

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

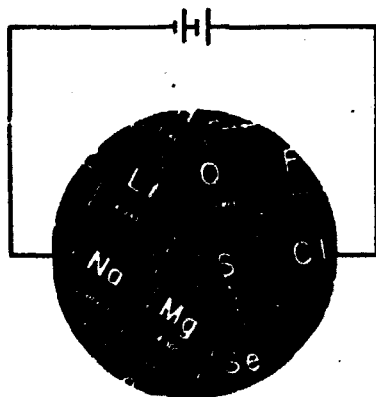
BR 9127803

INIS-BR - - 2828

ANAIS

VII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

VOL. II



8 a 11 - ABRIL - 1990
RIBEIRÃO PRETO - SP - BRASIL

Financiado pelo

DETERMINAÇÃO DE URANILO UTILIZANDO COMO REAGENTE COMPLEXANTE PIRIDILAZO-RESORCINOL PELA TÉCNICA VOLTAMÉTRICA ADSORTIVA COM REDISSOLUÇÃO CATÓDICA

Aniy K. Ohara e Pécio A.M. Farias. Departamento de Química da PUC-RIO .
Rua Marquês de São Vicente, 225 - Gávea - Rio de Janeiro - Brasil.

INTRODUÇÃO

A análise voltamétrica adsortiva com redissolução catódica (VARC) é uma das técnicas mais sensíveis disponíveis atualmente, sendo que o limite de detecção encontrado são da ordem de nM e pM, e com custo relativamente baixo quando comparado com outras técnicas instrumentais. Este método baseia-se em etapas de preconcentração, no qual há acumulação adsorptiva do complexo metálico em um eletrodo estático. Com a varredura na direção catódica há redissolução do complexo acumulado, atingindo assim alta sensibilidade(1).

O trabalho proposto descreve o desenvolvimento de um novo método de determinação do íon urânio com PAR, através da otimização da reação química e dos parâmetros instrumentais.

EXPERIMENTAL

INSTRUMENTOS

As análises voltamétricas foram realizadas em um analisador polarográfico PAR modelo 264-A, registrador "Omnigraphic x-y", PAR modelo 0089 e eletrodo de gota estática descrito detalhadamente em (2).

REAGENTES

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico p.a. e as diluições feitas com água bidestilada. A solução padrão estoque de urânio foi preparado a partir de nitrato de urânio hexahidratado da Merck, em concentração de 1000 µg/ml e padronizado pelo método gravimétrico com piridina(3). A solução tampão de trietanolamina (Reagen) tem pH controlado pelo HCl (Merck) destilado isotermicamente. O reagente PAR (Merck) foi preparado em diluições adequadas à análise na faixa de concentração do íon urânio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ELETRÓLITO SUPORTE, pH E FORÇA IÔNICA

Entre os eletrólitos testados NaOH, KCl, KNO₃, H₃BO₃, NaOH, KH₂PO₄ / NaOH, HOAc/NaOAc, ácido cítrico/citrato de sódio, NH₄OH/NH₄Cl e trietanolamina em várias concentrações e pH, o que apresentou melhor resultado foi a trietanolamina.

A figura 1 mostra a variação da corrente com o pH e a concentração do eletrólito suporte.

A concentração de trietanolamina foi otimizada em 0,1M e a faixa ideal de pH está entre 7,5-8,7.

Com o aumento da força iônica controlada por KCl e KNO₃, verificou-se perdas em sensibilidade e mudança de E_p para valores negativos.

