ao crescimento e queda das gotas, a superfície do eletrodo é sempre renovada, estabelecendo as condições iniciais, na VVLP a superfície não é renovada e a corrente aumenta até um máximo e então cai, forne

cendo uma curva que apresenta um pico.

A razão para a formação do pico é que a velocidade da reação aumenta conforme aumenta o potencial através da região onde ocorre a reação eletroquímica mas, sendo a solução não agitada, a região na vizinhança do eletrodo vai ficando deficiente em substância eletroativa, aumentando ainda o tamanho da camada de difusão. Um potencial de pico (E_p) é alcançado quando o aumento na velocidade de reação é contrabalançado pelo efeito da deficiência de substância eletroativa. Nesse ponto alcança-se a corrente de pico (i_p). À medida que o potencial aumenta a corrente diminui porque se torna predominante o efeito da deficiência da espécie eletroativa.

Para propósitos analíticos podem-se usar equações simplificadas que forneçam valores para a i_p . As equações de Frankenthal e Shain⁽⁵⁾ apresentam-se como:

$$i_p = 881 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C \psi \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \quad (\text{II.1})$$

onde:

i_p = corrente de pico (A)

A = área do eletrodo (cm^2)

C = concentração (ML^{-1})

D = coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

v = velocidade de varredura de potencial (V s^{-1})

n = número de elétrons que participam da reação.

O parâmetro ψ inclui condições para difusão esférica e prevê mudanças para valores diferentes de r_0 e v :

$$\psi = r_0^{-1} (D/nv)^{1/2}$$

onde:

r_0 = raio do eletrodo (cm)

Da equação (II.1) pode-se ver que a i_p é diretamente proporcional à concentração das espécies eletroativas (redutíveis ou oxidáveis) o que é primordial para propósitos analíticos. Pe la equação pode-se ainda verificar a proporcionalidade entre a i_p e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$). Esta re lação, verificada experimentalmente, mostra que um aumento de 100 vezes na velocidade aumenta 10 vezes a corrente de eletrólise ⁽⁹⁾. Por este caminho pode-se melhorar a detectabilidade do mé todo. Entretanto este aumento de sensibilidade é limitado, pois com altas velocidades a corrente capacitiva (i_{cap}) aumenta mais rapidamente que a corrente de eletrólise.

A equação exata da i_{cap} foi dada por Delahay ⁽¹⁰⁾

$$i_{cap} = A C_d v \quad (II.3)$$

onde:

i_{cap} = corrente capacitiva (A)

C_d = capacidade diferencial no potencial onde a i_{cap} foi medida ($\mu F cm^{-2}$)

v = velocidade de varredura (vs^{-1})

De acordo com a equação (II.3) a corrente é proporcional a v e pela equação (II.1) é proporcional a $v^{1/2}$. Isto explica a diminuição da sensibilidade no método com altas velocidades de varredura. A relação feita por Delahay para a i_{cap} e a i_p causa da pela eletrólise para as diferentes velocidades é dada por:

$$\frac{i_{\text{cap}}}{i_p} = \frac{2,3 \times 10^{-5} v^{1/2}}{n^{3/2} C} \quad (\text{II.4})$$

aceitando-se:

$$C_d = 20 \text{ (} \mu\text{Fcm}^{-2}\text{)}$$

$$D = 10^{-5} \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$$

Assim, a corrente de pico deve depender não somente da concentração (C), do número de elétrons envolvidos na transferência de carga (n) e da área do eletrodo (A), mas também de fatores que influenciam o gradiente de concentração, tais como o coeficiente de difusão (D) e a velocidade de varredura (v).

Na polarografia dc, o gradiente de concentração diminui proporcionalmente com o tempo, porque a espessura da camada de difusão aumenta, ocasionando proporcionalidade entre a corrente e o tempo de gotejamento ($i \propto t^{-1/2}$). Ao mesmo tempo, a área da gota aumenta proporcionalmente com o tempo ($A \propto t^{2/3}$). Assim, o máximo de gradiente de concentração coincide com o mínimo de área da gota. A superposição de ambos os efeitos dá a conhecida relação de i com $t^{1/6}$, como expresso na equação de Ilkovic ($i_d = 708 n D_o^{1/2} C_o m^{2/3} t^{1/6}$).

Na VVLP com EGPM a área é constante e a mesma para todos os gradientes de concentração. A i_p é, portanto, maior que a i_d na polarografia dc. Naturalmente com maiores velocidades o aumento da corrente se deve ao fato de a camada de difusão ter um menor tempo para aumentar em espessura.

As ondas voltamétricas podem ser classificadas em dois grupos principais: reversíveis e irreversíveis, dependendo se a etapa de transferência de elétrons no eletrodo é ou não a etapa

determinante da velocidade da reação.

O processo é reversível quando a velocidade de transferência de elétrons em ambas as direções (catódica e anódica) é suficientemente rápida, com respeito à velocidade de varredura do potencial.

Para ondas irreversíveis, produzidas pela transferência lenta de elétrons, podem existir outras causas concorrentes para a irreversibilidade, como reações químicas acopladas ao processo de eletrodo.

II.1.1 - PROCESSO REVERSÍVEL

Os sistemas que apresentam constantes de velocidade elevadas para a transferência de elétrons fornecem correntes controladas essencialmente por difusão e são ditas reversíveis.

Para uma reação eletroquímica reversível:



O E_p é independente da velocidade de varredura e pode ser relacionado ao $E_{1/2}$ do EGM por este ocorrer a 85,2% do pico da onda voltamétrica.

A relação entre o E_p e o $E_{1/2}$ é dada, simplificadamente, por ⁽⁸⁾:

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0,029}{n} \text{ volts} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \quad (\text{II.5})$$

Assim, o E_p é $\frac{0,029}{n}$ volts mais catódico que o $E_{1/2}$ para um processo de redução e $\frac{0,029}{n}$ volts mais anódico do que o $E_{1/2}$ para um processo de oxidação.

Outro parâmetro para descrever a forma de um voltamograma de pico é a diferença entre o E_p e o potencial no qual a i_p é metade de seu valor máximo, o potencial de meio pico, $E_{p/2}$, que precede o $E_{1/2}$ por $\frac{28,0}{n}$ mV, a 25°C:

A equação que relaciona E_p e $E_{p/2}$ é dada por:

$$[E_p - E_{p/2}] = \frac{0,057}{n} \text{ volts (a } 25^\circ\text{C)} \quad (\text{II.6})$$

A corrente de pico para um sistema reversível é dada por:

$$(i_p)_{\text{rev}} = k' n^{3/2} A D_A^{1/2} C_A v^{1/2} \quad (\text{II.7})$$

onde:

k' = constante em tempo determinado

D_A = coeficiente de difusão do reagente ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

C_A = concentração do reagente (ML^{-1})

Na voltametria cíclica o sistema reversível é caracterizado pela igualdade das alturas dos picos para os processos de oxidação e redução. Tokuda e colaboradores⁽¹¹⁾ apresentam um tratamento teórico para a voltametria de varredura cíclica de potencial para formação de amálgamas reversíveis e reação de dissolução em um EGPM.

Na voltametria cíclica para o processo reversível, a separação dos potenciais de pico catódico, $(E_p)_c$ e anódico, $(E_p)_a$ deverá ser:

$$(E_p)_c - (E_p)_a = 2 \left(1,11 \frac{RT}{nF} \right)$$

ou

(II.8)

$$(E_p)_c - (E_p)_a = \frac{57}{n} \text{ mV (a } 25^\circ\text{C)}$$

n = número de elétrons transferidos durante o passo determinante da velocidade de reação.

Se o produto é instável e reage antes da varredura reversa, durante uma voltametria cíclica, então não haverá onda na reversão do potencial. Semelhantemente, a adsorção de produtos ou reagentes perturbam o sistema comparado com um simples caso de transferência de elétrons. Assim, a voltametria cíclica pode ser facilmente usada para diagnosticar complicações nos mecanismos do eletrodo.

Em processos totalmente irreversíveis não existe $(E_p)_a$ e a relação entre i_{p_a} e i_{p_c} será sempre igual a zero.

A i_p para um sistema irreversível é menor que para o reversível. Assumindo-se uma transferência de 1 elétron, onde $n = n_\alpha = 1$ e um coeficiente de transferência de 0,5, a i_p para o sistema irreversível é aproximadamente 80% da do reversível.

$$\frac{(i_p)_{\text{irr.}}}{(i_p)_{\text{rev.}}} = 0,77 \quad (\text{II.11})$$

Esta diferença pode, sob certas condições, ser usada para determinar a reversibilidade do sistema. Uma outra diferença entre os dois mecanismos pode ser encontrada na variação do $E_p/2$ e E_p com a velocidade de varredura. Para um sistema reversível, E_p e $E_p/2$ são independentes de v . Entretanto para um sistema irreversível, estes valores variam de aproximadamente $0,03/\alpha n$ por potência de 10 na mudança de v .

Na polarografia dc são freqüentemente usados detergentes para eliminar o máximo polarográfico. Os mesmos ingredientes, quando presentes em uma solução na qual se faz uma varredura li

near de potencial, poderá alterar k_s e/ ou α e uma curva de calibração feita sem estas substâncias poderá acarretar resultados errôneos.

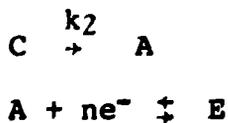
O EGPM pode ainda ser usado na determinação de vários outros mecanismos. A literatura fornece trabalhos sobre múltiplas transferências de cargas⁽¹³⁾.

II.1.3 - MECANISMO EC



Este é um dos casos mais comuns na eletroquímica no qual o produto de um processo de eletrodo reage para produzir uma espécie não eletroativa (C). E_p e i_p são funções de k_1 . Em altas velocidades e assumindo-se uma transferência de carga reversível, a reação química que segue a eletroquímica pode ser desprezível. O parâmetro analítico i_p encontra-se agora sob controle cinético. Se a reação é de primeira ordem, são obtidos gráficos lineares de $i_p \times v$.

II.1.4 - MECANISMO CE

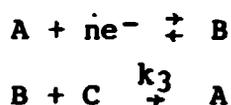


Neste caso a espécie eletroativa A é gerada por uma reação química precedente. Na superfície do eletrodo somente A é reduzida. A quantidade reduzida é proporcional à corrente que flui através da célula e é função da constante de velocidade da reação, k_2 . Neste mecanismo os valores de i_p/C são baixos, o que é indesejável para trabalhos analíticos.

Nicholson e Shain⁽¹⁴⁾ apresentam um método numérico para

correlacionar parâmetros cinéticos e experimentais no desenvolvimento de critérios para diagnosticar sistemas caracterizados pelo estudo de variação da i_p , $E_p/2$ ou da relação i_{p_a}/i_{p_c} como função da velocidade de varredura. Os mesmos autores estendem a teoria da voltametria cíclica a um mecanismo ECE⁽¹⁵⁾.

II.1.5 - MECANISMO REGENERATIVO (catalítico e desproporcionamento)



Nesta classe de processo de eletrodo, o material inicial é regenerado por uma reação química que ocorre subsequentemente ao passo inicial de transferência de carga. Então, o material eletroativo é efetivamente reduzido mais de uma vez e o material inicial é produzido na superfície do eletrodo tanto por difusão como pela etapa química.

A onda catalítica representa um dos casos onde a corrente aumenta, sendo função de uma constante de velocidade química. Em velocidades altas, a etapa química não é importante e as características dos picos são as mesmas do processo de transferência de carga. Quando a velocidade de varredura diminui, a i_p reduz menos rapidamente do que para um processo não catalítico, porque A é regenerada pela reação química, isto é, $i_p/v^{1/2}$ não é independente de v e o E_p varia com v .

Uma teoria para uma transferência de carga em múltiplas etapas com regeneração catalítica do reagente foi estudada por Polcyn e Shain⁽¹⁶⁾.

II.1.6 - MECANISMO DE ADSORÇÃO

A adsorção ou a formação de filmes poderá alterar a forma e a posição da onda.



ou



A adsorção ou formação de filmes é indesejável durante uma experiência. Na presença de substâncias fracamente adsorvidas, os voltamogramas da VVLP podem exibir um aumento na ip. Por outro lado, se o produto ou o reagente é fortemente adsorvido, pode acontecer um pico de adsorção separado, antes ou após o pico normal. Os efeitos da adsorção de espécies eletroativas foram estudadas por Wopschall e Shain⁽¹⁷⁾, por meio da voltametria cíclica.

II.2 - VOLTAMETRIA CÍCLICA

A "voltametria cíclica" é uma das técnicas possíveis de serem aplicadas a um EGPM. Se em algum ponto da rampa linear de potencial este é revertido a seu valor inicial, o material reduzido na ida, se estável, será reoxidado ao material de início. A medida é feita sobre uma varredura de ambos os potenciais, catódico e anódico. Em trabalhos analíticos a voltametria cíclica não é necessária pois somente o primeiro caminho fornece os dados pretendidos. Entretanto ela é extremamente útil para elucidar mecanismos de eletrodo.

