

DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO CRONOCOULOMÉTRICO PARA A DETERMINAÇÃO DE  
TRAÇOS DE URÂNIO COM BASE NA REDUÇÃO CATALÍTICA DE NITRATO

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

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

1. INTRODUÇÃO

A revisão da literatura já publicada sobre os procedimentos analíticos para o urânio evidencia que há espaço para a pesquisa de novos métodos principalmente aplicados ao nível de traços (1). Apesar de vários dos métodos atualmente disponíveis apresentarem sensibilidade suficiente para atender às atuais necessidades práticas, frequentemente fazem uso de técnicas sofisticadas e que requerem instrumentação de elevado custo. As técnicas eletroanalíticas são, de uma forma geral e em termos relativos, simples e de baixo custo, podendo ser aplicadas à determinação de traços de urânio.

Entre estas técnicas, a polarografia tem sido preferida, uma vez que o urânio (VI) apresenta, em meio aquoso, ondas de redução bem características. Aumento de sensibilidade pode ser conseguido recorrendo à onda catalítica observada na presença de nitrato (2), às modalidades mais recentes de polarografia como a polarografia de pulso diferencial (3), ou a uma combinação dos dois recursos (4).

No presente trabalho descreve-se a aplicação da técnica cronocoulométrica combinada com a redução catalítica do sistema urânio/nitrato, precedida ou não de pré-concentração, para proporcionar limites de detecção na região sub-nanomolar de urânio.

A cronocoulometria, cuja descrição didática detalhada pode ser encontrada na literatura (5, 6, 7, 8, 9), tem sido aplicada principalmente no estudo de processos de adsorção de espécies eletroativas na interface eletrodo/solução, permanecendo o seu uso analítico virtualmente inexplorado. No caso de processos catalíticos, sua aplicação mostrou-se particularmente vantajosa pois; a carga originada por estes processos cresce de forma aproximadamente linear em função do tempo, enquanto que a originada por processos governados por difusão apresenta um coeficiente angular declinante em função do tempo. Tem-se dessa forma, uma melhora na discriminação do primeiro tipo de processo em relação ao segundo para tempos mais longos de

integração da corrente.

## 2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A ONDA CATALÍTICA URÂNIO/NITRATO E O COMPORTAMENTO DESSA ONDA FRENTE À CRONOCOULOMETRIA

Nas reações catalíticas o produto de uma reação do 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 da corrente limite da onda (10).

Para o urânio são bem conhecidos dois tipos de reação catalítica. A primeira é a reação de desproporcionamento do U(V) como produto da redução do uranilo ( $UO_2^{2+}$ ) em meio ácido. A segunda reação catalítica do urânio foi observada pela primeira vez por STARIK (11), ocorrendo em aproximadamente  $-1,05 V \times ECS$ . Estudos sistemáticos foram iniciados por KOLTHOFF et al. (2). Diversos pesquisadores que estudaram o sistema catalítico urânio / nitrato concordaram com a reação do U(III) com o  $NO_3^-$ , com regeneração do U(IV) e formação de hidroxilamina (12).

O U(IV) regenerado, se reduz a U(III) através de um processo de transferência heterogênea de carga, tornando cíclico o processo, cuja representação esquemática simplificada (figura 1) seria:

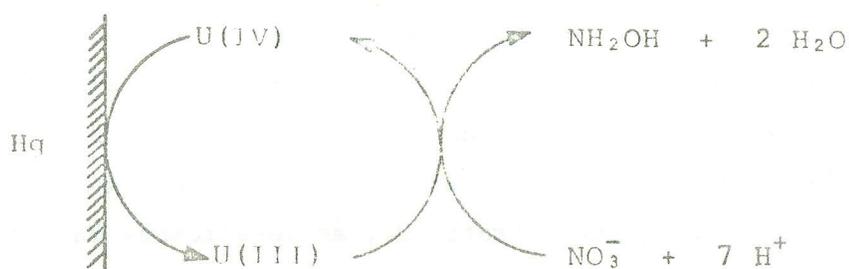


Figura 1: Representação simplificada do processo de redução catalítica urânio/nitrato.

Pode-se compreender facilmente as vantagens do uso do eletrodo de gota estática de mercúrio, EGPM, combinado com a cronocoulometria para melhorar a sensibilidade e seletividade de determinações eletroanalíticas baseadas em processos catalíticos como o descrito acima, examinando a figura 2.

Para um eletrodo de área constante, a corrente capacitiva cai a zero poucos instantes após a aplicação de um degrau de potencial. Correntes oriundas de processos governados por difusão originadas por eventuais interferentes eletroativos, decaem exponencialmente. Já a corrente catalítica, sob condições apropriadas, alcança um valor virtualmente constante em função do tempo.