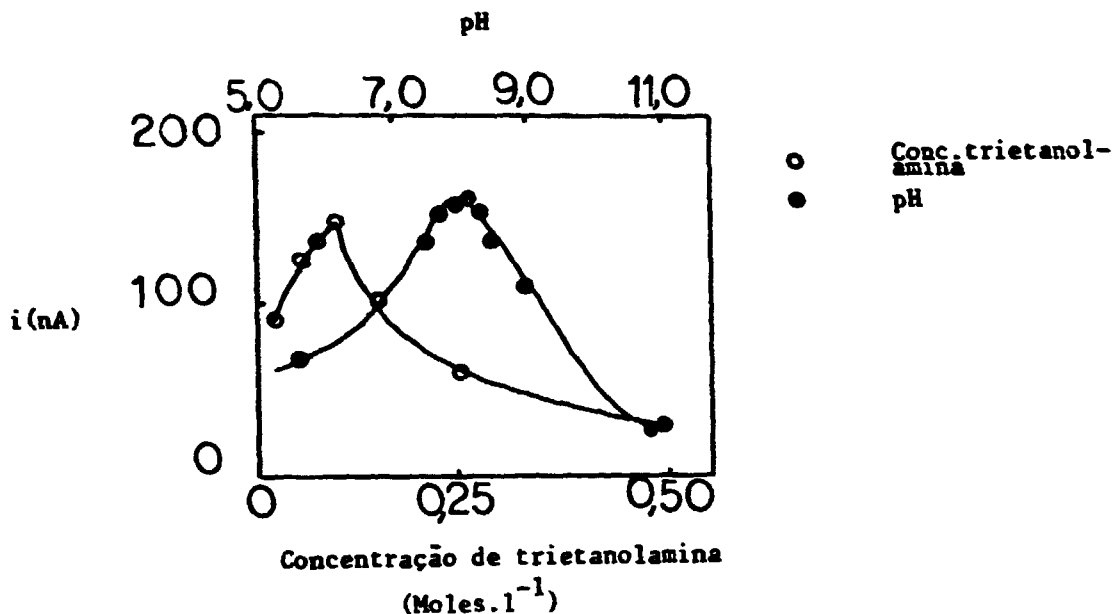


Figura 1 - Concentração de trietanolamina e pH versus corrente (i). Condições instrumentais: Potencial de acumulação $-0,10V$, potencial final $-0,70V$, Scan Rate 10 mV/s , tempo de purga de N_2 4 minutos, tempo de deposição 60s, tempo de equilíbrio 15s, altura do pulso 50mV , gota média SMDE (gota estática), Modo Stripping Diff. Pulse. Condições experimentais: Conc. de Uranilo $47,4\text{ ppb}$, conc. do PAR $2 \times 10^{-7}\text{ M}$. Observação: Na variação do pH a conc. da trietanolamina é $0,1M$. O pH é 8 na variação da concentração de trietanolamina.

PARÂMETROS INSTRUMENTAIS

Estudou-se a reação por VARC no modo de Pulso diferencial e corrente contínua, e verificou-se melhor resolução e sensibilidade na corrente contínua.

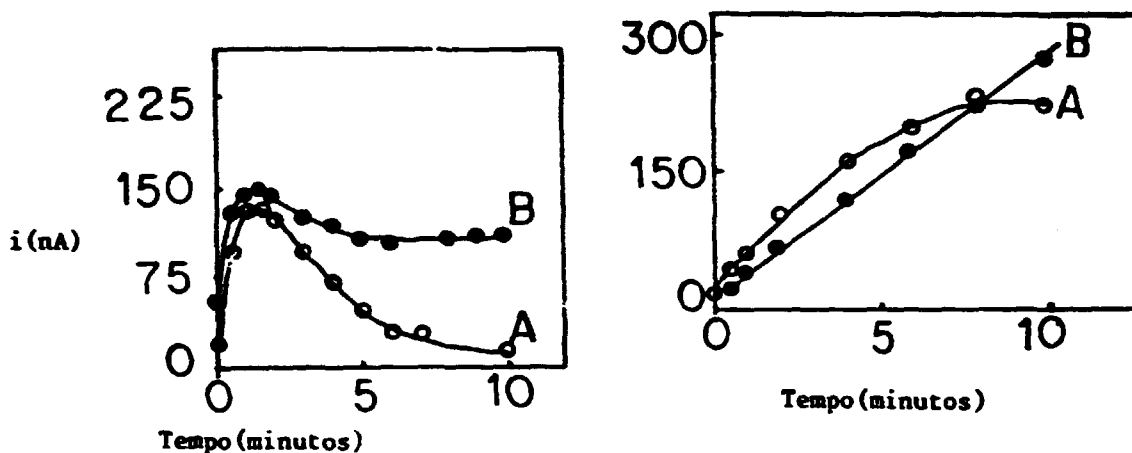
O tempo de purga de N_2 foi otimizado em 8 minutos, a gota média ($0,018\text{ cm}^2$) e o tempo de equilíbrio em 30 segundos. O potencial de acumulação foi estudado e fixado em $0,30V$ e a velocidade de varredura em 50 mV/s .

