


**DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE URÂNIO TOTAL NOS EFLUENTES LÍQUIDOS GERADOS NO IPEN/CNEN-SP.**

Sandra Regina Damatto Moreira  
Barbara Mazzilli

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP  
Divisão de Monitoração Ambiental

**SUMÁRIO**

No presente trabalho desenvolve-se um método para a determinação de urânio total em amostras de efluentes líquidos gerados pelas diversas instalações nucleares do IPEN-CNEN/SP, usando-se a técnica de espectrofotometria. O método baseia-se na complexação do urânio VI com EDTA-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, seguida da extração com hexona e retroextração em fase aquosa, após a eliminação de interferentes. Na fase aquosa é feita a determinação do urânio com arsenazo III, após a sua redução para o urânio IV, e medida de absorbância em 665nm. Calculou-se a exatidão, precisão e sensibilidade da técnica para implantação em escala de rotina.

**ABSTRACT**
**QUANTITATIVE DETERMINATION OF TOTAL URANIUM IN THE LIQUID EFFLUENTS DISCHARGED AT IPEN-CNEN/SP**

In the present paper a method is proposed for the determination of uranium in the liquid effluents discharged from the nuclear facilities available at IPEN-CNEN/SP, by using spectrophotometry. The method is based in the extraction of the complex formed between uranium VI and EDTA-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with hexone. After the elimination of the possible interferences, uranium VI is reduced to uranium IV and determined spectrophotometrically with arsenazo III. The results showed a linear response in the uranium concentration range from 0,25 to 14µg. The sensitivity achieved was 0,26µg/g, with chemical recuperation of 84,2% and a coefficient of variation of 2,4%.

## 1 - INTRODUÇÃO

As instalações nucleares existentes no "campus" do IPEN geram efluentes líquidos radioativos que devem ser monitorados rotineiramente antes de serem liberados na rede de esgoto sanitário. Com a finalidade de se verificar se estas liberações estão sendo feitas de acordo com os Princípios Básicos de Proteção Radiológica, sem, portanto, nenhum grau de risco para o público em geral, foi elaborado pela Divisão de Monitoração Ambiental um programa rotineiro para o controle radioativo dos efluentes líquidos gerados no IPEN (3).

A Comissão Nacional de Energia Nuclear (6) estabelece que a atividade total de urânio natural liberada diariamente, na rede de esgoto sanitário, por todas as instalações nucleares de uma determinada instituição não deve exceder o limite de descarga diário (LDD) que neste caso é  $4 \times 10^7$  Bq ( ~ 1,5 kg).

Além disso também deve ser levado em conta que a instituição como um todo não deve liberar, na forma de efluentes, uma atividade de total anual de todos os radionuclídeos (exceção feita ao  $^3\text{H}$  e  $^{14}\text{C}$ ) superior a  $3,7 \times 10^{10}$  Bq.

Para se determinar a atividade de cada radionuclídeo presente no efluente líquido vários tipos de análise são realizadas na Divisão de Monitoração Ambiental utilizando as técnicas de espectrometria alfa e gama e as medidas de atividade alfa e beta total com sistema de detectores proporcionais. O objetivo deste trabalho é padronizar um método rápido e simples para a determinação de urânio total que possa ser utilizado rotineiramente no programa de controle de efluentes líquidos.

Os métodos comumente utilizados para a determinação quantitativa de urânio em várias matrizes como amostras geológicas, líquidas e biológicas com baixos teores de urânio são o espectrofotométrico e o fluorimétrico.

A determinação de urânio por espectrofotometria, baseada na medida da absorvância em 665nm do complexo formado entre o arsênio III e o urânio IV em meio clorídrico moderadamente concentrado (4), fornece resultados precisos e sensíveis num prazo de tempo suficientemente curto para satisfazer as exigências do programa de controle rotineiro da Divisão.

Vários íons podem causar interferências como tório, zircônio, titânio, terras raras, molibdênio e ferro, sendo necessário portanto uma separação prévia. Para esta separação existem métodos

baseados na extração líquido-líquido (8,7,5) e troca iônica (4,1, 5).

No presente trabalho a separação do urânio é feita por extração líquido-líquido (8,5) usando como agente extrator um solvente orgânico, metil isobutil cetona, seguida da determinação quantitativa do urânio com arsenazo III (4).

## 2 - PARTE EXPERIMENTAL

### 1) . Reagentes

- Solução "Salting-out" :  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  - EDTA (400g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e 6g EDTA dissódico + 100 mL de água, aquecer até dissolver).
- Solução padrão de urânio 1g/L (1,179g de  $\text{U}_3\text{O}_8$  nuclearmente puro em 1,0L de HCl concentrado, aquecimento moderado até dissolução completa).
- Solução Arsenazo III : solução aquosa 0,1% recém preparada e filtrada.
- Outros reagentes : ácido nítrico 0,6M e 0,001M, ácido clorídrico 9M, ácido oxálico p.A. e zinco metálico em pó p.A.