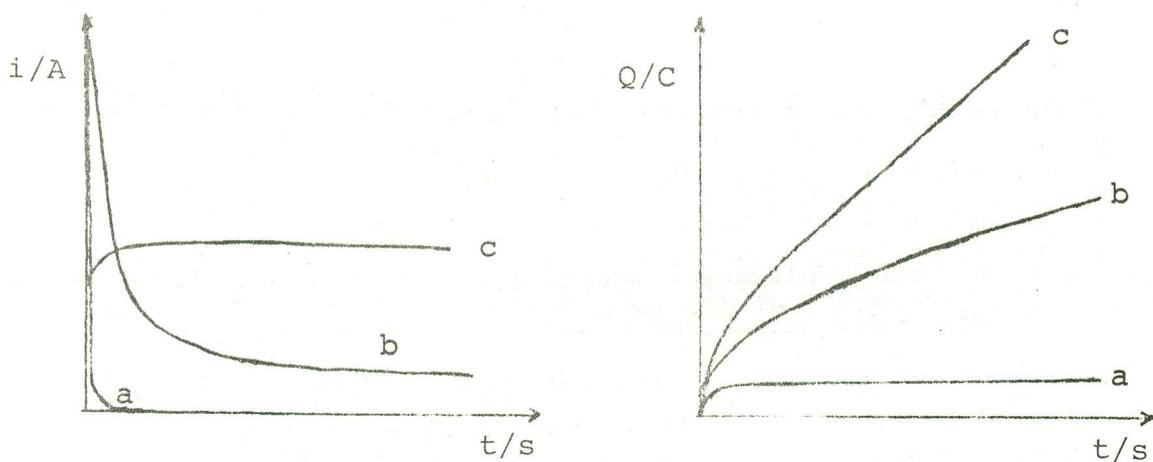


Figura 2: Resposta cronoamperométrica e cronocoulométrica considerando exclusivamente a) processo de carga da dupla camada; b) processo de redução governado por difusão; c) processo cinético catalítico.

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.

A integração das curvas de corrente versus tempo resulta nos respectivos cronocoulogramas que, do ponto de vista instrumental, apresentam relação sinal/ruído mais favorável com conseqüente melhora na sensibilidade. Para esta técnica, excelente discriminação do processo catalítico é assegurada desprezando a carga acumulada num período de tempo inicial e aproveitando o trecho aproximadamente linear que se segue. Tanto a carga líquida acumulada durante um período determinado de tempo a partir deste ponto, como o coeficiente angular da reta podem ser utilizados como resposta analítica.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Instrumentação e Reagentes

As medições cronocoulométricas foram efetuadas utilizando o sistema eletroquímico PAR 170 modificado e cuja descrição se encontra na literatura (9, 13). As experiências aplicando a cronoamperometria foram efetuadas com o sistema Metrohm Polarecord 506 e o multieletrodo 663 VA, acoplado ao registrador HP 7090 A.

Todas as soluções foram preparadas com água destilada por processo de

sub ebulição em destilador de quartzo após uma desmineralização de água.

Utilizaram-se reagentes de grau P.A. sem nenhuma purificação prévia ao uso, pois não se constatou contaminação dos mesmos por urânio e o padrão de urânio utilizado foi o  $U_3O_8$  (NBS 950 a) dissolvido em ácido nítrico "suprapur" 0,5M.

### 3.2. Definição dos Parâmetros Instrumentais

Que a onda catalítica é influenciada pelas concentrações de íons de urânio, hidrogênio e nitrato pode ser depreendido da figura (1) e um excesso adequado dos dois últimos íons é um pré-requisito para que a corrente catalítica possa ser proporcional à concentração de urânio.

Situando-se o patamar de corrente da onda catalítica urânio / nitrato entre  $-1,05$  e  $-1,2V$  x ECS, houve a necessidade de estabelecer a composição qualitativa e quantitativa do eletrólito que proporcionasse um compromisso entre suficiente excesso de nitrato e íon hidrogênio sem que haja interferência significativa da onda de redução do íon hidrogênio sobre a onda de interesse.

A inconveniência de alta concentração de eletrólito "inerte" como 0,1M de  $KCl$ , utilizada por KOLTHOFF (2), já havia sido observada em estudo anterior da otimização da determinação polarográfica (14).

A composição mais satisfatória do eletrólito foi observada ajustando o pH em torno de 2,5 e a concentração de nitrato ao redor de 10mM. Optou-se por utilizar ácido fórmico 50mM ao invés de um ácido forte 3,2mM, uma vez que certa imprecisão na sua adição às amostras tem efeito menor no pH ajustado. Entre os nitratos de metais alcalinos o nitrato de lítio foi selecionado pois apresenta menor efeito de depressão sobre a onda catalítica.

