

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 numbered:
- wrong pagination
- poor overall printing quality
- combinations of the above
- other

Pages 73 and 72

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

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

APLICAÇÃO DA CRONOCOULOMETRIA A DETERMINAÇÃO DE
TRAÇOS DE URÂNIO COM BASE NA REDUÇÃO
CATALÍTICA DE NITRATO EM ELETRODO
DE MERCÚRIO

MARIA INÊS COSTA CANTAGALLO

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Ivano G. R. Gutz

Orientador



São Paulo - 1988

Ao Prof. Dr. Ivano Gebhardt Rolf Gutz, que com grande dedicação nos orientou na realização deste trabalho sempre com incentivo, apoio e uma forte amizade, a nossa gratidão.

Agradecemos ainda,

ao IPEN, na pessoa do senhor superintendente Dr. Cláudio Rodrigues e ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo pela oportunidade da execução deste trabalho,

ao Prof. Dr. Eduardo Almeida Neves pelas sugestões e colaboração,

aos amigos e colegas do Departamento de Processos Especiais, principalmente Dr. Sundaram S. S. Iyer, Dr^a Ivone Mulako Sato, Msc. Helena Miho Shihomatsu e Sr. Marcos Antonio de Sousa,

aos amigos do IQ - USP, especialmente ao Dr. Lúcio Angnes e Sr. Valberes Nascimento e

ao José Benedicto Cantagallo, pela compreensão e constante incentivo.

Maria Inês

APLICAÇÃO DA CRONOCOULOMETRIA À DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE URÂNIO
COM BASE NA REDUÇÃO CATALÍTICA DE NITRATO EM
ELETRODO DE MERCÚRIO

RESUMO

Com o objetivo de aumentar a sensibilidade da determinação eletroanalítica de traços de urânio, comparou-se a técnica da cronocoulometria com outras técnicas voltamétricas. Recorreu-se ao processo de redução de nitrato catalisado por urânio que, por si só, já oferece alta sensibilidade em comparação com a determinação voltamétrica por redução do íon uranilo na ausência de processo catalítico. A cronocoulometria, cujo uso analítico estava virtualmente inexplorado, mostrou-se altamente favorável para esse tipo de processo de eletrodo, particularmente quando se recorre a tempos de integração de corrente da ordem de vários segundos com eletrodo de mercúrio estacionário. Nestas condições, a interferência de processos sob controle difusional é minimizada em relação aos processos cinéticos de eletrodo. Diversos parâmetros experimentais foram investigados e uma combinação ótima foi estabelecida.

O melhor compromisso entre suficiente concentração de íons H^+ sem interferência prejudicial da redução desses a hidrogênio foi conseguido usando ácido fórmico 0,05 M. Adicionalmente o eletrólito contém nitrato de lítio 0,01 M, como fonte de íons nitrato, que são consumidos no processo catalítico.

A instrumentação eletroanalítica encontra-se interfaceada a um computador de mesa, sendo que o processo de determinação analítica foi automatizado mediante a elaboração de programas apropriados.

O limite de detecção foi estendido a 3×10^{-10} M mediante essa combinação de recursos. A possibilidade de atingir limites de

detecção tão baixos como 3×10^{-11} M foi demonstrada recorrendo a uma pré-concentração de íons de urânio na interfase do eletrodo.

O método cronocoulométrico desenvolvido foi aplicado a soluções puras e a amostras simuladas e reais. Para matrizes complexas contendo interferentes um procedimento de separação por extração líquido líquido foi adaptado com sucesso. A etapa inicial da análise de rochas consistiu na abertura em reator pressurizado, a quente. Partindo de 0,5g de rocha contendo apenas 1 micrograma de urânio, conseguiu-se chegar a resultados concordantes com os obtidos por outras técnicas mais caras e sofisticadas como a espectrometria de massa-diluição isotópica, a fluorescência de raios-X e a análise por ativação de neutrons epitérmicos.

APPLICATION OF CHRONOCOULOMETRY FOR TRACE LEVELS URANIUM
DETERMINATION USING CATALYTIC NITRATE REDUCTION ON
MERCURY ELECTRODE

ABSTRACT

With the aim of improving the sensitivity of the electro-analytical determination of uranium at trace levels, the uranium catalyzed reduction of nitrate on mercury electrodes was used and the technique of chronocoulometry was compared with other voltammetric techniques. The catalytic process offers high sensitivity in comparison with the uranyl reduction in absence of nitrate. The chronocoulometry, virtually unexplored for analytical applications, was found to be specially well suited for determinations based on this kind of electrode process, when using current integration times in the range of several seconds. Under these conditions the interference from diffusion controlled faradaic processes is reduced to a minimum.

Several experimental parameters were investigated (electrolyte composition, potential program, integration time, blank correction, temperature, previous separation) and adequate conditions were selected for the analytical determination of pure and real samples. For the electrolyte, a good compromise between sufficient availability of H^+ ions for the catalytic reduction and interference of the reduction to hydrogen was obtained with formic acid, 0,05 M. Nitrate was added in form of lithium salt, in 0,01 M concentration. The chronocoulometric instrumentation allows considerable degree of automation of the determination, under desk computer control with appropriate software.

Under these conditions it was possible to exceed the best reported sensitivity for the catalytic determination, extending the detection limit to 3×10^{-11} M. Exploratory study of the combination

of this procedure with pre-concentration of uranium ions on the electrode revealed a detection limit ten times lower.

The proposed method was applied and evaluated with real and synthetic samples and, when necessary, an adapted liquid-liquid extraction procedure was used. Reference materials with complex matrices like rocks were first solubilized by hot digestion under pressure. The obtained results are in good agreement with the values obtained with other techniques such as X-ray fluorescence, mass spectrometry-isotope dilution and epithermal neutron activation analysis.

ÍNDICE

| | PÁGINA |
|--|--------|
| I. INTRODUÇÃO | 1 |
| II. REVISÃO SOBRE OS MÉTODOS ANALÍTICOS PARA O URÂNIO EM NÍVEL DE TRAÇOS | 5 |
| II.1 Espectrometria de Massa | 5 |
| II.1.1 Espectrometria de Massa - Diluição Isotópica | 5 |
| II.1.2 Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma | 6 |
| II.2 Fluorescência de Raios-X | 6 |
| II.3 Fluorimetria | 7 |
| II.4 Espectrografia de Emissão Atômica | 9 |
| II.5 Espectrofotometria | 10 |
| II.6 Radiometria | 11 |
| II.6.1 Análise por Ativação com Neutrons Epitérmicos | 11 |
| II.6.2 Análise por Ativação - Contagem de Neutrons Atrasados | 11 |
| II.6.3 Traços de Fissão | 12 |
| II.7 Técnicas Eletroanalíticas | 13 |
| II.7.1 Coulometria | 13 |
| II.7.1.1 Titulação Coulométrica | 14 |
| II.7.1.2 Coulometria com Potencial Controlado | 14 |
| II.7.2 Potenciometria | 15 |
| II.7.3 Voltametria e Polarografia | 17 |
| II.7.3.1 Voltametria | 17 |
| II.7.3.2 Polarografia | 19 |
| II.7.3.3 Aplicação da Corrente Catalítica | 20 |
| III. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A POLAROGRAFIA DO URÂNIO, CRONOCOULOMETRIA E AUTOMAÇÃO | 26 |
| III.1 Polarografia do Urânio | 27 |
| III.1.1 Comportamento Polarográfico do Urânio | 27 |
| III.1.2 Hidrólise do Urânio | 30 |
| III.1.3 Sobre o Desproporcionamento do Íon U(V) | 31 |
| III.1.4 As Ondas Catalíticas e o Sistema Urânio/Nitrato | 32 |

| | |
|--|-----|
| III.2 Cronocoulometria | 35 |
| III.2.1 Cronocoulometria de Degrau Simples de Po- tencial | 36 |
| III.2.2 Cronocoulometria de Degrau Duplo de Po- tencial | 39 |
| III.2.3 Comportamento de uma Reação Catalítica frente à Cronocoulometria | 40 |
| III.3 Automação | 45 |
| IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 48 |
| IV.1 Comparação, Quanto à Sensibilidade de Algumas Têc- nicas Voltamétricas para o Urânio | 49 |
| IV.2 Estimativa da Velocidade do Processo Catalítico . | 56 |
| IV.3 Definição dos Parâmetros Experimentais | 59 |
| IV.3.1 Escolha do Eletrólito | 59 |
| IV.3.2 Potencial de Medida | 66 |
| IV.3.3 Influência da Temperatura | 75 |
| IV.3.4 Tempo de Integração | 78 |
| IV.4 Estabelecimento do Limite de Detecção do Método . | 80 |
| IV.5 Aplicação do Método às Soluções Naturais | 87 |
| IV.5.1 Decomposição das Amostras | 99 |
| IV.5.2 Procedimentos de Separação Química | 102 |
| IV.5.2.1 Separação por Extração Líquido Lí- quido com Fosfato de tri-n-butila (TBP) | 108 |
| IV.5.3 Análise Cronocoulométrica | 110 |
| IV.5.4 Resultados das Determinações de Urânio nas Amostras Naturais | 113 |
| V. DETALHES EXPERIMENTAIS | 115 |
| V.1 Polarografia e Cronocoulometria | 115 |
| V.2 Estabilização da Temperatura | 115 |
| V.3 Análise de Traços - Alguns Cuidados Especiais | 116 |
| V.4 Soluções e Reagentes | 117 |
| VI. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS | 119 |
| VI.1 Constatações e Conclusões Gerais | 119 |
| VI.2 Perspectivas de Trabalho Futuro | 120 |
| VII. REFERÊNCIAS | 123 |

I. INTRODUÇÃO

Considerando a definição traduzida e adaptada por GUTZ (1985) de que "a química analítica é a ciência que, através do uso otimizado dos procedimentos analíticos, extrai informação dos sistemas materiais, de modo a caracterizá-los, e a interpreta no contexto de sua utilização" e que, segundo TÖLG (1988) "o aumento da sensibilidade dos métodos analíticos pode contribuir não só para a descoberta de riscos ocultos em todos os tipos de materiais, mas pode também eficientemente ajudar no combate desses riscos; em resumo, pode ajudar a melhorar a qualidade de nossas vidas", compreende-se a importância de pesquisar procedimentos analíticos cada vez mais sensíveis, seletivos, exatos, rápidos e acessíveis.

Por ser o urânio um dos principais componentes do combustível de fissão nuclear com grande importância no contexto econômico e no controle ambiental, a pesquisa de métodos analíticos para a sua determinação o mais possível exata, precisa e seletiva nos diferentes estágios do processamento do ciclo do combustível tem sido incessante e é, neste contexto, que a presente tese traz uma contribuição.

A expressão "ciclo do combustível" compreende todas as operações associadas ao combustível nuclear desde o momento em que é obtido o seu minério até o reprocessamento do material queimado. Envolve também os cuidados com a estocagem do combustível enriquecido e dos produtos de fissão formados no reator, sendo esses encaminhados para outra operação que é o tratamento de rejeitos e o tratamento e purificação da água utilizada como refrigeração no reator e de todos os solventes que porventura tenham tido contato com os produtos em questão.

Considerando essa gama de aplicações, o urânio se apresenta num intervalo de concentração muito amplo e de uma forma muito diversificada. Por exemplo, apresenta-se associado às ro-

chas, das quais deve ser separado e purificado, na forma de óxidos, fluoretos, ligas metálicas, em águas naturais ou residuais. Não há técnica ou método singular capaz de prover a informação analítica requerida sobre o urânio em todas as situações. Ao contrário, para cada caso há que selecionar técnica e método capazes de oferecer o melhor compromisso entre os principais aspectos envolvidos, quais sejam:

- . quantidade de amostra,
- . preparo da amostra e separação prévia,
- . tempo necessário e complexidade de procedimento,
- . sensibilidade, seletividade, precisão e exatidão do método e
- . custo operacional.

Discutir todos os procedimentos analíticos para o urânio está fora do objetivo desta introdução, mesmo porque é vasta a literatura que trata da química analítica do urânio. Existem revisões excelentes e relativamente atualizadas do assunto (SZEFER, 1979; FRESENIUS, 1972; VINIGRADOV, 1970; GANTNER et al., 1982).

Exame desta literatura evidencia que há espaço para a pesquisa de novos métodos principalmente para a análise de urânio ao nível de traços. Apesar de vários dos métodos atualmente disponíveis apresentarem sensibilidade suficiente para atender às atuais necessidades práticas, freqüentemente fazem uso de técnicas sofisticadas e que requerem instrumentação de elevado custo. Esse fato ficará evidenciado na revisão crítica sobre a análise de traços de urânio, que constitui o segundo capítulo da tese.

Assim sendo, métodos com sensibilidade comparável baseados em técnicas mais acessíveis seriam bem-vindos, uma vez que eles poderiam encontrar vasta aplicabilidade na prospecção geológica, controle de águas naturais, análise de fluídos biológicos visando a proteção radiológica no controle de contaminação de operadores

com atividades em alguma fase do ciclo do combustível nuclear, no controle dos fluidos residuais do processamento do combustível nuclear, na análise de sedimentos, minerais, rochas e outros.

As técnicas eletroanalíticas são, de uma forma geral e em termos relativos, simples e de baixo custo e podem ser aplicadas à determinação de traços do urânio que é eletroativo e apresenta diversos estados de oxidação. Como se verá no segundo capítulo, há predominância de métodos polarográficos para este propósito, que alcançam com relativa facilidade concentrações inferiores a $1 \cdot 10^{-6}$ M.

Em termos de sensibilidade, são particularmente favoráveis as assim chamadas "ondas catalíticas", em especial as observadas para o urânio em meio de nitrato, estudadas inicialmente por KOLTHOFF et al. (1944). Alguns outros pesquisadores examinaram esse sistema como se verá no próximo capítulo. Há alguns anos o orientador desta tese participou de um trabalho em colaboração com BETTERIDGE, NEVES E WADE (1982) em que se propôs um eletrólito distinto do recomendado no trabalho inicial, cuja composição foi otimizada pelo método de otimização "simplex modificado" com o propósito de estender a sensibilidade atingível pela polarografia convencional. Nessa pesquisa não chegaram a ser utilizadas amostras reais nem tampouco foram examinadas outras técnicas eletroanalíticas.

Neste ponto já é possível apresentar o principal objetivo desta tese que é contribuir para a análise de traços de urânio por técnicas eletroanalíticas pesquisando em maior profundidade o sistema catalítico urânio/nitrato com ênfase em:

- . selecionar o tipo de eletrodo (eletrodo gotejante de mercúrio ou gota estática) e da técnica que proporcione a melhor sensibilidade e discriminação do processo catalítico;
- . estabelecer condições de trabalho para a análise de

traços e ultra traços com atenção à pureza dos reagentes, limpeza de equipamentos e problemas de contaminação ou perda de urânio;

- . investigar os diversos parâmetros experimentais envolvidos (químicos e instrumentais) de forma a encontrar as condições experimentais mais satisfatórias para a determinação analítica;
- . pesquisar a possibilidade de recorrer a procedimentos de pré-concentração no eletrodo;
- . comparar e aperfeiçoar procedimentos de separação prévia para tornar o método aplicável a amostras naturais e sintéticas com matriz complexa e
- . analisar amostras reais e fazer uma intercomparação de métodos.

Para facilitar a compreensão, a tese foi organizada em capítulos de maneira bastante convencional, distinta entretanto da ordem cronológica em que as pesquisas foram realizadas. No capítulo que sucede o presente encontra-se a já citada revisão dos métodos da análise de traços de urânio. No terceiro capítulo têm-se um detalhamento da polarografia do urânio, bem como uma introdução às técnicas experimentais utilizadas. No quarto capítulo estão agrupados os resultados e as discussões, aparecendo no capítulo cinco os detalhes experimentais considerados relevantes. As conclusões formam o capítulo seis e o capítulo sete concentra as referências bibliográficas.

II. REVISÃO SOBRE OS MÉTODOS ANALÍTICOS PARA O URÂNIO EM NÍVEL DE TRAÇOS

Serão considerados, com a finalidade de se efetuar uma análise crítica do assunto, os principais procedimentos que tratam da determinação de concentrações de urânio até a magnitude de $\mu\text{g/g}$ ($1 \mu\text{g/g} = 1 \text{ ppm} = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$), sendo que as concentrações inferiores a $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ são consideradas como traços (BENES & MAJER, 1980).

II.1 ESPECTROMETRIA DE MASSA

II.1.1 Espectrometria de massa-diluição isotópica

Esta técnica baseia-se fundamentalmente na medida da variação da composição isotópica induzida pela adição de um traçador. Esse traçador é um isótopo do elemento a ser analisado e possui uma composição isotópica bem conhecida e definida.

É um método que apresenta, segundo REIN & METZ (1972) uma alta precisão e exatidão, da ordem de 0,1 a 0,2% e tem aplicabilidade na área nuclear devido às suas seguintes vantagens:

- . é um procedimento analítico altamente seletivo, ou seja, não sofre praticamente nenhuma interferência de outros elementos,
- . não são necessárias separações químicas quantitativas e
- . são precisos somente alguns microgramas de urânio para se efetuar uma análise.

Desse último fato decorre a diminuição do risco do operador ser contaminado quando se trabalha com amostras irradiadas.

Um fator limitante ao uso desta técnica está nos equipamentos necessários; que são extremamente dispendiosos tanto na aquisição como na operação e manutenção.

II.1.2 Espectrometria de massa com fonte de plasma

Da mesma forma que a técnica de diluição isotópica, a espectrometria de massa com fonte de plasma acoplada praticamente não apresenta nenhuma interferência na determinação de urânio.

BOOMER & POWELL (1987) analisaram amostras ambientais, determinando teores de urânio na ordem de dezenas de ng/g com precisão de 3%. Também nesse caso, um fator decisivo que dificulta a aplicação desta técnica é o alto custo da aquisição, operação e manutenção da instrumentação utilizada.

II.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A fluorescência de raios-X é uma técnica de análise elementar que apresenta grande versatilidade de aplicação (CARAVAJAL et al., 1982; NAGJ et al., 1986; RUCH et al., 1987) se comparada à espectrometria de emissão ou absorção atômica, técnicas também de determinação multielementar. Verifica-se a sua vantagem por ser não destrutiva, mas as suas maiores dificuldades estão relacionadas ao efeito da matriz das amostras.

Um procedimento baseado na espectrometria por fluorescência de raios-X para análise de urânio, desenvolvido por CARAVAJAL et al. (1982) apresenta um limite de detecção da ordem de $2 \cdot 10^{-9}$ M.

Os pesquisadores recorrem a um tratamento de amostra (águas naturais) que envolve a sua irradiação por fonte de ultra violeta para eliminar a interferência dos ácidos húmicos, além da pré-concentração da amostra pela coprecipitação do complexo urânio-dibenzilditiocarbamato de ferro e análise do filtrado sobre um papel de filtro como suporte da amostra.

NAGJ et al. (1986) publicaram recentemente um trabalho propondo a determinação do urânio em águas marinhas por fluores-

cência de raios-X. Utilizaram da formação de um complexo de 1-pirrolidina ditiocarbamato de amônio com urânio e coprecipitação com ferro (II) ou adsorção em carvão ativado. Esse procedimento de pré-concentração permitiu analisar amostra com $1 \cdot 10^{-9}$ M em urânio, oferecendo uma precisão da ordem de 6%.

A seletividade desse procedimento é muito prejudicada em se tratando de amostras de águas naturais que possui muitos íons metálicos interferentes, visto que os agentes complexantes e coprecipitantes também agem sobre esses elementos.

II.3 FLUORIMETRIA

A fluorimetria do urânio é fundamentada na medida da radiação emitida pela amostra após a sua excitação com radiação ultravioleta. ROBBINS (1978) propôs um procedimento e a instrumentação necessária para a análise quantitativa de urânio usando uma fonte de laser de nitrogênio pulsado. Dessa forma, obteve um limite de detecção de $2 \cdot 10^{-10}$ M com precisão avaliada por COLLINS & ZOOK (1979) em 5%. Posteriormente muitos outros pesquisadores estudaram o assunto.

RANIERI et al. (1982) mostraram um esquema dos equipamentos, no qual a luminescência do urânio foi detectada num limite de $4 \cdot 10^{-9}$ M, utilizando como agente fluorescente uma mistura de pirofosfato de sódio e dihidrogenofosfato de sódio.

PREOBRAZHENSAYA et al. (1985) aplicaram um procedimento similar na determinação de urânio em águas oceânicas e correlacionaram esse conteúdo à salinidade do meio. As amostras analisadas continham de $5,4 \cdot 10^{-9}$ a $1,7 \cdot 10^{-7}$ M em urânio.

CHENG et al. (1986) apresentaram um trabalho muito bem elaborado onde destacam um limite de detecção de $2 \cdot 10^{-12}$ M na determinação de urânio, utilizando um procedimento de pré-concentração combinado com a prensagem da amostra na forma de pastilha. Em-

bora a emissão do urânio seja muito sensível à contaminação, o estudo do efeito de íons interferentes comumente associados ao urânio foi efetuado pelos pesquisadores que demonstraram a possível discriminação da emissão do urânio até uma razão de concentração Me/U da ordem de 10^5 .

PERRY et al. (1981) utilizando a técnica de coprecipitação do urânio em fluoreto de cálcio, obtiveram um limite de detecção de $4 \cdot 10^{-14}$ M. Eliminaram a interferência dos ácidos húmicos por calcinação do precipitado e a dos íons metálicos pela pré-concentração.

Uma grande vantagem da fluorimetria com excitação por laser é a possibilidade de se eliminar a interferência dos ácidos húmicos, efetuando a medida da emissão do urânio somente após o total decaimento da excitação desses ácidos húmicos, dispensando, pois, quaisquer tratamentos ou procedimentos de separação química da amostra. Isso possibilita a análise por um procedimento direto, ou seja, a amostra estando na forma de solução, resultando numa técnica extremamente rápida. No entanto, tanto ROBBINS (1978) como CHENG et al. (1986) demonstraram a interferência de íons metálicos e indicaram o limite permissível desses elementos.

Já o procedimento convencional, descrito por RODDEN (1964) envolve a confecção de pastilhas e medida da luminescência do urânio, pela sua excitação por radiação ultravioleta proveniente de lâmpadas. Oferece uma sensibilidade menor que $1 \cdot 10^{-10}$ M e uma precisão muito pobre, da ordem de 12%. A seletividade, nesse caso é prejudicada pela atenuação da radiação fluorescente do urânio por íons metálicos e alguns ânions, embora, associando procedimentos de extração líquido líquido, DEGETTO et al. (1983) tenham obtido um limite de detecção de $1 \cdot 10^{-9}$ M eliminando os efeitos de atenuação.

II.4 ESPECTROGRAFIA DE EMISSÃO ATÔMICA

A espectrografia de emissão se utiliza das radiações de comprimentos de onda características emitidas quando elementos metálicos são convenientemente excitados. É especialmente útil na análise de traços de elementos em diversos tipos de matrizes, com vantagens tais como: é específica para o elemento a ser determinado; é rápida e analisa a maioria dos metais e alguns não metais, obtendo-se um registro permanente numa chapa fotográfica.

São desvantagens da técnica o fato de ser comparativa, ou seja, há necessidade de padrões, sendo assim suscetível à influência da matriz; o alto custo dos instrumentos; a necessidade de uma larga experiência do operador, entre outras.

Na caracterização de materiais nucleares a espectrografia de emissão é principalmente aplicada na determinação de traços de impurezas nesses materiais, mas a determinação de urânio por espectrografia de emissão também é aplicada na análise de materiais geológicos e ligas metálicas (RODDEN, 1964 e ACHE, 1988).

A partir do desenvolvimento da técnica de espectrografia de emissão com excitação de plasma, a sensibilidade foi muito melhorada atingindo nível de concentração determinado tal como $2 \cdot 10^{-9}$ M de urânio em águas naturais (BURBA et al., 1984) após a aplicação de procedimentos de separação por troca iônica.

Apesar da boa sensibilidade, ainda permanece a desvantagem da técnica, principalmente se comparada ao custo de procedimentos espectrofotométricos, fluorimétricos ou eletroquímicos na análise de urânio.

II.5 ESPECTROFOTOMETRIA

Entre os métodos espectrofotométricos destacam-se, nas análises quantitativas de urânio, os seguintes:

KANNA BABU et al. (1981), usando o complexo formado entre o urânio e 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), obtiveram um limite de detecção da ordem de $1,4 \cdot 10^{-8}$ M e com precisão de 0,8% em concentrações mais elevadas. A interferência de íons metálicos contidos em águas naturais foi eliminada pela adição do ácido 1,2-diaminociclohexano tetraacético (CDTA) com posterior extração do complexo U-PAN com 1,2 dicloroetano, tornando esse procedimento espectrofotométrico bastante seletivo.

SHIJO & SAKAI (1982), utilizando arsenazo III, obtiveram para uma sensibilidade melhor que $1 \cdot 10^{-6}$ M uma precisão de 2,4%. Efetuaram uma pré-concentração por extração líquido líquido com cloreto de trioctilmetil amônio/benzeno do complexo urânio-tiocianato e posterior complexação com arsenazo III, melhorando assim a seletividade do método. Também com arsenazo III e clorofosfonazo III, LUK'YANOV et al. (1985) determinaram o urânio, após a precipitação de impurezas com $\text{Fe}(\text{OH})_3$, obtendo um limite de detecção de $4 \cdot 10^{-7}$ M.

LÓPEZ GARCIA et al. (1985) apresentaram um bom trabalho sobre os procedimentos espectrofotométricos para o urânio. O procedimento proposto por estes pesquisadores envolve a formação do complexo de urânio (IV) com rodamina B em excesso de tiocianato, após a pré-concentração por flotação. Ressaltam a alta seletividade do procedimento quando se trabalha entre $8,4 \cdot 10^{-8}$ e $1,7 \cdot 10^{-6}$ M de urânio, com recuperação de 97-99%. Estudaram também o efeito e as quantidades máximas permissíveis de diversos íons na determinação de urânio.

II.6 RADIOMETRIA

II.6.1 Análise por ativação com neutrons epitérmicos

A análise de urânio por ativação com neutrons epitérmicos é de grande utilidade pois, em geral, dispensa os procedimentos de dissolução de amostras e separação química, ou seja, é considerado não destrutivo. Envolve uma reação nuclear do tipo (n,γ) e mede-se por espectrometria gama a atividade do radioisótopo formado.

No trabalho desenvolvido por ATALLA (1973) é apresentado um procedimento que oferece uma sensibilidade da ordem de $2 \cdot 10^{-10}$ g U com precisão em torno de 5%. Considera-se como dificuldades nesta técnica os seguintes aspectos:

- . O alto custo dos equipamentos. Poucas indústrias ou institutos de pesquisas têm recursos para a aquisição de um gerador de neutrons.
- . Algumas reações podem interferir na análise, o que obrigaria a utilização das técnicas de separação química, conforme consta do trabalho de ATALLA (1973).

II.6.2 Análise por ativação-contagem de neutrons atrasados

O método de análise por ativação-contagem de neutrons atrasados é aplicado aos nuclídeos físseis, como por exemplo o ^{235}U , pois é baseado na medida dos neutrons atrasados emitidos pelos produtos de fissão formados pela interação de neutrons com o ^{235}U . A análise, em geral, é muito rápida, necessitando de apenas alguns minutos para a sua execução. Apresenta, segundo DYER et al. (1962) uma sensibilidade de 10^{-9} g de ^{235}U com precisão em torno de 3%. A técnica sofre a interferência de tório. Apesar dessa interferência, há a possibilidade de se analisar esses dois elementos juntos, conforme DYER et al. (1987), com sensibilidade equivalente.

Tanto esta técnica como a análise por ativação com neutrons epitérmicos, descrita em II.6.1, são aplicadas no IPEN/CNEN-SP. Uma intercomparação feita por VASCONCELLOS et al. (1980) levou às seguintes conclusões:

. Quanto à sensibilidade

Análise por ativação com neutrons epitérmicos

$8 \cdot 10^{-8}$ M

Análise por ativação-contagem de neutrons atrasados

$4 \cdot 10^{-6}$ M

. Quanto à precisão (desvio padrão relativo)

Análise por ativação com neutrons epitérmicos

5%

Análise por ativação-contagem de neutrons atrasados

2%

II.6.3 Traços de fissão

A medida dos traços de fissão para o urânio é baseada na contagem dos danos efetuados sobre os detetores de estado sólido (SSTD) por partículas nucleares pesadas e ionizantes produzidas na fissão do urânio pela incidência de um feixe de neutrons conveniente. O número desses traços é proporcional à concentração do urânio.

GERALDO (1979) publicou um procedimento para a análise de urânio em solução que se aplica no controle de águas e materiais biológicos, oferecendo uma precisão de 3,3% e uma sensibilidade de $1,4 \cdot 10^{-8}$ M. Nesse método também se verifica a interferência do tório.

No trabalho de TALUKDAR et al. (1983) os pesquisadores analisaram águas naturais pela técnica de traços de fissão. A faixa de concentração encontrada num grande número de amostras foi de $4 \cdot 10^{-10}$ a $2 \cdot 10^{-9}$ M com precisão de 2% e 0,4% respectivamente. Os autores não tratam nesse trabalho da possibilidade da análise

sofrer quaisquer interferências. Trabalho similar foi efetuado por NAKANISHI (1987) em quartzo pulverizado, encontrando sensibilidade e precisão equivalentes.

GUO et al. (1986) compararam o procedimento de traços de fissão com fluorimetria por laser e fluorcolorimetria. Na faixa de concentração de urânio estudada (de $4,2 \cdot 10^{-11}$ a $4,2 \cdot 10^{-7}$ M) os autores indicaram que os resultados das análises, comparando os três procedimentos, são mutuamente consistentes. No limite de mais baixa concentração verificaram uma melhor exatidão para a técnica de traços de fissão.

II.7 TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS

II.7.1 Coulometria

A coulometria é um método de análise por eletrólise, no qual o número de equivalentes da substância que reagiu é obtido da quantidade de eletricidade que passa através da solução, segundo a lei de Faraday.

Existem duas formas de se executar determinações coulométricas. Uma é a titulação coulométrica ou coulometria com corrente constante onde a substância a ser determinada reage com uma outra que, por sua vez, é gerada numa reação de eletrodo. O ponto final é indicado por um adequado processo químico ou físico.

A outra é a análise coulométrica ou coulometria com potencial controlado, onde a substância a ser determinada reage diretamente no eletrodo com eficiência de 100%. A quantidade de eletricidade consumida é medida por um coulômetro e o final da reação é observado quando a corrente se torna praticamente zero.

Uma grande vantagem dos procedimentos coulométricos é a possibilidade de se trabalhar com soluções não padronizadas. Entretanto são muito afetados por íons estranhos que apresentam óxido-redução em potenciais próximos aos de interesse, necessitando,

portanto de processos de separação química.

Tanto FRESSENIUS (1972) como GANTNER et al. (1982) apresentaram excelentes trabalhos de revisão na literatura já publicada sobre a determinação coulométrica do urânio.

II.7.1.1 Titulação coulométrica

A titulação coulométrica oferece a vantagem de não se ter necessidade de soluções padronizadas e pode levar a muito boas precisão e exatidão num intervalo de concentração bem extenso, ou seja, de alguns micro ou submicrogramas a um ou mais gramas de urânio.

FURMAN et al. (1953) desenvolveram um procedimento de titulação indireta para o urânio com geração eletrolítica de cério (IV). Abordando a vantagem da não padronização dos reagentes, consideraram boa a precisão do procedimento, cerca de 8%, em determinações de 5 μg U em amostras simuladas. Como a sensibilidade do procedimento é prejudicada pela interferência do ferro, tungstênio e molibdênio, os pesquisadores aconselharam uma purificação da solução amostra.

II.7.1.2 Coulometria com potencial controlado

A coulometria com potencial controlado, segundo BOOMAN & HOLBROOK (1959) apresenta excelentes precisão e exatidão para quantidades de urânio da ordem de microgramas. A desvantagem desse procedimento, conforme já foi dito no item anterior, decorre principalmente da necessidade de se executar separações químicas prévias para se eliminar os interferentes.

BERGEY (1981), analisando urânio por coulometria com potencial controlado, juntamente com plutônio e amerício, encontrou uma precisão da ordem de 0,1%, trabalhando com cerca de 1 mg de urânio. O objetivo do pesquisador era a padronização de soluções desses elementos e portanto utilizou soluções puras não mencionan-

do quaisquer interferências na análise nesse seu trabalho.

JONES et al. (1965) desenvolveram uma instrumentação objetivando o aumento na sensibilidade das medidas por coulometria com potencial controlado. Apresentaram resultados de análise com precisão de 0,8% com amostras de 2 ml de solução com concentração de urânio igual a $5 \cdot 10^{-6}$ M. Os autores também não tratam do problema intrínseco da técnica coulométrica que é o de sofrer interferências de muitos íons que são reduzidos no mesmo ou em potenciais muito próximos.

II.7.2 Potenciometria

Os métodos de titulação potenciométricas para a determinação de urânio foram resumidos e tabelados por RYZHINSKII et al. (1978). Além dos métodos aí citados, MOTOJIMA & IZAWA (1964) publicaram um outro muito simples pois consiste da titulação da acidez livre da solução que contém o urânio antes e após a adição de peróxido de hidrogênio. A diferença entre os dois pontos de equivalência corresponde ao teor de urânio. Foi aplicado para soluções contendo 25 mg a 2 g de urânio. Esse método tem a grande vantagem de apresentar um custo operacional muito baixo, mas somente é aplicável para soluções puras pois sofre a interferência de muitos íons.

Dos demais métodos potenciométricos para o urânio destaca-se aquele proposto por DAVIES & GRAY (1964) e modificado posteriormente por EBERLE et al. (1970). É também recomendado pela AIEA no controle do teor de urânio para fins de salvaguardas, pois oferece excelentes precisão e exatidão das medidas, da ordem de 0,1%, sofrendo interferências somente dos metais mercúrio e prata que felizmente não costumam estar presentes em amostras para fins nucleares. É aplicável para amostras contendo de 1 a 300 mg de urânio (SMULEK et al., 1979; SLANINA et al., 1978; RODDEN, 1972).

O procedimento consiste na redução do urânio (VI) para (IV) com ferro (II) em ácido fosfórico. O excesso de ferro (II) é oxidado seletivamente com ácido nítrico, usando molibdênio (VI) como catalisador. O urânio (IV) é então determinado na presença de inúmeras substâncias que interfeririam em outro método, por titulação com cromo (VI). EBERLE et al. (1970) publicaram posteriormente uma modificação para esta titulação que consiste da adição de vanádio (IV) que entra no mecanismo de oxidação do urânio (IV) por cromo (VI), acelerando o processo de titulação e tornando-a melhor definida.

Pela sua seletividade, facilidade de aplicação e excelentes precisão e exatidão esse procedimento foi sugerido por KUHN et al. (1979) para o controle do teor de urânio em materiais nucleares sob salvaguardas.

Este método foi implantado no IPEN/CNEN-SP pela autora desta tese, que o aplicou com sucesso em estudos de intercomparação ao longo dos últimos 7 anos. A qualidade das análises é atestada pelo trabalho de CANTAGALLO & RODRIGUES (1985), onde é apresentada uma intercomparação de resultados efetuada pela "IAEA - Analytical Control Service Program".

Esse programa de intercomparação de resultados inicia com a distribuição pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) de um material produzido e padronizado nos laboratórios da Agência aos participantes do programa. Essas amostras são analisadas e seus resultados são posteriormente comparados com os demais laboratórios participantes pela própria Agência. Em três dos programas nos quais o laboratório de eletroanalítica do IPEN/CNEN-SP participou teve-se como avaliação dos resultados uma exatidão ou diferença do valor de referência de - 0,26, - 0,20 e + 0,39%, respectivamente para as amostras SR-50, SR-60 e SR-70 constituídas de óxido de urânio pulverizado, com especificação "nuclearmente puro".

II.7.3 Voltametria e polarografia

II.7.3.1 Voltametria

A voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio apresenta uma sensibilidade melhor que a polarografia convencional pois as medidas da corrente total, na voltametria são menos afetadas pela corrente capacitiva, uma vez que inexistente a componente decorrente do crescimento da gota de mercúrio.

Utilizando a primeira onda de redução do íon urânio, muitos pesquisadores propuseram procedimentos de determinação do urânio. CARDOSO DE SEQUEIRA & ABRÃO (1982), por exemplo, descreveram a determinação de urânio em rochas fosfatadas e ácido fosfórico. Os elementos interferentes são eliminados por procedimentos de extração líquido líquido do urânio. Utilizaram um eletrodo de gota pendente de mercúrio, eletrólito composto de ácido sulfúrico 1 M e determinaram o teor de urânio por técnica de adição de padrão. Encontraram uma sensibilidade da ordem de $1 \cdot 10^{-7}$ M com precisão de 2%.

Esse procedimento, posteriormente passou a ser utilizado pelo laboratório de eletroanalítica do IPEN/CNEN-SP na análise de amostras com concentrações de urânio acima de $1 \cdot 10^{-7}$ M. Essas amostras constam de efluentes dos processos que são utilizados na produção do combustível nuclear, filtros de carvão ativado usados como adsorventes em capelas onde são efetuadas as dissoluções de substâncias consideradas matéria prima para a produção do combustível nuclear, soluções eletrólitos objetivando a verificação da quantidade de massa de urânio eletrodepositada em placas metálicas e outras.

Outra técnica eletroanalítica voltamétrica é a de redissolução, que se assemelha à polarografia, quando se utiliza do eletrodo de gota pendente de mercúrio. Na superfície do eletrodo é realizada a pré-concentração da substância de interesse por pro-

cessos de eletrodeposição ou adsorção. Posteriormente a substância é redissolvida (stripping) acompanhada de oxidação ou redução.

A pré-concentração da espécie a ser analisada no próprio eletrodo é o fator que permite aumentar de algumas ordens de grandeza a sensibilidade dos métodos de determinação de traços, pela redução ou oxidação do elemento eletroativo. Se o material a ser analisado não for eletroativo há ainda a possibilidade de se fazer a sua eletrodeposição pela formação de um complexo com um reagente apropriado que é adsorvido ou forma um filme insolúvel na superfície do eletrodo.

HARTO CASTAÑO & SANCHEZ BATANERO (1983) aplicaram à análise de traços de urânio (VI), zircônio (IV) e tório (IV). Utilizaram-se da formação e adsorção de um complexo com ferricianeto sobre um eletrodo de platina, obtendo, para o urânio uma sensibilidade de $4,8 \cdot 10^{-6}$ M com precisão de 1%. No entanto, a seletividade é prejudicada pelas diversas reações de ferricianeto, obrigando a uma separação química.

IZUTSU et al. (1983) apresentaram um procedimento que oferece excelentes seletividade e sensibilidade, utilizando do eletrodo de carbono vítreo revestido de óxido de tri-n-octilfosfina com pré-concentração seletiva do íon urânio. Analisaram água marinha, encontrando um nível de concentração de urânio da ordem de $1,3 \cdot 10^{-8}$ M com precisão de 5,2%, sendo esse resultado confirmado por técnica espectrofotométrica. Embora a precisão do método seja pobre, segundo os autores, há a vantagem de se requerer menor alíquota da amostra se o procedimento for comparado ao espectrofotométrico e não apresentar outra interferência além do íon hidrogenocarbonato.