### 2). Equipamentos

Espectrofotômetro modelo B-342II Micronal

### 3). Procedimento

O procedimento a ser adotado sistematicamente para a determinação de urânio nas amostras de efluentes líquidos é descrito a seguir :

- a uma alíquota de 2 mL da amostra de efluente líquido adicionar 2 mL de solução de  $\text{HNO}_3$  0,6M e evaporar à secura. Repetir o processo duas vezes;
- adicionar 2 mL de solução  $\text{HNO}_3$  0,6M e 10mL de solução "salting-out". Agitar vagarosamente e deixar a mistura esfriar;
- adicionar 2 mL de metil isobutil cetona, agitar por 2 minutos e deixar as fases separarem;
- transferir 1 mL da fase orgânica para um tubo de ensaio;

- adicionar 10 mL de solução de  $\text{HNO}_3$  0,001M. Agitar por cinco minutos e deixar as fases separarem;
- desprezar a fase orgânica e evaporar a fase aquosa até secura;
- adicionar 2 mL de  $\text{HCl}$  9M e levar novamente à secura. Repetir o processo por duas vezes;
- dissolver o resíduo resultante em 10 mL de  $\text{HCl}$  9M. Transferir a solução para um tubo de ensaio contendo 0,3g de ácido oxálico e 1,1g de zinco metálico em pó. A adição deve ser feita vagarosamente pois a reação é violenta;
- após o término da reação agitar o tubo de ensaio e adicionar 1 mL de arsenazo III 0,1%. Agitar novamente;
- ler imediatamente a absorbância a 665 nm em um espectrofotômetro contra um branco preparado da mesma maneira. A absorbância permanece inalterada até 100 minutos após a adição da solução de arsenazo III na solução;
- uma curva de calibração foi construída de acordo com o processo de redução descrito acima.

#### 4). Resultados

As condições espectrofotométricas adotadas para a realização dos ensaios foram : volume final 11 mL, concentração do ácido clorídrico 9M, concentração do arsenazo III 0,1% e caminho óptico de 1,0 cm.

A tabela 1 apresenta os resultados obtidos em dez determinações de amostras com  $5\mu\text{g}$  de urânio. O método proposto apresenta um rendimento químico de 84,2% com precisão de 2,4% e exatidão de 15,8%.

A sensibilidade do método foi calculada através de leituras do "branco" contra água destilada, assumindo-se como valor mínimo significativo um número três vezes maior que o valor do desvio padrão das leituras do branco (2). O valor encontrado então da sensibilidade é de  $0,26\mu\text{g}$  de urânio, para um número de leituras igual a dez. Na prática a menor massa empregada foi  $0,50\mu\text{g}$  de urânio.

A curva de calibração foi construída com solução padrão de urânio, usando-se  $\text{U}_3\text{O}_8$  nuclearmente puro. Foram feitas seis curvas de calibração que apresentaram linearidade em intervalo de  $0,25\mu\text{g}$  a  $14\mu\text{g}$  de urânio e coeficiente de correlação maior ou igual

a 0,999.

### 5). CONCLUSÃO

O método mostrou-se satisfatório para a determinação de urânio nos efluentes pois apresentou um rendimento químico de 84% satisfazendo portanto o objetivo proposto no trabalho.

A técnica de extração é feita com metil-isobutil cetona que nas condições de acidez propostas torna-se seletiva garantindo uma solução livre de interferentes (5). Uma vez que a solução esteja sem interferentes a determinação quantitativa com arsenazo III fornecerá o teor de urânio presente na solução.

Deverão ser completados ainda estudos mais detalhados de outros possíveis interferentes que possam estar nos efluentes.

TABELA 1

#### RENDIMENTO QUÍMICO E PRECISÃO DO MÉTODO AMOSTRAS COM 5 $\mu$ g DE URÂNIO

AMOSTRA Nº	U(IV) DETERMINADO $\mu$ g	RENDIMENTO QUÍMICO %
1	4,2	84,0
2	4,2	84,0
3	4,4	88,0
4	4,1	82,0
5	4,3	86,0
6	4,2	84,0
7	4,2	84,0
8	4,3	86,0
9	4,1	82,0
10	4,1	82,0
Média $\pm$ desvio padrão	4,2 $\pm$ 0,1	84,2 $\pm$ 2,0
Coefficiente de variação %	2,4	2,4

TABELA 2

## BRANCO DAS ANÁLISES LIDOS CONTRA ÁGUA DESTILADA

Brancos Nº	Absorbância 665nm
1	0,072
2	0,076
3	0,076
4	0,075
5	0,075
6	0,074
7	0,072
8	0,074
9	0,075
10	0,074
Média ± Desvio Padrão	0,074 ± 0,001
Coeficiente de Variação %	1,92

## 3 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ARRHENIUS, G.; FISK, M.; FRAZER, J. - Chemical Analysis of Manganese Nodules Part II. Determination of Uranium and Thorium After Anion - Exchange Separation.  
In: Analytica Chimica Acta, 90: 151-158, 1977
- (2) International Union of pure and Applied Chemistry - Nomenclature, Symbols, Units and their Usage in Spectrochemical Analysis - II. Data Interpretation.  
In: Spectr. Acta, 33B: 241-245, 1978
- (3) JACOMINO, V.M.F.; GORDON, A.M.P.L.; VENTURINI, L. - Avaliação Radiossanitária do Sistema Aquático sob Influência do IPEN/CNEN-SP  
In: Publicação IPEN 282 06.04.1989.
- (4) KORKISCH, J.; HUBNER, H. - Determination of Uranium in

Minerals and Rocks.

In: Talanta, 23 : 283 - 288, 1976

- (5) MARCZENKO, Z. - Separation and Spectrophometric Determination of Elements. Ellis Horwood Limited - New York - 1986
- (6) Norma da CNEN-NE- 6.05 Novembro 1985. Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Nucleares
- (7) SATO, T. - Solvent Extraction of Some Metals from aqueous solutions.  
In: Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 101 (1) : 77 - 144, 1986
- (8) VESELSKY, J.C.; KWIECINSKA, B.; WEHRSTEIN, E.; SUSCHNY, O. - Determination of Uranium in Minerals by Laser Fluorimetry.  
In: Analyst, 113 : 451 - 455. March 1988