A figura 2 mostra resultados em corrente contínua para o PAR, utilizando celda de vidro e polietileno. O comportamento com a celda de vidro, pode ser atribuído a produtos de dissolução do vidro resultante do alto pH do tampão. Na celda de polietileno este efeito não foi totalmente eliminado porque o capilar e o eletrodo de $Ag/AgCl$ são feitos com este material.

O comportamento do complexo Uranilo-PAR, mostrado na figura 3 demonstra que na celda de vidro em tempos menores que 9 minutos, tem sensibilidade semelhante à celda de polietileno.

Na etapa de acumulação é utilizado transporte convectivo da massa para o eletrodo através de agitação mecânica da solução.

A reprodutibilidade demonstrada na figura 4 mostra um desvio de $2,1\%$ que está previsto dentro dos erros encontrados nos métodos instrumentais.



A- Cella de vidro
B- Cella de polietileno

Figura 2 - Influência do vidro no tempo de deposição do PAR. Condições instrumentais: Potencial de acumulação $-0,30V$, potencial final $-0,80V$, tempo de purga do N_2 8 minutos, tempo de equilíbrio 30 s, filtro 0,1s, gota média (SMDE), modo corrente contínua. Condições experimentais: Conc. do PAR $4 \times 10^{-7} M$, tampão trietanolamina $0,1M$ (pH 8,6)

Figura 3 - Influência do vidro no tempo de deposição do complexo. Condições instrumentais: igual figura 2. Condições experimentais: Conc. do PAR $8 \times 10^{-7} M$, tampão igual a figura 2.

ESTUDO DA REAÇÃO

Verificou-se que o complexo é estável por 120 minutos e o reagente por 180 minutos. Aplicou-se o método da variação contínua e razão molar para verificar a estequiometria do complexo (uranilo-PAR) e encontrou-se a razão 1/1, neste estudo foi levado em consideração a saturação da gota. A estequiometria foi confirmada pela espectrofotometria UV-VIS (Razão Molar) e a constante condicional calculada nas condições experimentais foi de $7,4 \cdot 10^5$. O valor encontrado concorda com Florence e Farrar(4), mas Geary, Nickless e Pollard(5) encontraram a razão de 2:1 para o complexo formado quando o pH é 8.

A voltametria cíclica é uma técnica versátil para o estudo das espécies eletroativas e foi utilizada neste trabalho para verificar a reversibilidade do sistema. Com os dados obtidos nos voltamogramas cíclicos, plotou-se para o reagente PAR o gráfico $\log i_p \times \log v$, encontrando a equação: $\log i_p = 0,910 \log v + 0,710$, com coeficiente de correlação linear 0,998. O coeficiente angular aproximado de 1 indica boa reversibilidade(6). Plotando o gráfico Potencial(mV) versus $\log (i/i_d - i)$ em várias velocidades de varredura, obteve-se a partir da inclinação da reta, como dois o nº de elétrons da reação de redução o que se assemelha com o trabalho publicado por Florence(7) onde foi estudado a redução de di- o -hidroxiázio. O cálculo para área coberta Γ para o PAR é de $9,2 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$. A partir dos dados dos voltamogramas cíclicos plotou-se para o complexo o gráfico $\log i_p \times \log v$, obtendo-se a equação $\log i_p = 0,585 \log v + 0,743$ com coeficiente de correlação linear de 0,996. No gráfico $E(mV) \times \log (i/i_d - i)$, há uma grande variação de coeficiente linear ($E_{1/2}$) caracterizando a irreversibilidade do sistema. Neste caso o valor de n pode ser calculado por métodos coulométricos, que está no momento fora do objetivo deste trabalho.