Esta técnica vem ganhando cada vez mais espaço entre os métodos eletroanalíticos. Ela se aplica, por exemplo, aos estudos

de determinação da estequiometria de complexos entre metais e ligantes orgânicos. A versatilidade da VC para o estudo de processos redox em vários compostos e a possibilidade de uma resposta rápida torna muito atraente esta técnica. Os princípios básicos e exemplos de aplicações de VC foram recentemente enfatizados (18-24).

Esta técnica permite ainda avaliar o critério de reversibilidade para os processos em eletrodo, medindo-se a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico, considerando-se que um processo é reversível quando a diferença entre os dois picos é de $0,028 \text{ V}^{(14)}$.

A tabela II.1⁽⁸⁾ resume critérios simples para identificar algumas das classes mais comuns de processos de eletrodo em varredura simples e voltametria cíclica.

Muitas outras técnicas, como redissolução anódica de pulso diferencial e eletrólise a potencial controlado, podem ser feitas com um EGPM.

Com o EGPM pode-se ainda determinar vários íons presentes simultaneamente, sem problemas, quando seus E_p diferenciam significantemente (no mínimo $0,2 \text{ V}$) como será também demonstrado.

Nesta dissertação todos os estudos se baseiam na aplicação de voltametria de varredura linear de potencial procurando-se também explorar, em parte, as medidas de voltametria cíclica para ajudar na elucidação do mecanismo da reação de eletrodo para o U (VI).

TABELA II.1 - Diagnósticos para algumas classes comuns de processos de eletrodos em voltametria de varredura linear de potencial e voltametria cíclica (assumindo-se uma redução)

MECANISMO	V V L P			V C
	DEPENDÊNCIA i_p com v	DEPENDÊNCIA DE i_p com c	DEPENDÊNCIA DE E_p com v	
(I) Reversível $A + ne \rightleftharpoons B$	$i_p \propto v^{1/2}$	Linear	E_p independente de v .	DEPENDÊNCIA DE $(i_p)_C$ e $(i_p)_a$ com v $(i_p)_C$ e $(i_p)_a \propto v^{1/2}$; então $(i_p)_a / (i_p)_C = 1$ para qualquer v .
(II) Irrev. $A + ne \rightarrow B$	$i_p \propto v^{1/2}$	Linear	E_p mais negativo com aumento de v .	$(i_p)_a = 0$, $(i_p)_C \propto v^{1/2}$ então $(i_p)_a / (i_p)_C = 0$ para qualquer v .
(III) EC $A + ne \rightleftharpoons B \rightarrow C$	aproxima-se do caso rev. com aumento de v .	geralmente linear; i_p/C é ligeiramente maior que no caso rev.	E_p mais positivo que o caso rev.; E_p mais negativo conforme aumenta v .	$(i_p)_C > (i_p)_a$ a baixas v ; $(i_p)_a \rightarrow (i_p)_C$ e $(i_p)_a / (i_p)_C \rightarrow 1$ com o aumento de v .
(IV) CE $\gamma \rightarrow A + ne \rightleftharpoons B$	gráfico de $i_p/v^{1/2}$ x v aumenta com o aumento de v .	geralmente não linear; i_p/C menor que no caso rev.	E_p é mais positivo com aumento de v .	$(i_p)_a / (i_p)_C$ aumenta com o aumento de v .
(V) Regenerativo $A + ne \rightleftharpoons B \rightarrow A$	aproxima-se do caso rev. com aumento de v .	frequentemente não linear; i_p/C maior que no caso rev.	E_p mais positivo com aumento de v .	$i_p_a / i_p_c = 1$ para qualquer v .
(VI) Reagente adsorvido $A \rightleftharpoons A(ads) + ne \rightleftharpoons B$	i_p aumenta com aumento de v .	não linear	E_p é mais negativo com aumento de v .	$i_p_a / i_p_c \leq 1$; aproxima-se de 1 a baixas v .
(VII) Produto adsorvido $A + ne \rightleftharpoons B \rightleftharpoons B(ads)$	i_p diminui levemente com aumento de v .	não linear	E_p mais positivo com aumento de v .	$i_p_a / i_p_c \geq 1$; aproxima-se de 1 a baixas v .

BIBLIOGRAFIA

- [1] J.Heyrovsky and J.Kuta - "Principles of Polarography" - Academic Press, Cap. 2(1966)
- [2] A.M.Bond and K.B.Oldham - J.Electroanal. Chem., 158,193(1983)
- [3] A.M.Bond and R.D.Jones - Anal. Chim. Acta, 121, 1 (1980)
- [4] T.E.Edmonds and G.Coutts - Anal. Chem., 54. 2105(1982)
- [5] R.P.Frankenthal and I.Shain - J.Am. Chem.Soc., 78, 2969(1956)
- [6] W.H.Reinmuth - J. Am. Chem.Soc., 79, 6358(1957)
- [7] W.Kemula et Z.Kublik - An. Chim. Acta, 18, 194(1958)
- [8] A.M.Bond - "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry" - Marcel Dekker, INC New York and Bosel (1980)
- [9] W.Kemula and Z.Kublik - "Application of a Hanging Mercury Drop Electrode in Analytical Chemistry - In: Advance in Analytical Chemistry and Instrumentation", 123 (1960).
- [10] P.Delahay - "New Instrumental Methods in Electrochemistry" Interscience, N.Y. (1954).
- [11] K.Tokuda, N.Enomoto and H.Matsuda - J.Electroanal. Chem., 159, 23(1983).
- [12] R.Nicholson - Anal. Chem., 37, 1351(1965).
- [13] D.S.Polcyn and I.Shain - Anal. Chem., 38, 370(1966)
- [14] R.S.Nicholson and I.Shain - Anal. Chem. 36, 706(1964).
- [15] D.S.Polcyn and I.Shain - Anal. Chem. 37, 178(1965)
- [16] D.S.Polcyn and I.Shain - Anal. Chem., 38, 370(1966)
- [17] R.H.Wopschall and I.Shain - Anal. Chem., 39, 1514(1967)
- [18] M.Feldman and E.Koberstein - Chemie Technick, 6, 517 (1977)

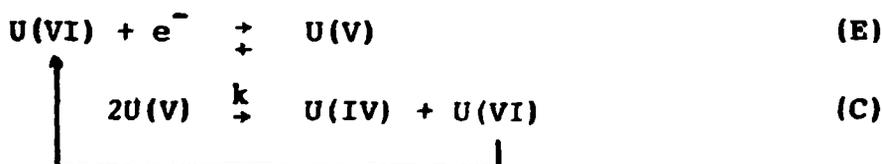
- [19] B.Speiser - Chem. Unserer Zeit, 15, 62 (1981)
- [20] D.M.Evans, K.M.O'Connell and M.J. Kelly - J. Chem. Educ. 60, 290 (1983).
- [21] G.A.Mabbot - J. Chem. Educ., 60, 697 (1983)
- [22] P.T.Kissinger and W.R.Heineman - J.Chem. Educ., 60, 702 (1983).
- [23] J.J.Beschoten, J.Y.Lewis, W.R.Heineman, D.A.Roston and P.T. Kissinger, J. Chem. Educ., 60, 772 (1983)
- [24] R.P.Baldwin, K.Ravichandran and R.K.Johnson - J. Chem. Educ., 61, 820 (1984).

III.1 - ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA ONDA VOLTAMÉTRICA DO UO_2^{2+} EM UM ELETRODO DE GOTA PENDENTE DE MERCÚRIO E H_2SO_4 COMO ELETRÓLITO SUPORTE.

III.1.1 - INTRODUÇÃO

A onda de redução do íon urânio a urânio tetravalente é obtida em ácidos minerais fortes e na formação de outros complexos. Esta onda aparente de U(VI) a U(IV) é devida ao ciclo de redução de urânio hexavalente com subsequente desproporcionamento a urânio tetravalente e hexavalente (1,2).

O mecanismo do eletrodo em meio H_2SO_4 pode ser descrito como (3):



Na etapa (C), o material iniciante é regenerado por meio de uma reação química, que ocorre logo após a etapa de transferência de carga inicial. Esse UO_2^{2+} regenerado sofre imediatamente uma redução.

Em alguns meios, a etapa (C) é tão lenta que se percebe apenas a redução (E). Já em outros meios, a etapa (C) é tão rápida que o desproporcionamento se completa durante a meia vida do processo voltamétrico. Nesse último caso, na região de potencial da primeira onda do urânio a corrente de pico aumentará.

Em outros meios, a altura desta onda será intermediária entre a etapa de transferência de $1e^-$ e a de $2e^-$, dependendo do valor de k na reação. Nestas condições pode-se observar que a altura da onda não mais será proporcional à concentração do urânio

51
adicionado. Assim, o comportamento cinético mostra ser de grande importância sobre a curva voltamétrica do urânio.

Somente a primeira onda será usada em nossos experimentos, portanto, deu-se ênfase ao seu comportamento estudando-se alguns parâmetros que o afetam em meio de ácido sulfúrico.

Estes estudos foram feitos com o objetivo de encontrar a melhor resolução de onda do UO_2^{2+} , para posteriores análises rotineiras das soluções provenientes das usinas de purificação do urânio e de compostos pertinentes ao ciclo do combustível nuclear.

Todos os estudos foram realizados à temperatura ambiente ($23^{\circ}C$) e as medidas apresentadas são a média de no mínimo sete análises.

III.1.2 - PARTE EXPERIMENTAL

A- Instrumentação

- Analisador Polarográfico modelo 174A-Princeton Applied Research (PAR)
- Registrador Omniographic, série 2000 - Houston Instrument
- Conjunto de célula de titulação consistindo de:
 - a) Célula polarográfica: - recipiente de vidro de aproximadamente 30 mL, modelo K60, com tampa de célula modelo K66, a qual possui cinco orifícios para a admissão de eletrodos à célula.
 - b) Eletrodo de gota pendente de mercúrio: - modelo 9323 (PAR), consistindo de um capilar e um micrômetro. Ao capilar é incorporado o próprio reservatório de mercúrio.

- c) Eletrodo de referência: - eletrodo de calomelano saturado, modelo K77, o qual é colocado em uma ponte salina antes da admissão à célula.
- d) Eletrodo de platina: - colocado diretamente na solução a analisar.
- e) Tubo purgador de nitrogênio: - modelo 9330 (PAR).
- f) pHmetro - modelo B-371 (Micronal).

Mercúrio: - o mercúrio usado no eletrodo de trabalho foi tratado com HNO_3 , lavado com água, secado e destilado sob vácuo.

Nitrogênio: - deve ser suficientemente puro para a remoção do oxigênio da solução na célula. O nitrogênio é borbulhado em dois frascos contendo CrCl_2 sobre amálgama de zinco a 2% e um terceiro contendo o eletrólito suporte, antes da admissão à célula.

B- Reagentes

Ácido sulfúrico: - As soluções são preparadas nas concentrações necessárias pela adição cuidadosa do ácido concentrado em água destilada, resfriando-se e completando-se a um litro. As soluções foram padronizadas com NaOH 1M.

Soluções Padrões de Urânio: - Preparam-se as soluções padrões de sulfato de urânio em H_2SO_4 1M a partir do óxido U_3O_8 . Obteve-se o óxido por calcinação do diuranato de amônio nuclearmente puro a 900°C , durante duas horas, resfriando-se, pesando-se uma alíquota e dissolvendo-se em ácido nítrico concentrado. Evaporou-se esta solução com ácido sulfúrico até fumos, para a eliminação do nitrato, completando-se o volume final de forma a ter sulfato de urânio em H_2SO_4 aproximadamente 1M.

C- Estudo de parâmetros que afetam o comportamento da onda do UO_2^{2+}

Estudaram-se alguns parâmetros que influenciam o comportamento da onda de redução do UO_2^{2+} como:

- Efeito da concentração de H_2SO_4
- Efeito da concentração de sulfato
- Efeito da acidez do meio
- Efeito do volume da gota de mercúrio
- Efeito da velocidade de varredura
- Efeito da presença de cloreto e nitrato.

Fez-se ainda um estudo da onda por voltametria cíclica em três diferentes concentrações de ácido sulfúrico e quatro velocidades de varredura.

III.1.3 - RESULTADOS

a) Dependência da onda do UO_2^{2+} com a concentração do ácido sulfúrico

Na figura III.1 mostra-se o efeito da concentração de ácido sulfúrico nos voltamogramas do urânio hexavalente. Pode-se verificar que, em H_2SO_4 de 0,01M a 0,03M os voltamogramas apresentam duas ondas, cujos potenciais de pico se encontram em, aproximadamente, -0,20V e -0,74V x ECS. Estas duas ondas aparecem em baixas velocidades de varredura. Acima de 10 mV/s, torna-se difícil visualizar a segunda onda.

Com o aumento da concentração de ácido sulfúrico a altura da primeira onda aumenta com a diminuição da segunda. Acima de 0,05M, o voltamograma apresenta uma única onda, cuja corrente de pico vai crescendo ligeiramente, até atingir um máximo em ácido sulfúrico 1M, diminuindo em concentrações mais altas.

