

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA ONDA VOLTAMÉTRICA DO ION URANILO EM
ÁCIDO SULFÚRICO

Fátima Maria Sequeira de Carvalho e Alcídio Abrão

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Travessa R, nº 400 - Caixa Postal 11.049 - Pinheiros
Departamento de Engenharia Química - MQ/MQU

RESUMO

No presente trabalho apresenta-se o comportamento do íon urânio em ácido sulfúrico, usando-se a técnica da voltam_etria com varredura linear do potencial em um eletrodo de gota pendente de mercúrio. Os estudos foram realizados com o intuito de se encontrar a melhor resolução de onda para UO_2^{2+} , para posteriores análises rotineiras das soluções provenientes das usinas de purificação de urânio e de compostos de urânio do ciclo do combustível nuclear.

BEHAVIOUR OF THE VOLTAMMETRIC WAVE OF THE URANYL ION SULFURIC ACID

Fátima Maria Sequeira de Carvalho e Alcídio Abrão

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Travessa R, nº 400 - Caixa Postal 11.049 - Pinheiros
Departamento de Engenharia Química - MQ/MQU

ABSTRACT

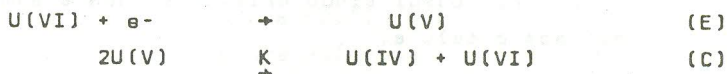
The behaviour of the voltametric wave of the uranyl ion in sulfuric acid medium was studied using hanging mercury drop electrode voltammetry technique.

The scope of the present work was to found the best wave resolution for the uranyl ion in order to apply it to analyse the solutions originated from the purification plants of uranium and other compounds concerning the fuel cycle.

I. INTRODUÇÃO

A redução do íon urânio a urânio tetravalente é obtida em ácidos minerais fortes em duas etapas : uma eletroquímica e outra química. A onda aparente de U(VI) a U(IV) é devida ao ciclo de redução de urânio hexavalente com subseqüente desproporcionamento a urânio tetravalente e hexavalente (1,2).

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



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

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

Em outros meios, a altura desta onda será intermediária entre a etapa de transferência de $1e^-$ e a de $2e^-$, dependendo do valor de K na reação. Nestas condições pode-se observar que a altura da onda não mais será proporcional à concentração do urânio adicionado. Assim, o comportamento cinético mostra ser de grande importância sobre a curva voltamétrica do urânio.

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

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

Todos os estudos foram realizados à temperatura ambiente (23°C) e as medidas apresentadas são a média de no mínimo sete análises.

II. PARTE EXPERIMENTAL

A - Instrumentação

- Analisador Polarográfico modelo 174A - Princeton Applied Research (PAR)
- Registrador Omniographic, série 2000 - Houston Instrument
- Conjunto de célula de titulação consistindo de :

- a) Célula polarográfica : recipiente de vidro de aproximadamente 30mL, modelo K60, com tampa de célula modelo K66, a qual possui cinco orifícios para a admissão de eletrodos à célula.
- b) Eletrodo de gota pendente de mercúrio : modelo 9323(PAR), consistindo de um capilar e um micrômetro. Ao capilar é incorporado o próprio reservatório de mercúrio.
- c) Eletrodo de referência : - eletrodo de calomelano saturado, modelo K77, o qual é colocado em uma ponte salina antes da admissão à célula.
- d) Eletrodo de platina : - colocado diretamente na solução a analisar.
- e) Tubo purgador de nitrogênio : modelo 9330(PAR).
- f) pHmetro - modelo B-371 (Micronal)

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

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

B - Reagentes

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

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

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

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

- Efeito da concentração de H_2SO_4
- Efeito da concentração total de sulfato
- Efeito da concentração hidrogeniônica
- Efeito do volume da gota de mercúrio
- Efeito da velocidade de varredura
- Efeito da presença de cloreto e nitrato