Um outro método foi apresentado por LAM et al. (1983) onde o eletrodo usado foi o de gota pendente de mercúrio com adsorção acumulativa do complexo urânio (VI)-pirocatecol. Os autores

alcançaram uma sensibilidade da ordem de $1,6 \cdot 10^{-9}$ M com precisão de 7,6%. Os autores indicaram também a necessidade de se efetuar uma separação química por troca iônica, devido à grande quantidade de elementos presentes em águas marinhas.

Quase simultaneamente a este trabalho, VAN DEN BERG & HUANG (1984) e posteriormente VAN DEN BERG & NIMMO (1987) publicaram um procedimento semelhante ao de LAM et al. (1983), onde descreveram os melhoramentos que foram aplicados à técnica de voltametria de redissolução com adsorção do complexo urânio-catecol. Estudaram outros valores de pH do meio e diferentes concentrações do complexante, obtendo um limite de detecção de $3 \cdot 10^{-10}$ M.

II.7.3.2 Polarografia

Por si só o procedimento polarográfico é especialmente aplicado à análise de traços pois apresenta uma sensibilidade de $1 \cdot 10^{-6}$ M.

Um tratamento mais detalhado sobre o comportamento polarográfico do urânio será apresentado no próximo capítulo. A grande maioria dos trabalhos já publicados relativos à determinação do urânio por polarografia e técnicas correlatas utiliza a primeira onda de redução tirando proveito, em geral, da reação de desproporcionamento.

SZEFER (1979) efetuou um excelente trabalho de revisão sobre a determinação polarográfica de traços de urânio tanto aplicado às soluções artificiais como naturais, especialmente às águas marinhas. Nesse trabalho, o autor relacionou muitos procedimentos aplicando a polarografia convencional na análise de urânio em inúmeros eletrólitos, sempre utilizando a primeira onda de redução do íon urânico. Os limites de detecção variavam de $1 \cdot 10^{-6}$ a $1 \cdot 10^{-4}$ M.

Utilizando a polarografia de pulso diferencial, FAWCETT (1976) encontrou um limite de detecção de $7,2 \cdot 10^{-7}$ M em eletró-

lito composto de ácido sulfúrico e ácido ascórbico. Nesse caso, o urânio estava numa matriz de plutônio. O pesquisador assinalou que não há necessidade de se proceder uma técnica de separação química pois o plutônio é mantido no estado reduzido Pu (III) pelo ácido ascórbico, não sendo ativo eletroliticamente na região de potencial de redução do urânio e este fato seria a principal vantagem do método.

Ainda por polarografia de pulso diferencial, POLAK (1984), mudando o eletrólito para ácido perclórico, obteve um limite de detecção de $1 \cdot 10^{-7}$ M, após a extração do urânio com eter dietílico. CHEN et al. (1981) determinaram traços de urânio também por polarografia de pulso diferencial obtendo uma linearidade entre a concentração de urânio e a altura do pico a partir de $4 \cdot 10^{-7}$ M. Usaram como eletrólito uma solução tampão acetato de sódio-ácido acético (pH = 5,5) e 0,001% em cupferron. Os autores sugerem um tratamento da amostra (rochas) que envolve muitas etapas, ou seja, fusão da amostra numa mistura apropriada, dissolução do resíduo, separação do urânio por cromatografia de extração, secagem da fração que contém urânio e finalmente a análise por polarografia de pulso diferencial.

Entre as demais técnicas polarográficas, consta a polarografia de onda quadrada com a qual GRUNER (1978) publicou um método indicando porém uma baixa sensibilidade, da ordem de $1 \cdot 10^{-5}$ M em urânio e precisão de aproximadamente 1%.

II.7.3.3 Aplicação da corrente catalítica

A sensibilidade de medições polarográficas ou voltamétricas de urânio pode ser consideravelmente aumentada quando houver, em solução, um excesso de um oxidante eletroinativo capaz de reoxidar rapidamente os íons de urânio que forem sendo reduzidos no eletrodo, dando origem a uma corrente catalítica de maior mag-

nitidez que a corrente de difusão. Diversos sistemas proporcionam as assim chamadas "ondas catalíticas", sendo que o tratamento mais completo sobre o assunto encontra-se no livro de MAIRANOVSKII (1968). Informações mais recentes constam da revisão de ZHDANOV et al. (1982).

A segunda onda de redução do íon urânio apresenta um comportamento catalítico na presença de nitrato e segundo os trabalhos de KOLTHOFF et al. (1944) e HARRIS & KOLTHOFF (1945) esse fator pode ser utilizado na análise de urânio, pois há um grande aumento de sua onda polarográfica, permitindo um aumento da sensibilidade da análise. O trabalho de revisão de ZHDANOV et al. (1982) expõe as diversas formas de se melhorar a sensibilidade da análise usando o efeito catalítico sobre a corrente de difusão.

Alguns trabalhos foram posteriormente publicados na tentativa de se explicar o mecanismo dessa redução catalítica, mas esse assunto será estudado e discutido no próximo capítulo.

Inicialmente a onda catalítica do nitrato foi aplicada na determinação desse ânion por TUKUOKA & RUZICKA (1934) mas na presença de lantânio. Posteriormente, KOLTHOFF et al. (1944) observaram que o fenômeno ocorria também entre nitrato e urânio e propuseram um método para a determinação de nitrato.

Utilizaram eletrólito composto de 0,1 M de KCl e 0,01 M de HCl, urânio com concentração de $2 \cdot 10^{-4}$ M e construíram uma curva padrão com concentração de nitrato entre $5 \cdot 10^{-5}$ a $4 \cdot 10^{-4}$ M versus o valor da corrente de difusão medida em -1,2 V x ECS. Estudaram a interferência de alguns elementos, concluindo que:

- . A solução não pode ser alcalina pois se verifica a hidrólise do urânio, e não pode ser fortemente ácida pois ocorre a redução do íon hidrogênio em potenciais menos negativos que -1,2 V x ECS,
- . embora sulfato interfira na análise de nitrato na presença de lantânio, quando se utiliza do íon urânio a

concentração de sulfato permissível é de 200 vezes mais que a do nitrato,

- . clorato não interfere mas oxalato e fosfato devem ser previamente eliminados, o primeiro por produzir uma onda de redução na presença de urânio no mesmo potencial do nitrato e o segundo por precipitar o urânio e
- . outras substâncias que estejam em grandes quantidades devem ser separadas.

Continuando na mesma linha de pesquisa HARRIS & KOLTHOFF (1945) determinaram o urânio entre $2 \cdot 10^{-7}$ M e $3 \cdot 10^{-5}$ M, medindo a corrente correspondente a sua redução catalítica polarográfica na presença de nitrato em $-1,2$ V x ECS.

O trabalho de KEIL (1978) é um dos de maior relevância publicados nos últimos anos sobre a determinação de traços de urânio pela sua onda polarográfica catalítica na presença de nitrato. Aplicou a técnica de polarografia de pulso diferencial, após o uso do procedimento de separação por extração líquido líquido. O autor concordou com os trabalhos de NIKOLAEVA & ZHDANOV (1978) e NIKOLAEVA et al. (1979) no que diz respeito ao mecanismo pelo qual ocorre tal reação catalítica. Considera que a corrente catalítica depende essencialmente da cinética da reação redox rápida entre U (III) e NO_3^- e que não é proporcional apenas à concentração do urânio mas também é influenciada pela concentração do NO_3^- e H^+ . Por isso, para o uso analítico desse princípio deve-se definir com exatidão as soluções branco de trabalho.

Outros elementos presentes na amostra podem influenciar a onda de redução catalítica do sistema urânio/nitrato pois também apresentam reação catalítica, tais como: vanádio, titânio, molibdênio, lantânio, cromo, tório e ferro além de ânions tais como: sulfato, oxalato e fosfato. O pesquisador KEIL (1978) considera, por esse fato, necessário isolar o urânio e transferi-lo para uma solução branco exatamente conhecida. Concluiu que o procedimento

mais eficaz para tal finalidade era a extração do urânio com óxido de trifenilarsina diluído em clorofórmio e posterior reversão do urânio para a fase aquosa com carbonato de sódio.

Aplicou o método de adição de padrão através do qual virtualmente se elimina interferências da solução base. Estudou ainda a interferência de muitos cátions e ânions concluindo que mediante o processo de separação química seu efeito pode se tornar eliminado.

O procedimento proposto por KEIL (1978) chegou a um limite de detecção de $4 \cdot 10^{-9}$ M de urânio e um desvio padrão de 2% para amostras com $1 \cdot 10^{-7}$ M de urânio. Considerou esse limite comparável com o alcançado por técnicas mais sofisticadas e dispendiosas como a medição de traços de fissão e espectrometria de massa-diluição isotópica.

Outro trabalho de grande relevância e interesse é o de BETTERIDGE et al. (1982). Nele os pesquisadores estudaram o comportamento da onda catalítica polarográfica do urânio/nitrato em meio ácido. Por método de otimização simplex definiram a concentração de nitrato e ácido na qual se obtém melhor sensibilidade sem perda da definição da onda, usando a técnica de polarografia convencional com eletrodo gotejante de mercúrio. Estudaram também o efeito dos cátions monovalentes ao sistema concluindo que há uma diminuição da corrente pela adição individualmente de 50 mM de cloreto de lítio, sódio, potássio e cézio sendo menor o efeito do lítio. As experiências efetuadas com solução composta de 10 mM de HCl, 20 mM de HNO₃, e $1 \cdot 10^{-6}$ M de urânio, permitiram concluir que a sensibilidade do procedimento anteriormente proposto por HARRIS & KOLTHOFF (1945) poderia ser aumentada de 10 vezes, ou seja, o limite de detecção poderia alcançar uma concentração de $1 \cdot 10^{-6}$ M de urânio pela polarografia convencional.

Apesar de não se ter encontrado na literatura mais re-

cente progressos outros que os já citados na determinação eletroquímica catalítica de urânio, assunto esse longe de esgotado, como se verá nos próximos capítulos desta tese, novas contribuições têm sido publicadas para outros sistemas (ZAITSEV et al., 1982). Entre essas, selecionaram-se algumas que estão relacionadas ao ânion nitrato ou foram consideradas ilustrativas.

KATO et al. (1983) determinaram nitrato ou nitrito pela sua reação catalítica com V(IV)-CyDTA em solução tamponada e em eletrólito $\text{NH}_4\text{Cl.NH}_3$. Os autores não trabalharam com amostras reais e nem estimaram a precisão do procedimento. A reação catalítica de vanádio/nitrito, nesse mesmo meio foi anteriormente estudada por BAUMANN (1963) sem discutir os possíveis produtos de reação mas consideraram a possibilidade da determinação de V(V) ao redor de $1 \cdot 10^{-3}$ M na presença de nitrito.

FERRI et al. (1982) efetuaram o controle da qualidade do semicondutor arseneto de gálio, analisando o conteúdo de cromo como Cr(VI)-DTPA pela sua corrente catalítica na presença de nitrato. Obtiveram um limite de detecção de 100 ng/g de Cr com um desvio padrão relativo de 2 - 5% e verificaram também a interferência de inúmeros cátions, determinando a quantidade permissível desses íons na análise.

Outro ânion que também reage cataliticamente com metais é o bromato. Pesquisadores tais como YAMAMOTO et al. (1983), HASEBE et al. (1986) e HASEBE et al. (1985) determinaram traços de titânio, ferro e vanádio respectivamente, tendo, nesses casos, o metal sempre complexado.

A corrente catalítica do molibdênio em nitrato foi estudada por BYKHOVTSOVA & CHERKOVNITSKAYA (1974) em meio ácido sulfúrico, concluindo que um dos produtos da reação era nitrosil complexo de Mo mas não consideraram a possibilidade da aplicação da reação em procedimentos analíticos. No entanto a corrente catalí-

tica do molibdênio foi aplicada na determinação tanto do íon perclorato (CHIKRYZOVA et al., 1985) como de tório (CASTRILLETTO et al., 1986). No primeiro caso, CHIKRIZOVA et al. (1985) descreveram um procedimento para a determinação direta de perclorato, o que ainda não existia na literatura por polarografia. Obtiveram um limite de detecção de $1 \cdot 10^{-6}$ M de perclorato com soluções artificiais. No segundo caso, CASTRILLETTO et al. (1986) se utilizaram da formação do complexo ácido 11-molibdotorofosfórico e a redução catalítica desse molibdênio na presença de peróxido de hidrogênio. Encontraram um limite de detecção de 0,067 mg/l de Th. Utilizaram ainda do método simplex para a otimização das condições experimentais de formação do complexo MoThPA.

III. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A POLAROGRAFIA DO URÂNIO, CRONOCOULOMETRIA E AUTOMAÇÃO

A revisão dos métodos voltamétricos para o urânio leva à seguinte conclusão:

A sensibilidade da técnica polarográfica convencional, para a determinação do urânio, é da ordem de 10^{-6} M (SZEFER, 1979). Utilizando a reação catalítica urânio/nitrato, essa sensibilidade pode ser aumentada. Já em 1945, com a instrumentação disponível na época, HARRIS & KOLTHOFF obtiveram um limite de detecção da ordem de $2 \cdot 10^{-7}$ M. Associando a medida da corrente catalítica com técnicas como a polarografia de pulso diferencial esse limite de detecção foi estendido para $4 \cdot 10^{-9}$ M (KEIL, 1978). Ver-se-á nesta tese que a substituição da técnica polarográfica pela cronocoulométrica, com medidas e análise de dados automatizados aliada a uma melhor seleção de parâmetros experimentais, conduz a uma sensibilidade ainda melhor. Resultados iniciais foram apresentados em congresso (COSTA & GUTZ, 1984) e apontavam para um limite de detecção de $3 \cdot 10^{-10}$ M.

A potencialidade analítica da cronocoulometria, virtualmente inexplorada, tem sido destacada (GUTZ, 1978 e 1985) e veio a ser confirmada na presente tese. Esta técnica, introduzida na década de 60, tem sido mais aplicada a estudos eletroquímicos de caráter fundamental, particularmente na elucidação de processos cinéticos e de adsorção. Por ser menos familiar no campo da eletroanalítica aplicada, considerou-se necessário apresentar os fundamentos da cronocoulometria, e introduzir sua aplicação a processos catalíticos de eletrodo para que as vantagens fiquem evidenciadas em relação à polarografia. Assim sendo, este capítulo abriga um estudo sobre a polarografia do urânio, os principais aspectos da cronocoulometria e uma breve discussão sobre automação.

III.1 POLAROGRAFIA DO URANILO

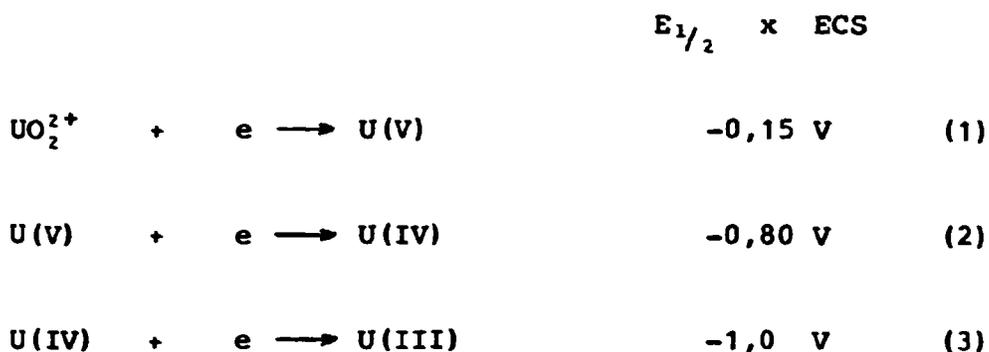
III.1.1 Comportamento polarográfico do urânio

Para se utilizar do método polarográfico na química analítica é necessário que se tenha um conhecimento senão profundo pelo menos amplo do comportamento do sistema estudado. No caso particular do urânio, sabe-se que o seu limite de detecção é afetado não só pela técnica empregada como também pela composição e pH do eletrólito suporte utilizado.

A partir dos últimos anos da década de 20, muitos pesquisadores (DIN et al., 1977; DUBEY & SING, 1979; HARRIS & KOLTHOFF, 1945 e 1947; HERASYMENKO, 1928; ISSA et al., 1960; KOLTHOFF & HARRIS, 1946; KRITCHEVSKY & HINDMAN, 1949; OLERMANN E KERN, 1953; VINIGRADOV, 1956) abordaram o tema polarografia do urânio e consideraram que muitas questões relativas ao mecanismo de redução do urânio estariam esclarecidas embora não houvesse uma concordância unânime a respeito dos produtos intermediários formados nas reações na superfície do eletrodo.

Mais recentemente, excelentes trabalhos de revisão foram publicados (AHLAND et al., 1984; FRESENIUS, 1972; GANTNER et al., 1982; SZEFER, 1979; VINIGRADOV et al., 1970) sobre a polarografia do urânio, abordando os vários parâmetros pertinentes à determinação polarográfica desse elemento.

HERASYMENKO (1928) foi o primeiro pesquisador a tratar do comportamento do íon urânio frente ao eletrodo gotejante de mercúrio. Obteve, numa solução de KCl 0,1 M, três ondas de redução do íon que foram definidas como:



Os seus estudos revelaram o envolvimento de 1 elétron no 1º estágio da reação (reação 1), pois o gráfico de $\log [i/(i_d-i)]$ versus potencial (onde i é a corrente num determinado potencial E da onda e i_d a corrente da difusão) apresenta coeficiente angular de 0,058, concordante com o valor teórico (a 25°C) de 0,059 para uma reação reversível com participação de um elétron.

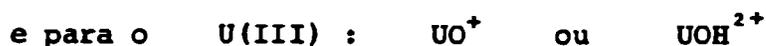
O terceiro estágio da reação (reação 3) também foi confirmado efetuando o polarograma de uma solução de U(IV). A onda assim obtida coincide com a da reação 3.

Posteriormente HARRIS & KOLTHOFF (1945) estudaram o comportamento do íon urânio em meio moderadamente ácido, ou seja, entre 0,01 e 0,2 M de HCl e concluíram que a redução do íon, nesse meio, se verifica através de dois estágios. O primeiro que corresponde à redução reversível de um elétron do íon urânio formando UO_2^+ com $E_{1/2}$ igual a -0,18 V x ECS. O gráfico $\log [i/(i_d-i)]$ versus potencial relativo à segunda onda mostra-se dividido em duas partes, indicando um mecanismo de redução mais complexo.

Estudando o mesmo sistema, HEAL (1946 e 1949) confirmou as observações dos pesquisadores precedentes, acrescentando que em solução ácida o U(III) produz uma onda de oxidação correspondente à terceira de redução no polarograma do urânio. Essa onda apresenta valores de $E_{1/2}$ idênticos tanto para a redução do U(IV) como a oxidação do U(III) e um gráfico de $\log [i/(i_d-i)]$ versus poten-

cial com coeficiente angular indicando uma reação envolvendo um só elétron. Concluiu portanto que a reação U(IV)/U(III) é reversível, fato esse confirmado posteriormente por SIPOS et al (1971) e KRITCHEVSKY & HINDMAN (1949).

Deste fato bem como da observação que o $E_{1/2}$ é independente do pH em cada estágio da redução do UO_2^{2+} , HEAL (1946) concluiu que os íons H^+ não participavam da reação do eletrodo e que as formas mais prováveis dos íons U(IV) e U(III) existirem em solução ácida seriam:



O mecanismo de redução do UO_2^{2+} sugerido por HEAL (1946) consta de:



onde a primeira onda seria representada pela reação (4) e a segunda uma composição entre a reação (5) e (6) ou (5) e (7).

A irreversibilidade da reação (5), foi atribuída por HEAL à formação de um filme sólido que só poderia dar prosseguimento à reação (6) ou (7), em soluções suficientemente ácidas para transformar o óxido em UOH^{3+} ou UO^{2+} através de uma reação química.

III.1.2 Hidrólise do urânio

Considerando que em solução o íon urânio pode lentamente ser hidrolisado, há necessidade de se conhecer melhor as condições nas quais ocorrem tais reações.

O trabalho inicialmente publicado por HARRIS & KOLTHOFF (1947) e posteriormente o trabalho de revisão de AHRLAND et al. (1984) mostraram o comportamento do cátion urânio em relação à variação de pH atingindo condições nas quais se verifica a hidrólise do urânio.

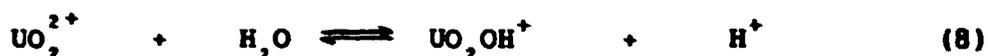
Os pesquisadores HARRIS & KOLTHOFF (1947) registraram polarogramas da redução do U(VI) em solução levemente ácida, neutra e alcalina em temperatura de 25°C. Esses polarogramas foram registrados com $1 \cdot 10^{-3}$ M de cloreto de urânio em eletrólito composto de 0,1 M de KCl, $2 \cdot 10^{-4}$ M de timol, concentrações de HCl de zero a $3,4 \cdot 10^{-3}$ M e NaOH de $1,9 \cdot 10^{-4}$ a $1,7 \cdot 10^{-3}$ M.

Para a concentração de $3,4 \cdot 10^{-3}$ M de HCl observaram duas ondas de redução do urânio, justamente como para a solução moderadamente ácida citada acima (HARRIS & KOLTHOFF, 1945). A primeira, correspondente à reação (4), apresenta um $E_{1/2}$ igual a $-0,18 \text{ V} \times \text{ECS}$, que se mantém inalterado em todas as concentrações de HCl estudadas. A segunda engloba a contribuição de duas reações, quais sejam: U(V) para U(IV), reação (5), e U(IV) para U(III), reação (6) ou (7), com $E_{1/2}$ igual a $-0,96 \text{ V} \times \text{ECS}$. A onda correspondente à reação U(IV)/U(III) desaparece à medida em que a concentração de HCl diminui.

Na concentração de $4,8 \cdot 10^{-4}$ M de HCl o polarograma mostra duas ondas bem definidas com idênticas correntes de difusão e a segunda onda é devida à reação (5). Não foi observada a redução do U(IV) pois o UO_2 , não se dissolve em tão baixa acidez.

Em concentração de HCl de $4,8 \cdot 10^{-4}$ M ou menor, a altu-

ra da primeira onda diminui devido à hidrólise do íon urânio, conforme a seguinte reação:



e esta diminuição da corrente é acompanhada pelo deslocamento do $E_{1/2}$ da 2ª onda para potenciais mais positivos de -0,86 para -0,62 V x ECS respectivamente da $C_{\text{HCl}} = 4,8 \cdot 10^{-4}$ a $2,3 \cdot 10^{-4}$ M.

O polarograma de UO_2^{2+} em 0,1 M de HCl ou 0,1 M de KCl com adições de NaOH (de $1,9 \cdot 10^{-4}$ a $1,7 \cdot 10^{-3}$ M) mostrou duas ondas com $E_{1/2}$ em -0,2 e -0,6 V x ECS. Com essas duas ondas e os cálculos da constante de equilíbrio do UO_2^{2+} hidrolizado (reação 8) os autores concluíram que a primeira onda corresponde à reação 4 e a segunda à reação 5 juntamente com a redução do produto da hidrólise da reação 8, ou seja:

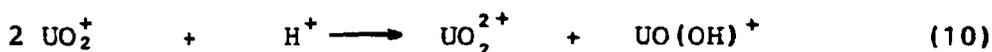


Nessas condições, os autores concluíram que os produtos das reações (5) e (9), UO_2 e UO_2OH formam filmes insolúveis na superfície do eletrodo.

III.1.3 Sobre o desproporcionamento do íon U(V)

Um estudo sistemático do efeito da acidez sobre as ondas polarográficas do urânio foi efetuado por KOLTHOFF & HARRIS (1946), HEAL & THOMAS (1949) e posteriormente por outros pesquisadores tais como OLERMANN & KERN (1953) e DIN et al. (1977). Eles concordaram com HERASYMENKO (1928) na verificação da ocorrência do desproporcionamento do íon urânio em solução de alta acidez.

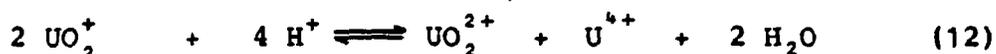
Segundo os pesquisadores, a primeira corrente de difusão aumenta com a acidez e esse efeito depende não só da concentração do H^+ como do ânion. O efeito do H^+ pode ser verificado pela própria reação de desproporcionamento sugerida:



onde a influência da concentração e da natureza do ânion pode ser percebida pela possibilidade de formação de complexos. Se a concentração de H^+ é elevada, a reação (10) que é uma reação lenta, prossegue por:



estabelecendo-se o equilíbrio por:



O efeito de ânions sobre o equilíbrio foi estudado por ALEKPEROV & ZHDANOV (1960) concluindo que sulfato, fluoreto, oxalato deslocam a onda para potenciais mais negativos, ao contrário de nitrato e cloreto e aumentam a altura da onda em soluções mais fortemente ácidas. O deslocamento da onda é provavelmente devido à complexação do UO_2^{2+} por esses ânions e o aumento da corrente limite é atribuído à aceleração da reação do desproporcionamento do U(V).

III.1.4 As ondas catalíticas e o sistema urânio/nitrato

Nas reações catalíticas o produto de uma reação de eletrodo reage com um dos componentes da solução, regenerando a substância inicial. Essa reação química, em geral é muito rápida e ocorre em paralelo à reação do eletrodo, produzindo um acréscimo substancial na corrente limite da onda (MAIRANOVSKII, 1968).

O urânio é um elemento que pode apresentar dois tipos de reação catalítica. A primeira é a reação de desproporcionamento do U(V) como produto da redução do urânio (UO_2^{2+}) em meio ácido (reação 12). Esse U(V) formado na reação do eletrodo é instável e desproporciona-se em U(IV) e U(VI) de acordo com a seguinte equação

cinética (OLERMANN & KERN, 1953):

$$d [U(V)] / dt = - k [H^+] [U(V)]^2 \quad (13)$$

O U(VI) regenerado dá uma corrente de redução adicional, sendo a corrente limite total representada por uma componente controlada pela difusão e outra pela reação de desproporcionamento.

A segunda reação catalítica do urânio foi observada pela primeira vez por STARIK (1937). Embora o autor tenha notado que a segunda onda polarográfica de redução do urânio em ácido nítrico era 16 vezes maior que a primeira, não deu importância ou explicação para o fenômeno.

Posteriormente KOLTHOFF et al. (1944) e HARRIS & KOLTHOFF (1945) observaram que a ocorrência da reação catalítica urânio/nitrato era a causa da corrente verificada por STARIK (1937) e propuseram um novo método para a determinação tanto de nitrato como de urânio com limites de detecção de $5 \cdot 10^{-5}$ M e $1 \cdot 10^{-7}$ M para o nitrato e o urânio, respectivamente.

Diversos pesquisadores estudaram o sistema catalítico urânio/nitrato e concordaram com a reação do U(III) com o NO_3^- , com regeneração do U(IV), embora haja alguma divergência sobre os produtos intermediários e finais da reação.

Segundo KOLTHOFF et al. (1944), na presença de urânio o nitrato é reduzido a nitrogênio com o envolvimento de 5 elétrons e conforme a seguinte reação:



e na presença de lantânio, a redução do nitrato envolve 6 elétrons, sendo a hidroxilamina o produto final.

Essa conclusão foi parcialmente contestada por COLLAT & LINGANE (1954) que observaram para a reação na presença de urânio, um envolvimento de 6 elétrons, com redução do nitrato a hidroxila-

mina e na presença de lantânio os produtos encontrados nessa redução foram hidroxilamina e amônia.

Esse efeito catalítico na redução do nitrato foi também confirmado por KORYTA (1955) sendo o mecanismo do processo estudado minuciosamente. O autor concluiu que esse processo era complexo e, dependendo do pH do meio e da presença de cátions, os produtos identificados na redução polarográfica do nitrato poderiam ser hidroxilamina, nitrogênio ou amônia.

Posteriormente, ALEKPEROV & ZHDANOV (1960) concordaram com as experiências de COLLAT & LINGANE (1954), observando a formação de hidroxilamina como produto da redução do NO_3^- e oxidação do U(III).

Mais recentemente, NIKOLAEVA et al. (1979) também chegaram à conclusão de que os produtos da reação redox entre o U(III) e o nitrato são U(IV) e a hidroxilamina. Segundo os autores, numa reação catalítica, a transferência de carga pode ocorrer ou por uma reação redox homogênea ou por uma forma denominada coordenativa, onde é envolvido um mecanismo de esfera interna de transferência de carga. Consideraram que na reação urânio/nitrato o primeiro modelo de mecanismo é o que melhor se ajusta, ou seja: o nitrato se reduz homogeneamente por U(III) na solução, regenerando o U(IV) que, por sua vez, é reduzido por transferência heterogênea de um elétron no eletrodo de mercúrio.

Apesar de não se poder considerar esses estudos como completos ou definitivos, não houve, na presente tese, uma preocupação em reinvestigar o processo catalítico do ponto de vista mecanístico mas sim do seu melhor aproveitamento analítico.

III.2 CRONOCOULOMETRIA

A cronocoulometria é uma técnica eletroquímica em que se registra a integral da corrente (carga), após a aplicação de um transiente (degrau ou pulso) no potencial aplicado a uma célula eletroquímica. Tal como na polarografia, costuma-se utilizar uma concentração relativamente alta de eletrólito inerte para minimizar a migração de espécies eletroativas, usualmente presentes, e obtém-se a carga na ausência de convecção. Esta situação assegura que a transferência de massa na interfase eletrodo de trabalho/solução resulte somente de processo difusional.

A cronocoulometria foi introduzida por ANSON e colaboradores (ANSON, 1964 e CHRISTIE et al., 1964) e tem sido aplicada principalmente no estudo de processos de adsorção de espécie eletroativa na interface eletrodo/solução. Até então, tanto a cronopotenciometria como a cronoamperometria foram bastantes utilizadas para tal finalidade mas foram substituídas a partir dos trabalhos de ANSON e colaboradores pela cronocoulometria que oferece vantagens experimentais (BARD & FAULKNER, 1980; MURRAY, 1971) tais como:

- . Há, freqüentemente um aumento do sinal de carga medido com o tempo e daí obtém-se uma razão sinal/ruído melhor que a medida do sinal de corrente isoladamente.
- . A operação de integração "filtra" o ruído aleatório presente no sinal de corrente, especialmente em escalas muito sensíveis, oferecendo um registro inerentemente mais claro.
- . As contribuições dos processos de carga da dupla camada elétrica (corrente capacitiva) e reações de eletrodo de espécies adsorvidas podem ser facilmente separadas daquelas devidas à difusão de espécies eletroativas.

Descrições didáticas detalhadas da técnica cronocoulomé-

trica podem ser encontradas na literatura (ANSON & OSTERYOUNG, 1983; BARD & FAULKNER, 1980; MURRAY, 1971) e nos trabalhos de GUTZ (1978 e 1985).

Como se verá mais adiante, para o estudo de processos catalíticos, às vantagens acima apontadas, vem se somar o fato de a carga originada por estes processos crescer de forma aproximadamente linear em função do tempo, enquanto que a originada por processos governados por difusão apresentar um coeficiente angular declinante em função do tempo. Tem-se assim, uma melhora da discriminação do primeiro tipo de processo em relação ao segundo para tempos mais longos de integração.

III.2.1 Cronocoulometria de degrau simples de potencial

Considere-se a espécie oxidada O que através da sua eletrólise, consumindo n elétrons, resulte na espécie R reduzida, segundo a reação 15 e cuja representação gráfica corrente versus potencial está na figura 1.

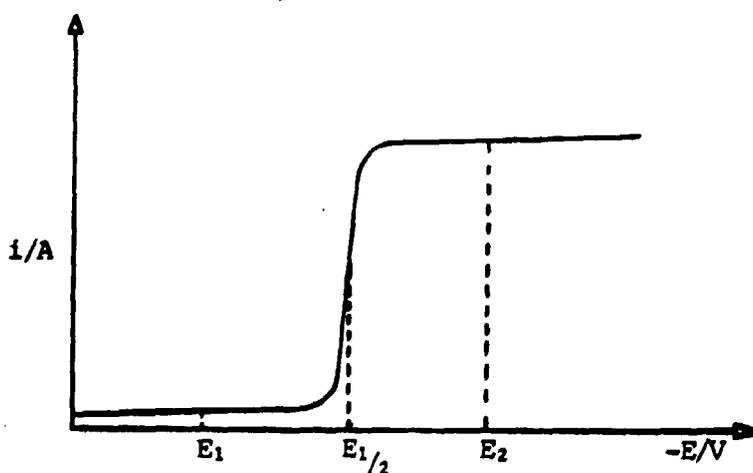


FIGURA 1 : Curva característica da redução de um material eletroativo na superfície de um eletrodo de mercúrio.

Pode-se medir a corrente ou a carga que flui no eletrodo, resultante da reação 15 após a aplicação de um salto de potencial - de um valor suficientemente positivo (E_1) para que a reação 15 não ocorra para outro onde a concentração de O na superfície do eletrodo seja levada a zero (E_2), e portanto gere um processo estritamente difusional - como uma função do tempo conforme a figura 2 onde se verifica a excitação e a medida da corrente e da carga em função do tempo num eletrodo de gota estática de mercúrio.

Sendo esse sistema controlado somente por processo difusional, verifica-se pela equação de Cottrell integrada que:

$$Q(t) = \frac{2 n F D_o^{1/2} C_o t^{1/2} A}{\pi^{1/2}} + Q_{dc} \quad (16)$$

onde: F = Faraday (96.486 Coulomb)

C_o = Concentração analítica da espécie eletroativa (mol/cm³)

D_o = Coeficiente de difusão (cm²/s)

t = Tempo (s)

n = Número de elétrons envolvidos na reação do eletrodo

A = Área do eletrodo (cm²)

Pela relação 16, englobando os termos invariáveis numa constante k , tem-se:

$$Q(t) = k t^{1/2} + Q_{dc} \quad (17)$$

onde fica claro que a função $Q(t)$ versus $t^{1/2}$ é uma reta com coeficiente linear representando a carga da dupla camada elétrica, Q_{dc} entre os dois potenciais. O coeficiente angular é proporcional à concentração da espécie eletroativa, levando à conclusão que a relação 17 pode ser utilizada para fins analíticos.

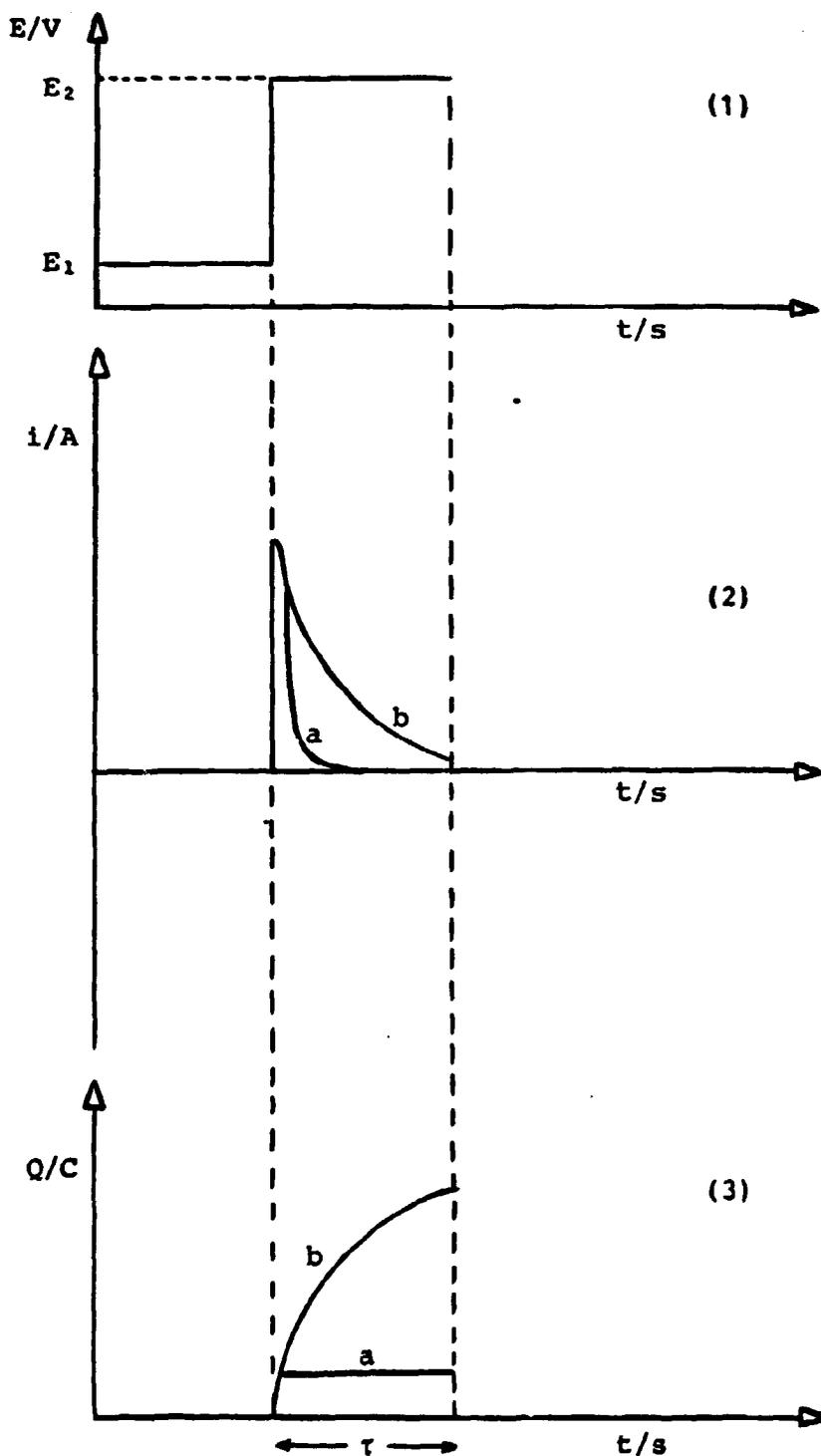


FIGURA 2 : Cronocoulometria de degrau simples de potencial, onde: (1) excitação, (2) registro da corrente e (3) registro da carga na ausência (a) e na presença (b) de corrente faradaica.

III.2.2 Cronocoulometria de degrau duplo de potencial

A cronocoulometria de degrau duplo de potencial é especialmente útil quando se tem além da reação no eletrodo, a ocorrência de adsorção da espécie eletroativa e deseja-se conhecer, por exemplo, a quantidade de material adsorvido.

Nessas condições, na relação 17 tem-se a adição de um fator referente a essa adsorção que é $n F \Gamma_0$, onde Γ_0 é o excesso superficial da espécie eletroativa (Mol/cm²) que a leva a:

$$Q(t) = k t^{1/2} + Q_{dc} + n F \Gamma_0 \quad (18)$$

Para discernir $n F \Gamma_0$ há necessidade de conhecer a carga da dupla camada elétrica e as medidas de Q_{dc} na ausência de espécie eletroativa não são muito satisfatórias porque, em geral, o processo de adsorção afeta a carga da dupla camada elétrica. Assim, se obtêm valores diferentes de Q_{dc} quando a substância que adsorve está ou não presente.