Nota-se também que o E_p muda para valores mais positivos com o aumento da concentração de H_2SO_4 , como mostrado pela tabela III.1.1. Na tabela III.1.2 apresentam-se as correntes de pico para a segunda onda assim como seus respectivos potenciais de pico, em concentrações de ácido sulfúrico variando de 0,01 a 0,05M.

Para a obtenção desses valores usou-se solução de urânio com concentração de $8,4 \cdot 10^{-4} M$, velocidade de varredura de 10mV/s e um volume da gota de mercúrio correspondente a $6,2 \cdot 10^{-4} mL$.

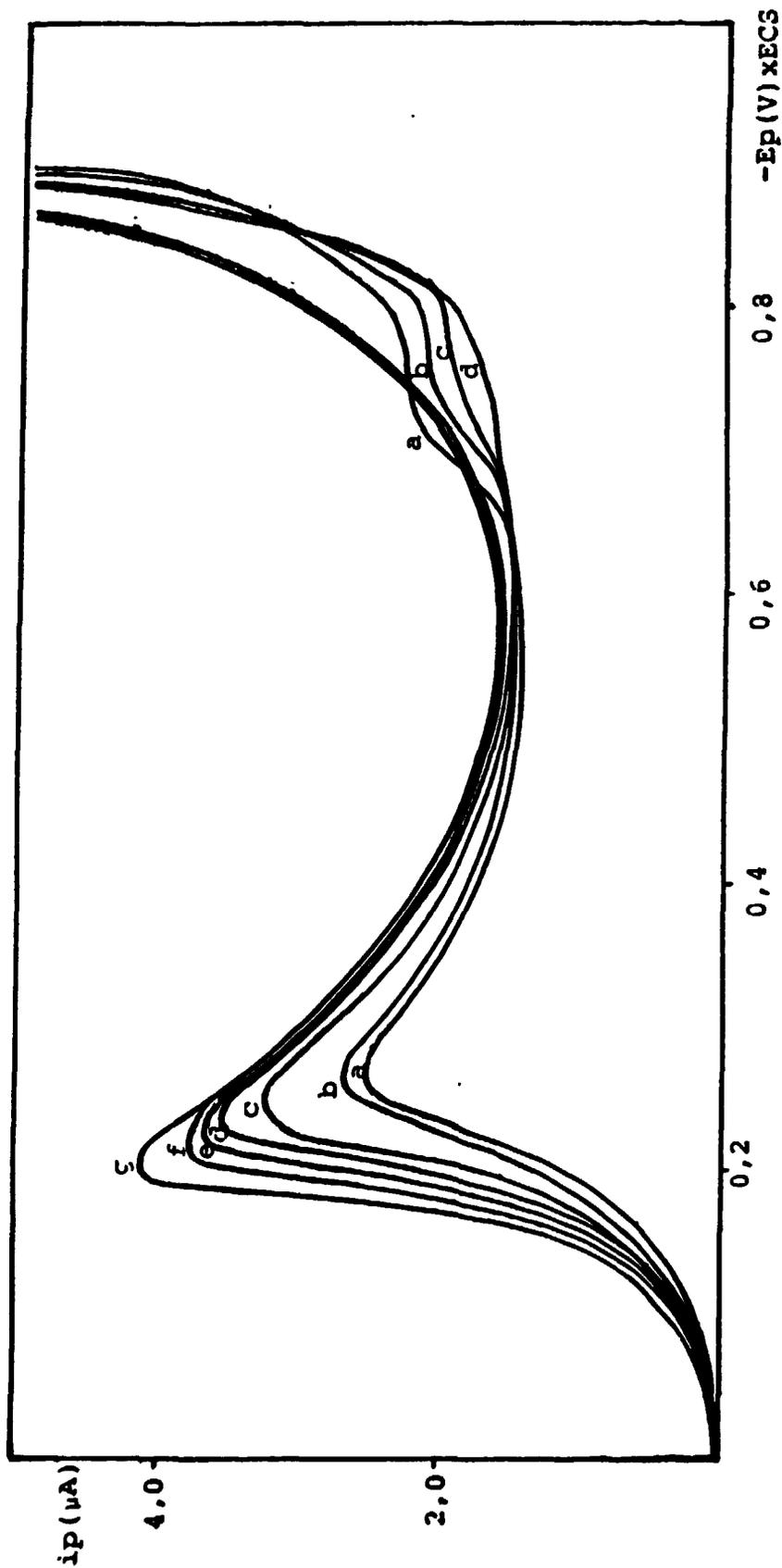


FIGURA III.1.1 - Efeito da concentração de ácido sulfúrico na onda do UO_2^{2+}

$|\text{U(VI)}| = 8,4 \cdot 10^{-4} \text{M}$

$v = 10 \text{ mV/s}$

$V_{\text{Hg}} = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{mL}$

$|\text{H}_2\text{SO}_4|$ (N)

a= 0,01	e= 0,20
b= 0,02	f= 0,50
c= 0,03	g= 1,00
d= 0,10	

TABELA III.1.1 - Valores de i_p e E_p para o UO_2^{2+} em diferentes concentrações de ácido sulfúrico, EGPM x ECS

$$|U(VI)| = 8,4 \cdot 10^{-4} M$$

$$v = 10 \text{ mV/s}$$

$$V_{Hg} = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mL}$$

$[H_2SO_4]$ (M)	i_p (μA)	$E_{p \times ECS}$ (V)
0,01	2,49	-0,25
0,02	2,61	-0,25
0,05	3,25	-0,24
0,10	3,56	-0,23
0,20	3,65	-0,22
0,50	3,80	-0,21
1,00	4,14	-0,20
2,00	3,32	-0,18
4,00	2,75	-0,12
6,00	2,46	-0,07

TABELA III.1.2 - Valores de i_p e E_p para a segunda onda de UO_2^{2+} em ácido sulfúrico em diferentes concentrações.

$$|U(VI)| = 8,4 \cdot 10^{-4} M$$

$$v = 10 \text{ mV/s}$$

$$V_{Hg} = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mL}$$

$[H_2SO_4]$ (M)	i_p (μA)	$E_{p \times ECS}$ (V)
0,01	0,60	-0,74
0,02	0,39	-0,78
0,03	0,35	-0,79
0,04	0,20	-0,80
0,05	-	-

b) Dependência da onda de UO_2^{2+} com a variação da concentração de sulfato

Manteve-se a concentração do ácido sulfúrico em 0,01M para todas as medidas, variando-se a concentração de sulfato pela adição de soluções de sulfato de sódio.

Na tabela III.1.3 mostra-se a variação do E_p e da i_p com a concentração de sulfato. Pode-se verificar a ação complexante do sulfato no íon uranilo pela mudança do potencial de pico para valores mais negativos, de acordo com o aumento da concentração do sulfato. Pode-se notar também que há um ligeiro aumento da corrente de pico em função do aumento da concentração do sulfato.

TABELA III.3.3 - Variação do E_p e da i_p com a concentração de sulfato

$$|U(VI)| = 6,3 \cdot 10^{-5} M$$
$$v = 10 \text{ mV/s}$$
$$V_{Hg} = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mL}$$

$ SO_4^{2-} $ (M)	E_p (V)	i_p (μA)
0,01	-0,25	0,19
0,02	-0,26	0,26
0,05	-0,27	0,27
0,10	-0,29	0,29
0,20	-0,31	0,30
0,50	-0,32	0,31

c) Dependência da onda de UO_2^{2+} com a acidez do meio

Acertaram-se os valores de pH da solução do eletrólito su porte (H_2SO_4 0,01M) contendo urânio com $HClO_4$ ou NH_4OH .

Na tabela III.1.4 mostra-se a variação do potencial de pi co em função do pH.

TABELA III.1.4 - Variação do potencial de pico com o pH

$$|H_2SO_4| = 0,01M$$

$$|U(VI)| = 6,3 \cdot 10^{-5}M$$

$$V_{Hg} = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mL}$$

pH	Ep _x ECS (V)
0,5	-0,20
1,0	-0,22
1,5	-0,24
2,0	-0,25
2,5	-0,26
3,0	-0,26

Pode-se notar que, com o aumento do pH, o Ep vai para valores mais negativos. Não se observou variação marcante na altu ra da corrente de pico.

d) Dependência da corrente de pico do UO_2^{2+} com o volume da gota de mercúrio

O volume da gota de mercúrio influencia a altura da onda do íon urânio, como pode ser observado pela tabela III.1.5. Os valores apresentados para os volumes das gotas de mercúrio foram estabelecidos pela média de sete pesagens com dez gotas cada, não sendo o erro, em qualquer caso, superior a 0,3%.

TABELA III.1.5 - Dependência da i_p com o volume da gota de mercúrio

$$|H_2SO_4| = 1,0 M$$

$$|U(VI)| = 6,3 \cdot 10^{-5} M$$

$$v = 10 \text{ mV/s}$$

Divisões no micrômetro	Volume do Hg (mL. 10^{-4})	i_p (μA)
1	3,07	0,14
2	4,64	0,25
3	6,22	0,29
4	7,83	0,35
5	9,45	0,41
6	11,14	0,46

Acima de quatro divisões no micrômetro torna-se difícil o trabalho rotineiro, pois há uma ligeira instabilidade na permanência da gota presa ao capilar.

e) Influência da velocidade de varredura na altura e posição da onda do íon urânio

Na figura III.2 apresentam-se os voltamogramas do UO_2^{2+} em H_2SO_4 1M com diferentes velocidades de varredura. As linhas inferiores correspondem à varredura de potencial apenas com o eletrólito suporte.

Na tabela III.1.6 apresenta-se a variação da i_p e do E_p com as diferentes velocidades de varredura.

TABELA III.1.6 - Variação do i_p e do E_p da onda do urânio em diferentes velocidades de varredura

$$\begin{aligned} |H_2SO_4| &= 1M \\ |U(VI)| &= 6,3 \cdot 10^{-5}M \\ V_{Hg} &= 7,83 \cdot 10^{-4} \text{ mL} \end{aligned}$$

v (mV/s)	$E_{p \times ECS}$ (V)	i_p (μA)
1	-0,15	0,17
2	-0,17	0,22
5	-0,18	0,28
10	-0,20	0,35
20	-0,23	0,45

Para velocidades de varredura de 20 mV/s ou maiores, a resolução da onda, algumas vezes, é mal definida.

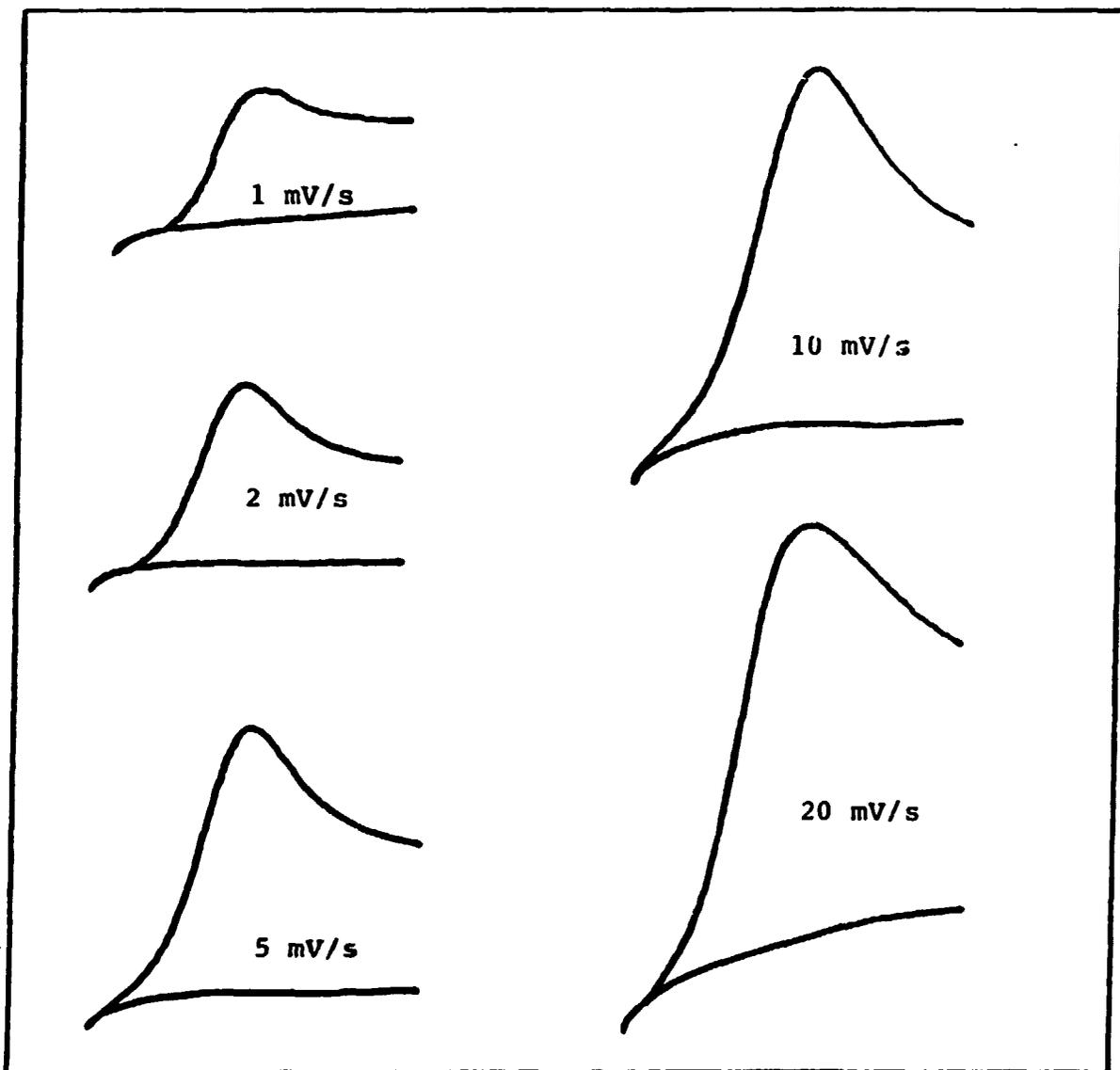


FIGURA III.2 - Voltamogramas do UO_2^{2+} com diferentes velocidades de varredura.