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

III. RESULTADOS

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

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

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

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

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

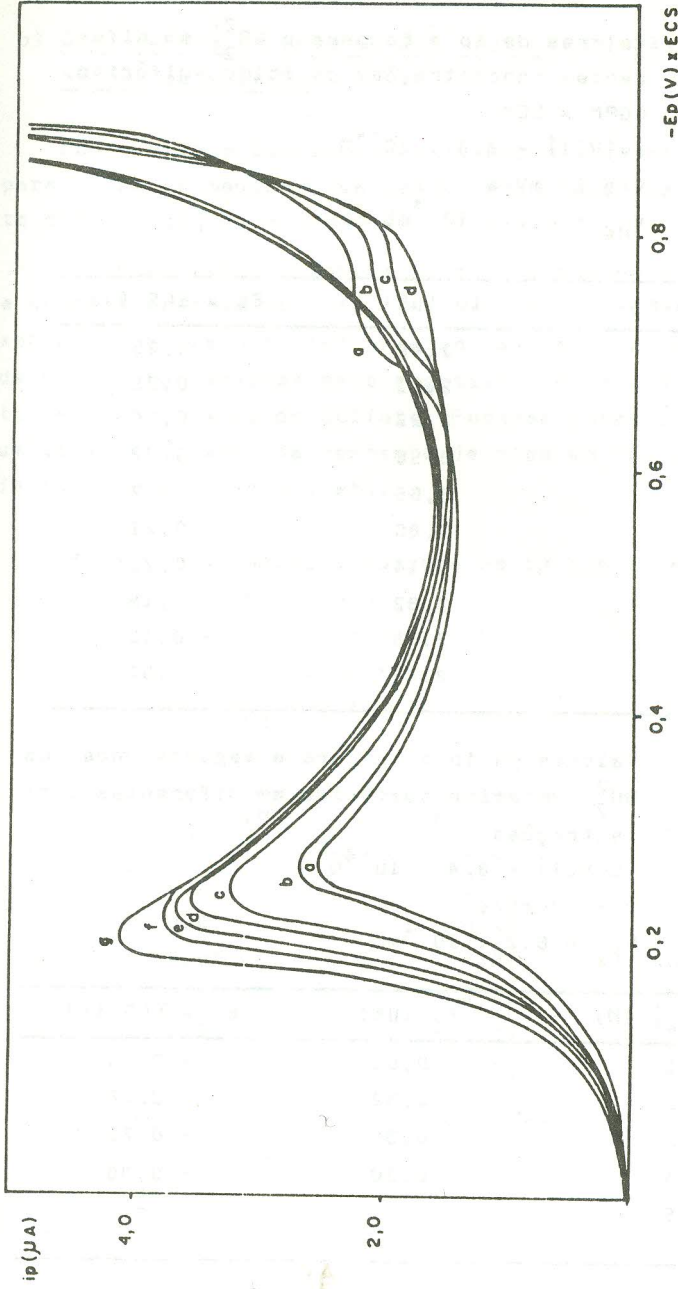


FIGURA-I . Efeito da concentração de ácido sulfúrico na onda do UO_2^+

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

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

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

$[H_2SO_4] \text{ (M)}$

a = 0,01 e = 0,20

b = 0,02 f = 0,50

c = 0,03 g = 1,00

d = 0,10

TABELA I . Valores de i_p e E_p para o UO_2^{2+} em diferentes concentrações de ácido sulfúrico, EGPM x ECS
 $|U(VI)| = 8,4 \cdot 10^{-4} M$
 $v = 10 \text{ mV/s}$
 $V_{Hg} = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mL}$

$ H_2SO_4 $ (M)	i_p (μA)	E_p x ECS (V)
0,01	2,49	- 0,25
0,02	2,61	- 0,25
0,05	3,25	- 0,24
0,10	3,56	- 0,23
0,20	3,65	- 0,22
0,50	3,80	- 0,21
1,00	4,14	- 0,20
2,00	3,32	- 0,18
4,00	2,75	- 0,12
6,00	2,48	- 0,07