A cronocoulometria de duplo degrau de potencial veio superar essa dificuldade. Nela procede-se de maneira análoga à cronocoulometria de degrau simples de potencial, mas com um retorno ao potencial inicial após um tempo τ . Assim, o material reduzido no potencial final (E_2) durante o tempo τ passa a ser reoxidado quando o potencial retorna ao valor inicial (E_1).

Na figura 3 tem-se esquematizado um cronocoulograma de degrau duplo de potencial. A parte superior dessa figura corresponde à CCDSF conforme consta do item anterior enquanto a parte inferior corresponde à determinação da Q_{dc} na etapa de retorno, onde a linearização da curva de carga é conseguida colocando-a em função de θ , obtido pela equação:

$$\theta = [\tau + (t_1 - \tau)^{1/2} - t_1^{1/2}] \quad (19)$$

sendo Q_r a carga da etapa de retorno.

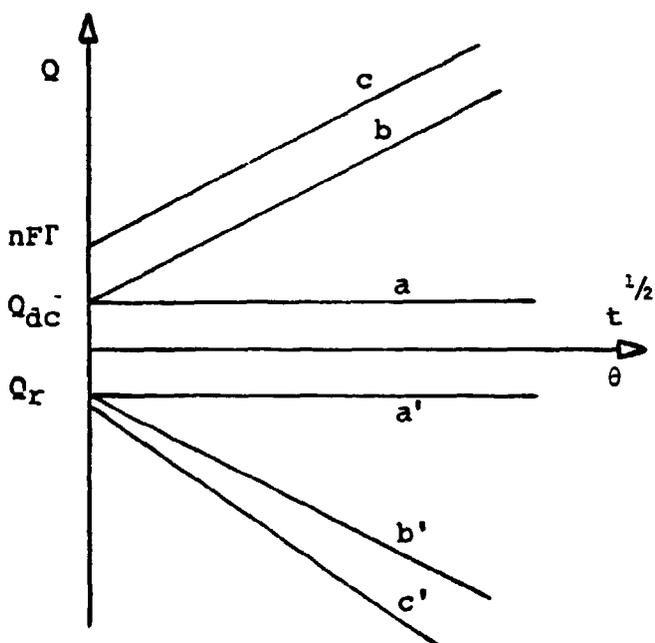


FIGURA 3 : Cronocoulometria de degrau duplo de potencial, onde: a) na ausência de corrente faradaica e adsorção, b) na presença de corrente faradaica sem adsorção e c) na presença de corrente faradaica com adsorção.

A quantidade de material adsorvido e a carga da dupla camada elétrica podem ser calculadas a partir dos parâmetros das duas retas obtidas para a etapa de redução e reoxidação do filme de adsorção, conforme as equações descritas na literatura (BARD & FAULKNER, 1980; MURRAY, 1971; ANSON & OSTERYOUNG, 1983).

III.2.3 Comportamento de uma reação catalítica frente à cronocoulometria

Uma reação catalítica pode produzir uma onda polarográfica a cuja corrente de difusão vem se somar a resultante da reação química de regeneração da espécie eletroativa que ocorre paralelamente à reação eletroquímica propriamente dita, conforme a se-

quinta reação:



onde: O é a substância que reage na superfície do eletrodo, por redução, formando a espécie R e

S é a espécie contida na solução que não apresenta reação eletroquímica no intervalo de potencial de interesse mas é capaz de oxidar quimicamente a espécie R, regenerando a forma O, com sua consequente redução a P. Em outras palavras: R catalisa a redução de S a P e é regenerado eletroquimicamente.

Considere-se que a parte eletroquímica da reação (20) seja uma reação catódica e possa ser representada pela curva corrente versus potencial da figura 1.

Aplicando ao sistema o potencial correspondente a E_2 verifica-se que se pode obter como registro de corrente, considerando uma única gota de um eletrodo gotejante de mercúrio, a curva da figura 4 onde a corrente medida é resultante da adição de duas componentes, quais sejam: a corrente capacitiva decorrente do aumento superficial da dupla camada elétrica durante o período de crescimento da gota de mercúrio e a corrente faradaica resultante do processo de redução controlado por transporte difusional.

Se além do processo difusional, houver uma reação catalítica (reação 20) verificar-se-á uma corrente adicional, correspondente a esse processo catalítico, conforme a figura 5.

Substituindo o eletrodo gotejante por um de área constante, o EGPM por exemplo, verifica-se mais claramente a distinção entre a corrente de um processo catalítico (na presença de excesso de S) e aquela de um processo difusional.

A figura 6 representa essas correntes imediatamente após a passagem do potencial E_1 para E_2 .

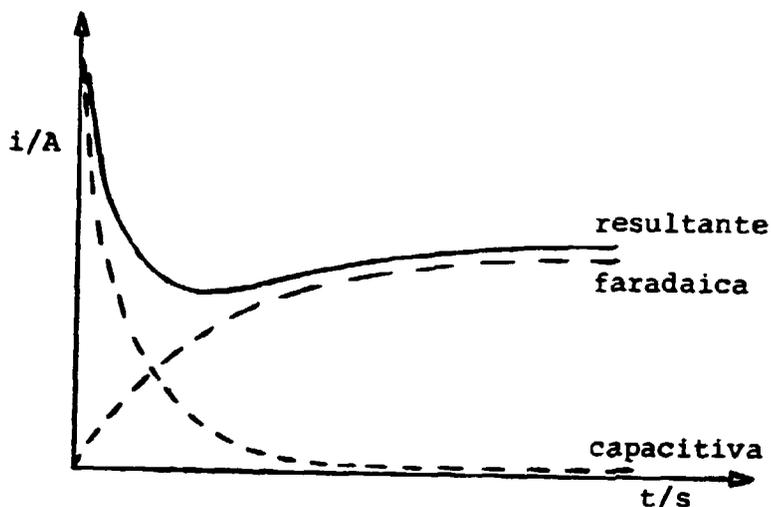


FIGURA 4 : Curva corrente versus potencial de um processo difusional correspondente a uma gota de um eletrodo gotejante de mercúrio.

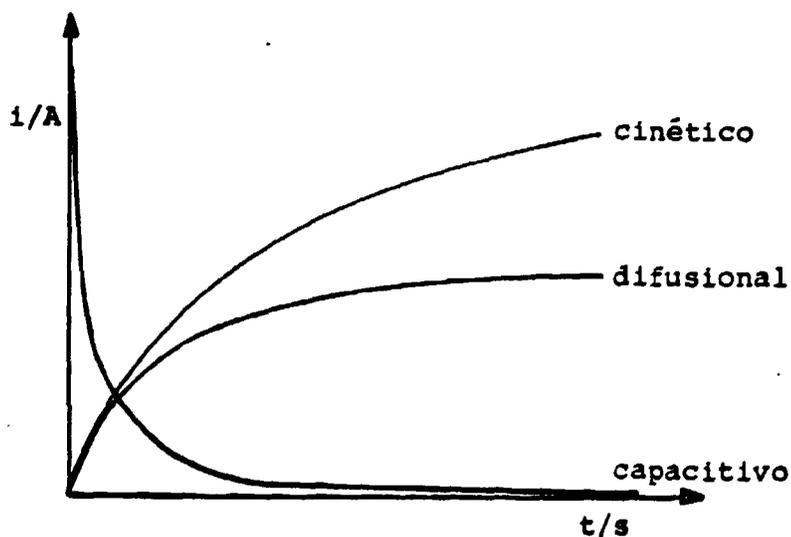


FIGURA 5 : Curva corrente versus tempo das componentes de correntes após a aplicação do potencial E_2 .

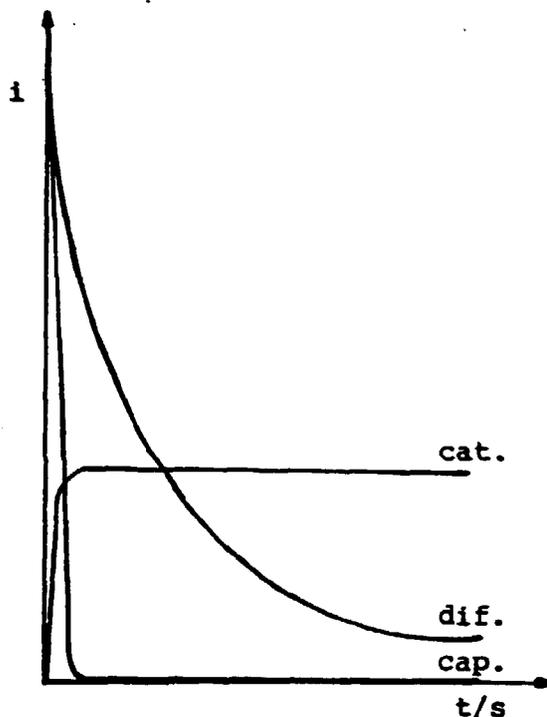


FIGURA 6 : Curva corrente versus tempo de processos difusional e catalítico correspondente a um eletrodo de área constante.

Apesar desse ponto não ser ressaltado na literatura, é evidente que, em aplicações analíticas que requeiram máxima sensibilidade, a corrente catalítica pode ser medida de forma mais favorável com o EGPM e após espera suficiente para proporcionar a eliminação da corrente capacitiva e o decaimento da corrente residual faradaica não cinética.

Uma discriminação melhor ainda dos processos catalítico e difusional pode ser obtida pela integração das correntes, com o EGPM, resultando portanto nas cargas correspondentes e representando-as como função de t e $t^{1/2}$, conforme a figura 7, ou seja, na forma de cronocoulogramas:

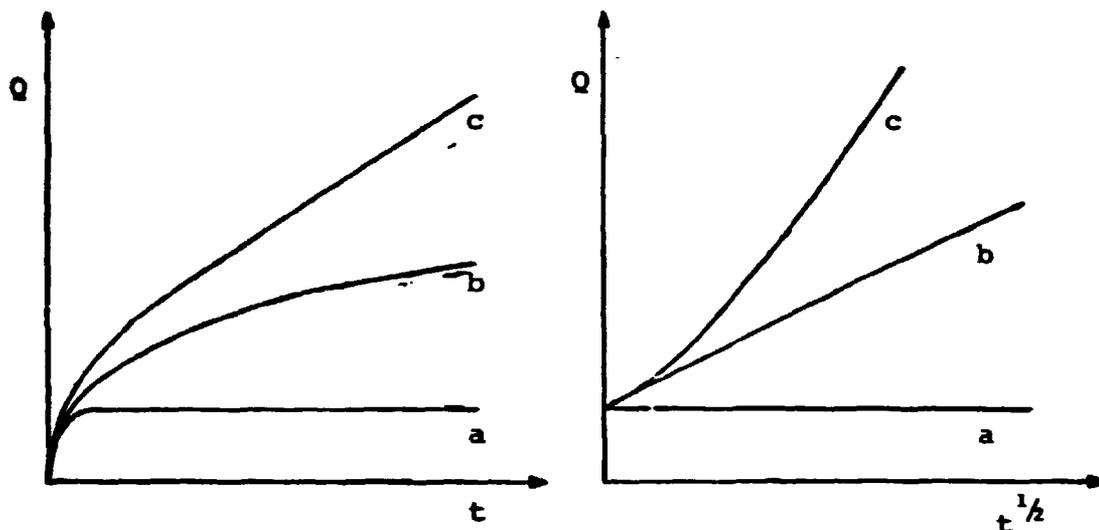


FIGURA 7 : Curva carga versus tempo e carga versus raiz quadrada de t das componentes de processos faradaicos e catalíticos num EGPM, ao passar de E_1 para E_2

- a) carga da dupla camada
- b) carga originada por processo governado por difusão
- c) carga originada por processo cinético catalítico

Verifica-se que para um processo catalítico e em tempos longos de integração a curva $EQ \times t$ é representada aproximadamente por uma reta e o processo difusional permanece como uma curva exponencial tendendo para um valor constante.

O fato de se obter aproximadamente uma reta, integrando a corrente devida ao processo catalítico durante um tempo relativamente longo, com excelente discriminação em relação as correntes devidas a processos puramente difusionais é muito valioso do ponto de vista analítico, pois permite aumentar a sensibilidade e a seletividade em relação ao método polarográfico.

É válido supor que o limite tolerável de interferentes que apresentem reação de eletrodo de caráter difusional pode ser ampliado com relação à espécie que apresenta uma reação catalítica.

ca, realizando medidas cronocoulométricas suficientemente longas, minimizando a necessidade de separação química prévia.

Por outro lado a determinação de duas espécies eletroativas, uma envolvida em processo catalítico e outra sob controle difusional, pode ser viabilizada por análise de regressão das curvas $Q \times t$ de padrões e amostras.

III.3 AUTOMAÇÃO

Apesar das vantagens que se pode prever com o uso da cronocoulometria, trata-se de técnica não disponível na maioria dos instrumentos comerciais pois, apesar de simples em princípio, requer instrumentação automatizada ou interfaceada a um microcomputador.

O grande avanço tecnológico no campo da eletrônica nos últimos anos muito beneficiou a polarografia e a voltametria, técnicas instrumentais de análise química de especial interesse deste trabalho. O aparecimento dos amplificadores operacionais colaborou na construção de polarógrafos mais modernos, mais compactos e com menor custo e, posteriormente a utilização de microcomputadores permitiu tornar a polarografia e a voltametria como técnicas passíveis de automação no que diz respeito ao controle da agitação da solução amostra, válvula de nitrogênio, gotejamento de mercúrio, adições de reagentes através de buretas automáticas, geração de programas potencial x tempo, aquisição e análise de dados e outras funções. Essa automação permitiu que os instrumentos de análise fossem otimizados, obtendo-se assim, medidas mais precisas, rápidas e confiáveis.

Adicionalmente, a proliferação dos microcomputadores permite a aplicação da quimiometria na análise de complexos conjuntos de dados, com obtenção de resultados de forma muito rápida. Isso deixa para o químico analítico mais tempo para estudar seu proble-

ma, buscando diferentes formas de solucioná-lo, pois com as medidas sendo efetuadas mais rápida e automaticamente, há um incentivo adicional de experimentar outras soluções (BRERETON, 1987).

A associação de instrumentação automatizada, quimiometria e procedimentos eletroquímicos é aplicada, por exemplo, à análise de complexos e cálculos de estabilidade por polarografia (TKALCEC et al., 1980) e cronocoulometria (GUTZ, 1978; 1985).

Objetivando a obtenção de resultados mais precisos e com maior rapidez que os comumente oferecidos pelas técnicas voltamétricas convencionais no estudo da adsorção de complexos por cronocoulometria, foi elaborado (GUTZ, 1978; 1985) o interfaceamento, visando a automatização, da instrumentação eletroanalítica (sistema eletroquímico PAR-170 e a célula com os eletrodos necessários) que foi utilizada nesta tese.

Os equipamentos interfaceados constam de: o computador de mesa HP 9825, o traçador de gráficos HP 9872, a impressora matricial Grafix MX-80, os comandos diretamente sobre a célula, ou seja: o agitador magnético da solução, a válvula de nitrogênio, a microválvula do eletrodo de mercúrio e o injetor de amostras. Obteve-se assim um certo grau de automação das medidas desde a excitação do sistema, aquisição de dados até a resolução dos sinais obtidos como resposta.

Na figura 8 tem-se a configuração dos elementos interfaceados, formando, no total, o sistema eletroquímico automático que foi utilizado nesta tese. Detalhes sobre esta instrumentação não serão apresentados pois foram anteriormente descritas por GUTZ (1985).

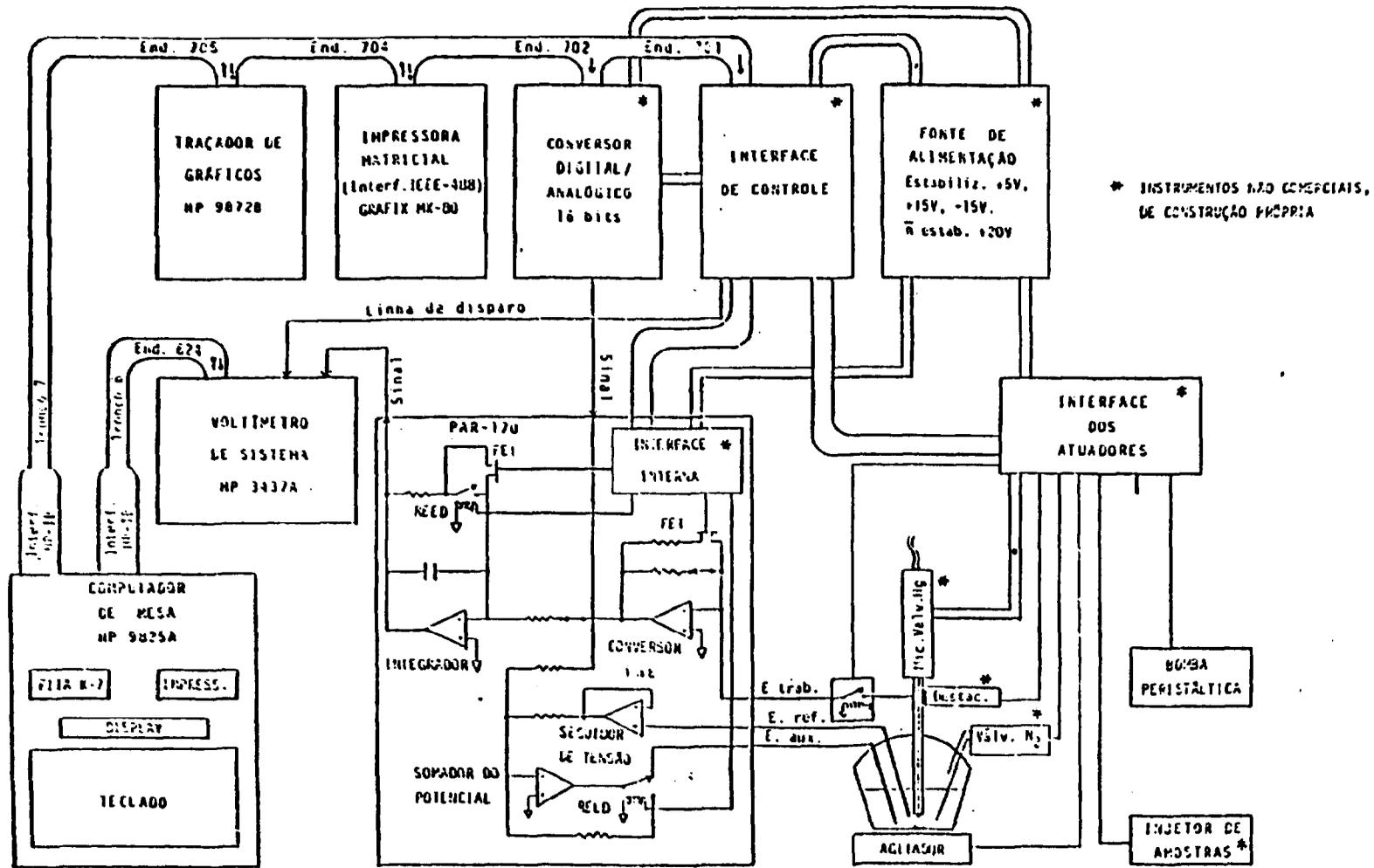
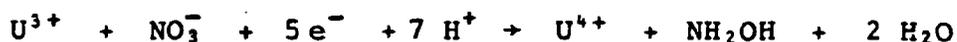


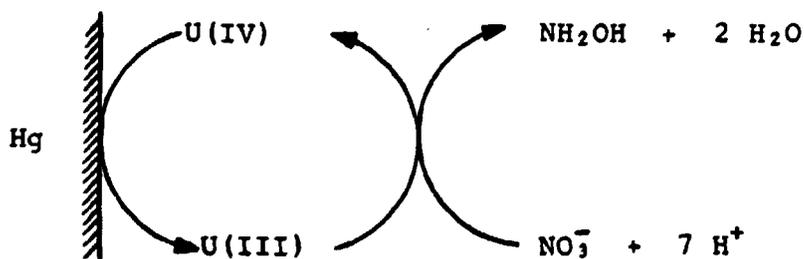
FIGURA 8 - Configuração do sistema eletroanalítico automático

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Embora haja algumas divergências sobre os produtos intermediários e finais do processo eletroquímico que dá origem à onda catalítica do sistema urânio/nitrato, um maior número dos estudos publicados indica a hidroxilamina como produto final da redução do nitrato. Assim a provável reação global é a seguinte (NIKOLAEVA et al., 1979):



e como já citado no item III.1.4, há pesquisadores que supõem haver, no processo catalítico, uma transferência heterogênea de carga entre o par U(IV)/U(III) e o eletrodo e uma transferência homogênea entre o nitrato e o par redox do urânio. Naturalmente, a redução à hidroxilamina deve se dar em várias etapas, uma vez que a redução direta, envolvendo 6 elétrons é altamente improvável. De qualquer forma, uma representação esquemática simplificada do processo seria o seguinte:



Que a onda catalítica é influenciada pelas concentrações de íons de urânio, hidrogênio e nitrato pode ser depreendido da reação e um excesso adequado dos dois últimos íons é um pré requisito para que a corrente catalítica possa ser proporcional à concentração de urânio. Entretanto, no estabelecimento do método analítico proposto nesta tese, outros fatores que influenciam a sen-

sibilidade e a seletividade tais como o eletrólito de suporte, a temperatura, o tipo de eletrodo, a programação de potencial e de medida de corrente, entre outros, foram examinados e os principais resultados bem como sua discussão compõem o presente capítulo. Particular atenção mereceram os problemas de interferências provocadas, por exemplo, por espécies que influenciam o processo catalítico em pauta, ou são eletroativas na mesma região de potencial, oriundas do solvente, dos reagentes ou da própria amostra. Procedimentos de separação de interferentes ou correção dos seus efeitos foram pesquisados e aplicados às amostras reais, como se verá no final do capítulo.

IV.1 COMPARAÇÃO, QUANTO À SENSIBILIDADE DE ALGUMAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS PARA O URÂNIO

Como já foi visto no item II.7.3 desta tese, os procedimentos eletroanalíticos mais aplicados na determinação de urânio se utilizam da primeira onda de redução do urânio, em geral se aproveitando do desproporcionamento do íon $U(V)$. Para poder comparar esta onda com a onda catalítica na presença de excesso de nitrato, bem como observar o efeito da técnica voltamétrica escolhida, registraram-se algumas curvas.

Nas figuras 9 e 10 estão representados o voltamograma (Volt.) com eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGPM), o polarograma por amostragem (PA), o polarograma de pulso normal (PPN) e o polarograma de pulso diferencial (PPD) de uma solução contendo $3,0 \cdot 10^{-5}$ M de urânio em ácido sulfúrico 1 M. Os valores de corrente líquida correspondentes ao conteúdo de urânio medidos nos potenciais discriminados encontram-se na tabela 1. A corrente obtida por Volt. é comparável à obtida por PA por utilizar-se de gota de mercúrio de área maior.

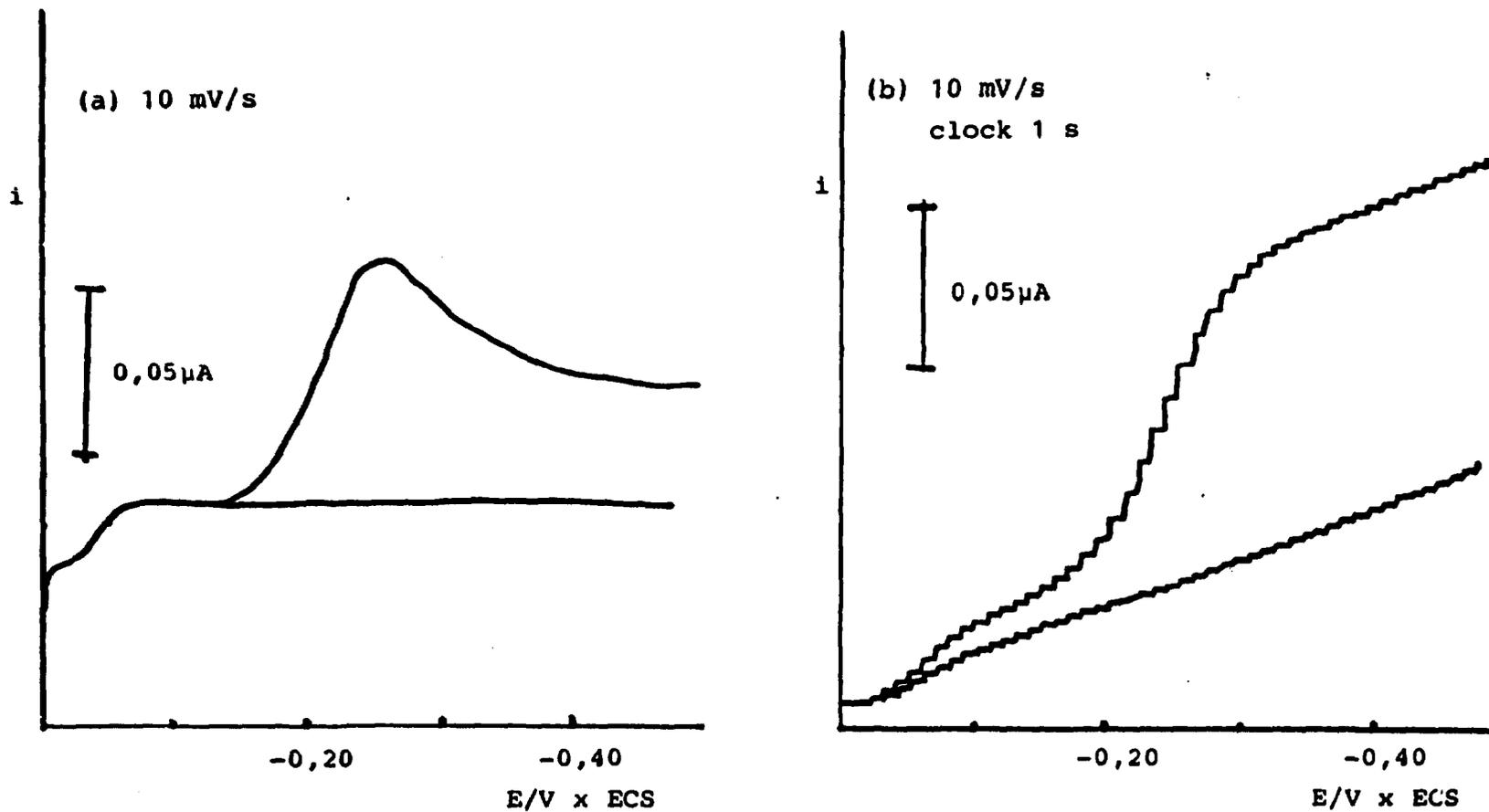


FIGURA 9 - Voltametria com EGPM (a) e polarograma por amostragem (b) de uma solução de ácido sulfúrico 1 M contendo ou não $|U| = 3,0 \cdot 10^{-5}$ M

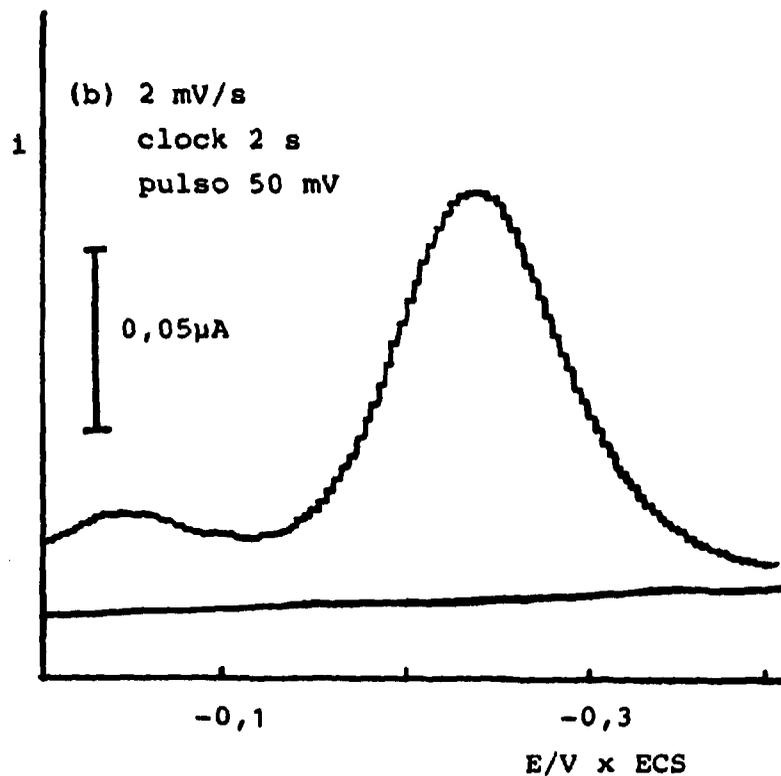
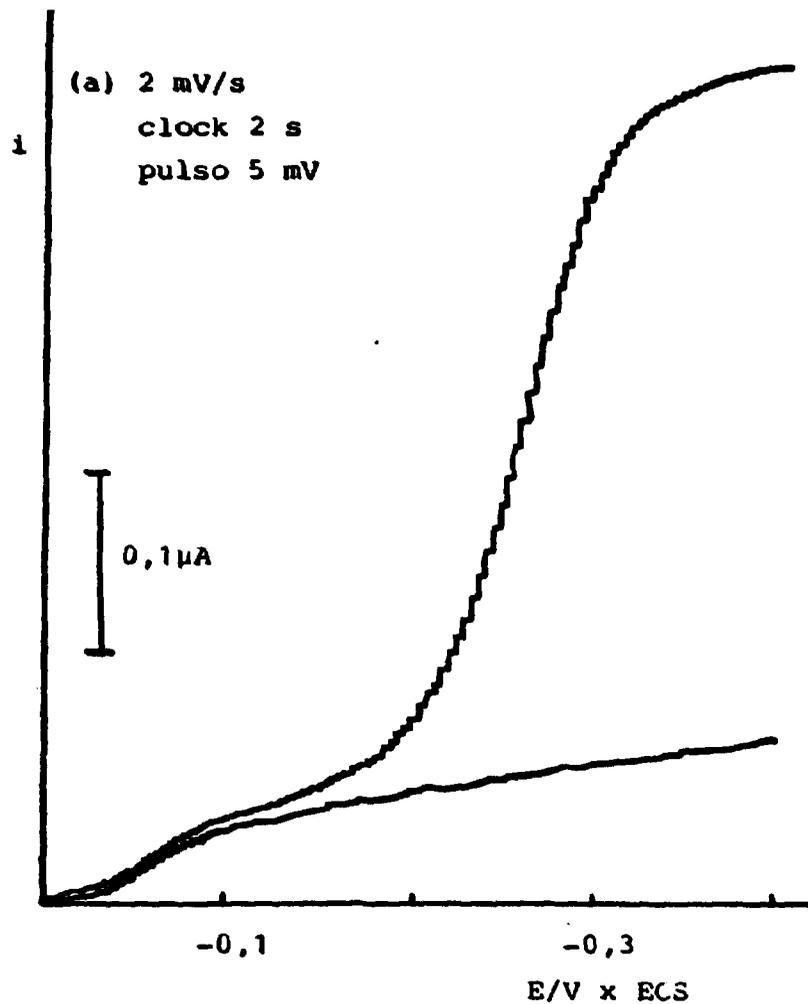


FIGURA 10 - Polarogramas de pulso normal (a) e diferencial (b) de uma solução de ácido sulfúrico 1 M contendo ou não $|U| = 3,0 \cdot 10^{-5}$ M

TABELA 1 - Valores de correntes líquidas medidas correspondentes a uma solução de ácido sulfúrico contendo $|U| = 3,0 \cdot 10^{-5} M$, nos respectivos potenciais e em diferentes técnicas eletroanalíticas

| TÉCNICA | CORRENTE (μA) / POT. MEDIDA (mV) |
|------------------------|---|
| Voltametria EGPM | 0,073 / -250 |
| Pol. amostragem | 0,092 / -350 |
| Pol. pulso normal | 0,37 / -360 |
| Pol. pulso diferencial | 0,096 / -240 |

Os voltamogramas das figuras 9 e 10 não foram, possivelmente, obtidos nas condições ótimas de trabalho pois não se efetuaram estudos detalhados dessas condições mas a inspeção das curvas, em particular quanto à relação entre o processo faradaico de interesse e a corrente residual revela que as técnicas de pulso, em especial a PPD, oferecem um limite de detecção mais baixo.

Para efeito de comparação, registraram-se curvas correspondentes à onda catalítica, com auxílio das mesmas técnicas, como pode ser visto nas figuras 11 e 12. A acidez do meio foi mantida com ácido fórmico 50 mM e não mais com ácido sulfúrico 1M, para minimizar a interferência da onda de hidrogênio (este ponto será detalhadamente discutido mais à frente).

Os valores de correntes líquidas medidas constam da tabela 2.

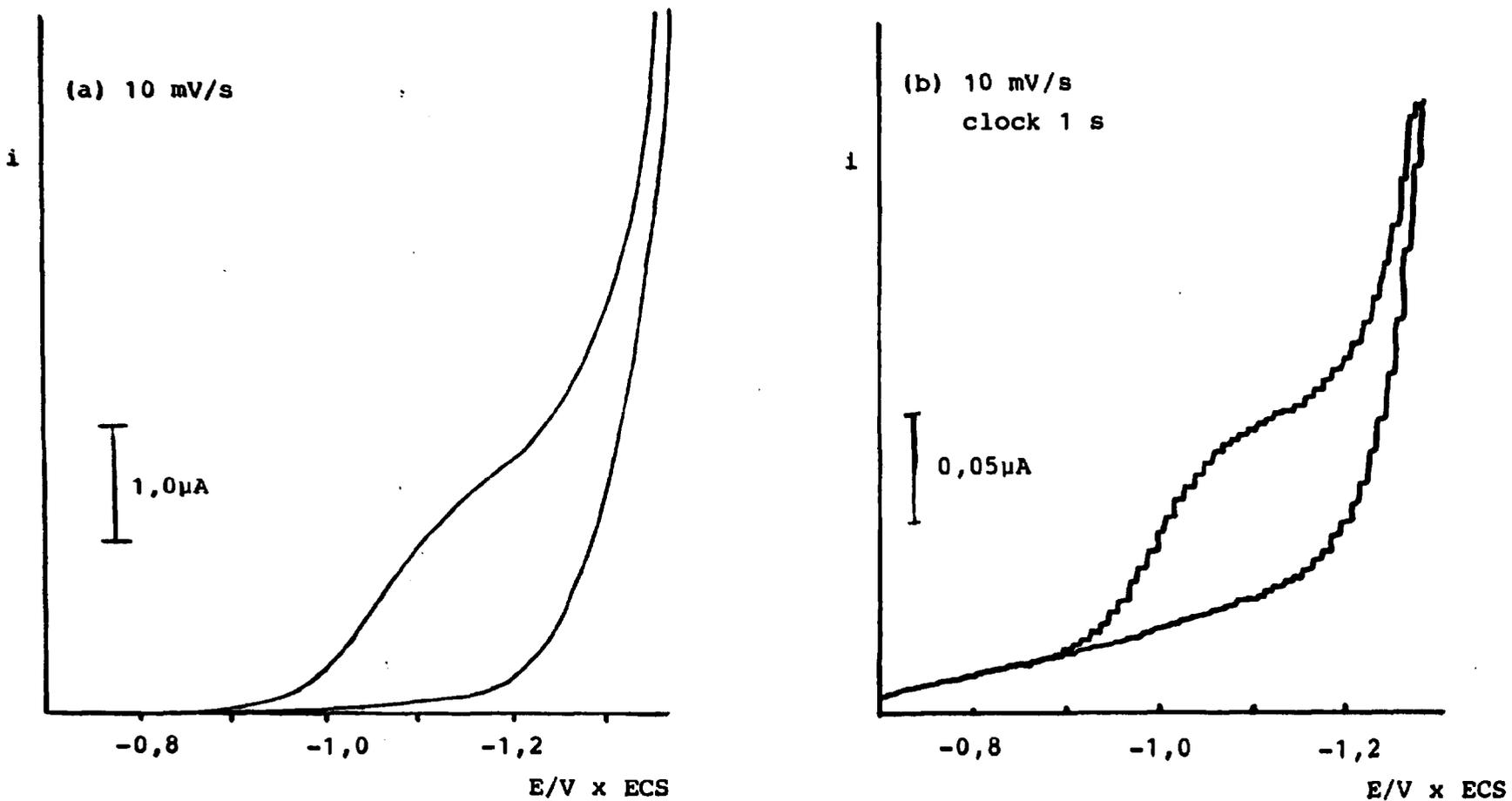


FIGURA 11 - Voltamograma com EGPM (a) e polarograma por amostragem (b) de uma solução de ácido fórmico 50 mM e nitrato de lítio 10 mM contendo ou não $|U| = 3,0 \cdot 10^{-7}$ M

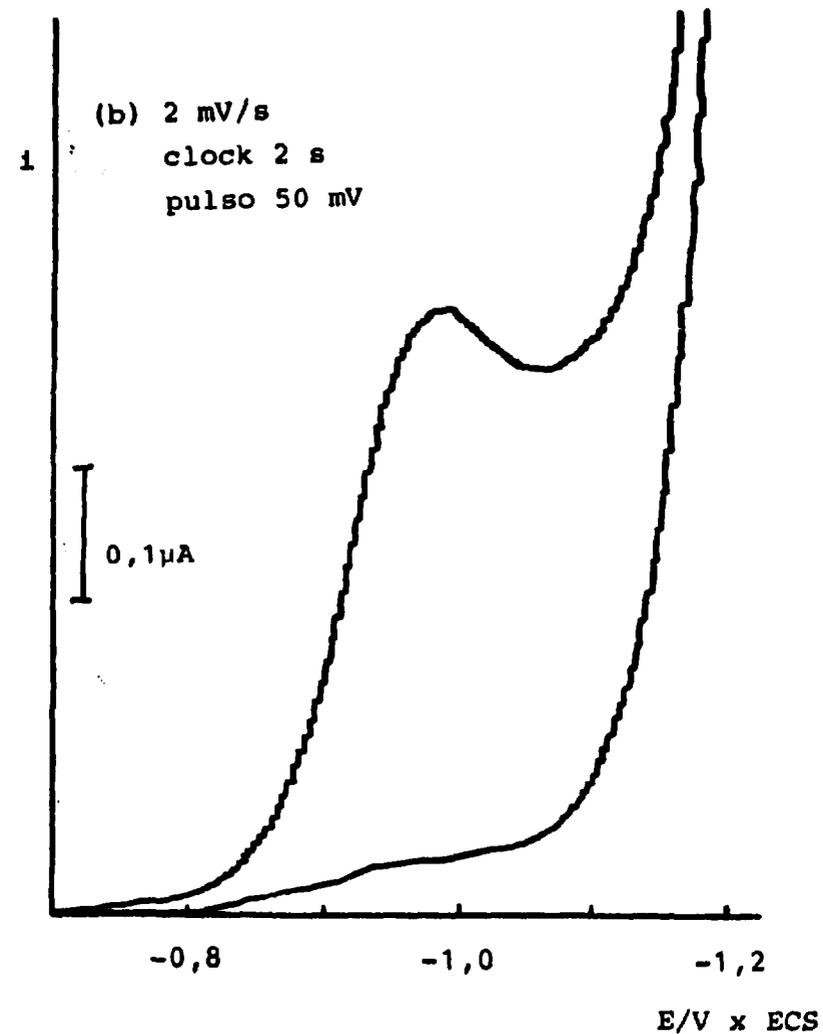
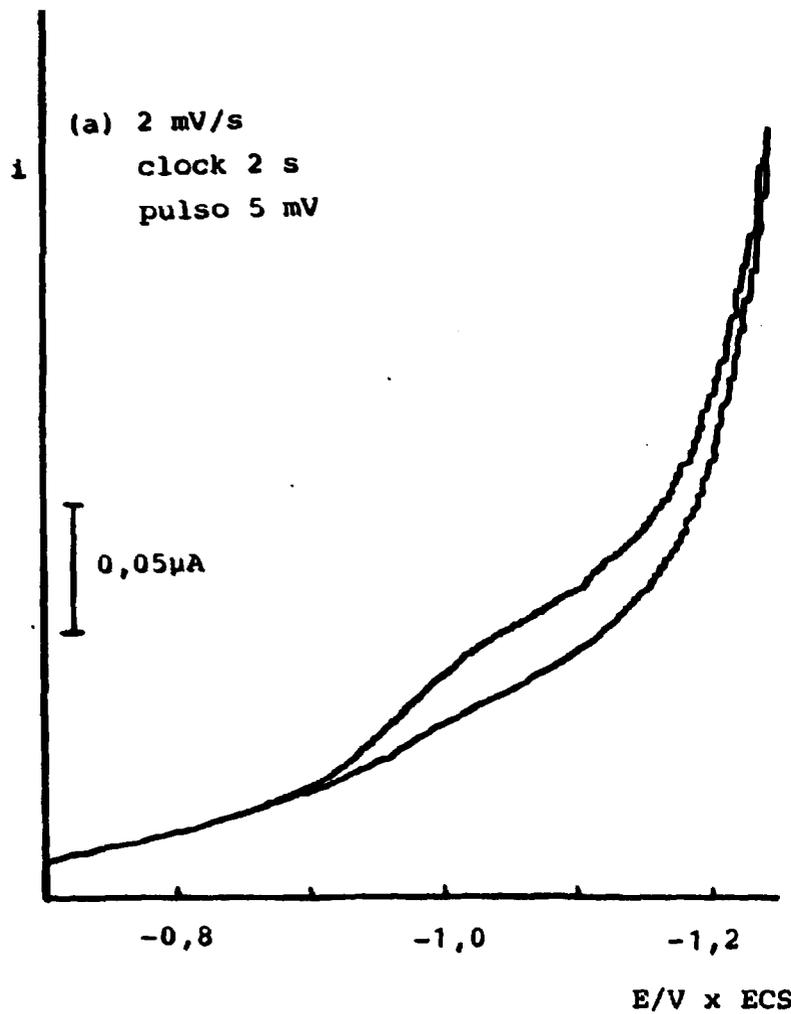


FIGURA 12 - Polarograma de pulso normal (a) e diferencial (b) de uma solução de ácido fórmico 50 mM e nitrato de lítio 10 mM contendo ou não $|U| = 3,0 \cdot 10^{-7}$ M

TABELA 2 - Valores de correntes líquidas medidas correspondentes a uma solução de ácido fórmico 50 mM e nitrato de lítio 10 mM contendo $|U| = 3,0 \cdot 10^{-7}$ M, nos respectivos potenciais e em diferentes técnicas eletroanalíticas

| TÉCNICA | CORRENTE (μ A) / POT. MEDIDA (V) |
|------------------------|---------------------------------------|
| Voltametria EGPM | 1,8 / -1,15 |
| Pol. amostragem | 0,08 / -1,10 |
| Pol. pulso normal | 0,02 / -1,06 |
| Pol. pulso diferencial | 0,044 / -1,00 |

Dos resultados contidos na tabela 2 conclui-se que, em se tratando de uma reação catalítica, a corrente líquida medida com um eletrodo estático melhora significativamente a sensibilidade. Este é um fato que também era esperado pois o acréscimo de corrente proveniente da reação catalítica só pode ser aumentado com um eletrodo estático.