$|\text{H}_2\text{SO}_4| = 1\text{M}$

$|\text{U(VI)}| = 6,3 \cdot 10^{-5}\text{M}$

$V_{\text{Hg}} = 7,83 \cdot 10^{-4}\text{ mL}$

f) Dependência da corrente de pico do UO_2^{2+} com a raiz quadrada de da velocidade de varredura

Na figura III.3 apresenta-se um gráfico da dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura.

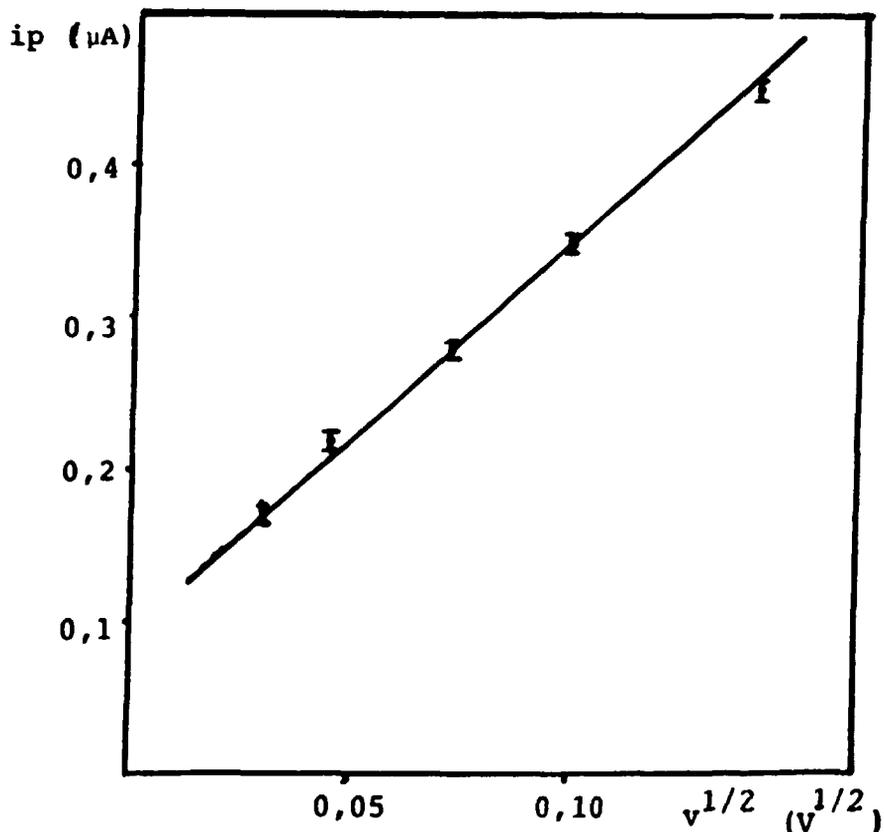


Figura III.3 - Variação da corrente de pico, i_p (μA), em função da raiz quadrada da velocidade de varredura $v^{1/2}$ ($V^{1/2}$).

$$\begin{aligned} \text{e.s.} &= H_2SO_4 \text{ 1M} \\ |U(VI)| &= 6 \cdot 10^{-5} \text{ M} \\ V_{Hg} &= 7,83 \cdot 10^{-4} \text{ mL} \end{aligned}$$

Para qualquer concentração de urânio, esta curva mostrou-se sempre linear.

g) Dependência da corrente de pico do íon UO_2^{2+} com a concentração de urânio

Na figura III.4 apresenta-se um gráfico da variação da corrente de pico com a concentração de urânio adicionada à célula.

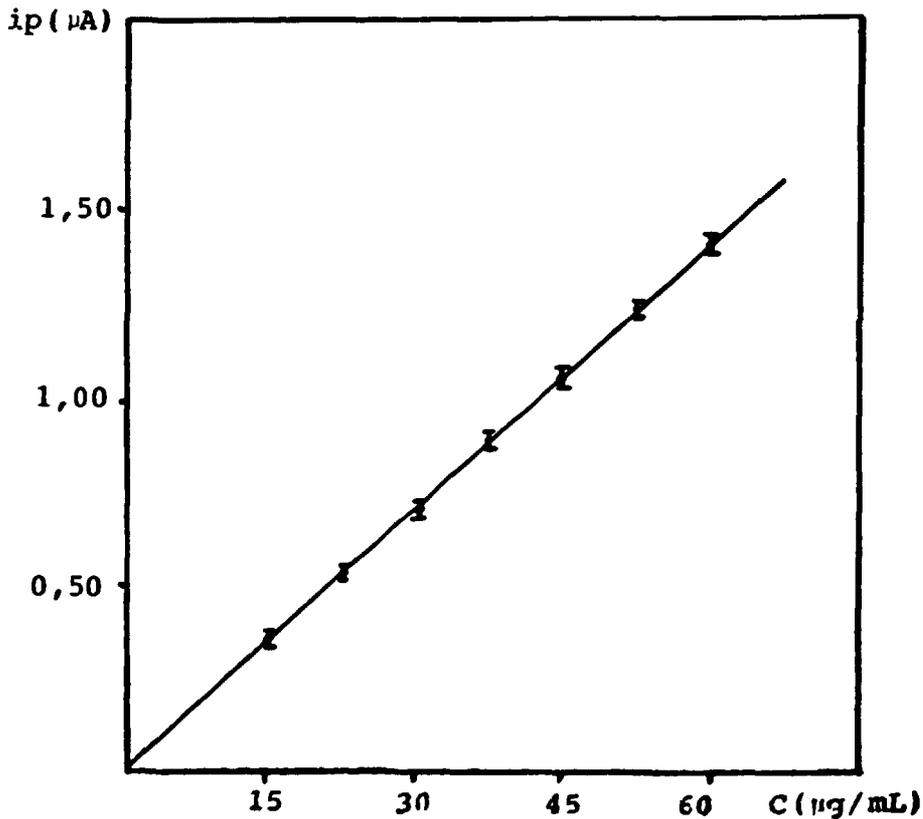


Figura III.4 - Variação da corrente de pico, i_p (μA) em função da concentração de urânio, C ($\mu g/mL$)

$$v = 10 \text{ mV/s}$$

$$\text{e.s.} = H_2SO_4 \text{ 1M}$$

$$V_{Hg} = 7,83 \cdot 10^{-4} \text{ mL}$$

A relação entre i_p e C mostrou-se sempre linear para as mais variadas concentrações de urânio.

h) Influência de cloreto e nitrato na onda de redução do UO_2^{2+}

Na célula colocou-se H_2SO_4 1M e variaram-se as concentrações de cloreto e de nitrato de 0,01 a 3,0 M separadamente, por meio de soluções de NaCl e $NaNO_3$. Manteve-se a concentração de urânio em $6,3 \cdot 10^{-5} M$.

Observou-se que acima de 1M em Cl^- ou NO_3^- o E_p atinge valores mais positivos em relação à onda do íon urânio quando somente em H_2SO_4 1M. Além disso, a onda, a partir desta molaridade em cloreto ou nitrato, diminui ligeiramente em altura.

No caso do cloreto, observou-se um aumento nítido da corrente do eletrólito com o aumento da concentração deste íon.

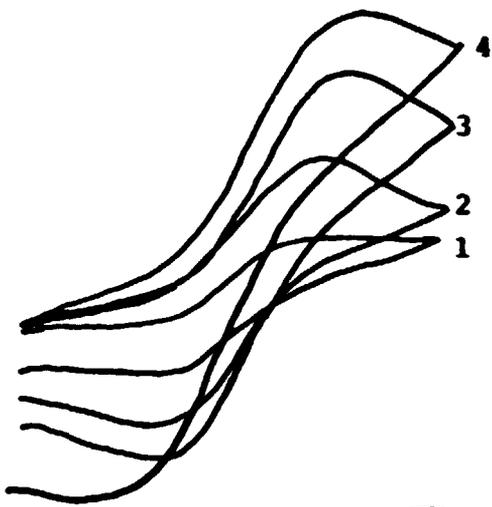
Outro fato a ser notado é que, em presença de nitrato, as correntes de pico são inferiores às aquelas quando em presença de cloreto. Ressalta-se que, tanto o cloreto como o nitrato, influenciam a altura da onda do urânio, pois as correntes de pico são, em qualquer concentração destes interferentes, menores do que em ácido sulfúrico 1M puro.

i) Estudo do comportamento da onda do UO_2^{2+} por voltametria cíclica

Por meio da voltametria cíclica pode-se examinar o comportamento da redução do íon urânio em ácido sulfúrico usando um eletrodo de gota pendente de mercúrio.

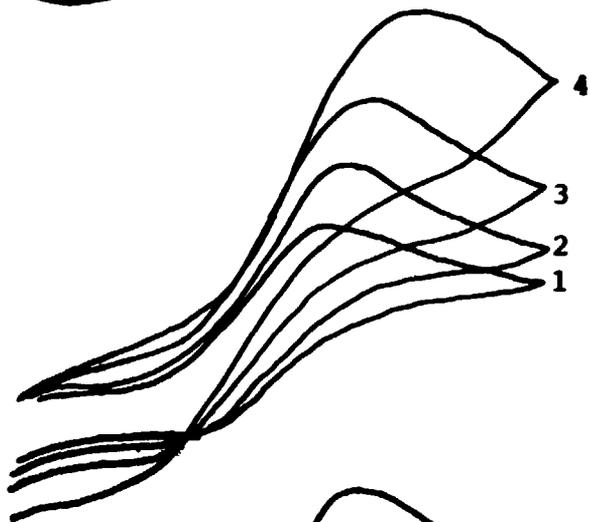
Na figura III.5 mostram-se três diferentes tipos de curvas, nas mesmas concentrações de urânio, mas em diferentes concentrações de ácido sulfúrico e diferentes velocidades de varredura.

Nas curvas obtidas em (a) há indicação da ocorrência de um processo quase reversível. Em (b) nota-se um processo corre



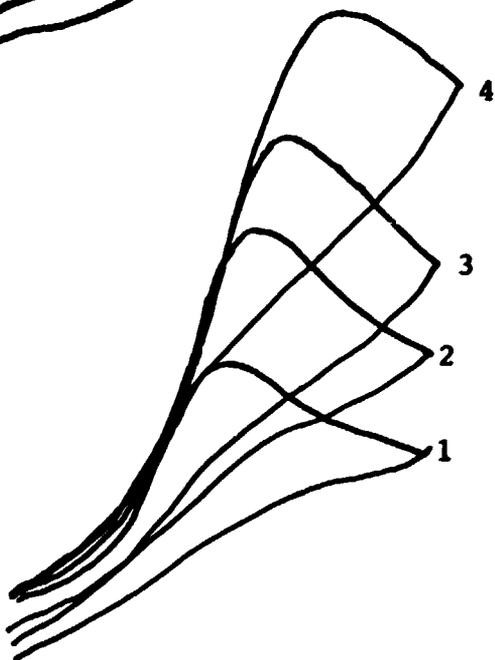
(a) $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 0,01\text{M}$
 $|\text{U(VI)}| = 6,3 \cdot 10^{-5}\text{M}$

Curva	v (mV/s)	-E _{pa} (V)	-E _{pc} (V)	ip _a /ip _c
1	2	0,13	0,21	0,79
2	5	0,12	0,23	0,97
3	10	0,11	0,25	1,02
4	20	0,09	0,27	1,14



(b) $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 0,1\text{M}$
 $|\text{U(VI)}| = 6,3 \cdot 10^{-5}\text{M}$

Curva	v (mV/s)	-E _{pa} (V)	-E _{pc} (V)	ip _a /ip _c
1	2	0,12	0,21	0,63
2	5	0,11	0,23	0,69
3	10	0,10	0,24	0,78
4	20	0,09	0,27	0,89



(c) $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 1,0\text{M}$
 $|\text{U(VI)}| = 6,3 \cdot 10^{-5}\text{M}$

Curva	v (mV/s)	-E _{pa} (V)	-E _{pc} (V)	ip _a /ip _c
1	2	-	0,17	-
2	5	-	0,18	-
3	10	-	0,20	-
4	20	-	0,23	-

FIGURA III.V - Voltametria cíclica do UO_2^{2+} em diferentes concentrações de H_2SO_4 e em diferentes velocidades de varredura.

pondente a uma fase intermediária. As curvas (c) se apresentam como um processo irreversível, indicando que, para qualquer velocidade de varredura, i_{p_a}/i_{p_c} será sempre igual a zero. Esta última etapa será encontrada quando a concentração de ácido sulfúrico for 1M ou maior.