Neste eletrólito e para concentrações de urânio (VI) de  $1,7 \cdot 10^{-8}M$  o exame da onda catalítica revelou que em potenciais menos negativos que  $-1,13V$  x ECS a corrente de redução ainda não atingiu o patamar e que a partir de  $-1,17V$  x ECS há uma interferência crescente da onda de redução do íon hidrogênio, com o aparecimento de uma instabilidade na corrente. Assim sendo, o potencial de  $-1,15V$  x ECS foi escolhido para as medidas coulométricas.

Estudos adicionais foram realizados por cronoamperometria e por cronocoulometria no intervalo de concentração de  $1 \cdot 10^{-9}$  a  $3 \cdot 10^{-7}M$  e em diversos potenciais. Indicaram, igualmente, que o potencial de  $-1,15V$  x ECS representa um compromisso aceitável para o propósito em vista e que, após a aplicação de um degrau de potencial de  $-0,8V$  x ECS para este potencial, são necessários cerca de 10 s para que a corrente atinja um valor constante,

ou a curva de carga versus tempo apresente um coeficiente angular constante. Assim sendo, decidiu-se obter os cronocoulogramas, para fins analíticos somente 20 s após a aplicação do degrau de potencial, o que assegura igualmente uma excelente rejeição de interferências de traços de outras espécies eletroativas cuja redução seja governada por transporte difusional.

É sabido que correntes catalíticas são mais sensíveis às variações de temperatura que os processos governados por transporte difusional. Para o presente sistema, nas condições experimentais adotadas, determinou-se um coeficiente térmico relativo de 5% de variação da corrente por grau centígrado, no intervalo de 25 a 35°C. Assim sendo, para que a variação da temperatura não afete o coeficiente angular das curvas de calibração, utilizou-se um banho termostático com estabilização da temperatura em  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Nas determinações analíticas este cuidado é dispensável, uma vez que para estas se adotou (e se recomenda) o procedimento de adições de padrão.

#### 4. ESTABELECIMENTO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO

Tendo sido estabelecido os diversos parâmetros com relação ao comportamento da reação catalítica urânio/nitrato, efetuaram-se as curvas de calibração usando soluções de urânio com concentração a partir de  $1.10^{-10}\text{M}$  e as medidas das integrações da corrente, ou seja pela cronocoulometria de degrau duplo de potencial.

A curva de calibração assim definida está representada na figura 3 (a), de onde pode-se obter um limite de detecção (calculado como três vezes o desvio padrão do branco) de  $3.10^{-10}\text{M}$ , o equivalente a 0,1 ppb. Isto significa um aumento de cerca de 10 vezes se se comparar este método com o anteriormente publicado (4) que também se utiliza da reação catalítica urânio/nitrato. A imprecisão das medidas é ao redor de  $\pm 7\%$  na concentração de  $2,05 \cdot 10^{-9}\text{M}$  de urânio.

O recurso da pré-concentração por adsorção tem sido usado com crescente frequência para aumentar a sensibilidade de métodos voltamétricos de análise. Alguns experimentos realizados com o presente sistema indicaram que ligantes adequados para induzir a adsorção do urânio na interface eletro/solução interferem ou mesmo eliminam a onda catalítica. Observou-se, entretanto que a pré-concentração pode ser conseguida sem ligantes auxiliares, bastando manter o eletrodo em  $-0,8\text{V} \times \text{ECS}$  por um período de tempo adequado, com convecção constante antes de passar para  $-1.15\text{V} \times \text{ECS}$ . O fenômeno merecerá investigações mais detalhadas, cabendo antecipar que seu uso analítico é promissor. Com um tempo de pré-concentração de 60 s, obtve-se a curva representada na figura 3 (b) que apresenta dois segmentos de

123  
 reta de distintos coeficientes angulares entre a concentração de urânio e a correspondente medição da carga. Observa-se que para concentrações inferiores a  $5 \cdot 10^{-10}$  M há um aumento muito significativo das cargas correspondentes a essas baixas concentrações de urânio levando ao limite de detecção de  $3 \cdot 10^{-11}$  M (calculado como três vezes o desvio padrão do branco).