Constituindo o eletrodo estático numa situação favorável para a medida de correntes em processos catalíticos, a aplicação da cronocoulometria estará em situação mais favorecida pois a integração da corrente fornecerá, como é intrínseco à técnica, resultados com melhor razão sinal/ruído.

Apesar de não serem, a rigor, diretamente comparáveis os dados das tabelas 1 e 2 mostram que a corrente catalítica $[U(IV)/U(III)]$ é 25 vezes maior que a primeira onda $[U(VI)/U(IV)]$, apesar de a concentração de urânio ter sido reduzida a um centésimo, ou seja, há um aumento de aproximadamente 2500 vezes (dependendo do potencial) na sensibilidade.

Para a PA, o aumento de sensibilidade limita-se a 87 ve-

zes, caindo para 46 vezes para a PPD e 5,4 vezes para a PPN. A compreensão deste comportamento é importante para a tese e requer a consideração das escalas de tempo envolvidas nestas técnicas. Considerando, em primeira aproximação, que a corrente catalítica depende pouco do tempo e a corrente predominantemente difusional da primeira onda cai linearmente em função de $1/t^{1/2}$ para o EGPM (com base na equação de Cottrell) é possível explicar porque a voltametria (a 10 mV/s) é tão favorável. Na PA, a corrente foi medida após 1 s, favorecendo mais a corrente difusional. Na PPN, a corrente foi medida entre 30 e 50 ms após a aplicação do pulso, ou seja, numa escala de tempo onde a corrente difusional é muito maior. Na PPD, a escala de tempo é de 1 s também, mas a comparação é dificultada porque a "subida" das ondas (di/dt) tem influência.

Com base nestas observações fica evidenciada a validade da proposta de utilizar a cronocoulometria por tempos longos para maximizar a corrente catalítica em relação às correntes de origem difusional originadas por eventuais interferentes.

IV.2 ESTIMATIVA DA VELOCIDADE DO PROCESSO CATALÍTICO

Para se ter uma estimativa da cinética do processo catalítico em determinadas condições de temperatura e composição do eletrólito, há que comparar a corrente catalítica $U(IV)/U(III)$ na presença de excesso de nitrato com a corrente da redução $U(IV)/U(III)$ na ausência de nitrato, e não com a redução $U(VI)/U(IV)$, como feito acima.

Assim, para o processo não catalítico:

$$i_{dif} = n F C_{U(IV)} A \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2}$$

e para o processo catalítico:

$$i_{cat} = n F C_{U(IV)} A D^{1/2} \left[K^{1/2} \operatorname{erf} (Kt)^{1/2} + \frac{\exp(-Kt)}{(\pi t)^{1/2}} \right]$$

Quando a razão $i_{\text{cat}}/i_{\text{dif}}$ é suficientemente alta, pode-se obter K pela seguinte equação aproximada, descrita em MURRAY (1971):

$$K = \left[\left(\frac{i_{\text{cat}}}{i_{\text{dif}}} \right) / \pi^{1/2} \right]^2 / t$$

válida quando $(Kt)^{1/2} > 2$, situação na qual $i_{\text{cat}}/i_{\text{dif}}$ é linearmente dependente de $(Kt)^{1/2}$ apresentando a reta um coeficiente angular de $\pi^{1/2}$.

Experimentalmente pode-se obter o valor aproximado dessa constante K por técnica de polarografia de pulso normal ou por amostragem com EGM, onde o tempo de duração do pulso ou gotejamento é usado como tempo durante o qual o eletrodo se comporta como um eletrodo de área constante.

Mediu-se a corrente de redução $U(\text{IV})/U(\text{III})$ na ausência e na presença de nitrato em três diferentes tempos de gotejamento (polarografia por amostragem). Os polarogramas referentes ao tempo de 1 s encontram-se na figura 13. Os valores de corrente para os diferentes tempos de gotejamento constam da tabela 3 e conduzem a valores de K satisfatoriamente concordantes entre si.

Apesar do estudo da cinética e do mecanismo deste complexo processo de eletrodo estar fora dos objetivos desta tese, a constante K da tabela 3 pode levar a uma grosseira estimativa da constante de velocidade do processo catalítico, desde que se suponha a redução se dê do nitrato até hidroxilamina, com envolvimento de 6 elétrons. Assim $K = nk|\text{NO}_3^-|$ e $k = 9,0 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$.

As fontes de erro não se restringem à estequiometria pois a equação é válida para a cronoamperometria e os dados disponíveis foram obtidos por polarografia de amostragem e o excesso de nitrato deve ser insuficiente para se ter uma situação de pseudo primeira ordem.

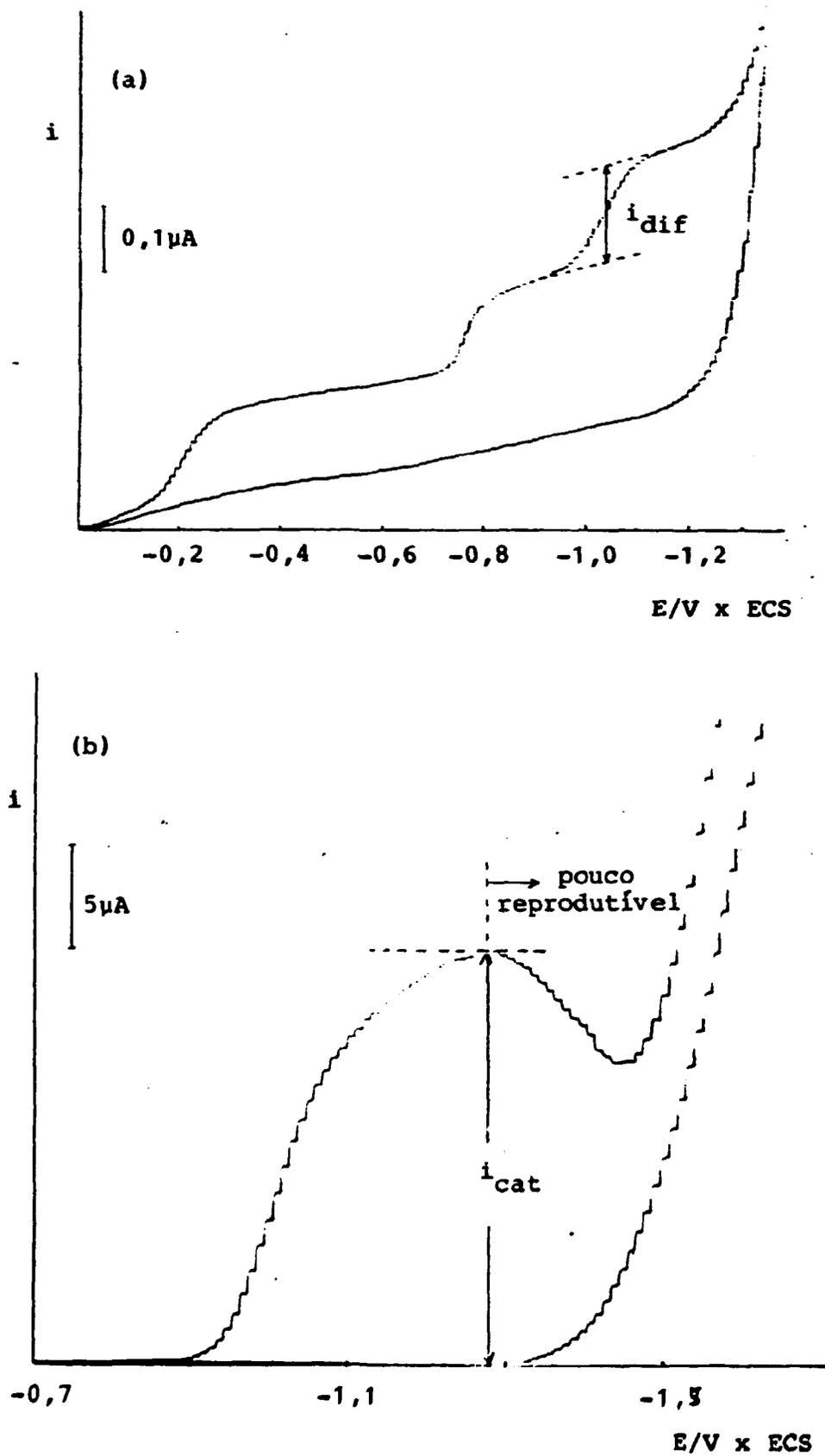


FIGURA 13 - Polarograma por amostragem com medida em 1 s de $[U] = 4,1 \cdot 10^{-5}$ M em: (a) ácido fórmico 50 mM e (b) ácido fórmico 50 mM e nitrato de lítio 10 mM.

TABELA 3 - Valores das correntes difusional e catalítica em diferentes tempos de gotejamento a aproximadamente 25°C

| t (s) | i_{dif} (μA) | i_{cat} (μA) | i_{cat}/i_{dif} | K ($\times 10^3$) (s^{-1}) |
|-------|-----------------------|-----------------------|-------------------|-------------------------------------|
| 0,5 | 0,140 | 13,2 | 94,3 | 5,6 |
| 1,0 | 0,165 | 21,0 | 127,3 | 5,1 |
| 2,0 | 0,182 | 34,2 | 187,9 | 5,6 |

IV.3 DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

IV.3.1 Escolha do eletrólito

Na literatura pertinente, a determinação de urânio pela onda catalítica na presença de nitrato foi efetuada utilizando eletrólitos tais como: KNO_3 , 1 mM, KCl 100 mM e HCl 10 mM (KOLTHOFF et al., 1944; HARRIS & KOLTHOFF, 1945; COLLAT & LINGANE, 1954; ALEKPEROV & ZHDANOV, 1960); HCl 10 mM e HNO_3 , 20 mM (BETTERIDGE et al., 1982) e HNO_3 , 20 mM (KEIL, 1978) situando-se o patamar de corrente entre -1,05 e -1,2 V x ECS.

A escolha da concentração de nitrato, nesta tese, foi preliminarmente suportada nas indicações acima. Confirmou-se, no entanto, as observações de BETTERIDGE et al. (1982) de que a concentração relativamente alta de KCl é desfavorável, sendo fundamental a adequada combinação de ácido (íon hidrogênio) e nitrato. Para ilustrar uma situação típica, apresentam-se na figura 14 um polarograma do eletrólito composto de 10 mM de HCl e 10 mM de $LiNO_3$, e outro desse eletrólito acrescido de urânio com concentração de $1,2 \times 10^{-6}$ M.

A escolha do pH foi efetuada considerando os aspectos referentes à hidrólise do urânio e a onda de redução do hidrogênio. É sabido que o $U(IV)$ hidrolisa mais fortemente que o íon urânio,

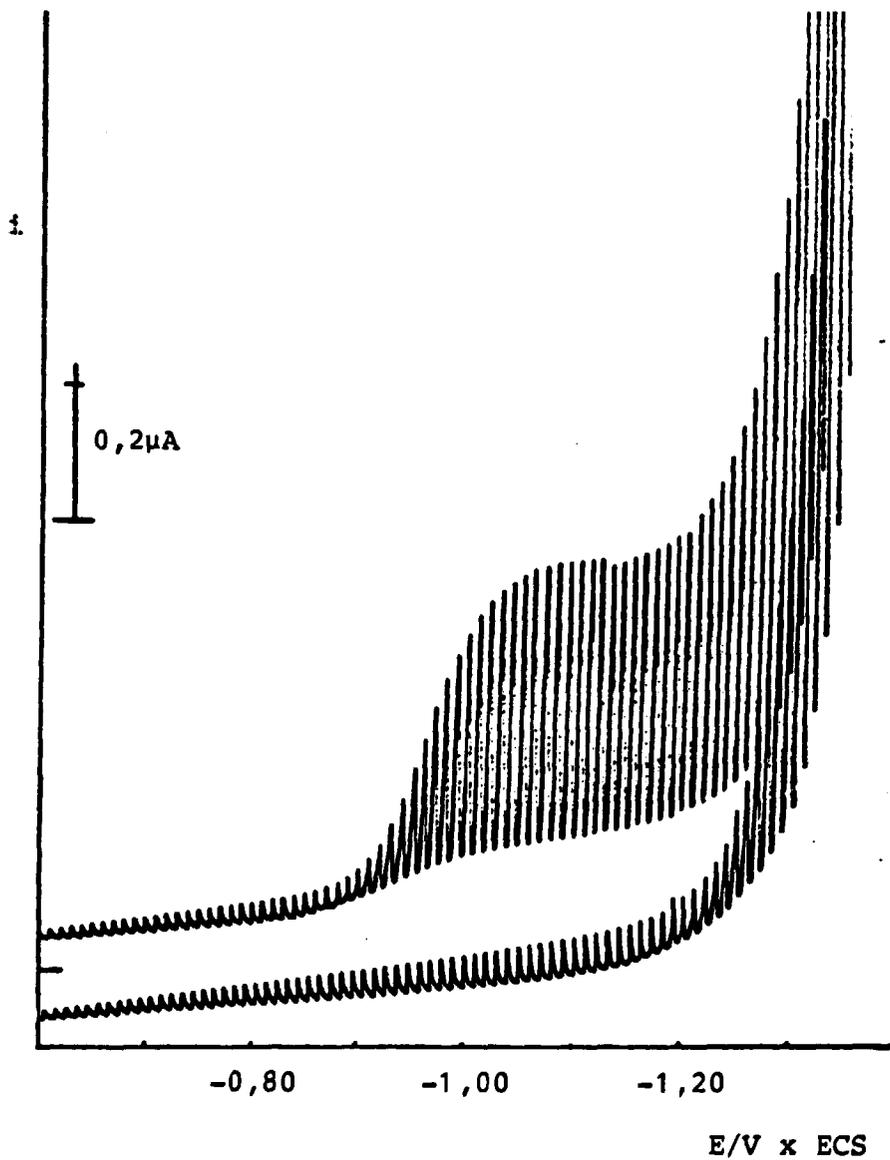


FIGURA 14 - Polarograma dc do eletrólito (HCl 10 mM e LiNO₃, 10 mM) e do urânio adicionado a esse eletrólito $|U| = 1,2 \cdot 10^{-6} M$

entretanto nas condições utilizadas em que se tem concentrações menores que $1 \cdot 10^{-6}$ M e força iônica ao redor de $1 \cdot 10^{-2}$ M, um exame dos estudos de equilíbrio da literatura (AHRLAND et al., 1984) indica que um pH ao redor de 2,5 é suficientemente baixo para tornar negligenciável a hidrólise de U(IV).

Observações experimentais indicam que num pH de 2,5 há suficiente disponibilidade de íons hidrogênio para manter a reação catalítica, sem que sua concentração seja tão alta a ponto de sua onda de redução interferir na do urânio. Na figura 15 têm-se (a) os polarogramas de pulso normal e (b) os voltamogramas reconstruídos a partir de valores da cronocoulometria de soluções contendo urânio que ilustram uma comparação entre três diferentes pH.

Observa-se na figura 15b que há um deslocamento do $E_{1/2}$ aparente para potenciais mais negativos. Tanto a forma de obtenção dos valores aí representados como o deslocamento da onda serão discutidos no próximo item.

A interferência da onda de redução do íon hidrogênio sobre a onda do urânio/nitrato nas curvas apresentadas é pequena nas três curvas, nesse nível de concentração de urânio. Como a onda catalítica é antecipada e intensificada com a diminuição do pH, a adição de mais ácido forte poderia parecer conveniente. Entretanto, para concentrações 100 ou 1000 vezes menores de urânio, essa interferência se torna inaceitável para $\text{pH} < 2,5$. Para contornar o problema, examinou-se a possibilidade de recorrer a um ácido fraco capaz de, por dissociação, suprir as necessidades de H^+ da reação catalítica, mantendo a acidez livre baixa o suficiente para contornar a interferência da onda de redução do H^+ sobre a onda do urânio/nitrato.

Objetivando verificar essa suposição, testaram-se os seguintes ácidos, alguns dos quais já experimentados por outros pesquisadores: ácido cítrico e ácido tartárico (NIKOLAEVA et al.,

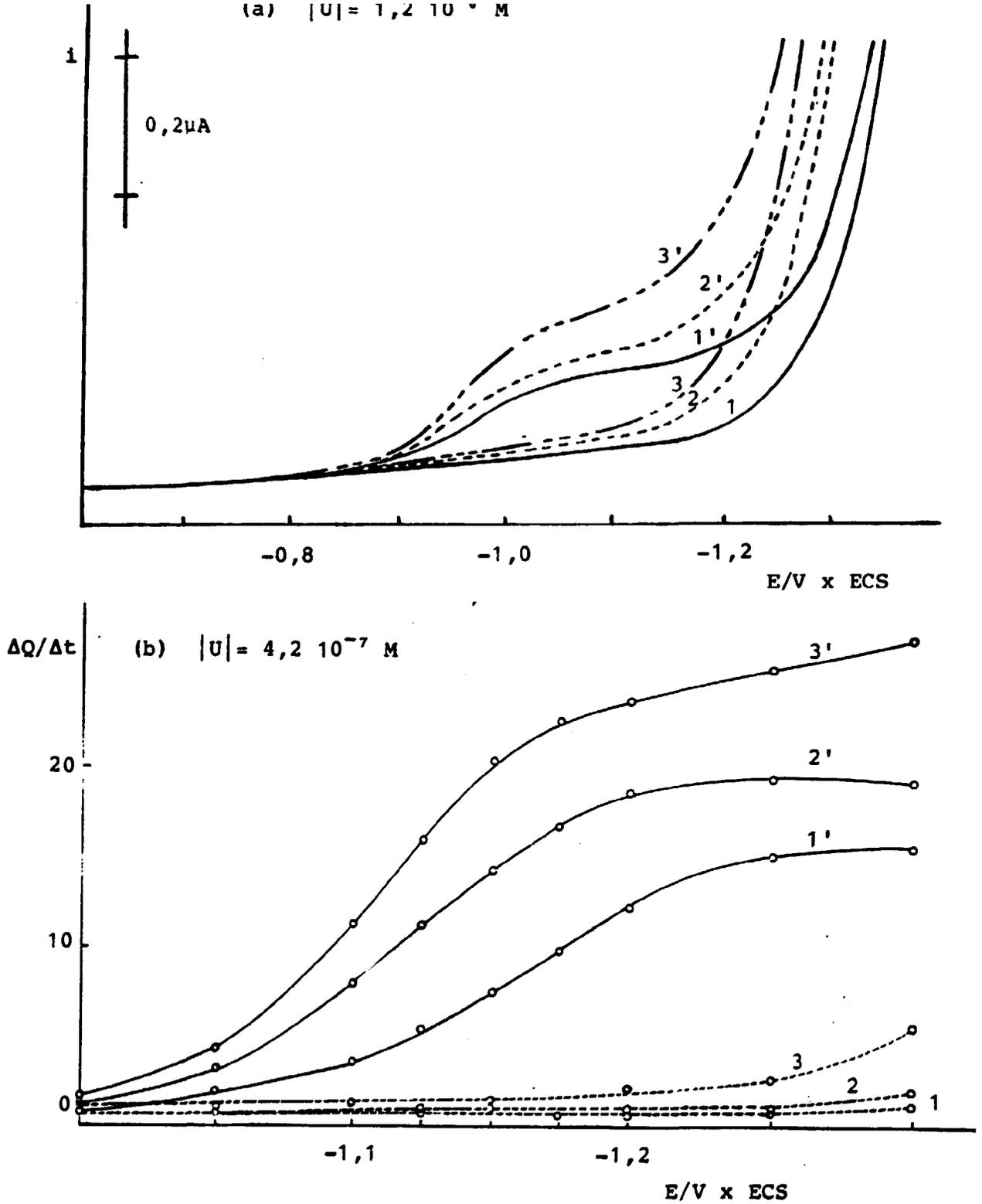


FIGURA 15 - Comportamento da onda catalítica do urânio em relação à variação do pH, sendo o eletrólito composto de LiNO_3 , 10 mM e HCl com as seguintes concentrações: (1' e 1) 1 mM (pH \approx 3,0); (2' e 2) 3 mM (pH \approx 2,5); (3' e 3) 10 mM (pH \approx 2,0) com e sem urânio, respectivamente

1979), ácido fosfórico, ácido acético e ácido fórmico.

A escolha desses ácidos se deveu às suas constantes de dissociação, indicadas na tabela 4, pois conferem pH = 2,5 à solução em concentrações convenientes. Para os ácidos fosfórico, cítrico e tartárico poderiam ser facilmente preparadas soluções tampão com pH = 2,5.

TABELA 4 - Constantes de dissociação dos diversos ácidos pesquisados e a concentração calculada de ácido para se obter uma solução com pH = 2,5

| ÁCIDO | K_a (*) | $C_{\text{ác.}}$ p/ pH = 2,5 |
|----------------|-----------------------------|------------------------------|
| Fosfórico (19) | $7,52 \cdot 10^{-3}$ (25°C) | 1,3 mM |
| Tartárico (19) | $1,04 \cdot 10^{-3}$ (25°C) | 8 mM |
| Cítrico (19) | $7,10 \cdot 10^{-4}$ (18°C) | 12 mM |
| Fórmico | $1,77 \cdot 10^{-4}$ (20°C) | 58 mM |
| Acético | $1,76 \cdot 10^{-5}$ (25°C) | 0,56 M |

(*) CRC Handbook of Chemistry and Physics 52 nd ed., 1972

Na figura 16 apresenta-se o comportamento da onda catalítica na presença destes ácidos em concentrações próximas às calculadas na tabela 4. Constata-se que há um deslocamento do patamar da onda do urânio para potenciais mais negativos para os ácidos fosfórico, tartárico e cítrico, sendo esse fato muito inconveniente pois há um aumento na superposição da onda de redução do H^+ com a catalítica.

A presença do ácido fosfórico também possibilita a formação de um complexo de baixa solubilidade: o $(UO_2)_3(PO_4)_2$ com pKs igual a 49,7 (KOTRLY & SUCHA, 1985). Esse fato torna a presença do

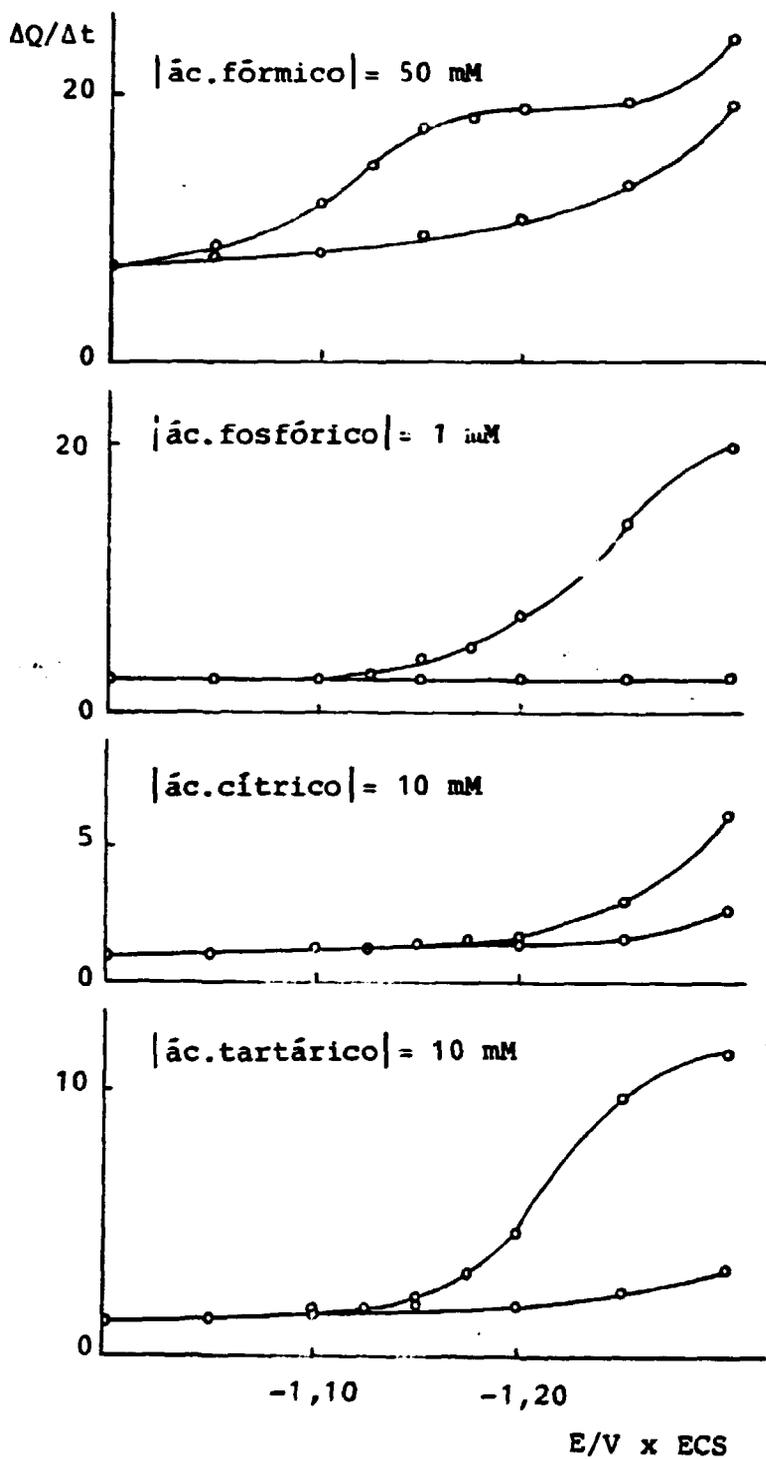


FIGURA 16 - Comportamento da onda catalítica do sistema urânio em nitrato de lítio 10 mM e em diferentes ácidos, observado pela cronocoulometria de degrau simples de potencial com $|U| = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

ácido fosfórico inconveniente na determinação do urânio. Na figura 16, verifica-se que a onda catalítica não chegou a ser eliminada porque, apesar do elevado pKs, em meio ácido, a fração de PO_4^{3-} presente é muito pequena.

Os ânions citrato e tartarato também complexam fortemente o íon uranilo, não se dispondo de informações relativas ao U(IV) e U(III). Em pH = 2,5 a concentração desses ânions é baixa mas mesmo assim, o efeito da complexação pode ser invocado para explicar as observações.

O ácido acético tem que ser usado em elevadas concentrações para forçar um pH = 2,5, o que é inconveniente. O ânion acetato também complexa com o uranilo e pode-se estimar que nesse pH mais da metade do metal estaria complexado. A onda observada assemelha-se à verificada em ácido fórmico e o $E_{1/2}$ aparente situa-se em potencial mais negativo, aproximadamente -1,18 V.

Constatou-se que a onda observada em ácido fórmico 50 mM é semelhante à obtida na presença de 3 mM de ácido clorídrico (figura 15 b). A complexação parcial do uranilo pelo formiato não produz efeito apreciável. Tampouco a disponibilidade de ácido fraco dissociável na região em que ocorre o processo catalítico trouxe uma aceleração do processo.

Assim optou-se por prosseguir utilizando o ácido fórmico, uma vez que certa imprecisão na sua adição às amostras tem efeito menor no pH ajustado, que ao usar ácido forte.

Considerou-se também que o íon nitrato poderia ser introduzido na solução na forma de um sal e não como ácido nítrico, conforme os trabalhos iniciais descritos no início deste item. Essa modificação facilitaria o controle do pH somente pela concentração do ácido.

Como BETTERIDGE et al. (1982) realizaram observações dando conta de que a identidade dos cátions presentes no eletrólito

exercem efeito na onda catalítica, experimentaram-se os nitratos de lítio, sódio, potássio e amônio.

Na figura 17 verifica-se o comportamento da corrente catalítica em função da concentração dos diversos sais de nitrato investigados.

Em concordância com as observações feitas pelos referidos autores, pela adição de cloretos dos cátions ao nível de 50 mM, o lítio apresenta o menor efeito de depressão sobre a onda pelo menos entre 5 e 25 mM. Seguem-se o sódio, o potássio e o amônio. Apesar do limitado ganho em sensibilidade com relação ao nitrato de sódio, optou-se pelo nitrato de lítio. A região de concentração mais satisfatória de nitrato situa-se entre 10 e 20 mM, medindo-se a corrente por cronocoulometria de degrau simples no potencial de $-1,15 \text{ V x ECS}$.

Embora o máximo de corrente seja observado quando a concentração de nitrato é de 15 mM ou 20 mM, dependendo do potencial, verifica-se pela figura 18 que na concentração de 10 mM há um patamar de corrente num intervalo mais amplo de potencial. Apesar da menor sensibilidade, essa situação é mais favorável do que em condições nas quais a concentração de nitrato é mais elevada sendo o patamar de corrente deslocado para potenciais mais negativos e mais suscetível portanto, à influência da onda de redução do H^+ .

Selecionou-se como o eletrólito mais satisfatório para a determinação de urânio pela onda catalítica urânio/nitrato a mistura de ácido fórmico 50 mM e nitrato de lítio 10 mM.

IV.3.2 Potencial de medida

Segundo consta dos trabalhos anteriormente publicados (HABASHI, 1959), o potencial de meia onda correspondente à segunda redução do urânio em eletrólito composto de ácido nítrico 10 mM aparece em torno de $-1,05 \text{ V x ECS}$. Como se desejava desenvolver

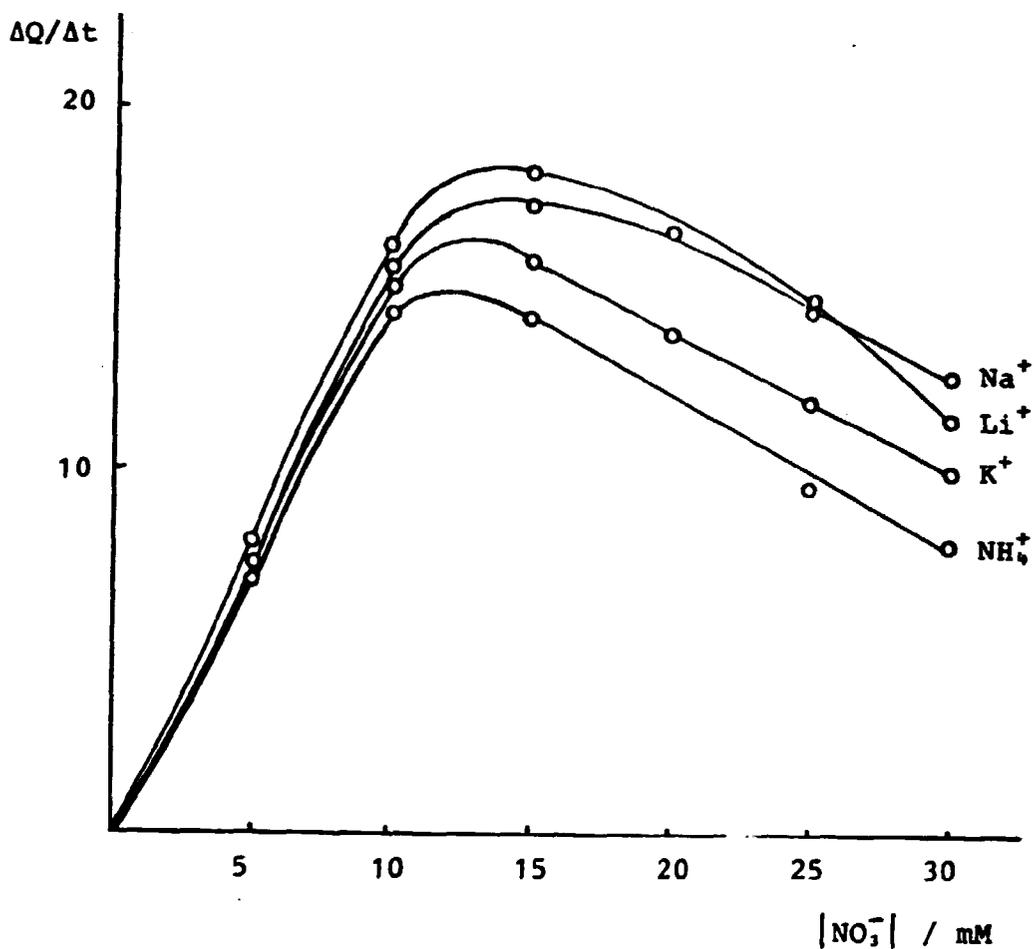


FIGURA 17 - Influência da concentração do cátion na intensidade da corrente catalítica, medida em $-1,15 \text{ V x ECS}$, sendo a concentração de urânio igual a $4,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$; ácido fórmico 50 mM e temperatura de 25°C

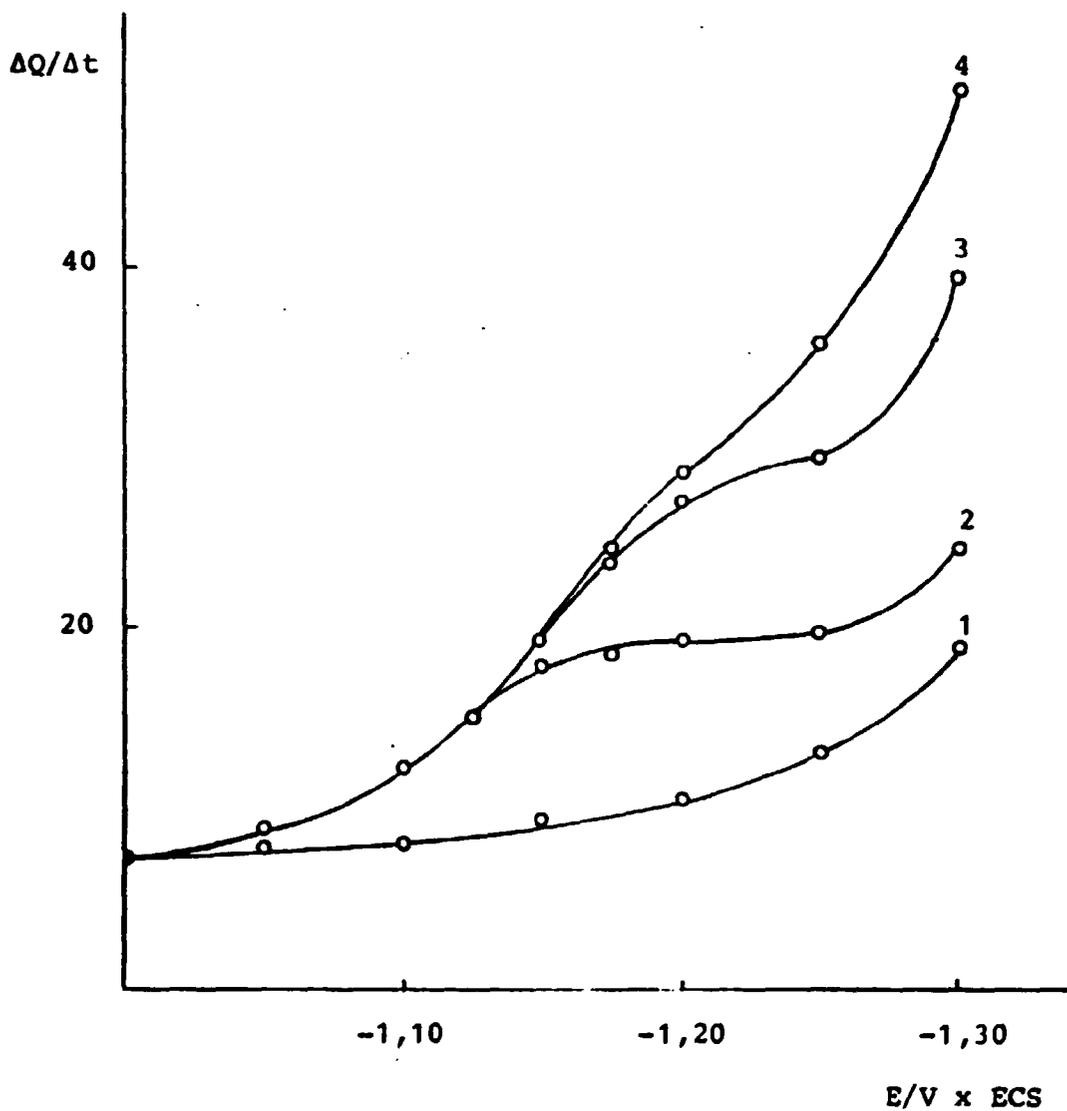


FIGURA 18 - Comportamento da onda catalítica do urânio em ácido fórmico 50 mM e concentrações crescentes de nitrato de lítio, observado pela cronocoulometria de degrau simples de potencial

(1) LiNO₃, 10 mM

(2) LiNO₃, 10 mM e $|U| = 4,2 \cdot 10^{-7}$ M

(3) LiNO₃, 15 mM e $|U| = 4,2 \cdot 10^{-7}$ M

(4) LiNO₃, 20 mM e $|U| = 4,2 \cdot 10^{-7}$ M

um procedimento de análise para o urânio, no qual, em medidas de rotina, fosse suficiente medir a corrente ou a carga num determinado potencial em função da concentração, houve a necessidade de escolher um potencial que representasse um compromisso entre os vários fatores envolvidos e assegurasse uma ampla faixa dinâmica ao método.