III.1.4 - DISCUSSÃO

Pelos estudos realizados pode-se observar que a corrente de redução do íon urânio aumenta com a concentração de ácido sulfúrico até 1M mas decresce com maiores concentrações.

A mudança da onda do UO_2^{2+} para valores mais negativos, quando se aumenta a concentração do SO_4^{2-} com Na_2SO_4 (Tabela III.3.3) induz a se pensar numa ação complexante deste íon com o U(VI). Verifica-se também um aumento na altura corrente de pico do urânio conforme se aumenta a concentração de SO_4^{2-} .

Com o aumento da acidez, com $HClO_4$ (Tabela III.3.4) a onda se desloca para valores mais positivos, não existindo um efeito marcante na altura da corrente de pico.

Em soluções de ácido sulfúrico existe uma competição entre o efeito devido aos íons H^+ e aos íons SO_4^{2-} , com a onda se deslocando para valores mais positivos e aumentando em altura, conforme se aumenta a concentração de H_2SO_4 até 1M. Acima de 1M, a corrente de pico tende a diminuir, o que poderia ser atribuído a um aumento da viscosidade do meio e à formação de um complexo com menor coeficiente de difusão.

O comportamento cinético, tendo influência sobre a curva voltamétrica, também afeta a performance analítica.

Para se quantificar o urânio por voltametria em meio H_2SO_4 ,

duas alternativas podem ser consideradas:

- (I) A baixa concentração do ácido sulfúrico, para retardar a protonação da espécie UO_2^+ ,
- (II) Uma redução em maiores concentrações de ácido sulfúrico, onde a etapa de desproporcionamento é desprezível ou é tão rãpida que se nota apenas a primeira onda com altura bem maior.

O segundo caminho se mostrou melhor para resultados analíticos, uma vez que a corrente de pico aumenta em relação ao primeiro, facilitando a determinação em menores concentrações. Fosfatos e pirossulfatos não interferem com a corrente de pico catódica, assim como cátions hidrolizáveis como U(IV) e Th(IV).

As considerações estabelecidas nos indicam, de acordo com a tabela de Bond⁽³⁾, mostrada no capítulo anterior, que o mecanismo da onda de redução do UO_2^{2+} é, aparentemente, irreversível e a corrente de pico será sempre proporcional à concentração do urânio adicionado à célula quando se usa H_2SO_4 1M.

Os estudos realizados para esta dissertação confirmam a possibilidade da determinação do urânio por este método. Por meio deles estabeleceram-se alguns parâmetros para as determinações de urânio:

- (a) eletrólito suporte: H_2SO_4 1M
- (b) velocidade de varredura = 10 mV/s
- (c) volume da gota de mercúrio = $7,83 \cdot 10^{-4}$ mL
- (d) eliminação de nitrato e cloreto nas amostras, quando possível.

Procedimento recomendado para a determinação voltamétrica do urânio

Na célula eletrolítica colocam-se de 5 a 7 mL de ácido sulfúrico 1M e adiciona-se uma alíquota da amostra a ser quantificada. Borbulha-se nitrogênio através da solução por aproximadamente 3 minutos para a eliminação de oxigênio. Depois de retirado o tubo borbulhador, mantém-se a atmosfera de nitrogênio sobre a solução durante o registro da curva $i_p \times E_p$, varrendo-se o potencial de 0,0 a -0,4V, contra um eletrodo de calomelano saturado. Um eletrodo de platina foi escolhido como eletrodo auxiliar.

Determina-se o teor de urânio na solução da amostra pelo método da adição padrão. Após registrado o voltamograma da solução analito, adiciona-se um volume conhecido de solução padrão de urânio e repete-se o voltamograma. Traça-se um gráfico com três adições de padrão. Para cada voltamograma coloca-se uma nova gota de mercúrio, com a mesma área, controlada pelo parafuso micrométrico. A cada nova solução na célula faz-se o controle do ácido sulfúrico para constatar possíveis contaminações que venham a interferir na análise. Mede-se graficamente o valor da corrente para cada voltamograma, prolongando-se a linha de base e traçando-se uma perpendicular ao eixo do potencial.

Na figura III.6 apresentam-se os polarogramas para a determinação do urânio utilizando-se um EGPM, em ácido sulfúrico 1M, com as respectivas adições de solução padrão.

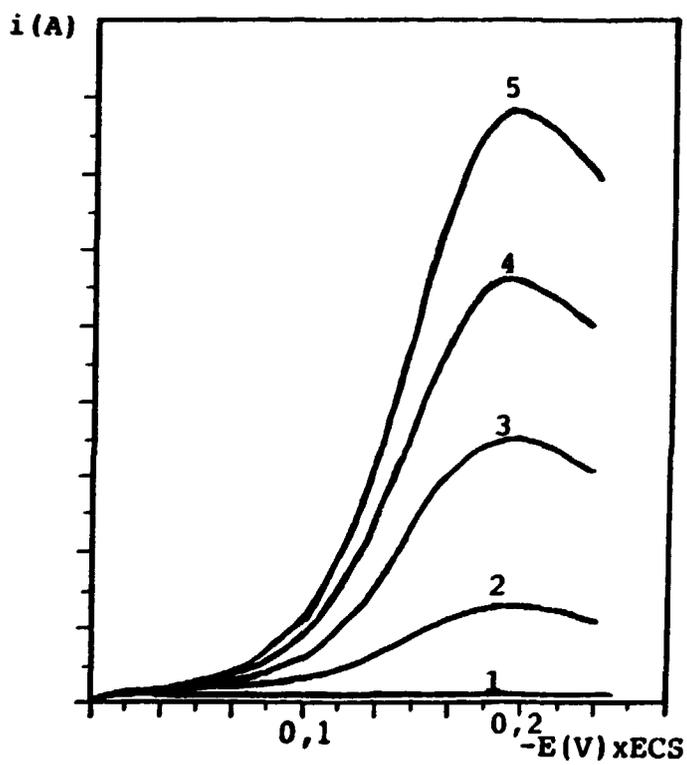


FIGURA III.6 - Determinação de urânio por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio.
1. eletrólito suporte (H_2SO_4 1M)
2. amostra
3, 4 e 5. adições de padrão

III.2 - ESTUDO DE INTERFERENTES NA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE URÂNIO

III.2.1 - INTRODUÇÃO

O urânio não pode ser determinado em H_2SO_4 num EGPM na presença de alguns interferentes, principalmente aqueles cujos E_p x ECS se iniciam antes de $-0,4V$.

Para a resolução em presença de interferentes pode-se mudar o potencial de redução do U(VI), por variáveis como pH e agentes complexantes. Não foi seguido este caminho, pois é relativamente fácil separar o urânio dos elementos interferentes por simples extração com fosfato de tri-n-butila (TBP).

O processo de purificação com solventes orgânicos é feito em três passos principais: a extração do elemento para uma fase orgânica, a lavagem desta fase e a reversão do mesmo para uma fase aquosa. Com esta operação é possível, sob condições controladas, purificar e concentrar o urânio.

Para a extração do urânio, escolheu-se como solvente o TBP, por obedecer a alguns requisitos básicos como boa seletividade, boa capacidade de extração e por ser estável em presença de reagentes químicos usados no processo, como o ácido nítrico. As propriedades físicas do TBP⁽⁴⁾ podem ser observadas na Tabela III.2.1.

O TBP não apresenta, porém, duas características importantes que são a baixa viscosidade e uma densidade diferente da água como pode ser observado pela Tabela III.2.1. Por ser muito viscoso, possuir uma elevada massa molecular e densidade próxima à da água o TBP requer um diluente para poder ser usado no processo de extração. A escolha deste diluente deve preencher alguns re

TABELA III.2.1 - Propriedades Físicas do TBP a 25°C

Fórmula química: $(C_4H_9O)_3 PO$	
Massa molecular	266,3 g
densidade (d^{25°)	0,9730 g/cm ³
volume molal	274 mL
ponto de fusão	abaixo de 80°C
ponto de ebulição	289°C com decomposição (760 mm) 150°C (10 mm)
calor específico	0,41 cal/g°C
calor latente de evaporação	14,68 kcal/mol
viscosidade	33,2 mP
tensão superficial	26,7 dyn/cm
solubilidade em água	0,39 g/L (0,6% v/v)
solubilidade da água no TBP	64 g/L (7% v/v)
índice de refração	1,4223
constante dielétrica	8,05
momento de dipolo	3,07 D

quisitos básicos tais como pureza, baixa densidade, disponibilidade no mercado, imiscibilidade na água e alta inércia química com os componentes da fase aquosa.

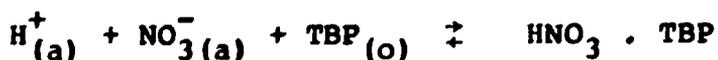
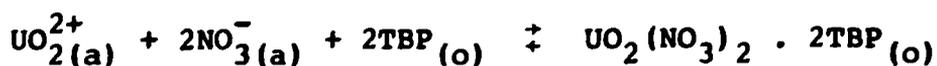
Alguns dos solventes mais empregados na diluição do TBP são⁽⁵⁾: benzeno, tolueno, xileno, hexona, dodecano, varsol e outros derivados de petróleo, desde que obedçam os requisitos já citados.

Para o trabalho aqui descrito fez-se uso do éter de petróleo, cujas características principais⁽⁶⁾ encontram-se na Tabela III.2.2:

TABELA III.2.2 - Propriedades físicas do éter de petróleo

densidade	0,625 - 0,660 (g/cm ³)
ponto de ebulição	35 - 80°C
ponto de fulgor	-40°C
insolúvel em H ₂ O	
Miscível em álcool, benzeno, clorofórmio, éter e tetracloreto de carbono.	

O mecanismo de extração do urânio pelo TBP em sistema nítrico foi estudado por Moore⁽⁷⁾ e obedece, simplificadamente, à seguinte reação:



O coeficiente de distribuição do urânio será dado por:

$$K_D = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]_o}{[UO_2^{2+}]_a} \quad (III.1)$$

As constantes de equilíbrio do urânio (K_U) e do ácido nítrico (K_{HNO_3}) serão dadas por:

$$K_U = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]_o}{[UO_2^{2+}]_a [NO_3^-]_a^2 [TBP]_o^2} \quad (III.2)$$

$$K_{HNO_3} = \frac{[HNO_3 \cdot TBP]_o}{[H^+]_a [NO_3^-]_a [TBP]_o} \quad (III.3)$$

Aplicando-se (2) em (1) teremos a relação:

$$K_D = K_U [NO_3^-]_a^{-2} [TBP]_o^{-2} \quad (III.4)$$

A concentração de TBP que aparece na equação (III-4) é a que não complexou com o urânio. Pode-se observar ainda que o coeficiente de distribuição diminui com o aumento do UO_2^{2+} na fase aquosa. O mecanismo de extração do HNO_3 foi investigado por Gruverman⁽⁸⁾. O efeito da concentração do ácido nítrico sobre a extração do nitrato de urânio em TBP foi extensamente estudado por Sato⁽⁹⁾.

A extração de urânio é independente da concentração de HNO_3 até 6M, mas é dependente da concentração de nitrato presente na solução. A extração do sal urânio em TBP é aumentada pela presença do íon comum, o nitrato. O efeito salino é ligeiramente maior quando a acidez for menor. Para concentrações de HNO_3 maiores que 6M, a extração do urânio é inibida pela elevada concen-

tração do ácido, dada a extração preferencial do HNO_3 pelo TBP, resultando uma pequena concentração de TBP livre para complexar o urânio.

A extração do urânio em presença de outros componentes é afetada ainda pela saturação do TBP livre por esses componentes. Alguns elementos extraíveis pelo TBP em presença de urânio foram estudados por McKay⁽¹⁰⁾. Para minimizar a extração de outros elementos pelo TBP e aumentar a seletividade para o urânio, alguns reagentes podem ser adicionados durante o processo.