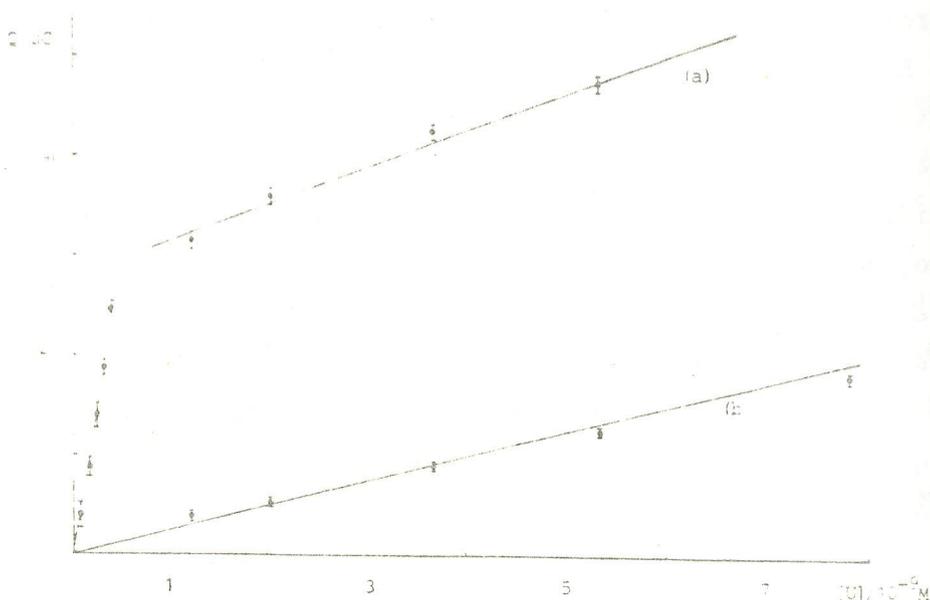


Figura 3: Comparação das curvas de calibração (a) com e (b) sem pré-concentração de urânio, sendo: 1) eletrólito (ácido fórmico 50 mM e nitrato de lítio 10 mM); 2) potencial inicial e final (-0,80 V e -1,15 V x ECS); 3) tempo de espera no  $E_i = 20$  s e 4) tempo de integração por etapa = 10 s.

## 5. CONCLUSÕES

O uso do eletrodo de gota pendente de mercúrio no lugar do eletrodo gotejante e a utilização de tempos longos de espera, superiores aos usuais, permitem melhorar a sensibilidade e a discriminação de correntes catalíticas frente à corrente capacitiva e às correntes difusionais de interferentes. Benefícios adicionais, em termos de relação sinal/ruído e sensibilidade de advêm do uso da cronocoulometria no lugar da voltametria na medição das correntes catalíticas.

A combinação com a pré-concentração proporciona sensibilidade comparável às técnicas mais sofisticadas tais como a espectrometria de emissão com excitação de plasma e fluorimetria com excitação por laser, na determinação analítica de urânio.

Quanto ao eletrólito, concluiu-se que um aumento de acidez do meio promove um favorável aumento da onda catalítica e uma indesejável antecipação da onda de 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 de íons  $H^+$  por dissociação.

## 6. REFERÊNCIAS

1. CANTAGALLO, M.I.C. Aplicação da cronocoulometria à determinação de traços de urânio com base na redução catalítica de nitrato em eletrodo de mercúrio. São Paulo, 1988 (Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
2. KOLTHOFF, I.M.; HARRIS, W.E.; MATSUYAMA, G.J. Am.Chem.Soc., 66: 1782-6, 1944.
3. POLAK, J. Chem. Listy, 78:211-4, 1984.
4. KEIL, R. Fresenius Z. Anal. Chem., 292:13-9, 1978.
5. ANSON, F.C.; OSTERYOUNG, R.A. J. Chem. Educ., 60(4):293-6, 1983.
6. BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. Electrochemical methods. Fundamentals and applications, N.Y., Wiley, 1980.
7. MURRAY, R.W. Chronoamperometry, chronocoulometry and chronopotentiometry. In: WEISSBERGER, A.; ROSSITER, B.W. Physical methods of chemistry. Part 2A: Electrochemical methods. N.Y., Wiley, 1971.
8. GUTZ, I.G.R. Estudos de adsorção e de equilíbrio no sistema cádmio (II) piridina/cloreto. Desenvolvimento de instrumentação. São Paulo, 1978. (Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
9. 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).
10. MAIRANOVSKII, S.G. Catalytic and Kinetic waves in polarography. New York, Plenum Press, 1968.
11. STARIK, I.E. Otchet TsNIGRI. 1937 apud VINIGRADOV, A.P. ed. Analytical chemistry of uranium. Ann Arbor, Ann Arbor-Humphrey Science, 1979. p.179.
12. NIKOLAEVA, T.D.; ZHDANOV, S.I.; ZAITSEV, P.M. Soviet Electrochem., 15 (11):1411-4, 1979.
13. GUTZ, I.G.R. Anais VI Simp. Bras. Eletroq. Eletroanal., São Paulo, 1988. p.680.
14. BETTERIDGE, D.; WADE, A.P.; NEVES, E.A.; GUTZ, I.G.R. Anais III Simp. Bras. Eletroq. Eletroanal., São Carlos - SP, 1982. p.411.