Para baixas concentrações de urânio, um dos fatores limitantes é a interferência da onda de redução do íon hidrogênio, que se torna menor em potenciais menos negativos.

Para se certificar melhor do potencial de medida escolhido (-1,15 V x ECS), efetuaram-se cronoamperogramas de soluções contendo $1 \cdot 10^{-6}$ M de urânio em ácido fórmico 50 mM e nitrato de lítio 10 mM, mantendo os potenciais constantes durante as medidas.

Na figura 19 têm-se os cronoamperogramas dos quais foram obtidos os valores de corrente em diferentes tempos de medida. Com esses novos valores de corrente reconstruíram-se os voltamogramas que constam da figura 20.

Com essa experiência verificou-se que o comportamento da onda se altera em função do tempo de medida, ou seja, há um deslocamento do $E_{1/2}$ para potenciais mais negativos à medida em que se utiliza de tempos cada vez mais longos de integração, com tendência desse $E_{1/2}$ se estabilizar em tempos suficientemente longos.

Verificou-se também que o patamar ou o pico de corrente observado nas técnicas nas quais se utiliza de tempos bastante curtos de medida (algumas dezenas de milisegundos), como na polarografia convencional, pulso normal ou diferencial acabam por se posicionarem em potenciais mais positivos que os correspondentes aos $E_{1/2}$ da curva i versus t obtida com tempos mais longos de medida.

Poder-se-ia assim supor que o potencial de -1,15 V x ECS escolhido para se efetuar as medidas de corrente no método proposto seria inconveniente, pois, no tempo de integração escolhido esse

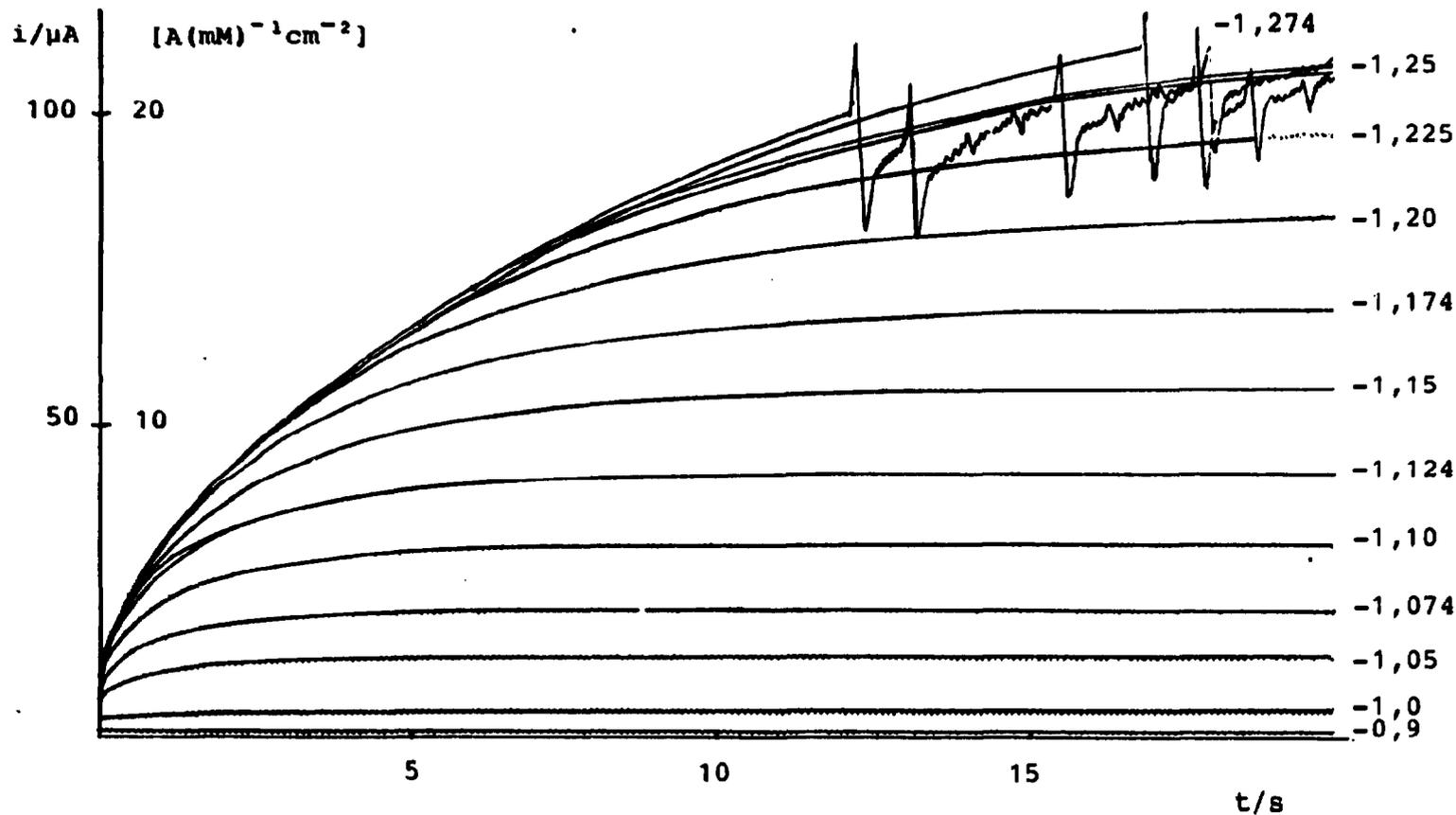


FIGURA 19 - Cronoamperogramas obtidos de solução contendo $|U| = 1 \cdot 10^{-6}$ M em ácido fórmico 50 mM e LiNO_3 , 10 mM nos potenciais indicados (V x ECS)

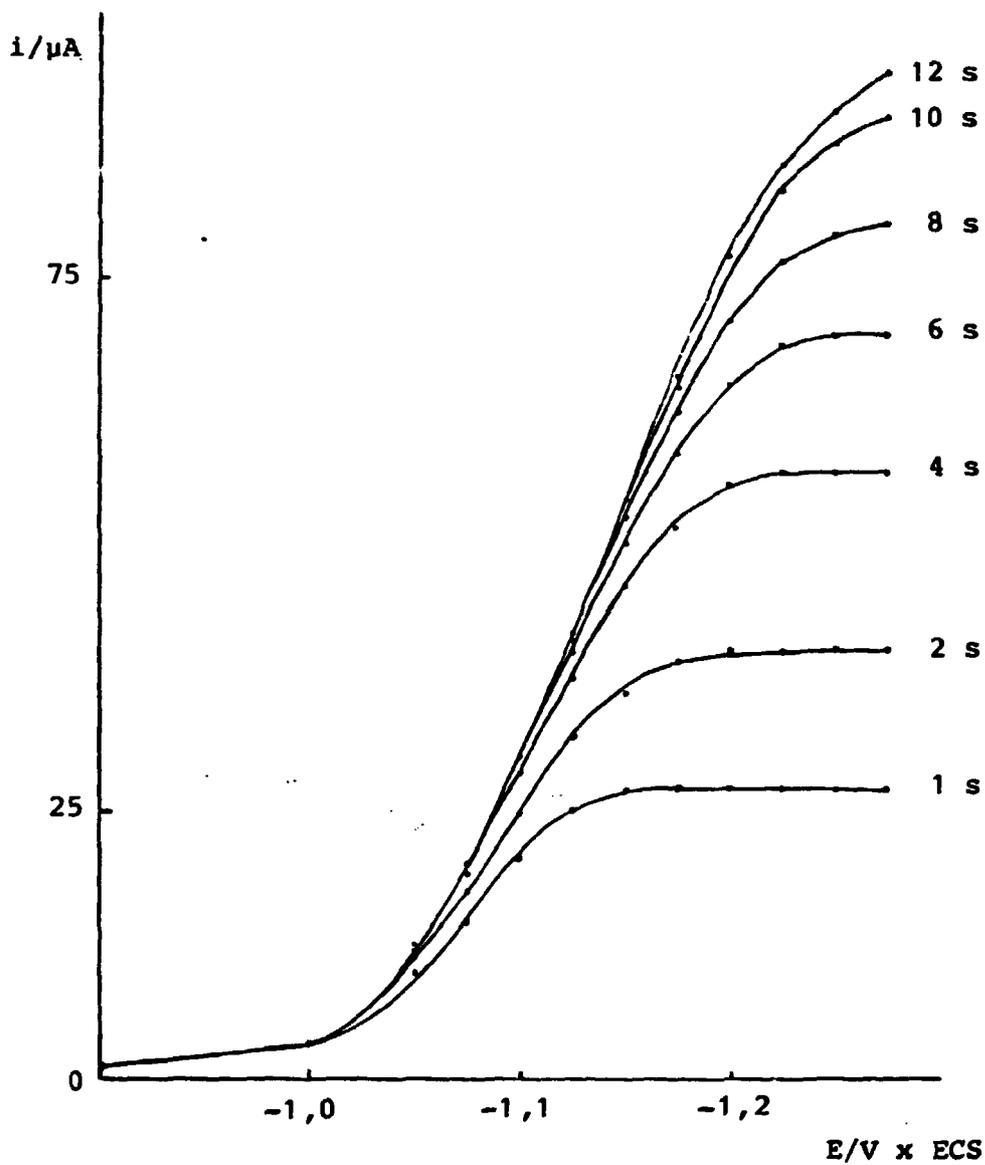


FIGURA 20 - Voltamogramas reconstruídos a partir dos valores de corrente referentes à figura 19 nos respectivos tempos de integração indicados

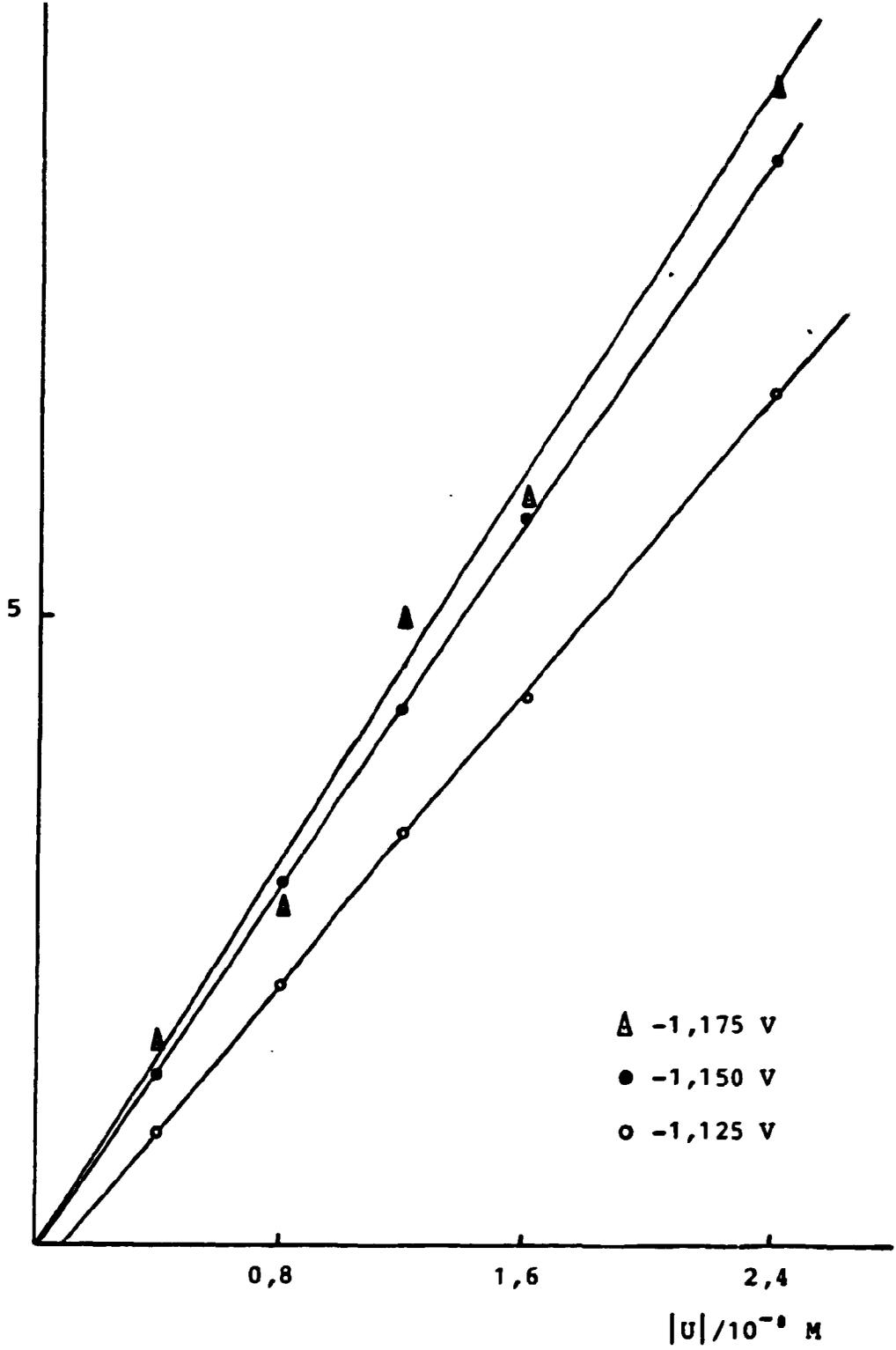


FIGURA 22 - Curvas padrão de urânio com corrente medida em três diferentes potenciais

$|\text{ác.fórmico}| = 50 \text{ mM}$

$|\text{LiNO}_3| = 10 \text{ mM}$

-1,175 V a corrente medida apresenta muita instabilidade, fato esse relacionado às oscilações já observadas para o potencial de -1,274 V x ECS da figura 19 e que muitas vezes surgem em potenciais menores.

Para concentrações de urânio não tão baixas observa-se certo deslocamento da onda no sentido negativo, de forma que o potencial de -1,15 V não corresponde necessariamente à corrente limite. Assim mesmo, obtêm-se boas retas de $\Delta Q / \Delta t$ versus concentração de urânio pelo menos até o limite experimentado de $3 \cdot 10^{-7}$ M. Uma maior dependência entre o coeficiente angular observado e pequenas variações do potencial aplicado não tem importância para adotar-se o método da adição de padrão para a determinação de urânio nas amostras.

IV.3.3 Influência da temperatura

É sabido que correntes catalíticas são mais sensíveis às variações de temperaturas que os processos governados por transporte difusional, sendo os coeficientes térmicos típicos da ordem de 4,6% / °C e 5,6% / °C, respectivamente para as reações Fe(III)/H₂O₂ e Mo(VI)/H₂O₂ (KOLTHOFF & PARRY, 1951 e 1951). Assim sendo, investigou-se o comportamento do sistema em estudo nas temperaturas de 25, 30 e 35°C, encontrando-se os resultados reunidos na figura 23 e tabela 5. O $E_{1/2}$ das ondas sofre ligeira antecipação com o aumento da temperatura enquanto a corrente limite apresenta considerável aumento.

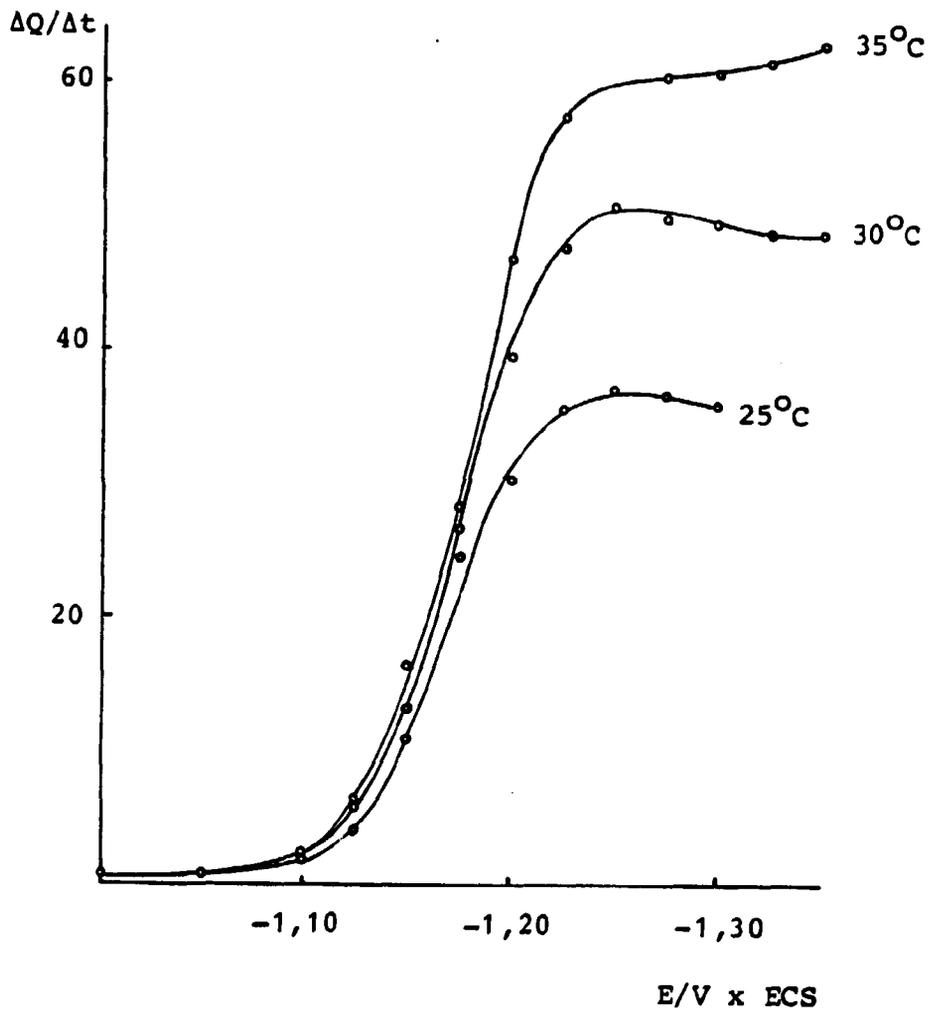


FIGURA 23 - Curva de corrente líquida (branco descontado) versus potencial para as temperaturas indicadas, sendo o eletrólito (ác.fórmico 50 mM e LiNO₃ 10 mM) e $|U| = 8,5 \cdot 10^{-7}$ M

TABELA 5 - Valores de corrente em função da temperatura medidos no potencial de -1,25 V x ECS, sendo o eletrólito ácido fórmico 50 mM e LiNO₃ 10 mM com |Urânio| igual a 8,5 10⁻⁷ M

| TEMPERATURA (°C) | CORRENTE (Δ Q/Δ t) |
|------------------|--------------------|
| 25 | 36,9 |
| 30 | 50,5 |
| 35 | 60,9 |

Com base nesses resultados, o coeficiente térmico foi calculado pela expressão apresentada por MEITES (1965):

$$C_T = \frac{2,303}{\Delta T} \log \frac{i_2}{i_1} \quad (21)$$

O valor médio encontrado foi de 5,0%/°C, comparável ao reportado para outras reações cinéticas como as citadas acima.

Apesar de se poder aumentar a sensibilidade do método proposto trabalhando em temperaturas mais elevadas, não necessariamente haverá uma melhora no limite de detecção, sendo que os inconvenientes resultantes da aplicação prática rotineira de tal procedimento justificam a opção pelo trabalho à temperatura ambiente do laboratório.

Embora a variação da temperatura possa afetar o coeficiente angular das curvas de calibração, não resultam erros nas determinações analíticas, uma vez que para estas se adotou (e se recomenda) o procedimento de adições padrão.

IV.3.4 Tempo de integração

Sendo muitas das experiências de medidas efetuadas através da cronocoulometria, houve a necessidade de se estabelecer não só um período de tempo durante o qual se efetuaria a integração da corrente, como também o tempo de repouso necessário para o restabelecimento do equilíbrio no sistema, após a geração da gota de mercúrio.

Aplicou-se então a cronocoulometria de degrau simples de potencial em soluções com concentrações crescentes de urânio a partir de $1 \cdot 10^{-9}$ M, mantendo-se constante o tempo após a geração da gota de mercúrio em 20 s no potencial inicial de 0 V x ECS. Integrou-se a corrente no potencial final de -1,15 V x ECS durante um período de 1 min e mediu-se a inclinação da curva $Q \times t$ para $t = 20$ (15 a 25 s) e 50 s (45 a 55 s) para cada concentração de urânio, representando os valores de corrente assim obtidos em função da concentração de urânio na figura 24.

Os valores representados na figura 24 indicam uma linearidade entre a corrente medida e a concentração de urânio (de $1 \cdot 10^{-9}$ a $3 \cdot 10^{-7}$ M), sendo que o tempo de integração (20 ou 50 s) não afeta os resultados. Isto era previsível com base na figura 19 pois, para -1,15 V a corrente catalítica permanece virtualmente constante a partir de 10 s.

Adotou-se então, nesta tese, o tempo de integração de 10 s por etapa quando as medidas foram efetuadas pela cronocoulometria de duplo degrau de potencial e 20 s quando se aplicava a de degrau simples de potencial. Apesar da curva de calibração da figura 24 não passar rigorosamente pela origem, deixando dúvidas com relação ao limite de detecção, nesta fase dos experimentos as medidas de coeficiente angular eram feitas manualmente nos gráficos de Q versus t e, em vista da simplicidade da instrumentação necessária (polarógrafo ou potenciostato mais integrador analógico ou digital), esse resultado pode ser considerado muito satisfatório.

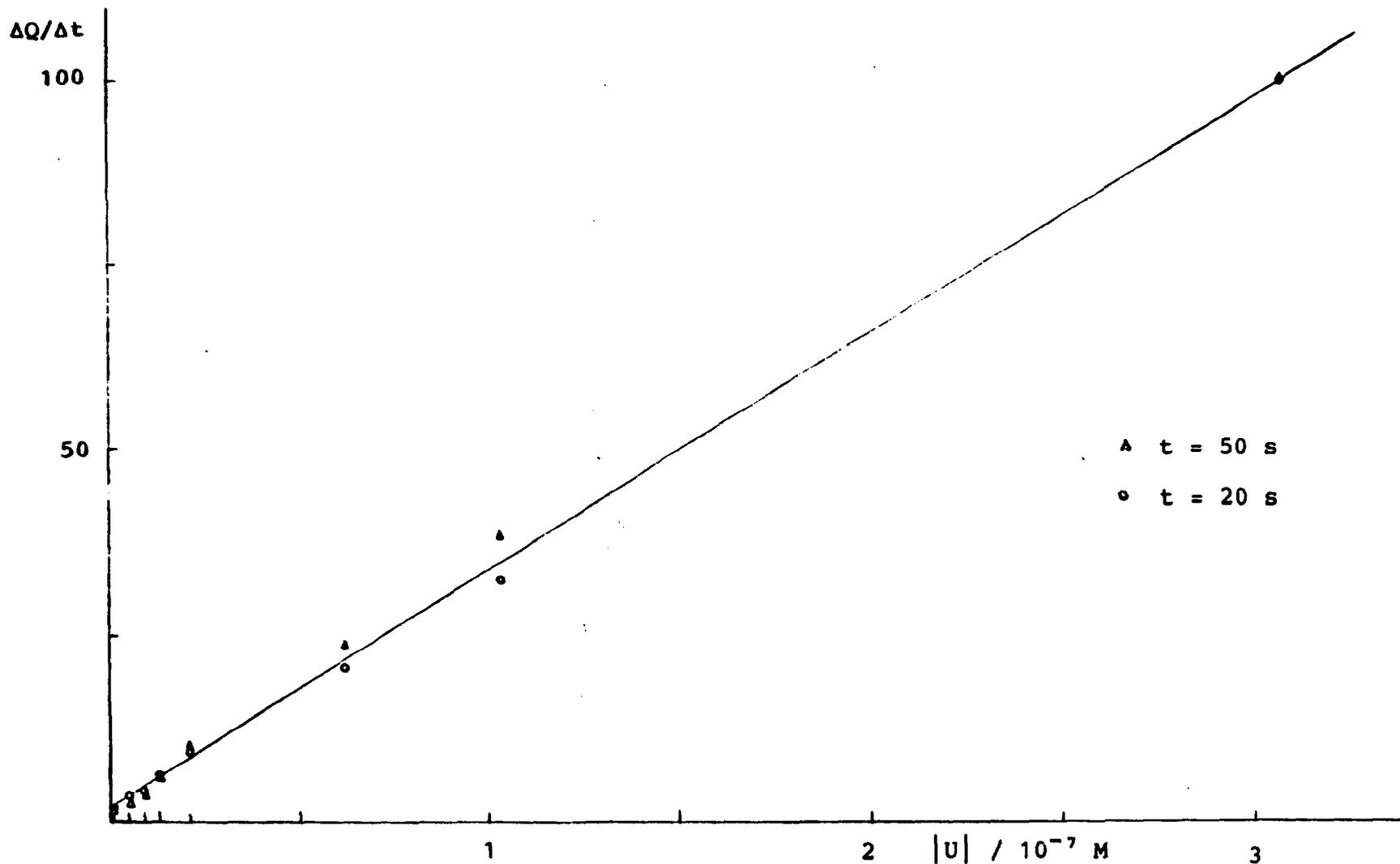


FIGURA 24 - Curva padrão obtida pela integração da corrente durante 20 e 50 s no potencial final de -1,15 V x ECS de soluções de ácido fórmico 50 mM e LiNO₃ 10 mM e concentrações crescentes de urânio

Posteriormente, o procedimento foi automatizado com auxílio do sistema descrito no item III.3 e os resultados ainda melhores serão apresentados mais à frente.

IV.4 ESTABELECIMENTO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO

Tendo estabelecido os diversos parâmetros com relação ao comportamento da redução catalítica do íon urânio na presença de nitrato, efetuaram-se as curvas de calibração usando as condições experimentais descritas na tabela 6.

TABELA 6 - Condições experimentais na obtenção da curva de calibração

| TÉCNICA | CRONOCULOMETRIA DE DEGRAU DUPLO DE POTENCIAL |
|---|--|
| Concentração de Urânio | $1 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ a $8 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ |
| Eletrólito | ácido fórmico 50 mM nitrato de lítio 10 mM |
| Potencial inicial | -0,80 V x ECS |
| Potencial final | -1,15 V x ECS |
| Tempo de espera no E_{inicial} | 20 segundos |
| Tempo integração por etapa | 10 segundos |
| Área do eletrodo | 0,0149 cm ² |
| Temperatura | 25°C |

Ao eletrólito adicionaram-se alíquotas de solução padrão de urânio obtendo soluções com concentração a partir de $1 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ em urânio. As correntes integradas líquidas medidas foram plotadas em função das concentrações de urânio adicionadas à célula, obtendo-se a curva da figura 25.

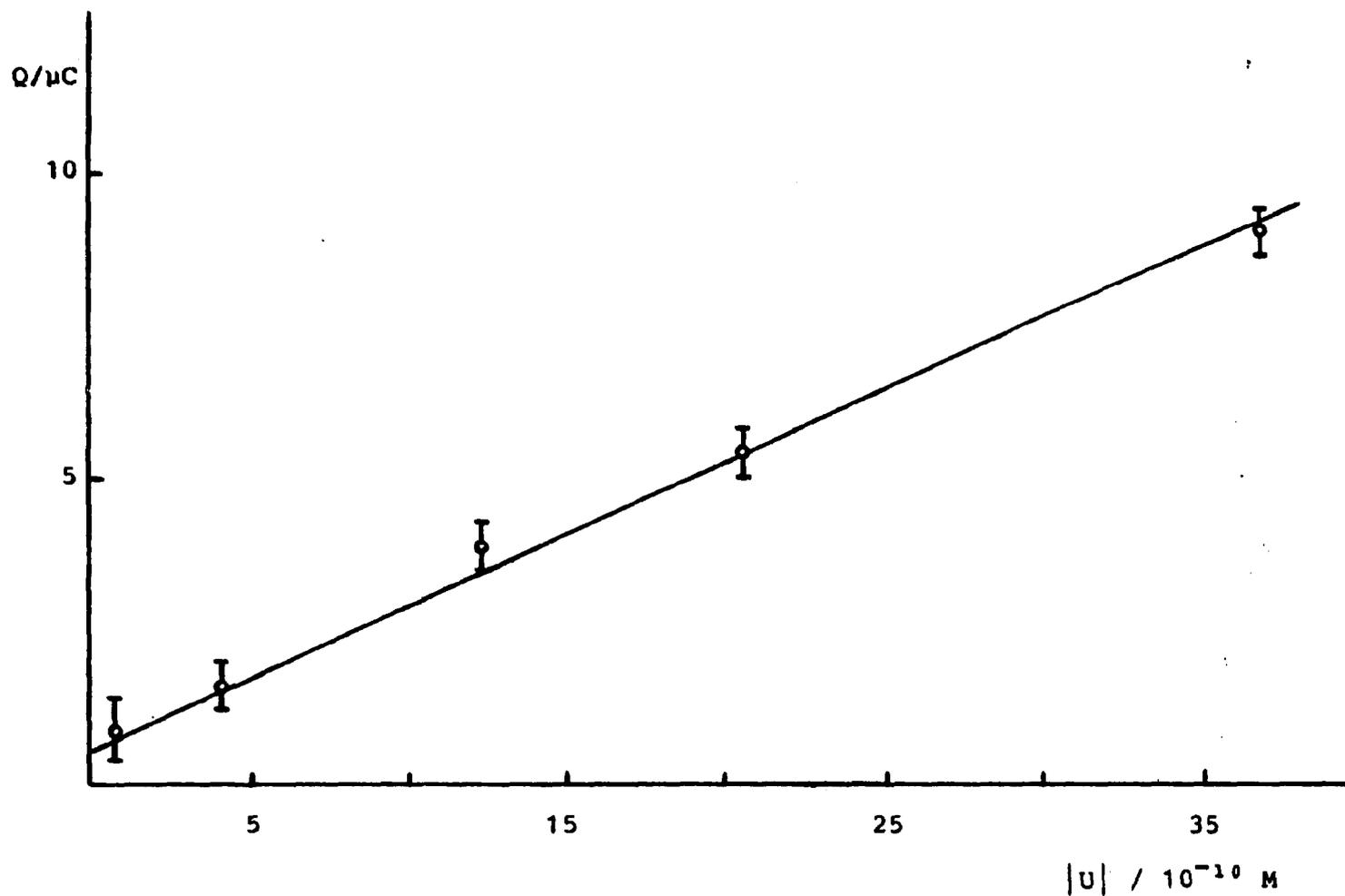


FIGURA 25 - Curva de calibração - Carga x concentração de urânio

As cargas foram obtidas a partir da integração das correntes durante um período de 10 s por etapa, conforme demonstrado pela figura 26.

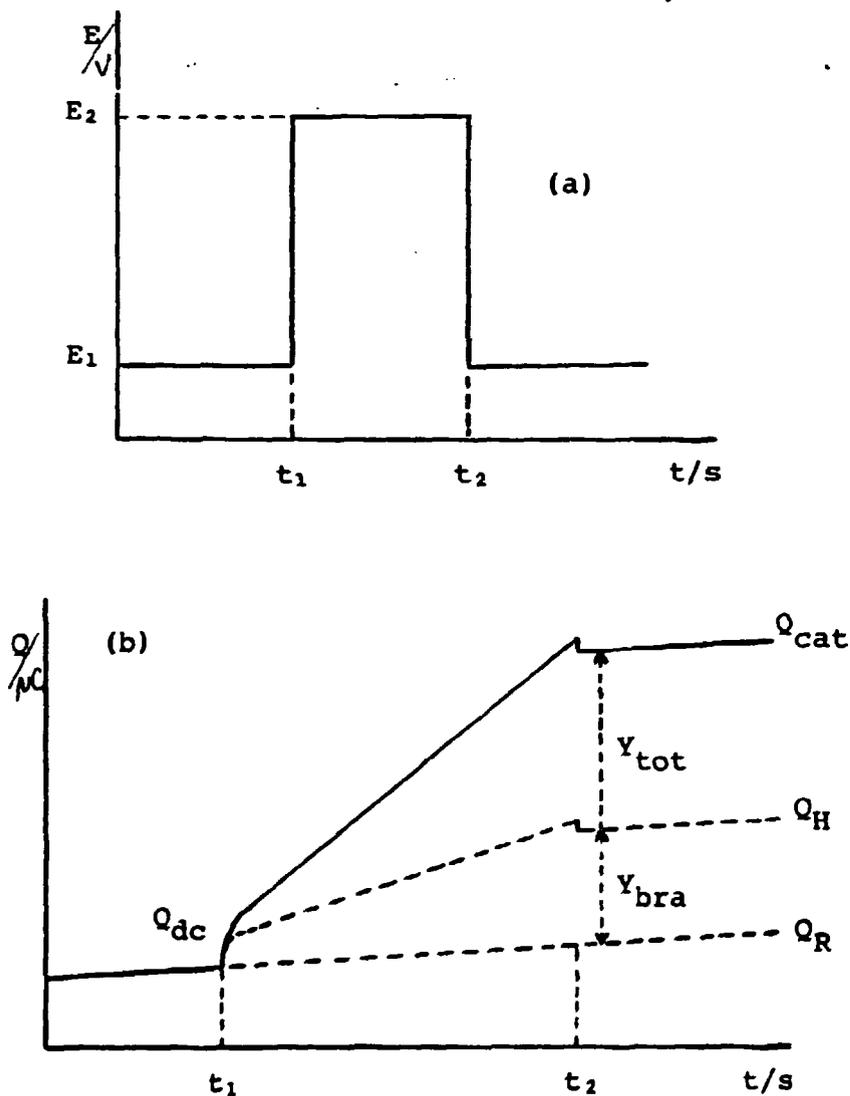


FIGURA 26 - Medida da carga no processo catalítico pela cronocoulometria,

onde: (a) excitação e (b) resposta

Q_{cat} = carga total correspondente à redução catalítica do urânio + Q_H + Q_R

Q_H = carga correspondente à redução do H^+ + Q_R

Q_R = carga correspondente à corrente residual

Q_{dc} = carga correspondente à dupla camada elétrica

Observa-se na figura 25 que há uma correspondência linear entre a carga líquida medida, com coeficiente angular de $0,2\mu\text{C mol}^{-1}\ell$ e a respectiva concentração de urânio entre $1 \cdot 10^{-10}$ M e $3,7 \cdot 10^{-9}$ M. A imprecisão das medidas é ao redor de 7% na concentração de $2,05 \cdot 10^{-9}$ M de urânio.

O limite de detecção calculado como três vezes o desvio padrão do branco é da ordem de $3 \cdot 10^{-10}$ M (o equivalente a 0,1 ppb). Isto significa um aumento de cerca de 300 vezes na sensibilidade se comparado com os procedimentos voltamétricos propostos para a determinação de urânio, utilizando a primeira onda de redução e de cerca de 10 vezes se comparado ao proposto por KEIL (1978), que se utiliza também da reação catalítica urânio/nitrato.

As técnicas voltamétricas são passíveis de melhorar a sua sensibilidade com a utilização do recurso da pré-concentração. Semelhante à técnica de redissolução anódica, há a possibilidade de se aumentar a concentração da espécie em estudo na superfície do eletrodo, seja devido às forças eletrostáticas seja pela formação de um filme de adsorção e posterior redução do íon ou ainda a adsorção de um complexo formado pelo íon de interesse e um composto adequadamente escolhido. A garantia da reprodutibilidade pode ser obtida pelo controle exato do tempo durante o qual se efetua essa pré-concentração, sempre nas mesmas condições.

Utilizando esses recursos de pré-concentração, diversos pesquisadores obtiveram aumentos de sensibilidade tanto na formação de complexos de urânio com catecol (LAM et al., 1983; VAN DEN BERG & HUANG, 1984) ou mordant blue (WANG & CADEI, 1987) e adsorção do urânio sobre o eletrodo de mercúrio e posterior redução como no recobrimento do eletrodo com substâncias tais como o óxido de tri-n-octilfosfina (IZUTSU et al., 1983; LUBERT et al., 1982; LEXA & STULIK, 1985) e 8-hidroxiquinoleína (VAN DEN BERG & NIMMO, 1987).

Como a adição de alguns complexantes capazes de induzir a

adsorção do urânio inibiu o processo catalítico, realizaram-se algumas experiências preliminares sem a adição de outros reagentes, variando o potencial no qual se mantém o eletrodo, com agitação da solução antes de passar para o potencial em que ocorre o processo catalítico. Para tanto, o aumento da concentração do urânio nas proximidades do eletrodo de mercúrio, decorrente da convecção da solução, ocasionaria o aparecimento de uma corrente adicional, melhorando assim a sensibilidade da técnica.

Cronocoulogramas de duplo degrau de potencial foram obtidos com uma solução contendo ácido fórmico 50 mM, nitrato de lítio 10 mM e nitrato de urânio $3,2 \cdot 10^{-10}$ M, consistindo o procedimento de pré-concentração em manter a agitação da solução durante diversos períodos de convecção uniforme mantida com agitador magnético, durante o qual conservou-se o borbulhamento com nitrogênio em diferentes potenciais iniciais. Os potenciais iniciais foram escolhidos estrategicamente de acordo com o polarograma completo do urânio, ou seja, no potencial $-0,1$ V x ECS, onde não se observa nenhuma corrente de redução proveniente da reação do urânio; $-0,45$ V x ECS, onde tem-se um patamar da corrente de redução de U(VI)/U(V); $-0,8$ V x ECS que corresponde ao pé da onda de redução catalítica U/NO $_3^-$, e ao início do patamar da onda da redução U(V)/U(IV) e finalmente em $-1,15$ V x ECS que corresponde ao potencial de corrente máxima da redução catalítica U/NO $_3^-$.