No presente trabalho adicionou-se ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) à fase aquosa antes da extração do urânio. O EDTA irá agir como agente mascarante, provocando uma competição entre os cátions metálicos presentes no sistema, formando complexos não extraíveis pelo TBP. Fez-se a adição de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ saturado, anteriormente à extração, o qual age como agente salificante, fornecendo maior concentração do ânion complexante de urânio, o nitrato, o que irá melhorar a extração. O $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ saturado também poderá reter alguns ânions complexantes como fluoreto e fosfato presentes na F.A.. Além disso, as moléculas de água ficam ligadas ao redor do agente salino, como uma camada de dipolos orientados, não se tornando disponíveis como solvente.

III.2.2 - PARTE EXPERIMENTAL

A - Reagentes

- Fosfato de tri-n-butila em éter de petróleo: - Preparou-se adicionando-se 10 ml de TBP a 90 ml de éter de petróleo.
- Solução de sal sódico de EDTA: - Preparou-se uma solução 0,25M dissolvendo-se o sal dissódico em água destilada.

- Solução saturada de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: - Preparou-se adicionando-se 750g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ em 250 ml de água destilada.
- Solução de carbonato de sódio: - Preparou-se uma solução a 0,5%, dissolvendo-se o sal em água destilada.
- Solução de lavagem: - Dissolveram-se 170 g de NaNO_3 em água destilada, adicionaram-se 50 mL de HNO_3 e completou-se o volume de 1 litro com água destilada.
- Solução de cloreto de hidroxilamina: - Solução a 10% (m/v) em água.

B - Procedimento para extração de urânio

- (a) Extração da Solução de Nitrato de Urânio: - Pipeta-se uma alíquota da amostra a ser analisada, transfere-se para um funil de separação, adiciona-se EDTA e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e em seguida o TBP 10% éter de petróleo, em uma relação 1/1 de fase orgânica (FO)/fase aquosa (FA). Agita-se durante um minuto e transfere-se a FA para um segundo funil de separação repetindo-se a extração com uma nova porção igual de TBP. Reunem-se as duas FO em um mesmo funil.
- (b) Lavagem da FO: - Removem-se algumas impurezas na FO com 2 porções sucessivas de solução de lavagem, decantando-se e descartando-se a F.A.
- (c) Reversão do urânio: - Reverte-se o urânio com uma alíquota de água, recolhendo-se a FA em um copo. Em seguida trata-se a FO com a solução de carbonato de sódio até reação alcalina, recolhendo-se as FA em um mesmo copo. Os contatos FA/FO são sempre feitos durante 1 minuto e na relação 1/1.

(d) Evaporação da Solução: - Adiciona-se H_2SO_4 ao copo e leva-se a fumos para completa eliminação do HNO_3 . Caso exista Fe^{3+} , que normalmente acompanha o urânio em quantidade traços, adicionam-se algumas gotas de solução de cloreto de hidroxilamina.

A solução obtida com o H_2SO_4 é transferida a um balão volumétrico e uma alíquota é levada diretamente à célula polarográfica.

III.2.3 - RESULTADOS

Estudou-se a interferência de alguns cátions mais comumente encontrados junto com o urânio nas soluções analisadas rotineiramente. Adicionaram-se quantidades crescentes dos mesmos a uma determinada quantidade conhecida de urânio. A tabela III.2.3 apresenta a relação máxima entre o elemento e o urânio para que não haja interferência.

TABELA III.2.3 - Relação máxima entre os cátions presentes em solução de urânio.

Elemento	Relação Elemento/U
Pb^{2+}	1/1
Ti^{4+}	1/1
Cd^{2+}	35 ppm
Cu^{2+}	14 ppm
Fe^{3+}	1 ppm
Mo^{6+}	1 ppm
V^{5+}	1 ppm

Várias alíquotas de solução padrão de urânio, às quais se adicionaram quantidades destes elementos superiores às relações dadas, foram submetidas ao tratamento com TBP 10% - éter de petróleo. Observou-se, pela análise voltamétrica, uma recuperação

do urânio em torno de 98% e um erro, relativo a seis medidas, não superior a 2%.

III.2.4 - DISCUSSÃO

Dos elementos interferentes na análise do urânio em meio H_2SO_4 1M, os mais comuns são o Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Mo^{6+} . Quantidades de Pb^{2+} e Ti^{4+} na mesma ordem de grandeza do urânio podem ser toleradas. O vanádio apresenta uma interferência sobre a onda do urânio, cuja origem é ainda obscura, não se constituindo por uma simples superposição de ondas, mas sim realçando a onda do urânio e apresentando uma onda adicional. Em presença de vanádio desaparece a proporcionalidade linear entre a concentração de urânio e a corrente de pico. Para o cobre e o cádmio como interferentes, foram encontradas relações máximas entre o metal e o urânio de 14 ppm e 35 ppm, respectivamente. O molibdênio, cujo E_p é $-0,18\text{V} \times \text{ECS}$, portanto muito próximo ao do urânio, deve estar ausente.

A determinação do urânio não é possível, ainda, na presença de matéria orgânica. Tanto a matéria orgânica como o Fe^{3+} são interferentes facilmente eliminados, a primeira pela mineralização da amostra até fumos com H_2SO_4 e o segundo por redução a Fe^{2+} , pela adição de hidroxilamina à amostra e aquecimento.

O urânio pode ser determinado voltametricamente em H_2SO_4 1M na presença de alguns metais como os alcalinos, alcalino-terrosos, Bi^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , In^{3+} , Th^{4+} , Zn^{2+} , Zr^{4+} , Tl^{3+} , além das terras raras.

III.3 - DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE URÂNIO EM TÓRIO

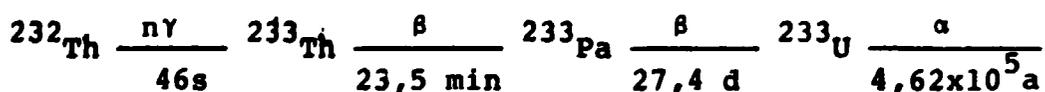
III.3.1 - INTRODUÇÃO

As origens da indústria de tório datam do início do século XX. Da matéria prima, a monazita, obtinha-se o nitrato de tório para a confecção de camisas para iluminação a gás. Entre as duas guerras mundiais, o mercado de tório desapareceu progressivamente e reapareceu, posteriormente, com o desenvolvimento dos programas de produção de energia nuclear.

A principal utilização do tório hoje em dia é como fonte produtora de ^{233}U , embora seja usado na incorporação às ligas de magnésio, para aumentar a resistência mecânica, dar maior estabilidade e grande resistência às altas temperaturas. Além disso o tório pode ser usado na fabricação de tubos eletrônicos e em soldas com eletrodos de tungstênio⁽¹¹⁾.

O uso do tório em reatores de potência justifica o crescente interesse nos trabalhos sobre o aperfeiçoamento da tecnologia deste metal.

O tório, elemento fértil, é convertido em isótopo físsil de urânio, por absorção de nêutrons térmicos e decaimentos sucessivos, segundo a reação:



O tório e seus compostos destinados ao uso em reatores nucleares devem ter elevada pureza, pois qualquer contaminante seria prejudicial à economia neutrônica, interferindo na formação do ^{233}U . É, portanto, de grande interesse que se desenvolvam métodos de análises com alta sensibilidade e precisão para os elemen

tos presentes como impurezas.

Dos minérios de tório, além da monazita, somente torianita e torita são explorados comercialmente.

O tratamento de minérios de tório e os processos de obtenção de tório nuclearmente puro são discutidos com referência especial à experiência industrial e em escala piloto realizada no Brasil (12,13).

Tem-se trabalhado no IPEN, há vários anos, em escala laboratorial e em planta piloto baseada na extração com solvente para extração de tório com TBP-varsol (14). O desenvolvimento da tecnologia de extração com solventes permite a obtenção de tório muito puro.

O concentrado de tório obtido a partir da monazita contém muitas impurezas, entre elas as terras raras, ferro, titânio, fósforo, silício, molibdênio e urânio, além de matéria orgânica. Esse concentrado é encaminhado a um processo de purificação em diversos estágios, nos quais a análise do conteúdo de urânio é de fundamental importância.

As especificações de pureza nuclear no caso do tório são escassas. Em geral está sendo exigido manter as terras raras a um nível inferior a 0,05 ppm, principalmente as que envolvem alta seção de choque: gadolínio, samário, európio e disprósio. Considerando-se a produção de ^{233}U , o conteúdo de ^{238}U deve também ser pequeno e de preferência menor que 1 ppm.

Os requisitos de pureza do tório e seus compostos podem variar, dependendo da finalidade à qual se destinam. As especificações para a solução aquosa de nitrato de tório obtida na planta piloto do Departamento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP es

tão fundamentadas nos valores recomendados pela USAEC (United States Atomic Energy Commission) ⁽¹⁵⁾.

TABELA III.3.1 - Especificação para solução aquosa de nitrato de tório puro, segundo a USAEC.
Th > 300 g/L

Impurezas	µg/g Tório	Impurezas	µg/g Tório
U	< 30	Cu	<35
B	< 2	Fe	<50
Terras Raras	< 25	Mn	<25
Gd	< 5	Ni	<25
Sm	< 5	Pb	<25
Dy	< 2	Si	< 100
Na	<100	Zn	< 25
K	< 50	Zr	< 100
Ca	<100	C	< 100
Mg	< 50	Cl	< 100
Al	< 25	F	< 100
Be	<100	P	< 100
Cr	< 25	SO ₃	< 100

Os métodos atuais de produção de tório de pureza nuclear em escala industrial são baseados na extração com solventes, embora tenham sido estudados processos fazendo uso de resinas trocadoras de íons ⁽¹⁶⁻¹⁸⁾.

O processo para a purificação de tório em prática há várias anos no IPEN compreende, resumidamente, a dissolução do concentrado de tório (um hidróxido bruto contendo TR, U, Ti, Fe, P, Na) com ácido nítrico, separação do silício pela insolubilidade do SiO₂ e extração do nitrato de tório com TBP-varsol. O nitrato de tório nuclearmente puro é revertido da fase orgânica com água e cristalizado por evaporação. O produto final é Th(NO₃)₄. 4H₂O.

Para o controle de qualidade deste produto exigem-se várias análises, incluindo-se a determinação de urânio.

Para acompanhar o urânio nas soluções de tório procurou-se um método que permitisse a determinação de baixíssimos teores para ser especialmente usado em solução de nitrato de tório nuclearmente puro e no sal cristalizado.

Morita Nobre⁽¹⁹⁾ adaptou um método espectrofotométrico utilizando arsenazo-III na determinação do urânio em presença de tório numa relação máxima de $Th/U = 20$. Assim sendo, este método só seria válido em apenas algumas fases do processo, como na fase orgânica revertida, onde se encontram apenas traços de tório. A determinação de urânio em tório pode ser feita também pelo método coulométrico⁽²⁰⁾. Como este método requer um mínimo de 150 μg de urânio, não pode ser utilizado no caso do tório de elevada pureza, para o qual a sensibilidade não seria suficiente.

O método desenvolvido neste trabalho visa satisfazer o propósito mencionado. O urânio é determinado diretamente na presença de tório, sem separação química, no caso dos produtos de pureza nuclear, como a solução de nitrato de tório ou o sal cristalino.

Para as soluções impuras, onde vários elementos podem descharacterizar a onda voltamétrica do urânio, recorre-se a uma extração para a descontaminação dos interferentes.

III.3.2 - PARTE EXPERIMENTAL

A - Preparação das amostras

Nas amostras fornecidas para a análise, o tório pode estar como solução de nitrato de tório, como nitrato de tório cris

talizado ou numa fase orgânica já lavada na usina piloto. Nestas amostras em que o tório apresenta alto grau de pureza, o urânio pode ser determinado diretamente, sendo conveniente a adição de hidroxilamina para cortar a interferência de íons férricos eventualmente presentes.

O nitrato de tório deve ser dissolvido em água destilada na proporção de 1 g de sal para 10 mL de água. No caso do tório estar numa fase orgânica deve ser revertido para uma fase aquosa, primeiro com água e depois com solução de carbonato de sódio. Acidula-se a solução, adiciona-se hidroxilamina e leva-se a volume com água destilada.

Para as amostras provenientes de outras etapas da purificação do tório, em que ainda estão presentes outras impurezas, corre-se à extração com TBP-éter de petróleo em presença de EDTA e nitrato de alumínio, conforme já foi descrito. Faz-se a reversão para a fase aquosa seguindo o procedimento indicado para o tratamento da fase orgânica.

B - Determinação de urânio

Uma vez obtida a solução de tório, pipeta-se uma alíquota de 1 ou 2 mL e transfere-se para a célula polarográfica que já deve conter o H_2SO_4 1M e registra-se o polarograma, seguindo-se as adições de padrão, como descrito no capítulo III.1.

III.3.3 - RESULTADOS

Fizeram-se experimentos com adição de massas conhecidas e crescentes de urânio a uma solução contendo 5,95 g Th/L livre de urânio. Obtiveram-se 6 resultados para cada uma das soluções por adição de urânio. Na tabela III.3.2 encontram-se as massas adici

onadas, os resultados, as respectivas médias e o desvio padrão relativo de cada média.