PROCEDIMENTO DE CONSTRUÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO

As curvas de calibrações foram construídas adicionando à cela eletrolítica : 9 ml de água bidestilada, 1 ml de tampão trietanolamina 1 M (pH 8,6) e PAR suficiente de acordo com a faixa de concentração do íon urânio.

Foram construídas as curvas de calibrações nas faixas de 100-822 µg/l (figura 5), 23-122 µg/l (figura 6) e 2,5-22,0 µg/l (figura 7), com o objetivo de ampliar a faixa de linearidade, através da variação do tempo de deposição e da concentração do PAR. Estas faixas ainda podem ser aumentadas se utilizarmos polarografia clássica D.C. que apresenta o potencial de meia onda do complexo em -0,620 V e do reagente em -0,551 V.

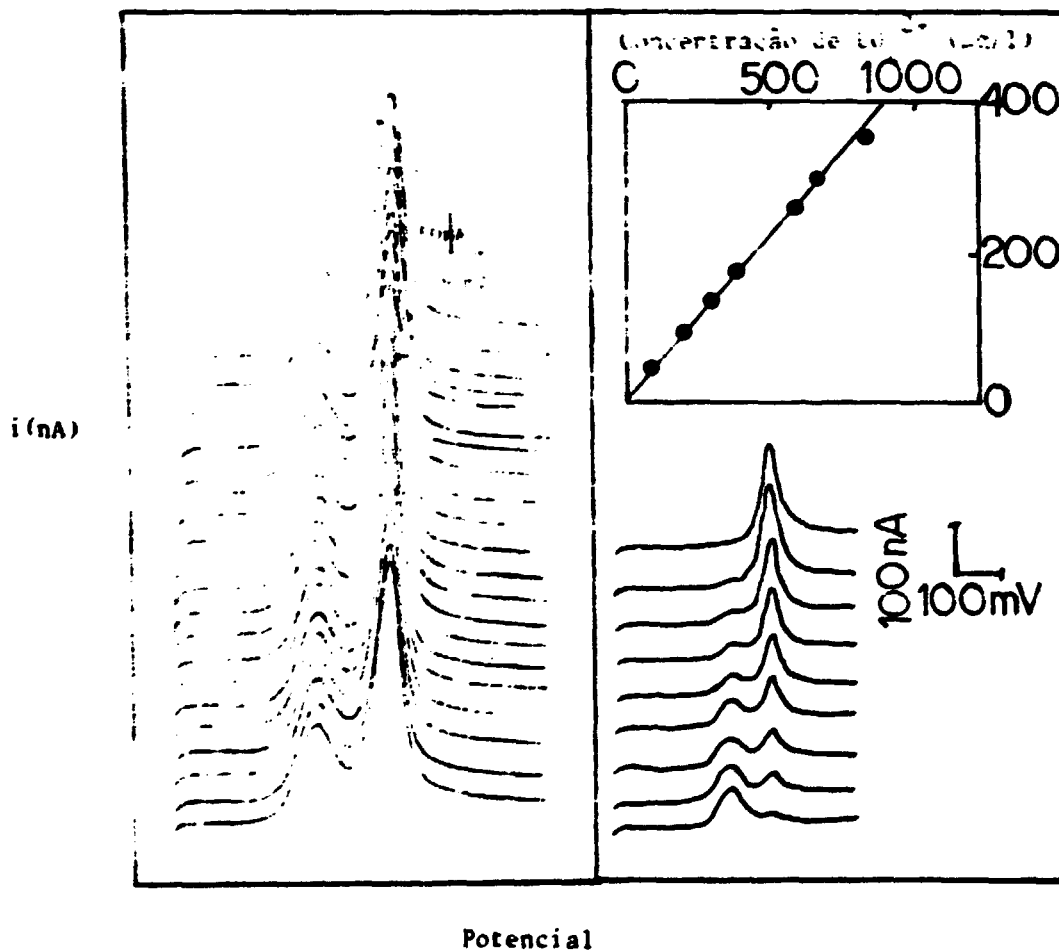


Figura 4 - Reprodutibilidade. Condições experimentais: Conc. do uranilo 73,3 ppb e as outras condições igual a figura 3. Condições instrumentais: igual a figura 2. Observação: tempo de deposição 60 segundos.