TABELA II . Valores de i_p e E_p para a segunda onda de UO_2^{2+} em ácido sulfúrico em diferentes concentrações.
 $|U(VI)| = 8,4 \cdot 10^{-4} M$
 $v = 10 \text{ mV/s}$
 $V_{Hg} = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mL}$

$ H_2SO_4 $ (M)	i_p (μA)	E_p x ECS (V)
0,01	0,60	- 0,74
0,02	0,39	- 0,78
0,03	0,35	- 0,79
0,04	0,20	- 0,80
0,05	-	-

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

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

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

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

$$|U(VI)| = 8,3 \cdot 10^{-5}M$$

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

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

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

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

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

Na tabela IV - mostra-se a variação do potencial de pico em função do pH.

TABELA IV - Variação do potencial de pico com o pH
 $[H_2SO_4] = 0,01M$
 $[U(VI)] = 6,3 \cdot 10^{-5}M$
 $V_{Hg} = 6,2 \cdot 10^{-4}mL$

pH	$E_p \times ECS$ (V)
0,5	- 0,20
1,0	- 0,22
1,5	- 0,24
2,0	- 0,25
2,5	- 0,26
3,0	- 0,26

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

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

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

TABELA V - Dependência de ip com o volume da gota de mercúrio

$$|H_2SO_4| = 1,0 \text{ M}$$

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

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

Divisões no micrômetro	Volume do Hg (mL.10 ⁻⁴)	ip (μ A)
1	3,07	0,14
2	4,64	0,25
3	6,22	0,29
4	7,83	0,35
5	9,45	0,41
6	11,14	0,46

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

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

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

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

TABELA VI - Variação de i_p e do E_p de onda do urânio em diferentes velocidades de varredura