TABELA III.3.2 - Valores esperados e valores encontrados nas análises de Urânio em soluções de Nitrato de Tório.

U Adicionado (µg)	U encontrado (µg)						Média (µg)	Desvio Padrão Relativo (%)
5,07	4,90	4,95	5,15	5,00	5,05	4,90	4,99	2,0
10,14	9,80	9,90	10,00	10,20	10,40	9,20	9,91	4,1
15,21	14,40	15,15	15,00	15,15	15,30	15,30	15,05	2,3
20,28	19,90	19,90	20,80	20,40	20,40	20,60	20,33	1,8
25,35	25,50	24,25	25,75	25,00	25,50	25,75	25,29	2,3
30,42	29,50	30,30	32,40	30,90	30,60	30,60	30,72	3,1

Aplicou-se o critério de Cockrane⁽²¹⁾ para verificar a igualdade das variâncias dos seis grupos de resultados. Uma vez que se constatou essa igualdade, verificou-se a linearidade dos resultados por meio das determinações paralelas. Calculou-se a variância total S_y^2 pela equação:

$$S_y^2 = \frac{\sum_i \sum_j (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2}{m(n-1)} \quad (\text{III.5})$$

onde: Y_{ij} são os resultados; \bar{Y}_i é a média do grupo i ; m é o número de grupos e n é o número de resultados dentro de cada grupo. Calculou-se a equação da reta pelo método dos quadrados mínimos e calculou-se a variância S_R^2 que corresponde à dispersão dos va

lores médios \bar{Y}_i em relação à linha de regressão, pela equação:

$$S_R^2 = \frac{n}{(m-2)} \sum_i (\bar{Y}_i - Y_i)^2$$

onde Y_i é o ponto da reta correspondente ao grupo i .

O valor experimental de F , calculado pela relação:

$$F = \frac{S_R^2}{S_Y^2}$$

mostrou ser menor que o valor de F tabelado com $(m - 2)$ e $m(n-1)$ graus de liberdade num grau de significância 0,05, confirmando as sim a linearidade dos pontos.

A exatidão do método foi verificada com cada um das médias achadas, comparando o valor da média com o valor esperado (massa de urânio adicionada). Aplicou-se o teste t dado pela equação:

$$t_i = \frac{|\mu_i - \bar{Y}_i|}{S_{\bar{Y}_i}}$$

onde μ_i é o valor esperado e $S_{\bar{Y}_i}$ é o desvio padrão da média \bar{Y}_i . Os resultados de t_i experimental foram comparados com o valor de t tabelado, com $m - 1$ graus de liberdade, num nível de significância 0,05. Os seis pontos experimentais confirmaram a exatidão do método.

A precisão do método pode ser avaliada pelo valor do desvio padrão relativo correspondente aos seis grupos de análises. Verifica-se, pela Tabela III.3.2, que se pode esperar um erro de até 5% devido à imprecisão das análises.

III.3.4 - DISCUSSÃO

O tório não é determinado por voltametria de gota pendente nas condições especificadas, pois existe apenas no estado de oxidação (IV) em solução aquosa e a hidrólise de seus sais é muito grande para permitir ondas de redução anteriores à onda de hidrogênio ou de qualquer outro cátion da solução. Desta forma, o tório não é interferente na determinação voltamétrica do urânio, como acontece com outros métodos, como o espectrográfico e a análise por ativação.

Em todas as fases do processo, na unidade piloto, o tório apresenta-se em concentração elevada, até chegar ao produto final, o nitrato de tório nuclearmente puro. Nestas fases mais puras, nenhum outro método, além do polarográfico, apresentou condições de determinar urânio com exatidão e precisão convenientes.

O teste t, aplicado a seis conjuntos de análises indicou que o método é exato num nível de significância 0,05. O erro devido à imprecisão dos resultados é inferior a 10%.

Para o controle do tório e seus compostos, o método aqui descrito permite a determinação de urânio com muita facilidade, permitindo analisar materiais dentro das especificações recomendadas como grau nuclear.

III.4 - DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE URÂNIO EM MATERIAIS FOSFATADOS E EM ÁCIDO FOSFÓRICO COMERCIAL

III.4.1 - INTRODUÇÃO

O urânio ocorre em centenas de minerais diferentes, embora somente de alguns possa ser extraído economicamente. Os fosfatos não são as únicas fontes de urânio; este é também encontrado em granitos e na água do mar. Entretanto, entre todas as fontes, os fosfatos ocupam um lugar especial, por ser o urânio extraído como sub-produto quando a rocha fosfatada é lixiviada para a obtenção de ácido fosfórico ou de superfosfatos que constituem os fertilizantes.

O urânio ocorre em pequenos teores em todas as rochas fosfatadas, atingindo um máximo de 3000 ppm⁽²²⁻²⁴⁾. Para a extração do urânio a rocha fosfatada pode ser lixiviada em meio alcalino, com carbonato⁽²⁵⁻²⁷⁾ ou em meio ácido. Industrialmente a rocha fosfatada é tratada com ácido sulfúrico para a formação de ácido fosfórico. Raro é o uso do HCl para esta finalidade⁽²⁸⁾, embora já exista no Brasil uma indústria operando neste sistema⁽²⁹⁾.

Considerando-se as fábricas de ácido fosfórico no Brasil e seu rápido crescimento, o IPEN já há vários anos tem se preocupado com o desenvolvimento de tecnologia para o aproveitamento do urânio e de métodos analíticos para sua detecção e determinação nas rochas fosfatadas e nos produtos delas obtidos, principalmente o ácido fosfórico.

A determinação de urânio em materiais fosfatados como fosforito, apatita, monazita, xenotima, alumino-fosfato e guano, apresenta problemas, dados a complexibilidade da matriz e ação complexante do íon fosfato⁽³⁰⁾.

O Brasil dispõe de uma reserva de rocha fosfatada estimada em 780 milhões de toneladas com um teor em torno de 12% em P_2O_5 . Na tabela III.4.1 apresentam-se as reservas e a distribuição de rochas fosfatadas no território nacional que se destacam como fontes potenciais de urânio⁽³¹⁾.

TABELA III.4.1 - Reservas e distribuição de rochas fosfatadas que se destacam como fontes potenciais de U⁽³¹⁾.

Ocorrência	Minério ao qual está associado o urânio	Teor de urânio (%)	Reserva estimada (ton)
Araxá - MG	Apatita	0,01	20.000
	Pirocloro	0,01-0,05	100.000
Olinda - PE	Fosforito	0,02	50.000
Jacobina-BA	Ouro	0,02	-
Caldas - MG	Caldasito	0,03	300

A monazita é um fosfato de terras raras constituídos de terras ítricas (1-4%), tório (3-4%), SiO_2 (1-2%), pequenas quantidades de urânio e com predominância de terras céricas (49-74%)⁽³²⁾. Sua composição varia conforme o lugar de origem, como apresentado na tabela III.4.2.

TABELA III.4.2 - Composição da Monazita de várias procedências.

Região	Composição (%)		
	ThO ₂	Ln ₂ O ₃	U ₃ O ₈
Índia	8,9	59,4	0,35
Brasil	6,5	59,2	0,17
Estados Unidos	3,1	40,7	0,47
África do Sul	5,9	46,4	0,12
Madagascar	8,8	46,2	0,41

A produção de ácido fosfórico no Brasil foi estimada em 1227000 toneladas por ano, em termos de P₂O₅, tendo um teor variando de 80 a 200 ppm U/P₂O₅. A média destes valores nos indica uma retirada anual de aproximadamente 150 toneladas de urânio, como subproduto. Somente a Arafertil, em Araxá, Minas Gerais, produz cerca de 190000 toneladas de ácido fosfórico por ano⁽³³⁾.

Com a finalidade de aproveitar o urânio de soluções fosfatadas, desenvolveram-se vários métodos baseados em técnicas como precipitação, troca iônica e extração com solventes^(34,35).

Na Comissão Nacional de Energia Nuclear de São Paulo, Nogueira⁽³¹⁾ idealizou um projeto para a recuperação do urânio do ácido fosfórico com uma adaptação do processo de extração com solvente usando uma mistura de ácido dietil hexil fosfórico com óxido de trioctilfosfina (D₂ EHPA/TOPO) e Ferreira⁽³⁶⁾ um processo para a recuperação do metal por troca catiônica.

A composição média dos elementos que constituem um ácido fosfórico industrial⁽³¹⁾ está na tabela III.4.3.

TABELA III.4.3 - Composição média dos constituintes nas amostras do ácido fosfórico comercial (H_3PO_4 5-6M)

Componente	Concentração (g/L)
Fe^{3+}	7 - 12
* Ti^{4+}	-
U^{6+}	0,14 - 0,19
Ca^{2+}	2 - 4
Al^{3+}	3 - 6
V^{5+}	0,1 - 0,3
F^-	21 - 30
SO_4^{2-}	19 - 33

* Presente, mas não determinado.

III.4.2 - PARTE EXPERIMENTAL

A - Materiais

Fosforito: Constitui-se basicamente de uma mistura de fosfato de cálcio em matriz de areia ou argila, pouco solúvel em água, contendo um elevado teor de óxido de cálcio (aproximadamente 45%) e menores quantidades de magnésio, cobre, boro, manganês e enxofre.

Ácido Fosfórico Industrial: Usou-se um ácido fosfórico comercial produzido no país por tratamento da rocha fosfatada com ácido sulfúrico. Esse ácido, muito impuro, contém quantidade apreciável de matéria orgânica, além de vários outros elementos, entre eles o cálcio, manganês, urânio, ferro, titânio, silício, fluoreto, crômio, fosfato e alumínio. O ácido foi fornecido pela Arafertil

e é proveniente da apatita de Araxá, encontrando-se um teor aproximado de 30% em P_2O_5 . Devido às impurezas este ácido apresenta-se com coloração escura. Denominou-se este material de "Ácido Fosfórico Negro".

Resina de Troca Iônica: Usou-se resina catiônica forte DOWEX50W-X12, 50-100 mesh, na forma hidrogênio. A resina foi regenerada com HCl 6M e depois lavada com água desionizada até eliminação completa do ácido. Trabalhou-se com leitos de resina de 110 mm, acondicionados em colunas de vidro de 6 mm de diâmetro interno.

B - Procedimento para análise

Determinação do urânio nas rochas fosfatadas

Pesa-se aproximadamente 1 g da amostra (areia ou minério) finamente moído e transfere-se para um cadinho de platina. Adiciona-se 1 mL de HF conc. e 2 mL de HNO_3 conc. quantas vezes for necessário, evaporando-se lentamente até eliminação da sílica. Em seguida adiciona-se cerca de 5 vezes a massa da amostra de uma mistura fundente equimolar em Na_2CO_3 e K_2CO_3 e H_3BO_3 . Funde-se lentamente em maçarico até fusão completa, obtendo-se um líquido límpido. Esfria-se, adicionam-se 10 mL de HNO_3 6M e transfere-se a solução para um funil de separação.

Procede-se à extração da amostra com TBP-10% éter de petróleo, como descrito anteriormente e analisa-se o urânio assim obtido por voltametria em H_2SO_4 1M.

Tratamento do ácido fosfórico negro

Pipetam-se 10 mL do ácido fosfórico num Kjeldahl de 60 ou 100 mL e aquece-se com bico de Bunsen até o desaparecimento da coloração escura, tornando-se o ácido levemente esverdeado. Esta

cor indica a destruição da matéria orgânica. Deixa-se esfriar o material e retoma-se com 10 mL de HNO_3 6M, em várias frações, aquecendo-se após cada adição, transferindo-se o material para um balão volumétrico de 50 mL e completando-se o volume com ácido nítrico 6M. Homogeneiza-se, procede-se à extração com TBP e faz-se a análise voltamétrica.

Retenção de urânio e outros metais por simples diluição

Faz-se uma diluição 1:100 do ácido fosfórico com água destilada, resultando uma solução aproximadamente 0,5M em H_3PO_4 . Em seguida adiciona-se ácido nítrico suficiente para se ter uma concentração final 0,3M. Percola-se essa solução na resina e lava-se em seguida a coluna com 50 mL de água desionizada. Eluem-se os cátions com HCl 6M. No eluído determina-se o urânio após a separação com TBP-10% éter de petróleo.

Fixação Seletiva de Urânio

Adiciona-se 1 mL do ácido fosfórico comercial a 50 mL de EDTA 0,01M em um copo de 100 mL. Aquece-se essa solução durante 40-60 minutos em banho-maria à temperatura aproximada de 70°C . Em seguida resfria-se a mistura e percola-se na resina com vazão de 0,5 - 0,8 mL/min. Lava-se a coluna com 50 mL de água destilada e elui-se o urânio com 10 mL de HCl 6M. Evapora-se o eluído para a eliminação do HCl e adiciona-se ácido suficiente para tornar a solução 1M em H_2SO_4 e algumas gotas de hidroxilamina. Aquece-se a solução por 10 minutos para reduzir algum ferro eluído juntamente com o urânio. Esfria-se e transfere-se para balão volumétrico de 25 mL, completando-se o volume com água destilada. Desta solução pipeta-se uma alíquota diretamente para a célula eletroquímica.