Mediu-se a carga líquida (carga da solução contendo o urânio menos a carga do branco) proveniente da integração da corrente. Três diferentes potenciais finais chegaram a ser examinados, a saber: $-1,10$ V, $-1,15$ V e $-1,20$ V x ECS.

Verificou-se que:

. Efetivamente há considerável aumento da corrente catalítica, obtendo-se os melhores resultados efetuando a pré-concentração em $-0,80$ V x ECS e integração no potencial $-1,15$ V x ECS.

. Uma hipótese para explicar o fenômeno da pré-concentração em $-0,8$ V x ECS seria a acumulação do urânio na forma de um filme de UO_2 , conforme a literatura (HEAL, 1944), que entretanto, não poderia ser facilmente reduzido no potencial de $-1,15$ V x ECS a U(III).

. À medida em que se aumenta o tempo de pré-concentração, a carga medida, na situação definida acima, também aumenta no intervalo de tempo zero a 2,5 min. A partir de aproximadamente 3 min, observou-se que a medida da carga apresenta uma pequena mas sistemática diminuição. Mesmo para 30 s de agitação já se observa um acréscimo considerável em relação ao tempo zero (onde não há agitação).

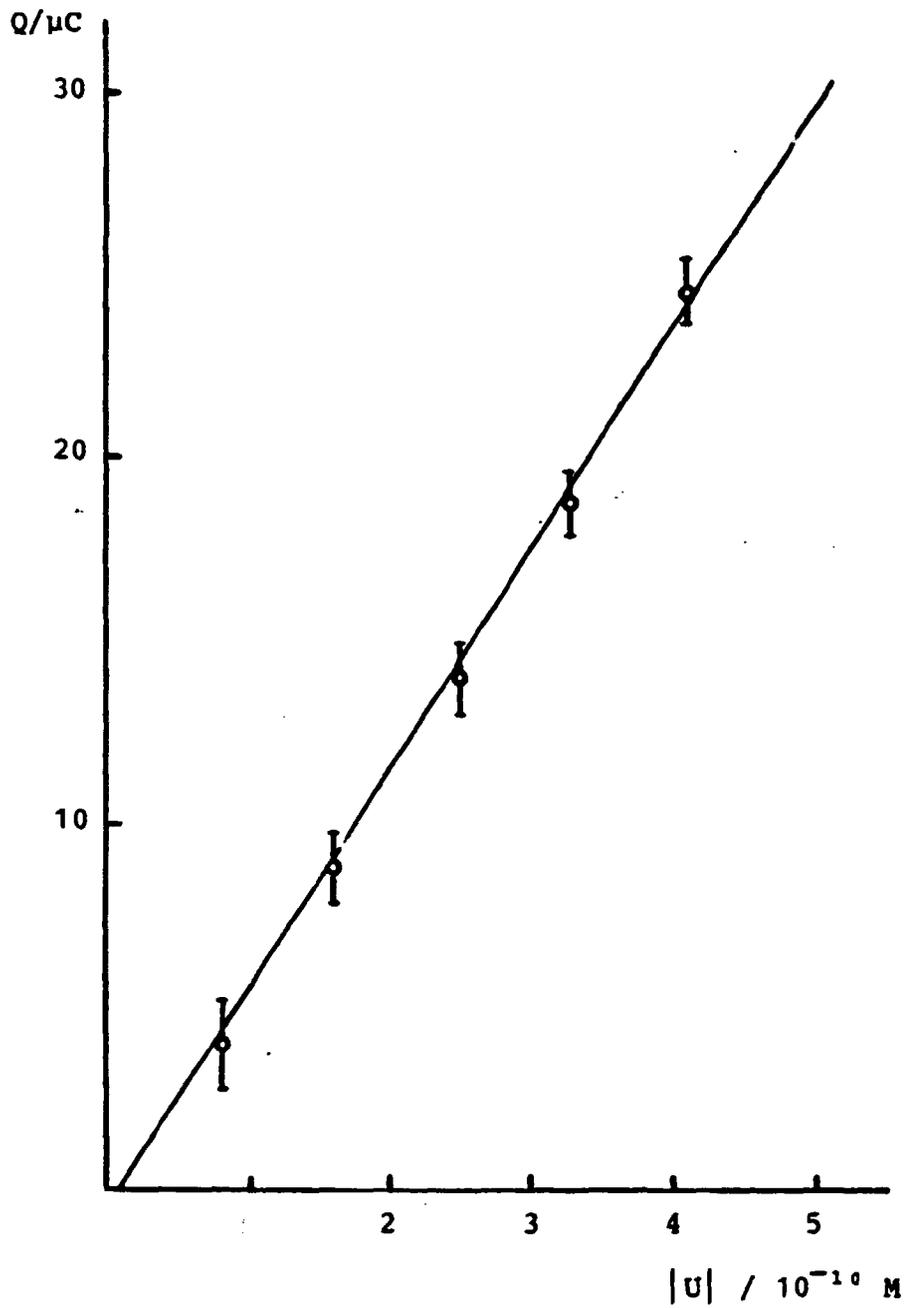
A partir desses resultados considerou-se que num tempo de agitação de 60 s pode-se obter um aumento de sensibilidade muito bom sem no entanto dispender um tempo muito longo na análise.

Assim, com as mesmas soluções de urânio, as mesmas concentrações da figura 25, mediu-se a corrente integrada após um período de 60 s no qual foi efetuado um procedimento de pré-concentração. Essa pré-concentração foi obtida por convecção uniforme da solução sendo o potencial mantido em $-0,80$ V x ECS e a integração da corrente foi efetuada no potencial final de $-1,15$ V x ECS.

Por esse procedimento obtiveram-se as medidas que estão representadas na figura 27, onde se observa que para concentrações inferiores a $5 \cdot 10^{-10}$ M há um aumento muito significativo da carga correspondente a essas baixas concentrações de urânio, melhorando bastante a sensibilidade do procedimento. O coeficiente angular, nesse caso é de $6,2 \mu C \text{ mol}^{-1} \ell$.

Nessas condições, o limite de detecção calculado como três vezes o desvio padrão do branco é da ordem de $3 \cdot 10^{-11}$ M (o equivalente a 10 ppt) de urânio.

Limites de detecção nessa ordem de grandeza foram obtido



**FIGURA 27 - Curva de calibração com pré-concentração
carga x concentração de urânio**

por técnica de traços de fissão (GUO et al., 1986). Limites inferiores a 10^{-11} M foram obtidos por técnica de fluorimetria com excitação por laser, sendo as amostras analisadas na forma de pastilhas (CHENG et al., 1986 e PERRY et al., 1981). Dessa forma os pesquisadores obtiveram limites de detecção de $2 \cdot 10^{-12}$ e $4 \cdot 10^{-14}$ M, respectivamente.

Possivelmente a pré-concentração efetuada nesta tese pode ser melhorada, associando procedimentos como os utilizados nas técnicas de voltametria, ou seja, com o uso de complexantes que aumentem a adsorção do composto formado sem, no entanto, inibir a reação catalítica urânio/nitrato.

No intervalo de concentração de $1,2 \cdot 10^{-9}$ a $8 \cdot 10^{-9}$ M, nas experiências efetuadas com pré-concentração verificou-se que há uma grande diferença na inclinação da curva de calibração, ou seja, o coeficiente angular da curva nessa faixa de concentração passa a $0,4 \mu\text{C mol}^{-1} \ell$.

Uma comparação dos procedimentos com e sem pré-concentração num mesmo intervalo de concentração de urânio pode ser verificada na figura 28, onde se observa que a partir de aproximadamente $1 \cdot 10^{-9}$ M de urânio, ambas as curvas de calibração apresentam inclinação similar. Este comportamento merece investigações adicionais mas deve estar relacionado à saturação do processo de pré-concentração.

IV.5 APLICAÇÃO DO MÉTODO ÀS AMOSTRAS NATURAIS

Duas amostras (feldspato e fosforita) estudadas nesta tese são minerais que foram anteriormente analisados por técnicas tais como: espectrometria de massa-diluição isotópica, fluorescência de raios-X e análise por ativação de neutrons epitérmicos (SHIHOMATSU, 1987) objetivando a determinação de urânio. São amostras que foram trituradas, homogeneizadas e distribuídas pela CNEN-Sede,

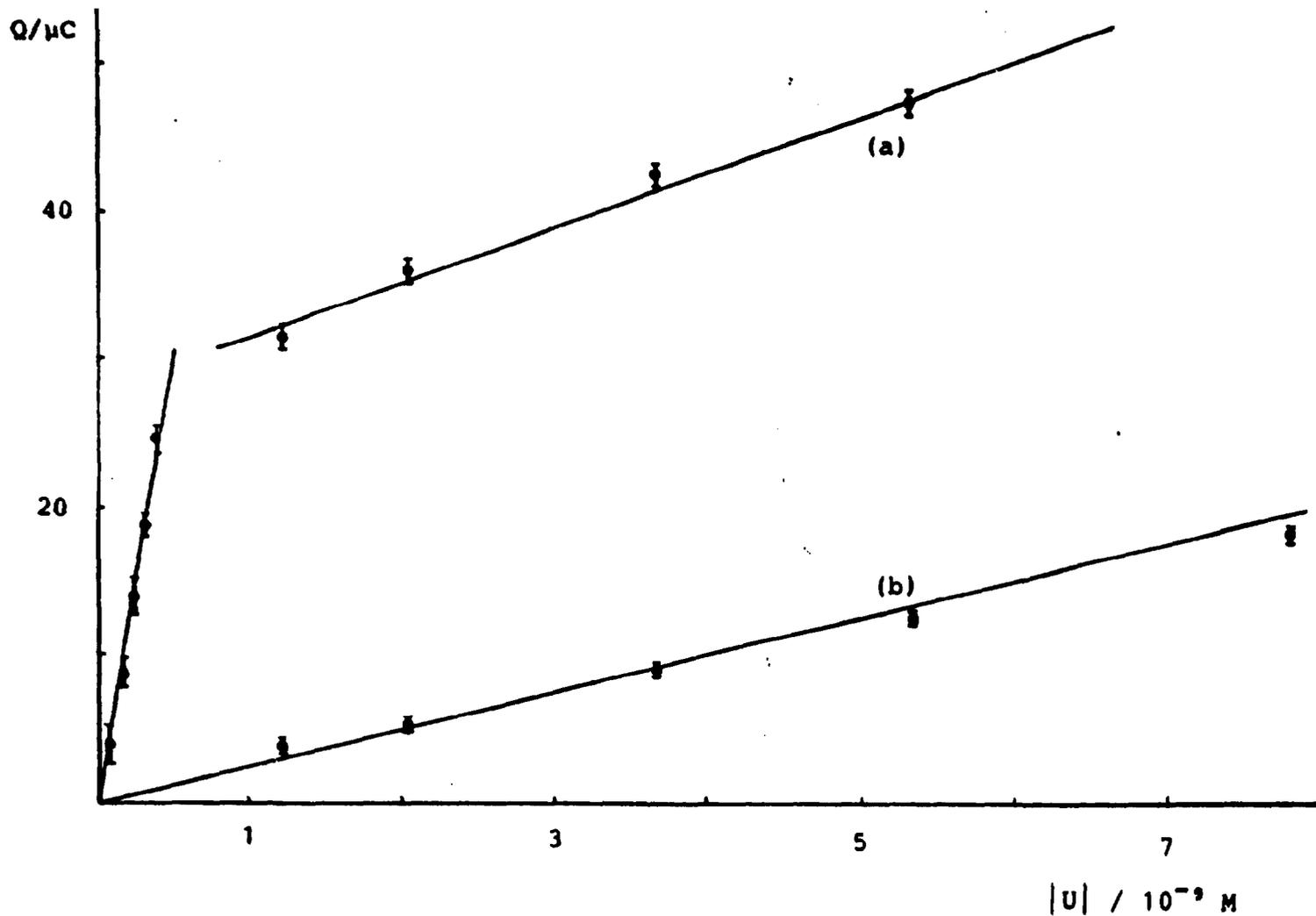


FIGURA 28 - Comparação das curvas de calibração (a) com e (b) sem pré-concentração de urânio

Rio de Janeiro. As demais são rochas graníticas (MU19A, MU19B e BJ2) que foram coletadas na região de Jequiê-BA e analisadas por ativação com neutrons epitérmicos (IYER et al., 1984).

O critério utilizado na escolha das amostras consistiu em cobrir uma ampla faixa de concentração de urânio a nível de traços. Infelizmente, só se pode encontrar materiais sólidos analisados por outras técnicas até o limite inferior de 2 ppm de urânio. Como limite superior, escolheu-se a concentração de 100 ppm, uma vez que as dificuldades analíticas diminuem e a diversidade de técnicas disponíveis aumentam para concentrações mais elevadas.

As amostras escolhidas constam da tabela 7, juntamente com as concentrações determinadas por outras técnicas.

TABELA 7 - Amostras e respectivos valores de concentração de urânio

| AMOSTRA | CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO (ppm) | | |
|-----------|------------------------------|---------|---------|
| | EM-DI (a) | FRX (b) | AAI (c) |
| Feldspato | 2,7 ± 0,5 | <5 | 2,21 |
| Fosforita | 103,1 ± 0,5 | 107 | 101 |
| MU19A | --- | --- | 5,9 |
| MU19B | --- | --- | 23,9 |
| BJ2 | --- | --- | 4,4 |

(a) Espectrometria de massa - diluição isotópica

(b) Fluorescência de Raios-X

(c) Análise por Ativação com Neutrons Epitérmicos

Em se tratando de amostras naturais sólidas (minérios e rochas) dois aspectos devem ser considerados.

O primeiro diz respeito à necessidade da decomposição da amostra e o segundo à presença de inúmeros íons interferentes que podem dificultar ou mesmo impossibilitar as análises. Embora o método proposto, combinando a onda catalítica com a cronocoulometria permita minimizar a interferência de espécies eletroativas que dão origem a processos controlados por difusão, há a necessidade de se efetuar procedimentos de separação química sempre que a amostra apresentar matriz complexa, com interferentes em potencial em concentrações várias ordens de grandeza acima das de urânio.

Para ilustrar este aspecto, o comportamento da onda catalítica urânio/nitrato foi então observado na presença de alguns íons que poderiam afetar o sistema, por apresentarem onda de redução muito próxima ou por promoverem também a redução catalítica de nitrato.

Para ressaltar o efeito dos interferentes e registrar mais rapidamente curvas completas utilizou-se da voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio, mantendo constante o eletrólito (ácido fórmico 50 mM e nitrato de lítio 10 mM) e a concentração de urânio ($1,2 \cdot 10^{-7}$ M). Verificou-se a influência de íons tais como vanádio, molibdênio, lantânio e cromo pois podem apresentar processo catalítico e zinco e níquel pois apresentam redução muito próxima da onda do urânio/nitrato.

Das figuras 29, 30 e 31 constam os referidos voltamogramas de onde se conclui que essas espécies interferem em maior ou menor extensão na determinação do urânio pela onda catalítica na presença de nitrato. Mesmo que esses íons não estejam presentes em concentrações expressivas nas amostras estudadas, poderá haver outros interferentes tornando necessária uma separação química.

Verificou-se também que ânions como tiocianato, fluoreto, oxalato, fosfato, citrato e tartarato e um oxidante como o peróxido de hidrogênio interferem significativamente. O oxalato e o fluoreto

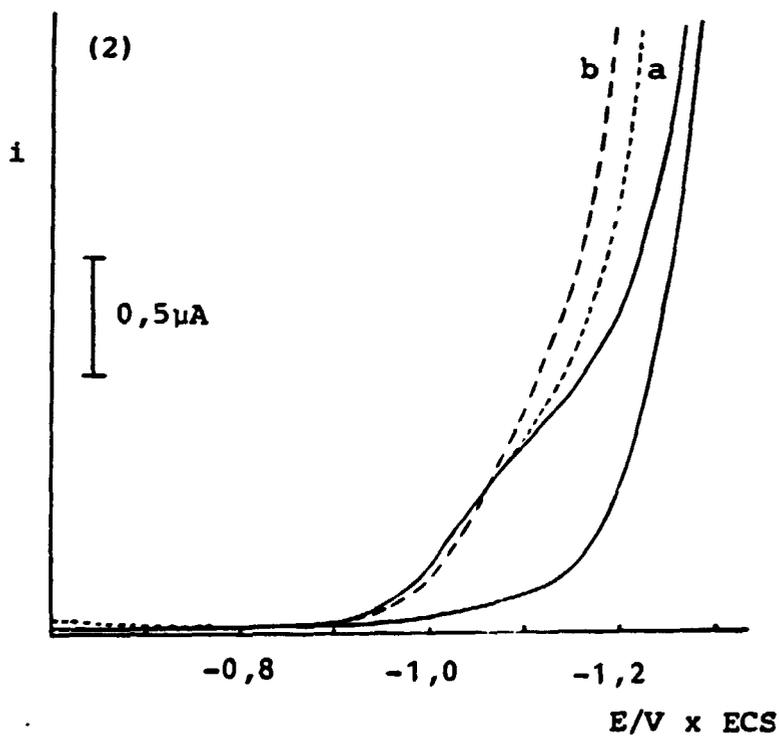
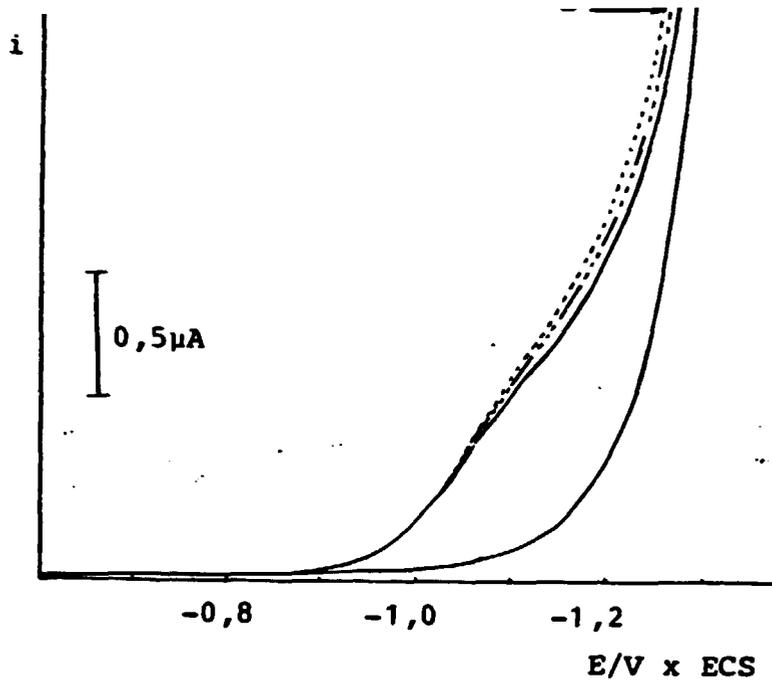


FIGURA 29 - Voltamogramas do eletrólito (ác. fórmico 50mM e LiNO₃, 10mM), urânio ($1,2 \cdot 10^{-7}$ M) e adição de (1a) vanádio $1,0 \cdot 10^{-6}$ M, (1b) vanádio $1,8 \cdot 10^{-5}$ M, (2a) molibdênio $7,0 \cdot 10^{-7}$ M e 2(b) molibdênio $2,1 \cdot 10^{-6}$ M

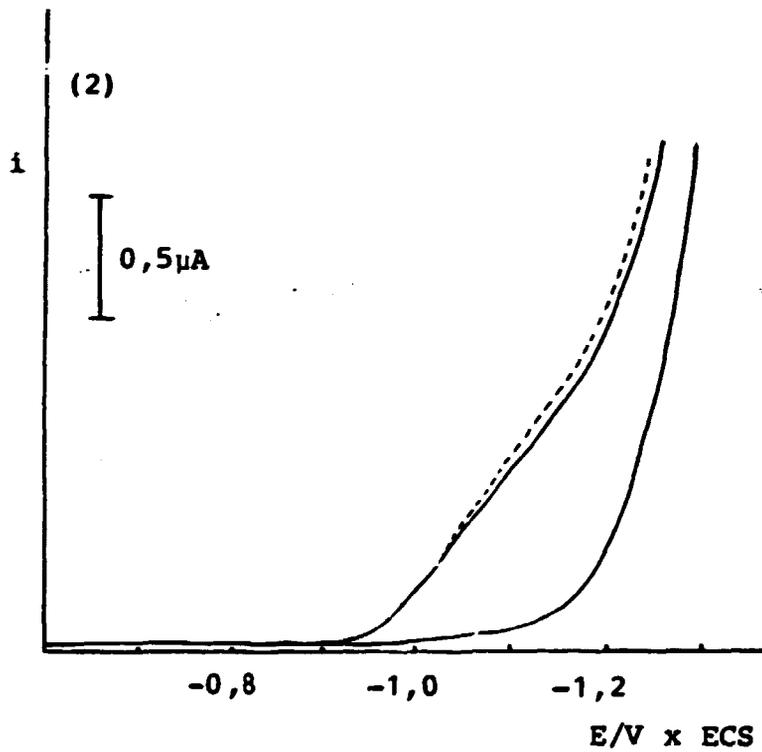
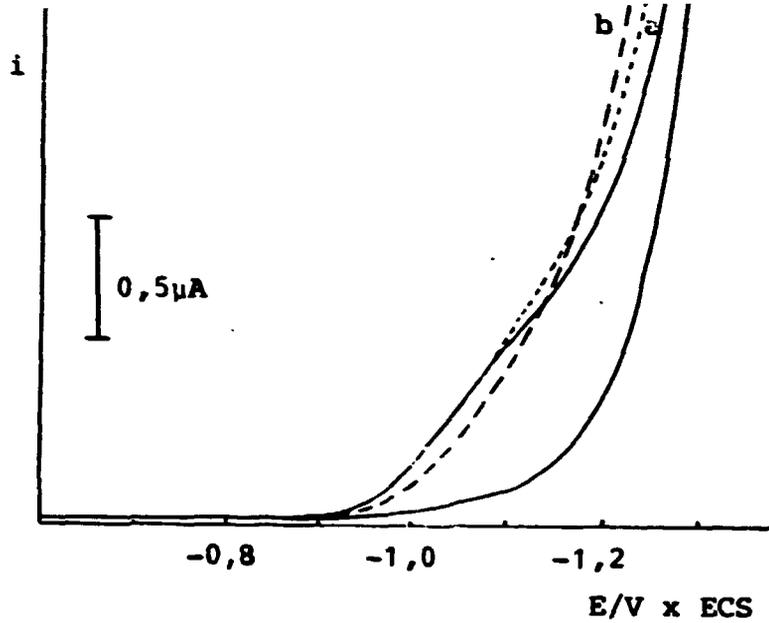


FIGURA 30 - Voltamogramas do eletrólito (ác. fórmico 50mM e LiNO_3 , 10mM), urânio ($1,2 \cdot 10^{-7}$ M) e adição de (1a) lantânio $7,2 \cdot 10^{-7}$ M, (1b) lantânio $2,9 \cdot 10^{-6}$ M e (2) cromo (III) $1,7 \cdot 10^{-5}$ M

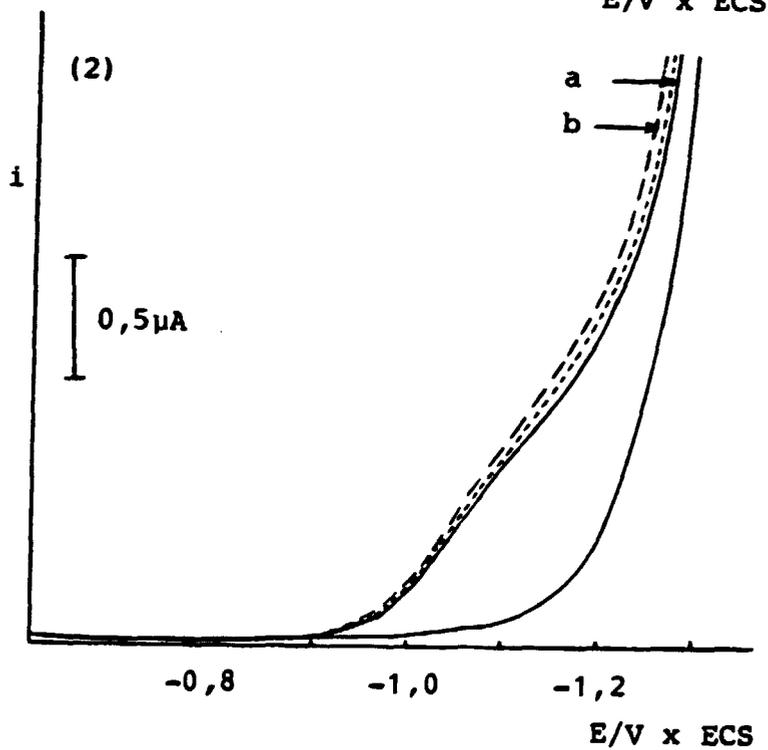
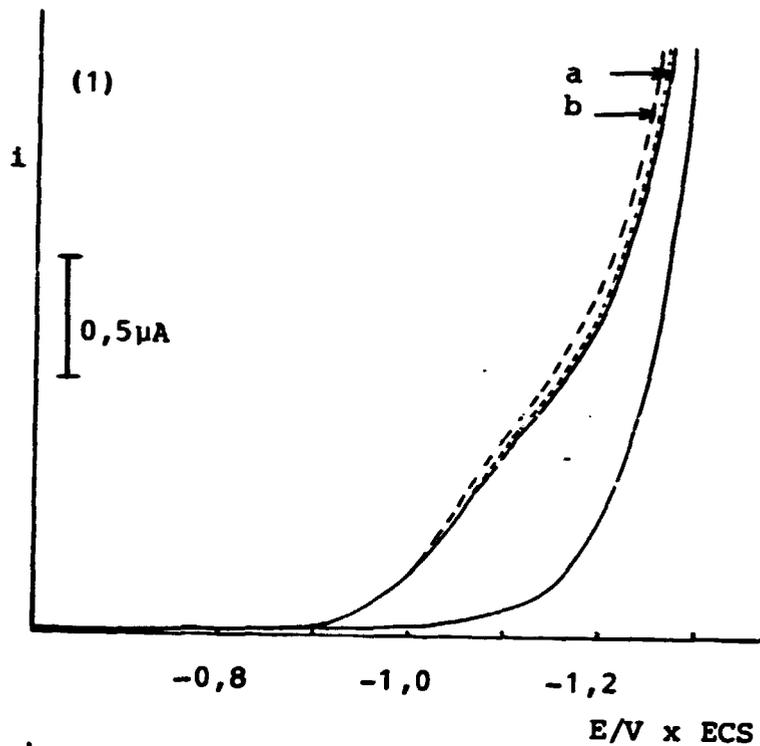


FIGURA 31 - Voltamogramas do eletrólito (ác. fórmico 50mM e LiNO_3 , 10mM), urânio ($1,2 \cdot 10^{-7}$ M) e adição de (1a) níquel $6,6 \cdot 10^{-7}$ M, (1b) níquel $6,3 \cdot 10^{-6}$ M, (2a) zinco $6,1 \cdot 10^{-7}$ M e (2b) zinco $5,5 \cdot 10^{-6}$ M

interferem a ponto de suprimir quase totalmente a onda catalítica do nitrato/urânio sendo que o oxalato afeta mais intensamente se comparando numa mesma ordem de grandeza de concentração em relação ao urânio.

Nas figuras 32 e 33 têm-se os voltamogramas de uma solução de ácido fórmico 50 mM e nitrato de lítio 10 mM contendo $[U] = 3,0 \cdot 10^{-7}$ M com adição separadamente de fluoreto de sódio, oxalato de potássio, peróxido de hidrogênio e tiocianato de potássio em concentração muito maiores.

As constantes de estabilidade ($\log K$) de alguns compostos de urânio [não disponíveis para U(IV) e U(III)] e esses ligantes (KOTRLY & SUCHA, 1985), contidas na tabela 8 indicam que o complexo formado entre urânio e oxalato é relativamente mais forte que os demais, sendo o oxalato um seqüestrante do urânio, impedindo a sua participação na reação catalítica. Embora na literatura pertinente haja referência de que o ácido oxálico ou o glioxílico sejam, em determinadas condições, cataliticamente reduzidos por urânio (NIKOLAEVA et al., 1979), observou-se que, nas condições utilizadas nesta tese, o oxalato age ao contrário, ou seja, inibe quase totalmente a reação catalítica.

TABELA 8 - Valores das constantes de estabilidade (KOTRLY & SUCHA, 1985) dos complexos de urânio com alguns ligantes, onde o número entre parêntese indica a força iônica

| LIGANTE | $\log K_1$ | |
|------------|------------|-------|
| Fluoreto | 4,3 | (0,5) |
| Oxalato | 5,99 | (1,0) |
| Tiocianato | 0,93 | (0) |

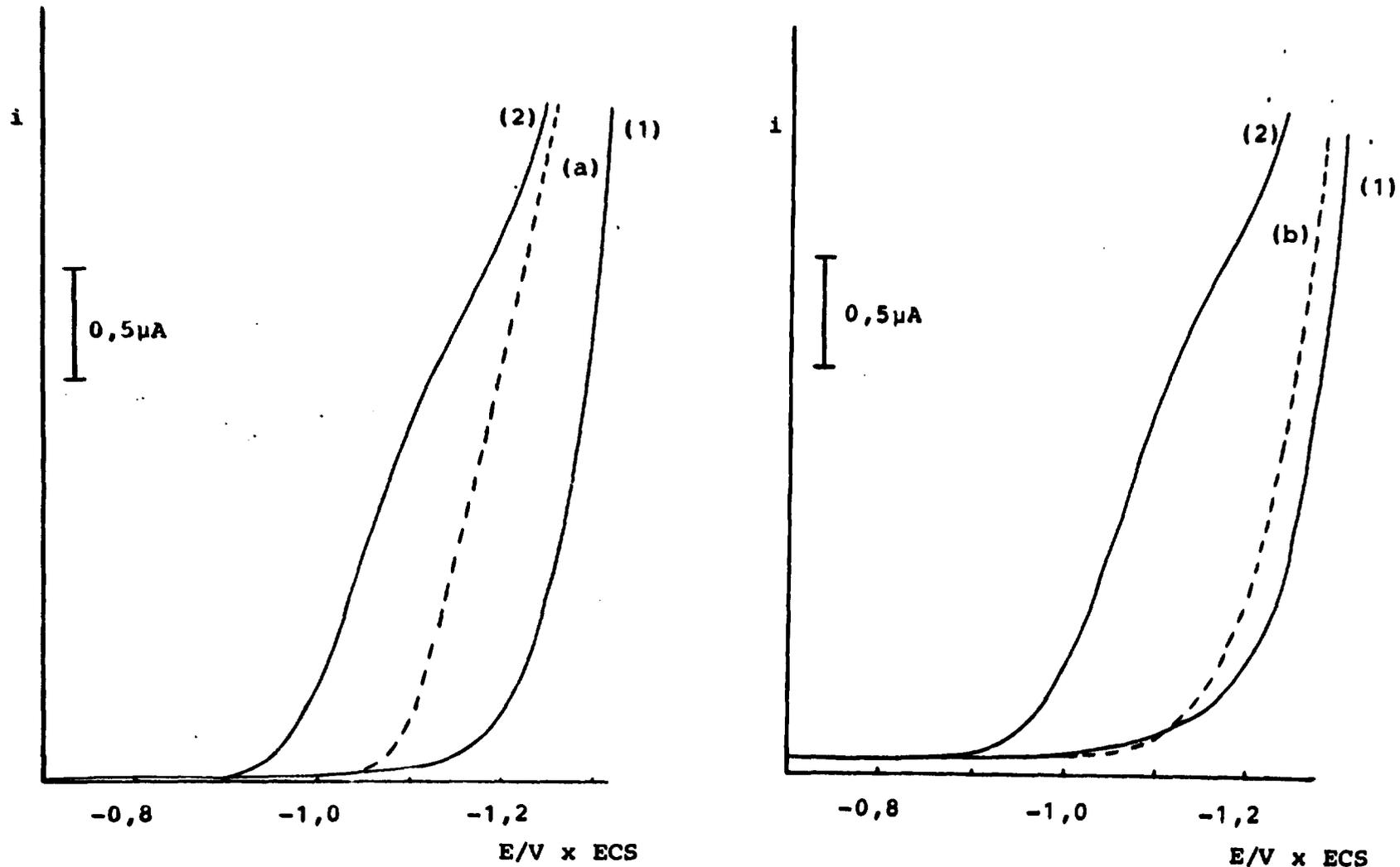


FIGURA 32 - Voltamogramas (EGPM) de (1) solução de ácido fórmico 50mM e $LiNO_3$ 10mM; (2) adição de $|U| = 3,0 \cdot 10^{-7} M$ e adição de (a) $NaF = 1,7 \cdot 10^{-4} M$ e (b) $K_2C_2O_4 = 1 \cdot 10^{-4} M$

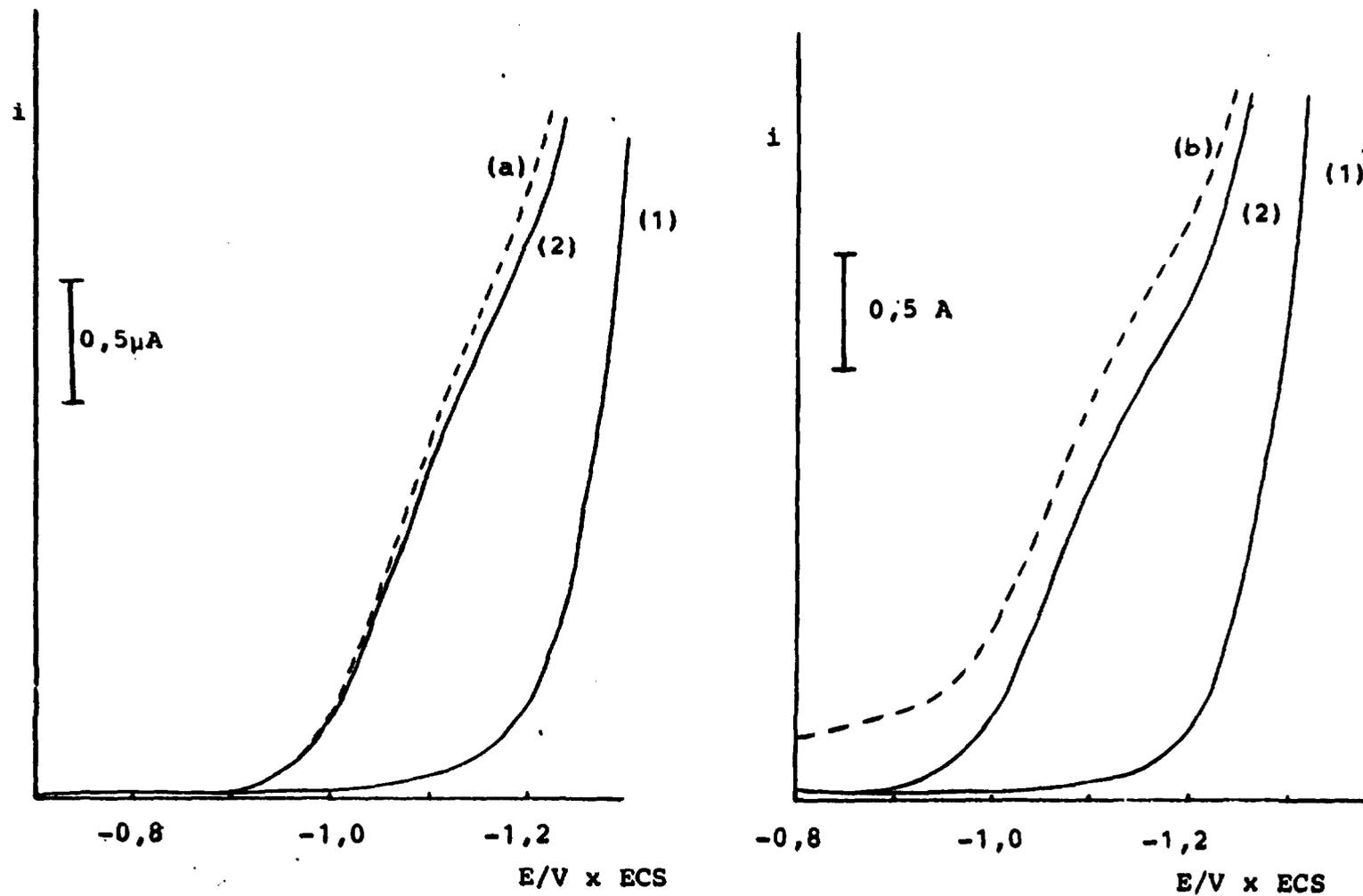


FIGURA 33 - Voltamogramas (EGPM) de (1) solução de ácido fórmico 50mM e LiNO₃ 10mM; (2) adição de U = 3,0 10⁻⁷ M e adição de (a) KSCN 1 10⁻⁴ M e (b) H₂O₂ 1 10⁻⁴ M

Este é um fato que pode ser observado na figura 34, onde têm-se os voltamogramas de uma solução de ácido fórmico 50 mM, nitrato de lítio 10 mM e $|U| = 3,0 \cdot 10^{-7}$ M e os correspondentes às sucessivas adições de oxalato de potássio desde concentração de $1 \cdot 10^{-8}$ M a $1 \cdot 10^{-3}$ M. Verifica-se que com a concentração máxima estudada de oxalato (relação oxalato/urânio = $3,3 \cdot 10^3$) há praticamente a total eliminação da onda catalítica.

Embora a estabilidade do peróxido de urânio seja apreciável ($\log K_1$ aparente = 4,71 em meio alcalino) a sua interferência parece se resumir ao fato do peróxido de hidrogênio ser uma substância eletroativa nesse intervalo de potencial, ou seja, a onda catalítica é aumentada pela corrente de redução do próprio peróxido de hidrogênio, de forma aditiva. A interferência do tiocianato é pequena e pode estar relacionada à adsorção preferencial do complexo urânio/tiocianato, aumentando a concentração de urânio na superfície do eletrodo.

Um estudo mais completo de outros interferentes não foi realizado, uma vez que a necessidade de separação prévia ficou demonstrado e outros autores já verificaram que, mediante a extração líquido líquido, se consegue resultados satisfatórios para grande número de espécies interferentes.

Passou-se, pois, a investigar o procedimento de extração mais adequado, dando atenção também ao procedimento de decomposição ou "abertura" de amostras sólidas. Este aspecto será tratado antes, seguindo a ordem natural das atividades requeridas no procedimento completo de análise.

Os procedimentos de separação química, de análise cronocoulométrica e os resultados obtidos serão apresentados posteriormente.