Figura 5 - Curva de calibração(I). Condições instrumentais: igual a figura 2. Condições experimentais: conc. do PAR 4×10^{-6} M e as outras condições igual a figura 2. Observação: tempo de deposição zero segundos.

Figura 6 - Curva de calibração(II). Condições instrumentais: igual a figura 2. Condições experimentais: Conc. do PAR 8×10^{-7} M e as outras condições igual a figura 2. Observação: tempo de deposição igual a figura 4.

Figura 7 - Curva de calibração (III). Condições instrumentais: igual a figura 2. Condições experimentais: Conc. do PAR 2×10^{-7} M e as outras condições igual a figura 4.

O limite de detecção encontrado para o método foi de 2×10^{-10} M quando utilizamos uranilo $9,3 \times 10^{-7}$ M e PAR em $1,0 \times 10^{-7}$ M, num tempo de deposição de 10 minutos.

INTERFERENTES E MASCARANTES

Estudou-se a interferência dos seguintes cátions: Al(III), Be(III), Ce(IV), Cr(III), Co(II), Cu(II), Cd(II), Fe(III), Ga(III), Ni(II), Pb(II), Ti(IV), Sc(III), Zn(II), Zr(IV), Y(III), V(V), Pd(II), Bi(III), Er(III), Lu(III), Tm(III), Eu(III), Gd(III), Pr(IV), Nd(III), Th(IV), Sm(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III), Dy(III), Mg(II), Ca(II), Mn(II), Sr(II), Mo(IV), Ag(I), Sn(IV), Sb(III), Ba(II), La(III), Pt(II) e Hg(II). Sendo que os interferentes críticos são: Co(II), Ti(IV), Cr(III), Cd(II), Zn(II), Fe(III) e Cu(II).

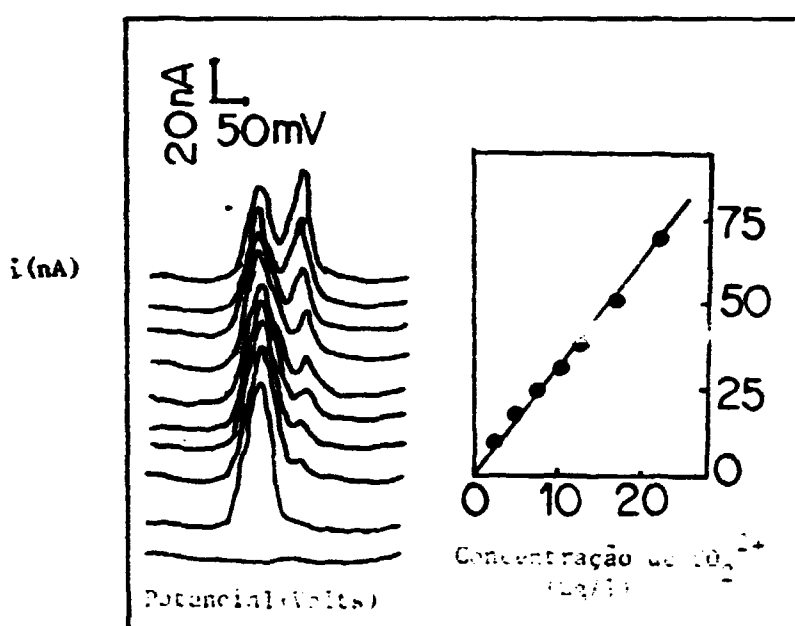
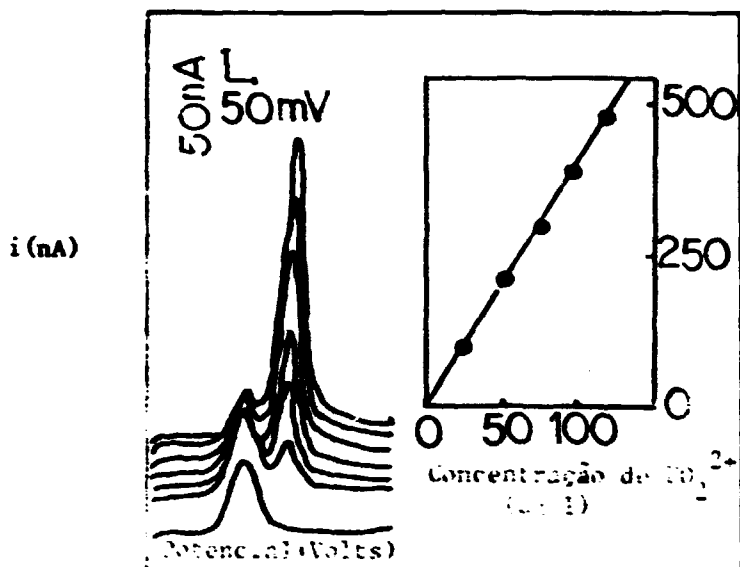
Os ânions e mascarantes foram estudados verificando que não interferem na razão 1/100: Cl^- , PO_4^{2-} , SCN^- , Br^- , CN^- , I^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , F^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, H_2O_2 , tartarato, citrato, oxalato, o-fenantrolina, ácido ascórbico, manitol, CDTA, hidroxilamina e ácido sulfosalicílico. Interferem na proporção de 1/100: EDTA, cisteína, DMG, NTA, NADDC, tiureia e ácido tioglicólico. Foi observado interferência crítica com S^{2-} (1/0,3) e tiron (1/10). No estudo destes interferentes utilizou-se as mesmas condições da figura 6, mas com um tempo de deposição de 120 segundos. Uma das maiores fontes de erro da VARC é a presença de surfactantes orgânicos, utilizou-se Dodecil sulfonato de sódio e verificou-se que em concentrações de 2,5; 5,0; 15; 270 ($\times 10^{-6}$ M) a corrente de 30 ppb de UO_2^{2+} decresce de 36, 42, 74 e 74% respectivamente. Esta interferência é minimizada por irradiação UV.