$$|H_2SO_4| = 1M$$

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

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

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

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

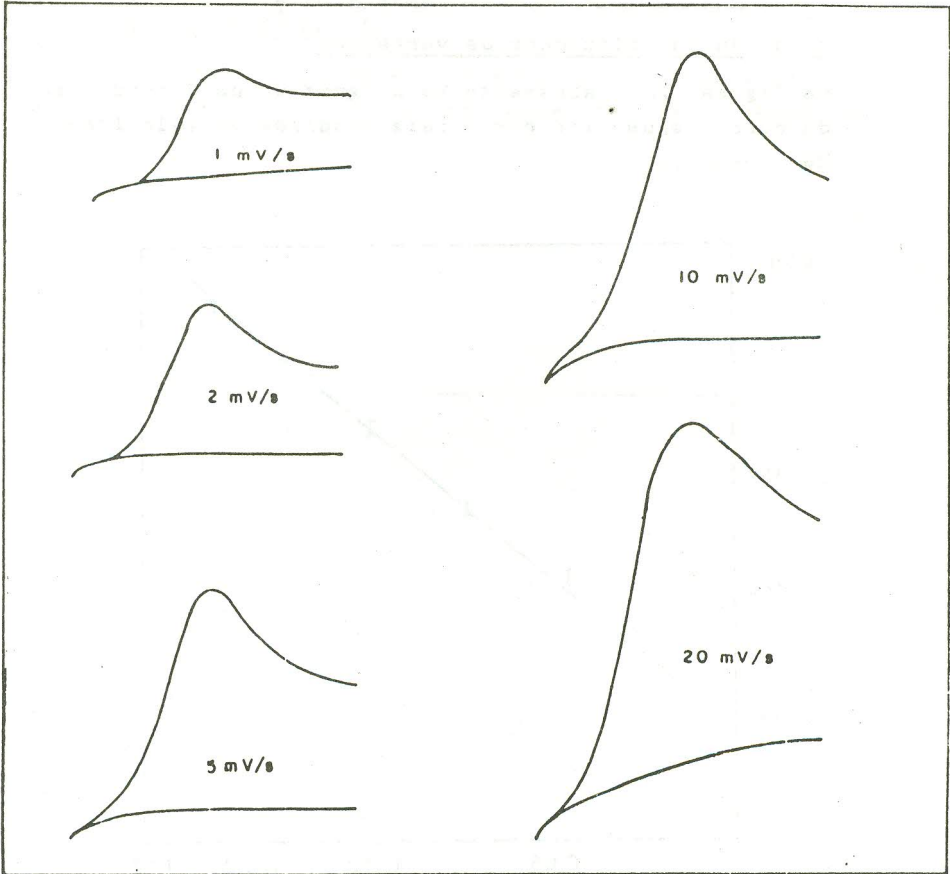


FIGURA 2. Voltamogramas do UO_2^{2+} com diferentes velocidades de varredura
 $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 1\text{M}$
 $|\text{U(VI)}| = 6,3 \cdot 10^{-5}\text{M}$
 $V_{\text{Hg}} = 7,83 \cdot 10^{-4}\text{mL}$

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

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

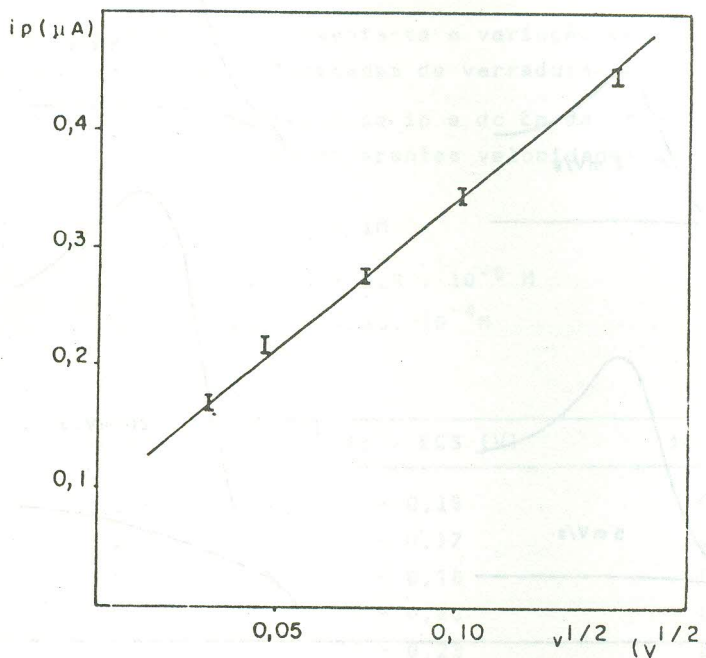


FIGURA 3 . Variação da corrente de pico, i_p (μA), em função da raiz quadrada da velocidade de varredura $v^{1/2}$ ($V^{1/2}$).

e. s. = H_2SO_4 1M

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

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

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

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

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

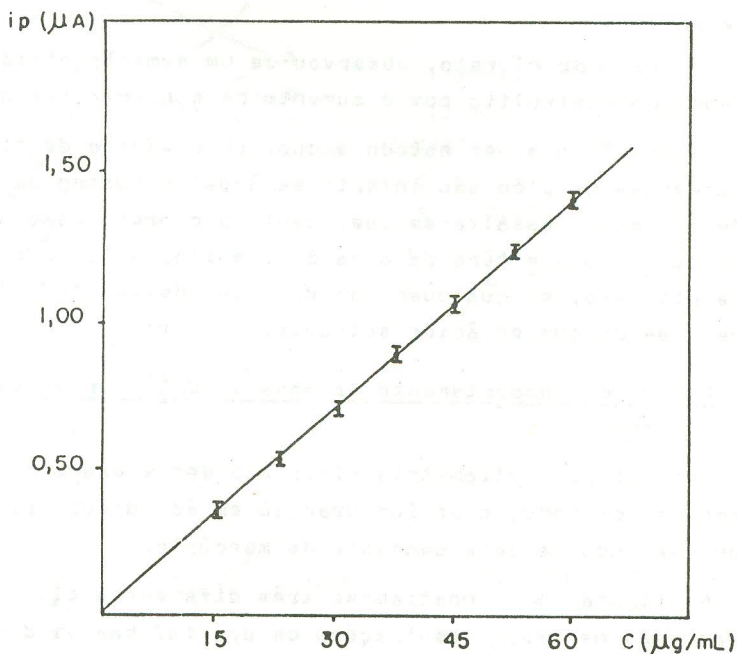


FIGURA 4. Variação da corrente de pico, $i_p (\mu A)$ em função da concentração de urânio.