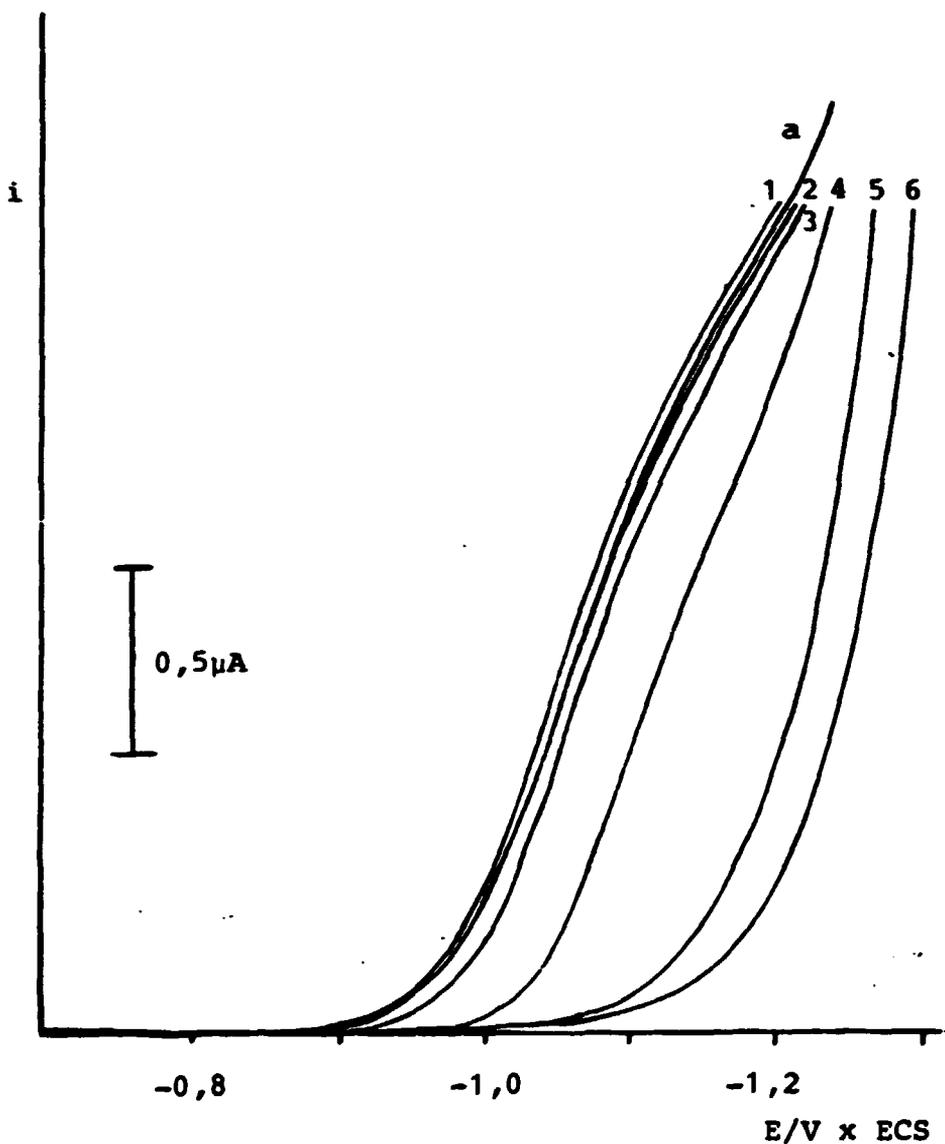


FIGURA 34 - Voltamogramas (EGPM) de (a) solução de ácido fórmico 50mM, nitrato de lítio 10mM e $|U| = 3,0 \cdot 10^{-7}$ M e os correspondentes às adições de oxalato de potássio (1) a (6), respectivamente $1 \cdot 10^{-8}$, $1 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ e $1 \cdot 10^{-3}$ M

IV.5.1 Decomposição das amostras

A etapa de decomposição de materiais sólidos naturais para a determinação do urânio, envolve o ataque da amostra por misturas de ácido fluorídrico e ácido nítrico. A execução dessa etapa na pressão ambiente é muito lenta e requer um consumo muito alto de reagentes (KAMATA et al., 1987). Esse procedimento foi então substituído por uma técnica onde se executa a dissolução das amostras a quente, num reator constituído de um bêquer de PTFE hermeticamente fechado, colocado no interior de uma carcaça de aço (PATCHETT & TATSUMOTO, 1980), ilustrado pela figura 35.

Esse método de dissolução de minerais para a determinação de urânio foi aplicado também para técnicas de análise tais como: espectrometria de massa com fonte de plasma (SM/ICP) (BOOMER & POWELL, 1987), fluorimetria por laser (MINH & VESELSKY, 1988) e espectrometria de massa-diluição isotópica (SHIHOMATSU, 1987).

Nesta tese as amostras foram submetidas primeiramente ao procedimento de dissolução descrito abaixo e mostrado esquematicamente na figura 36 e posteriormente a uma separação química do urânio.

As amostras foram mantidas em estufa em 100°C durante uma hora, esfriadas em dessecador e posteriormente pesadas. Essa etapa foi repetida até que o peso se mantivesse constante e assim foi feito com o objetivo de se eliminar a umidade ambiental existente nas amostras.

Pesaram-se exatamente cerca de 500 mg de amostra, em cápsulas de porcelana e estas foram mantidas em mufla durante duas horas em 480 - 500°C para a eliminação de compostos orgânicos que porventura houvesse nas amostras. Essa etapa foi efetuada preliminarmente pois por calcinação é mais rápida a decomposição de compostos de carbono que a eliminação desses materiais por reagentes químicos fortemente oxidantes.

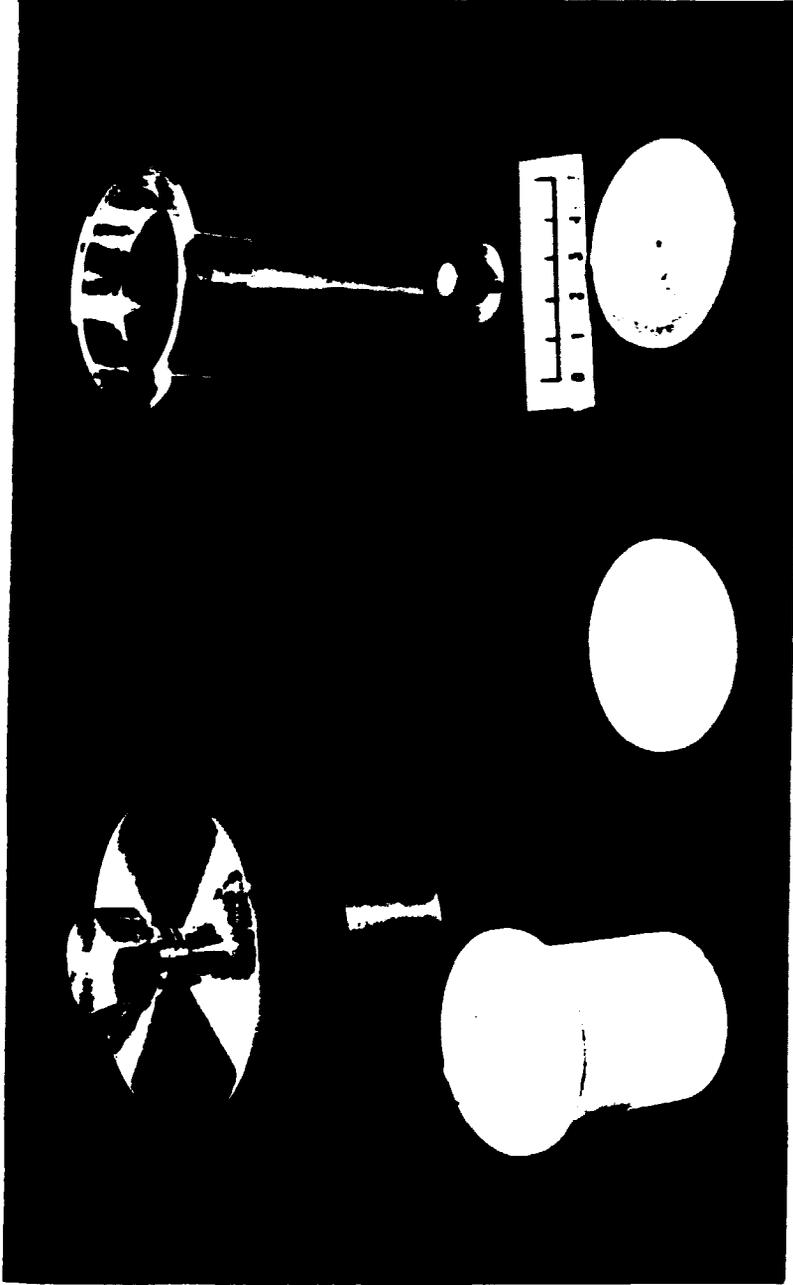


FIGURA 35 - Bomba de pressão para dissolução de amostras

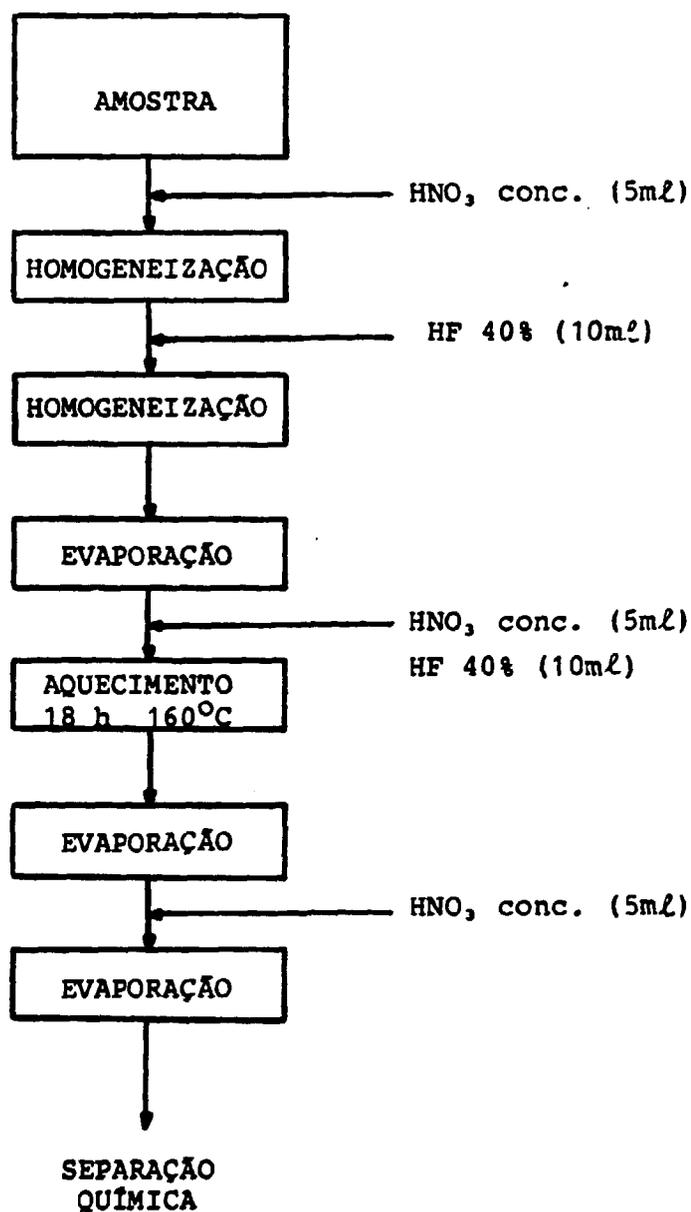


FIGURA 36 - Esquema do procedimento químico de dissolução

Após o resfriamento, as amostras foram quantitativamente transferidas para um bēquer de PTFE com tampa. A cāpsula de porcelana foi lavada com pequenas alīquotas de ácido nītrico concentrado e estas adicionadas ao bēquer de PTFE.

Adicionaram-se à amostra 5ml de ácido nītrico concentrado obtendo-se uma perfeita homogeneizaçāo da mistura pelo uso de um aparelho de ultrassom durante 30 s. Adicionaram-se, da mesma forma, 10ml de ácido fluorīdrico 40%, mantendo-a 30 min sob ultrassom. A adiçāo separadamente de ácido nītrico e de ácido fluorīdrico possibilita um primeiro ataque do ácido nītrico à amostra, dificultando assim a formaçāo de fluoretos insolūveis.

Evaporou-se essa mistura em chapa de aquecimento e novas adiçōes de ácido nītrico e fluorīdrico com iguais volumes e concentraçōes foram efetuadas.

O bēquer de PTFE foi fechado, colocado no interior da carcaça de aço, que foi igualmente fechada e levada à estufa onde permaneceu em 160°C durante 18 horas.

Após o resfriamento, a carcaça foi aberta e a amostra evaporada em chapa elētrica. Adicionaram-se mais 5ml de ácido nītrico concentrado à amostra e evaporou-se novamente. Esta ūltima adiçāo de ácido nītrico possibilita a total eliminaçāo do HF contido na amostra.

O resīduo foi dissolvido em ácido nītrico 6 M antes de executar a etapa de separaçāo quīmica que serā descrita no prōximo ítem.

IV.5.2 Procedimentos de separaçāo quīmica

Entre os cuidados especiais que sāo envolvidos pela anālise de traços um dos mais importantes é o que trata da separaçāo quīmica do elemento traço dos elementos interferentes.

MIZUIKE (1965) aborda detalhadamente este assunto fazendo

sinônimos os termos "separação" e "pré-concentração". Adota-se, nesta tese, o primeiro termo como técnica de isolamento do elemento traço de uma matriz antes de se aplicar o procedimento de medida da sua concentração e o termo pré-concentração é reservado para o ato propriamente dito durante a aplicação do procedimento de medida.

Os métodos de separação e determinação são geralmente combinados de forma a otimizar os resultados dos processos analíticos. Esta combinação não é simplesmente a junção de duas técnicas experimentais mas sim um perfeito ajustamento dos procedimentos com o objetivo de se obter destes o resultado afetado da menor imprecisão possível (ZOLOTOV, 1978; JACKWERTH et al., 1979).

Na polarografia, embora seja freqüentemente possível a eliminação do efeito de interferentes pela escolha adequada do eletrólito de suporte (formação de complexos, mudanças de pH, etc) às vezes é inevitável uma separação prévia da espécie a ser determinada, principalmente em se tratando de amostra natural, cuja complexa composição química dificilmente pode ser antecipadamente conhecida, e na qual se deseja determinar um constituinte a nível de traços. Naturalmente, todos os processos de separação da química analítica clássica são aplicáveis à análise polarográfica, a saber: técnica de precipitação, extração líquido líquido, técnica de troca iônica e separação eletrolítica, para citar somente as mais freqüentemente utilizadas.

Juntamente com os demais actinídeos (KORKISCH, 1969; SCHULTZ & HORWITZ, 1986) o urânio é mais freqüentemente separado através de técnicas baseadas na troca iônica e extração líquido líquido.

Várias das técnicas analíticas que apresentam alta sensibilidade para o urânio utilizam-se da troca iônica para a sua separação química prévia. Na fluorimetria usa-se a resina aniônica (BOASE & FOREMAN, 1961) obtendo uma recuperação de 99% para 0,1µg

de urânio adicionado à coluna, na ausência de outros cátions. Esse percentual diminui para 90 - 96% quando o urânio está misturado ao ferro, alumínio e plutônio na quantidade de alguns miligramas de cada elemento para 0,1µg de urânio.

KORKISCH et al. (1958 e 1958) e JANGG et al. (1959) separaram o urânio de materiais naturais com resina aniônica fortemente básica, obtendo excelentes resultados na determinação de urânio tanto por fluorimetria como por polarografia. Águas naturais foram analisadas por ativação de neutrons e por espectrofotometria após a separação do urânio por troca iônica (BRITS & SMIT, 1977; KURODA et al., 1987) sendo que os primeiros autores determinaram o teor de urânio pela ativação da própria resina, utilizando-a, nesse caso, também como seu suporte e os últimos utilizaram o íon azoteto para melhorar a adsorção do urânio pela resina.

A extração líquido líquido do urânio com posterior análise instrumental foi objeto de estudo de muitos pesquisadores. O óxido de trifenilarsina em clorofórmio (KEIL, 1978) foi usado com muito sucesso na determinação do urânio por polarografia de pulso diferencial de amostras naturais após a sua reversão para a fase aquosa com carbonato de sódio. A 2-tenoiltrifluoracetona diluída em benzeno foi usada na separação de tório e urânio em cinzas (KAMATA et al., 1987) e após a sua reversão com ácido nítrico diluído foi determinado por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma, com sensibilidade da ordem de 20µg/l. A separação do urânio por tri-n-octilamina diluída em benzeno com posterior reversão com solução de ácido clorídrico de águas naturais (PISTELKA et al., 1984) se mostrou quantitativa nas concentrações usadas pelos autores. Nesse caso a determinação de urânio foi efetuada por espectrofotometria usando o complexo com eriocromoazurol B.

A extração líquido líquido do urânio de águas marinhas utilizando como fase orgânica o óxido de trioctilfosfina diluído

em ciclohexano (DEGETTO et al., 1883) e posterior determinação por fluorimetria indicou uma recuperação maior que 99%. Com recuperação da mesma ordem de grandeza os pesquisadores BOOMAN et al. (1958) e MINH & VESELSKY (1988) efetuaram a separação do urânio de concentrados de tório e cério e de amostras naturais, respectivamente com extração líquido líquido, sendo o metil isobutil cetona a fase orgânica.

Outro reagente largamente aplicado nas separações por extração líquido líquido de elementos actinídeos, e que foi selecionado nesta tese, é o fosfato de tri-n-butila (TBP). O tratamento teórico da extração de terras raras por esse e outros reagentes, além de uma grande revisão sobre as possíveis aplicações da técnica estão reunidos no trabalho de KORKISCH (1969).

Em soluções nítricas, onde a seletividade de extração do urânio é geralmente mais favorecida que em outras soluções, o fator mais importante da grande aplicabilidade do TBP nessa extração é o coeficiente de distribuição relativamente alto para esse sistema, sendo que se obtém separação quase completa com uma única extração.

O coeficiente de distribuição do urânio é uma função da concentração de ácido nítrico e da temperatura sendo que: quanto mais baixa a temperatura maior é o coeficiente de distribuição para todas as concentrações de ácido nítrico, indicando que a extração do nitrato de urânio é um processo exotérmico (DIZDAR et al., 1957).

No entanto, numa mesma temperatura, o coeficiente de distribuição aumenta até uma concentração de ácido nítrico entre 4 e 6 M. Acima dessa concentração de ácido nítrico há uma competição entre a extração do próprio ácido, diminuindo a eficiência da extração do urânio (NUKADA et al., 1960). Porém como a extração do urânio é favorecida por concentrações mais elevadas de nitrato, utilizam-se, como agentes salificadores, um dos seguintes nitratos: alumínio, amônio, sódio ou cálcio.

Embora elementos tais como: Zr, Hf, Th, Pu(IV e VI), Np(IV e VI), Ru(IV), Ce(IV), Y, outras terras raras, Au(III), Fe(III), Bi, Sc(III) e Pa sejam extraídos junto com o urânio de soluções nítricas, é possível separá-lo de todos esses elementos ajustando adequadamente as condições de trabalho.

Como a alta viscosidade do TBP dificulta a separação das fases, geralmente se utiliza uma solução do TBP num reagente inerte como: clorofórmio, hexano, benzeno, éter de petróleo, tolueno, éter dietílico, tetracloreto de carbono e outros. Embora a diminuição da viscosidade provoque uma diminuição no coeficiente de distribuição do urânio, verifica-se uma maior seletividade na separação.

A seletividade da extração do urânio por TBP pode ainda ser melhorada por:

- 1- a escolha da concentração ótima do TBP no solvente,
- 2- a utilização de um agente complexante que mantenha na fase aquosa os íons que poderiam acompanhar o urânio para a fase orgânica, sendo o EDTA um dos mais usados,
- 3- tratamento prévio da amostra com um agente redutor que mantenha os íons interferentes num estado de valência que não comprometa a extração. O sulfito ou nitrito de sódio, por exemplo, reduzem o Ce(IV) a um estado de valência que torna a sua extração com o urânio negligenciável,
- 4- eliminação de elementos interferentes na extração, como por exemplo o Fe(III) e Bi, que podem ser revertidos para a fase aquosa, sem alterar a distribuição do urânio, por sucessivas lavagens da fase orgânica com soluções de ácido nítrico diluído com o agente salificador.

A maioria dos ânions não interferem na extração do urânio por TBP, constituindo dificuldades aqueles que formam complexos mais fortes como o tiocianato, citrato, pirofosfato e outros. Mesmo assim, a escolha do agente salificador adequado pode contornar essa

interferência.

A reversão do urânio para a fase aquosa é melhor efetuada com soluções compostas de carbonato de sódio ou amônio, entre outras.

Na literatura pertinente há descrição de inúmeros procedimentos para a separação do urânio por extração líquido líquido com TBP dos mais diversos tipos de matrizes (KORKISCH, 1969).

Um desses procedimentos (CARDOSO DE SEQUEIRA & ABRÃO, 1982) é aplicado no IPEN/CNEN-SP em análises de rotina de amostras com baixos teores de urânio por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio. As amostras constam de filtros de carvão ativado utilizados em capelas onde são efetuados os procedimentos de dissolução das matérias primas, concentrados de tório, minérios, rochas, sedimentos, águas naturais e outras.

O TBP, nesse caso, é utilizado diluído em éter de petróleo. A diluição proporciona propriedades físicas mais adequadas para a extração, diminuindo a viscosidade da solução orgânica. O éter de petróleo é usado como diluente inerte devido a fatores tais como: boa eficiência, pequeno custo operacional, baixa toxicidade (comparada com diluentes como benzeno, tetracloreto de carbono e clorofórmio) entre outros.

Utilizam-se também: 1º) o EDTA para tornar a extração do urânio mais seletiva, pois os complexos formados pelo ligante e inúmeros outros cátions metálicos, na fase aquosa, não são extraíveis pelo TBP e 2º) o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ que atua como agente salificador, favorecendo a extração do urânio pelo TBP.

Embora o TBP seja ligeiramente solúvel em água e adsorvível no eletrodo de mercúrio, não se observou (PALEI et al., 1968) praticamente nenhuma interferência devido a esses fatores na determinação de urânio por voltametria.

Nesta tese, além da aplicabilidade à determinação de urânio por cronocoulometria/onda catalítica, considerou-se como fa-

tores de relevância os aspectos práticos: o tempo necessário e o custo operacional dos procedimentos na escolha da técnica de separação química do urânio.

Após a realização de experiências preliminares com procedimentos de troca iônica com resina aniônica fortemente básica (KORKISCH, 1969) e extração líquido líquido com metil-isobutil-cetona (MINH & VESFICKY, 1988) concluiu-se que a técnica de separação com TBP é, entre as experimentadas a que melhor satisfaz os critérios acima citados. Um aspecto positivo adicional é o fato de ser utilizada rotineiramente nos laboratórios de caracterização do IPEN/CNEN-SP. Apresenta ainda uma boa recuperação numa grande faixa de concentração de urânio; de traços a concentrados. Sabe-se, por exemplo, que aplicando o procedimento de separação com TBP descrito a seguir obtém-se uma recuperação de urânio da ordem de 98%, com desvio inferior a $\pm 2\%$, iniciando o procedimento com uma solução simulada contendo ao redor de 10^{-6} M (CARDOSO DE SEQUEIRA, 1986).

IV.5.2.1 Separação por extração líquido líquido com fosfato de tri-n-butila (TBP)

A amostra, após o procedimento de dissolução foi evaporada à secura. Dissolveu-se o resíduo em ácido nítrico 6 M, transferindo-o quantitativamente para um funil de separação de 60ml de capacidade, completando-se o volume para 5ml com ácido nítrico 6 M.

Adicionaram-se ainda ao funil de separação 2ml da solução de EDTA 5%, 5ml da solução de nitrato de alumínio saturada e 5ml da mistura 10% TBP/éter de petróleo. A contactação das fases foi procedida por agitação manual vigorosa durante um minuto.

As fases foram separadas e a fase aquosa foi recolhida num outro funil de separação. Adicionaram-se 5ml da mistura 10% TBP/éter de petróleo à fase aquosa, procedendo-se à contactação e separação das fases. A fase aquosa foi descartada e reuniram-se num mesmo fu-

nil de separação as duas fases orgânicas, ao qual adicionaram-se 5ml de solução de nitrato de sódio 2 M em ácido nítrico 0,8 M. As fases foram contactadas e descartou-se a fase aquosa.

Esse procedimento de lavagem da fase orgânica com solução de nitrato de sódio em ácido nítrico foi repetido mais duas vezes e é utilizado na eliminação de algumas impurezas que porventura tenham sido extraídas juntamente com o urânio.

Procedeu-se, em seguida, à etapa de reversão do urânio para a fase aquosa com sucessivas (tipicamente quatro) lavagens da fase orgânica com porções de 5ml de solução de carbonato de amônio 10% até que a fase aquosa apresentasse pH alcalino.

Recolheram-se as fases aquosas num único bēquer de 25ml de capacidade e este foi levado a uma chapa elétrica para evaporação à secura.

O resíduo foi dissolvido em ácido nítrico 1 mM e transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 10ml de capacidade. Alíquotas dessa solução foram adicionadas à célula polarográfica para a análise cronocoulométrica.

Embora originalmente a reversão do urânio para a fase aquosa seja feita com solução de carbonato de sódio (CARDOSO DE SEQUEIRA & ABRÃO, 1982), optou-se pelo carbonato de amônio, igualmente eficiente e podendo ser utilizado em concentração mais baixa (5%, ao invés de 10%). O carbonato de amônio produz menor quantidade de resíduo após o procedimento de secagem, devido à decomposição térmica parcial com liberação de NH_3 e CO_2 . Isto é desejável, uma vez que altas concentrações de eletrólito atenuam a onda catalítica.

Efetou-se, em paralelo, processos de extração líquido líquido, como descrito acima de soluções "branco", objetivando tanto a verificação do conteúdo de nitrato que chega ao final do processo como também a possibilidade da utilização dessa solução final como "branco" das amostras naturais. Para tal, substituiu-se o áci-

do nítrico na última etapa de dissolução por ácido clorídrico.

As experiências mostraram que a adição de alíquotas desse "branco" ao eletrólito usado não modifica as medidas cronocoulométricas e portanto o próprio eletrólito foi usado como "branco" nas medidas. Verificou-se também, pela adição de solução de urânio à solução desse "branco" o não aparecimento da onda catalítica, indicando que a contaminação por nitrato durante a extração era inferior à mínima necessária para observação da reação catalítica urânio/nitrato.

Apresenta-se na figura 37 o esquema do procedimento de extração líquido líquido descrito acima.

IV.5.3 Análise cronocoulométrica

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

Os valores de carga correspondentes a cada amostra e respectivas adições de urânio foram obtidos nas condições experimentais da tabela 9 através da instrumentação descrita na secção III.3 e figura 8. As instruções para a execução das operações partiram do programa de computação DUCRON, preparado em linguagem HPL para o computador de mesa HP 9825 A (GUTZ, 1985).

Utilizaram-se dos coeficientes angulares das retas obtidas pela integração da corrente durante um período de 10 s num potencial fixo de $-1,15 \text{ V} \times \text{ECS}$ para a construção da curva referente às adições de padrão efetuadas à amostra. Na figura 38 tem-se ilustrado a forma de medida das correntes utilizadas na construção da curva padrão. A partir dessa curva obtiveram-se os valores das concentrações de urânio na amostra.

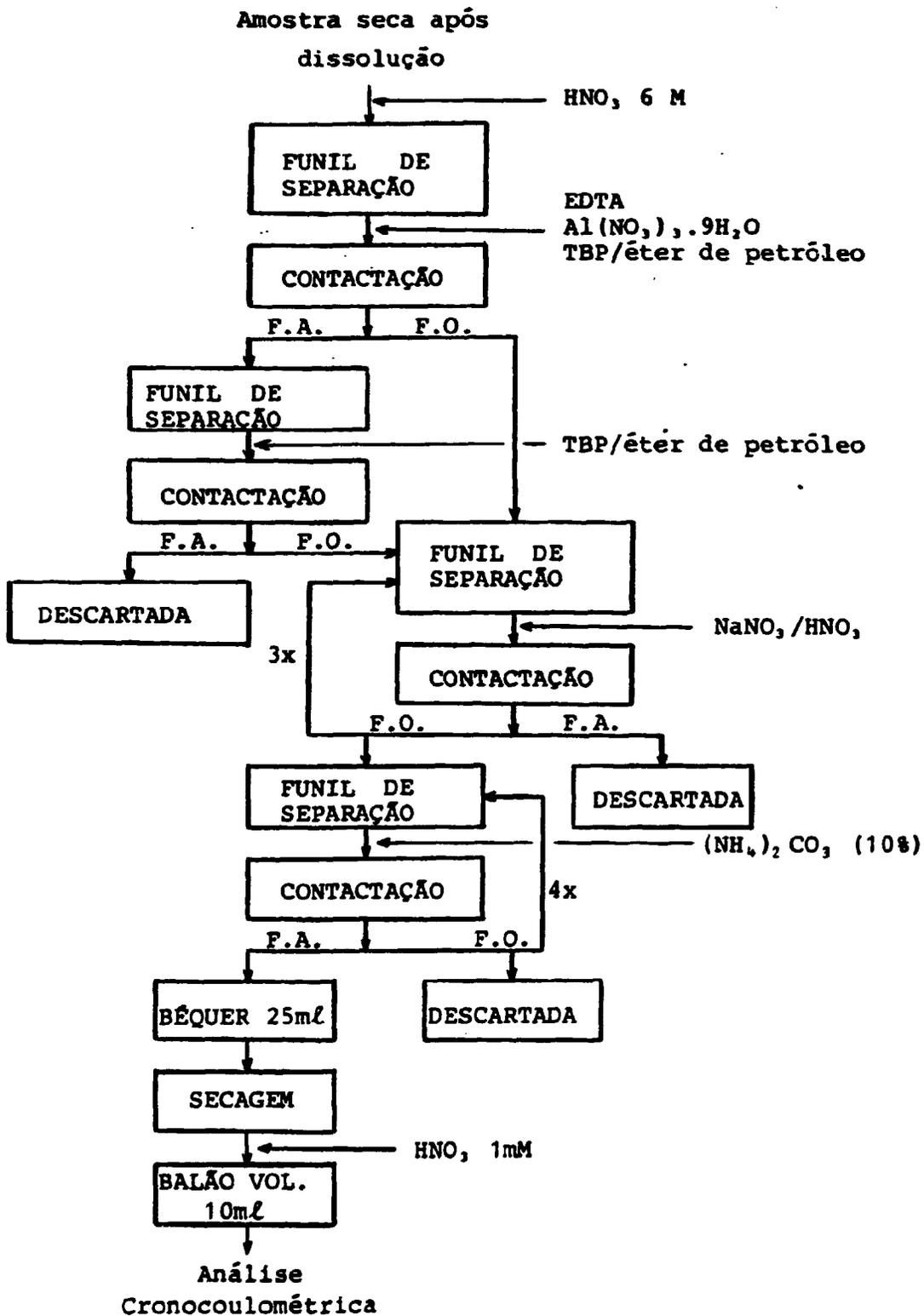


FIGURA 37 - Esquema do procedimento de extração líquido líquido da amostra natural

TABELA 9 - Condições experimentais na análise das amostras naturais

| TÉCNICA | CRONOCOULOMETRIA |
|---------------------|---|
| Pot. de medida | -1,15 V x ECS |
| Tempo de espera | 20 s |
| Tempo de integração | 10 s |
| Escala de corrente | 10 μ A |
| Escala de carga | 1 10^{-4} F |
| Eletrólito | ácido fórmico 50 mM e LiNO ₃ 10 mM |
| El. referência | calomelano com NaCl sat. |
| El. auxiliar | platina |
| Área do eletrodo | 0,0149 cm ² |
| Temperatura | 25°C |

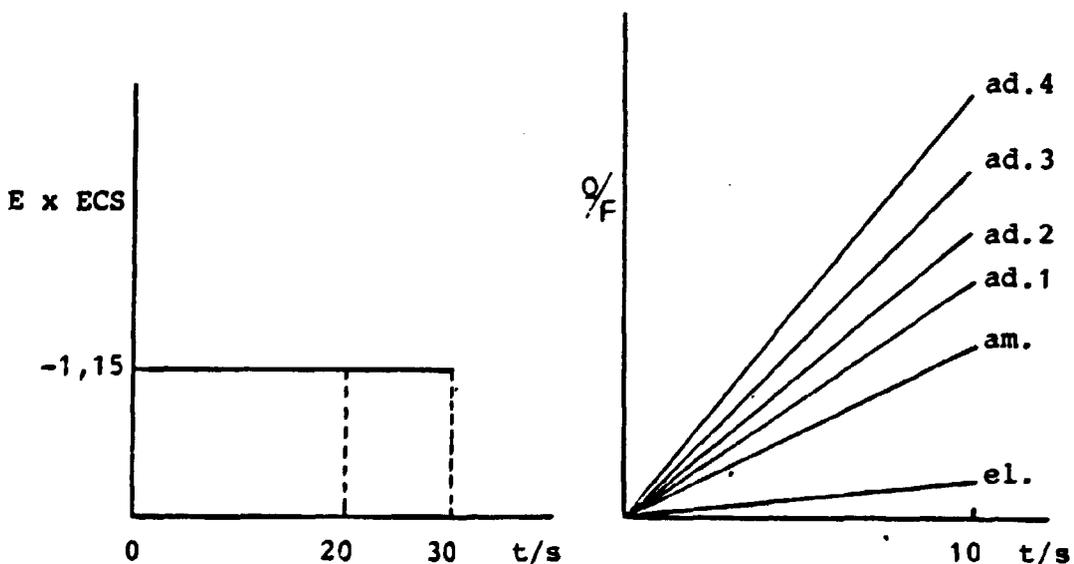


FIGURA 38 - Medida da corrente pela cronocoulometria onde: el = carga do eletrólito; am = carga da amostra ad. (1,2,3,4) = carga correspondentes às respectivas adições de padrão de urânio

IV.5.4 Resultados das determinações de urânio nas amostras naturais estudadas

As amostras relacionadas na tabela 7 foram preparadas conforme as descrições de decomposição (item IV.5.1) e separação química do urânio (item IV.5.2.1). Alíquotas de no máximo 100 μ l (o que corresponde aproximadamente a 40ng U) de amostras foram adicionadas ao volume total de 10ml de solução eletrólito na célula e, pela técnica de adição de padrão e análise cronocoulométrica, encontraram-se os teores de urânio contidos nas amostras cujos valores constam da tabela 10 juntamente com as quantidades iniciais de amostras utilizadas nas determinações.

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

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

As imprecisões (desvio padrão), estimadas com o pequeno número de resultados para cada amostra são de $\pm 0,3\%$ para a fosforita; $\pm 0,6\%$ para MU19B, $\pm 1,8\%$ para MU19A e $\pm 17,6\%$ para BJ2, sendo a ordem desses valores inversamente proporcional à concentração do urânio. Da amostra de feldspato não se tem uma estimativa da imprecisão pois tem-se somente um resultado positivo de análise, sendo que após a extração não foi detectado a presença de urânio.

Considerando o baixo nível de concentração, a complexidade das amostras e o número de etapas envolvidas no procedimento analítico, a comparação dos resultados das tabelas 7 e 10 é muito satisfatória. Um fator que também contribui para a discordância de resultados de análise de rochas e minérios é a não homogeneidade das amostras, conforme observado por SHIHOMATSU (1987).

TABELA 10 - Resultados das determinações de urânio

| AMOSTRA | QUANTIDADE DO MATERIAL (g) | TEOR DE URÂNIO (ppm) NA ROCHA | |
|-----------|----------------------------|-------------------------------|------------------|
| | | SEM SEP. QUÍMICA | COM SEP. QUÍMICA |
| Fosforita | 0,42129 | 106,8 | 97,8 |
| | 0,49562 | 107,3 | 101,3 |
| | valor médio | 107,0 ± 0,3 | 99 ± 2 |
| Feldspato | 0,64884 | 1,6 | n.d (*) |
| MU19B | 1,02359 | -x- | 33,2 |
| | 1,04164 | -x- | 33,5 |
| | valor médio | | 33,3 ± 0,2 |
| BJ2 | 1,13391 | -x- | 3,5 |
| | 2,13175 | -x- | 2,8 |
| | 1,88613 | -x- | 4,0 |
| | valor médio | | 3,4 ± 0,6 |
| MU19A | 2,16926 | -x- | 5,6 |
| | 1,95808 | -x- | 5,5 |
| | 1,99071 | -x- | 5,4 |
| | valor médio | | 5,5 ± 0,1 |

(*) não detectado

V. DETALHES EXPERIMENTAIS

V.1 POLAROGRAFIA E CRONOCOULOMETRIA

Utilizaram-se, nesta tese, três instrumentos eletroanalíticos a saber:

O sistema eletroquímico PAR 170, que embora seja um instrumento antigo e que já tenha sido substituído pelo fabricante por outros mais modernos e compactos, é um equipamento de grande versatilidade, permitindo a aplicação de inúmeras técnicas eletroquímicas.

Ao PAR 170 estão interfaceados o computador de mesa HP 9825, a impressora matricial Grafix MX-80 e o graficador HP 9872, conforme descrito no item III.3 desta tese. A automação promovida por esse sistema e o eletrodo de mercúrio (fabricação própria - não comercializado) permitiram a aplicação do mesmo nas experiências envolvendo a cronocoulometria (GUTZ, 1978 e 1985).

Efetuaram-se também algumas experiências pelas técnicas de polarografia convencional, polarografia de pulso, por amostragem e voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio, usando um polarógrafo PAR 174 A acoplado a um registrador x-t dos laboratórios do Departamento de Processos Especiais do IPEN/CNEN-SP. Nesse caso utilizaram-se do eletrodo gotejante de mercúrio com o destacador de gotas apropriado e do EGPM do tipo pistão micrométrico Metrohm modelo EA 290.

As experiências aplicando a cronoamperometria foram efetuadas com o sistema Metrohm Polarecord 506 e o multi eletrodo 663 VA, acoplados ao registrador HP 7090 A.

V.2 ESTABILIZAÇÃO DA TEMPERATURA

Embora, experimentalmente se tenha verificado que pequenas flutuações da temperatura não afetam muito as medidas cronocoulométricas da onda catalítica do urânio, para fins analíticos,

utilizou-se o banho termostático FORMATEMP, com estabilização da temperatura em $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

V.3 ANÁLISES DE TRAÇOS - ALGUNS CUIDADOS ESPECIAIS

Considerando os aspectos práticos da análise de traços, tem-se que cuidados especiais devem ser tomados com relação à adsorção dos elementos de interesse na superfície dos recipientes.

Esse fator adsorção tem dois principais procedimentos de tratamento. O primeiro considera que o material do recipiente (por exemplo: vidro) adsorve somente até uma certa quantidade do elemento traço, ou seja a partir dessa quantidade há uma natural saturação do material. Assim, o pesquisador ou analista reserva um mesmo recipiente para uma mesma concentração do elemento traço, após um período de condicionamento, sem necessidade de procedimentos de limpeza do recipiente para a adição de uma nova solução de mesma concentração.

O segundo considera que os íons H^+ são preferencialmente adsorvidos e portanto além de se efetuar uma limpeza dos recipientes com soluções ácidas, conserva-se o elemento traço também em solução ácida onde se deverá observar uma adsorção negligenciável.