O CDTA (1×10^{-4} M) mascara na razão 1/100 de UO_2^{2+} / Interferente o Cu(II), Zn(II), Pb(II) e terras raras, combinado com EDTA (2×10^{-6} M) minimiza a interferência do Co(II). O CN^- (6.000 ppb) mascara 250 ppb de Ni(II). O CDTA com o-fenantrolina minimiza a interferência do Fe(III). Sendo que em todos os casos há perdas em sensibilidade, mas é mantida relação linear da concentração de uranilo com a corrente.

APLICAÇÃO

Avaliou-se minerais certificados: Tobernita (0,313% U_2O_3) e N.B.L.42-3 (1,07% U) e com limite de 95% de confiança encontrou-se (0,314 \pm 0,008)% e (1,07 \pm 0,02)% respectivamente. Além disso também foi analisada água do mar certificada NaSS2 (3,0 ppb) e encontramos (2,93 \pm 0,25) ppb.

Uma das vantagens deste método é a possibilidade de determinação simultânea do íon uranilo com vanádio, bismuto e cobre.



BIBLIOGRAFIA

- 01 . A.J. BARD, "Electroanalytical Chemistry, a series of advances", vol.16, Marcel Dekker Inc. , New York, (1989) 2-48
- 02 . PRINCETON APPLIED RESEARCH MODEL 263 A, Polarographic Analyser/Stripping Voltammeter, operating and Service Manual.
- 03 . F.J. Welcher, "Organic Analytical Reagents", vol.2 , D.Van Nostrand Inc, New York (1955) 30,
- 04 . T.M. FLORENCE and Y.FARRAR, Anal. Chemistry, 35,11(1963) 1613-1616.
- 05 . W.J. GEARY, G. NICKLESS, F.H. POLLARD, Anal.Chim.Acta, 26(1962)575.
- 06 . J.WANG, J.M. ZADEI, Talanta, 34,2(1987) 247-251.
- 07 . T.M. FLORENCE, W.L. BELEW, J.Electroanal.Chem.21(1967)157-167.

CNPq, CAPES, FINEP