$C (\mu g/mL)$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

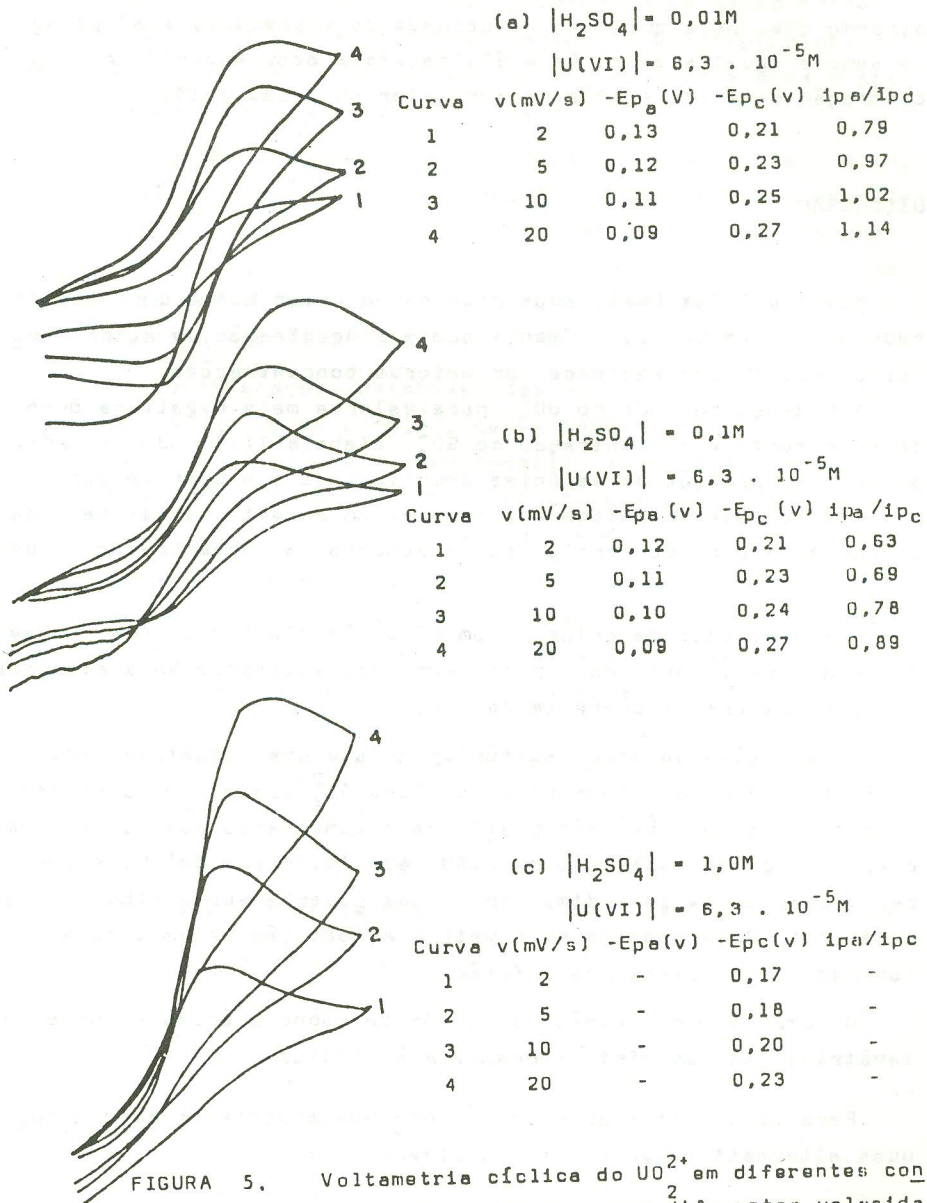


FIGURA 5. Voltametria cíclica do UO_2^{2+} em diferentes concentrações de H_2SO_4 e em diferentes velocidades de varredura.