Em se tratando da análise de traços de urânio optou-se pelo segundo procedimento por razões tais como: trabalha-se com grandes quantidades de amostras e portanto torna-se difícil designar e condicionar uma vidraria para cada amostra e o urânio é facilmente dessorvido da superfície do vidro, se este for lavado com solução de ácido nítrico com concentração ao redor de 8 M.

Adotou-se então o seguinte procedimento para a limpeza dos recipientes, após a verificação da sua eficiência:

- 1) Lavagem prévia de todos os recipientes com detergente e posteriormente com água destilada;
- 2) Lavagem com solução sulfocrômica ou solução alcoólica

de hidróxido de potássio,

- 3) Após a eliminação das soluções anteriores com água destilada, digestão quente ($\approx 80^{\circ}\text{C}$) de todos os recipientes passíveis de aquecimento por aproximadamente uma hora em ácido nítrico 8 M. Os recipientes volumétricos devem ser mantidos pelo mesmo tempo em ácido nítrico 8M na temperatura ambiente,
- 4) Os recipientes de PTFE devem ser posteriormente, após a lavagem com água destilada, mantidos em solução composta de HF/HNO₃ concentrados (4:6 v/v) durante 8 horas. Esse procedimento, conforme as observações experimentais, parece restaurar algumas características físicas macroscópicas do PTFE.
- 5) Todos os recipientes devem ser posteriormente lavados com água destilada por sub ebulição em destilador de quartzo e finalmente secos.

Os eletrodos, não podem ser submetidos a esse procedimento de limpeza. São lavados exaustivamente com água bidestilada. Como a área do eletrodo é relativamente pequena, este procedimento mostrou-se satisfatório.

V.4 SOLUÇÕES E REAGENTES

Todas soluções foram preparadas com água destilada por processo de sub ebulição em destilador de quartzo após uma desmineralização da água. Apesar desse procedimento não garantir a eliminação de traços de material orgânico, a água se apresentou com pureza adequada ao trabalho desenvolvido.

Utilizaram-se reagentes de grau P.A. de procedência Merck, Carlo Erba e Riedel sem nenhuma purificação prévia à utilização, uma vez que não se constatou contaminação dos mesmos por urânio. Padronizou-se a solução de ácido fórmico por titulação com solução

de hidróxido de sódio padronizada.

A solução padrão estoque de urânio utilizada foi preparada a partir de U_3O_8 (padrão NBS 950 a) em ácido nítrico suprapur Merck 0,5 M.

Esse óxido de urânio foi previamente mantido em estufa a $110^{\circ}C$ para a eliminação de umidade e pesado. Esse procedimento foi repetido até a obtenção de peso constante. Pesou-se exatamente uma quantidade de U_3O_8 suficiente para a obtenção de 500ml de solução de urânio com 2 g/l. Transferiu-se quantitativamente esse material para um balão de vidro volumétrico com capacidade de 500ml, adicionou-se um pequeno volume (5ml) de ácido nítrico 8 M, esperando-se a total dissolução do óxido e completou-se o volume com água destilada por sub ebulição adicionando ácido nítrico suficiente para se obter no final uma solução 0,5 M em ácido.

Esta solução também foi utilizada como padrão primário na padronização da solução de dicromato de potássio no procedimento potenciométrico de intercomparação de resultados da A.I.E.A, citado na secção II.7.2 desta tese (CANTAGALLO & RODRIGUES, 1985).

Dessa solução padrão estoque prepararam-se, por diluição, diversas soluções padrões de urânio. Das soluções diluídas é que foram tomadas alíquotas com pipetas automáticas calibradas com ponteiros descartáveis e adicionadas à célula na determinação da concentração de urânio das amostras pelo método da adição de padrão.

VI. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

VI.1 CONSTATAÇÕES E CONCLUSÕES GERAIS

Da revisão bibliográfica sobre técnicas e métodos analíticos para o urânio a nível de traços, capítulo II, depreende-se que as técnicas eletroanalíticas apresentam características favoráveis à sua aplicação rotineira. Quando comparadas a outras técnicas, destacam-se pelo custo relativamente baixo de instalações e operação, boa precisão e, especialmente no caso das técnicas voltamétricas e polarográficas, alta sensibilidade. A sensibilidade pode ser melhorada recorrendo a processos catalíticos de eletrodo ou à pré-concentração por adsorção, mas estas possibilidades ainda não foram suficientemente exploradas.

Uma comparação experimental da determinação polarográfica de urânio com base na primeira onda de redução confirma a superioridade das técnicas de pulso, em especial, pulso diferencial, em termos de sensibilidade. A substituição do eletrodo gotejante de mercúrio pelo de gota pendente possibilita uma melhora adicional na sensibilidade mas que ainda não pode ser comparada à proporcionada pelo sistema catalítico urânio/nitrato registrada com o eletrodo gotejante.

Para o sistema catalítico, a substituição do eletrodo gotejante pelo de gota pendente traz benefícios ainda maiores em termos de sensibilidade e discriminação da corrente catalítica em relação a processos sob controle difusional, fato este que não foi anteriormente aproveitado para fins analíticos. A aplicação da cronocoulometria no lugar da amperometria para o registro dos sinais leva ao melhor aproveitamento deste fato, com a vantagem adicional da fácil eliminação da corrente capacitiva e considerável melhora na relação sinal ruído, permitindo alcançar limites de detecção inéditos.

Quanto ao eletrólito, concluiu-se que um aumento da aci-

dez do meio promove um favorável aumento da onda catalítica e uma indesejável antecipação da onda do hidrogênio, inaceitável nas concentrações mais baixas de urânio. A escolha de um ácido fraco como o fórmico resulta num compromisso aceitável entre os dois efeitos, sem que se observe melhora resultante da reposição dos íons H^+ por dissociação. Em ácido fórmico o polarograma de urânio apresenta três ondas de redução (-0,2; -0,75 e -1,05 V x ECS) com aproximadamente a mesma altura, não se verificando desproporcionamento do urânio (V). O processo catalítico se superpõe à terceira onda [U(IV)/U(III)], ocorrendo aumento de aproximadamente 190 vezes na corrente registrada em presença de nitrato de lítio, por polarografia de amostragem, em dada condição experimental.

O método cronocoulométrico proposto, dado ao seu baixo limite de detecção e acentuada discriminação do processo catalítico, pode ser aplicado diretamente a certos tipos de amostras. De forma geral a separação prévia é necessária e o procedimento baseado em extração líquido líquido com TBP, é apropriado.

VI.2 PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO

Como sói acontecer, esta tese não esgota o assunto, pelo contrário suscitou novas idéias, que, ao lado das lacunas deixadas, merecerão investigação futura. Entre essas (lacunas e idéias) merecem registro:

O eletrólito pode ser melhorado recorrendo a um ácido menos fraco que o fórmico como, por exemplo, o monocloroacético, que em presença de proporção adequada de monocloroacetato permite estabelecer um tampão com pH ao redor de 2,5. Desta forma, o pH do eletrólito permaneceria virtualmente inalterado mesmo com amostras apresentando alguma acidez residual.

A cinética e o mecanismo do processo catalítico em pauta merecem uma investigação profunda, uma vez que não são poucas as

dúvidas existentes, às quais se acrescenta o expressivo crescimento da corrente catalítica em função do tempo observado nesta tese. Identificação de intermediários e aplicação de técnicas espectro-eletróquímicas poderão ter utilidade.

A instabilidade ou oscilação da corrente catalítica em potenciais mais negativos, onde se inicia a formação de hidrogênio, e a sua resposta a supressores de máximo também merecem atenção.

Para laboratórios que não dispõem de instrumentação adequada para a técnica da cronocoulometria, há indicações de que a "polarografia" de pulso reverso com eletrodo de gota pendente de mercúrio constituiria a alternativa mais favorável.

A pré-concentração lograda nos estudos exploratórios realizados é promissora e precisa ser estudada em detalhes, procurando-se compreender melhor o processo e encontrar meios de acentuá-la; no que podem ser aproveitados complexantes indutores de adsorção que não inibam o processo catalítico.

Estabelecimento de condições que permitam a completa supressão do processo catalítico por adição de oxalato, por exemplo, também tem interesse por proporcionar uma correção de "branco" mais realista.

O auxílio de procedimentos quimiométricos de otimização por métodos como o "simplex" modificado será valioso neste ponto, uma vez que o mesmo só foi aplicado anteriormente em combinação com a polarografia convencional, em relação à qual o método e a técnica propostos nesta tese, mesmo sem uma otimização completa, proporcionam uma melhora de três ordens de grandeza em termos de limite de detecção.

Por estar a cronocoulometria, usualmente, sob controle de um microcomputador, é possível analisar os dados de carga versus tempo por regressão, de forma a distinguir a contribuição do processo catalítico e de processos faradaicos sob controle difusional

da carga total, conforme indicam ensaios exploratórios. A introdução de modulação na agitação traria informações adicionais, uma vez que o processo catalítico, ao contrário do difusional, é pouco influenciado pelo transporte hidrodinâmico.

Apesar de, nas condições adotadas, não se ter observado onda catalítica em presença de nitrito ao invés de nitrato, a onda de redução do nitrito apresentou-se melhor desenvolvida na presença de traços de urânio, sugerindo seu aproveitamento analítico.

Por último, outros procedimentos baseados em ondas polarográficas catalíticas poderão, em princípio, ter sua sensibilidade melhorada recorrendo ao eletrodo de gota pendente em combinação com a cronocoulometria e, se possível, com pré-concentração no eletrodo.

VII. REFERÊNCIAS

- ACHE, H.J. Modern analytical techniques in nuclear technology J. Radioanal. Nuclear Chem., Art., 124 (2): 415-30, 1988.
- AHRLAND, S.; BERTRAND, P.A.; CHOPPIN, G.R.; EKSTROM, A.; FRANZ, C.; MARTINOT, L.; MARX, G.; ROBEL, W.; SCHMITT, R.E. Uranium. 8th ed. Berlin, Springer-Verlag, 1984 Suppl. V. D1, p.36-110 (Gmelin-Institut für Anorganische Chemie).
- ALEKPEROV, A.I. & ZHDANOV, S.I. Influence of anions on the reduction of uranyl ions at the dropping mercury electrode. Russian J. Inorg. Chem., 5 (3): 846-8, 1960.
- ANGNES, L. Estudos de adsorção e equilíbrio nos sistemas Cd(II)/SCN⁻/C₆H₁₂N₄ e Cd(II)/I⁻/SCN⁻. Aperfeiçoamento de métodos e eletrodo. São Paulo, 1985. (Tese de doutoramento, Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
- ANSON, F.C. Application of potentiostatic current integration to the study of the adsorption of cobalt(III)-(ethylenedinitrilo) tetraacetate on mercury electrodes. Anal. Chem., 36 (4): 932-4, 1964.
- ANSON, F.C. & OSTERYOUNG, R.A. Chronocoulometry. A convenient, rapid and reliable technique for detection and determination of adsorbed reactantes. J. Chem. Educ., 60 (4): 293-6, 1983.
- ATALLA, L.T. Estudo da determinação de urânio por análise por ativação com neutrons epitérmicos. São Paulo, 1973 (Tese de doutoramento, Instituto de Química, Universidade de São Paulo). (IEA-DT-36).

- 124
- BARD, A.J. & FAULKNER, L.R. Electrochemical methods. Fundamentals and applications. New York, Wiley, 1980. p.199-208.
- BAUMANN, F. The catalytic reduction of nitrite ions during polarographic reduction of vanadium (V). J. Electroanal. Chem., 6: 245-9, 1963.
- BENES, P. & MAJER, V. Trace chemistry of aqueous solutions. New York, Elsevier, 1980.
- BERGEY, C. Precise coulometric determination of uranium, plutonium and americium. Application to small samples. Mikrochim. Acta, 1981-II (3-4): 207-17, 1981.
- BETTERIDGE, D.; WADE, A.P.; NEVES, E.A.; GUTZ, I.G.R. Computer assisted optimization of sensitivity of the catalytic polarographic wave of uranyl/nitrate system. In: ELETROQUÍMICA e eletroanalítica: 3º simpósio brasileiro, realizado em São Carlos, 4-7 abr. 1982. (Separata).
- BOASE, D.G. & FOREMAN, J.K. The separation of sub-microgram amounts of uranium from milligram amounts of iron, aluminium and plutonium. Talanta, 8:187-90, 1961.
- BOOMAN, G.L. & HOLBROOK, W.B. An extraction, controlled-potential coulometric method specific for uranium (VI). Anal.Chem., 31 (1): 10-6, 1959.
- BOOMAN, G.L.; MAECK, W.J.; ELLIOTT, M.C.; REIN, J.E. Extraction, spectrophotometric method specific for microgram amounts of uranium. Idaho Falls, Idaho, Atomic Energy Division, 1958 (IDO - 14437).

BOOMER, D.W. & POWELL, M.J. Determination of uranium in environmental samples using inductively coupled plasma mass spectrometry. Anal. Chem., 59: 2810-3, 1987.

BRERETON, R.G. Chemometrics in analytical chemistry. A review. Analyst, 112: 1635-57, 1987.

BRITS, R.J.N. & SMIT, M.C.B. Determination of uranium in natural water by preconcentration on anion-exchange resin and delayed-neutron counting. Anal. Chem., 49: 67-9, 1977.

BURBA, P.; CEBULC, M.; BROEKAERT, A.C. Different combined procedures (spectrophotometry, ICP-OES, XRFA) for the determination of uranium traces in natural waters. Fresenius Z. Anal. Chem., 318: 1-11, 1984.

BYKHOVTSOVA, T.T. & CHERKOVNITSKAYA, I.A. Investigation of the mechanism of the catalytic polarographic current of nitrate ions in the presence of molybdenum. Sov. Electrochem. (Engl. Transl.), 10: 997-1002, 1974

CANTAGALLO, M.I.C. & RODRIGUES, C. Aplicação do método de titulação redox para a determinação de urânio. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1985. (Publicação IPEN 70).

CARAVAJAL, G.S.; MAHAN, K.I.; LEYDEN, D.E. The determination of uranium in natural waters at ppb levels by thin-film X-ray fluorescence spectrometry after coprecipitation with an iron dibenzylidithiocarbamate carrier complex. Anal. Chim. Acta., 135 (2): 205-14, 1982.

CARDOSO DE SEQUEIRA, F.M. Comunicação pessoal, 1986.

CARDOSO DE SEQUEIRA, F.M. & ABRÃO, A. Determinação de urânio em materiais fosfatados por polarografia de gota pendente. In: ELE-TROQUÍMICA e eletroanalítica: 39 simpósio brasileiro, realizado em São Carlos, 4-7 abr. 1982. (Separata).

CASTRILLETTO, Y.; BARRADO, E.; PARDO, R.; SÁNCHEZ BATANERO, P.

Polarographic determination of thorium at trace level. Anal. Letters, 19 (3-4): 363-74, 1986.

CHEN, J.; LIN, S.; WANG, S. Pulse polarographic determination of traces of uranium in ores. Fen Hsi Hua Hsuen, 9 (2): 163-6, 1981.

CHENG, C.K.; WANG, Z.L.; LIU, X.N.; TANG, F.X.; PAN, X.X.; ZHENG, C.F. Application of laser-induced luminescence technique to the analysis of ultratrace levels of uranium. IEEE J. Quantum Electronics, QE-22 (7): 998-1002, 1986.

CHIKRYZOVA, E.G.; MASHINSKAYA, S.Ya.; VATAMAN, I.I. Polarographic determination of perchlorate ions according to the catalytic current in hydrochloric acid solutions of molybdenum (VI). J. Anal. Chem. USSR, 40 (12): 1737-40, 1985.

CHRISTIE, J.H.; LAUER, G.; ORTERYOUNG, R.A. Measurement of charge passed following application of a potential step-application to the study of electrode reactions and adsorption. J. Electroanal. Chem., 7: 60-72, 1964.

COLLAT, J.W. & LINGANE, J.J. Polarography of nitrate ion. J. Am. Chem. Soc., 76: 4214-8, 1954.

COLLINS, L.H.; ZOOK, A.C. Application of a direct method for the determination of trace uranium in safeguards samples by pulsed laser fluorimetry. Trans. Am. Nucl. Soc., 33 (Suppl. 1): 12-3, 1979.

COSTA, M.I. & GUTZ, I.G.R. Determinação cronocoulométrica do íon urânio em meio nitrato. Cienc. Cult., 36 (7) Supl.: 418, 1984. (36ª Reunião Anual da SBPC, 4-11 julho, São Paulo, 1984).

DAVIES, W. & GRAY, W. A rapid and specific titrimetric method for the precise determination of uranium using iron (II) sulphate as reductant. Talanta, 11: 1203-11, 1964.

DEGETTO, S.; FAGGIN, M.; MORESCO, A.; BARACCO, L. Analytical extraction of uranium with TOPO from sea water. Bull. Chem. Soc. Jpn., 56 (3): 904-8, 1983.

DIN, K.U.; KUTA, J.; POSPISIL, L. Polarographic and voltammetric measurements of disproportionation of uranium (V) in sulphate and other complexing media on mercury electrodes. Electrochim. Acta, 22: 1109-12, 1977.

DIZDAR, Z.I.; GAL, O.S.; RAJNVAJA, J.K. Bull. Inst. Nucl. Sci., Belgrade 7: 43, 1955. apud KORKISCH, J. Modern methods for separation of rarer metal ions. Oxford, Pergamon, 1969, p. 29-196.

DUBEY, M.C. & SINGH, M. Polarographic studies on the influence of the concentration and nature of different supporting electrolytes on the kinetics of the irreversible electrode reaction of UO_2 (II). J. Inorg. Nucl. Chem., 41: 725-30, 1979.

DYER, F.F.; EMERY, J.F.; BATE, L.C. Determination of thorium and uranium at the nanogram per gram level in semiconductor potting plastics by neutron activation analysis. J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic., 110 (1): 221-6, 1987.

DYER, F.F.; EMERY, J.F.; LEDDICOTTE, G.W. A comprehensive study of the neutron activation analysis of uranium by delayed-neutron counting. Oak Ridge, TN, Oak Ridge National Laboratory, 1962. (ORNL-3342).

EBERLE, A.R.; LERNER, M.W.; GOLDBECK, C.G.; RODDEN, C.J. Titrimetric determination of uranium in product, fuel and scrap materials after ferrous ion reduction in phosphoric acid; manual and automatic titration. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Safeguards techniques: Proceedings of a symposium. ... , held in Karlsruhe, 6-10 Jul. 1970. Vienna, 1970. v.2, p.27-43.

FAWCETT, N.C. Determination of uranium in plutonium-238 metal and oxide by differential pulse polarography. Anal. Chem., 48 (1): 215-8, 1976.

FELDMAN, C. USAEC Report TID 7555 p.227-38, Oak Ridge National Laboratory, 1958. apud RODDEN, C.J. ed. Analysis of essential nuclear reactor materials. Washington, D.C., Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, 1964. p.910.

FERRI, D.; ZIGNANI, F.; BULDINI, P.L. Differential pulse polarographic determination of chromium in gallium arsenide. Fresenius' Z. Anal. Chem., 313: 539-41, 1982.

FRESENIUS, W., ed. Handbuch der analytischen Chemie, Teil 3:
Quantitative Bestimmungs - und Trennungsmethoden. Band 6b :
Elemente der sechsten Nebengruppe. Uran. Berlin, Springer-Verlag,
1972. p.214-42.

FURMAN, N.H.; BRICKER, C.E.; DILTS, R.V. Titration of uranium (IV)
by electrolytically generated ceric ion. Anal. Chem., 25 (3):
482-6, 1953.

GANTNER, E.; MAINKA, E.; RUF, H.; SCHIEFERDECKER, H.; SEIDEL, A.;
WERTENBACH, H. Uranium. 8th ed. Berlin, Springer-Verlag, 1982
Suppl. V. A7, p.58-83, (Gmelin-Institut für Anorganische Chemie,
55).

GERALDO, L.P. Determinação da concentração de urânio em águas pela
técnica de registro de traços de fissão. São Paulo, Instituto de
Energia Atômica, 1979. (IEA-DT-159).

GRUNER, W. Application of square-wave polarography to uranium de-
termination. Isotopenpraxis, 14 (9): 317-21, 1978.

GUO, S.L.; DENG, X.L.; SUN, S.F.; MENG, W.; ZHANG, P.F.; HAO, X.H.
Comparison between fission track method and laser-fluorometry and
fluorocolorimetry for determination of uranium concentration in
natural water. Nucl. Tracks, 12 (1-6): 801-4, 1986.

GUTZ, I.G.R. Estudos de adsorção e de equilíbrio no sistema cádmio
(II) piridina/cloreto. Desenvolvimento de instrumentação. São
Paulo, 1978. (Tese de doutoramento, Instituto de Química, Univer-
sidade de São Paulo).

- GUTZ, I.G.R. Quimiometria e automação em química analítica: Algumas contribuições. São Paulo, 1985 (Tese de livre docência, Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
- HABASHI, E. Polarographische Bestimmung von Uranspuren in Phosphaten mittels Ionenaustausches. Mikrochim. Acta, 1959: 932-41, 1959.
- HARRIS, W.E. & KOLTHOFF, I.M. The polarography of uranium. I-Reduction in moderately acid solutions. Polarographic determination of uranium. J. Am. Chem. Soc., 67: 1484-90, 1945.
- HARRIS, W.E. & KOLTHOFF, I.M. The polarography of uranium. III. Polarography in very weakly acid, neutral or basic solution. J. Am. Chem. Soc., 69: 446-51, 1947.
- HARTO CASTAÑO, A. & SANCHEZ BATANERO, P. Dosage de l'uranium (VI), du zirconium (IV) et du thorium (IV) par redissolution anodique. Analisis, 11 (2): 84-90, 1983.
- HASEBE, K.; KAKIZAKI, T.; YOSHIDA, H. Determination of traces of vanadium with the catalytic maximum wave in differential pulse polarography. Fresenius' Z. Anal. Chem., 322: 486-90, 1985.
- HASEBE, K.; YAMAMOTO, Y.; OHZEKI, K.; KAMBARA, T. Determination of traces of iron with the catalytic maximum wave in differential pulse polarography. Fresenius' Z. Anal. Chem., 323: 464-8, 1986.
- HEAL, H.G. Electrochemistry of uranium. Nature, 157: 225, 1946.
- HEAL, H.G. Some observations on the electrochemistry of uranium. Trans. Faraday Soc., 45: 1-11, 1949.

- HEAL, H.G. & THOMAS, J.G.N. Unstable ions of quinquavalent uranium. Trans. Faraday Soc., 45: 11-20, 1949.
- HERASYMENKO, P. Electroreduction of uranyl salts by means of the mercury dropping cathode. Trans. Faraday Soc., 24: 272-81, 1928.
- ISSA, I.M.; ISSA, R.M.; SHALABY, L.A. Polarographic analysis. II - Polarography of uranium in sulphate solutions. Fresenius' Z. Anal. Chem., 176: 250-6, 1960.
- IYER, S.S.; CHOUDHURI, A.; VASCONCELLOS, M.B.A.; CORDANI, U.G. Radioactive element distribution in the Archean granulite terrane of Jequié - Bahia, Brazil. Contrib. Mineral. Petrol., 85: 95-101, 1984.
- IZUTSU, K.; NAKAMURA, T.; ANDO, T. Voltammetric determination of uranium in sea water after preconcentration on the trioctylphosphine oxide - coated glassy carbon electrode. Anal. Chim. Acta, 152: 285-8, 1983.
- JACKWERTH, E.; MIZUIKE, A.; ZOLOTOV, Y.A.; BERNDT, H.; HÖHN, R.; KUZMIN, N.M. Separation and preconcentration of trace substances. I. Preconcentration for inorganic trace analysis. Pure Appl. Chem., 51: 1195-211, 1979.
- JANGG, G.; OCHSENFELD, W.; HABASHI, F. Bestimmung geringer Urangehalte in Gesteinen und Rohphosphaten. Fresenius Z. Anal. Chem., 171: 27-37, 1959.
- JONES, H.C.; SHULTS, W.D.; DALE, J.M. High sensitivity controlled-potential coulometric titrator. Controlled potential coulometric determination of milli and microgram quantities of uranium and iron. Anal. Chem., 37 (6): 680-7, 1965.

KAMATA, E.; NAKASHIMA, R.; FURUKAWA, M. Determination of trace amounts of thorium and uranium in coal ash by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after extraction with 2-thenoyltrifluoroacetone and back extraction with dilute nitric acid. J. Anal. At. Spectrom., 2: 321-4, 1987.

KANNA BABU, S.; SATYANARAYANA D.; MURALIKRISHNA, U. Photometric estimation of uranium in sea water based on extraction. Indian J. Mar. Sci., 10: 16-19, 1981.

KATO, N.; YOSHIKIYO, K.; NAKANO, K.; TANAKA, K. Polarographic determination of nitrate and nitrite ions by catalytic wave of vanadium (IV)-cyclohexanediaminetetraacetate complex. Bunseki Kagaku, 32(2): 139-41, 1983

KEIL, R. Highly selective trace determination of uranium by differential pulse polarography (catalytic nitrate reduction), following extraction separation. Fresenius' Z. Anal. Chem., 292: 13-9, 1978.

KOLTHOFF, I.M. & HARRIS, W.E. The polarography of uranium. II Polarography in strongly acid solution. J. Am. Chem. Soc., 68: 1175-9, 1946.

KOLTHOFF, I.M.; HARRIS, W.E.; MATSUYAMA, G. A new method for the polarographic determination of nitrate. J. Am. Chem. Soc., 66: 1782-6, 1944.

KOLTHOFF, I.M. & PARRY, E.P. Catalytic polarographic waves of hydrogen peroxide. I. The kinetic wave for the ferric iron-hydrogen peroxide system. J. Am. Chem. Soc., 73: 3718-23, 1951.

KOLTHOFF, I.M. & PARRY, E.P. Catalytic polarographic waves of hydrogen peroxide. II. Kinetic waves for the peroxy compounds of molybdenum (VI), tungsten (VI) and vanadium (V). J. Am. Chem. Soc., 73: 5315-21, 1951.

KORKISCH, J. Modern methods for separation of rarer metal ions. Oxford, Pergamon, 1969. p.28-196.

KORKISCH, J.; FARAG, A.; HECHT, F. Eine neue Methode zur Anreicherung des Urans mittels Ionenaustausches und deren Anwendung zur Bestimmung des Urans in festen Proben. Mikrochimica Acta, 1958: 415-25, 1958.

KORKISCH, J.; FARAG, A.; HECHT, F. Eine neue Methode zur Bestimmung des Urans in Phosphaten, Kohlenaschen, Bauxiten usw. mittels Ionenaustausches. Fresenius Z. Anal. Chem., 161: 92-100, 1958.

KORYTA, J. Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 20: 667, 1955 apud SZEFER, P. Polarographic determination of trace amounts of uranium - A review. Mikrochim. Acta, 1979-I: 463-76, 1979.

KOTRLY, S. & SUCHA, L. Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry. New York, John Wiley, 1985.

KRITCHEVSKY, E.S. & HINDMAN, J.C. The potentials of the uranium three-four and five-six couples in perchloric and hydrochloric acids. J. Am. Chem. Soc., 71: 2096-102, 1949.

KUHN, E.; DERON, S.; AIGNER, H.; ZOIGNER, A. Destructive analysis of safeguards materials 2. The NBL-potentiometric titration of uranium. Experience of the safeguards analytical laboratory. Vienna, July 1979. (IAEA-RL-62)

KURODA, P.; OGUMA, K.; MUKAI, N.; IWAMOTO, M. Anion-exchange enrichment and spectrophotometric determination of uranium in sea water. Talanta, 34 (4): 433-4, 1987.

LAM, N.K.; KALVODA, R.; KOPANIKA, M. Determination of uranium by adsorptive stripping voltammetry. Anal. Chim. Acta, 154: 79-86, 1983.

LEXA, J. & STULIK, K. Preparation of a mercury film electrode modified by tri-n-octylphosphine oxide and the electrochemical properties of this electrode. Talanta, 32 (11): 1027-33, 1985.

LÓPEZ GARCIA, I.; HERNANDEZ CÓRDOBA, M.; SANCHEZ-PEDREÑO, C. Spectrophotometric determination of uranium in sea water with thiocyanate and rhodamine B. Mikrochim. Acta, 1985-II: 297-308, 1985.

LUBERT, K.H.; SCHNURRBUSCH, M.; THOMAS, A. Preconcentration and determination of uranyl ions on electrodes modified by tri-n-octylphosphine oxide. Anal. Chim. Acta, 144: 123-36, 1982.

LUK'YANOV, V.F.; DUDEROVA, E.P.; NOVAK, E.F.; BARABANOVA, T.E.; SHCHERBAKOVA, N.F. Photometric determination of uranium in low grade ores and cakes by arsenazo III and chlorophosphonazo III after separation of accompanying elements with hydroxylamine. J. Anal. Chem. USSR, 41 (11): 1429-32, 1985.

MAIRANOVSKII, S.G. Catalytic and kinetic waves in polarography, New York, Plenum Press, 1968.

MC KAY, H.A.C. Tri-n-butyl phosphate as an extracting agent for the nitrates of the actinide elements. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the international

conference on ... , held in Geneva, Aug. 8-20, 1955, v.7: Nuclear chemistry and effects of irradiation. New York, 1956 p.314-7.

MEITES, L. Polarographic techniques. 2nd ed., New York, John Wiley, 1965.

MINH, N.D. & VESELSKY, J.C. The determination of microamounts of uranium in minerals by laser fluorimetry following the acidic sample decomposition in high pressure vessels. Radiochim. Acta, 43: 181-3, 1988.

MIZUIKE, A. Separations and preconcentrations. In: MORRISON, G.H., ed. Trace analysis. Physical methods. New York, Wiley. 1965. p.103-59.

MOTOJIMA, K. & IZAWA, K. Potentiometric titration of free acid and uranium in uranium (VI) solutions with alkali. Anal. Chem., 36 (4): 733-5, 1964.

MURRAY, R.W. Chronoamperometry, chronocoulometry, and chronopotentiometry. In: WEISSBERGER, A. & ROSSITER, B.W. Physical methods of chemistry. Part 2A: Electrochemical methods. New York, Wiley, 1971. c.8, p.591-644. (Techniques of chemistry, 1).

NAGJ, M.; MAKJANIC, J.; ORLIC, I.; TOMIC, S.; VALKOVIC, V. Determination of uranium in sea water by X-ray fluorescence spectroscopy. J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic., 97 (2): 373-380, 1986.

NAKANISHI, T. Determination of uranium in powdered quartz at ppb level by fission track method. Fresenius' Z. Anal. Chem., 327: 491-4, 1987.

- NIKOLAEVA, T.D. & ZHDANOV, S.I. Glyoxylic acid reduction at the dropping mercury electrode in the presence of uranyl ions. Sov. Electrochem. (Engl. Transl.), 14 (7): 980-1, 1978.
- NIKOLAEVA, T.D.; ZHDANOV, S.I.; ZAITSEV, P.M. Mechanism of the catalysis of electrochemical reduction reactions by metals of variable valence. Soviet. Electrochem., 15 (11): 1411-4, 1979.
- NUKADA, K.; NAITO, K.; MAEDA, U. Bull. Chem. Soc. Japan, 33:894, 1960. apud KORKISCH, J. Modern methods for separation of rarer metal ions. Oxford, Pergamon, 1969. p.29-196.
- OLERMANN, E.F. & KERN, D.M.H. Measurement of disproportionation rates at the dropping mercury electrode. J. Am. Chem. Soc., 75: 3058-63, 1953.
- PALEI, P.N.; SKLYARENKO, I.S.; GUSEV, N.I.; RADIONOVA, N.S. A polarographic determination of uranium (VI) in the aqueous phase after extracting with tributyl phosphate. J. Anal. Chem. USSR, 23 (9): 1192-95, 1968.
- PATCHETT, P.J. & TATSUMOTO, M. A routine high precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology. Contrib. Mineral. Petrol., 75: 263-7, 1980.
- PERRY, D.L.; KLAINER, S.M.; BOWMAN, H.R.; MILANOVICH, F.P.; HIRSCHFELD, T.; MILLER, S. Detection of ultratrace levels of uranium in aqueous samples by laser-induced fluorescence spectrometry. Anal. Chem., 53 (7): 1048-50, 1981.
- PISTELKA, M.; SOJEK, B.; HAVEL, J. A supersensitive spectrophotometric method for the determination of uranium (VI) with

eriochromazurol B in the presence of tensides. Collect. Czech. Chem. Commun., 49: 1974-89, 1984.

POLAK, J. Determination of uranium by differential pulse polarography. Chem. Listy, 78: 211-4, 1984

PREOBRAZHENSKAYA, E.B.; STEPANOV, A.V.; GUGEL, E.S. Determination of uranium in sea and ocean waters by a luminescence method with laser excitation. Sov. Radiochem., 27 (5): 601-4, 1985.

RANIERI, I.M.; COSTA, M.I.; VIEIRA, M.M.; IYER, S.S.S.; MORATO, S.P. Evaluation of laser fluorimetric method in the uranium determination of safeguards samples. In: EUROPEAN SAFEGUARDS RESEARCH AND DEVELOPMENT ASSOCIATION. Harmonization and standardization in nuclear safeguards: proceedings of a specialist meeting on ... , held in Petten, The Netherlands, 27-29 Apr., 1982. Ispra, 1982.

REIN, J.E. & METZ, C.F. The application of isotope dilution mass spectrometry to the determination of uranium and plutonium in nuclear fuels. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Analytical chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel on ... , held in Vienna, 13-17 Jul. 1970. Vienna, 1972. p-97-109.

ROBBINS, J.C. Field technique for the measurement of uranium in natural waters. CIM (Can. Inst. Min. Metall.) Bull., 71 (793): 61-7, 1978.

RODDEN, C.J., ed. Analysis of essential nuclear reactor materials. Washington, D.C., Superintendent of Documents, U.S. Government Printing office, 1964. p.119.

RODDEN, C.J., ed. Selected measurement methods for plutonium and uranium in nuclear fuel cycle. Oak Ridge, TN, USAEC Technical Information Center, 1972. p.83-5. (TID-7029).

RUCH, C.; HEIMBURGER, R.; MAIER-SARGENTINI, L.; MAIER, E.; RASTEGAR, F.; LEROY, M.J.F. Analyse d'elements traces par fluorescence X à dispersion d'energie. Analisis, 15 (4): 159-67, 1987.

RYZHINSKII, M.V.; STEPANOV, A.V.; SOLNTSEVA, L.F. Accurate potentiometric methods of determining milligram amounts of uranium. Sov. Radiochem. (Engl. Transl.), 20 (6): 739-42, 1978.

SCHULTZ, W.W. & HORWITZ, E.P. Recent progress in the extraction chemistry of actinide ions. J. Less-Common Met., 122: 125-38, 1986.

SHIHOMATSU, H.M. Aplicação das técnicas de diluição isotópica por espectrometria de massa e alfa na determinação de urânio e avaliação da sua distribuição em materiais geológicos. São Paulo, 1987. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

SHIJO, Y. & SAKAI, K. Rapid spectrophotometric determination of uranium (VI) in sea water. Bunseki Kagaku, 31: E395-E400, 1982.

SIPOS, L.; JEFTIC, L.J.; BRANICA, M.; GALUS, Z. Electrochemical redox mechanism of uranium in acidic perchlorate solutions. J. Electroanal. Chem., 32: 35-47, 1971.

SLANINA, J.; BAKKER, F.; GROEN, A.J.P.; LINGERAK, W.A. Accurate and precise determination of 2-25 mg amounts of uranium by means

- of a special automatic potentiometric titration. Fresenius' Z. Anal. Chem., 289: 102-5, 1978.
- SMULEK, W.; BEDNARCZYK, L.; GORONCEK, K. Potentiometric and mass spectrometric determination of uranium in the UO₂-Mg reactor fuel. Nukleonika, 24 (5): 505-11, 1979.
- STARIK, I.E. Otchet TsNIGRI. 1937 apud VINIGRADOV, A.P., ed. Analytical chemistry of uranium. Ann Arbor, Ann Arbor-Humphrey Science, 1979. p.179.
- SZEFER, P. Polarographic determination of trace amounts of uranium. A review. Mikrochim. Acta, 1979-I (5-6): 463-76, 1979.
- TALUKDAR, B.C.; CHOWDHARY, P.K.; PATHAK, K.M. On uranium concentration in water. Indian J. Pure Appl. Phys., 21: 381-2, 1983.
- TKALCEC, M.; GRABARIC, B.S.; FILIPOVIC, I.; PILJAC, I. Polarographic determination of stability constants and thermodynamic parameters of lead (II) propanoate and 2-hydroxypropanoate complexes with a computer controlled system. Anal. Chim. Acta, 122: 395-402, 1980.
- TÖLG, G. Must analytical chemistry become ever more sensitive? Fresenius' Z. Anal. Chem., 329 (7): 735-6, 1988.
- TUKUOKA, M. & RUZICKA, J. Coll. Czech. Chem. Commun., 6: 339, 1934 apud COLLAT, J.W. & LINGANE, J.J. Polarography of nitrate ion. J. Am. Chem. Soc., 76: 4214-8, 1954.
- VAN DEN BERG, C.M.G. & HUANG, Z.Q. Determination of uranium (VI) in sea water by cathodic stripping voltammetry of complexes with cathecol. Anal. Chim. Acta, 164: 209-22, 1984.

VAN DEN BERG, C.M.G. & NIMMO, M. Direct determination of uranium in water by cathodic stripping voltammetry. Anal. Chem., 59: 924-8, 1987.

VASCONCELLOS, M.B.A.; ARMELIN, M.J.A.; FULFARO, R.; LIMA, F.W. A comparative study of some methods for the determination of uranium used at the Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1980 (IPEN-Pub-17).

VINIGRADOV, A.P. Physico-chemical methods of uranium production control. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the international conference on the ... , held in Geneva, 8-20 Aug. 1955, v.8: Production technology of the materials used for nuclear energy. New York, 1956. p.212-15.

VINIGRADOV, A.P., ed. Analytical chemistry of uranium. Ann Arbor, Ann Arbor-Humphrey Science, 1970. p-152-61.

WANG, J. & ZADEII, J.M. Adsorptive stripping voltammetric measurements of trace levels of uranium following chelation with mordant blue 9. Talanta, 34 (2): 247-51, 1987.

YAMAMOTO, Y.; HASEBE, K.; KAMBARA, T. Determination of trace titanium with the catalytic maximum wave in differential pulse polarography. Anal. Chem., 55: 1942-6, 1983.

ZAITSEV, P.M.; ZHDANOV, S.I.; NIKOLAEVA, T.D. Catalytic polarographic currents of oxidants. Russian Chem. Rev. 51 (6): 552-65, 1982.

ZHDANOV, S.I.; ZARINSKII, V.A.; SALIKHDZHANOVA, R.M.F. Analytical possibilities of modern voltammetry. J. Anal. Chem. USSR, 37 (9): 1307-22, 1982.

ZOLOTOV, Yu.A. Hybrid methods of analysis. Analyst. 103: 56-67,
1978.

ZOLOTOV, Yu.A. Preconcentration in inorganic trace analysis. Pure
Appl. Chem., 50: 129-48, 1078.