III.4.3 - RESULTADOS

Os resultados obtidos no fosforito e em H_3PO_4 comercial en contram-se na Tabela III.4.4.

TABELA III.4.4 - Determinação de urânio em rocha fosfatada e H_3PO_4 comercial

Material	Tratamento	Nº de análises	U encontrado
Fosforito	HCl-HNO ₃	8	13 ± 2 µg/g
Ácido fosfórico	Kjedahl	8	136 ± 5 mg/L
Ácido fosfórico	Fixação Seletiva	8	134 ± 3 mg/L

A precisão do método pode ser avaliada pelo valor do desvio relativo, correspondente a oito grupos de análise.

III.4.4 - DISCUSSÃO

O método que utiliza resina de troca catiônica foi desen volvido no IPEN por Ferreira⁽³⁶⁾. Inicialmente a pesquisa foi orientada para a retenção do cátion UO_2^{2+} em resina catiônica for te, o que forçou uma diluição maior do ácido fosfórico comercial. Notou-se que o urânio poderia ser retido a partir de uma diluição 1:20 (H_3PO_4 0,25M), podendo-se trabalhar com segurança com um fator de diluição de 50 a 100. Com o aumento do pH, há o aparecimento de hidrólise e conseqüentemente precipitação de titânio, zircônio e ferro, na forma de seus fosfatos, podendo arrastar o urânio na forma de fosfato de uranilo. Este inconveniente foi sa nado tornando a solução 0,3M em ácido nítrico. Percolando-se essa solução em resina catiônica, retém-se quantitativamente cálcio,

urânio, magnésio, alumínio e manganês, passando no efluente traços de ferro, titânio e zircônio. Faz-se a diluição dos cátions com HCl 6M, separando-se em seguida o urânio pelo método de extração com TBP-éter de petróleo, para a posterior análise voltamétrica. Este procedimento permite a retenção de vários metais na resina facilitando a determinação de ânions, entre eles o fluoreto, o sulfato e o próprio fosfato por cromatografia de íons⁽³⁷⁾.

Com o objetivo de se fixar o urânio na resina sem a presença de outros cátions, adicionou-se solução de EDTA 0,01M ao ácido fosfórico, provocando-se a formação de complexos solúveis e estáveis. Com isto, reteve-se seletiva e quantitativamente o urânio e traços de ferro. A diluição em presença de EDTA dispensa a adição de ácido nítrico, pois não ocorre precipitação. Estudou-se a retenção do urânio na faixa de pH 1-3. Verificou-se que abaixo de pH 2, a retenção foi quantitativa na presença do EDTA, embora fossem retidos traços de ferro. Em pH 2 o ferro é totalmente separado no eluente, mas o urânio também é eluído. A complexação do ferro e de outros metais pelo EDTA é melhorada pelo aquecimento da solução. Assim, para a separação quantitativa e seletiva do urânio estabeleceram-se como condições ótimas: H_3PO_4 0,05 a 0,1M; EDTA 0,01M, pH 2 e aquecimento a 70°C de 40 a 60 minutos. O ferro que acompanha o urânio na eluição não apresentará problemas quando da análise voltamétrica pois será previamente reduzido com hidroxilamina. Entre os dois métodos de troca catiônica deu-se preferência à fixação seletiva, embora os resultados fossem semelhantes, pois este elimina a etapa da extração com solvente.

Os resultados foram sempre compatíveis com os obtidos pe

lo método espectrofotométrico que utiliza a complexação do U(VI) com arsenazo-III⁽¹⁹⁾.

III.5 - DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DA RELAÇÃO O/U EM COMBUSTÍVEL NUCLEAR

III.5.1 - INTRODUÇÃO

A maioria dos reatores de potência utiliza combustível cerâmico de UO_2 que, devido ao elevado ponto de fusão e à boa estabilidade sob irradiação, tornou-se o principal combustível nuclear.

As propriedades do UO_2 afetam muito o comportamento do combustível, uma vez que as pastilhas podem mostrar diferentes respostas quanto ao efeito de irradiação. Portanto, algumas dessas propriedades como a estabilidade à corrosão em água e vapor d'água, estabilidade térmica, ponto de fusão, estabilidade a danos de irradiação e dilatação térmica devem ser intensivamente estudados⁽³⁸⁾. A razão estequiométrica O/U em pastilha e pó de UO_2 é um parâmetro importante no controle de qualidade, afetando diretamente a condutividade térmica.

Atualmente o IPEN-CNEN/SP desenvolve um programa de estudos experimentais visando a obtenção de pastilhas de UO_2 para reatores tipo PWR, a partir de tricarbonato de amônio e uranilo (TCAU)⁽³⁹⁾.

Um pó de UO_2 pode ser oxidado com relativa facilidade a $UO_{2,25}$ (U_4O_9) quando exposto ao ar ou mesmo a $UO_{2,5}$ (U_2O_5)⁽⁴⁰⁾. Esta oxidação depende do tempo, da temperatura e principalmente das características do pó. A velocidade de adição do oxigênio à rede cristalina do óxido, na relação ideal $UO_{2,00}$, depende do método de preparação.

Na fabricação do elemento combustível, a razão atômica O/U deve ser próxima à teórica. Assim a determinação desta rela

ção torna-se necessária devido à possibilidade do desvio da estequiometria do UO_2 , que pode passar a óxidos superiores do tipo UO_{2+x} .

Geralmente, a determinação da relação O/U se faz pelo conhecimento da quantidade de urânio total (U_t), de urânio no estado de valência IV e no estado de valência VI. Alguns métodos já são usados rotineiramente no IPEN-CNEN/SP, como o volumétrico, o gravimétrico e o termogravimétrico.

No método volumétrico⁽⁴¹⁾, após a dissolução das amostras com H_3PO_4 , tanto o U(IV) como o urânio total são determinados por titulação com dicromato, usando-se gás carbônico durante a titulação para evitar a oxidação pelo oxigênio do ar. O U(VI) é calculado por diferença.

A técnica gravimétrica⁽⁴²⁾ consiste na determinação da variação da massa quando o dióxido de urânio é oxidado a U_3O_8 . A pesagem é feita antes e após o processo de oxidação em uma atmosfera de nitrogênio e umidade controlada.

A relação O/U foi determinada termogravimetricamente por Abrão⁽⁴³⁾, pela queima ao ar de UO_2 em uma termobalança, podendo-se, pelo estudo de uma única curva termogravimétrica, determinar o conteúdo de U total (U_t) e a porcentagem de U(IV) na amostra, calculando-se a porcentagem de U(VI) por diferença e estabelecendo-se então, a relação O/U na amostra.

O método voltamétrico baseia-se na dissolução do pó ou da pastilha de UO_2 em meio não oxidante para a determinação do U(VI) já contido na amostra. Em seguida oxida-se todo o urânio para a determinação do U total na forma de UO_2^{2+} . A relação O/U é calculada por⁽⁴³⁾:

$$O/U = [3U(VI) (\%) + 2U(IV) (\%)]/U_t (\%)$$

III.5.2 - PARTE EXPERIMENTAL

A- Preparação da amostra e determinação do urânio

Pesa-se aproximadamente 0,1 g de UO_2 (pó ou pastilha) e faz-se uma dissolução a quente com aproximadamente 2 mL de H_2SO_4 e 1 mL de H_3PO_4 concentrados. Faz-se a transferência para um balão de 10 mL com H_2SO_4 1M (solução A).

Da solução A pipeta-se 1 mL para um copo de 25 mL e adiciona-se 1 mL de HNO_3 e 2 mL de H_2O_2 . Aquece-se até a eliminação total da água oxigenada e aparecimento de fumos brancos. Transfere-se para um balão de 10 mL (solução B).

Uma alíquota da solução A e uma da solução B são transferidas, separadamente, à célula polarográfica e o U(VI) determinado pela técnica voltamétrica com eletrólito suporte H_2SO_4 1M.

III.5.3 - RESULTADOS

As relações O/U encontradas para o pó e pastilha estão na tabela III.5.1.

Para o pó, aplicou-se o teste do r_{max} e foi possível aceitar todos os valores num nível de significância de 0,05.

$$r = |x_i - \bar{x}|/S_x (n - 1/n)^{1/2} \quad (III.9)$$

onde:

n = número de experimentos

x_i = valor genérico ($i = 1 \dots n$)

\bar{x} = média dos valores

S_x = desvio padrão

TABELA III.5.1 - Determinação voltamétrica da relação O/U em UO_2 (pó e pastilha).

Amostra	Pastilha	Pó
1	2,0055	2,27
2	2,0032	2,20
3	2,0038	2,28
4	2,0041	2,26
5	2,0041	2,28
6	2,0045	2,29
7	2,0042	2,29
8	2,0042	2,30
Média±desvio padrão	2,0042±0,0006	2,27±0,03

O método foi comparado com os métodos volumétrico e gravimétrico. Para o volumétrico os resultados da pastilha não foram satisfatórios por serem muito próximos do valor estequiométrico, uma vez que a diferença de volume do titulante nas duas titulações é muito pequena, ocasionando erros grandes. Para o pó, o resultado por titulação foi de 2,27.

Já o método gravimétrico apresentou resultados pouco maiores do que os obtidos neste trabalho, tendo a pastilha uma relação de 2,005 e o pó de 2,45.

Todos os métodos apresentam entre si erros já esperados para diferentes métodos analíticos.

III.5.4 - DISCUSSÃO

A determinação da relação O/U em óxidos de urânio, especialmente em pós e pastilhas de dióxido destinados à fabricação do

elemento combustível é uma exigência. A linha de produção do pó UO_2 e das pastilhas de UO_2 (verdes e sinterizadas) requer, para o seu acompanhamento, um controle de qualidade bastante rígido. O número de amostras a analisar é grande, o que requer um procedimento rápido, seguro e confiável.

O método aqui proposto oferece estes requisitos. Ele difere dos demais porque determina os teores de urânio total e de urânio hexavalente na amostra, dispensando a determinação do urânio quadrivalente. Faz-se a determinação por um só tipo de técnica (voltamétrica) muito sensível para a determinação de urânio hexavalente (UO_2^{2+}), cujos teores nos óxidos reduzidos são baixos. A determinação voltamétrica do UO_2^{2+} não sofre a interferência do urânio (IV), o maior constituinte da amostra.

A tendência para a precipitação do fosfato de urânio (IV) forçou a diluição das amostras, já no balão volumétrico, com H_2SO_4 1M⁽⁴⁴⁾. Observa-se pelos resultados que, como era de se esperar, a estabilidade da pastilha é grande, mantendo-se a relação O/U próxima do valor estequiométrico. Porém, para o pó, os valores apresentam certo desvio, confirmando uma instabilidade do óxido, cuja razão está acima do valor estequiométrico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G.W.C. Milner and G.Philips - "Electroanalytical Chemistry" Nürnberg, H.W., Editor Wiley, New York, 1974, Cap. II.
- [2] R.R.Murthy and V.S. Rao - Analyst, 109, 111(1984)
- [3] A.M.Bond - "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry", Marcel DEkker, INC., New York and Basel, 1980.
- [4] H.A.C. McKay and T.V.Healy - "Tri-n-Butyl Ortophosphate (TBP) as an Extracting Solvent" - Bruce, R.R. Fletcher, J.M. e Hyman, H.H., Eds, Process Chemistry, London, Pergamon Press, Serie III, 2, 546 (1958).
- [5] L.L.Burger - "Comparation of Diluents for Tributyl Phosphate" HW-19065(1950).
- [6] The Merck Index - eighth edition, Merck & Co., Inc. (1968)
- [7] R.L.Moore - "The Mechanism of Extraction of Uranium by Tributyl Phosphate", AECD-3196 (1951)
- [8] I.J.Gruverman - "Extraction of Nitric Acid Solutions with Tributyl Phosphate" - S.M.Thesis in chemical Engineering, Massachussets Institute of Technology, Cambridge,Massa.(1955)
- [9] T. Sato - J. Inorg. Nucl. Chem., 6, 334(1958).
- [10] A.A.C.Mckay - "Tri-n-Butyl Phosphate as an Extracting Agent for the Nitrates of Actinides Elements" - Proc. of Intern. Conf. of Peaceful Uses of Atomic Energy, 7, 314(1955).
- [11] L.A.O.Bueno - "Comportamento da Extração de Espécies Complexas Metal-Azoteto com Tri-n-Octilamina-Benzeno - Aplicação à Determinação de Impurezas em Tório Puro" - São Paulo,IPEN Tese de Doutorado (1980).
- [12] K.J.Brill e P.Kumholz - "Produção de óxido de tório nuclearmente puro" . Pub. IEA-115, Instituto de Energia Atômica, São Paulo (1965).