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

DISCUSSÃO

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

A mudança da onda do UO_2^{2+} para valores mais negativos quando se aumenta a concentração do SO_4^{2-} (Tabela III) induz a se pensar na formação de espécies complexas do íon urânio com o ligante sulfato. Verifica-se, também, um aumento na altura da corrente de pico do urânio com o aumento da concentração de SO_4^{2-} .

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

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

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

Para se quantificar o urânio por voltametria em meio H_2SO_4 , duas alternativas podem ser consideradas :

- (I) Baixa concentração do ácido sulfúrico, até 0,05M, para retardar a protonação da espécie UO_2^+ .

(II) Redução do íon urânio em concentração de ácido sulfúrico maior ou igual a 1M, onde a etapa de desproporcionamento é desprezível ou é tão rápida que se nota apenas a primeira onda com altura bem maior.

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

As considerações estabelecidas nos indicam, de acordo com a tabela de Bond⁽³⁾, que o mecanismo da onda de redução do UO_2^{2+} é, aparentemente, irreversível e a corrente de pico será sempre proporcional à concentração do urânio adicionado à célula quando se usa H_2SO_4 1M.

Os estudos realizados para este trabalho confirmaram a praticabilidade de determinação do urânio por este método. Por meio deles estabeleceram-se alguns parâmetros recomendáveis para as determinações de urânio:

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

Procedimento recomendado para a determinação voltamétrica do urânio

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

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

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

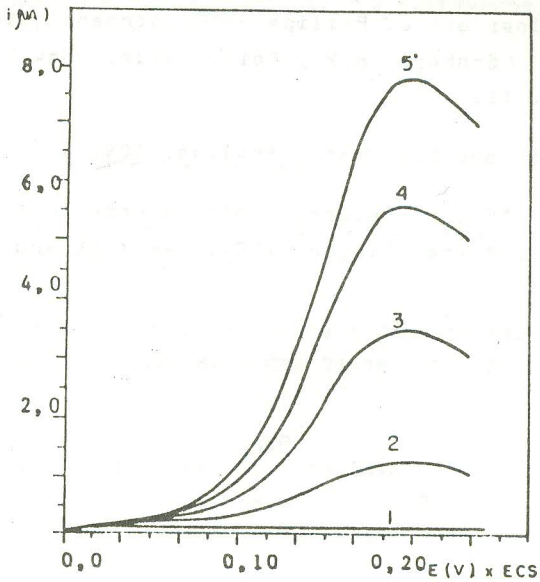


FIGURA 6. Determinação de urânio por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio.

1. eletrólito suporte (H_2SO_4 1M)
2. amostra
- 3, 4 e 5 adições de padrão

BIBLIOGRAFIA

- (1) G.W.C. Milner and G. Philips - "Electroanalytical Chemistry" Nürnberg, H.W., Editor Wiley, New York, 1974, Cap. II.
- (2) R.R. Murthy and V.S. Rao - *Analyst*, 109, 111(1984)
- (3) A.M. Bond - "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry", Marcel DEKKER, INC., New York and Basel, 1980.

96

$$= - \begin{pmatrix} 9/2 & 6 & 9/2 \\ -3/2 & 0 & 3/2 \end{pmatrix} \cdot D_{9/2}^6 / 1890 = - \begin{pmatrix} 9/2 & 6 & 9/2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \cdot$$

$$\cdot D_{9/2}^6 / 2520 = 0,0000342 D_{9/2}^6 \quad (18)$$

Using the expressions 3, 16, 17 and 18 the factors D_j^k for levels ${}^4I_{9/2}$ and ${}^4F_{9/2}$ of Nd^{+3} were calculated and are listed in Table I along with values from the literature. These factors are different for each J value and for each rare earth ion.